

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Лупачев Егор Владимирович

ХЕМОРЕКТИФИКАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ
ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ЭФИРОВ, СПИРТОВ И КИСЛОТ В АППАРАТАХ
ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2022

Работа выполнена в лаборатории теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН.

Научные руководители: **Кулов Николай Николаевич**, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ
Вошкин Андрей Алексеевич, доктор технических наук

Официальные оппоненты: **Абиев Руфат Шовкетович**, доктор технических наук, профессор, Заведующий кафедрой оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры СПбГТИ (ТУ)

Писаренко Елена Витальевна, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО КНИТУ)

Защита состоится 3 марта 2022 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета 02.6.013.95 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан «28» января 2022 года.

Учёный секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук



О.И. Покровский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. При создании новых и модернизации существующих химических производств все большее внимание уделяется задачам увеличения энергоэффективности, повышения глубины переработки сырья и сокращения капитальных затрат. Одним из способов решения этих задач может стать использование совмещенных процессов. Совмещенные процессы обеспечивают проведение двух и более технологических операций одновременно в одном аппарате. Такой подход позволяет снижать энергозатраты за счет использования тепла химических реакций, снимать термодинамические ограничения при разделении смеси за счет ликвидации азеотропов, увеличивать селективность и выход по целевому продукту, а также снижать металлоемкость оборудования. Все это позволяет добиваться большей эффективности процессов разделения, глубины конверсии сырья и способствует созданию импортозамещающих аппаратов и технологических схем. Одним из самых распространенных видов совмещенных процессов являются хеморектификационные процессы, заключающиеся в одновременном проведении химической реакции и разделения образующейся смеси в ректификационной колонне.

Хотя хеморектификационные процессы известны сравнительно давно, интерес к ним, начиная с 1995 г., сильно возрос во всем мире, что говорит об их актуальности для промышленной практики. Разработка новых хеморектификационных процессов оказалась особенно востребованной для получения продуктов с высокой себестоимостью. Несомненно, что разработка современных процессов каталитической дистилляции для производства новых перспективных продуктов химической технологии является актуальной и представляет значительный практический интерес. В частности, это относится к производствам фторорганических эфиров, спиртов и кислот, активно развивающимся, во многом, благодаря потребностям медицины.

Для расчета и разработки конкретного процесса хеморектификации необходимо знать большой объем физико-химической информации об исследуемых веществах и их системах, включающий в себя химическое равновесие и кинетику протекающих в аппарате реакций, детальные данные о фазовых равновесиях, образующихся в аппарате систем, а также кинетику совмещенного процесса хеморектификации. Недостаток этих сведений, к сожалению, сдерживает быстрое внедрение хеморектификации во многие, как правило, относительно новые, химические производства. Именно на детальное изучение названных выше свойств систем и особенностей процесса направлены основные усилия настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов РФФИ № 16-03-00608 и № 18-33-00984.

Цель работы состоит в создании новой энерго- и ресурсосберегающей технологии фторорганических эфиров, спиртов и кислот, основанной на использовании каталитической и экстрактивной дистилляции в установках периодического действия.

Задачи исследования:

1. Изучить равновесие и кинетику химических реакций, протекающих в аппарате.
2. Изучить фазовое равновесие систем, включающих фторорганические эфиры, спирты и кислоты.
3. Исследовать кинетику процесса каталитической дистилляции в колонне периодического действия.
4. На основе полученных физико-химических данных построить модель процесса, описывающую одновременное протекание химической реакции и разделения путем ректификации.
5. Разработать технологические схемы получения и очистки фторорганических эфиров, спиртов и кислот основанные на процессах каталитической и экстрактивной дистилляции.

Объектами исследования в настоящей работе являются процесс получения и очистки бромдифторуксусной кислоты, а также метилового и этилового эфиров трифторуксусной кислоты с использованием каталитической дистилляции и процесс очистки 2,2,2-трифторэтанола с использованием экстрактивной дистилляции.

Научная новизна и теоретическая значимость.

1. Экспериментально показана возможность получения бромдифторуксусной кислоты из ее метилового и этилового эфиров в условиях совмещенного процесса хеморектификации.
2. Изучены температурные зависимости констант скорости реакций переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой в присутствии жидкого катализатора – серной кислоты, а также твердофазного катализатора – Амберлист 35 WET. Установлено, что полученные зависимости хорошо описываются уравнением Аррениуса. Показано, что кинетика химического превращения соответствует реакциям второго порядка, как в случае использования жидкого, так и твердофазного катализатора.
3. Получены изобарические данные о фазовом равновесии систем, образующихся в ректификационной колонне при синтезе бромдифторуксусной кислоты, метилового и этилового эфиров трифторуксусной кислоты, а также при очистке 2,2,2-трифторэтанола.

На основании полученных данных с помощью уравнений NRTL и Wilson построены модели концентрационных симплексов парожидкостного равновесия исследуемых систем: метиловый эфир бромдифторуксусной кислоты ($\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$) – трифторуксусная кислота (CF_3COOH) – метиловый эфир трифторуксусной кислоты ($\text{CF}_3\text{COOCH}_3$) – бромдифторуксусная кислота (BrCF_2COOH); этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты ($\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) – трифторуксусная кислота (CF_3COOH) – этиловый эфир трифторуксусной кислоты ($\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) – бромдифторуксусная кислота (BrCF_2COOH); метанол (CH_3OH) – 2,2,2-трифторэтанол ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) – вода (H_2O); 2,2,2-трифторэтанол ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) – этанол ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) – вода (H_2O); 2,2,2-трифторэтанол ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) – изопропанол ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) – вода (H_2O).

4. Исследовано влияние ряда разделяющих агентов (РА) (сульфолана, диметилсульфоксида, N-метилпирролидона) на фазовое равновесие жидкость-пар в азеотропной системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. Показано, что использование рассмотренных РА позволяет снять термодинамическое ограничение, накладываемое азеотропом на разделение смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. С помощью уравнений NRTL и Wilson построены модели парожидкостного равновесия, описывающие влияние РА на относительную летучесть компонентов разделяемой смеси.

Практическая значимость работы.

1. Разработана технологическая схема получения бромдифторуксусной кислоты из ее эфиров, основанная на процессе хеморектификации. Использование этой схемы позволило достичь выхода бромдифторуксусной кислоты 87,6% по кубовому продукту с чистотой не менее 97,0 мол. %, что в 1,5 раза превышает выход по традиционной технологии. Было сокращено количество стадий процесса с 5 до 1 и число аппаратов технологической схемы с 4 до 1. Уменьшено количество вспомогательных реагентов и получен дополнительный товарный продукт в виде эфиров трифторуксусной кислоты заданной чистоты (99,0 мол. % и более).

2. Предложена технологическая схема разделения азеотропной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол на основе процесса экстрактивной дистилляции с использованием N-метилпирролидона в качестве разделяющего агента. Такая схема позволяет получить изопропанол и 2,2,2-трифторэтанол чистотой 99,9 мол % в одну стадию на одном аппарате без химических превращений и агрессивных вспомогательных реагентов.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Лупачева Егора Владимировича соответствует специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (отрасль наук – химические), а именно *включает в себя*: фундаментальные исследования явлений переноса массы в химико-технологических процессах и аппаратах; способы, приемы,

методологию исследования химических, массообменных и совмещенных процессов; методы и способы интенсификации химико-технологических процессов; методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов; принципы и методы синтеза и совершенствования ресурсосберегающих химико-технологических систем и производств.

Методология и методы исследования. Методологической основой работы стали экспериментальные исследования в областях химической кинетики, фазового равновесия, а также гибридных процессов ректификации направленные на поиск путей интенсификации процессов получения и очистки фторорганических кислот, спиртов и эфиров. Для химического анализа использовали методы рефрактометрии, газовой хроматографии и ЯМР-спектроскопии. Математическое описание фазовых равновесий проводилось с помощью моделей локальных составов NRTL и Wilson с использованием программного комплекса Aspen Plus V. 9.0.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Новая энерго- и ресурсосберегающая технология получения и очистки фторорганических соединений на основе совмещенных процессов каталитической дистилляции и экстрактивной ректификации, позволяющая увеличить выход целевых продуктов, сократить количество технологических стадий и существенно уменьшить число технологических аппаратов.

2. Технология получения и очистки бромдифторуксусной кислоты, которая по сравнению с используемой в настоящее время технологией, позволяет увеличить выход продукта с 59% до 87,6%, сократить число стадий процесса с 5 до 1, а число технологических аппаратов в 4 раза. Кроме того, позволяющая получить дополнительный товарный продукт – эфир трифторуксусной кислоты чистотой более 99% моль.

3. Технология очистки 2,2,2-трифторэтанола позволяющая разделять азеотропные смеси типа фторорганический спирт – нефторированный спирт экстрактивной дистилляцией в одну стадию на одном аппарате без химических превращений и агрессивных вспомогательных реагентов используемых в традиционной технологии.

4. Новые физико-химических данных по кинетике химических реакций и фазовому равновесию жидкость-пар для рассматриваемых систем.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием стандартных методов химического анализа, воспроизводимостью результатов экспериментов, согласованностью полученных данных с литературными, термодинамической согласованностью данных по парожидкостному равновесию, соблюдением материального баланса в каждом эксперименте.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач, планировании и проведении экспериментов, монтаже ректификационных установок, математической обработке полученных результатов, подготовке материалов работы к публикации.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: VI Международная конференции Российского Химического Общества имени Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (Москва 2014), V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2015), VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2016), XXXIV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2016), VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2017), VIII Международная конференция Российского Химического Общества имени Д. И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, 2017), VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2018), IX Международная конференции Российского Химического Общества имени Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (Москва 2018), LXX Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы естественных и технических наук в современном научном знании» (Казань, 2020).

Научные публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных реферативных базах данных Web of Science и Scopus.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и списка работ, опубликованных по теме диссертации. Работа изложена на 157 страницах, содержит 46 рисунков и 78 таблиц. Список цитируемой литературы включает 252 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

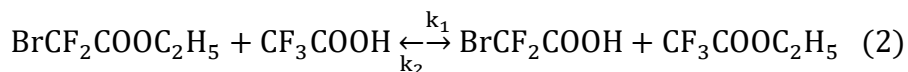
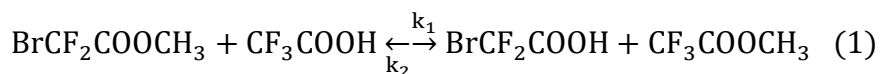
Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведен литературный обзор посвященный методам получения, фторорганических эфиров, спиртов и кислот. Рассмотрен традиционный способ получения бромдифторуксусной кислоты из ее эфиров, состоящий из следующих стадий: щелочной гидролиз эфира, очистка соли бромдифторуксусной кислоты, обработка соли серной кислотой, выделение бромдифторуксусной кислоты. Определен принцип выбора

перезтерификационного агента, позволяющего организовать процесс получения бромдифторуксусной кислоты методом хеморектификации. Выбран потенциально перспективный агент для перезтерификации - трифторуксусная кислота. Обобщены литературные данные о физико-химических свойствах, рассматриваемых в настоящей работе веществ и их систем.

Приведен обзор научной литературы, посвященной разработке хеморектификационных процессов, а также их применению в промышленности. Показаны преимущества хеморектификационных процессов, такие как, возможность преодолевать кинетические ограничения, вызываемые химическим равновесием реакций, термодинамические ограничения, вызываемые азеотропами, а также возможность использования тепла экзотермических реакций для снижения нагрузки на кипятильник колонны, сокращение числа аппаратов и рециклов, уменьшение расхода вспомогательных реагентов, возможность повышения селективности по целевому продукту. Приведенный обзор показывает, что использование хеморектификации распространено в основном в областях нефтепереработки, и основного органического синтеза. Это, по-видимому, связано с большим объемом физико-химической информации о веществах и системах, с которыми работают в этих областях химической технологии.

Вторая глава посвящена изучению химического равновесия и кинетики реакций приведенных ниже



Эксперименты проводились в реакторе с мешалкой объемом 1 л. Приведены результаты исследований, как при постоянных температурах, так и при температурах кипения смеси. В первом случае реактор помещался в термостат, во втором – в колбонагреватель с регулируемой мощностью. Было показано, что константа равновесия обеих реакций составляет $K=k_1/k_2=1,1$ и практически не зависит от температуры процесса и концентрации катализатора. Изучена зависимость скоростей реакций (1) и (2) от температуры в диапазоне от 50 до 80 °С. Результаты экспериментов показали, что частный порядок реакций (1) и (2) – первый по каждому из компонентов, а общий порядок реакций – второй. Скорость реакции описывается уравнением:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1AB - k_2CD, \quad (3)$$

где А и В концентрации реагентов, С и D концентрации продуктов реакции в момент времени t, x – концентрация любого продукта или реагента в момент времени t.

Для случая, когда исходные концентрации продуктов равны нулю, было получено кинетическое уравнение для реакций (1) и (2):

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)(b - x) - k_2x^2, \quad (4)$$

где a и b концентрации реагентов в момент времени $t=0$. Интегрированием (4) в пределах от 0 до x и от 0 до t с учетом $K=k_1/k_2=1,1$ было получено уравнение для расчета константы скорости прямой реакции k_1 [*]:

$$\left[(a + b)^2 - 4ab\left(1 - \frac{1}{K}\right) \right]^{-1/2} \ln \left[\frac{2ab - x \left\{ a + b - [(a+b)^2 - 4ab\left(1 - \frac{1}{K}\right)]^{1/2} \right\}}{2ab - x \left\{ a + b + [(a+b)^2 - 4ab\left(1 - \frac{1}{K}\right)]^{1/2} \right\}} \right] = k_1 t \quad (5)$$

Температурная зависимость константы скорости прямой реакции в присутствии 0,5% масс. катализатора, серной кислоты, была аппроксимирована с помощью уравнения Аррениуса:

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

Для реакции (1) $A=32,86 \cdot 10^3$ (мол.д. мин)⁻¹, $E=46,043$ кДж/моль, для реакции (2) $A=15,060$ (мол.д. мин)⁻¹, $E=26,042$ кДж/моль.

Для (1) изучено влияние концентрации катализатора в пределах 0,5-1,5% масс на скорость реакции. Согласно теории катализа принималось, что катализатор влияет на скорость реакции путем изменения энергии активации E . На основании экспериментальных данных получена зависимость энергии активации от концентрации катализатора. $E=47231-3232\omega$ кДж/моль, где ω – масс.% серной кислоты.

Помимо гомогенного, жидкого катализатора, – серной кислоты, – была рассмотрена возможность применения твердофазных катализаторов, использование которых в ряде случаев дает дополнительные возможности модификации технологического процесса. С этой целью были проведены эксперименты с промышленным катализатором Амберлист 35WET. Основной причиной выбора именно

*Davies B., D. Jeffreys G.V. The continuous trans-esterification of ethyl alcohol and butyl acetate in a sieve plate column. Part II. Batch reaction kinetics studies // Trans. Inst. Chem. Eng. 1973. V. 51. P. 271.

этого катализатора является его устойчивость при температурах до 150 °С, что отвечает требованиям рассматриваемого процесса каталитической дистилляции, рабочие температуры которого изменяются от 43,5 до 140 °С.

Эффективность твердого катализатора была проверена на реакции (1). Эксперименты проводили в реакторе с мешалкой с объемом загрузки 100 см³ в диапазоне температур 50-80 °С. Значения констант для уравнения (6) составили: $A=75,66 \cdot 10^6$ (мол.д. мин)⁻¹, $E=68,602$ кДж/моль. Эффективность катализаторов сравнивали по величине константы скорости прямой реакции k_1 при одинаковой концентрации моль-экв. H^+ вводимых в реакционную смесь катализатором. Для серной кислоты концентрацию в моль-экв. H^+ рассчитывали как

$$C(H^+) = 2 \times n_{H_2SO_4} / m_{см}, \quad (7)$$

где $C(H^+)$ - концентрация H^+ , моль-экв/кг, $n_{H_2SO_4}$ - число молей серной кислоты в смеси, $m_{см}$ - масса реакционной смеси, кг. Для катализатора Амберлист 35WET заявленная производителем концентрация H^+ в килограмме катализатора составляет 5,2 моль-экв., а концентрация моль-экв. H^+ в реакционной смеси рассчитывалась из соотношения

$$C(H^+) = 5,2 \times m_{\text{Амберлист}} / m_{см}, \quad (8)$$

где $m_{\text{Амберлист}}$ - масса твердофазного катализатора в смеси, кг. Результаты экспериментов показали, что при температуре 50°С серная кислота является более эффективным катализатором, чем Амберлист 35WET поскольку $k_1^{H_2SO_4} / k_1^{\text{Амберлист}} \approx 1,7$. Однако с ростом рабочей температуры разница в эффективности катализаторов уменьшается и при температуре 80°С $k_1^{H_2SO_4} / k_1^{\text{Амберлист}} \approx 1$. Стоит отметить, что после 8 часов работы катализатор сохранял активность и форму (не слипался и не растворялся). Таким образом, было установлено, что Амберлист 35WET может оказаться эффективным катализатором для рассматриваемого процесса при размещении локализованной реакционной зоны непосредственно в слое насадки.

Третья глава посвящена изучению фазового равновесия в системах (1) и (2), а также в системах 2,2,2-трифторэтанол – спирт (метанол, этанол, изопропанол) – вода. Исследования проводили на модифицированном эбулиометре Свентославского, представленном на рисунке 1.

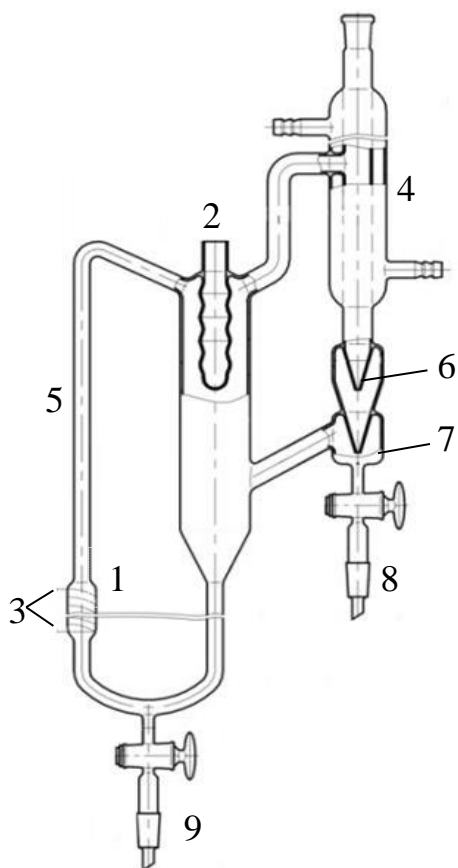


Рисунок 1 – Модифицированный эбулиометр Свентославского. 1-куб, 2 – гильза для термометра, 3-обмотка электрообогрева, 4-холодильник, 5 – насос Коттреля, 6 – счетчик капель, 7-приемник конденсата, 8 – точка отбора проб равновесного пара, 9 – точка отбора проб равновесной жидкости.

Для четырехкомпонентной системы (1) были экспериментально изучены все шесть бинарных составляющих. Исследования проводились в изобарических условиях при атмосферном давлении. Было обнаружено, что в системах $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$ и $\text{BrCF}_2\text{COOH} + \text{CF}_3\text{COOCH}_3$ даже в отсутствие катализатора протекает химическая реакция. За время эксперимента (примерно 40 мин) конверсия реагентов составила 2-3 %. В рассматриваемых условиях все 6 систем являются зеотропными и имеют одну жидкую фазу. Концентрационный симплекс системы (1) представлен на рисунке 2.

В четырехкомпонентной системе (1) температуры кипения реагентов составляют $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ 102°C и CF_3COOH $71,5^\circ\text{C}$ и лежат между температурами кипения продуктов BrCF_2COOH 145°C и $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ $43,5^\circ\text{C}$. Такое распределение летучестей является наиболее благоприятным для процесса реакционной дистилляции, поскольку позволяет отбирать один продукт в виде дистиллята, другой в виде кубового продукта. Для системы (2) были экспериментально изучены четыре бинарные составляющие, в которых реакция не протекает. Было установлено, что система $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{CF}_3\text{COOH}$ имеет азеотроп с максимумом температуры кипения $T_{\text{кип}} \approx 75^\circ\text{C}$ при $x_{\text{эфир.}} \approx 0,2$ мол. д., что накладывает термодинамические ограничения на разделение этой системы. Концентрационный симплекс системы (2) показан на рисунке 3. Обозначим компоненты системы (2) как $R_1-R_2-R_3-R_4$ в порядке возрастания температур кипения в соответствии с рисунком 3. Из-за наличия азеотропа концентрационный симплекс системы (2) разбивается на две области дистилляции ($R_1\text{Az}-R_3R_4$ – I; $\text{Az}-R_2R_3R_4$ – II). Границей между ними выступает криволинейное разделяющее двумерное многообразие $\text{Az}-R_3R_4$.

Для каждой из областей дистилляции I и II имеется свой набор продуктовых потоков. В качестве неустойчивого узла N^- (фракция с минимальной температурой кипения) для области I выступает продукт R_1 с $T_{\text{кип}}=61^\circ\text{C}$, а для области II – реагент R_2 с $T_{\text{кип}}=71,5^\circ\text{C}$. Устойчивым узлом N^+ , т. е. фракцией с максимальной температурой кипения,

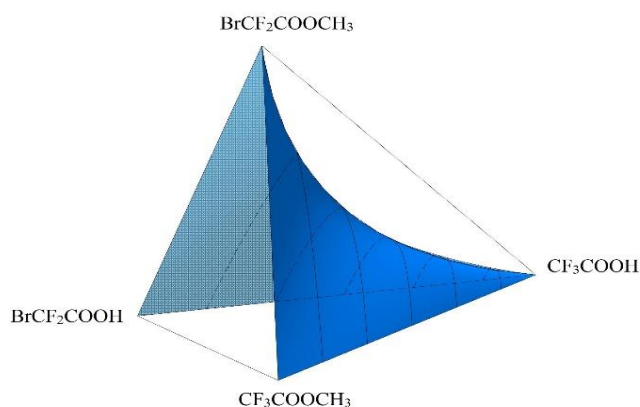


Рисунок 2 – Концентрационный симплекс системы (1). Синим обозначена поверхность химического равновесия.

дистилляции, в которой происходит разделение смеси.

Из выше сказанного следует, что для случая периодического процесса каталитической дистилляции с единственным продуктовым потоком в виде дистиллята, можно осуществлять процесс только в I подобласти дистилляции (рисунок 3). Эти ограничения приводят к необходимости контролировать состав смеси подаваемой на разделение в колонну.

В случае если исходная смесь состоит только из реагентов R_3 и R_2 , в момент начала процесса реакционная смесь лежит в подобласти дистилляции II при любых соотношениях реагентов R_3 и R_2 . По этой причине, для успешного проведения процесса хеморектификации с единственным продуктовым потоком в виде дистиллята, процесс разделения можно начинать только после того, как состав реакционной смеси в результате химического превращения пересечет поверхность разделяющего многообразия $Az-R_3R_4$ и перейдет из подобласти дистилляции II в подобласть I.

Отметим, что для некоторых соотношений исходных реагентов R_3/R_2 соответствующий им химически равновесный состав располагается в подобласти дистилляции II. Для таких соотношений R_3/R_2 переход в рабочую подобласть дистилляции I невозможен. В этих условиях осуществление

для обеих областей дистилляции I и II, выступает продукт R_4 с $T_{кип}=145^{\circ}C$. Реагент R_3 имеет $T_{кип}=116^{\circ}C$ и является среднекипящим компонентом в обеих областях дистилляции. В таком случае нижний продуктовый поток реакционно-ректификационного процесса, будет обогащаться продуктом R_4 (рисунок 3). Состав верхнего продуктового потока может обогащаться веществами R_1 или R_2 в зависимости от подобласти

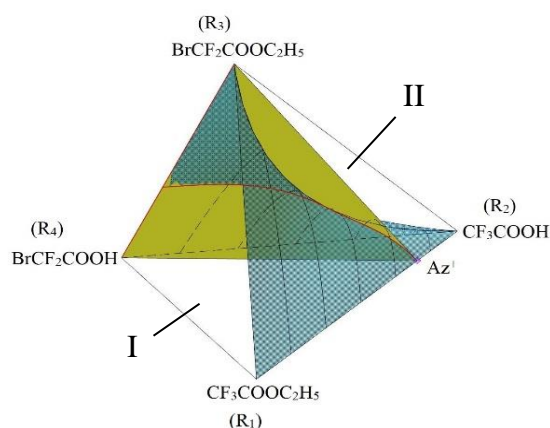


Рисунок. 3 – Концентрационный симплекс системы (2). Зеленым обозначена поверхность химического равновесия, желтым – разделяющее многообразие порожденное азеотропом Az с $T_k=75^{\circ}C$ в бинарной системе $CF_3COOC_2H_5 - CF_3COOH$

процесса получения бромдифторуксусной кислоты (R_4) методом хеморектификации невозможно.

Таким образом, бинарный азеотроп между $CF_3COOC_2H_5$ и CF_3COOH в системе (2) накладывает на процесс получения бромдифторуксусной кислоты хеморектификационным методом ограничения на состав исходной смеси и на глубину протекания реакции. Подобные ограничения для системы (1) отсутствуют.

Результаты экспериментов были аппроксимированы с помощью уравнений NRTL, для описания неидеального поведения жидкой фазы, и NTH для описания неидеального поведения паровой фазы. Для реакционных бинарных составляющих коэффициенты бинарного взаимодействия определялись с помощью уравнения UNIFAC.

Для систем 2,2,2-трифторэтанол – спирт (метанол, этанол, изопропанол) – вода были изучены все бинарные составляющие, включающие 2,2,2-трифторэтанол. Исследование проводилось в изобарических условиях при атмосферном давлении. Установлено, что системы 2,2,2-трифторэтанол – метанол, 2,2,2-трифторэтанол – этанол и 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол азеотропны. Во всех трех системах наблюдаются азеотропы с максимумом температур кипения. Полученные экспериментальные данные были описаны с помощью моделей локальных составов Non-Random Two-Liquid (NRTL) и Wilson. Из этих экспериментальных данных, а также литературных данных о фазовом равновесии систем вода-спирт (метанол, этанол, изопропанол) были определены параметры бинарного взаимодействия, на основании которых моделировали фазовые диаграммы трехкомпонентных систем 2,2,2-трифторэтанол – спирт (метанол, этанол, изопропанол) – вода.

Диаграмма фазового равновесия жидкость-пар для системы метанол – 2,2,2-трифторэтанол – вода при давлении 760 мм рт. ст. представлена на рисунке 4.

При описании фазового равновесия в системе метанол–2,2,2-трифторэтанол–вода между моделями NRTL и Wilson различий практически нет. Из анализа диаграммы следует, что система разделена на две области дистилляции, границей между которыми выступает криволинейное разделяющее многообразие азеотроп–вода. Для каждой из областей дистилляции I и II имеется свой набор продуктовых потоков. Неустойчивым узлом N– (фракция с

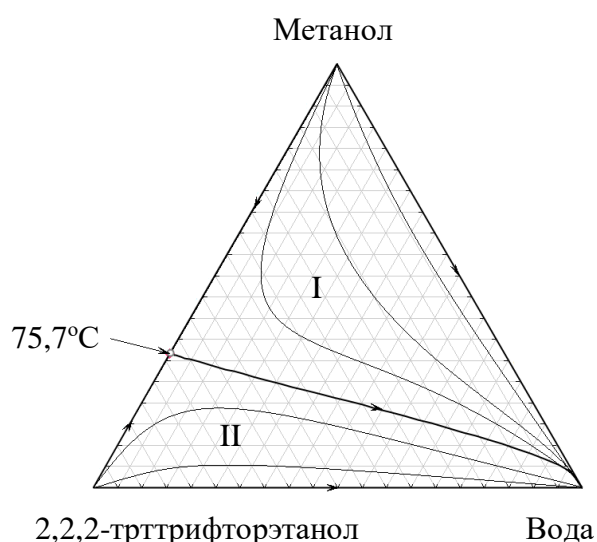


Рисунок 4. Фазовое равновесие в системе метанол–2,2,2-трифторэтанол–вода по модели Wilson при давлении 760 мм рт. ст.; o – точка азеотропа по модели NRTL; I и II – области дистилляции.

минимальной температурой кипения) области I (метанол–азеотроп–вода) является метанол, а области II – 2,2,2-трифторэтанол. Устойчивым узлом N+, т. е. фракцией с максимальной температурой кипения, для обеих областей дистилляции I и II, является вода.

Полученные модели фазового равновесия жидкость-пар системы 2,2,2-трифторэтанол – этанол – вода при давлении 760 мм рт. ст. представлены на рисунке 5.

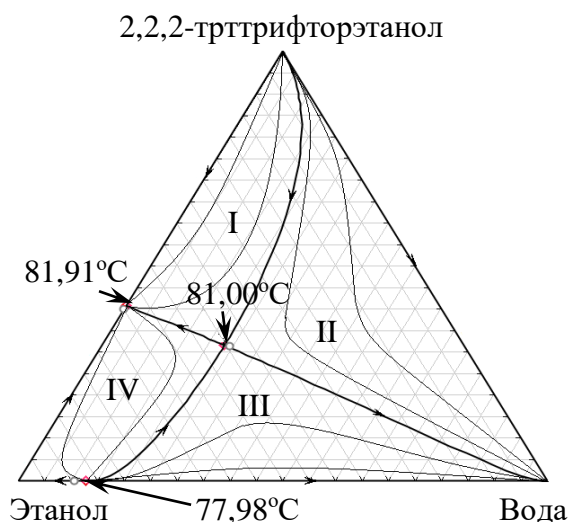


Рисунок 5. Фазовое равновесие в системе 2,2,2-трифторэтанол – этанол – вода по модели Wilson при давлении 760 мм рт. ст.; о – точки азеотропов по модели NRTL; I, II, III и IV – области дистилляции.

Из анализа диаграммы следует, что система разделена на четыре области дистилляции. Для каждой из областей дистилляции I, II, III, и IV имеется свой набор продуктовых потоков. Неустойчивым узлом N–(фракция с минимальной температурой кипения) областей I, II является 2,2,2-трифторэтанол, областей III и IV – бинарный азеотроп этанол–вода. Устойчивым узлом N+, т. е. фракцией с максимальной температурой кипения, областей дистилляции I и IV, является бинарный азеотроп 2,2,2-трифторэтанол–этанол, а областей II и III – вода.

Полученные модели фазового равновесия жидкость-пар системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – вода при давлении 760 мм рт. ст. представлены на рисунке 6.

Моделирование фазового равновесия жидкость-пар в системе 2,2,2-трифторэтанол–изопропанол–вода при давлении 760 мм рт. ст. указывает на наличие трехкомпонентного азеотропа. На рисунке 6 приведен ход сепаратрис и дистилляционных линий и положение бинарных и трехкомпонентного азеотропов, построенных по модели Wilson. Для сравнения на графике представлены составы азеотропов по модели NRTL. Из анализа

Моделирование фазового равновесия жидкость-пар в системе 2,2,2-трифторэтанол – этанол – вода при давлении 760 мм рт. ст. указывает на наличие трехкомпонентного азеотропа. На рисунке 5 приведен ход сепаратрис, дистилляционных линий и положение бинарных и трехкомпонентного азеотропов, построенных по модели Wilson. Для сравнения на графике представлены составы азеотропов по модели NRTL. Результаты моделирования характеристик азеотропа этанол–вода с помощью уравнения NRTL лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты моделирования с помощью

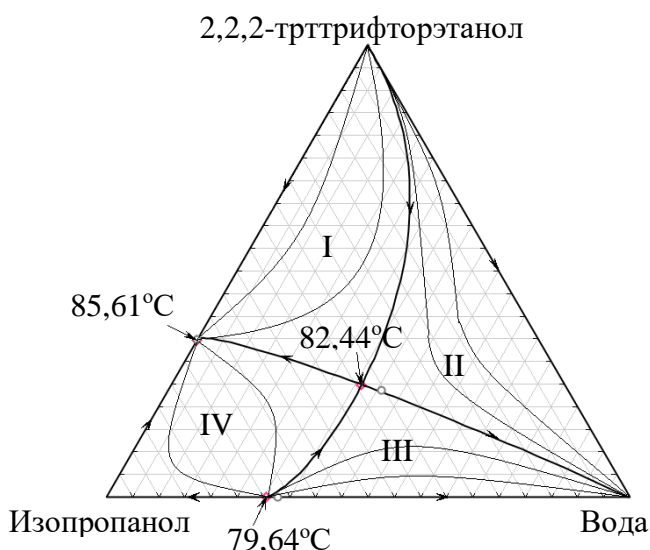


Рисунок 6. Фазовое равновесие в системе 2,2,2- трифторэтанол – изопропанол – вода по модели Wilson при давлении 760 мм рт. ст.; о – точки азеотропов по модели NRTL; I, II, III и IV – области дистилляции.

каждой из областей дистилляции I, II, III, и IV имеется свой набор продуктовых потоков. Неустойчивым узлом N– (фракция с минимальной температурой кипения) областей I, II является 2,2,2-трифторэтанол, а областей III и IV – бинарный азеотроп изопропанол-вода. Устойчивым узлом N+, т.е. фракцией с максимальной температурой кипения, областей дистилляции I и IV, является бинарный азеотроп 2,2,2-трифторэтанол–изопропанол, а областей II и III – вода.

Анализ фазовых диаграмм указывает на сложную топологию фазового равновесия систем 2,2,2-трифторэтанол – спирт (метанол, этанол, изопропанол) – вода. Выделение 2,2,2-трифторэтанола из этих систем требует специальных методов разделения, таких как: экстрактивная или рекстрактивная ректификация или реализация принципа перераспределения полей концентрации.

Для системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол было изучено влияние разделяющих агентов (РА), сульфолана, диметилсульфоксида и N-метилпирролидона, на фазовое равновесие. Исследование проводили путем перегонки по Рэлею смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол в присутствии РА. Эксперименты показали, что сульфолан, диметилсульфоксид и N-метилпирролидон приводят к инверсии летучести в системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. Рассчитанные по результатам экспериментов значения среднеинтегральных коэффициентов относительной летучести $\alpha_{\text{ИПС/ТФЭТ}}^{\text{ср.инт.}}$ показали, что диметилсульфоксид и N-метилпирролидон более эффективные РА, чем сульфолан. Коэффициент разделения $\alpha_{\text{ИПС/ТФЭТ}}^{\text{ср.инт.}}$ в присутствии сульфолана составил – 1,445, в то время как в присутствии диметилсульфоксида был равен 2,381, а в присутствии

диаграммы следует, что обе модели дают близкие результаты при описании бинарного азеотропа 2,2,2-трифторэтанол–изопропанол, но приводят к существенному различию при описании трехкомпонентного азеотропа. Данный факт может быть вызван противоречиями в описании парожидкостного равновесия системы изопропанол–вода между моделями Wilson и NRTL. Концентрационный симплекс системы 2,2,2-трифторэтанол–изопропанол–вода разделен на четыре области дистилляции. По аналогии с системой 2,2,2-трифторэтанол–этанол–вода, для

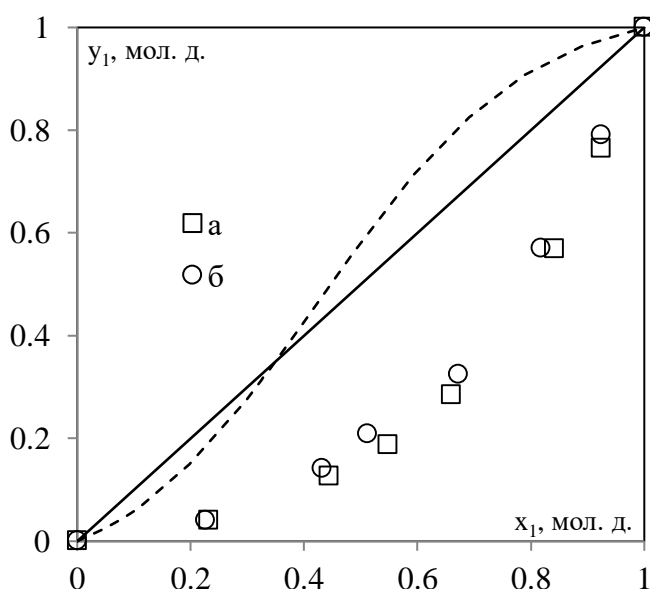


Рисунок 7. Трансформация фазового равновесия системы 2,2,2,-трифторэтанол-изопропанол в присутствии разделяющих агентов: пунктирная линия – в отсутствии РА, а – диметилсульфоксид, б – N-метилпирролидон.

диметилсульфоксид и N-метилпирролидон являются эффективными РА для разделения азеотропной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол.

Четвертая глава посвящена экспериментальной реализации процессов каталитической и экстрактивной дистилляции для получения фторорганических эфиров, спиртов и кислот на лабораторных колоннах периодического действия.

Каталитическая дистилляция. Эксперименты по получению бромдифторуксусной кислоты из ее метилового и этилового эфиров проводили на двух лабораторных колоннах насадочного типа. Схемы колонн представлены на рисунке 8, а рабочие характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики дистилляционных колонн периодического действия.

Параметр	Колонна 1	Колонна 2
Задержка в дефлегматоре, моль	0,2	0,19
Объем куба, л	0,5	0,5
Высота колонны, см	26	38
Диаметр колонны, см	2,5	2,5
Характеристики насадки	Спираль Фенске 2,5 мм стеклянные	Спираль Фенске 2,5 мм стеклянные
Количество теоретических тарелок	9	11
Модельная смесь	Гептан - бензол	Гептан - бензол

N-метилпирролидона 2,503. Для более перспективных диметилсульфоксида и N-метилпирролидона было изучено фазовое равновесие трехкомпонентных систем 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – РА при соотношении РА / разделяемая смесь $\approx 1/1$, а также фазовое равновесие в бинарных системах 2,2,2-трифторэтанол – РА в изобарических условиях при 720 мм. рт. ст. Как видно из рисунка 7 система 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол в присутствии 0,5 мол.д диметилсульфоксида или N-метилпирролидона является азеотропной. Таким образом, можно считать установленным, что

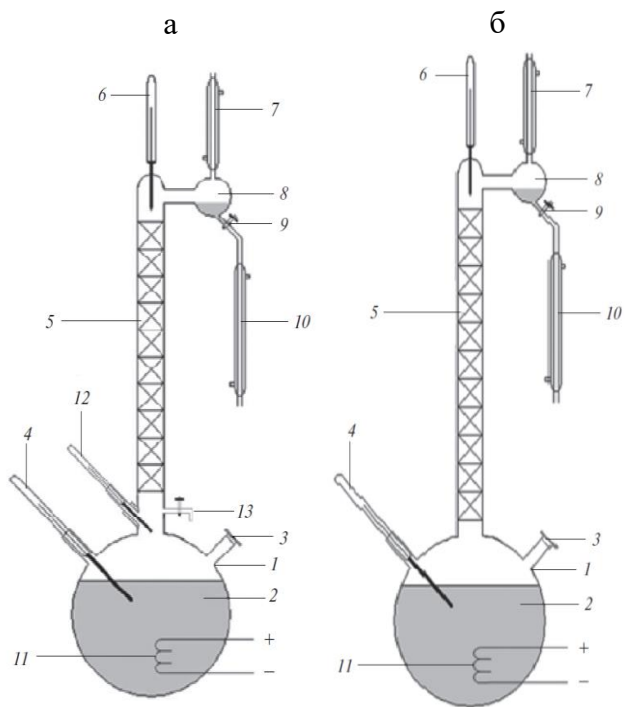
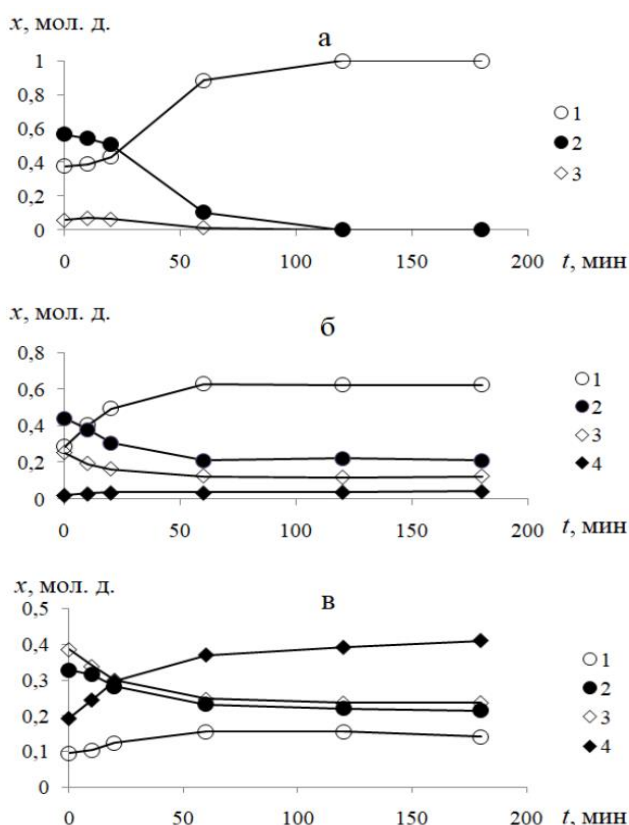


Рисунок 8 Схема колонн периодической дистилляции. а – колонна каталитической дистилляции эффективностью 9 теоретических ступеней. б – колонна каталитической дистилляции эффективностью в 11 теоретических ступеней с возможностью отбора проб пара из куба колонны. 1 - куб колонны (трехгорлая колба); 2 - жидкая фаза в кубе колонны (смесь сырья, продуктов реакции и катализатора); 3 - штуцер для загрузки сырья; 4 – термометр; 5 - колонна (насадка спирали Фенске); 6 – термометр; 7 - обратный холодильник; 8 - «карман»; 9 - кран для отбора дистиллята; 10 - холодильник дистиллята; 11 - обмотка для обогрева куба (нихромовая спираль), 12 – термометр; 13 - кран для отбора проб пара над кубом.

Результаты эксперимента для случая получения бромдифторуксусной кислоты из ее метилового эфира методом каталитической дистилляции представлены на рисунке 9.



Аналогичный эксперимент поведен для случая получения бромдифторуксусной кислоты из ее этилового эфира. Результаты эксперимента представлены на рисунок 10.

Эксперименты по получению товарного продукта - бромдифтроуксусной кислоты проводили на колонне, показанной на рисунок 8б.

Из представленных данных видно, что стационарный режим достигается примерно через 2 часа работы установки. Дистиллят представляет из себя практически чистый эфир трифторуксусной кислоты, метиловый в

Рисунок 9. Экспериментальные составы в зависимости от времени эксперимента для: дистиллята а, пара над кубом б и куба в для системы (1); 1 – метиловый эфир трифторуксусной кислоты, 2 – трифторуксусная кислота, 3 – метиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, 4 – бромдифторуксусная кислота.

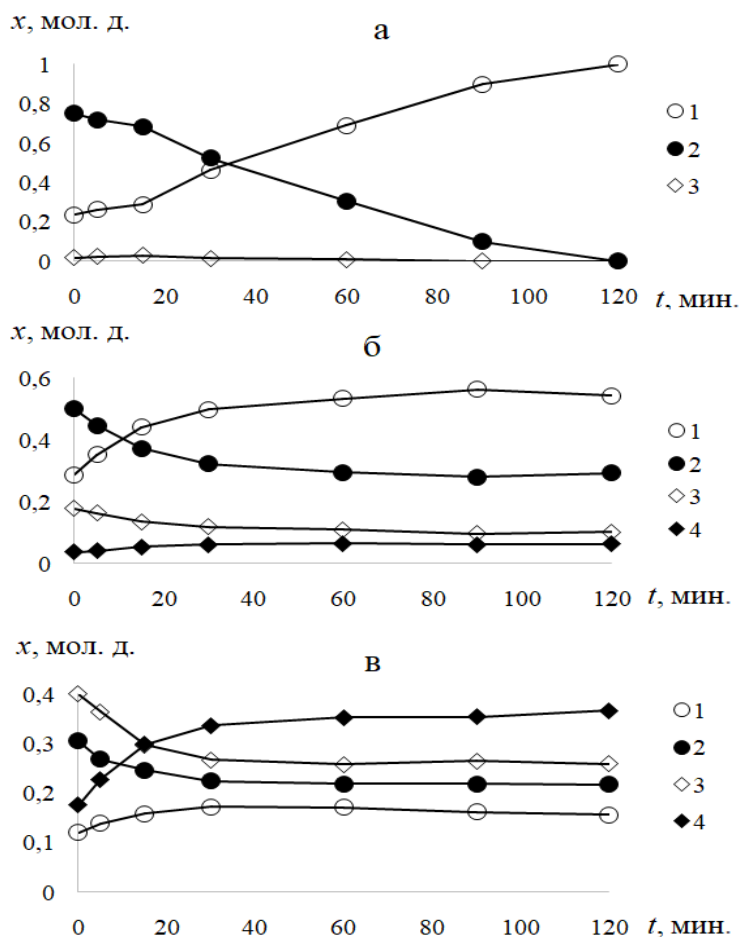


Рисунок. 10. Экспериментальные составы в зависимости от времени эксперимента для: дистиллята а, пара над кубом б и куба в для системы (2); 1 – этиловый эфир трифторуксусной кислоты, 2 – трифторуксусная кислота, 3 – этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, 4 – бромдифторуксусная кислота.

на рисунок 8б. Смесь $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ или $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ с CF_3COOH в эквимольном соотношении загружали в реактор с мешалкой, добавляли катализатор, серную кислоту и проводили реакцию до конверсии реагента 47-50% при максимально возможной степени конверсии в 52,4%. Затем полученную реакционную смесь перегружали в куб колонны. Установка работала в безотборном режиме до установления в дистилляте температуры кипения эфира трифторуксусной кислоты. Далее проводили отбор фракций дистиллята. В течение эксперимента постепенно увеличивали флегмовое число и нагрузку на куб колонны. Эксперимент продолжали до достижения температуры 140°C в кубе колонны. Кубовый остаток подвергали кристаллизации при комнатной температуре.

При использовании $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ конверсия реагентов составила 94-98% по сравнению с равновесной в 52,4%. Удалось достичь выхода товарной фракции бромдифторуксусной кислоты 87,6% по кубовому продукту с чистотой не менее 0,97 мол. д., что в 1,5 раза превышает выход по традиционной технологии, и получить

первом случае, этиловый во втором. Отмечено, что, судя по данным рисунок 8б, паровая фаза начинает обогащаться по этиловому эфиру трифторуксусной кислоты и обедняться по трифторуксусной кислоте с самого начала эксперимента. Это указывает на то, что к моменту появления флегмы в колонне состав жидкой фазы расположен в первой области дистилляции (рисунок 3). Таким образом, благодаря химическому превращению удается обойти термодинамическое ограничение на разделение смеси (2), вызываемые наличием бинарного азеотропа между $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и CF_3COOH .

Эксперименты по получению товарного продукта - бромдифторуксусной кислоты проводили на колонне, показанной

дополнительный товарный продукт в виде эфиров трифторуксусной кислоты чистотой более 0,998 мол. д. При использовании $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ конверсия реагентов составила 87-95% по сравнению с равновесной в 52,4%. Выход товарной фракции бромдифторуксусной кислоты – 85,3% по кубовому продукту с чистотой не менее 0,97 мол. д., что в 1,45 раза выше выхода по традиционной технологии. Чистота дополнительного товарного продукта – этилового эфира трифторуксусной кислоты составила более 0,997 мол. д.

Как видно из полученных результатов использование каталитической дистилляции позволило значительно увеличить конверсию реагентов и выход по целевому продукту. Количество стадий процесса, по сравнению с традиционной технологией сокращено с 5 до 1, а число аппаратов технологической схемы с 4 до 1, а также уменьшено количество вспомогательных реагентов.

Экстрактивная дистилляция. Эфиры трифторуксусной кислоты, получаемые как дополнительный товарный продукт при производстве бромдифторуксусной кислоты методом каталитической дистилляции, могут быть использованы как сырье для получения 2,2,2-трифторэтанола. Эфиры трифторуксусной кислоты гидрируются, в результате чего образовывается смесь 2,2,2-трифторэтанола, нефторированного спирта и некоторого количества примесей, состав которых зависит от вида гидрирующего агента. Основной

сложностью при выделении 2,2,2-трифторэтанола из реакционной смеси является наличие азеотропов в системах 2,2,2-трифторэтанол – нефторированный спирт.

В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования по разделению такой системы на примере смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. Эксперименты проводили на насадочной колонне экстрактивной дистилляции периодического действия. В качестве массообменного устройства использовали стальную спирально-призматическую насадку размером $3 \times 3 \times 0,2$ мм. Эффективность колонны была определена на смеси четыреххлористый углерод – бензол и составила 10 теоретических ступеней разделения. Схема колонны представлена на рисунке 11.

В качестве разделяющего агента (РА) использовали N-

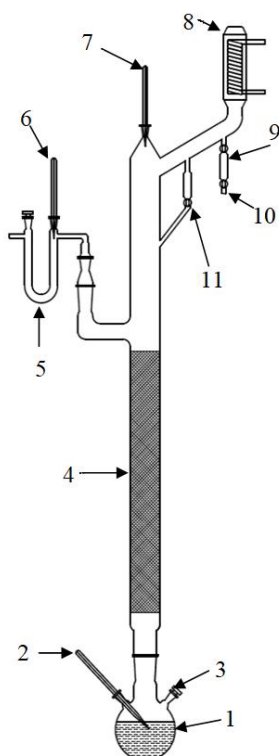


Рисунок 11 Ректификационная колонна экстрактивной дистилляции. 1 – куб, 2, 6, 7 – ртутные термометры, 3 – точка отбора проб кубовой жидкости, 4 – насадочная секция, 5 – U-образная трубка, 8 – холодильник-дефлегматор, 9 – счетчик капель дистиллята, 10 – точка отбора проб дистиллята, 11 – счетчик капель флегмы.

метилпирролидон. Разделяемую смесь эквимольного состава загружали в куб колонны и, работали в режиме полной флегмы до достижения стационарного состояния. Далее дозирующим насосом на верхнюю ступень колонны подавали РА, предварительно нагретый до температуры кипения эквимольной смеси изопропанол – РА. Расход РА устанавливали равным расходу смеси разделяемых компонентов. После начала подачи РА в колонну концентрационный профиль претерпевает значительные изменения. В голове колонны вместо 2,2,2-трифторэтанола начинает концентрироваться изопропанол, куб, в свою очередь начинает обогащаться 2,2,2-трифторэтанолом. Такое поведение полностью согласуется с данными о фазовом равновесии системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – N-метилпирролидон представленными на рисунке 7.

После установления в дистилляте температуры кипения чистого изопропанола начинали отбор дистиллята до установления вверху колонны температуры соответствующей температуре кипения 2,2,2-трифторэтанола. Затем прекращали подачу РА и, в виде потока дистиллята, отбирали чистый 2,2,2-трифторэтанол. Изменения составов куба и потока дистиллята в ходе эксперимента показаны на рисунке 12.

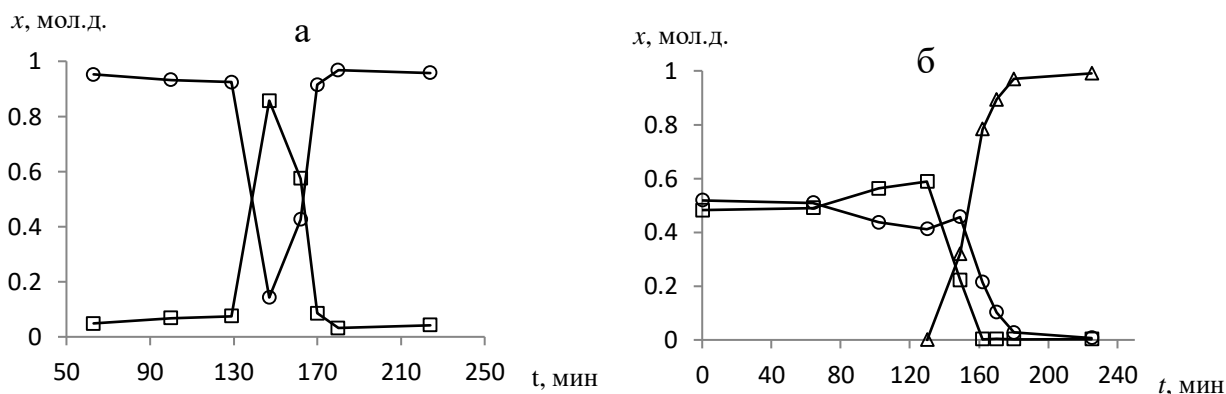
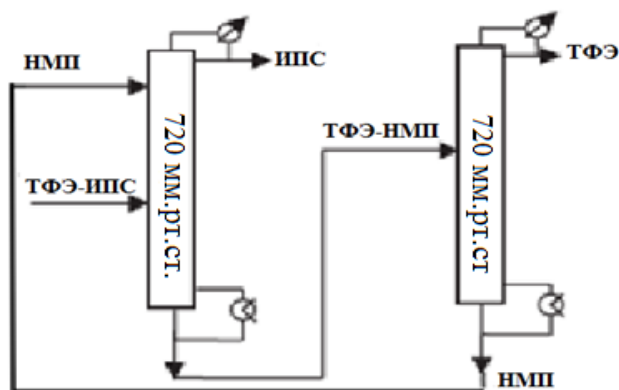


Рисунок 12. Изменение концентраций в голове а и кубе б колонны в процессе экстрактивной дистилляции. Круги – 2,2,2-трифторэтанол, квадраты – изопропанол, треугольники – N-метилпирролидон.



Таким образом, с помощью экстрактивной дистилляции удалось разделить азеотропную смесь 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол на чистые компоненты.

Предложена непрерывная схема разделения смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол состоящая из двух колонн

Рисунок 13. Непрерывная схема разделения азеотропной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол с применением экстрактивной дистилляции.

(рисунок 13): первая предназначена для выделения изопропанола в виде потока дистиллята, вторая – продуктового потока 2,2,2-трифторэтанола в виде дистиллята и регенерации РА с последующим обращением последнего.

С помощью программного комплекса Aspen plus V. 9.0. было проведено моделирование технологической схемы представленной на рисунке 13. Результаты расчета показали, что при соотношении потоков разделяемая смесь: РА=1:2 и эффективности первой колонны 27, а второй 12 теоретических ступеней, возможно получить изопропанол и 2,2,2-трифторэтанол чистотой 0,999 мольн. д.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследована химическая кинетика реакций переэтерификации метилового и этилового эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой и получены необходимые данные для организации процесса получения бромдифторуксусной кислоты хеморектификационным методом. Показано, что константа равновесия изучаемых реакций в рассматриваемом диапазоне температур составляет $K=1,1$.

2. Получены физико-химические данные о фазовом равновесии четырехкомпонентных реакционных систем образующихся в процессе переэтерификации метилового и этилового эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой. Установлено, что система $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{CF}_3\text{COOH}$ имеет азеотроп с максимумом температуры кипения $T_{\text{кип}} \approx 75^\circ\text{C}$ при $x_{\text{эфир}} \approx 0,2$ мол. д., который приводит к появлению двумерного разделяющего многообразия в четырехкомпонентной системе образующейся при переэтерификации этилового эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой и образованию двух областей дистилляции.

3. Показано, что в осложненной бинарным азеотропом $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{CF}_3\text{COOH}$ системе $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{CF}_3\text{COOH} - \text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{BrCF}_2\text{COOH}$:

- проведение процесса каталитической дистилляции возможно только в области дистилляции I (рисунок 3);

- составы исходной смеси реагентов расположены в области дистилляции II (рисунок 3) непригодной для проведения процесса каталитической дистилляции;

- для некоторых составов исходной смеси невозможно, путем химической реакции, осуществить переход в рабочую область I, поскольку соответствующий им химически равновесный состав лежит во II области дистилляции.

4. Установлено, что при организации процесса получения бромдифторуксусной кислоты из ее этилового эфира методом реакционной дистилляции необходимо:

- использовать такое соотношение исходных реагентов, которому соответствует химически равновесный состав, лежащий в области дистилляции I.

- перевести, путем химического превращения, состав смеси из области дистилляции II в область I.

Следует отметить, что при использовании метилового эфира бромдифторуксусной кислоты ограничения на процесс отсутствуют.

5. Исследована кинетика хеморектификационного процесса получения бромдифторуксусной кислоты из ее эфиров на колонне периодического действия. Показана принципиальная возможность получения бромдифторуксусной кислоты хеморектификационным методом.

6. Разработанная технологическая схема получения бромдифторуксусной кислоты из ее эфиров на основе процесса хеморектификации, позволяет получить бромдифторуксусную кислоту чистотой более 97% мол., а также дополнительный товарный продукт в виде эфиров трифторуксусной кислоты чистотой более 99% мол.

7. Используя предложенную совмещенную схему, удалось добиться конверсии реагентов 98% по сравнению с равновесной 52,4%. Выход по целевому продукту в случае использования метилового эфира бромдифторуксусной кислоты составил 87,9%, а в случае использования этилового эфира бромдифторуксусной кислоты составил 85,3%, по сравнению с выходом по традиционной схеме 59%. При этом удалось сократить количество стадий процесса с 5 до 1, а число аппаратов технологической схемы с 4 до 1.

8. Проведены экспериментальные исследования и моделирование парожидкостного равновесия в промышленных системах 2,2,2-трифторэтанол – спирт (метанол, этанол, изопропанол) – вода. На основании этих результатов показано, что диаграммы фазового равновесия рассматриваемых систем осложнены наличием бинарных и тройных азеотропов, а их концентрационные симплексы разделены на несколько областей дистилляции. Таким образом, выделение 2,2,2-трифторэтанола из этих смесей потребовало применения специальных методов дистилляции.

9. Предложена технологическая схема разделения азеотропной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол с использованием экстрактивной дистилляции. Результаты расчета основанные на данных о фазовом равновесии системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – N-метилпирролидон и экспериментах на рекификационной колонне периодического действия свидетельствуют, что разработанная схема позволяет получить изопропанол и 2,2,2-трифторэтанол чистотой 0,999 мол. д.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

A	предэкспоненциальный множитель ур-я Аррениуса, (мол.д. мин) ⁻¹
C(H ⁺)	концентрация H ⁺ , моль-экв/кг
E	энергия активации, кДж/моль
K	константа равновесия химической реакции
k ₁	константа скорости прямой химической реакции, (мол.д. мин) ⁻¹
k ₂	константа скорости обратной химической реакции, (мол.д. мин) ⁻¹
m	масса, кг
РА	разделяющий агент
R	газовая постоянная, кДж/(моль К)
T	температура, °С
V	скорость химической реакции, мол. д./мин

ИНДЕКСЫ

Az – азеотроп

I, II, III, IV – области дистилляции на диаграммах парожидкостного равновесия

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, индексируемые в международной реферативной базе данных Web of Science:

1. Квашнин С.Я., **Лупачев Е.В.**, Лотхов В.А., Курицын Н.Н., Кулов Н.Н. Химическое равновесие и кинетика реакций переэтерификации фторорганических эфиров и кислот // Теорет. основы. хим. технологии. 2017. Т. 51. № 6. С. 669.
2. **Лупачев Е.В.**, Захлевный А.В., Квашнин С.Я., Лотхов В.А., Кулов Н.Н. Парожидкостное равновесие бинарных составляющих четырехкомпонентной системы $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3\text{--CF}_3\text{COOH--BrCF}_2\text{COOH--CF}_3\text{COOCH}_3$ // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 3. С. 239.
3. **Лупачев Е.В.**, Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Лотхов В.А., Кулов Н.Н. Технология периодической реакционной дистилляции на примере получения бромдифторуксусной кислоты // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 1. С. 3.
4. **Лупачев Е.В.**, Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Лотхов В.А., Кулов Н.Н. Изучение фазового равновесия в трехкомпонентных системах, образованных 2,2,2-трифторэтанолом, водой и органическими спиртами // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 3. С. 243.
5. Polkovnichenko A.V., **Lupachev E.V.**, Voshkin A.A., Kulov N.N. Effect of Sulfolane, Dimethyl Sulfoxide, and N-Methyl-2-pyrrolidone on Relative Volatility of a 2,2,2-Trifluoroethanol–Isopropanol Azeotropic System // J. Chem. Eng. Data, 2021, 66, 1238-1248.

Тезисы международных и российских конференций

1. **Лупачев Е.В.**, Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Химическое равновесие и кинетика реакций переэтерификации фторорганических эфиров и кислот // VI Международная конференция Российского Химического Общества имени Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» Тезисы докладов. – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева 2014 – 220 с. с. 43-44.
2. **Лупачев Е.В.**, Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Химическое равновесие и кинетика получения фторорганических эфиров и кислот методом каталитической дистилляции // V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. Москва. 2015. с.134-135.
3. **Лупачев Е.В.**, Короленко П.П. Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Получение физико-химических данных для разработки энергоэффективного процесса производства перфторорганических кислот // VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. Москва. 2016. с.145-146.
4. Короленко П.П., **Лупачёв Е.В.**, Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Исследование химического равновесия и кинетики получения бромдифторуксусной кислоты методом каталитической дистилляции // XXXIV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике Московская область. 2016. с. 77.
5. Кожевникова Н.Е., **Лупачев Е.В.** Исследование технологии получения бромдифторуксусной кислоты из ее эфиров с применением каталитической дистилляции // VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. Москва. 2017. с.98-99.
6. Короленко П.П., **Лупачев Е.В.** Исследование химического равновесия и скоростей химических реакций для новой технологии бромдифторуксусной кислоты на основе

- каталитической дистилляции // VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. Москва. 2017. с.108-109.
7. **Лупачев Е.В.**, Захлевный А.В., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Изучение равновесия жидкость-пар в четырехкомпонентной системе $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3 - \text{CF}_3\text{COOH} - \text{BrCF}_2\text{COOH} - \text{CF}_3\text{COOCH}_3$ // VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. Москва. 2017. с.132-133.
8. **Лупачев Е.В.**, Захлевный А.В., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Парожидкостное равновесие бинарных составляющих системы $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3 - \text{CF}_3\text{COOH} - \text{BrCF}_2\text{COOH} - \text{CF}_3\text{COOCH}_3$ // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. VIII Международная конференция Российского химического общества имени Д. И. Менделеева : тезисы докладов. – М. : РХО имени Д. И. Менделеева : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017 – 176 с. с. 21-23.
9. **Лупачев Е.В.**, Захлевный А.В., Квашин С.Я., Кулов Н.Н. Фазовое и химическое равновесие в многокомпонентных смесях с химической реакцией в технологии получения BrCF_2COOH на колонне периодического действия. // Тезисы докладов VIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. Москва. 2018. с.55-56.
10. **Лупачев Е.В.**, Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Исследование очистки фторорганических спиртов. // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. IX Международная конференция Российского химического общества имени Д. И. Менделеева : тезисы докладов. – М. : РХО им. Д. И. Менделеева : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018 – 176 с. с. 34-36.
11. **Лупачев Е.В.**, Полковниченко А.В. Влияние экстрактивных агентов на разделение смеси 2,2,2-трифторэтанол-изопропанол // Концепции современного образования: вопросы теории и практики. Сборник трудов Казань. 2020. с. 214-217.
12. **Лупачев Е.В.**, Вошкин А.А., Кулов Н.Н. Применение совмещенных процессов при получении и очистке фторорганических эфиров, спиртов и кислот на аппаратах периодического действия // Тезисы докладов XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. Москва. 2021. с. 296.

Лупачев Егор Владимирович

Хеморектификационные процессы получения и очистки фторорганических эфиров, спиртов и кислот в аппаратах периодического действия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Формат 60×90/16. Объем 1,0 п.л. Тираж 100 экз.
Подписано в печать 27.01.2022. Заказ № 4817/18

Типография «Постер-МГУ», Тел +7(495) 774-16-23, print@poster-m.su
119296, Москва, ул. Молодежная, 3