

грузкам и могут применяться для выполнения ремонтных работ в таких областях как строительство, коммунальное хозяйство, камнедобывающая и камнеобрабатывающая промышленность, архитектура и электроника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоселова С.Н., Углова Т.К., Ишматов А.Н. // Сб. докл. II Всерос. науч.-практ. конф. студентов,

аспирантов и молодых ученых «Техника и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности», г. Бийск, 14-15 мая, Бийск: БТИ АлтГТУ. – 2009. – С. 47-50.

2. Новоселова С.Н., Углова Т.К., Татаринцева О.С. // Сб. трудов XII научно-практической конференции «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты, г. Кемерово, 21-22 апреля, Кемерово. – 2009. – С. 67-69.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТРИНИТРОФЛОРОГЛЮЦИНА

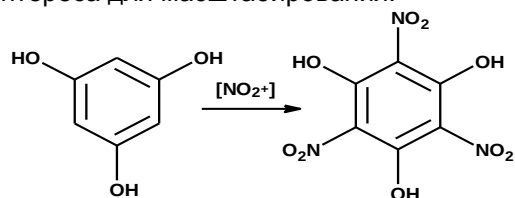
А.С. Дубков, В.Н. Сурмачев, С.В. Сысолятин, А.Н. Ишматов

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния типа нитрующей системы, характеристик исходного флороглюцина и режимов процесса нитрования на качество и выход тринитрофлороглюцина. Установлено, что тринитрофлороглюцин предпочтительно получать в нитрующей системе азотная кислота / серная кислота (80 / 20) с массовым модулем 15.

Ключевые слова: тринитрофлороглюцин, нитрование, перекристаллизация, окисление.

Тринитрофлороглюцин (ТНФГ, 1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензол) является промежуточным продуктом в синтезе мощного термостойкого низкочувствительного ВВ 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТБ). Соли ТНФГ рассматриваются как перспективные иницирующие ВВ.

В литературе описаны способы нитрования флороглюцина, применимые лишь для наработки небольших количеств ТНФГ в лабораторных условиях. В ряде способов [1, 2] используются большие количества серной кислоты. Методы [3, 4] использующие 65 %-ную азотную кислоту также не представляют интереса для масштабирования.



Исследование нитрования дигидрата флороглюцина в азотной кислоте при температуре от минус 10 °С до минус 5 °С и времени выдержки 10 минут показало, что максимальный выход ТНФГ наблюдается при проведении процесса с массовым модулем по азотной кислоте, равным 20, и составляет 65 % (рисунок 1).

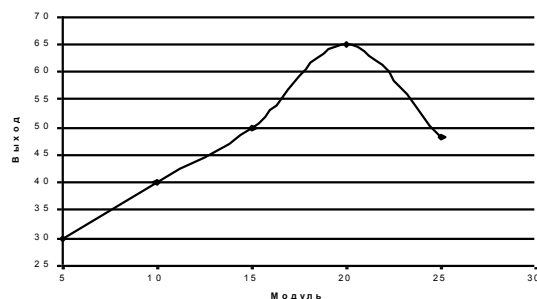


Рисунок 1. Зависимость выхода тринитрофлороглюцина от массового

Столь низкий выход, вероятно, связан с окислительными процессами, активно протекающими в азотной кислоте, а при повышении модуля с растворимостью ТНФГ в разбавленной 25 %-ной азотной кислоте.

С целью увеличения выхода ТНФГ было проведено исследование процесса нитрования в нитрующих системах, характеризующихся более низкой окислительной способностью. Для этого были использованы смеси азотной кислоты с нитратом аммония, мочевиной, а также серно-азотные смеси с различным содержанием серной кислоты.

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТРИНИТРОФЛОРОГЛЮЦИНА

Нитрование дигидрата флороглюцина различными нитрующими системами

Нитрующая система	Массовый модуль	Выход, %
$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ (90 / 10)	15	65
	20	54
$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ (80 / 20)	13	77
	15	82
	20	70
$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ (70 / 30)	15	68
$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ (60 / 40)	15	68
$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ (50 / 50)	15	51
$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ (40 / 60)	15	23
$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ (30 / 70)	15	23
$\text{HNO}_3 / \text{NH}_4\text{NO}_3$ (95 / 5)	20	63
$\text{HNO}_3 / (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (95 / 5)	20	60

Примечание: массовый модуль указан в пересчёте на безводный флороглюцин.

Наилучшие результаты были получены при нитровании в смеси азотная кислота / серная кислота (80 / 20) с массовым модулем 15. Выход ТНФГ составил 82 % ($T_{\text{разл}}=169^\circ\text{C}$), с содержанием основного вещества 99,5 %.

Нитрование безводного флороглюцина проводили в нитрующей системе, содержащей 80 % азотной и 20 % серной кислоты при температуре минус 10°C ...минус 5°C (таблица 2).

Таблица 2

Нитрование безводного флороглюцина

№ опыта	Модуль	Выход, %
1	6	28
2	8	30
3	10	42
4	12	48
5	15	60
6	20	55

Из таблицы 2 видно, что наибольший выход ТНФГ достигается при использовании массового модуля нитрующей смеси 15, что соответствует полученным ранее результатам.

Однако, при исследовании процесса нитрования безводного флороглюцина, было установлено, что выход ТНФГ не превышает 60 % (таблица 2). Отмечено, что в ходе реакции наблюдается значительное выделение окислов азота, что свидетельствует об интенсивном протекании окислительных процессов. Это связано с тем, что мелкие кристаллы флороглюцина окисляются парами азотной кислоты.

В связи с этим был проведён анализ по определению размера частиц безводного

флороглюцина и дигидрата флороглюцина (таблица 3).

Таблица 3

Измерение размера частиц флороглюцина безводного и дигидрата

№	Образец флороглюцина	$D_{\text{ср}}$, мкм	D_{max} , мкм
1	Безводный	12,5	28,1
2	Дигидрат	378,5	612,0
3	Дигидрат, полученный перекристаллизацией безводного	198,7	526,6

Из таблицы 3 видно, что диаметр частиц безводного флороглюцина не превышает 28 мкм и в среднем составляет 12,5 мкм, что в 30 раз меньше размера кристаллов дигидрата флороглюцина. Поэтому для увеличения размера кристаллов флороглюцина было проведено исследование его перекристаллизации из воды.

Таблица 4

Перекристаллизация безводного флороглюцина из воды

№ опыта	1	2	3	4	5
Выход, %	90	95	95	95	95

При проведении экспериментов на 1г флороглюцина бралось 5 мл дистиллированной воды, полное растворение флороглюцина происходит при температуре $85\ldots 90^\circ\text{C}$, загрузка флороглюцина в каждом опыте составляла 20 г.

Маточный раствор во всех опытах не менялся, однако ввиду того, что в каждом опыте расходуется $10\ldots 15\%$ воды (флороглюцин выпадает в виде дигидрата), после каждой перекристаллизации в маточник приливали $10\ldots 15$ мл воды.

В дальнейшем при исследовании процесса нитрования дигидрата флороглюцина, полученного перекристаллизацией безводного, был получен ТНФГ с выходом 82 %, что соответствует полученным ранее результатам при использовании дигидрата флороглюцина.

Реализация данного способа позволяет получать ТНФГ высокого качества с содержанием основного вещества 99,5 % и температурой разложения 169°C .

ВЫВОДЫ

Разработан способ нитрования флороглюцина серно-азотной смесью, позволяющий получать ТНФГ с выходом 82 %.

Установлено, что на выход ТНФГ влияет размер кристаллов флороглюцина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DeFusco A.A., Jr., Nielsen A.T., Atkins R.L. // US Patent 4,434,304 (1984)
2. Straessler N.A. // US Patent 7,737,308 B1 (2010)
3. Bellamy A.J., Golding P., Ward S.J. // GB Patent 2,355,713 (2001)

4. Bellamy A.J., Golding P., Ward S.J. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2002. – Vol.27. – P. 49 – 58.

МЕТОДЫ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А.В. Тимошенко, Е.А. Анохина

Проведен обзор 114 литературных источников по проблеме энергосбережения при ректификации, способам и методам применения теплоинтеграции, дана оценка эффективности предлагаемых технических решений за период 1999-2009гг., выявлены наиболее эффективные подходы к решению проблемы энергосбережения при ректификации многокомпонентных смесей за счет структурной оптимизации и теплоинтеграции.

Ключевые слова: ректификация, теплоинтеграция, комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками, энергосбережение

Процессы разделения многокомпонентных смесей органических веществ являются одними из самых сложных и энергоемких в химической и нефтехимической промышленности. Наиболее часто разделение осуществляется ректификацией, которая характеризуется низким коэффициентом полезного действия и высокими удельными затратами энергии.

Процесс ректификации, как известно, является термодинамически необратимым, что приводит к зависимости затрат энергии и производства энтропии от пути его проведения. Наиболее полно путь процесса отражает его траектория. Отображением траектории ректификации на множество аппаратов разделения является технологическая схема [1], структура которой и предопределяет энергетическую эффективность процесса.

В рамках данной работы нами проведен критический анализ литературных данных с целью выявления наиболее эффективных методов энергосбережения при ректификации.

Нами исследовано 114 литературных источников, в том числе 70 опубликованных в 1999-2010 гг. и в результате было установлено, что одним из направлений энергосбережения при ректификации является ее приближение к гипотетическому термодинамически обратимому процессу.

К сожалению, на практике могут быть реализованы только некоторые особенности гипотетического процесса обратимой ректификации. К таким особенностям, в частности, относится распределенный подвод тепла к

исчерпывающей и отвод тепла от укрепляющей частей колонны. Анализ литературы показал, что в настоящее время этот подход разрабатывается, в основном, теоретически в рамках исследований по повышению термодинамической эффективности разделения, главным образом, бинарных смесей с близкими относительными летучестями [2–5]. Также ряд исследователей рассматривает возможность реализации данного метода энергосбережения в виде колонн с внутренней теплоинтеграцией типа HiDiC. Системы HiDiC были предложены еще в середине 70-х годов прошлого века и с тех пор постоянно привлекают внимание исследователей. Эти системы, комбинируя в себе принцип теплового насоса и неадиабатической ректификации, позволяют максимально снизить затраты энергии на разделение. По оценкам, проведенным в техническом университете Дельфта (Нидерланды), снижение энергопотребления при использовании классического теплового насоса может достигать 50%, а при использовании HiDiC от 60 до 90% [6]. Японским исследователям [7] удалось разработать и реализовать в полупромышленном масштабе ректификационную колонну типа HiDiC для выделения из продуктов пиролиза сырого циклопентана. Достаточно интересны расчеты авторов [8], в которых показана возможность реконструкции существующей пропан-пропиленовой колонны на принципах HiDiC с сохранением ее обечайки.

Тем не менее, до настоящего времени системы HiDiC, в отличие от более традиционных методов теплоинтеграции, не находят применения в промышленной практике из-за сложности конструирования и управления, а также из-за отсутствия четких экспериментальных данных по энергоэффективности,