

А. Г. Вендило, А. М. Бессарабов, Н. Е. Ковалева,
К. И. Попов, Т. И. Степанова, О. В. Стоянов

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АССОРТИМЕНТА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ИНФОРМАЦИОННОГО CALS-СТАНДАРТА

Ключевые слова: ионные жидкости, многоассортиментные производства, CALS-технологии.

Для синтеза ассортимента ионных жидкостей, содержащих 1,3- диалкилимидазолиевый катион, разработана типовая технологическая схема и создана совмещенная лабораторная установка. Проведены экспериментальные исследования и подобраны технологические режимы на всех стадиях производства. При проектировании опытно-промышленной установки синтеза ионных жидкостей на основе информационного CALS-стандарта ISO 10303 STEP была разработана типовая схема (протокол применения) для временного технологического регламента.

Keywords: ionic liquid, multiassortment technology, CALS-technology.

The typical technological scheme is developed for synthesis of assortment of the ionic liquids containing 1,3-dialkylimidazolic cation and the combined laboratory device is created. Experimental researches were lead and technological modes at all stages of manufacture are picked up. At designing trial-industrial device of synthesis of ionic liquids on the basis of information CALS-standard ISO 10303 STEP the typical scheme (application protocol) was developed for temporary production schedules.

Введение

В настоящее время к ионным жидкостям относят солевые расплавы, сохраняющие жидкое состояние при температуре ниже 100 °С. В отдельный подкласс выделяют соединения, жидкие при комнатной температуре: RTIL – Room-Temperature Ionic Liquids.

Ионные жидкости вызывают нарастающий интерес как уникальные среды для комплексообразования [1, 2] и для создания новых неорганических материалов, в частности – наноматериалов. В последние годы бурно развивается направление, связанное с использованием ИЖ для разделения смесей газов, органических веществ и катионов [3], в том числе – радиоактивных. Ионные жидкости интенсивно изучаются в процессах экстракции в качестве растворителя [4] из-за таких важных преимуществ над обычными органическими растворителями, как низкое давление пара, низкая горючесть, влагуустойчивость, относительно высокая радиационная устойчивость, особенные экстракционные свойства и возможность исключать сильное подкисление водной фазы. С точки зрения экологической чистоты, наиболее важным свойством ИЖ следует считать нелетучесть, благодаря которой если не исключается, то на порядки снижается, по сравнению с обычными органическими растворителями, возможность загрязнения воздуха. Кроме того, ИЖ принято рассматривать как сравнительно малотоксичные соединения. Эти соображения обусловили огромный интерес к ИЖ, как экологически чистым, «зеленым» растворителям, и вызвали резкое увеличение числа работ, посвященных их исследованию и применению.

Первые сведения о синтезе ионной жидкости, а именно этиламмоний нитрата $[\text{Et}_4\text{N}][\text{NO}_3]$, относятся к 1914 году. Она была получена прибавлением концентрированной азотной кислоты к этиламину, после чего вода удалялась дистилляцией с получением чистой соли, которая

представляла собой жидкость при комнатной температуре.

Синтез ионных жидкостей можно главным образом разделить на две части: синтез необходимого катиона и анионный обмен в ходе которого получается необходимый продукт. Схематично это может быть показано на примере аммониевых солей (рис. 1).

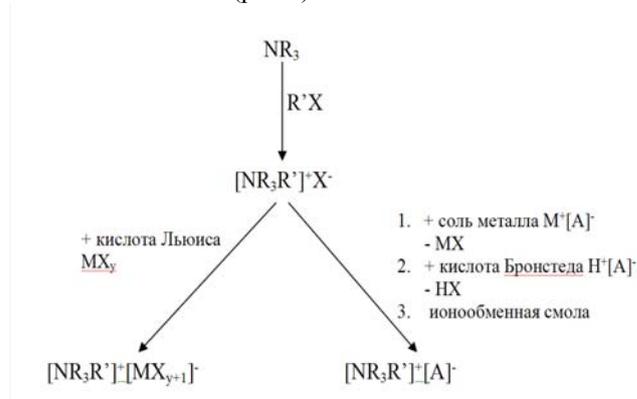


Рис. 1 – Схема синтеза ионных жидкостей на примере аммониевых солей

На протяжении последних 20 лет в промышленности и науке широкое применение находят ионные жидкости содержащие катионы 1,3-диалкилимидазолия ($[\text{RR}'\text{IM}]^+$). Это обуславливается наличием ряда привлекательных свойств, а также возможности более простого моделирования данных ионных жидкостей под конкретные задачи по сравнению с другими ионными жидкостями.

Ионные жидкости, содержащие 1,3- диалкилимидазолиевый катион, используются нами для синтеза ряда перспективных неорганических материалов. В связи с этим, по приведенной выше схеме (рис. 1), нами были разработаны способы получения трех ионных жидкостей, содержащих 1,3- диалкилимидазолиевый катион. Для изучения процессов синтеза указанных ИЖ была разработана совмещен-

ная лабораторная установка. На основе экспериментальных исследований, проведенных на данной установке, было спроектировано многоассортиментное опытно-промышленное производство.

1. CALS-проект типовой технологии получения ассортимента ионных жидкостей

Научные исследования и разработка типовой технологии получения ассортимента ионных жидкостей осуществлялась в рамках наиболее современной и перспективной системы компьютерной поддержки – CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [5]. В основе концепции CALS лежит комплекс единых информационных моделей, стандартизация способов доступа к информации и ее корректной интерпретации. Основное содержание концепции CALS, которое принципиально отличает ее от других, составляют инвариантные понятия, которые реализуются (полностью или частично) в течение жизненного цикла изделия [6].

Основное внимание при рассмотрении этапов жизненного цикла (ЖЦ) изделия в концепции CALS (маркетинг, проектирование, производство, реализация и эксплуатация) было уделено проектированию (рис. 2). При проектировании опытно-промышленной установки синтеза ИЖ на основе информационного CALS-стандарта ISO 10303 STEP была создана типовая схема (протокол применения)

для временного технологического регламента. В основе информационной структуры лежит «Положение о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса» от 6 мая 2000 г, устанавливающее состав, порядок разработки, оформления и утверждения технологических регламентов производства продукции химического комплекса на предприятиях независимо от их организационно-правовой формы собственности.

Для временного технологического регламента в типовую схему CALS-проекта занесены следующие 14 основных категорий верхнего уровня: общая характеристика производств (01); характеристика производимой продукции (02); характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов (03); описание технологического процесса и схемы (04); материальный баланс (05); нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов (06); нормы образования отходов производства (07); контроль производства и управление технологическим процессом (08); возможные неполадки в работе и способы их ликвидации (09); охрана окружающей среды (10); безопасная эксплуатация производства (11); перечень обязательных инструкций (12); чертеж технологической схемы производства (13); спецификация основного технологического оборудования и технические устройства, включая оборудование природоохранного назначения (14).

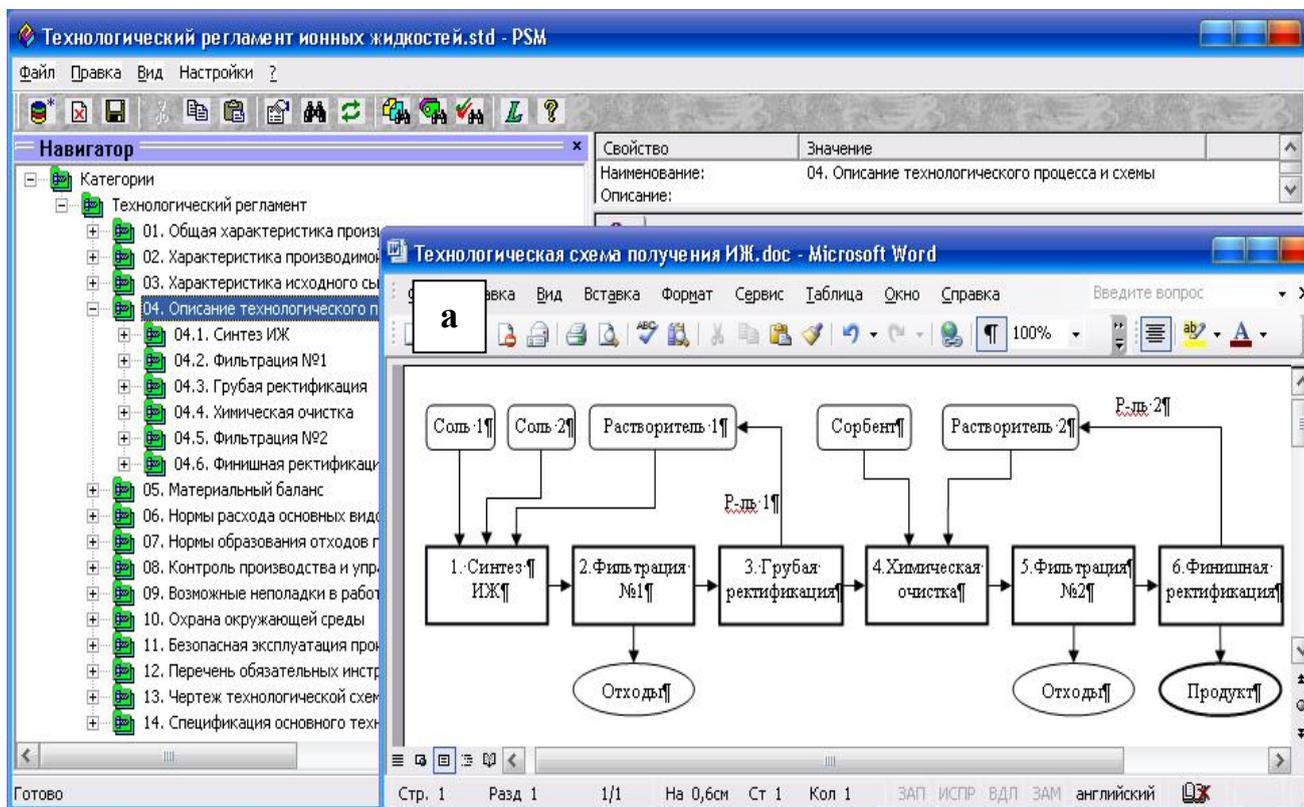


Рис. 2 – Экранная форма CALS-проекта временного технологического регламента (а - типовая схема технологии получения ассортимента ионных жидкостей)

Более подробно рассмотрена категория: 04-описание технологического процесса и схемы, где в

соответствии с разработанной технологической схемой (рис. 2а) в CALS-проект вводятся 6 подкатего-

рий основных технологических стадий: синтез ИЖ (04.1); фильтрация № 1 (04.2); грубая ректификация (04.3); химическая очистка (04.4); фильтрация №2 (04.5); финишная ректификация (04.6).

Для синтеза ассортимента ионных жидкостей, включающий в себя: 1-бутил-3-метилимидазолий 1,1,2,2-тетрафторэтансульфоната; 1-метил-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктил) имидазолий 1,1,2,2-тетрафторэтансульфоната; 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората, разработана типовая схема, включающая 6 технологических стадий (рис. 2а):

1. На первой стадии (1 – синтез ИЖ) происходит смешение исходных реагентов (соль №1 и соль №2) в соответствующем растворителе (растворитель № 1), а затем синтез ионной жидкости в изотермическом реакторе с поддержанием для каждой ионной жидкости своего температурного и временного режима.

2. На второй стадии (2 – фильтрация № 1) отфильтровываются на нутч-филтре, получившиеся в результате синтеза ИЖ побочные примесные компоненты, а также твердофазные примеси, находившиеся в исходном сырье.

3. На третьей стадии (3 – грубая ректификация) отгоняется в насадочной ректификационной колонне растворитель №1 с поддержанием для каждой ионной жидкости соответствующего разрежения и температуры.

4. На четвертой стадии (4 – химическая очистка) к загрязненной ионной жидкости добавляется растворитель №2 и сорбирующий примесь компонент, с помощью которого производится очистка ИЖ.

5. На пятой стадии (5 – фильтрация №2) отфильтровываются на нутч-филтре, сорбционный агент (активированный уголь, иодид калия и др.). Получившаяся смесь растворителя №2 с очищенной ионной жидкостью подается на последнюю 6-ю стадию – финишная ректификация.

6. На шестой стадии (6 – финишная ректификация) отгоняется в насадочной ректификационной колонне растворитель №2 с поддержанием для каждой ионной жидкости соответствующего разрежения и температуры. Целевой продукт (ИЖ) из куба подается в емкость готового продукта.

2. Исследования синтеза ИЖ на лабораторной установке

Для получения требуемого ассортимента ИЖ была создана совмещенная лабораторная установка (рис. 3). Установка включает в себя 9 основных узлов: реактор (1); рубашка (2); обратный холодильник (3); мерник (4); сборник (5); нутч-филтр (6); ректификационная колонна (7); ректификационный куб (8); сборник растворителя (9) и линию вакуума и продувки азота.

В разработанной 3-х стадийной лабораторной установке (рис. 3) 6 основных технологических стадий (рис. 2а) были реализованы для всего ассортимента получаемых нами ионных жидкостей:

1. Получение 1-бутил-3-метилимидазолий 1,1,2,2-тетрафторэтансульфоната.

В сборнике (5) при комнатной температуре растворяют навеску калия 1,1,2,2-тетрафторэтансульфоната в сухом особо чистом ацетоне, подаваемом через мерник 4. В реактор (1), снабженный мешалкой, термопарой, рубашкой (2), обратным холодильником (3), и линией продувки азота, загружают через мерник (4) абсолютированный особо чистый ацетон с содержанием основного вещества не менее 99,5%, включают мешалку и порциями подают хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия. Подключают обратный холодильник, нагревают смесь и перемешивают до полного растворения соли, после чего охлаждают полученный раствор. Затем включают вентиль газовой линии и при работающей мешалке пропускают азот до полного заполнения газом свободного реакционного объема. При включенном токе инертного газа и комнатной температуре в реактор с раствором хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия по каплям загружают раствор калия 1,1,2,2-тетрафторэтансульфоната и перемешивают. По окончании выдержки останавливают мешалку и дают отстояться образовавшемуся осадку хлорида калия. Реакционную массу фильтруют на нутч-филтре (6) для удаления хлорида калия и направляют в прибор для перегонки, куб (8) вместимостью 1 дм³ и ректификационная колонна (7), где под вакуумом отгоняют из фильтрата ацетон, собираемый в сборнике (9), с получением в кубе (8) желтой маслянистой жидкости.

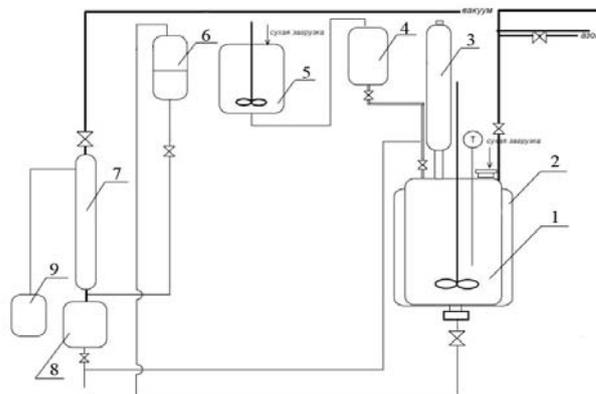


Рис. 3 – Лабораторная установка для исследования процессов синтеза ИЖ

Полученную ИЖ подвергают дополнительной очистке, для чего ее возвращают в реактор, растворяют в сухом особо чистом ацетоне, добавляют активированный уголь и перемешивают. Смесь снова фильтруют на нутч-филтре и отгоняют из фильтрата ацетон под вакуумом в приборе для перегонки до получения бесцветной маслянистой жидкости, которая и является конечным продуктом.

2. Получение 1-метил-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктил)имидазолий 1,1,2,2-тетрафторэтансульфоната.

В реактор (1) загружают необходимый объем толуола особой чистоты (или иного растворителя

толуолового ряда) с содержанием основного вещества не менее 99,5% через мерник (4), включают мешалку и порциями вводят хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия, затем подключают обратный холодильник, нагревают смесь и перемешивают до полного растворения соли, после чего прибавляют 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-тридекафтор-8-иодооктан и нагревают смесь. По окончании времени выдержки полученную смесь переносят в прибор для перегонки с кубом (8), где под вакуумом отгоняют толуол с получением 1-метил-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктил)имидазолий иодида.

Полученный продукт обратно направляют в реактор, растворяют в ацетоне и выдерживают при повышенной температуре и постоянном перемешивании, после чего останавливают мешалку, охлаждают и дают отстояться осадку иодида калия. Осадок отфильтровывают, фильтрат переносят в прибор для перегонки с кубом (8) и ректификационной колонной (7) и при комнатной температуре под вакуумом медленно отгоняют из фильтрата ацетон, собираемый в сборнике (9), с получением в кубе желтой маслянистой жидкости. Для получения конечного продукта полученную маслянистую жидкость повторно фильтруют.

3. Получение 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората.

В реактор (1) загружают из мерника (4) необходимое количество дистиллированной воды, включают мешалку и порциями загружают 1-бутил-3-метилимидазолия хлорид и тетрафторборат калия. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре до образования гетерогенной смеси,

после чего ее направляют в прибор для перегонки, подключают вакуум, нагревают удаляют воду. Окончание процесса определяют по количеству отгонянной воды.

Полученный осадок охлаждают и направляют обратно в реактор, прибавляют к нему через мерник необходимое количество дихлорметана безводного сульфата магния, хорошо перемешивают, останавливают мешалку и дают суспензии отстояться, после чего ее фильтруют на нутч-фильтре (6). Фильтрат направляют в куб с ректификационной колонной и под вакуумом удаляют дихлорметан. Готовый продукт представляет собой желтоватую жидкость.

3. CALS-проект опытно-промышленной установки синтеза ИЖ

На основании экспериментальных исследований проведенных на разработанной лабораторной установке, нами была спроектирована опытно-промышленная установка синтеза ИЖ (рис. 4). Как и при разработке типовой схемы получения ИЖ (рис. 2а), работа велась в рамках информационного CALS-стандарта ISO 10303 STEP.

В CALS-проект занесены данные о технологическом оснащении производства [7]: перечислены и подробно описаны основные аппараты и технологические линии, приведен чертеж технологической схемы (рис. 4а). Наибольшее внимание уделим рассмотрению аппаратного оформления совмещенных стадий ректификации (грубая и финишная) и химической очистки (синтез ИЖ).

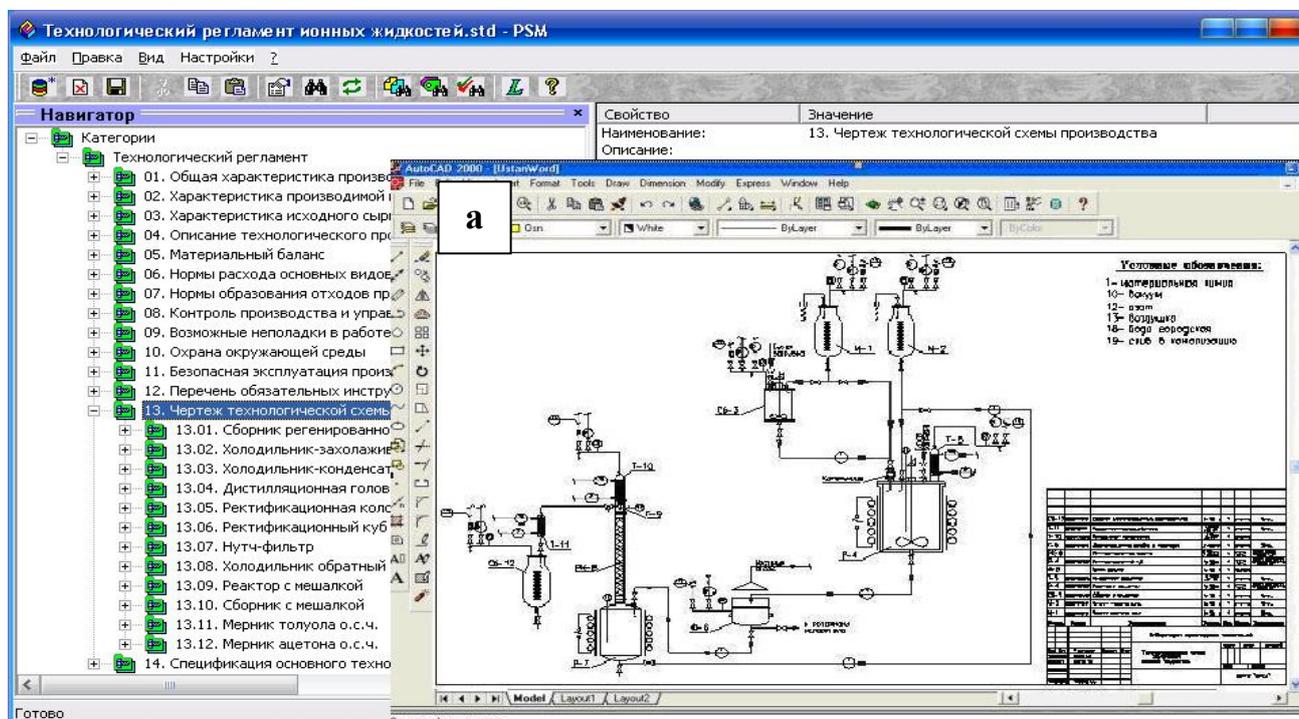


Рис. 4 – CALS-проект технологического регламента установки для получения ионных жидкостей (а – чертеж технологической схемы)

Стадия химической очистки предназначена для удаления из синтезированной в этом же аппара-

те ИЖ примесей, имеющих большую химическую активность, чем отделяемое вещество. Процесс

обычно ведется в две стадии: собственно химической обработки (обработка сырья химическим реактивом, в процессе которой примесь переводится в более легкоотделимую от основного вещества форму) и отмытки, в процессе которой удаляется избыток химического реактива (действующего агента) и происходит отделение продуктов реакции примесей с химическим реактивом.

Основой аппаратурного оформления стадии химической очистки является обычный реактор смешения, объем которого выбирается по условиям производительности и иным технико-экономическим показателям. Выбор конструктивных материалов определяется тем, что в процессе химической обработки могут использоваться агрессивные и химически активные вещества. Определенную трудность может представлять тот факт, что характер коррозионного воздействия на разных стадиях различен (кислота и щелочь).

В технологическую схему стадии очистки входят: реактор смешения, эмалированный, снабженный пропеллерной мешалкой, термометром, пароводяной рубашкой, с возможностью нагрева и охлаждения; емкость сырья – вертикальная емкость, выполненная из стали 12X18H10T и предназначенная для приемки сырья с последующим его дозированием в реактор; емкость химического реактива (действующего агента) – вертикальная емкость из стекла Simax.

Реактор снабжен обратным холодильником, в качестве которого может быть любой аппарат такого рода с коррозионно-стойкими рабочими поверхностями – футерованными фторопластом, эмалированными, изготовленными из инертных конструктивных материалов (графита, карбида кремния, стекла, фторопласта). Нами использован кожухотрубчатый теплообменник производства фирмы «Поликс+» с обечайкой футерованной фторопластом и трубками из карбида кремния. Возможно использование пластинчатых теплообменников из графита (блочного или пластинчатого типа), теплообменников с рабочими поверхностями из фторопласта типа ТФК, а при малых нагрузках и небольшом объеме раствора (до 0,5 м³) удобно воспользоваться стеклянными теплообменниками из стекла Simax.

Паропровод составной, монтируется из стеклянных фасованных деталей Simax с переходниками, уплотнениями, сильфонным компенсаторами из фторопласта-4. Возможно применение металлических деталей трубопровода дифурированных фторопластом. Линия возврата конденсата из холодильника обратно в реактор оснащается расщепителем для возможности отделения воды по методу Дина–Старка. Трубопроводы, фасонные детали, уплотнения выполнены из импортных материалов – в данном случае из фторопласта. Для визуального контроля движения жидкости трубопроводы снабжаются фонарями. В данном случае предусмотрено использование трубопроводной аппаратуры, производства фирмы «Поликс+» из фторопласта в металлической броне.

Стадия предварительной (грубой) ректификации предназначена для предварительного концен-

трирования продукта, необходимого для обогащения фракций, направляемых на точную ректификацию. Основой аппаратурного оформления стадии является установка периодической ректификации, состоящей из куба и насадочной ректификационной колонны, выполненных из нержавеющей стали. В качестве насадки используются кольца Палля из нержавеющей стали.

Все оборудование, за исключением расщепителей (флорентийских сосудов) выполнено из нержавеющей стали 12X18H10T с уплотнениями из фторопласта-4. К схеме имеются все необходимые технологические подводки: воздух, вода городская, вакуум, инертный газ – азот, соединенные с атмосферой через фильтр – огнепреградитель. Установки могут работать как под атмосферным давлением, так и под вакуумом. Технологическое оборудование перед загрузкой сырья заполняется инертным газом – азотом.

Стадия точной ректификации предназначена для выделения целевого продукта (ИЖ). Главным элементом аппаратурного оформления стадии точной ректификации является та же установка предварительной ректификации, состоящая из куба и насадочной ректификационной колонны.

Применение CALS-технологий для создания аппаратурного оформления имеет неоспоримые преимущества. В настоящее время выпуск конкурентоспособной продукции невозможен без информационной поддержки на базе компьютерных технологий, то есть с использованием единого стандартизированного информационного пространства на всех этапах жизненного цикла продукции – от проектирования до эксплуатации. Внедрение информационных CALS-технологий при разработке аппаратурного оформления стадий производства ионных жидкостей позволяет не только повысить качество исследовательских и конструкторских работ, но и обеспечить полное компьютерное сопровождение, включающее всю необходимую документацию в электронном виде.

Литература

1. *Асланов, Л. А.* Ионные жидкости в ряду растворителей / Л. А. Асланов, М. А. Захаров, Н. Л. Абрамычева. – М.: Издательство Моск. ун-та, 2005. – 271 с.
2. *Лебедева, О. К.* Ионные жидкости в электрохимических процессах / О. К. Лебедева, Д. Ю. Культин, Л. М. Кустов, С. Ф. Дунаев // Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – С. 59-73.
3. *Вендило, А. Г.* Влияние хелатирующих агентов на селективность жидкой мембраны на основе гидрофобной ионной жидкости / А. Г. Вендило, Е. В. Есипова, Н. Е. Ковалева, Е. А. Черникова // ЖНХ. – 2012. – Т. 57, №5. – С. 820-822.
4. *Жучков, В. И.* Экспериментальные исследования экстрактивной ректификации в присутствии ионной жидкости / В. И. Жучков, П. Г. Румянцев, С. А. Решетов, Т. В. Челюскина, А. К. Фролова // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2011. – Т. 6, № 3. – С. 44-51.
5. *Бессарабов, А. М.* CALS-технологии при проектировании перспективных химических производств / А. М. Бессарабов, А. Н. Афанасьев // Химическая технология. – 2002. – № 3. – С.26-30.

6. *Давыдов, А. Н.* CALS-технологии: основные направления развития / А. Н. Давыдов, В. В. Барабанов, Е. В. Судов // Стандарты и качество. – 2002. – №7. – С.12-18
7. *Трохин, В. Е.* Разработка на основе концепции CALS аппаратурных модулей для производства ассортимента алифатических углеводородов реактивной квалифика-

ции / В. Е. Трохин, А. А. Казаков, А. М. Бессарабов, Т.И. Степанова, А. Г. Вендило // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2012. – Т. 48, № 4-5. – С. 4-9.

© **А. Г. Вендило** – канд. хим. наук, доцент, генеральный директор, Научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ МТХ); **А. М. Бессарабов** – д-р тех. наук, проф., заместитель директора по науке, Научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ МТХ); **Н. Е. Ковалева** – канд. хим. наук заместитель директора, Научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ МТХ); **К. И. Попов** – д-р хим. наук, проф., гл. науч. сотр., Научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ МТХ); **Т. И. Степанова** – мл. науч. сотр., Научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ МТХ); **О. В. Стоянов** – д-р тех. наук, проф., зав. кафедрой, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ov_stoyanov@mail.ru.