

Введение В настоящее время к ионным жидкостям относят солевые расплавы, сохраняющие жидкое состояние при температуре ниже 100 0C. 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, влагоустойчивость, 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 [Et<sub>4</sub>N][NO<sub>3</sub>], 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 ([RR'IM]<sup>+</sup>). 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 1,3диалкилимидазолиевый 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 1,3диалкилимидазолиевый катион. Для изучения процессов синтеза указанных ИЖ была разработана совмещенная 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). а 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 подкатегорий 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-филт্রে, 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 разряжения 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-филт্রে, 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 разряжения 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-филтър (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-филт্রে (6) для удаления хлорида калия и направляют в прибор для перегонки, куб (8) вместимостью 1 дм<sup>3</sup> 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-филт্রে 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 отогнанной 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 (б). 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).

а 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 аппарате 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 отмывки, в процессе которой удаляется избыток химического реактива (действующего агента) и происходит отделение продуктов реакции примесей с химическим реактивом. Основой аппаратного оформления стадии химической очистки является обычный реактор смешения, объем которого выбирается по условиям производительности и иным технико-экономическим показателям. Выбор конструкционных 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 12X18Н10Т 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, изготовленный из инертных конструкционных 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 0,5м<sup>3</sup>) 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 концентрирования продукта, необходимого для обогащения фракций, направляемых на точную ректификацию. Основой аппаратного 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 12Х18Н10Т 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 аппаратного оформления стадии точной ректификации является та же установка предварительной ректификации, состоящая из куба и насадочной ректификационной колонны. Применение CALS-технологий для создания аппаратного 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 аппаратного 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