

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:

профессор, доктор технических наук  
Кулов Николай Николаевич

доктор технических наук  
Вошкин Андрей Алексеевич

Москва – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	4
ГЛАВА ПЕРВАЯ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР . . . . .	10
1.1 Реакционная дистилляция . . . . .	10
1.2 Получение и применение фторорганических соединений . . . . .	21
1.2.1 Метод получения бромдифторуксусной кислоты . . . . .	23
1.3 Подбор катализаторов . . . . .	27
1.4 Применение дополнительных продуктов – эфиров трифторуксусной кислоты . . . . .	29
ГЛАВА ВТОРАЯ. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЭФИРОВ БРОМДИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ . . . . .	31
2.1 Исследование кинетики переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты без катализатора и с использованием гомогенного катализа . . . . .	31
2.2 Исследование кинетики переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты в присутствии гетерогенного катализатора Амберлист 35 . . . . .	43
ГЛАВА ТРЕТЬЯ. ИЗУЧЕНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СПИРТЫ, КИСЛОТЫ И ЭФИРЫ . . . . .	53
3.1 Изучение фазового равновесия в реакционных системах образующихся при переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты . . . . .	53
3.2 Изучение фазового равновесия в системах типа	

2,2,2-трифторэтанол – вода – нефторированный спирт .	76
3.3 Исследование фазового равновесия смеси	
2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – разделяющий агент .	90
3.3.1 Исследование с помощью рэлееской дистилляции .	91
3.3.2 Исследование на эбулиометре Свентославского . .	96
<b>ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ И РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ И ЭКСТРАКТИВНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ЭФИРОВ, СПИРТОВ И КИСЛОТ НА АППАРАТАХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ</b>	107
4.1 Каталитическая дистилляция . . . . .	107
4.2 Экстрактивная дистилляция . . . . .	116
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ . . . . .</b>	122
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ . . . . .</b>	125
<b>СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ . . . . .</b>	155

## ВВЕДЕНИЕ

**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 задачей и представляет значительный практический интерес. В частности, это относится к производствам фторорганических эфиров, спиртов и кислот, активно развивающимся, во многом, благодаря

потребностям медицины [1-8], а также хроматографии [9-11], электронной промышленности и оптики [12], мембранным технологиям, потребности в новых поверхностно активных веществ для водных или органических сред [13] и в препаратах для обработки поверхностей [14]. Особо можно выделить такую большую область применения фторорганических соединений как антифрикционные и смазочные материалы [15-18].

Традиционные способы получения и очистки этих веществ – многостадийные процессы, требующие нескольких технологических аппаратов и агрессивных вспомогательных реагентов [19].

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.

**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 ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) – метиловый эфир трифторуксусной кислоты ( $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ ) – бромдифторуксусная кислота ( $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ ); этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты ( $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) – трифторуксусная кислота ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) – этиловый эфир трифторуксусной кислоты ( $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) – бромдифторуксусная кислота ( $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ ); метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) – 2,2,2-трифторэтанол ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) – вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 2,2,2-трифторэтанол ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) – этанол ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) – вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 2,2,2-трифторэтанол ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) – изопропанол ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ) – вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

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.

**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 2,2,2-трифторэтанол – нефторированный спирт экстрактивной дистилляцией в одну стадию на одном аппарате без



химических превращений и агрессивных вспомогательных реагентов используемых в традиционной технологии.

4. Новые физико-химические данные 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.

**Апробация работы.** 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. Основные результаты работы были представлены на 12 конференциях.

## ГЛАВА ПЕРВАЯ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Реакционная дистилляция

Совмещенные процессы – проведение двух и более технологических операций одновременно в одном аппарате. Преимущество такой интеграции позволяет снижать операционные и капитальные затраты, обходить термодинамические и кинетические ограничения, увеличивать селективность по целевому продукту. Все это позволяет добиваться большей эффективности процессов разделения, глубины конверсии сырья и выхода по продуктам. Одним из самых распространенных видов совмещенных процессов являются хеморектификационные процессы, заключающиеся в одновременном проведении химической реакции и процесса разделения образующейся реакционной смеси в ректификационной колонне.

В работах [20-22] подробно разобраны физико-химические основы процесса, методы и подходы к его разработке, а также особенности управления и контроля. В работе [20] приведен обзор процессов РД реализованных в промышленности к началу XXI века, а в работе [22] составлен каталог существующих процессов РД по типу лежащей в их основе химической реакции.

Пристальный интерес исследователей РД вызвала в начале 80-х годов XX века после коммерческих успехов новых производств метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) [23] и метил ацетата [24], основанных на РД.

Процесс производства МТБЭ является хорошей демонстрацией того, как применение РД позволяет обходить термодинамические ограничения в виде азеотропов. МТБЭ производится из смеси метанола и изобутилена. В традиционной технологии синтез проводят в каталитическом реакторе при избытке метанола. Конверсия в этом случае составляет 90-95%. Реакционную

смесь разделяют дистилляцией, однако процесс осложнен наличием бинарных азеотропов метанол-МТБЭ и изобутилен-метанол.

Внедрение процесса реакционной дистиляции позволяет избежать трудностей, связанных с разделением, а также снимает необходимость вводить избыток метанола. Установка для производства МТБЭ с использованием каталитической дистиляции состоит из адиабатического реактора и колонны каталитической дистиляции. В реактор подаются метанол и изобутилен. Получаемая на выходе из реактора смесь МТБЭ, метанола и изобутелена подается в нижнюю часть каталитической зоны колонны. Так как азеотропы метанол-МТБЭ и изобутилен-метанол имеют температуру кипения ниже, чем чистый МТБЭ, МТБЭ отбирается из колонны в виде кубового продукта. Поднимающиеся вверх по колонне, через каталитическую зону метанол и изобутилен реагируют с образованием МТБЭ. В виде верхнего продукта отбираются летучие примеси  $C_4$ , содержащиеся в исходном изобутилене

Аналогичные схемы используются для организации производства ряда других простых эфиров [25-33]. Принципиальным отличием может являться только полный отказ от реактора и проведение всего процесса в колонне РД.

На примере процесса производства метил-ацетата с использованием РД по мимо возможности обходить ограничения накладываемые азеотропами и химическим равновесием наглядно продемонстрирована возможность кратного уменьшения операционных и капитальных затрат на производство. В традиционной технологии используется, в общей сложности, 11 аппаратов (8 колонн, 2 реактора и один экстрактор). Применение технологии с РД позволяет проводить весь процесс в одной колонне каталитической дистиляции, что позволяет сократить затраты на в 5 раз по сравнению с традиционной технологией [20].

Еще одним показательным процессом, использующим РД, является альдольная конденсация ацетона. Этот процесс был выбран для изучения специально, с целью проверки и демонстрации возможностей РД [34]. Образование диацетонового спирта (ДАС) из ацетона химически равновесный процесс с низким значением конверсии ацетона: 4,3% масс при 54 °С растет с понижением температуры и достигает 23,1 % при 0 °С сопровождается побочной реакцией образования окиси мезитила  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$  (ОМ) и воды [35].

Четырехкомпонентная реакционная система при атмосферном давлении имеет два азеотропа, один гомогенный – вода – диацетоновый спирт (0,9719 ДАС  $T=99,5^\circ\text{C}$ ), другой гетерогенный вода – окись мезитила (0,744 ОМ  $T=91,3^\circ\text{C}$ ) [36]. Таким образом, процесс получения диацетонового спирта осложнен альдольной конденсацией ацетона, имеет кинетические ограничения в виде химического равновесия, термодинамические ограничения в виде азеотропов, а так же сопровождается протеканием побочных реакций. Несмотря на это с помощью РД удалось значительно усовершенствовать технологию производства ДАС и уменьшить потоки рециклов. В работе [37] показана возможность увеличить селективность по целевому ДАС регулируя режим работы колонны каталитической дистилляции. Реализация процесса на пилотной установке [38] демонстрирует возможность РД совершенствовать технологии одновременно по ряду показателей, как то селективность, конверсия и обход термодинамических ограничений на разделение.

Реакции этерификации, переэтерификации и гидролиза остаются самыми популярными объектами для создания реакционно-ректификационных процессов. Значительное количество работ посвящено извлечению кислот из водных растворов [39]: уксусной [40-42], молочной [43-47], янтарной [42, 48], 2,2,2-трифторуксусной [49]. Технологическая схема представляет собой две колонны реакционной дистилляции. В первой

проводят этерификацию кислоты и выделение образовавшегося эфира. Во второй гидролиз или переэтерификация образовавшегося эфира для получения целевого продукта, кислоты или нового эфира. Такая схема позволяет снизить затраты энергии на кипячение водных растворов за счет значительного сокращения рециркулирующих потоков в узлах обращения, что становится возможным благодаря большей относительной летучести в системе эфир-вода по сравнению с системой кислота-вода. Другой большой областью использования РД для организации процессов этерификации и переэтерификации является получение эфиров жирных кислот [50-71], которые вызывают интерес как альтернатива традиционному топливу для двигателей внутреннего сгорания – биодизель. Сырьем для этих технологий служат как жирные кислоты, так и их смеси и растворы различного происхождения, в том числе отработанные масла пищевой промышленности. Стоит выделить использование РД для этерификации в целях разделения оптических изомеров [72-74], что является важным этапом при производстве широкого спектра лекарственных препаратов. А так же широкий ряд прочих РД технологий в основу которых положены реакции этерификации, переэтерификации или гидролиза как-то производство эфиров этилацетата [75-85], n-бутилацетата [86, 87], n-бутилакрилата [88, 89], n-пропилпропионата [90-94], n-этилэнантата [95], фенил-метил-оксолат [74] и т. д.

Другими популярными для РД группами реакций являются ацетализация-гидролиз [96-101], алкилирование [102-107], дегидрирование [108-111]. Интересен цикл работ, посвященный процессу гидратации циклогексена для получения циклогексанола [112-117].

Для разработки процесса реакционной дистилляции требуется сведения о химическом равновесии и кинетике протекающих в колонне реакций. Как правило, химическим превращениям в процессе РД уделяется особое внимание. [118-121]. На первом этапе исследования проводится подбор

катализатора. В большинстве работ исследуется ряд катализаторов, которые по заявленным характеристикам устойчивы к реакционной среде и температурному режиму процесса. Оценивается активность катализатора, селективность и срок службы. Далее, для случая равновесных реакций, определяется константа равновесия, ее зависимость от температуры и тепловой эффект реакции.

Следует отметить, что при организации совмещенных реакционно-ректификационных процессов сведения о тепловом эффекте реакции являются исключительно важными. Во-первых это позволяет точно определить тепловой баланс колонны, учесть, а при необходимости избежать, дополнительного испарения или конденсации вследствие выделения или поглощения тепла в ходе реакции. Во-вторых, реакции, протекающие с выделением тепла, позволяют использовать эту энергию для испарения и, тем самым, уменьшить нагрузку на кипятильник, сократив энергозатраты на процесс. Тепловой эффект реакций в процессе реакционной дистилляции часто становится объектом отдельного изучения [122-125]. Разрабатываются технологические схемы позволяющие эффективно использовать тепловые эффекты реакций, либо минимизировать затраты на компенсацию эндотермических эффектов [126-128].

Следующим этапом в изучении химических реакция для РД является получение данных о кинетике. Определяются зависимости констант скоростей реакции от температуры, концентрации катализатора, соотношения реагентов, присутствия и концентрации посторонних веществ и т. д. При наличии побочных реакций встает задача оптимизации реакционного процесса. В ряде случаев достижение состояния химического равновесия нежелательно ввиду образования значительного количества побочных продуктов обусловленного протеканием побочных параллельных и последовательных реакций. В таких случаях предпочтительным является некоторое неравновесное состояние, поддержание которого в условиях РД

может быть обеспечено за счет регулирования скоростей реакции и массообмена. Подобный случай подробно рассмотрен в литературе на примере реакции образования диацетонового спирта [35].

На основании экспериментальных исследований разрабатывается модель химической реакции способная описывать химическое превращение в условиях процесса РД. Одной из особенностей выбора модели химической реакции для РД является то, что предпочтение, как правило, отдается простым моделям даже когда они не отображают механизм процесса. Во многих работах [119, 120] процесс гетерогенного катализа описывается так называемой псевдогомогенной моделью.

Другой важной для РД группой физико-химических данных является фазовое равновесие жидкость-пар, жидкость-жидкость и жидкость-жидкость-пар. Данные о парожидкостном равновесии позволяют определить необходимую эффективность разделительной части колонн РД и выявить ограничения на разделения, обусловленные азеотропами и близкой летучестью компонентов [129-133]. Такие реакционно-дистилляционные процессы как этерификация, гидролиз эфиров и гидратация подразумевают возможность существования в колонне двух жидких фаз, что приводит к необходимости исследовать равновесие в трехфазных системах жидкость-жидкость-пар [134-138]. В случае если поток дистиллята является двухфазным становится возможным дополнительно разделять конденсированный дистиллят в декантере и подавать в виде флегмы только одну из фаз или соотношение фаз отличное от образующегося в дистилляте [112, 138, 139]. Такая организация узла возврата флегмы требует изучения равновесия жидкость-жидкость.

Изучение парожидкостного равновесия систем образующихся в процессе реакционной дистилляции осложнено наличием реакционных бинарных и многокомпонентных систем. В ходе экспериментов по

определению ПЖР в таких системах могут протекать химические реакции. Образующиеся продукты влияют на ПЖР исходных систем, что снижает точность полученных данных и требует дополнительной обработки полученных данных. Существует несколько способов определения ПЖР реакционных систем:

- Организация прямого эксперимента таким образом, чтобы не допустить образования продуктов в количествах способных заметно повлиять на ПЖР исходной системы. Этого можно добиться снижением температуры процесса и сокращением времени эксперимента. Снижением температуры возможно на порядки замедлить скорость реакции, однако, поскольку ПЖР в значительной мере зависит от температуры, а для процессов дистилляции необходимо получить ПЖР в конкретном температурном диапазоне, определяемом рабочими параметрами процесса, для процессов РД этот подход малоперспективен. Сокращение времени эксперимента требует разработки специального оборудования и методик позволяющих добиваться быстрого уравнивания фаз. Авторы работы [140] разработали установку позволяющую измерять ПЖР реакционных систем за 30 с, что позволяет добиться определения ПЖР для систем с временем полуреакции более 10 мин без снижения точности. Апробация установки на ряде систем спирт – кислота дала хорошие результаты. Однако потребность в сложном дорогостоящем оборудовании ограничивает использование такого подхода.

- Исследование ПЖР в присутствии реагентов и регрессия данных и расчет на их основе ПЖР реакционных систем. Это широко используемый в настоящее время подход. Развитие теории фазового равновесия, разработка моделей ПЖР способных описывать системы различной физико-химической природы в широком диапазоне рабочих параметров и рост вычислительной мощности ЭВМ делают этот подход все более надежным. С одной стороны,



он дает достаточно точное описание ПЖР реакционной системы, с другой, не требующий специального оборудования.

- При наличии большого объема физико-химических данных о компонентах реакционной системы можно провести с помощью моделей UNIFAC, SRK и др. расчетный эксперимент. На настоящий момент накоплен большой объем материала, посвященного применению этих уравнений для расчета ПЖР. Показано, что для многих систем результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом. Хотя точность описания варьируется в зависимости от природы компонентов и объема физико-химических данных о системе и ее компонентах, во многих случаях такой подход показал себя как достаточно надежный [141].

На основании данных о химическом и фазовом равновесии и химической кинетике проводят анализ структуры диаграмм реакционной дистилляции [142-145]. На этом этапе определяются предельно достижимые составы продуктовых фракций и разрабатывается общая технологическая схема процесса. Рассматривается эволюция диаграммы открытого равновесного испарения [146], ее чувствительность к изменению скорости реакции и рабочему давлению (или температуре). В случае наличия в системе термодинамических ограничений на разделение исследуется возможность перехода траектории процесса открытого испарения через разделяющие многообразия между областями дистилляции [129, 130, 147], а также возможность реализации принципа перераспределения полей концентраций (ПППК) за счет химической реакции в колоннах реакционной дистилляции. Следует отметить, что в последнем случае – использование химической реакции для реализации ПППК – целью процесса может быть не получение продукта реакции, а разделения исходной азеотропной смесей. Химическая реакция в таком случае является вспомогательным процессом для интенсификации разделения. Примеры подобных процессов рассмотрены в обзоре [148].

Следующим этапом разработки процесса РД является изучение динамики процесса. Определяется соотношение скоростей разделения и химических реакций (число Дамкёлера  $Da$ ), что позволяет выявить лимитирующую стадию реакционной дистилляции.  $Da$  можно представить как отношение мольного потока компонента из фазы в фазу к скорости образования или расходования этого компонента по химической реакции [149, 150]. Тогда при  $Da > 1$  лимитирующей стадией процесса будет являться химическая реакция, а при  $Da < 1$  – массообмен. Можно выделить три режима РД процесса в зависимости от величины  $Da$ . Для быстрых реакций ( $Da \ll 1$ ) в реакционной зоне аппарата система всегда находится в химическом равновесии. В таком случае из модели процесса можно исключить кинетическую составляющую процесса химического превращения. В обратном случае ( $Da \gg 1$ ), если массообмен в колонне протекает много быстрее химической реакции, принимается, что в любом сечении колонны жидкая и паровая фазы находятся в равновесии [151-153]. Тогда из модели процесса можно исключить кинетическую составляющую массообмена. Для таких режимов значительно упрощаются организация и контроль процесса. В случае когда скорости массообмена и химической реакции близки необходимо учитывать кинетическую составляющую обоих процессов.

На основании всего массива имеющихся данных создается математическое описание процесса. На сегодняшний день разработан широкий спектр моделей РД. Как самого общего вида для многокомпонентных систем с множеством химических реакций [154-156], так и для определенных процессов и режимов работы [151-153, 157, 158].

Важным этапом при создании процессов РД является выбор аппаратного оформления. Основной особенностью РД является наличие в аппарате реакционной зоны. Для некаталитических реакций химическое превращение протекает по всей высоте аппарата, а способы влияния на ее скорость и глубину ограничены. Однако процессов РД, основанных на таких

реакциях, крайне мало. В большинстве случаев реакция в РД протекает в присутствии катализатора. Как и все каталитические процессы их можно разделить на гомогенные и гетерогенные. Вид катализа существенно влияет на аппаратное оформление процесса. При периодическом режиме работы гомогенный катализатор может помещаться в куб колонны [159]. Этот способ введения катализатора прост, и может быть реализован на обычной периодической ректификационной колонне. Однако, такое расположение реакционной зоны, как правило, не является оптимальным. Другим способом введения гомогенного катализатора может быть его подача в насадочную часть колонны [160], что потребует оснащения установки узлом подачи. Это позволит проводить реакцию в насадочном слое колонны. Регулируя точку подачи на основании данных о концентрационном профиле колонны становится возможно менять положение реакционной зоны и, при необходимости, создать в аппарате нереакционную разделительную секцию выше точки введения катализатора в колонну. В случае непрерывных процессов катализатор может подаваться в виде отдельного потока [24] или вместе с потоком одного из реагентов [160]. Одной из основных проблем, возникающих при использовании гомогенного катализатора является необходимость его выделения из продуктовых фракций. Снять эту проблему можно используя твердофазные катализаторы. Они также позволяют локализовать реакционную зону в колонне и свободно регулировать ее высоту и положение относительно нереакционных разделительных секций.

Как показывают исследования, расположение реакционной зоны в аппарате имеет критически важное значение и является одним из главных параметров оптимизации [158, 161]. В ряде случаев целесообразно использовать несколько реакционных зон разделенных нереакционными дистилляционными секциями [33, 162]. Поскольку каталитическая зона располагается в ректификационной колонне, как правило, между дистилляционными секциями, значение приобретают ее гидродинамические

характеристики [163]. Катализаторы в виде гранул, как правило имеют малое значение свободного объема и дают большое гидравлическое сопротивление. Для их эффективного использования в колоннах РД необходимы специальные конструкционные решения, позволяющие снизить гидравлическое сопротивление каталитической зоны и, одновременно, обеспечивающие контакт флегмы с катализатором [164, 165]. Другим решением может быть использование специальных, разработанных для процессов РД, каталитических насадок [166, 167]. В таком случае гидравлические характеристики реакционных зон идентичны нереакционным.

Как и другие основанные на дистилляции процессы, РД может осуществляться как в непрерывном, так и в периодическом режиме. Какой из режимов является более предпочтительным, зависит от многих факторов и решается в каждом конкретном случае отдельно. Одним из ключевых факторов здесь является производительность. Периодическая РД активно используется в малотоннажных производствах при переработке отходов и технологических остатков [168, 169]. Внедрение новых РД процессов как правило начинается с реализации технологии в периодическом режиме [170]. Помимо непосредственного использования в промышленности, периодическая РД играет значительную роль в технологических исследованиях при разработке непрерывных схем РД [171, 172]. Развиваются методы управления процессом периодической РД [173-175], совершенствуются технологические режимы [176, 177], разрабатываются новые модели [178, 179].

На сегодняшний день реакционная дистилляция является хорошо зарекомендовавшим себя в промышленности методом получения и очистки химических веществ, позволяющим значительно снижать затраты на производство и уменьшать воздействие на окружающую среду. С момента первой промышленной реализации сфера использования РД непрерывно

увеличивается, и хотя на сегодняшний день подавляющая часть основанных на ректификационной дистилляции технологий сосредоточена в областях нефтепереработки и основного органического синтеза их сфера применения постепенно расширяется, распространяясь на все новые области химической промышленности. Принцип РД успешно адаптируется под новые аппаратные решения [66, 180-183] и легко комбинируется с другими технологическими приемами интенсификации процессов химической технологии [81, 184].

Настоящая работа является одной из первых попыток использования реакционной дистилляции в технологиях получения и очистки фторорганических соединений.

## 1.2 Получение и применение фторорганических соединений

Фторорганические соединения находят все новые области применения в промышленности, медицине, научных исследованиях. Интерес к ним вызван уникальными свойствами фторорганических соединений [185]. Помимо таких, традиционных для фторорганических соединений, областей применения как пластики, поверхностно активные вещества, растворители, антифризы, инертные рабочие жидкости [186], которые продолжают развиваться [187] значительно возросло потребление биологически активных фторорганических соединений [4, 185, 188]. Как отмечается в [189] около четверти присутствующих на рынке агрохимикатов и фармацевтических препаратов содержат хотя бы один атом фтора, 20% из которых появились в течение последних десяти лет.

Однако селективное введение в молекулу атома фтора или фторсодержащего заместителя является сложной синтетической задачей, которая в каждом конкретном случае решается по-своему. Существующие

методы фторирования и фторалкилирования не всегда позволяют ввести фторсодержащую группу в нужное положение молекулы. В подобных случаях прибегают к «сборке» крупных молекул из низкомолекулярных субстратов [4].

Фторорганические соединения редко встречаются в природе и в большинстве своем являются продуктами синтеза. Современные промышленные методы получения глубоко фторированных соединений основаны на процессе электрохимического фторирования [16, 17] (так называемая реакция Саймонса), разработанного Дж. Саймонсом в середине XX века. Органическое соединение растворяют в безводном HF с добавкой электролита и проводят электролиз смеси. Процесс электрохимического фторирования приводит обычно к полному замещению атомов водорода на фтор, присоединению фтора по кратным связям, а также к замещению на фтор атомов других галогенов. Реакция электрохимического фторирования сопровождается частичной деструкцией молекулы исходного органического соединения, поэтому выход конечных продуктов достаточно низкий 30-70%. Однако, для синтеза перфторированных соединений важно то, что, в отличие от других методов фторирования, конечный продукт получается фактически в одну стадию и, как правило, легко отделяется от электролита. В то же время разделение самих продуктов реакции порой является сложной задачей. Большинство производимых в мире фторорганических соединений получают с применением электрохимического фторирования (ЭХФ) либо непосредственно, либо синтезируют из полученных посредством ЭХФ продуктов. Несмотря на то, что метод электрохимического фторирования известен давно он остается основным промышленным методом получения фторорганических соединений и не претерпел принципиальных изменений [190].

Основной сложностью при получении фторорганических соединений остается их выделение из продуктовой смеси ЭХФ содержащей большое

количество примесей. Были предприняты попытки проводить процесс в более мягких условиях с целью сократить потери вещества в результате деструкции углеродной цепи [191]. Однако в таком случае продукты фторирования содержат значительное количество частично фторированных соединений [192], которые являются крайне токсичными, а их содержание в товарных продуктах жестко регламентируется. Отчасти проблему помогает решить проведение процесса фторирования в две стадии: сначала «мягкое» фторирование, позволяющее сохранить углеродный скелет, а на второй стадии обработка молекулярным фтором, чтобы избавиться от оставшихся частично фторированных молекул [193; 194]. Однако, даже такой подход не всегда позволяет получить достаточно чистые вещества, особенно когда речь идет о производстве медицинских препаратов или их прекурсоров.

Ввиду этого предпочтение отдается фторированию небольших молекул, которые могут дать ограниченное количество примесей в процессе ЭХФ. Такой подход значительно облегчает последующий процесс очистки. Полученные таким образом соединения выступают сырьем для синтеза более сложных высокомолекулярных фторорганических молекул.

### **1.2.1 Метод получения бромдифторуксусной кислоты**

Одной из наиболее востребованных групп низкомолекулярных фторорганических субстратов являются фторалкилирующие агенты [195-197]. Основной объект настоящей работы – бромдифторуксусная кислота активно применяется как дифторметиллирующий агент [198] или используется в их производстве [199, 200], а также в производстве полимеров [201] и ненасыщенных бромдифторацетатов [202].

Основные методы получения бромдифторуксусной кислоты и ее эфиров заключаются в окислении галагенуглеводородов [2, 203-205]. Ввиду агрессивности продуктовой смеси и высокой температуры кипения бромдифторуксусной кислоты (145°C) ее выделения напрямую не проводят. Продуктовую смесь подвергают этерификации, как правило этанолом, а затем отделяют эфир бромдифторуксусной кислоты дистилляцией. Получение бромдифторуксусной кислоты из ее эфиров, как правило, проводят химическим методом [19]. Посредством щелочного гидролиза кислоту переводят в соль и отгоняют образовавшийся спирт. Полученную соль сушат, а затем обрабатывают серной кислотой. Бромдифторуксусную кислоту выгоняют под вакуумом из раствора. По этой технологии выход  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  составляет 59% в расчете на эфир бромдифторуксусной кислоты, чистота полученной кислоты не менее 97% масс.

Такой метод требует использования как минимум трех аппаратов (химического реактора, и две дистилляционные установки), вспомогательных реагентов и включает в себя 4 последовательные стадии. Выход в 59% указывает на значительные потери вещества и как следствие образование большого количества отходов. Принимая во внимание высокую стоимость сырья, можно заключить, что совершенствование метода получения бромдифторуксусной кислоты из ее эфиров является актуальной задачей.

Наиболее распространенными методами получения кислот из сложных эфиров, помимо приведенного выше метода, являются: гидролиз эфира водой с образованием кислоты и спирта или переэтерификация эфира кислотой с образованием целевой кислоты и нового сложного эфира.



Однако большинство реакций подобного типа являются равновесными и, как следствие, в результате будет образовываться четырехкомпонентная смесь



содержание целевой кислоты в которой будет определяться константой равновесия реакции. Выделение целевого продукта из полученной смеси может оказаться достаточно сложной задачей, многостадийной и энергоемкой. В то же время такие реакции могут служить основой для организации совмещенного хеморектификационного процесса [20].

При организации хеморектификационного процесса большое значение играет порядок кипения компонентов. Наиболее предпочтительным вариантом является такой, при котором температуры кипения реагентов лежат между температурами кипения продуктов реакции. В таком случае возможно получать в одной колонне оба продукта: легкокипящий в виде дистиллята, тяжелокипящий в виде кубового продукта. Организовывать процесс хеморектификации можно и при менее благоприятном распределении кипучести. В литературе рассмотрены примеры организации хеморектификационных процессов и для самых неблагоприятных вариантов распределения кипучести [206], когда среднекипящими компонентами являются целевые продукты. Однако такие процессы требуют сложного контроля и дополнительного аппаратного оформления.

Рассмотрим реакцию (1.1) для случая получения бромдифторуксусной кислоты из ее эфиров. Температура кипения  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  составляет  $140^\circ\text{C}$ , воды  $100^\circ\text{C}$ . Тогда для осуществления предложенного процесса необходимо чтобы температура кипения исходного эфира лежала между температурой кипения  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  и соответствующего эфиру спирта. В промышленных объемах производят только этиловый и метиловый эфиры бромдифторуксусной кислоты. Их температуры кипения  $116$  и  $102^\circ\text{C}$  соответственно. Температуры кипения этилового и метилового спиртов  $78,4$  и  $64,7$  соответственно. В обоих случаях порядок кипучести компонентов является наиболее благоприятным. Спирты являются легкокипящими компонентами и могут отбираться в виде дистиллята, а целевой продукт – бромдифторуксусная кислота оказывается тяжелокипящим компонентом и

может отбираться как кубовый продукт. Недостатками использования воды, как этерификационного агента является появление второй жидкой фазы вследствие ограниченной взаимной растворимости эфира и воды и наличие азеотропа вода – спирт в случае использования в качестве сырья этилового эфира бромдифторуксусной кислоты.

Для реакции (1.2) температуры кипения исходного эфира и используемой для переэтерификации кислоты должны лежать между температурой кипения  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  и образующегося по реакции эфира. Из ряда одноосновных карбоновых кислот приемлемыми температурами кипения обладают только муравьиная и уксусная кислоты. Однако предварительные эксперименты показали, что муравьиная и уксусная кислоты при высоких концентрациях бромдифторуксусной кислоты в условиях процесса частично разлагаются с образованием воды. В связи с этим нами были рассмотрены более устойчивые к реакционной среде фторированные аналоги низкомолекулярных органических кислот. Наиболее подходящим реагентом из рассматриваемого ряда представляется трифторуксусная кислота ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) как наиболее доступная и дешевая. Температура кипения трифторуксусной кислоты  $72,4^\circ\text{C}$ , а ее этилового и метилового эфиров  $61,0$  и  $43,5^\circ\text{C}$  соответственно, что отвечает требованиям по порядку кипучести для рассматриваемых систем. Основные свойства компонентов реакционной смеси переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой представлены в таблице 1.1.

Обзор практики реакционно-ректификационных процессов показывает, что перевод эфира в кислоту может осуществляться как путем гидролиза водой [208, 209], так и переэтерификацией кислотой [210; 211]. Выбор осуществляется в каждом конкретном случае на основании свойств систем.

Таблица 1.1 Основные свойства компонентов реакционных смесей

Вещества	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> при 20°C		$T_{\text{кип}}$ , °C		M, г/моль
	лит. [207]	эксп.	лит. [207]	эксп.	
BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	1,7125	-	96	102,0	188,96
CF <sub>3</sub> COOH	1,485	-	72-73	71,5	114,02
BrCF <sub>2</sub> COOH	2,2*	2,42	139-140	145,0	174,93
CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	1,283	-	43,5	43,5	128,05
BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,583	-	112**	116,0	202,98
CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,192	-	62	61,0	146,08

\* Расчетное значение; \*\* значение при 700 мм рт. ст.

Для рассматриваемых в настоящей работе систем имеющиеся в литературе данные ограничиваются сведениями о парожидкостном равновесии бинарных систем CF<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – CF<sub>3</sub>COOH и CF<sub>3</sub>COOH – вода [212]. Ввиду небольшого объема данных о системах выбор был сделан в пользу более простой с физико-химической точки зрения системы (1.2) без расслаивания жидкой фазы.

### 1.3 Подбор катализаторов

Принимая во внимание низкое рН реакционной среды (рН<0) и высокую рабочую температуру процесса, которая в кубе колонны достигает 145 °C применение твердофазных катализаторов оказывается затруднительным. По этой причине в качестве основного катализатора использовали серную кислоту. Однако изучение представленных на рынке твердофазных катализаторов позволило выявить ряд ионообменных смол, которые по заявленным характеристикам удовлетворяют условиям рассматриваемого процесса. В качестве потенциального твердофазного

катализатора был выбран Amberlyst 35. Характеристики Amberlyst 35 представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Основные характеристики сильнокислого твердофазного катализатора Amberlyst 35

Физическая форма	Непрозрачные гранулы
Ионная форма	H <sup>+</sup>
Концентрация кислотных групп	≥5,2 г-экв/кг
Средний размер частиц	700-950 мкм
Содержание мелких частиц	< 0,425 мм : 1,0% макс.
Содержание крупных частиц	> 1,180 мм : 9,0% макс
Максимальная рабочая температура	150 °С

Как видно из таблицы 1.2 катализатор представляет собой гранулы диаметром меньше 1 мм. Реакционная секция из таких гранул в ректификационной колонне будет создавать большое гидравлическое сопротивление, а ввиду маленького размера гранул такая секция не будет удерживаться на большинстве нерегулярных насадочных устройств. Регулярные насадки изготавливаются, как правило, из металлической сетки или листов гофрированного металла и непригодны для эксплуатации при рН рабочей среды. В лабораторной практике при использовании катализаторов в виде мелких гранул в реакционной дистилляции их упаковывают в мелкоячеичную металлическую сетку или стеклопластик, и помещают получившиеся пакеты между насадочными секциями [37, 111]. Для реализации такого подхода в рассматриваемом процессе необходимо подобрать устойчивый к условиям процесса упаковочный материал.

В качестве насадочного устройства, на основании данных и рекомендаций представленных в работах [213, 214] выбрана стеклянная спираль Фенске 2,5×2,5×0,2.

#### 1.4 Применение дополнительных продуктов – эфиров трифторуксусной кислоты

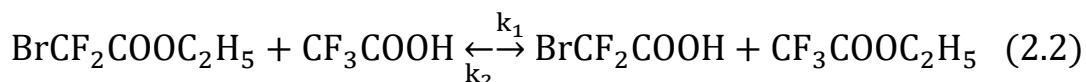
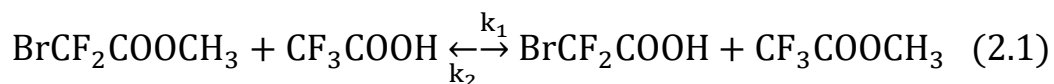
Предложенный метод, в отличие от традиционного подразумевает получение не только целевого продукта – бромдифторуксусной кислоты, но и дополнительного продукта – эфира трифторуксусной кислоты. Эти вещества являются основным сырьем для производства 2,2,2-трифторэтанола. Эфир восстанавливают гидроборатом натрия или алюмогидридами [19]. На стадии предварительной очистки реакционную смесь промывают водой для удаления неорганических примесей, в результате чего образуется смесь, состоящая из целевого 2,2,2-трифторэтанола, нефторированного спирта и воды. Технологические аспекты разделения таких смесей в научной литературе практически не освещены. В промышленности выделение фторированных спиртов из подобных смесей осуществляют химическим методом. Смесь обрабатывают сухой щелочью, в результате чего фторированный спирт преимущественно переходит в алкоголь. Далее нефторированный спирт и вода удаляются дистилляцией. Оставшийся в кубе алкоголь обрабатывают серной кислотой переводя обратно в спирт и выгоняют целевой фторированный спирт. Такой метод разделения является многостадийным процессом, требующим использования агрессивных вспомогательных реагентов. В рамках настоящей работы предпринята попытка интенсифицировать процесс выделения 2,2,2-трифторэтанола из реакционных смесей типа 2,2,2-трифторэтанол – нефторированный спирт – вода. 2,2,2-трифторэтанол, являются весьма востребованными веществом применяемым в медицинских исследованиях [215-217], при производстве медицинских препаратов [218, 219], а также находят свое применение в качестве растворителей с особыми свойствами [220-222]. В настоящее время, 2,2,2-трифторэтанол является одним из широко применяемых низкомолекулярных субстратов, используемых для

селективного введения фторсодержащей группы в нужное положение молекулы [216]. Исходя из данных о фазовом равновесии подобных систем [223, 224] они осложнены наличием азеотропов и выделение фторированного спирта требует использования специальных методов разделения. Наиболее подходящим в данном случае представляется метод экстрактивной дистилляции. Этот метод подразумевает использование вспомогательного вещества – экстрактивного агента для изменения относительной летучести компонентов разделяемой смеси [225].

Таким образом, из приведенного обзора видно, что фторорганические эфиры, спирты и кислоты в целом и бромдифторуксусная кислота эфиры трифторуксусной кислоты и 2,2,2-трифторэтанол в частности являются востребованными продуктами. Однако современные промышленные методы получения и очистки относительно слабо внедрены в область технологии фторорганических соединений, что во многом обуславливает их высокую стоимость. Такое положение сложилось в силу недостатка физико-химических данных о многих практически значимых фторорганических соединениях и их системах встречающихся в промышленности. Получение таких данных и разработка с их помощью новых энерго- и ресурсоэффективных технологий с использованием таких современных подходов как реакционная и экстрактивная дистилляция представляется весьма перспективным, чему и посвящена настоящая работа.

## ГЛАВА ВТОРАЯ. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЭФИРОВ БРОМДИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Изучение химического равновесия и кинетики реакций:



### 2.1 Исследование кинетики переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты без катализатора и с использованием гомогенного катализа

Для проведения экспериментов использовали эфиры бромдифторуксусной кислоты и трифторуксусную кислоту чистотой не менее 0,99 мол.д. и серную кислоту чистотой не менее 0,985 масс. д. Анализ проб проводили с помощью ЯМР на спектрометре Bruker AVANCE-300 по спектрам  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$ . В качестве растворителя использовали дейтерированный ацетон.

**Описание установок.** Исследования проводили на двух установках представленных на рис. 1: установка 1а для проведения экспериментов при температуре кипения смеси и установка 1б для проведения экспериментов при заданной постоянной температуре.

**Методика проведения эксперимента при температуре кипения смеси.** В колбу (рис. 1а) помещалась смесь исходных веществ. С помощью электрообогрева смесь доводили до кипения. Затем к системе через горловину добавляли серную кислоту в качестве катализатора. Через выбранные промежутки времени из колбы с помощью шприца отбирали

пробы объемом 1мл. Опыт считался оконченным, когда состав отбираемых проб переставал изменяться со временем.

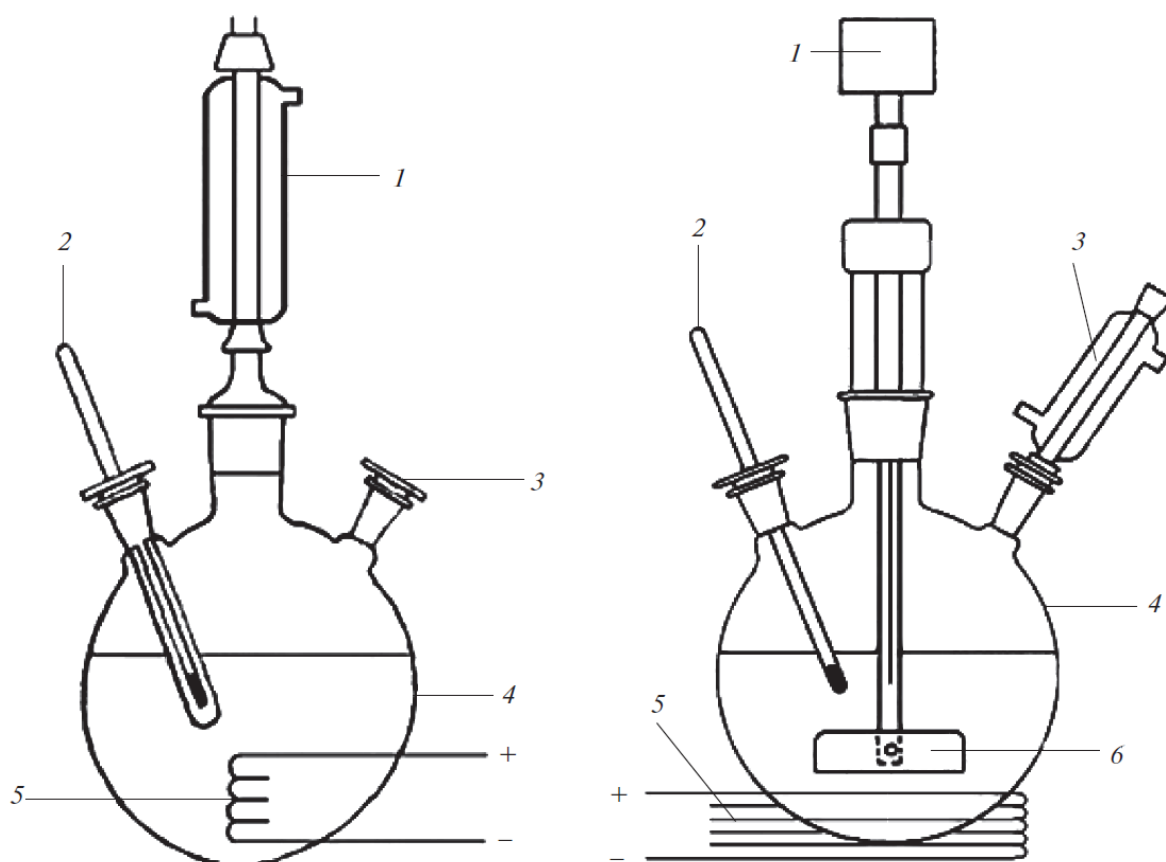


Рисунок 2.1. Схема установок: а - установка для проведения опытов при температуре кипения, в которой перемешивание осуществляется за счет барботирования пара - 1 – обратный холодильник; 2 – термопара; 3 – точка отбора проб; 4 – круглодонная колба; 5 – электрообогреватель; б - установка для проведения опытов при заданной постоянной температуре, перемешивание смеси осуществляется лопастью мешалкой - 1 – электродвигатель; 2 – термопара; 3 – обратный холодильник; 4 – круглодонная колба; 5 – электрообогреватель; 6 – мешалка.

**Методика проведения эксперимента при задаваемой постоянной температуре.** В колбу (рис. 1б) помещалась исходная смесь веществ. С помощью термостата в системе устанавливалась заданная температура. После чего к исходной смеси реагентов добавляли серную кислоту в качестве катализатора. Этот момент считался началом опыта. Через выбранные



промежутки времени из колбы, через обратный холодильник, отбирали пробы объемом 1мл. После отбора проб, необходимых для определения константы скорости реакции, увеличивали промежутки времени между отборами проб и продолжали эксперимент до достижения химического равновесия. Это позволило получить дополнительные экспериментальные данные по константам химического равновесия.

Было показано, что константа равновесия обеих реакций составляет  $K = \frac{k_1}{k_2} = 1,1$  и практически не зависит от температуры процесса концентрации катализатора и соотношения реагентов, что характерно для реакций такого типа [119]. Зависимость скорости реакции (2.1) изучена в диапазоне температур от 50 до 80 °С и диапазоне концентраций катализатора от 0 до 1,22% масс. Массы загрузок и температуры процесса представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Массы загрузок и условия проведения экспериментов по переэтерификации метилового эфира бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой.

№ эксперимента	масса загрузки, г			Т, °С
	Метилловый эфир бромдифторуксусной кислоты	Трифторуксусная кислота	Катализатор серная кислота	
1	380	230	3,2	50
2	380	230	3,2	60
3	380	230	3,2	70
4	380	230	3,2	80
5	380	230	5,44	60
6	380	230	7,81	60
7	115	70	0	кип.
8	380	230	3,03	кип.
9	1670	850	18,4	кип.
10	1040	680	17,3	кип.

Результаты экспериментов для системы (2.1) при постоянной температуре представлены в таблицах 2.2-2.7.

Таблица 2.2 – Состав реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента №1 при 50°C и концентрации катализатора 0,5% масс.

t, мин		0	30	60	90	120	150	180	210
X, МОЛ. Д.	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,4957	0,4712	0,4677	0,4576	0,4578	0,4497	0,4490	0,4431
	CF <sub>3</sub> COOH	0,5043	0,4757	0,4766	0,4836	0,4668	0,4737	0,4671	0,4600
	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,0000	0,0265	0,0290	0,0316	0,0404	0,0389	0,0431	0,0496
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,0000	0,0265	0,0267	0,0271	0,0350	0,0378	0,0408	0,0474

Таблица 2.3 – Состав реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента №2 при 60°C и концентрации катализатора 0,5% масс.

t, мин		0	30	60	90	120	150	180	210
X, МОЛ. Д.	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,4856	0,4434	0,4350	0,4542	0,4517	0,4269	0,4027	0,4031
	CF <sub>3</sub> COOH	0,5144	0,4942	0,4856	0,4414	0,4479	0,4462	0,4206	0,4031
	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,0000	0,0346	0,0414	0,0405	0,0425	0,0577	0,0895	0,1013
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,0000	0,0277	0,0380	0,0640	0,0579	0,0692	0,0872	0,0925

Таблица 2.4 – Состав реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента № 3 при 70°C и концентрации катализатора 0,5% масс.

t, мин		0	30	60	90	120	150	180	210
X, МОЛ. Д.	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,5000	0,4752	0,4684	0,4483	0,4249	0,4161	0,4142	0,3837
	CF <sub>3</sub> COOH	0,5000	0,4641	0,4308	0,4368	0,4249	0,4265	0,3912	0,4057
	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,0000	0,0312	0,0474	0,0575	0,0730	0,0704	0,0879	0,1014
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,0000	0,0295	0,0534	0,0575	0,0773	0,0870	0,1067	0,1092

Таблица 2.5 – Состав реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента № 4 при 80°C и концентрации катализатора 0,5% масс.

t, мин		0	30	60	90	120	150	180	210
X, МОЛ. Д.	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,5085	0,4333	0,4156	0,3933	0,3787	0,3621	0,3487	0,3400
	CF <sub>3</sub> COOH	0,4915	0,4400	0,4246	0,4022	0,3854	0,3699	0,3509	0,3444
	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,0000	0,0667	0,0827	0,1044	0,1196	0,1351	0,1491	0,1556
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,0000	0,0600	0,0771	0,1000	0,1163	0,1329	0,1513	0,1600

Таблица 2.6 – Состав реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента № 5 при 60°C и концентрации катализатора 0,85% масс.

t, мин		0	30	60	90	120	150	180	210
X, МОЛ. Д.	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,5000	0,4472	0,4247	0,4128	0,3982	0,3851	0,3812	0,3642
	CF <sub>3</sub> COOH	0,5000	0,4862	0,4612	0,4450	0,4302	0,4189	0,3934	0,3797
	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,0000	0,0321	0,0594	0,0734	0,0824	0,0946	0,1127	0,1236
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,0000	0,0344	0,0548	0,0688	0,0892	0,1014	0,1127	0,1325

Таблица 2.7 – Состав реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента № 6 при 60°C и концентрации катализатора 1,22% масс.

t, мин		0	30	60	90	120	150	180	210
X, МОЛ. Д.	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,5688	0,5015	0,4620	0,4327	0,4104	0,3927	0,3916	0,3821
	CF <sub>3</sub> COOH	0,4312	0,3887	0,3509	0,3212	0,2929	0,2733	0,2731	0,2507
	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,0000	0,0544	0,0936	0,1192	0,1464	0,1636	0,1667	0,2030
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,0000	0,0554	0,0936	0,1269	0,1503	0,1704	0,1687	0,1642

Результаты экспериментов для системы (2.1) при температуре кипения смеси представлены в таблицах 2.8-2.11.

Таблица 2.8 – Состав реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента №7 при температуре кипения смеси без катализатора.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,5020	0,4980	0,0000	0,0000
30	0,4855	0,4686	0,0230	0,0230
60	0,4799	0,4630	0,0286	0,0286
90	0,4793	0,4624	0,0291	0,0291
120	0,4777	0,4608	0,0307	0,0307
180	0,4731	0,4562	0,0354	0,0354
240	0,4691	0,4522	0,0394	0,0394
300	0,4645	0,4476	0,0439	0,0439
360	0,4578	0,4409	0,0506	0,0506
420	0,4325	0,4156	0,0760	0,0760
1350	0,4257	0,4088	0,0827	0,0827

Таблица 2.9 – Состав реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента №8 при температуре кипения смеси и концентрации катализатора 0,5% масс.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,3734	0,3750	0,1258	0,1258
30	0,3059	0,3074	0,1934	0,1934
60	0,2904	0,2919	0,2089	0,2089
90	0,2618	0,2634	0,2374	0,2374
120	0,2878	0,2894	0,2114	0,2114
180	0,2862	0,2877	0,2131	0,2131
240	0,2853	0,2869	0,2139	0,2139
300	0,2832	0,2847	0,2161	0,2160
360	0,2586	0,2601	0,2406	0,2406
1370	0,2433	0,2448	0,2560	0,2560

Таблица 2.10 – Состав реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента №9 при температуре кипения смеси и концентрации катализатора 0,73% масс.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,5974	0,4026	0,0000	0,0000
60	0,3341	0,2641	0,1977	0,2041
120	0,3414	0,2678	0,1932	0,1976
180	0,3293	0,2430	0,2109	0,2168
300	0,2817	0,2025	0,2684	0,2474
390	0,2811	0,2030	0,2705	0,2454
580	0,2788	0,2037	0,2717	0,2458
725	0,2836	0,2026	0,2740	0,2397
845	0,2830	0,2036	0,2704	0,2431
965	0,2779	0,2044	0,2783	0,2394

Таблица 2.11 – Состав реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента №10 при температуре кипения смеси и концентрации катализатора 1% масс.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,4794	0,5195	0,0006	0,0006
30	0,4498	0,4899	0,0301	0,0301
60	0,2637	0,3038	0,2163	0,2163
90	0,2582	0,2984	0,2217	0,2217
120	0,2482	0,2883	0,2318	0,2318

180	0,2488	0,2889	0,2312	0,2312
240	0,2313	0,2715	0,2486	0,2486
390	0,2303	0,2704	0,2497	0,2497
1390	0,2245	0,2646	0,2555	0,2555

Зависимость скорости реакции (2.2) изучена в диапазоне температур от 50 до 80 °С и концентрации катализатора 0,5% масс., а также при различном исходном соотношении реагентов без катализатора. Массы загрузок и температуры проведения экспериментов представлены в табл. 2.12.

Таблица 2.12 – Массы загрузок и условия проведения экспериментов по переэтерификации этилового эфира бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой.

№ эксперимента	масса загрузки, г			Т, °С
	Этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты	Трифторуксусная кислота	Катализатор серная кислота	
1	400	230	3,2	50
2	400	230	3,2	60
3	400	230	3,2	70
4	400	230	3,2	80
5	49,48	28,04	0	50
6	51,92	27,89	0	50
7	49,92	27,19	0	50
8	69,12	9,8	0	50
9	49,92	28,61	0	50
10	23,62	52,48	0	50

Результаты экспериментов с катализатором представлены в табл. 2.13-2.16.

Таблица 2.13 – Состав реакционной смеси (2.2) от времени эксперимента № 1 при 50°С и концентрации катализатора 0,5% масс.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,4787	0,5213	0,0000	0,0000
30	0,3991	0,4346	0,0798	0,0865

50	0,3783	0,3739	0,1304	0,1174
70	0,4294	0,4607	0,0582	0,0517
130	0,4263	0,4529	0,0622	0,0586
190	0,4078	0,4505	0,0660	0,0757
250	0,4058	0,4390	0,0754	0,0798
370	0,4000	0,4419	0,0838	0,0743
490	0,3951	0,4330	0,0848	0,0871
610	0,4112	0,4494	0,0719	0,0674
760	0,3792	0,4080	0,1064	0,1064
910	0,3633	0,4014	0,1107	0,1246
1180	0,2993	0,3193	0,1951	0,1863

Таблица 2.14 – Состав реакционной смеси (2.2) от времени эксперимента № 2 при 60°C и концентрации катализатора 0,5% масс.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,4890	0,5110	0,0000	0,0000
30	0,4636	0,4680	0,0353	0,0331
60	0,4296	0,4758	0,0462	0,0485
90	0,4342	0,4386	0,0614	0,0658
120	0,4267	0,4201	0,0744	0,0788
210	0,4036	0,3946	0,0942	0,1076

Таблица 2.15 – Состав реакционной смеси (2.2) от времени эксперимента № 3 при 70°C и концентрации катализатора 0,5% масс.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,4957	0,5043	0,0000	0,0000
33	0,4508	0,4420	0,0575	0,0497
60	0,4370	0,4272	0,0701	0,0657
90	0,4201	0,4070	0,0875	0,0853
120	0,4048	0,3896	0,1045	0,1012
150	0,3979	0,3679	0,1155	0,1187
180	0,3794	0,3486	0,1318	0,1403
223	0,3734	0,3433	0,1416	0,1416

Таблица 2.16 – Состав реакционной смеси (2.2) от времени эксперимента № 4 при 80°C и концентрации катализатора 0,5% масс.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,4955	0,5045	0,0000	0,0000
30	0,4578	0,4633	0,0426	0,0362
60	0,4450	0,4256	0,0688	0,0606
90	0,4267	0,4095	0,0862	0,0776
120	0,4011	0,3850	0,1048	0,1091
150	0,3807	0,3829	0,1182	0,1182
180	0,3709	0,3644	0,1345	0,1302
210	0,3560	0,3560	0,1495	0,1385

Длительные эксперименты без катализатора № 5-10 с системой (2.2) проводили в воздушном термостате ТС-1/20 СПУ. Смесь реагентов в выбранного соотношения, в герметичной колбе объемом 50 см<sup>3</sup> помещали в термостат. Через выбранные промежутки времени микрошприцем отбирали пробы по 15мкл. Все эксперименты проводили при температуре 50°C. Результаты экспериментов представлены в таблицах 2.17-2.22.

Таблица 2.17 – Зависимость состава реакционной смеси (2.2) от времени эксперимента № 5 при 50°C без катализатора.

t, час	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,4978	0,5022	0	0
68,0	0,4844	0,4797	0,0169	0,0190
236,0	0,4326	0,4511	0,0582	0,0582
404,0	0,3780	0,4421	0,0876	0,0923
550,0	0,3459	0,4168	0,1223	0,1150
572,0	0,3656	0,4067	0,1109	0,1168
836,5	0,3189	0,3592	0,1645	0,1574
1052,0	0,2989	0,3423	0,1771	0,1817
1076,0	0,3038	0,3331	0,1871	0,1760
1223,0	0,2793	0,3267	0,1971	0,1969
1389,0	0,2807	0,3067	0,2042	0,2084
1558,0	0,2703	0,2976	0,2191	0,2130
1748,0	0,2554	0,2874	0,2296	0,2276
2230,0	0,2485	0,2771	0,2398	0,2346

2374,4	0,2396	0,2771	0,2493	0,2340
2396,4	0,2483	0,2588	0,2527	0,2402
2566,4	0,2422	0,2413	0,2569	0,2595
2734,1	0,2371	0,2539	0,2561	0,2529
2901,6	0,2124	0,2620	0,2626	0,2630
3069,0	0,2350	0,2618	0,2513	0,2518
3237,0	0,2163	0,2713	0,2606	0,2518
3404,0	0,2193	0,2721	0,2519	0,2567
3574,0	0,2148	0,2758	0,2564	0,2530
3907,3	0,1957	0,2783	0,2364	0,2896
4079,0	0,2174	0,2991	0,2189	0,2646

Таблица 2.18 – Зависимость состава реакционной смеси (2.2) от времени эксперимента № 6 при 50°C без катализатора.

t, час	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,4380	0,4533	0,0413	0,0674
212	0,4003	0,4066	0,0911	0,1019
456	0,3460	0,3216	0,1672	0,1652
667	0,2771	0,3030	0,2148	0,2051
836	0,2468	0,2951	0,2318	0,2263

Таблица 2.19 – Зависимость состава реакционной смеси (2.2) от времени эксперимента № 7 при 50°C без катализатора.

t, час	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,4045	0,4851	0,0446	0,0658
212	0,3835	0,4058	0,1040	0,1067
456	0,3104	0,3258	0,1777	0,1862
667	0,2794	0,2898	0,2160	0,2148
836	0,2406	0,2789	0,2395	0,2409

Таблица 2.20 – Зависимость состава реакционной смеси (2.2) от времени эксперимента № 8 при 50°C без катализатора.

t, час	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,7985	0,2015	0,0000	0,0000
71,0	0,6888	0,1215	0,0952	0,0945



218,0	0,6336	0,0482	0,1526	0,1656
383,0	0,6065	0,0459	0,1628	0,1849
744,0	0,6064	0,0460	0,1733	0,1742
1057,3	0,5838	0,0490	0,1799	0,1874
1226,2	0,6076	0,0490	0,1693	0,1742
1392,4	0,6092	0,0487	0,1573	0,1848
1562,5	0,5885	0,0515	0,1635	0,1965
1730,2	0,5832	0,0503	0,1705	0,1961
2056,0	0,6283	0,0453	0,1694	0,1570
2391,0	0,6208	0,0441	0,1637	0,1714
2893,3	0,5626	0,0561	0,1582	0,2231

Таблица 2.21 – Зависимость состава реакционной смеси (2.2) от времени эксперимента № 9 при 50°C без катализатора.

t, час	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,4950	0,5050	0,0000	0,0000
72,0	0,4071	0,4792	0,0551	0,0585
219,0	0,3458	0,3792	0,1335	0,1415
384,0	0,2930	0,3327	0,1866	0,1876
553,0	0,2636	0,3059	0,2185	0,2119
744,0	0,2264	0,2984	0,2371	0,2380
1057,3	0,2285	0,2729	0,2602	0,2384
1225,8	0,2332	0,2690	0,2531	0,2447
1562,2	0,2183	0,2660	0,2565	0,2592
1730,0	0,2200	0,2845	0,2347	0,2608
1897,5	0,1957	0,3020	0,1902	0,3121
2064,0	0,2210	0,2680	0,2540	0,2570
2233,0	0,2353	0,2564	0,2531	0,2552
2400,0	0,2024	0,2746	0,2654	0,2577
2570,0	0,2051	0,2727	0,2650	0,2572
3074,0	0,2179	0,2910	0,2129	0,2782

Таблица 2.22 – Зависимость состава реакционной смеси (2.2) от времени эксперимента № 10 при 50°C без катализатора.

t, час	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
0	0,2018	0,7982	0,0000	0,0000
71,0	0,1775	0,7882	0,0177	0,0166
218,0	0,1422	0,7789	0,0390	0,0398

384,0	0,1350	0,7366	0,0629	0,0655
553,0	0,1087	0,7258	0,0855	0,0800
743,0	0,0842	0,7103	0,1097	0,0957
1056,3	0,0760	0,6719	0,1302	0,1219
1225,0	0,0801	0,6469	0,1253	0,1477
1391,5	0,0633	0,6868	0,1160	0,1338
1561,5	0,0603	0,6231	0,1616	0,1550
1729,2	0,0483	0,6833	0,1240	0,1444
1896,5	0,0391	0,6450	0,1626	0,1533
2064,0	0,0408	0,6621	0,1529	0,1442
2232,0	0,0379	0,6569	0,1505	0,1548
2399,0	0,0439	0,6672	0,1395	0,1495

Результаты экспериментов показали, что реакции (2.1) и (2.2) являются реакциями первого порядка по каждому из компонентов, а общий порядок реакций – второй. Скорость реакции описывали простой кинетической гомогенной моделью:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1AB - k_2CD, \quad (2.3)$$

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 исходная смесь не содержит продуктов реакции, уравнение (2.3) можно преобразовать к виду:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)(b - x) - k_2x^2, \quad (2.4)$$

где а и b концентрации реагентов в момент времени t=0. Интегрированием (2.4) в пределах от 0 до x и от 0 до t с учетом  $K = \frac{k_1}{k_2}$  в [226] было получено уравнение для расчета константы скорости прямой реакции  $k_1$ :

$$\left[ (a + b)^2 - 4ab\left(1 - \frac{1}{K}\right) \right]^{-1/2} \ln \left[ \frac{2ab - x \left\{ a + b - \left[ (a + b)^2 - 4ab\left(1 - \frac{1}{K}\right) \right]^{1/2} \right\}}{2ab - x \left\{ a + b + \left[ (a + b)^2 - 4ab\left(1 - \frac{1}{K}\right) \right]^{1/2} \right\}} \right] = k_1 t \quad (2.5)$$

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

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Для реакции (2.1)  $A=32,86 \cdot 10^3$  (мол.д. мин)<sup>-1</sup>,  $E=46,043$  кДж/моль, для реакции (2.2)  $A=15,060$  (мол.д. мин)<sup>-1</sup>,  $E=26,042$  кДж/моль.

Для (2.1) 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.  $E=47231-3232\omega$ , где  $\omega$  – масс.% серной кислоты.

## **2.2 Исследование кинетики перэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты в присутствии гетерогенного катализатора Амберлист 35**

Как альтернатива гомогенному жидкому катализатору – серной кислоте, была рассмотрена возможность использования твердофазных катализаторов. В отличие от гомогенного – твердофазный катализатор позволяет локализовать реакционную зону на выбранном участке насадочного слоя колонны. С этой целью были проведены эксперименты с промышленным катализатором Амберлист 35WET. Основной причиной выбора этой марки катализатора является его устойчивость при температурах до 150 °С, что отвечает требованиям рассматриваемого процесса каталитической дистилляции, рабочие температуры которого изменяются от 43,5 до 145 °С.

Эффективность катализатора была проверена на реакции (2.1). Эксперименты проводили в реакторе с мешалкой с объемом загрузки 200 см<sup>3</sup> в диапазоне температур 50-80°С. Схема реактора представлена на рисунке

2.2. В реакционную зону 1 загружали 0,5 моль метилового эфира бромдифторуксусной кислоты и 2,52 г катализатора. С помощью рубашки обогрева 2 устанавливали в реакционной зоне выбранную рабочую температуру процесса. Затем добавляли 0,5 моль трифторуксусной кислоты. Этот момент считали началом эксперимента. Результаты экспериментов представлены в таблицах 2.23-2.26.

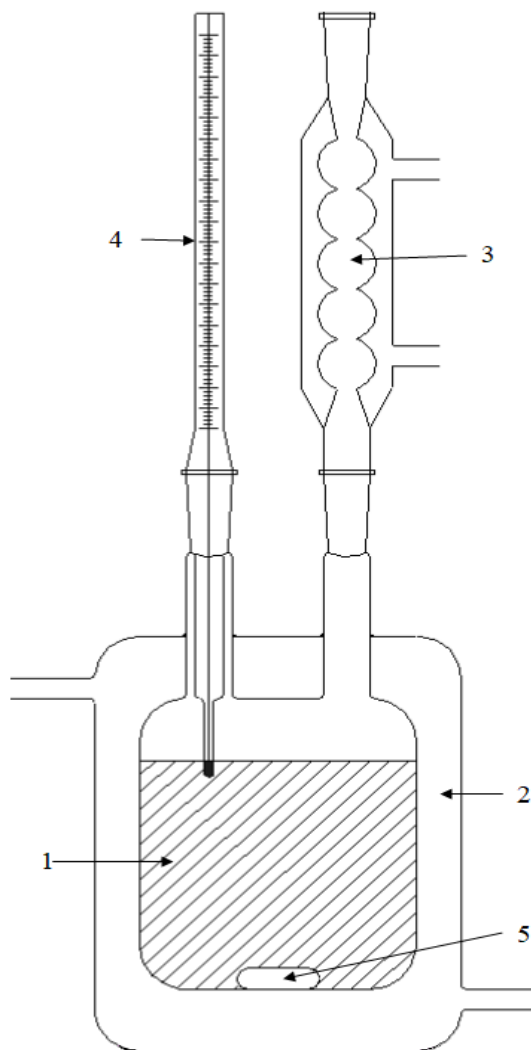


Рисунок 2.2. Схема термостатируемого реактора с мешалкой для проведения опытов по химической кинетике с гетерогенным катализатором. 1 – реакционная зона, 2 – рубашка обогрева подключенная к термостату, 2 – обратный холодильник, 4 – ртутный термометр, 5 – магнитная мешалка.

Таблица 2.23 – Зависимость состава реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента при 50°C в присутствии твердофазного катализатора Amberlyst 35.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
Эксперимент №1				
10	0,4601	0,5246	0,0047	0,0106
20	0,4576	0,5194	0,0065	0,0165
30	0,4579	0,5177	0,0080	0,0164
60	0,4540	0,5141	0,0124	0,0195
90	0,4519	0,5070	0,0164	0,0247
120	0,4475	0,5009	0,0203	0,0313
150	0,4392	0,5033	0,0245	0,0331
180	0,4344	0,5010	0,0286	0,0360
210	0,4337	0,4925	0,0326	0,0411
240	0,4337	0,4857	0,0361	0,0445
270	0,4281	0,4853	0,0395	0,0471
300	0,4208	0,4843	0,0434	0,0514
Эксперимент №2				
10	0,4638	0,5181	0,0062	0,0119
20	0,4634	0,5156	0,0074	0,0136
30	0,4583	0,5175	0,0092	0,0150
60	0,4581	0,5097	0,0132	0,0191
120	0,4528	0,4980	0,0207	0,0285
150	0,4431	0,4989	0,0250	0,0331
210	0,4376	0,4840	0,0389	0,0396
240	0,4352	0,4862	0,0355	0,0430
270	0,4335	0,4796	0,0390	0,0479

Таблица 2.24 – Зависимость состава реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента при 60°C в присутствии твердофазного катализатора Amberlyst 35.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
Эксперимент №1				
10	0,4397	0,5358	0,0087	0,0158
20	0,4376	0,5329	0,0118	0,0177
30	0,4230	0,5365	0,0187	0,0218

60	0,4275	0,5187	0,0230	0,0308
90	0,4185	0,5120	0,0322	0,0373
120	0,4224	0,4940	0,0381	0,0455
150	0,4138	0,4843	0,0465	0,0554
180	0,4101	0,4794	0,0534	0,0572
210	0,4037	0,4744	0,0592	0,0628
240	0,4028	0,4548	0,0658	0,0765
270	0,3839	0,4585	0,0765	0,0811
300	0,3812	0,4449	0,0812	0,0928
Эксперимент №2				
10	0,4459	0,5122	0,0160	0,0259
20	0,4430	0,5089	0,0197	0,0284
30	0,4419	0,5042	0,0226	0,0313
60	0,4317	0,5004	0,0300	0,0378
90	0,4265	0,4908	0,0364	0,0462
120	0,4183	0,4859	0,0439	0,0520
150	0,4125	0,4775	0,0513	0,0587
180	0,4053	0,4706	0,0575	0,0666
210	0,3993	0,4644	0,0633	0,0729
240	0,3962	0,4557	0,0703	0,0778
270	0,3889	0,4496	0,0759	0,0857
300	0,3824	0,4452	0,0805	0,0918

Таблица 2.25 – Зависимость состава реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента при 70°C в присутствии твердофазного катализатора Amberlyst 35.

t, мин	X, МОЛ. Д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
Эксперимент №1				
10	0,4479	0,5075	0,0163	0,0283
20	0,4419	0,5034	0,0206	0,0341
30	0,4352	0,4988	0,0262	0,0398
60	0,4167	0,4864	0,0428	0,0541
90	0,4063	0,4704	0,0532	0,0701
120	0,3983	0,4522	0,0676	0,0818
150	0,3862	0,4407	0,0793	0,0938
180	0,3753	0,4288	0,0895	0,1065
210	0,3681	0,4153	0,0918	0,1248
240	0,3538	0,4096	0,1090	0,1276
270	0,3494	0,3948	0,1187	0,1372

300	0,3438	0,3869	0,1234	0,1459
Эксперимент №2				
10	0,4211	0,5109	0,0137	0,0543
20	0,4087	0,5022	0,0190	0,0701
30	0,4120	0,5008	0,0220	0,0651
60	0,4048	0,4892	0,0347	0,0713
90	0,3872	0,4759	0,0457	0,0912
120	0,3733	0,4658	0,0557	0,1051
150	0,3666	0,4544	0,0650	0,1140
180	0,3562	0,4451	0,0737	0,1249
210	0,3466	0,4345	0,0857	0,1332
240	0,3407	0,4236	0,0956	0,1402
270	0,3306	0,4146	0,1027	0,1521
300	0,3219	0,4081	0,1089	0,1611

Таблица 2.26 – Зависимость состава реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента при 80°C в присутствии твердофазного катализатора Amberlyst 35.

t, мин	X, мол. д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
10	0,4246	0,4822	0,0333	0,0598
20	0,4346	0,4704	0,0410	0,0540
30	0,4263	0,4643	0,0492	0,0601
60	0,3878	0,4450	0,0696	0,0976
90	0,3635	0,4307	0,0869	0,1189
120	0,3526	0,4062	0,1064	0,1348
150	0,3383	0,3900	0,1213	0,1504
180	0,3239	0,3776	0,1309	0,1676
210	0,3100	0,3638	0,1475	0,1787
240	0,2989	0,3499	0,1539	0,1973
270	0,2922	0,3396	0,1669	0,2013
300	0,2820	0,3303	0,1754	0,2123

Значения констант скорости  $k_1$  были рассчитаны по уравнению (2.5).  
Согласно логарифмической форме уравнения Аррениуса:

$$\ln k_1 = \ln A * \left( - \frac{E}{RT} \right) \quad (2.7)$$

зависимость  $\ln k_1 = f(1/T)$  должна быть линейной. Что соответствует данным представленным на рисунке 2.3.

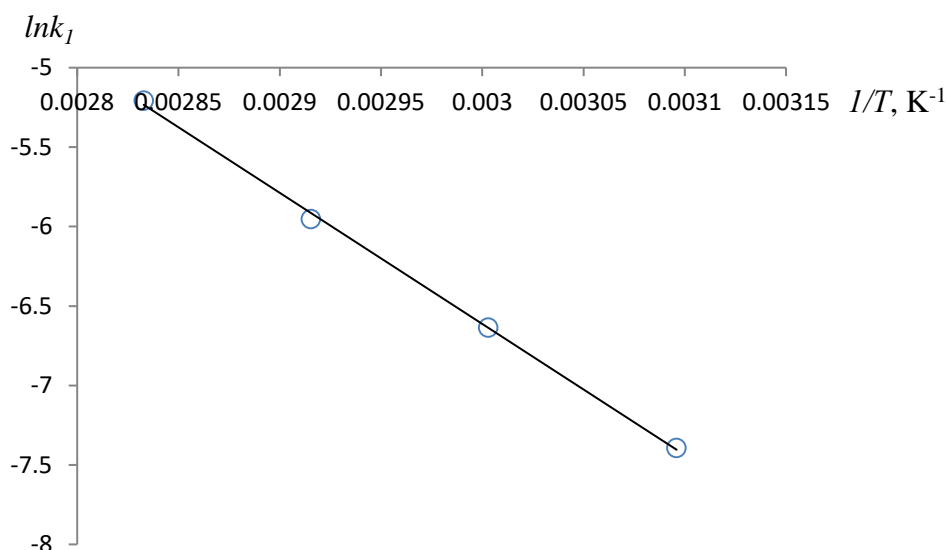


Рисунок 2.3 Зависимость логарифма константы скорости прямой реакции  $k_1$  от обратной температуры.

Таким образом, можно утверждать, что зависимость константы скорости от температуры для рассматриваемых систем может быть описано уравнением Аррениуса как в случае гомогенного, так и в случае гетерогенного катализа. Для реакции (2.1) при концентрации катализатора Amberlyst 35 2,52 г/моль предэкспоненциальный множитель  $A = 75,664 \cdot 10^6$  (мол.д. мин) $^{-1}$ , а энергия активации  $E = 68,602$  кДж/моль.

Сравнение эффективности гомогенного и гетерогенного катализатора проводили 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.  $H^+$  рассчитывался как

$$C(H^+) = 2 \times n_{H_2SO_4} / m_{см} \quad (2.8)$$



где  $C(H^+)$  – концентрация  $H^+$ , моль-экв/кг,  $n_{H_2SO_4}$  – число моль серной кислоты,  $m_{см}$  – масса реакционной смеси, кг. Для катализатора Амберлист 35WET заявленная производителем концентрация  $H^+$  в килограмме катализатора составляет 5,2 моль-экв. (таблица 1.2). Концентрация моль-экв.  $H^+$  рассчитывалась из соотношения

$$C(H^+) = 5,2 \times m_{\text{Амберлист}}/m_{см} \quad (2.9)$$

где  $m_{\text{Амберлист}}$  – масса твердофазного катализатора смеси, кг.

Количество твердого катализатора в 2,52 г/моль соответствует концентрации 0,5 масс. %  $H_2SO_4$ . Зависимости констант скорости прямой реакции  $k_1$  от температуры для реакции (2.1) при концентрации  $H_2SO_4$  0,5 масс. % и Amberlyst 35 2,52 г/моль представлены на рисунке 2.4.

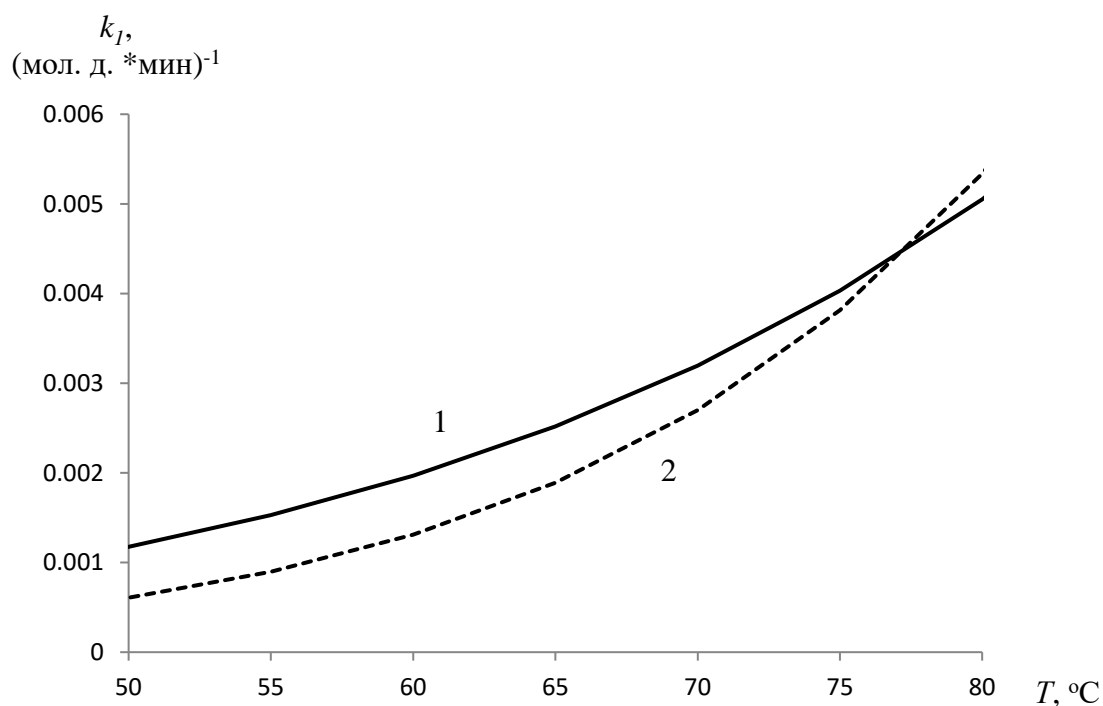


Рисунок 2.4 – Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры в системе (2.1). 1 – при концентрации  $H_2SO_4$  0,5 масс. %; 2 – при концентрации Amberlyst 35 2,52 г/моль.

Как видно из рисунка 2.4 Amberlyst 35 близок по каталитической активности серной кислоте и может быть использован в качестве твердофазного катализатора в рассматриваемом процессе реакционной дистилляции.

В ходе экспериментов с катализатором Amberlyst 35 было обнаружено влияние порядка загрузки катализатора на константу скорости реакции (2.1). Если катализатор загружается в аппарат не вместе с эфиром, а отдельно, непосредственно перед добавлением кислоты константа скорости реакции снижается. Было проведено 2 эксперимента при температуре 70°C с измененным порядком загрузки катализатора. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.27.

Таблица 2.27 – Зависимость состава реакционной смеси (2.1) от времени эксперимента при 70°C в присутствии твердофазного катализатора Amberlyst 35 при измененном порядке загрузки.

t, мин	X, мол. д.			
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	BrCF <sub>2</sub> COOH
Эксперимент №1				
10	0,4618	0,5144	0,0075	0,0163
20	0,4633	0,5044	0,0113	0,0209
30	0,4487	0,5107	0,0153	0,0253
60	0,4422	0,4958	0,0272	0,0349
90	0,4327	0,4821	0,0387	0,0466
120	0,4203	0,4709	0,0483	0,0605
150	0,4079	0,4626	0,0608	0,0687
180	0,4040	0,4466	0,0692	0,0802
210	0,3907	0,4412	0,0807	0,0875
240	0,3813	0,4321	0,0861	0,1005
270	0,3824	0,4206	0,0889	0,1082
300	0,3671	0,4137	0,1064	0,1128
Эксперимент №2				
10	0,4568	0,5178	0,0076	0,0178
20	0,4571	0,5100	0,0117	0,0212
30	0,4515	0,5067	0,0161	0,0257
60	0,4410	0,4906	0,0285	0,0398
90	0,4298	0,4783	0,0405	0,0514
120	0,4184	0,4673	0,0508	0,0635

150	0,4066	0,4575	0,0630	0,0729
180	0,3965	0,4473	0,0726	0,0836
210	0,3868	0,4385	0,0818	0,0929
240	0,3773	0,4285	0,0903	0,1039
270	0,3686	0,4197	0,0991	0,1126
300	0,3631	0,4077	0,1078	0,1214

Обозначим левую сторону уравнения (2.5) как  $Y$ . На рисунке 2.5 приведены зависимости  $Y=f(t)$  для данных таблиц 2.25 и 2.27.

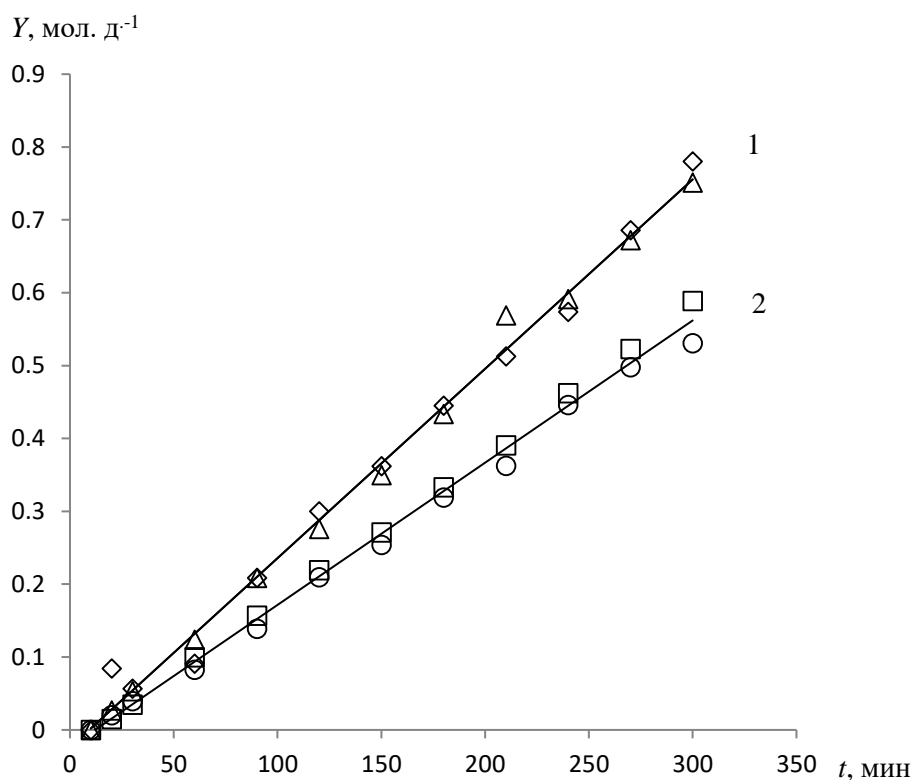


Рисунок 2.5 - зависимость  $Y=f(t)$  Ромбы и треугольники для данных таблиц 2.25, круги и квадраты для данных таблиц 2.27. 1 и 2- аппроксимация данных методом наименьших квадратов.

Согласно уравнению (2.5) тангенс угла наклона линий 1 и 2 является константой скорости прямой реакции. Как видно из рисунка 2.5 изменение порядка загрузки катализатора приводит к снижению  $k_1$  в течение всего эксперимента. Этот эффект может вызываться тем, что в случае загрузки

катализатора вместе с эфиром последний успевает заполнить поры каталитических гранул, тогда как в случае загрузки катализатора вместе с кислотой поры гранул будут заполняться обоими веществами. Так как, согласно механизму переэтерификации в присутствии кислого катализатора, реакция начинается с каталитического расщепления эфира, первом случае реакция идет быстрее ввиду более высокой концентрации эфира в гранулах катализатора.

В этой главе получены значения констант химического равновесия и скоростей химических реакций для двух исследованных систем (2.1) и (2.2) при различных температурах и концентрациях катализатора, серной кислоты, а также в присутствии твердофазного катализатора Amberlyst 35. Обнаружено, что константа равновесия для рассматриваемых реакций не зависит от температуры. Исследована кинетика реакции переэтерификации этилового эфира бромдифторуксусной кислоты при различных начальных соотношениях реагентов. Полученные данные позволяют рассчитывать скорость реакций (2.1) и (2.2) в условиях процесса реакционной дистилляции.

Представленные в настоящей главе исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00608). Основные результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в работе [227].

## ГЛАВА ТРЕТЬЯ. ИЗУЧЕНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СПИРТЫ, КИСЛОТЫ И ЭФИРЫ

В настоящей главе приведены результаты экспериментального исследования фазового равновесия жидкость-пар в четырехкомпонентных реакционных системах для получения бромдифторуксусной кислоты



и систем 2,2,2-трифторэтанол – спирт (метанол, этанол, изопропанол) – вода.

### 3.1 Изучение фазового равновесия в реакционных системах образующихся при переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты

**Приборы и реактивы.** Используемые реактивы: метиловый и этиловый эфиры бромдифторуксусной кислоты, трифторуксусная кислота, бромдифторуксусная кислота, метиловый и этиловый эфиры трифторуксусной кислоты имели чистоту более 99 мол.%. Эти вещества были очищены на лабораторных установках методами ректификации и кристаллизации. Контроль чистоты эфиров осуществлялся хроматографически на газовом хроматографе GC-2010 Plus Shimadzu с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – азот. Контроль чистоты кислот осуществляли с помощью ЯМР по спектрам  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  на радиоспектрометре Bruker AVANCE-300. В качестве растворителя использовали дейтерированный ацетон.

Эксперименты проводили на модифицированном эбулиометре Свентославского (рисунок 3.1) с объемом загрузки 50 мл, снабженном насосом Коттреля.

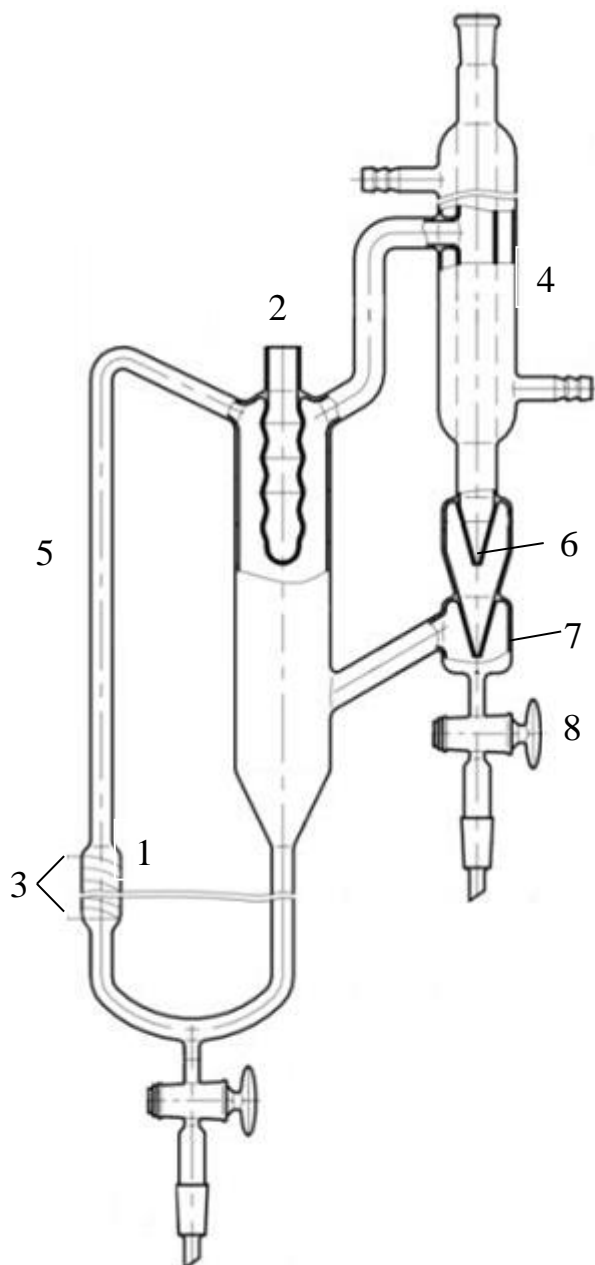


Рисунок 3.1 – Модифицированный эбулиометр Свентославского. 1-куб, 2-гильза для термометра, 3-обмотка электрообогрева, 4-холодильник, 5-насос Коттреля, 6-счетчик капель, 7-приемник конденсата, 8-точка отбора проб равновесного пара, 9-точка отбора проб равновесной жидкости.

Давление измеряли аналоговым барометром с точностью 0,5 мм рт. ст., равновесную температуру определяли с помощью ртутного термометра TL-4 с точностью 0,1°C. Массу навесок измеряли на аналитических весах Scout SPX 222 с точностью 0,02г. Анализ проб, не содержащих кислоты, осуществляли хроматографически. Остальные пробы анализировались с помощью ЯМР по спектру  $^{19}\text{F}$ ; в качестве растворителя использовали ацетон. Основные свойства используемых веществ представлены в табл. 1.1. В виду того, что для бромдифторуксусной кислоты и ее метилового и этилового эфиров отсутствовали литературные данные о зависимости давления насыщенных паров от температуры, эти данные были получены в рамках настоящей работы. Эксперименты проводили на установке, представленной на рисунке 3.2.

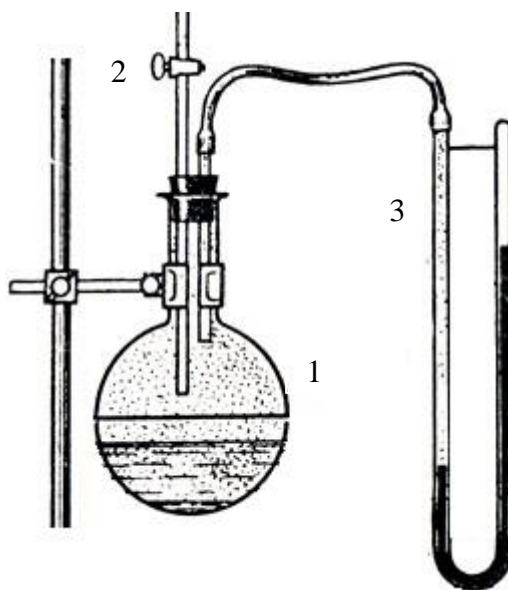


Рисунок 3.2 – Установка для определения давления насыщенных паров. 1 – круглодонная колба, 2 – кран на линии к вакуумной системе, 3 – дифференциальный манометр.

**Методика проведения эксперимента по определению зависимости давления насыщенных паров от температуры.** В колбу 1 помещался образец исследуемого вещества объемом 100 мл. при открытом кране 2 с помощью насоса в системе создавался вакуум. В экспериментах с эфирами

бромдифторуксусной кислоты давление снижали до момента вскипания образца. В эксперименте с бромдифторуксусной кислотой давление снижали до предельно достижимого. Далее кран 2 закрывали, изолируя установку от вакуумной линии. Колбу помещали в термостат и, после установления температуры регистрировали значение давления на дифференциальном манометре. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Зависимость давления насыщенных паров от температуры для метилового эфира бромдифторуксусной кислоты, этилового эфира бромдифторуксусной кислоты и бромдифторуксусной кислоты.

BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>		BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		BrCF <sub>2</sub> COOH	
T, °C	P, мм рт. ст.	T, °C	P, мм рт. ст.	T, °C	P, мм рт. ст.
22,0	37	40,0	8	21,0	20
25,5	49	55,0	21	40,0	48
40,0	73	71,0	58	55,0	88
47,2	103	82,0	86	62,4	126
56,0	155	90,0	130	68,6	154
60,0	189	99,5	164	74,2	190
60,1	184	107,0	200	78,8	227
65,0	221	111,5	237	83,0	264
69,0	257	115,0	274	86,8	301
72,6	294	119,0	311	90,2	337
75,6	331	121,5	347	93,4	374
78,6	368	125,0	384	96,2	411
81,4	405	127,5	421	98,8	448
83,8	441	130,0	458	101,4	485
86,1	478	132,0	495	103,8	521
88,1	515	134,5	530	105,4	558
90,2	552	136,0	567	108,0	595
92,1	588	138,0	604	109,6	632
95,5	662	140,0	641	111,4	668
98,9	752	141,2	677	113,4	705
99,1	746	143,0	714	114,9	742
		145,0	751		

Полученные данные о зависимости давления насыщенных паров от температуры описаны с помощью уравнения Антуана:



$$\ln P = A + \frac{B}{C+T} \quad (3.3)$$

где А, В, С – коэффициенты уравнения Антуана, Р – давление в мм. рт. ст., Т – температура в °С. Полученные значения коэффициентов уравнения Антуана для бромдифторуксусной кислоты и ее метилового и этилового эфиров представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значение коэффициентов уравнения Антуана

Вещество	А	В	С
$\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$	32,77	-19636	652
$\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	19,79	-5745	321
$\text{BrCF}_2\text{COOH}$	13,64	-1919	126

На рис. 3.3 представлено описание экспериментальных данных  $P=f(T)$  с помощью расчета (сплошные линии) по уравнению Антуана с коэффициентами таблицы 3.2.

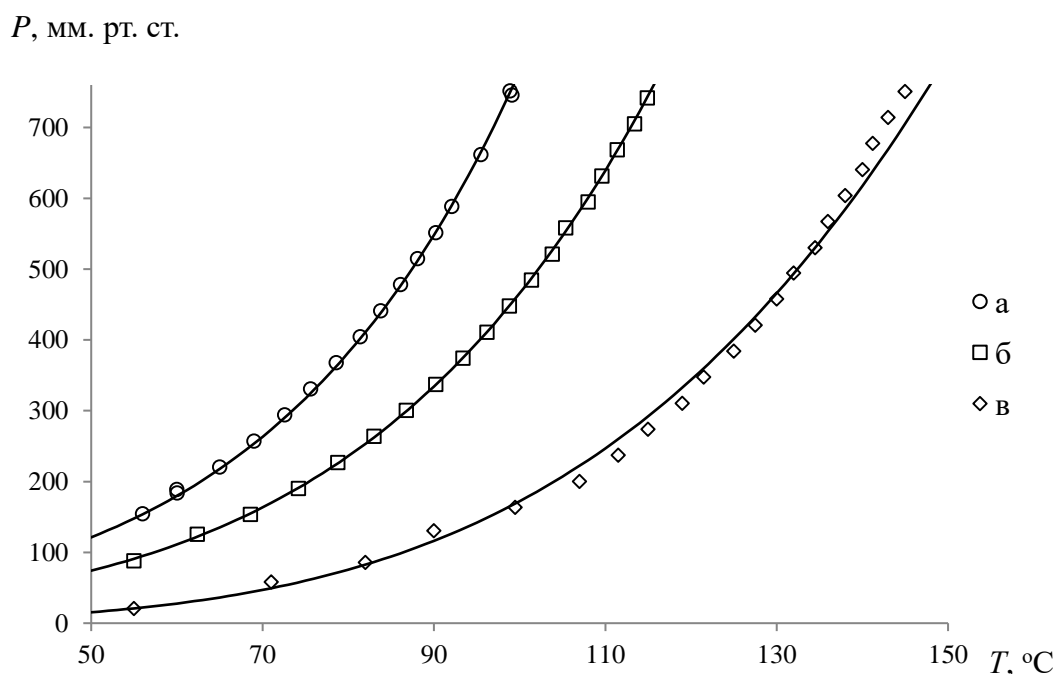


Рисунок 3.3 – Зависимость давления насыщенных паров от температуры для бромдифторуксусной кислоты и ее метилового и этилового эфиров. а – метиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, б – этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, в –

бромдифторуксусная кислота. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчет по уравнению Антуана с использованием коэффициентов табл. 3.2.

**Методика проведения эксперимента по изучению фазового равновесия.** Все эксперименты проводили при атмосферном давлении. В эбулиометр (рисунок 3.1), через холодильник 4 загружали исследуемый образец объемом 50 мл. Регулируя нагрузку на обмотку электрообогрева 3, устанавливали расход дистиллята  $120 \pm 20$  капель/мин. Контроль расхода осуществляли с помощью счетчика капель 6. Температуру процесса определяли с помощью помещаемого в гильзу 2 ртутного термометра. После установления температуры систему выдерживали в течение 30 мин, затем проводили отбор парового конденсата из приемника 7 через кран 8 и кубовой жидкости через кран 9.

Неидеальность в парожидкостной системе может присутствовать как в жидкой, так и в паровой фазе. Хотя при давлениях, близких к атмосферному, поведение паровой фазы, как правило, близко к идеальному, в системах, содержащих сильные карбоновые кислоты, часто наблюдаются значительные отклонения поведения паровой фазы от идеального даже в области низких давлений [228, 229]. Парожидкостное равновесие описывается уравнением:

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i p_i^0 \quad (3.4)$$

$\varphi_i$  – коэффициент фугитивности;  $y_i$  – концентраций компонента  $i$  в паровой фазе, мол. д.;  $P$  – общее давление в системе мм рт. ст.;  $\gamma_i$  – коэффициент активности компонента  $i$ ;  $x_i$  – концентрация компонента  $i$  в жидкой фазе мол. д.;  $p_i^0$  – давление пара чистого компонента  $i$ , мм рт. ст.

Математическое моделирование проводили на основании полученных экспериментальных данных с использованием программного комплекса Aspen Plus V.9.0. Заметим, что в базах данных, представленных в программном комплексе Aspen Plus V.9.0, отсутствовали физико-химические данные по бромдифторуксусной кислоте и ее эфирам. Поэтому расчет

физико-химических параметров по указанным веществам проводили с использованием встроенной функции Estimation, предварительно задав следующие известные параметры: молекулярную массу, молекулярную структуру, плотность, а также описываемые уравнением Антуана зависимости давления насыщенных паров от температуры. Физико-химические параметры для трифторуксусной кислоты и ее метиловому и этиловому эфирам взяты из базы данных программного комплекса Aspen Plus V.9.0 (TDE version: 10.0, Data base version: 10.2).

Выбор модели для описания экспериментальных данных осуществлялся на основании рекомендаций, представленных в программном комплексе Aspen Plus V.9.0. При выборе к моделям предъявлялись следующие требования: применимость для условий эксперимента, возможность моделирования многокомпонентных систем, наличие необходимых для расчета данных. Из предложенных программным комплексом моделей для описания отклонения от идеального поведения жидкой фазы была выбрана модель локальных составов Non-Random Two-Liquid (NRTL) [230]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (3.5)$$

где  $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ ;  $\tau_{ij} = \alpha_{ij} + b_{ij}/T$ ;  $\alpha_{ij} = c_{ij}$ ;  $\tau_{ii} = 0$ ;  $G_{ii} = 1$ .

Для описания отклонения от идеального поведения паровой фазы была выбрана модель Nothnagel (NTH) [229]. Данная модель объединяет в себе химическую теорию димеризации для учета сильной ассоциации и сольватационного эффекта, которые наблюдаются, например, в сильных органических кислотах. Для расчета коэффициента фугитивности  $\phi$  по уравнению NTH использовали встроенные параметры, которые рассчитываются на основании критических параметров. Критические параметры исследуемых веществ, приведенных в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Критические параметры исследуемых веществ.

Вещество	T <sub>кр.</sub> , °C	P <sub>кр.</sub> , мм. рт. ст.
CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	196,85	28686,48
CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	213,90	25760,20
CF <sub>3</sub> COOH	218,1	24437,01
*BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	277,64	33203,13
*BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	229,66	29335,96
*BrCF <sub>2</sub> COOH	336,82	42852,61

\*Данные рассчитаны в программном комплексе Aspen Plus V.9.0 с использованием встроенной функции Estimation

Коэффициент фугитивности  $\varphi_j$  рассчитывали по уравнению:

$$\varphi_j = \left( \frac{z_j}{y_j} \right) \exp \frac{e_j P}{RT}, \quad (3.6)$$

где  $z_j$  – мольная доля мономеров компонента  $j$  в смеси;  $y_j$  – мольная доля компонента  $j$  в паре;  $e_j$  – изменение количества мономера  $j$ ;  $P$  – внешнее давление, мм рт. ст.;  $T$  – температура, К;  $R=8,314$  Дж/моль\*К – газовая постоянная.

Экспериментальное исследование реакционных бинарных составляющих системы (3.1) CF<sub>3</sub>COOH – BrCF<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> и BrCF<sub>2</sub>COOH – CF<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> показало, что, несмотря на отсутствие катализатора, в системе протекает химическая реакция. За время эксперимента – примерно 40 мин – наблюдалась конверсия реагентов до 2-3 %.

Таблица 3.4 – Коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL бинарных составляющих четырехкомпонентной системы (3.1) BrCF<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>–CF<sub>3</sub>COOH–BrCF<sub>2</sub>COOH–CF<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>

Бинарные составляющие i-j	b <sub>ij</sub>	b <sub>ji</sub>	c <sub>ij</sub>
CF <sub>3</sub> COOH–BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	249,003	-427,541	0,3
BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> –BrCF <sub>2</sub> COOH	177,753	-364,036	0,3
CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> –BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-374,229	583,814	0,3
CF <sub>3</sub> COOH–BrCF <sub>2</sub> COOH	153,937	-139,831	0,3

$\text{CF}_3\text{COOCH}_3\text{--CF}_3\text{COOH}$	1167,450	-688,185	0,3
$\text{CF}_3\text{COOCH}_3\text{--BrCF}_2\text{COOH}$	368,711	-438,400	0,3

Экспериментальные данные и результаты моделирования для системы (3.1) приведены в табл. 3.5-3.10 и на рис. 3.4-3.9.

Таблица 3.5 – Экспериментальные данные и результаты моделирования по фазовому равновесию жидкость–пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOCH}_3\text{--CF}_3\text{COOH}$

P, мм рт. ст.	$x_{\text{CF}_3\text{COOCH}_3}$ , мол. д.	$y_{\text{CF}_3\text{COOCH}_3}$ , мол. д.			T, °C		
	эксп.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.
743	0,0772	0,0888	0,0966	-0,0878	71,0	70,7	0,004
730	0,1140	0,1364	0,1478	-0,0836	70,0	69,8	0,003
747	0,1652	0,2291	0,2236	0,0240	70,0	69,8	0,003
747	0,2719	0,4141	0,3931	0,0507	66,5	67,7	-0,018
754	0,4867	0,7018	0,7157	-0,0198	60,0	61,0	-0,017
747	0,6870	0,9075	0,9047	0,0031	52,0	52,2	-0,004
743	0,8286	0,9806	0,9661	0,0148	48,0	46,7	0,027
747	0,9655	0,9907	0,9937	-0,0030	42,5	43,3	-0,019

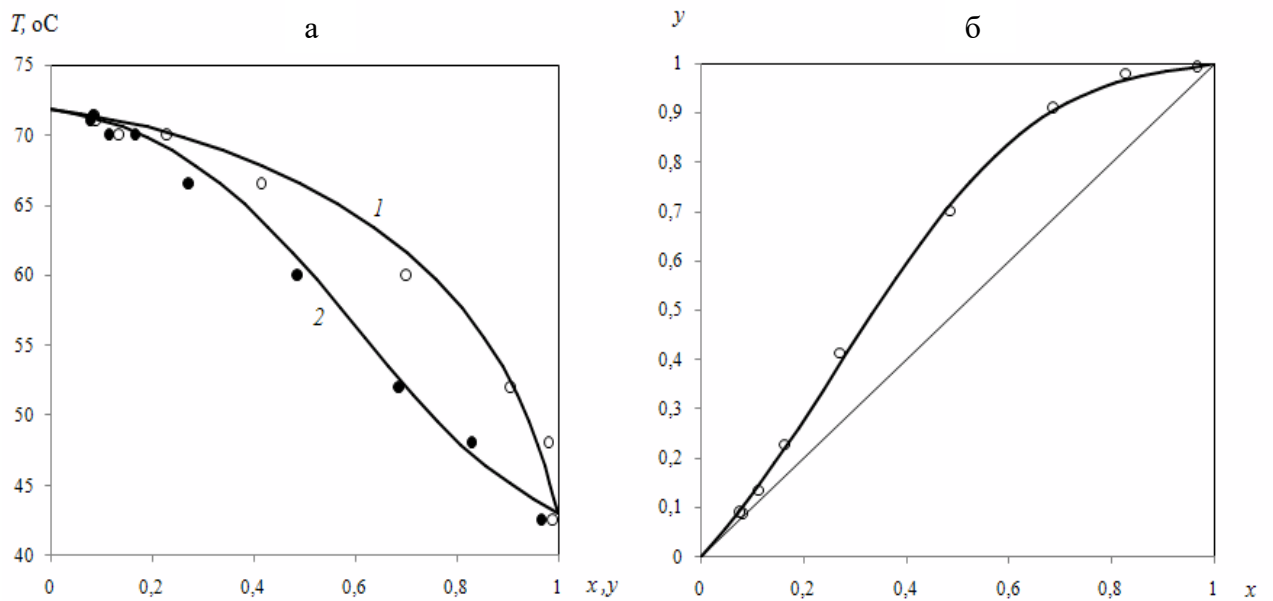


Рисунок 3.4 – Равновесие жидкость – пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOCH}_3\text{--CF}_3\text{COOH}$ .  
а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз;

б – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой. Точки – экспериментальные значения: светлые – состав паровой фазы; темные – состав жидкой фазы; сплошные линии: 1 – расчет состава паровой фазы; 2 – расчет состава жидкой фазы. Расчет приведен для рабочего давления 760 мм рт. ст.

Таблица 3.6 – Экспериментальные данные и результаты моделирования по фазовому равновесию жидкость–пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$

P, мм рт. ст.	$x_{\text{CF}_3\text{COOCH}_3}$ , мол. д.	$y_{\text{CF}_3\text{COOCH}_3}$ , мол. д.			T, °C		
	эксп.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.
739	0,0854	0,3203	0,3839	-0,1986	91,5	89,1	0,026
740	0,1652	0,5576	0,5710	-0,0240	83,0	81,4	0,019
740	0,2739	0,7227	0,7200	0,0037	75,0	73,2	0,024
749	0,4628	0,8532	0,8605	-0,0086	63,0	62,5	0,008
741	0,5387	0,8650	0,8962	-0,0361	61,0	58,5	0,041
754	0,6739	0,9157	0,9419	-0,0286	56,0	53,2	0,050
739	0,8398	0,9541	0,9783	-0,0254	47,5	46,8	0,015

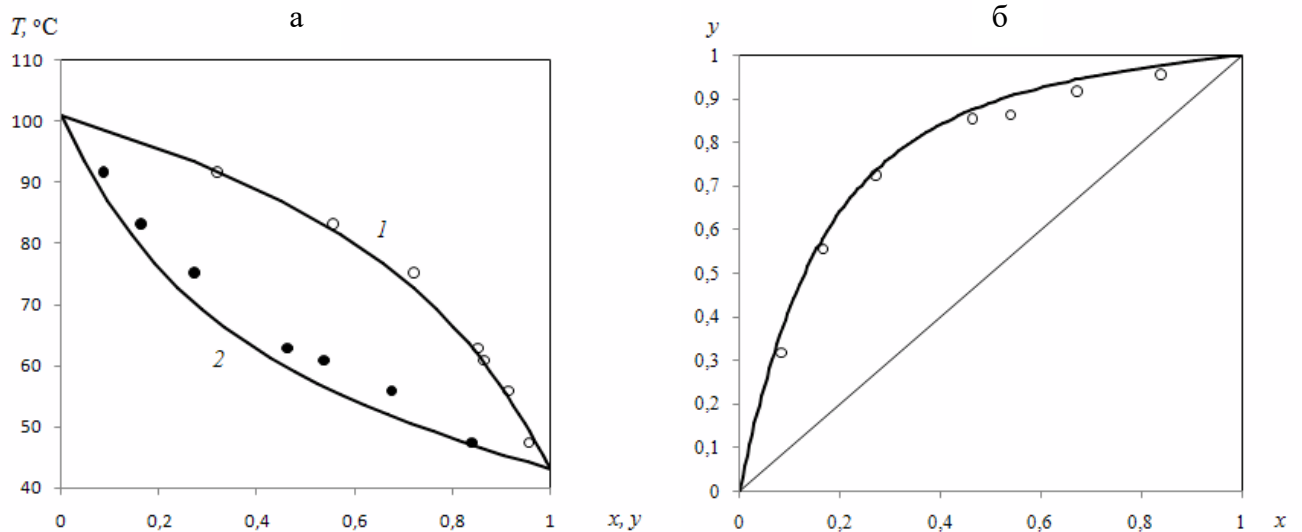


Рисунок 3.5 – Равновесие жидкость – пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ . а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз; б – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой. Точки – экспериментальные значения: светлые – состав паровой фазы; темные – состав жидкой фазы; сплошные линии: 1 – расчет состава паровой фазы; 2 – расчет состава жидкой фазы. Расчет приведен для рабочего давления 760 мм рт. ст.

Таблица 3.7 – Экспериментальные данные и результаты моделирования по фазовому равновесию жидкость–пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOH}$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$

P, мм рт. ст.	$x_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ , мол. д.	$y_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ , мол. д.			T, °C		
	эксп.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.
750	0,2188	0,7582	0,6959	0,0822	111,0	111,0	0,000
750	0,4235	0,8169	0,8745	-0,0707	100,0	95,0	0,050
750	0,6163	0,8923	0,9452	-0,0593	92,0	84,8	0,078
750	0,7540	0,9325	0,9728	-0,0432	87,0	79,3	0,089
750	0,8554	0,9619	0,9865	-0,0256	81,0	75,8	0,064
750	0,8699	0,9628	0,9881	-0,0263	80,0	75,3	0,059

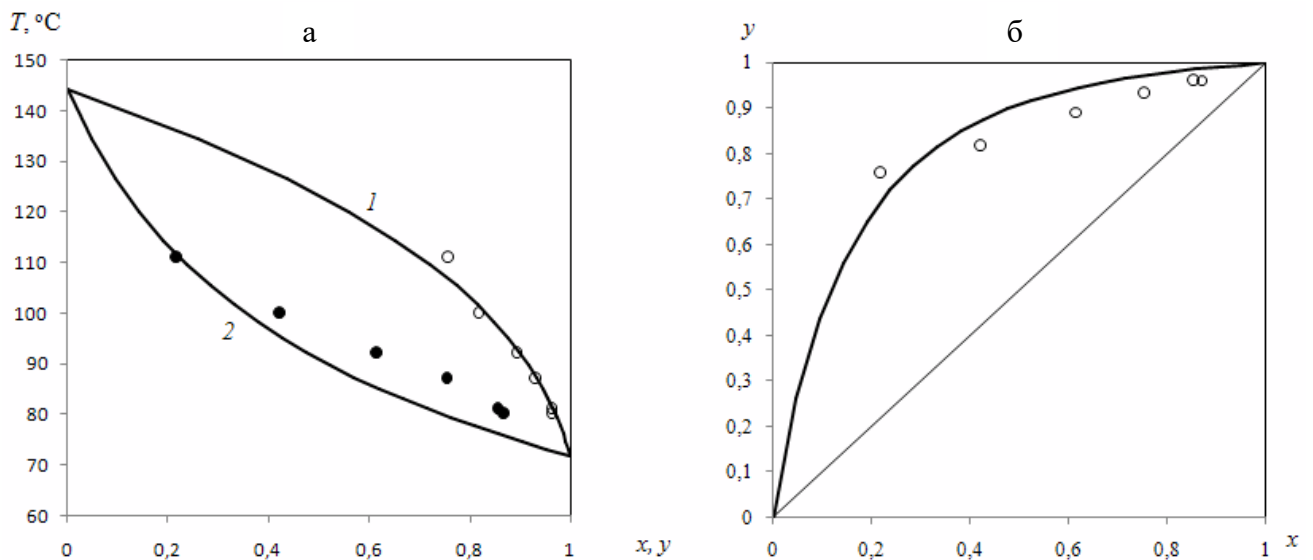


Рисунок 3.6 – Равновесие жидкость – пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOH}$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ . а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз; б – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой. Точки – экспериментальные значения: светлые – состав паровой фазы; темные – состав жидкой фазы; сплошные линии: 1 – расчет состава паровой фазы; 2 – расчет состава жидкой фазы. Расчет приведен для рабочего давления 760 мм рт. ст.

Экспериментальное исследование парожидкостного равновесия системы  $\text{CF}_3\text{COOH}$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  при концентрациях  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  более 0,2 мольн. д. было затруднено в связи с тем, что смесь частично

кристаллизовалась при выгрузке из экспериментальной установки. Это приводило к значительным погрешностям при определении состава жидкой фазы.

Таблица 3.8 – Экспериментальные данные и результаты моделирования по фазовому равновесию жидкость–пар в системе  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$

P, мм рт. ст.	$x_{\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3}$ , мол. д.	$Y_{\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3}$ , мол. д.			T, °C		
	эксп.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.
746	0,1423	0,2965	0,3153	-0,0634	134,5	135,1	-0,004
746	0,2227	0,4425	0,4517	-0,0208	130,5	131,0	-0,004
738	0,3289	0,5830	0,6003	-0,0297	126,0	125,7	0,002
738	0,3956	0,6800	0,6788	0,0018	122,0	122,7	-0,006
738	0,5280	0,8007	0,8045	-0,0047	115,5	117,0	-0,013
755	0,6054	0,8612	0,8613	-0,0001	111,5	114,4	-0,026
755	0,7259	0,9149	0,9275	-0,0138	108,0	109,6	-0,015
755	0,7971	0,9404	0,9555	-0,0161	105,0	107,0	-0,019
739	0,8867	0,9737	0,9808	-0,0073	102,2	103,4	-0,012
738	0,9398	0,9859	0,9914	-0,0056	101,0	101,8	-0,008
752	0,9735	0,9912	0,9966	-0,0054	100,3	101,3	-0,010

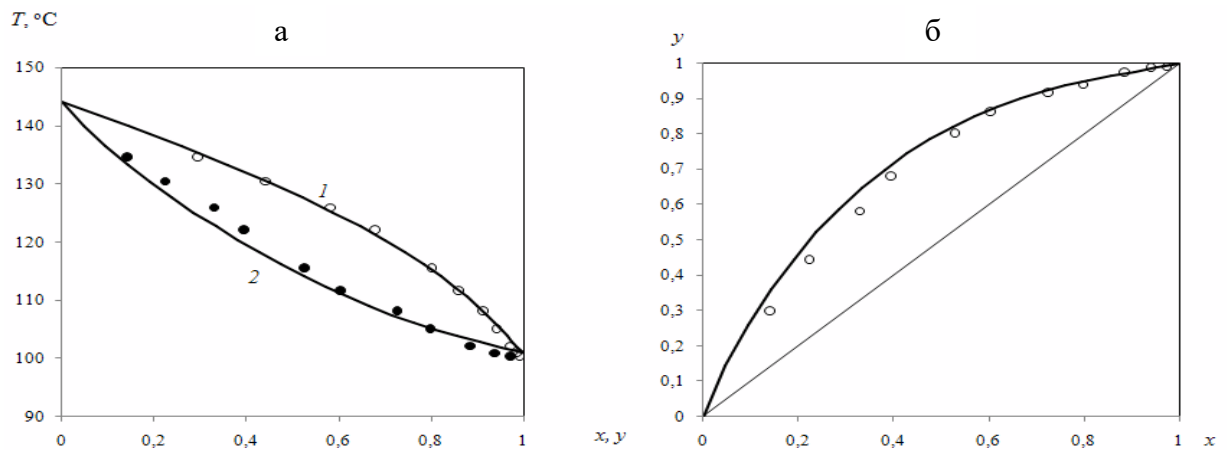


Рисунок 3.7 – Равновесие жидкость – пар в системе  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ . а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз; б – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой. Точки – экспериментальные значения: светлые – состав паровой фазы; темные – состав жидкой фазы; сплошные линии: 1 – расчет состава паровой фазы; 2 – расчет состава жидкой фазы. Расчет приведен для рабочего давления 760 мм рт. ст.



Таблица 3.9 – Экспериментальные данные и результаты моделирования по фазовому равновесию жидкость–пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOH}$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$

P, мм рт. ст.	$x_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ , мол. д.	$y_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ , мол. д.			T, °C		
	*эксп.	*эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.
749	0,0500	0,0579	0,0681	-0,1762	99,0	100,0	-0,010
749	0,1031	0,1113	0,1433	-0,2875	98,5	99,4	-0,009
746	0,1567	0,2171	0,2217	-0,0212	97,5	98,5	-0,010
746	0,2961	0,4486	0,4294	0,0428	95,5	95,7	-0,002
752	0,4099	0,5928	0,5911	0,0029	93,0	92,9	0,001
749	0,5208	0,7148	0,7297	-0,0208	90,0	89,1	0,010
752	0,6126	0,8198	0,8230	-0,0039	88,0	85,8	0,025
749	0,7957	0,9270	0,9456	-0,0201	81,5	78,4	0,038
755	0,8706	0,9686	0,9736	-0,0052	78,0	75,8	0,028
755	0,9432	0,9899	0,9913	-0,0014	75,0	73,3	0,023

\*Экспериментальные данные приведены в пересчете на бинарную систему  $\text{CF}_3\text{COOH}$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$

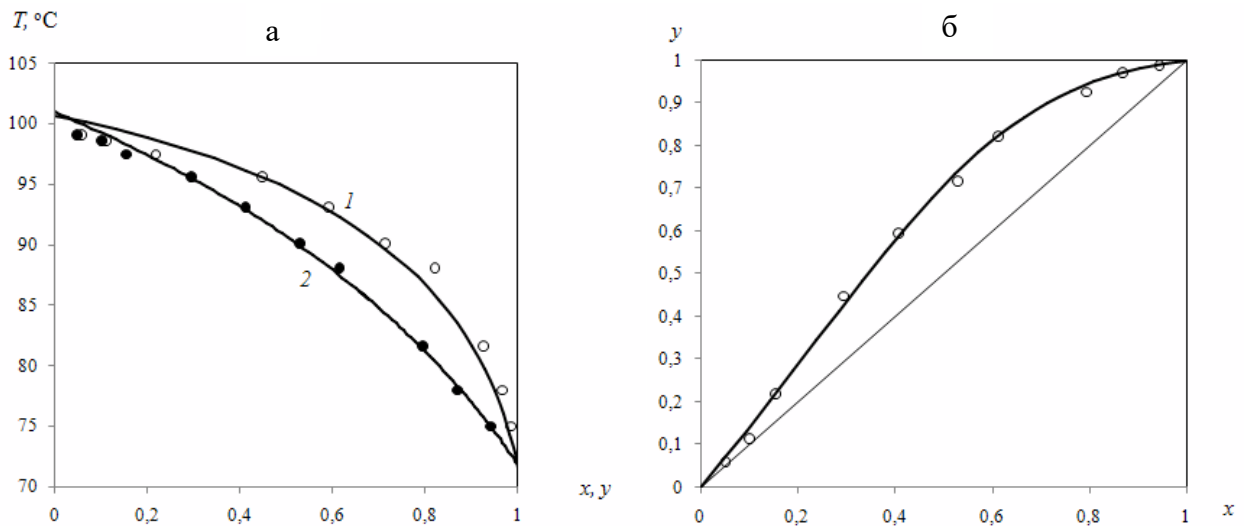


Рисунок 3.8 – Равновесие жидкость – пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOH}$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ . а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз; б – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой. Точки – экспериментальные значения: светлые – состав паровой фазы; темные – состав жидкой фазы; сплошные линии: 1 – расчет состава паровой фазы; 2 – расчет состава жидкой фазы. Расчет приведен для рабочего давления 760 мм рт. ст.

Таблица 3.10 – Экспериментальные данные и результаты моделирования по фазовому равновесию жидкость–пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$

P, мм рт. ст.	$x_{\text{CF}_3\text{COOCH}_3}$ , мол. д	$y_{\text{CF}_3\text{COOCH}_3}$ , мол. д			T, °C		
	эксп.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.
742	0,2667	0,8396	0,8591	0,0232	58,0	92,2	-0,590
742	0,3856	0,9004	0,9356	0,0391	55,0	79,1	-0,438
742	0,5124	0,9380	0,9723	0,0669	52,0	68,0	-0,308
742	0,7386	0,9781	0,9950	0,0229	47,5	53,3	-0,122
742	0,8788	0,9905	0,9988	0,0094	45,0	46,6	-0,036
742	0,9680	0,9977	0,9998	0,0022	43,5	43,4	0,002

\*Экспериментальные данные приведены в пересчете на бинарную систему  $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$

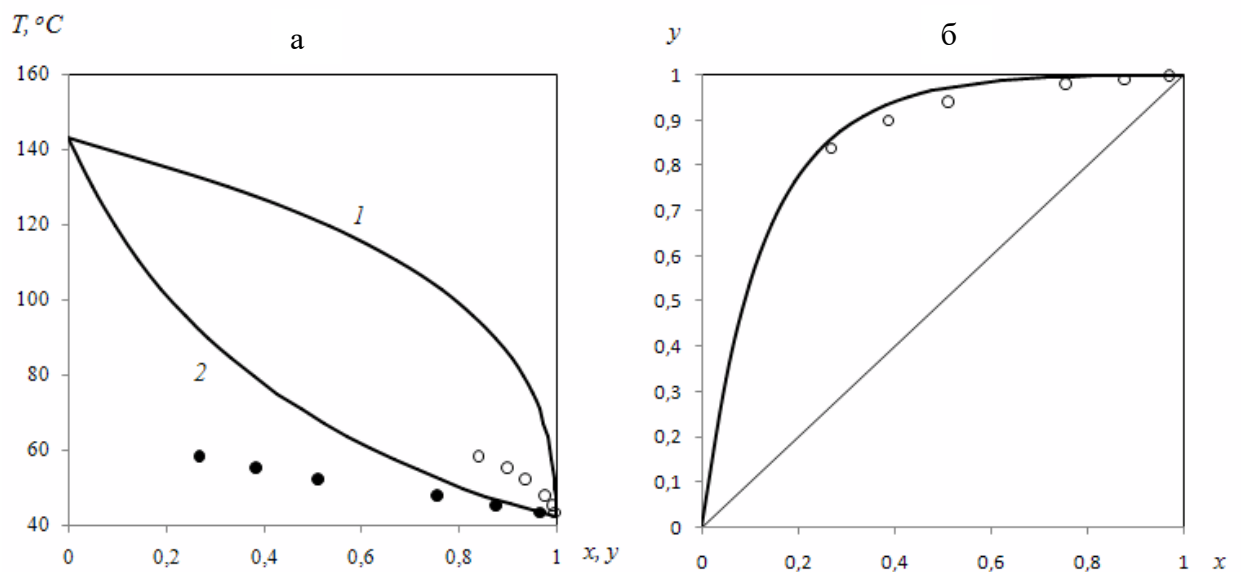


Рисунок 3.9 – Равновесие жидкость – пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ . а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз; б – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой. Точки – экспериментальные значения: светлые – состав паровой фазы; темные – состав жидкой фазы; сплошные линии: 1 – расчет состава паровой фазы; 2 – расчет состава жидкой фазы. Расчет приведен для рабочего давления 760 мм рт. ст.

Расхождение между экспериментом и моделью в равновесной температуре кипения для системы  $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  обусловлено,

по всей видимости, протеканием химической реакции. Для избегания искажений, вносимых появлением продуктов реакции в описание парожидкостного равновесия, коэффициенты уравнения NRTL, для этих бинарных составляющих, а также для реакционных бинарных составляющих системы (3.2)  $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  и  $\text{BrCF}_2\text{COOH} - \text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , были получены с помощью уравнения UNIFAC [231-234]. Коэффициенты уравнения NRTL для нереакционных бинарных составляющих систем (3.1) и (3.2) рассчитывали на основании экспериментальных данных о фазовом равновесии.

Таблица 3.11 – Коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL бинарных составляющих четырехкомпонентной системы (3.2)  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{CF}_3\text{COOH} - \text{BrCF}_2\text{COOH} - \text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

Бинарные составляющие i-j	$b_{ij}$	$b_{ji}$	$c_{ij}$
$\text{CF}_3\text{COOH} - \text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	-28,8207	-337,44	0,3
$\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{BrCF}_2\text{COOH}$	-12,5083	-89,047	0,3
$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	-255,478	205,66	0,3
$\text{CF}_3\text{COOH} - \text{BrCF}_2\text{COOH}$	153,937	-139,831	0,3
$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{CF}_3\text{COOH}$	-585,703	524,302	0,3
$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{BrCF}_2\text{COOH}$	345,208	491,201	0,3

Экспериментальные данные и результаты моделирования для системы (3.2) приведены в табл. 3.12-3.14 и на рис. 3.10-3.15.

Замети, что в работе [212] представлен набор изобарических данных ПЖР для бинарной системы  $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{CF}_3\text{COOH}$  при 760 мм рт. ст. Однако, представленные данные не проходят тест Херингтона и Редлиха–Кистера [235, 236] на термодинамическую согласованность. Используемые в настоящей работе модели применяют для описания неидеальности жидкой фазы уравнения NRTL и Wilson, а для описания неидеальности паровой фазы

уравнение Марека [237]. Предложенные модели хорошо согласуются с полученными в работе экспериментальными данными, однако ввиду различных способов описания неидеальности паровой фазы в [212] и в настоящей работе использование предложенных моделей для описания рассматриваемой четырехкомпонентной системы затруднительно. Поэтому нами было проведено моделирование ПЖР системы  $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{--CF}_3\text{COOH}$  по экспериментальным данным [212] с использованием выбранных нами моделей NRTL и NTH. Данные работы [212] и полученная модель представлены на рис. 3.10.

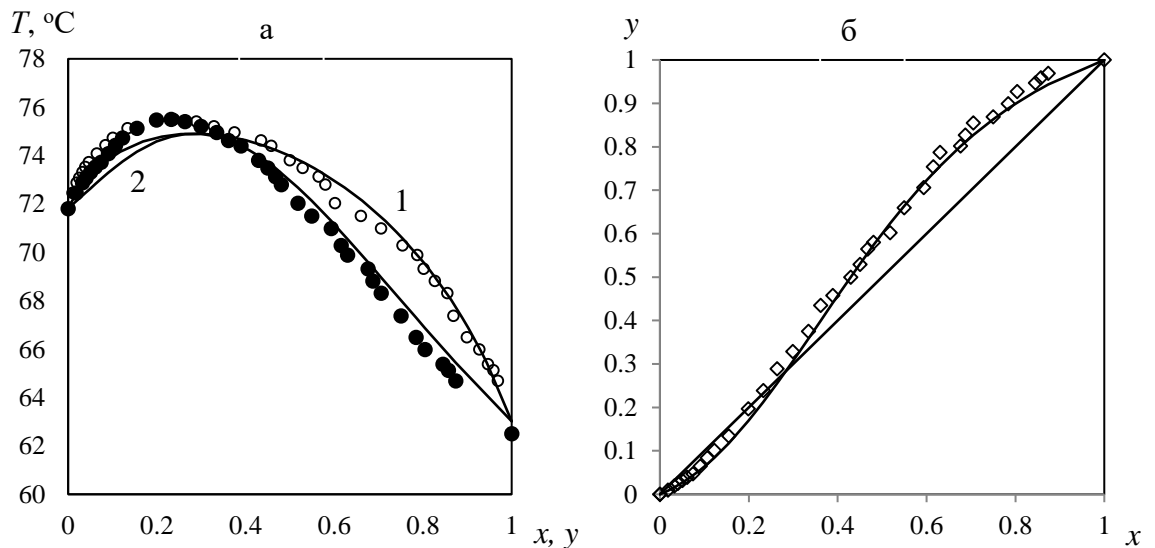


Рисунок 3.10 – Равновесие жидкость – пар в системе жидкость – пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{--CF}_3\text{COOH}$  по данным [212]. а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз; б – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой. Точки – экспериментальные значения из [212]: светлые – состав паровой фазы; темные – состав жидкой фазы; сплошные линии: 1 – расчет состава паровой фазы; 2 – расчет состава жидкой фазы. Расчет приведен для рабочего давления 760 мм рт. ст.

Полученные нами экспериментальные данные ПЖР системы  $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{--CF}_3\text{COOH}$  и результаты моделирования представлены в табл. 3.12 и на рис. 3.11.

Таблица 3.12 – Экспериментальные данные и результаты моделирования по фазовому равновесию жидкость–пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ – $\text{CF}_3\text{COOH}$

P, мм рт. ст.	$x_{\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$ , мол. д	$Y_{\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$ , мол. д			T, °C		
	эксп.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.
742	0,8940	0,9702	0,9572	0,0134	63,5	64,5	-0,015
742	0,7892	0,9140	0,8979	0,0176	65,5	66,8	-0,019
744	0,6761	0,8288	0,8084	0,0246	68,0	69,4	-0,021
744	0,5859	0,7289	0,7141	0,0202	70,0	71,4	-0,020
749	0,5067	0,6278	0,6135	0,0228	72,0	73,2	-0,016
749	0,3993	0,4955	0,4557	0,0804	73,5	74,7	-0,016
756	0,3226	0,3726	0,3363	0,0974	75,0	75,5	-0,006
738	0,2586	0,2593	0,2405	0,0722	75,1	74,7	0,005
754	0,2072	0,1968	0,1707	0,1327	75,0	75,0	0,000
754	0,1188	0,0714	0,0740	-0,0356	74,0	73,8	0,003

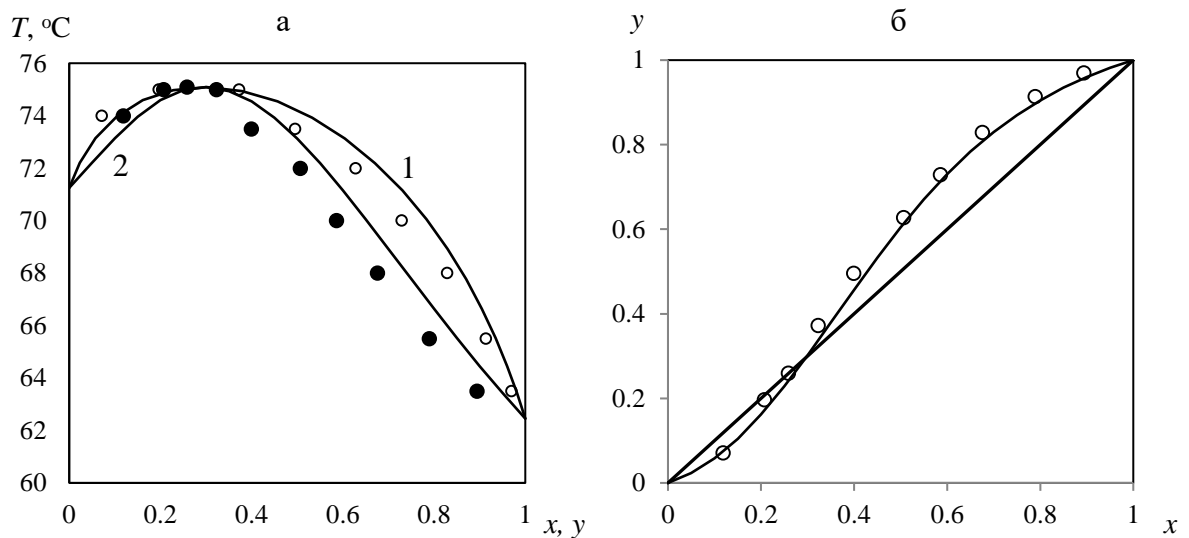


Рисунок 3.11 – Равновесие жидкость – пар в системе жидкость – пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ – $\text{CF}_3\text{COOH}$ . а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз; б – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой. Точки – экспериментальные значения: светлые – состав паровой фазы; темные – состав жидкой фазы; сплошные линии: 1 – расчет состава паровой фазы; 2 – расчет состава жидкой фазы. Расчет приведен для рабочего давления 745 мм рт. ст.

Модели представленные на рис. 3.11 построены с на основе параметров бинарного взаимодействия оцененных из экспериментальных данных полученных в настоящей работе (табл. 3.12). Согласно результатам теста Херингтона и Редлиха–Кистера величина рассогласования для полученных нами данные составила 17,13%, тогда как для данных работы [212] более 30%, что позволяет считать наши данные более достоверными. Также наши данные позволяют точнее описать состав азеотропа, что особенно актуально для определения границ областей дистилляции в четырехкомпонентной системе. Таким образом, для моделирования ПЖР в четырехкомпонентной системе были выбраны параметры бинарного взаимодействия системы  $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{--CF}_3\text{COOH}$ , оцененные из экспериментальных данных, полученных в настоящей работе.

Таблица 3.13 – Экспериментальные данные и результаты моделирования по фазовому равновесию жидкость–пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{--BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

P, мм рт. ст.	$x_{\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$ , мол. д	$Y_{\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$ , мол. д			T, °C		
	эксп.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.
750	0,1040	0,3852	0,3005	0,2198	106,5	107,1	-0,006
750	0,1853	0,5925	0,4784	0,1926	99,5	101,0	-0,015
741	0,2633	0,6979	0,6096	0,1265	93,0	95,0	-0,021
754	0,4081	0,8255	0,7743	0,0620	84,0	86,4	-0,028
724	0,5933	0,9178	0,8944	0,0255	75,0	75,6	-0,008
741	0,7341	0,9564	0,9461	0,0107	69,0	70,6	-0,022
724	0,8493	0,9802	0,9747	0,0056	65,0	65,9	-0,014

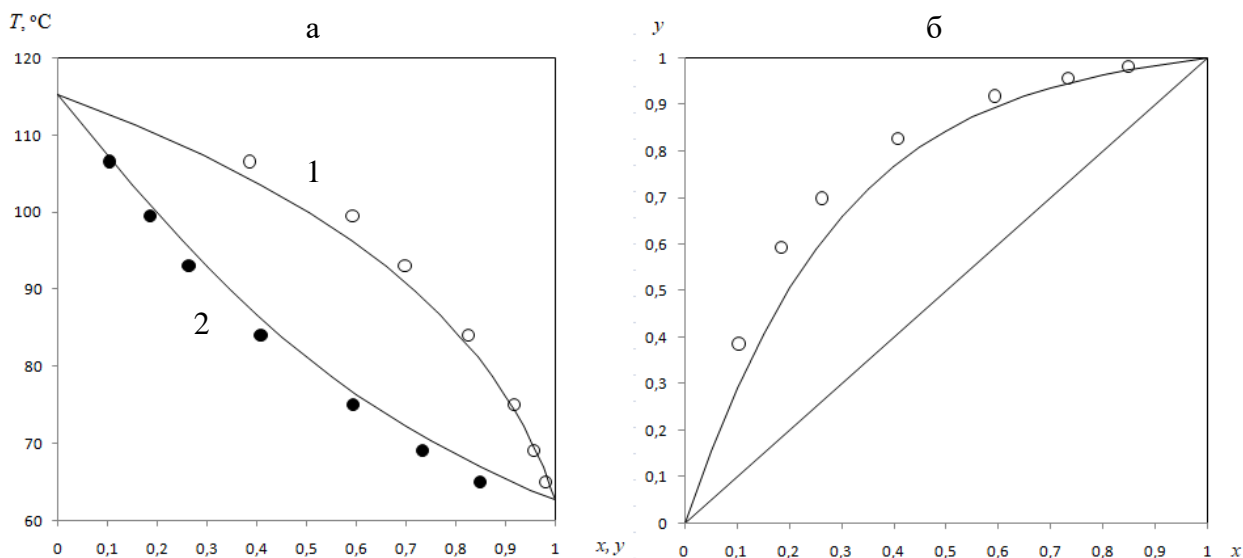


Рисунок 3.12 – Равновесие жидкость – пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ .  
 а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз;  
 б – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой. Точки – экспериментальные значения: светлые – состав паровой фазы; темные – состав жидкой фазы; сплошные линии: 1 – расчет состава паровой фазы; 2 – расчет состава жидкой фазы. Расчет приведен для рабочего давления 750 мм рт. ст.

Таблица 3.14 – Экспериментальные данные и результаты моделирования по фазовому равновесию жидкость–пар в системе  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ – $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$

P, мм рт. ст.	$x_{\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5}$ , МОЛ. Д	$y_{\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5}$ , МОЛ. Д			T, °C		
	эксп.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.	эксп.	расчет	$\Delta$ , отн.
250	0,3570	0,6469	0,5527	0,1456	97,4	98,2	-0,008
250	0,4669	0,7500	0,6792	0,0944	95,6	95,1	0,005
250	0,5472	0,7910	0,7566	0,0436	91,8	92,9	-0,012
249	0,6625	0,8724	0,8467	0,0295	88,2	89,7	-0,017
250	0,7766	0,9359	0,9146	0,0228	86,7	86,8	-0,001
250	0,8773	0,9535	0,9597	-0,0065	83,8	84,3	-0,007
720	0,4577	0,6650	0,6436	0,0323	127,7	128,5	-0,006
720	0,6434	0,8171	0,8108	0,0077	121,1	123,0	-0,016
721	0,7708	0,9107	0,8957	0,0164	119,0	119,5	-0,004
721	0,8710	0,9558	0,9481	0,0080	116,4	116,9	-0,005

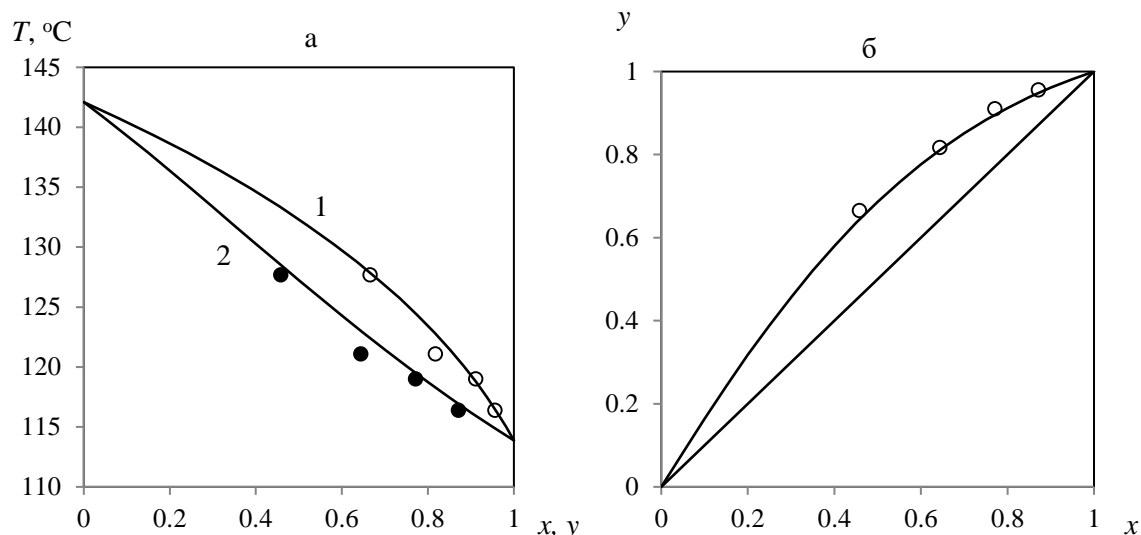


Рисунок 3.13 – Равновесие жидкость – пар в системе  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{BrCF}_2\text{COOH}$ . а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз; б – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой. Точки – экспериментальные значения: светлые – состав паровой фазы; темные – состав жидкой фазы; сплошные линии: 1 – расчет состава паровой фазы; 2 – расчет состава жидкой фазы. Расчет приведен для рабочего давления 720 мм рт. ст.

Как и в случае системы  $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{BrCF}_2\text{COOH}$  (таблица 3.7 рисунок 3.6) экспериментальное исследование парожидкостного равновесия системы  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{BrCF}_2\text{COOH}$  при высоких концентрациях  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  затруднено в связи с тем, что смесь начинает кристаллизоваться при выгрузке из экспериментальной установки.

Как показало экспериментальное исследование реакционных бинарных составляющих системы (3.1), вследствие образования продуктов реакции, использование полученных экспериментальных данных для оценки параметров бинарного взаимодействия затруднено. Поэтому, фазовое равновесие реакционных бинарных составляющих  $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  и  $\text{BrCF}_2\text{COOH} - \text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , было рассчитано с помощью уравнения UNIFAC, без привлечения эксперимента. Полученные зависимости представлены на рисунках 3.14 и 3.15.



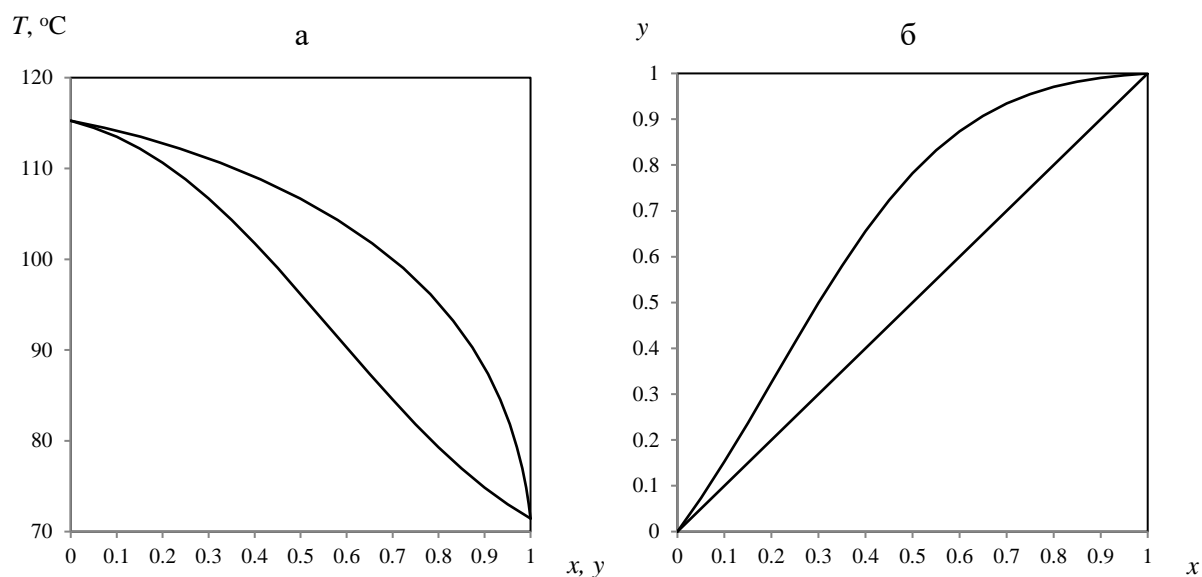


Рисунок 3.14 – Равновесие жидкость – пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ .  
 а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой  $x$  и паровой  $y$  фаз;  
 б – зависимость состава паровой фазы  $y$  от состава жидкой фазы  $x$ .

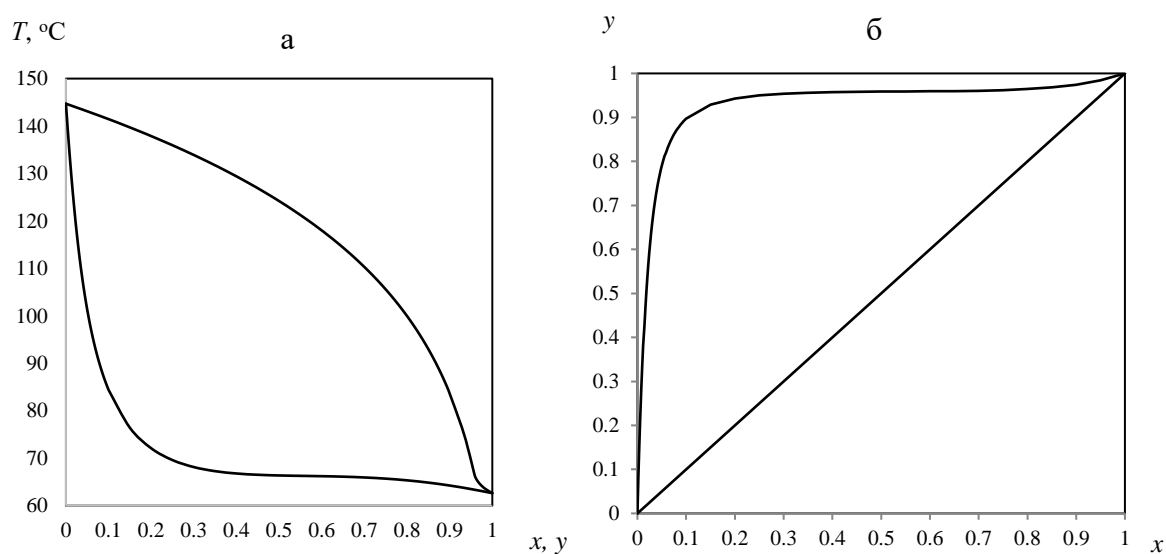


Рисунок 3.15 – Равновесие жидкость – пар в системе  $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{BrCF}_2\text{COOH}$ .  
 а – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой  $x$  и паровой  $y$  фаз;  
 б – зависимость состава паровой фазы  $y$  от состава жидкой фазы  $x$ .

Отметим, что бинарная составляющая  $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ –  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  является общей для систем (3.1) и (3.2). Относительная ошибка  $\Delta$  рассчитывается как отношение между разностью экспериментальных и расчетных значений параметра к его экспериментальному значению. На основании полученных экспериментальных данных о химическом и фазовом равновесиях построены концентрационные симплексы систем (3.1) и (3.2), которые представлены на рисунке 3.16.

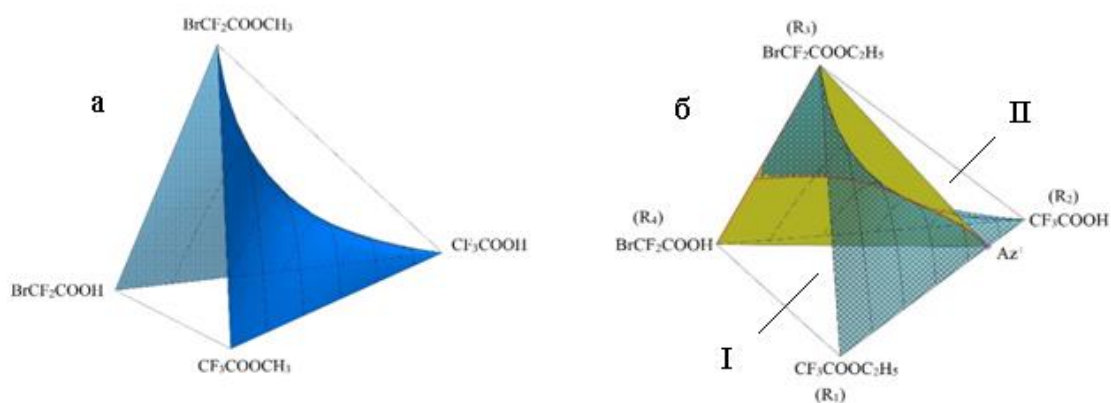


Рисунок 3.16 – Концентрационные симплексы систем: а – система (3.1); б – система (3.2); Синяя и зеленая поверхности – многообразие химического взаимодействия, желтая поверхность – разделяющее многообразие; I – первая область дистилляции; II – вторая область дистилляции.

Как видно из рис. 3.16,а концентрационный симплекс системы (3.1) представляет собой одну область дистилляции. Фракцией с минимальной температурой кипения (неустойчивым узлом) является метиловый эфир трифторуксусной кислоты ( $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ ), фракцией с максимальной температурой кипения (устойчивым узлом) – бромдифторуксусная кислота ( $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ ). Таким образом, в рассматриваемой системе продукты реакции – метиловый эфир трифторуксусной кислоты ( $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ ) и бромдифторуксусная кислота ( $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ ), – являются легко- и тяжелокипящими компонентами соответственно, а реагенты: трифторуксусная кислота ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) и метиловый эфир бромдифторуксусной кислоты ( $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ ) среднекипящими. Такое

распределение летучестей является наиболее благоприятным для процесса реакционной дистилляции, поскольку один из продуктов может отбираться в виде дистиллята, другой в виде кубового продукта. Возможна организация процесса как с одной (куб или дистиллят) так и с двумя (и куб и дистиллят) точками отбора. Во всех случаях отбор продуктов будет приводить к смещению равновесия реакции в сторону целевых компонентов.

Концентрационный симплекс системы (3.2) (рисунок 3.16,б) осложнен наличием бинарного азеотропа в системе этиловый эфир трифторуксусной кислоты – трифторуксусная кислота ( $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  –  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) с максимумом температуры кипения, который порождает в системе (3.2) двумерное разделяющее многообразие  $\text{Az}^-\text{R}_3\text{R}_4$  и приводит к образованию двух областей дистилляции I и II.

Область дистилляции I характеризуется следующим порядком температур кипения  $T_{\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^{\text{кип.}}(\text{R}_1) < T_{\text{Az}}^{\text{кип.}} < T_{\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5}^{\text{кип.}}(\text{R}_3) < T_{\text{BrCF}_2\text{COOH}}^{\text{кип.}}(\text{R}_4)$ . Легкокипящим компонентом (неустойчивым узлом) является этиловый эфир трифторуксусной кислоты ( $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), тяжелокипящим компонентом (устойчивым узлом) – бромдифторуксусная кислота ( $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ ). Область дистилляции II характеризуется следующим порядком температур кипения –  $T_{\text{CF}_3\text{COOH}}^{\text{кип.}}(\text{R}_2) < T_{\text{Az}}^{\text{кип.}} < T_{\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5}^{\text{кип.}}(\text{R}_3) < T_{\text{BrCF}_2\text{COOH}}^{\text{кип.}}(\text{R}_4)$ . Легкокипящим компонентом (неустойчивым узлом) является трифторуксусная кислота ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ), тяжелокипящим компонентом (устойчивым узлом) – бромдифторуксусная кислота ( $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ ). При организации процесса реакционной дистилляции в системе (3.2) фракцией с максимальной температурой кипения для всего концентрационного симплекса будет бромдифторуксусная кислота, а состав фракции с минимальной температурой кипения будет зависеть от того к какой области дистилляции относится состав разделяемой смеси. В области дистилляции I фракцией с минимальной температурой кипения является этиловый эфир трифторуксусной кислоты ( $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), а в области II – трифторуксусная

кислота. Таким образом, работая в области дистилляции I, можно организовать процесса как с одной (куб или дистиллят) так и с двумя (куб и дистиллят) точками отбора, тогда как в области дистилляции II можно вести процесс только с отбором кубового продукта, так как отбор дистиллята будет приводить к смещению равновесия в сторону реагентов.

### 3.2 Изучение фазового равновесия в системах 2,2,2-трифторэтанол – вода – нефторированный спирт

**Приборы и реактивы.** Чистоту используемых реактивов контролировали с помощью газового хроматографа GC2010 Plus Shimadzu с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – азот. Результаты приведены в таблице 3.15

Таблица 3.15 – Чистота используемых реактивов

Наименование	Чистота масс. д.	Содержание воды по Карлу Фишеру масс. д.
2,2,2-трифторэтанол	>0.994	<0.0005
метанол	>0.995	<0.0009
этанол	>0.995	<0.0009
изопропанол	>0.999	<0.001

Эксперименты проводили на модифицированном эбулиометре Свентославского (рис. 3.1) по методике описанной в предыдущем разделе. Давление измеряли аналоговым барометром с точностью 0,5 мм рт. ст. Равновесную температуру определяли ртутным термометром TL-4 с точностью 0,1°C. Массу навесок измеряли на Mass Comparator MC-1000 с точностью 0.0005 г. Пробы кубовой жидкости и парового конденсата анализировали на рефрактометре ИРФ-454 Б2М, имеющем диапазон показателей преломления  $n_D$  от 1.2 до 1.7 с точностью измерения  $3 \times 10^{-4}$ .

Парожидкостное равновесие описывается уравнением:

$$y_i P = \gamma_i x_i p_i^0 \quad (3.7)$$

где  $y_i$  – концентраций компонента  $i$  в паровой фазе, моль. д.;  $P$  – общее давление в системе, мм рт. ст.;  $\gamma_i$  – коэффициент активности компонента  $i$ ,  $x_i$  – концентрация компонента  $i$  в жидкой фазе, моль. д.;  $p_i^0$  – давление пара чистого компонента  $i$ . мм рт. ст; Паровую фазу в условиях эксперимента считали идеальной.

Математическое моделирование проводили на основании полученных экспериментальных данных в программном комплексе Aspen Plus V.9.0. Использованные в расчетах физико-химические свойства чистых веществ взяты из базы программного комплекса Aspen Plus® V.9.0 табл. 3.16.

Таблица 3.16 – Данные по свойствам чистых веществ из базы данных программного комплекса Aspen Plus® V.9.0.

Вещество	М, г/моль	$T_{\text{кип}}$ , °С при 760 мм рт.ст.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> при 20°С
2,2,2-трифторэтанол	100,04	73,81	1,3912
метанол	32,04	64,53	0,7943
этанол	46,069	78,31	0,7903
изопропанол	60,095	82,05	0,7867
вода	18,015	100,02	0,9965

Зависимость давления насыщенных паров метанола, этанола, изопропанола и воды определяли по уравнению Антуана

$$\ln p_i = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T+C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i}T^{C_{7i}} \quad (3.8),$$

где  $T$ , К;  $p$ , мм рт. ст.

Параметры уравнения Антуана, взяты из программного комплекса Aspen Plus® V.9.0 для диапазона температур  $C_{8i} \leq T \leq C_{9i}$ . Значения параметров приведены в табл. 3.17.

Таблица 3.17 – Коэффициенты уравнения Антуана

i	Метанол	Этанол	Изопропанол	Вода
C <sub>1i</sub>	77,8252	68,4112	105,827	68,7562
C <sub>2i</sub>	-6904,5	-7122,3	-9040	-7258,2
C <sub>3i</sub>	0	0	0	0
C <sub>4i</sub>	0	0	0	0
C <sub>5i</sub>	-8,8622	-7,1424	-12,676	-7,3037
C <sub>6i</sub>	7,47*10 <sup>-6</sup>	2,89*10 <sup>-6</sup>	5,54*10 <sup>-6</sup>	4,17*10 <sup>-6</sup>
C <sub>7i</sub>	2	2	2	2
C <sub>8i</sub>	175,47	159,05	185,26	273,16
C <sub>9i</sub>	512,5	514	508,3	647,1

Парциальное давление 2,2,2-трифторэтанола рассчитывалось по уравнению Вагнера:

$$\ln p_i = \ln p_{ci} + \frac{C_{1i}(1-T_{ri}) + C_{2i}(1-T_{ri})^{1,5} + C_{3i}(1-T_{ri})^{2,5} + C_{4i}(1-T_{ri})^5}{T_{ri}} \quad (3.9),$$

где T, K; T<sub>ri</sub>=T/T<sub>ci</sub>. Коэффициенты уравнения Вагнера, взяты из программного комплекса Aspen Plus® V.9.0 для диапазона температур T<sub>low</sub> ≤ T ≤ T<sub>up</sub>. Значения коэффициенты приведены в таблице 3.18

Таблица 3.18 – Коэффициенты уравнения Вагнера

i	2,2,2-трифторэтанол
C <sub>1i</sub>	-8,85513
C <sub>2i</sub>	2,02666
C <sub>3i</sub>	-6,3807
C <sub>4i</sub>	-2,93655
ln p <sub>ci</sub>	10,4929
T <sub>ci</sub>	225,42
T <sub>lower</sub>	229,1
T <sub>upper</sub>	498,57

Для описания отклонения от идеального поведения жидкой фазы были выбраны модели локальных составов Non-Random Two-Liquid (NRTL) (3.5) и Wilson.

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j A_{ij} x_j \right) - \sum_j \frac{A_{ji} x_j}{\sum_k A_{jk} x_k} \quad (3.10)$$

где  $\ln A_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + e_{ij}/T^2$ .

Данные о парожидкостном равновесии для систем метанол – вода, этанол – вода и изопропанол – вода были взяты из литературных источников и базы данных программного комплекса Aspen Plus® V.9.0. Параметры бинарного взаимодействия уравнений NRTL и Wilson для этих систем были взяты для случая идеальной паровой фазы из программного комплекса Aspen Plus® V.9.0 – набор коэффициентов APV90 VLE-IG. Модели, полученные с использованием этого набора коэффициентов, и экспериментальные данные работ [238-242] удовлетворительно согласуются.

Парожидкостное равновесие в бинарных системах 2,2,2-трифторэтанол – вода, метанол – 2,2,2-трифторэтанол, 2,2,2-трифторэтанол – этанол и 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол было изучено экспериментально. Полученные экспериментальные данные были использованы для оценки параметров бинарного взаимодействия уравнений NRTL и Wilson. Значения полученных коэффициентов приведены в табл. 3.19 и 3.20. Оценка параметров бинарного взаимодействия уравнений Wilson и NRTL для системы 2,2,2-трифторэтанол – вода проводилась по двум наборам экспериментальных данных: представленных в табл. 3.24 и по данным работы [223].

Таблица 3.19 – Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL

i	2,2,2-трифторэтанол	Метанол	2,2,2-трифторэтанол	2,2,2-трифторэтанол
j	Вода	2,2,2-трифторэтанол	Этанол	Изопропанол
$A_{ij}$	1,84590	0	7,93865	0
$A_{ji}$	22,4979	0	-3,35524	0

$B_{ij}$	-804,298	-17,5675	-2974,84	-219,124
$B_{ji}$	-7059,07	-263,043	1051,80	-140,609
$C_{ij}$	0,3	0,3	0,3	0,3

Таблица 3.20 – Параметры бинарного взаимодействия уравнения Wilson

i	2,2,2-трифторэтанол	Метанол	2,2,2-трифторэтанол	2,2,2-трифторэтанол
j	Вода	2,2,2-трифторэтанол	Этанол	Изопропанол
$A_{ij}$	-2,10336	0	1,60211	0
$A_{ji}$	-13,0978	0	45,2462	0
$B_{ij}$	-103,616	204,951	-2976,38	151,138
$B_{ji}$	4632,42	71,5644	2480,64	194,851
$C_{ij}$	0	0	1,23366	0
$C_{ji}$	0	0	-8,83805	0

Экспериментальные данные и результаты моделирования приведены в табл. 3.21-3.24 и на рис. 3.17-3.20.

Таблица 3.21 – Экспериментальные и расчетные данные по фазовому равновесию жидкость пар в системе 2,2,2-трифторэтанол(1) – вода(2)

P, мм рт. ст.	T, °C			$x_1$ , мол. д.	$y_1$ , мол. д.		
	Эксп.	модель			Эксп.	модель	
		NRTL	Wilson			NRTL	Wilson
746,0	89,9	89,5	89,6	0,0157	0,3502	0,3190	0,3147
746,0	87,4	87,0	86,9	0,0269	0,4330	0,3855	0,3865
737,1	87,5	85,9	85,7	0,0333	0,4352	0,4084	0,4106
745,0	86,3	85,6	85,5	0,0369	0,4632	0,4221	0,4235
750,0	83,8	84,2	84,1	0,0527	0,5517	0,4616	0,4606
748,5	82,2	82,4	82,5	0,0853	0,5665	0,5062	0,5005
753,0	82,6	82,5	82,6	0,0860	0,5447	0,5077	0,5018
745,0	81,2	81,0	81,2	0,1351	0,5880	0,5408	0,5320
753,0	80,8	80,5	80,7	0,1837	0,5855	0,5618	0,5546



752,0	79,4	79,6	79,5	0,2807	0,6287	0,5924	0,5912
752,0	78,8	78,7	78,5	0,3834	0,6426	0,6284	0,6323
753,3	77,8	77,9	77,7	0,4799	0,6919	0,6705	0,6762
753,0	76,9	77,0	76,9	0,5781	0,7358	0,7218	0,7270
747,1	75,6	75,8	75,7	0,7004	0,8052	0,7960	0,7993
747,5	74,8	74,9	74,9	0,8070	0,8641	0,8664	0,8680
736,5	74,0	74,2	74,2	0,8521	0,9003	0,8979	0,8993
750,0	74,2	74,3	74,3	0,8971	0,9315	0,9283	0,9289
749,0	74,2	74,2	74,2	0,9056	0,9348	0,9343	0,9349

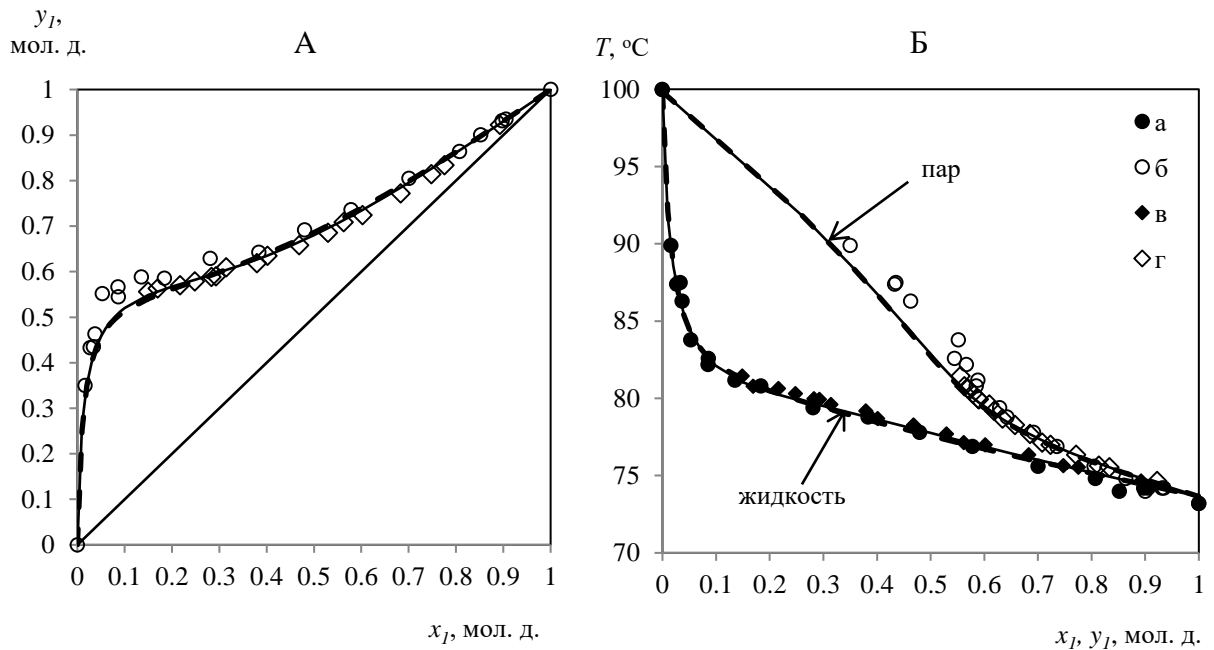


Рисунок 3.17 – Парожидкостное равновесие в системе 2,2,2-трифторэтанол (1) – вода (2). А – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой фазы; Б – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз. а, б – экспериментальные данные; в, г – литературные данные [223]; сплошная линия – модель NRTL при давлении 755 мм рт. ст.; пунктирная линия – модель Wilson при давлении 755 мм рт. ст.

Максимальное отклонение между экспериментальными и расчетными значениями по температуре составляет: для модели NRTL –  $0,3^{\circ}\text{C}$ , для модели Wilson –  $0,3^{\circ}\text{C}$ ; по составу паровой фазы: для модели NRTL –  $0,0282$  мол. д., для модели Wilson –  $0,0288$  мол. д.

Таблица 3.22 – Экспериментальные и расчетные данные по фазовому равновесию жидкость пар в системе метанол(1) - 2,2,2-трифторэтанол(2)

P, мм рт. ст.	T, °C			x <sub>1</sub> , мол. д.	y <sub>1</sub> , мол. д.		
	Эксп.	модель			Эксп.	модель	
		NRTL	Wilson			NRTL	Wilson
754,0	74,6	74,6	74,6	0,1146	0,0906	0,0874	0,0873
754,0	75,2	75,3	75,3	0,2210	0,1816	0,1965	0,1969
757,0	75,7	75,6	75,6	0,3108	0,3099	0,3082	0,3090
754,0	75,7	75,5	75,5	0,3578	0,3724	0,3723	0,3733
757,0	75,6	75,4	75,4	0,3932	0,4300	0,4222	0,4232
757,0	74,8	74,6	74,6	0,5041	0,5734	0,5813	0,5817
750,0	73,2	73,1	73,1	0,5927	0,7064	0,7011	0,7010
750,0	71,2	71,2	71,2	0,6912	0,8106	0,8149	0,8145
751,0	69,0	69,0	69,0	0,7898	0,8956	0,9018	0,9014
734,0	66,0	66,0	66,0	0,8918	0,9619	0,9627	0,9627
733,5	64,8	64,6	64,6	0,9505	0,9858	0,9859	0,9860

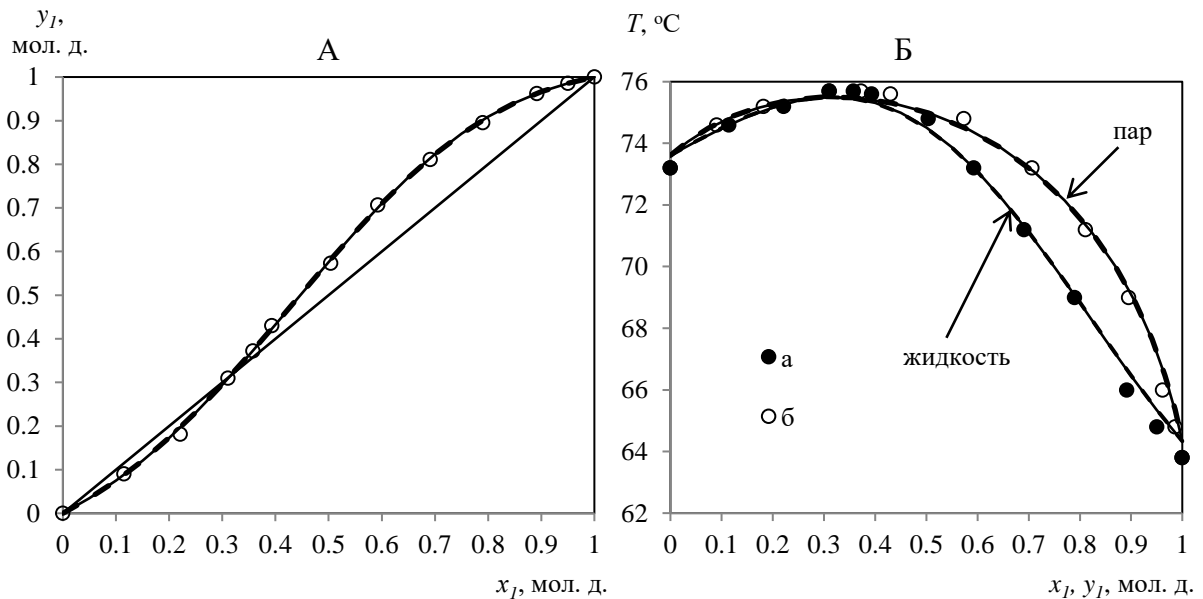


Рисунок 3.18 – Парожидкостное равновесие в системе метанол (1) – 2,2,2-трифторэтанол (2). А – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой фазы; Б – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз. а, б – экспериментальные данные; сплошная линия – модель NRTL при давлении 754 мм рт. ст.; пунктирная линия – модель Wilson при давлении 754 мм рт.ст.

Максимальное отклонение между экспериментальными и расчетными значениями температуры составляет: для модели NRTL – 0,1°C, для модели Wilson – 0,1°C; по составу паровой фазы: для модели NRTL – 0,0047 мол. д., для модели Wilson – 0,0047 мол. д.

Таблица 3.23 – Экспериментальные и расчетные данные по фазовому равновесию жидкость пар в системе 2,2,2-трифторэтанол (1) – этанол (2)

Р мм рт. ст.	Т, °С			x <sub>1</sub> , мол. д.	y <sub>1</sub> , мол. д.		
	Эксп.	модель			Эксп.	модель	
		NRTL	Wilson			NRTL	Wilson
747,9	78,7	78,4	78,7	0,0524	0,0278	0,0270	0,0268
747,0	78,7	78,6	78,6	0,0528	0,0285	0,0273	0,0270
740,0	79,2	79,2	79,2	0,1091	0,0660	0,0652	0,0651
740,0	79,9	79,8	79,8	0,1606	0,1118	0,1084	0,1088
753,0	80,9	80,8	80,7	0,2081	0,1590	0,1558	0,1564
754,0	81,3	81,2	81,2	0,2596	0,2143	0,2137	0,2138
754,0	81,3	81,5	81,4	0,3030	0,2660	0,2675	0,2667
744,5	81,6	81,4	81,3	0,3500	0,3269	0,3298	0,3282
747,0	81,6	81,6	81,5	0,4013	0,4000	0,4018	0,3991
747,0	81,6	81,5	81,5	0,4501	0,4709	0,4723	0,4688
752,0	81,5	81,4	81,4	0,5055	0,5556	0,5523	0,5485
753,0	81,2	81,1	81,1	0,5512	0,6215	0,6169	0,6134
742,0	80,2	80,1	80,2	0,6055	0,6912	0,6905	0,6884
743,0	79,6	79,7	79,7	0,6447	0,7482	0,7397	0,7384
748,0	79,0	79,0	79,0	0,7011	0,8161	0,8037	0,8033
751,0	78,4	78,5	78,5	0,7356	0,8491	0,8386	0,8387
748,2	76,5	76,6	76,6	0,8287	0,9228	0,9163	0,9166
751,0	75,4	75,5	75,5	0,8908	0,9579	0,9546	0,9546
753,0	74,6	74,6	74,5	0,9457	0,9790	0,9805	0,9804

Максимальное отклонение между экспериментальными и расчетными значениями по температуре составляет: для моделей NRTL и Wilson – 0,1°C; по составу паровой фазы: для модели NRTL – 0,0036 мол. д., для модели Wilson – 0,0040 мол. д.

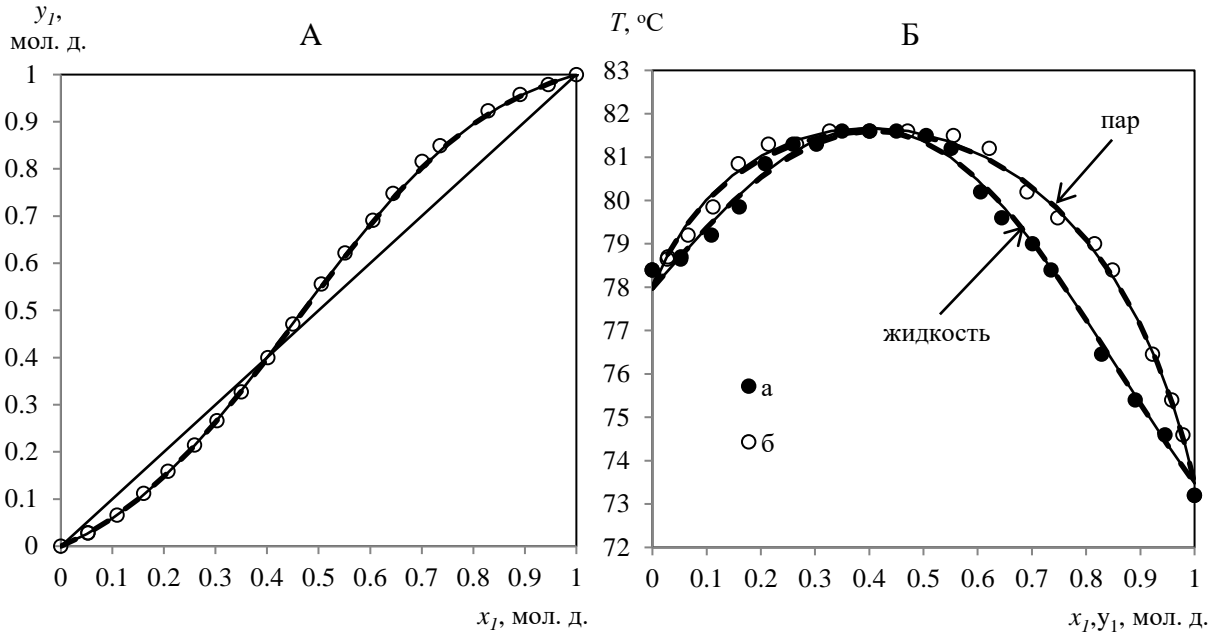


Рисунок 3.19 – Парожидкостное равновесие в системе 2,2,2-трифторэтанол (1) – этанол (2). А – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой фазы; Б – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз. *a*, *б* – экспериментальные данные; сплошная линия – модель NRTL при давлении 750 мм рт. ст.; пунктирная линия – модель Wilson при давлении 750 мм рт. ст.

Таблица 3.24 – Экспериментальные и расчетные данные по фазовому равновесию жидкость пар в системе 2,2,2-трифторэтанол (1) – изопропанол (2)

P, мм рт. ст.	T, °C			x <sub>1</sub> , мол. д.	y <sub>1</sub> , мол. д.		
	Эксп.	модель			Эксп.	модель	
		NRTL	Wilson			NRTL	Wilson
763,0	83,0	82,8	82,9	0,0489	0,0306	0,0249	0,0247
728,5	82,2	82,1	82,1	0,0787	0,0479	0,0437	0,0434
729,0	82,6	82,5	82,5	0,1068	0,0676	0,0640	0,0639
763,0	84,8	84,8	84,8	0,1980	0,1510	0,1491	0,1495
763,0	85,4	85,6	85,6	0,2965	0,2721	0,2724	0,2733
759,0	85,4	85,5	85,6	0,3251	0,3234	0,3133	0,3142
752,5	85,2	85,3	85,3	0,3289	0,3137	0,3189	0,3198
755,0	85,2	85,4	85,4	0,3337	0,3243	0,3260	0,3269
763,0	85,5	85,6	85,6	0,3958	0,4152	0,4205	0,4212
763,0	84,8	84,9	84,9	0,4852	0,5678	0,5595	0,5595
763,0	83,2	83,2	83,2	0,5930	0,7183	0,7131	0,7125

755,0	80,8	80,8	80,8	0,6911	0,8297	0,8257	0,8250
753,5	78,2	78,4	78,4	0,7882	0,9152	0,9070	0,9068
753,0	75,8	75,9	75,9	0,8898	0,9620	0,9636	0,9637

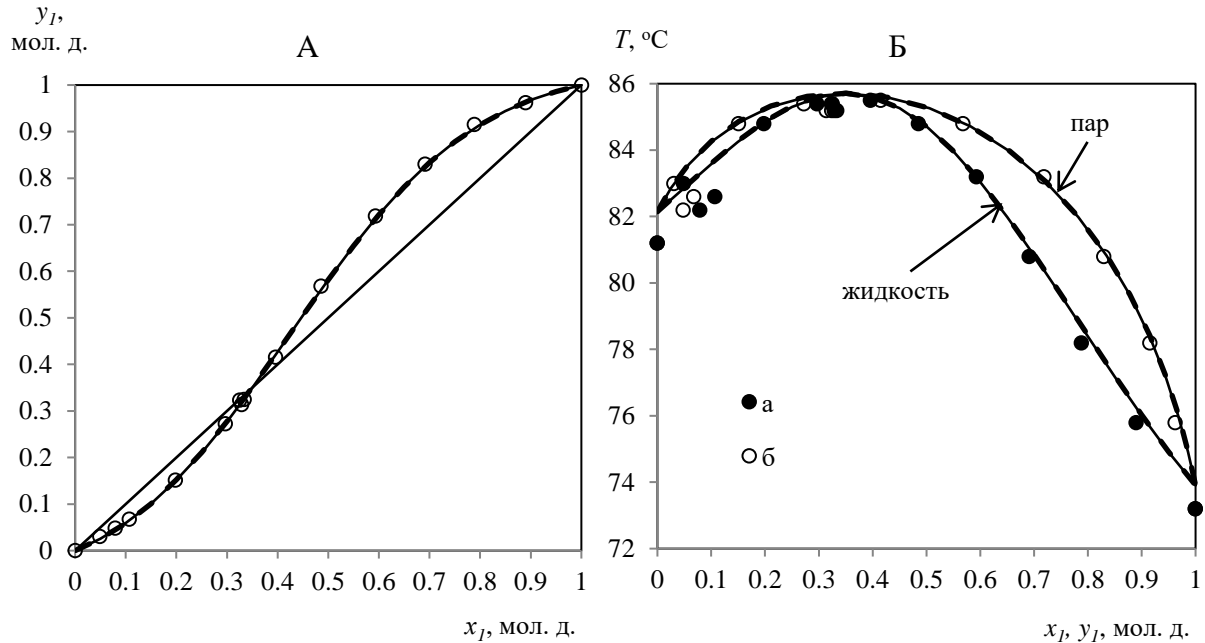


Рисунок 3.20 – Парожидкостное равновесие в системе 2,2,2-трифторэтанол (1) – изопропанол (2). А – зависимость состава паровой фазы от состава жидкой фазы; Б – зависимость температуры кипения смеси от составов жидкой и паровой фаз. *a*, *b* – экспериментальные данные; сплошная линия – модель NRTL при давлении 763 мм рт.ст.; пунктирная линия – модель Wilson при давлении 763 мм рт. ст.

Максимальное отклонение между экспериментальными и расчетными значениями по температуре составляет: для модели NRTL – 0,1°C, для модели Wilson – 0,1°C; по составу паровой фазы: для модели NRTL – 0,0047 мол. д., для модели Wilson – 0,0050 мол. д.

Результаты эксперимента показали наличие в системах метанол–2,2,2-трифторэтанол, 2,2,2-трифторэтанол – этанол и 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол азеотропов с максимумом температур кипения. Расчетные характеристики азеотропов представлены в таблице 3.25.

На основании полученных параметров бинарного взаимодействия было проведено моделирование парожидкостного равновесия трех трехкомпонентных систем: 2,2,2-трифторэтанол – вода – метанол, 2,2,2-

трифторэтанол – вода – этанол и 2,2,2-трифторэтанол – вода – изопропанол. Каждая система была описана с помощью двух моделей: NRTL и Wilson. Моделирование проводили для давления 760 мм рт. ст. Результаты моделирования представлены на рис. 3.21-3.23.

Таблица 3.25 – Характеристики азеотропов для систем метанол–2,2,2-трифторэтанол, 2,2,2-трифторэтанол – этанол и 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол, рассчитанные по моделям NRTL и Wilson.

Система	P, мм рт. ст.	T, °C		ХТФЭТ, мол. д.	
		модель		модель	
		NRTL	Wilson	NRTL	Wilson
метанол - 2,2,2-трифторэтанол	755	75,35	75,54	0,6815	0,6840
2,2,2-трифторэтанол - этанол	750	81,68	81,6	0,4001	0,4070
2,2,2-трифторэтанол - изопропанол	763	85,71	85,71	0,3496	0,3479

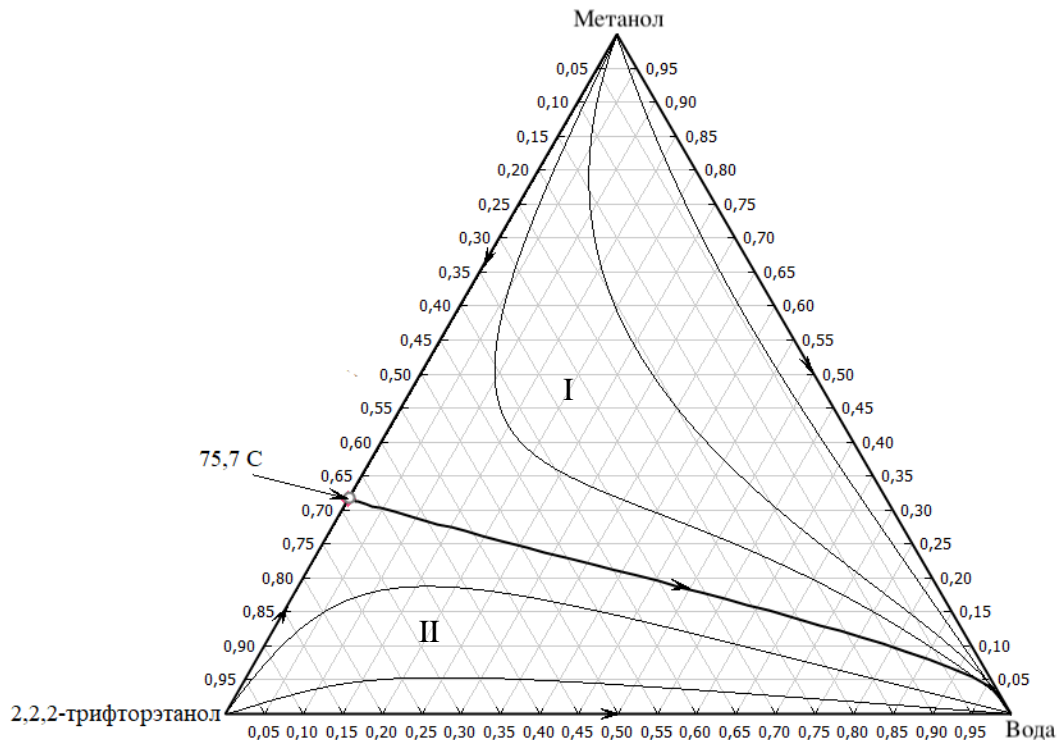


Рисунок 3.21 – Фазовое равновесие в системе метанол–2,2,2-трифторэтанол–вода по модели Wilson при давлении 760 мм рт. ст.; о – точка азеотропа по модели NRTL.

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

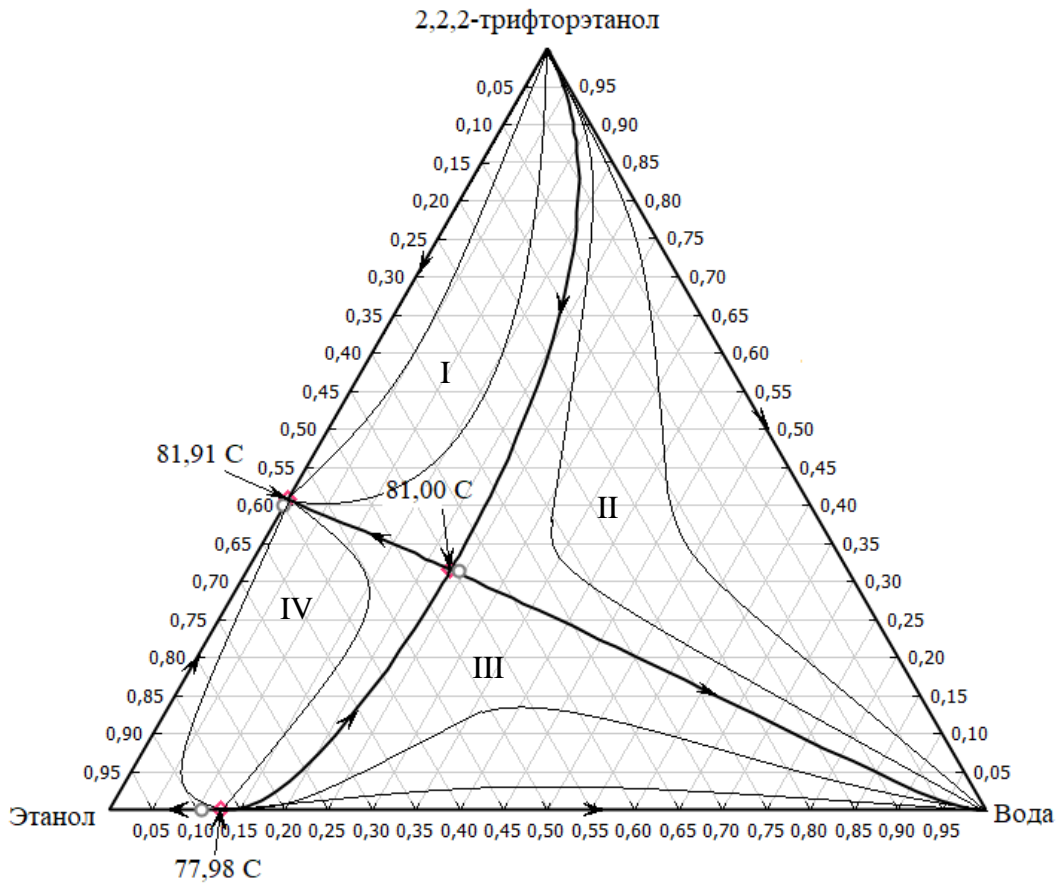


Рисунок 3.22 – Фазовое равновесие в системе 2,2,2-трифторэтанол – этанол – вода по модели Wilson при давлении 760 мм рт. ст.; о – точки азеотропов по модели NRTL.

Обе модели указывают на наличие в системе среднекипящего трехкомпонентного азеотропа. На рис. 3.22 приведен ход сепаратрис, дистилляционных линий и положение бинарных и трехкомпонентного азеотропов построенные по модели Wilson. Для сравнения составы

азеотропов по модели NRTL обозначены точками - о. Результаты моделирования характеристик азеотропа этанол–вода с помощью уравнения NRTL лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты моделирования с помощью уравнения Wilson. Различие в описании моделями трехкомпонентного азеотропа - незначительно. Из анализа диаграммы следует, что система разделена на четыре области дистиляции. Для каждой из областей дистиляции 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 дистиляции I и IV, является бинарный азеотроп 2,2,2-трифторэтанол–этанол, а областей II и III – вода.

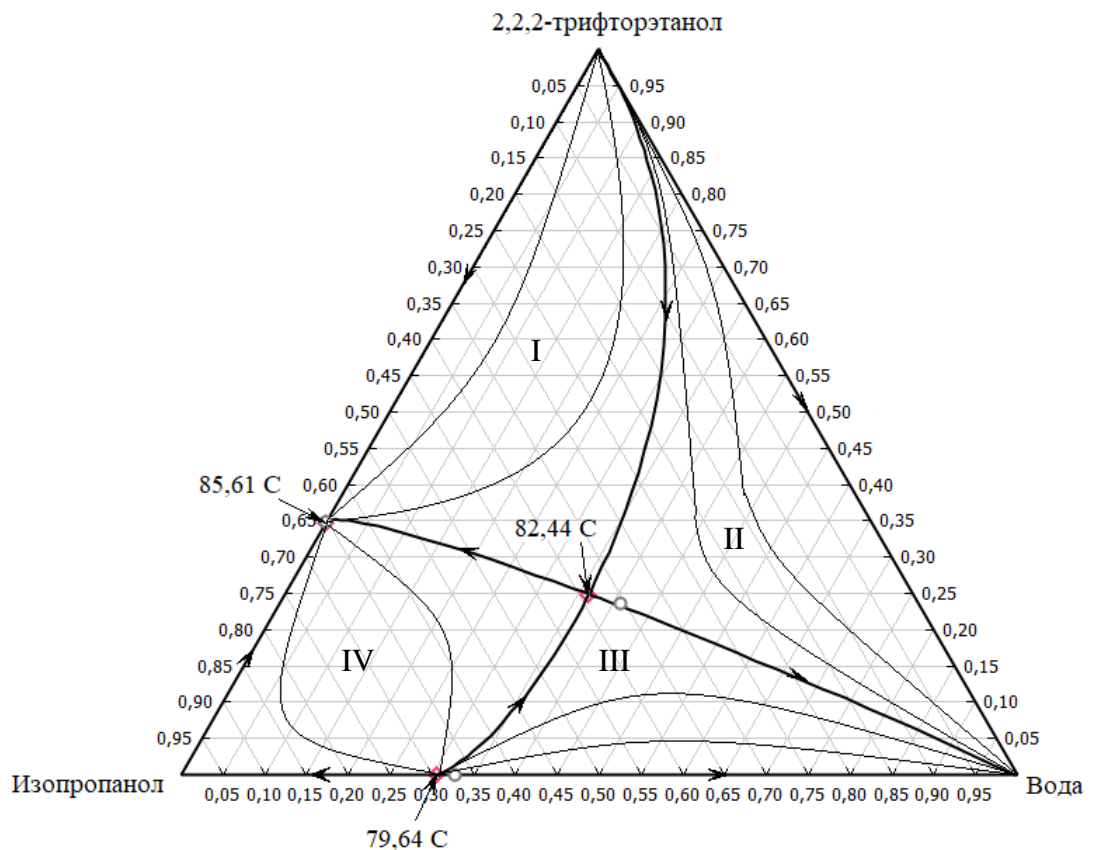


Рисунок 3.23 – Фазовое равновесие в системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – вода по модели Wilson при давлении 760 мм рт. ст.; о – точки азеотропов по модели NRTL.



Как и для предыдущей системы обе модели указывают на наличие в системе среднекипящего трехкомпонентного азеотропа. На рис. 3.23 приведен ход сепаратрис, дистилляционных линий и положение бинарных и трехкомпонентного азеотропов построенные по модели Wilson. Для сравнения составы азеотропов по модели NRTL обозначены точками - о. Из анализа 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, по всей видимости, вызван противоречиями в описании ПЖР системы изопропанол–вода используемыми моделями. 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 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 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.

Расхождения в описании бинарных азеотропов этанол – вода и изопропанол – вода, а также трехкомпонентного азеотропа в система 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – вода имеют исключительно количественный характер. Виды азеотропов и общий качественный вид диаграмм фазового равновесия при описании моделями NRTL и Wilson совпадают. Таким образом, вне зависимости от того какая из моделей дает более точное описание ПЖР рассматриваемых систем, подход к разделению этих систем и принципиальная технологическая схема будут одинаковы.

Проведенные результаты указывают на сложную топологию фазового равновесия рассматриваемых систем с множеством областей дистилляции. Система метанол–2,2,2-трифторэтанол–вода в рабочем диапазоне давлений

осложнена наличием бинарного азеотропа, что приводит к разбиению концентрационного симплекса на две области дистилляции. Системы 2,2,2-трифторэтанол–этанол–вода и 2,2,2-трифторэтанол–изопропанол–вода осложнены в рабочем диапазоне давлений наличием двух бинарных и одного трехкомпонентного азеотропов, что приводит к формированию четырех областей дистилляции.

Качественный анализ фазового равновесия исследуемых трехкомпонентных систем позволяет предположить, что для выделения 2,2,2-трифторэтанола эффективными могут оказаться методы экстрактивной или рекстрактивной дистилляции.

### 3.3 Исследование фазового равновесия смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – разделяющий агент

Для проверки этой гипотезы было изучено влияние трех разделяющих агентов на фазовое равновесие в системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. В качестве разделяющих агентов (РА) были выбраны сульфолан (СФ), диметилсульфоксид (ДМСО) и N-метилпирролидон (НМП). Эти вещества широко используются в химической промышленности, и зарекомендовали себя как селективные экстрактивные агенты для процессов разделения органических смесей содержащих спирты методом экстрактивной дистилляции [243-245]. Чистота используемых разделяющих агентов и их основные свойства приведены в таблицах 3.26 и 3.27 соответственно.

Таблица 3.26 – Чистота используемых разделяющих агентов

Наименование	Чистота масс. д.	Содержание воды по Карлу Фишеру масс. д.
диметилсульфоксид	>0,999	<0,001
N-метилпирролидон	>0,995	<0,001
сульфолан	>0,990	<0,002

Таблица 3.27 – Данные по свойствам чистых разделяющих агентов из базы данных программного комплекса Aspen Plus® V.9.0.

Вещество	$T_k, ^\circ\text{C}$ при 760 мм рт.ст.	$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$P_{кр}, \text{мм рт.ст.}$	$M, \text{г/моль}$
ДМСО	190,85	150	18,52	455,85	42378,50	78,135
НМП	204,27	-	-24,00	448,45	33902,80	99,133
СФ	287,30	220 [243]	27,40	579,85	37728,10	120,172

Чистота и основные свойства изопропанола и 2,2,2-трифторэтанола приведены в табл. 3.15 и 3.16 соответственно.

### 3.3.1 Исследование с помощью рэлеевской дистилляции

Предварительную оценку эффективности разделяющих агентов проводили с помощью перегонки по Рэлею на установке, представленной на рисунке 3.24.

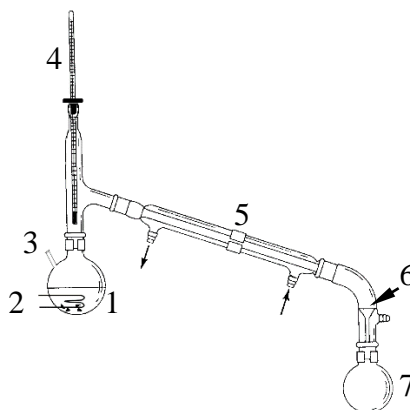


Рисунок 3.24 – Установка для перегонки по Рэлею. 1 – куб аппарата, 2 – обмотка электрообогрева, 3 – точка отбора проб кубовой жидкости, 4 – ртутный термометр, 5 – холодильник, 6 – счетчик капель, 7 – приемник дистиллята.

Исходную смесь с эквимольным мольным соотношением спиртов и 0,1 мол. д. разделяющего агента помещали в куб аппарата 1 и доводили до кипения при атмосферном давлении. Образующийся пар конденсировался в прямом холодильнике 5. Паровой конденсат, пройдя через счетчик капель 6,

собирался в приемнике дистиллята 7. Моментом начала эксперимента считали момент появления первой капли парового конденсата на счетчике капель 6. Через выбранные интервалы времени из куба 1 через горлышко 3 отбирали пробы кубовой жидкости и, одновременно, регистрировали количество дистиллята в приемнике 7. Расход пара регулировали с помощью изменения мощности, подаваемой на обмотку 2 и поддерживали в пределах 30 – 40 капель в минуту. Для приготовления исходной смеси и контроля количества отобранного дистиллята использовали Mass Comparator MC-1000. Анализ составов проб кубовой жидкости проводили с помощью ЯМР по спектру  $^1\text{H}$  на радиоспектрометре Bruker AVANCE-300; в качестве растворителя использовали  $\text{DCCl}_3$ .

Результаты экспериментов по рэлевской дистилляции представлены в табл. 3.31-3.34 и на рис. 3.25.

Таблица 3.28 – Состав куба в процессе рэлеевской дистилляции бинарной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол

n/N	МОЛ. Д.		$\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}$
	ИПС	ТФЭт	
0	0,4623	0,5377	-
0,1199	0,4780	0,5220	1,672
0,2615	0,4944	0,5056	1,462
0,4050	0,5172	0,4828	1,533
0,5286	0,5412	0,4588	1,513
0,6741	0,5600	0,4400	1,227
0,7463	0,5664	0,4336	1,110
0,8092	0,5796	0,4204	1,205
0,8608	0,6067	0,3933	1,416
0,9079	0,6052	0,3948	0,985
0,9478	0,6193	0,3807	1,108
0,9675	0,6225	0,3775	1,029

Таблица 3.29 – Состав куба в процессе рэлеевской дистилляции смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол в присутствии сульфолана.

n/N	мол. д.			$\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}$
	ИПС	ТФЭт	СФ	
0	0,4039	0,4512	0,1450	-
0,1630	0,3924	0,4419	0,1657	1,041
0,2991	0,3725	0,4302	0,1974	1,122
0,3970	0,3508	0,4202	0,2290	1,210
0,5048	0,3173	0,4040	0,2787	1,259
0,5770	0,2824	0,3899	0,3277	1,420
0,6481	0,2341	0,3696	0,3963	1,565
0,7333	0,1573	0,3137	0,5290	1,530
0,7826	0,1022	0,2522	0,6457	1,504
0,8253	0,0490	0,1543	0,7967	1,344
0,8273	0,0278	0,1021	0,8701	1,356

Таблица 3.30 – Состав куба в процессе рэлеевской дистилляции смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол в присутствии N-метилпирролидона.

n/N	мол. д.			$\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}$
	ИПС	ТФЭт	НМП	
0	0,4449	0,4566	0,0985	-
0,1304	0,4161	0,4731	0,1108	1,984
0,2296	0,4177	0,4518	0,1305	0,701
0,3468	0,3988	0,4479	0,1533	1,217
0,4447	0,3708	0,4478	0,1815	1,446
0,5269	0,3384	0,4475	0,2141	1,564
0,6186	0,2848	0,4473	0,2679	1,798
0,7005	0,2118	0,4445	0,3437	2,168
0,7767	0,1156	0,4244	0,4600	2,647
0,8274	0,0419	0,3613	0,5968	3,037
0,8583	0,0101	0,2540	0,7359	2,942
0,8689	0,0075	0,2204	0,7721	1,706

Таблица 3.31 – Состав куба в процессе рэлеевской дистилляции смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол в присутствии диметилсульфоксида.

n/N	мол. д.			$\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}$
	ИПС	ТФЭт	ДМСО	
0	0,4453	0,4715	0,0832	-
0,0167	0,4468	0,4653	0,0880	0,445
0,0385	0,4450	0,4704	0,0846	2,300

0,0905	0,4474	0,4599	0,0926	0,642
0,1383	0,4415	0,4606	0,0979	1,281
0,1974	0,4365	0,4586	0,1049	1,092
0,3247	0,4259	0,4517	0,1224	1,050
0,4183	0,4006	0,4548	0,1446	1,481
0,5392	0,3534	0,4616	0,1850	1,643
0,6409	0,3014	0,4593	0,2392	1,606
0,7795	0,1365	0,4618	0,4016	2,654
0,8479	0,0201	0,3522	0,6277	3,558

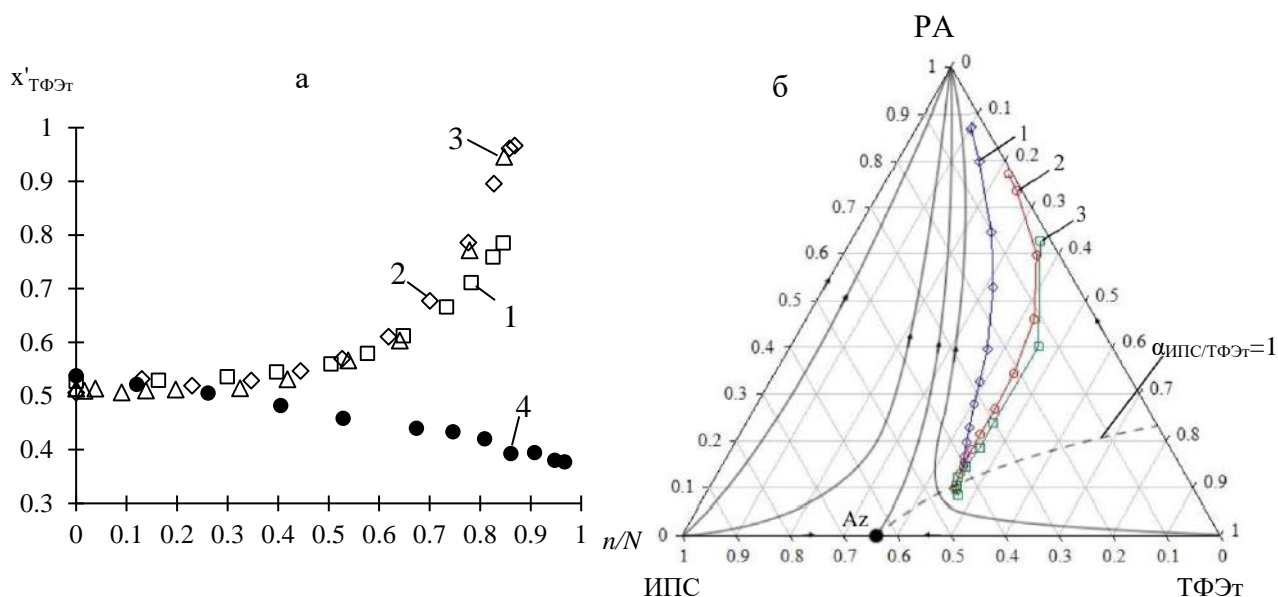


Рисунок 3.25 – Результаты эксперимента по рэлеевской перегонке системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол в присутствии разделяющих агентов В присутствии: 1 – сульфолана, 2 – N-метилпирролидона, 3 – диметилсульфоксида, 4 – без разделяющего агента. а – Относительная мольная доля 2,2,2-трифторэтанола  $x'_{ТФЭт} = \frac{x_{ТФЭт}}{x_{ТФЭт} + x_{ИПС}}$  в кубе в зависимости от доли оставшегося в кубе вещества  $n/N$ , где  $N$  и  $n$  – начальное и текущее количество моль вещества в кубе аппарата. б – состав жидкости в кубе в течение процесса.

Как видно из рисунке 3.25 в процессе рэлеевской дистилляции в присутствии разделяющих агентов 2,2,2-трифторэтанол является тяжелокипящим компонентом по отношению к изопропанолу и концентрируется в кубе аппарата. Тогда как для случая бинарной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол, без разделяющих агентов концентрация 2,2,2-трифторэтанола в кубе падает, а состав кубовой жидкости

приближается к составу азеотропа 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. Для количественной оценки эффективности рассматриваемых разделяющих агентов на основании данных релеевской дистилляции были рассчитаны среднеинтегральные значения коэффициента относительной летучести между изопропанолом и 2,2,2-трифторэтанолом:

$$\alpha_{\text{ИПС/ТФЭТ}}^{\text{ср.инт.}} = \frac{\int_{x'_{\text{ТФЭТ}}{}^N}^{x'_{\text{ТФЭТ}}{}^n} \alpha_{\text{ИПС/ТФЭТ}}^{\text{лок.}} dx}{x'_{\text{ТФЭТ}}{}^N - x'_{\text{ТФЭТ}}{}^n} \quad (3.11)$$

где  $\int_{x'_{\text{ТФЭТ}}{}^N}^{x'_{\text{ТФЭТ}}{}^n} \alpha_{\text{ИПС/ТФЭТ}}^{\text{лок.}} dx$  площадь под графиком  $\alpha=f(x)$  на рисунке 3.26;

$\alpha_{\text{ИПС/ТФЭТ}}^{\text{лок.}}$  - локальное значение коэффициента относительной летучести;

$x'_{\text{ТФЭТ}}{}^N$  и  $x'_{\text{ТФЭТ}}{}^n$  - относительные мольные доли 2,2,2-трифторэтанола рассчитанные как  $x'_{\text{ТФЭТ}} = \frac{x_{\text{ТФЭТ}}}{x_{\text{ТФЭТ}} + x_{\text{ИПС}}}$  в начале и конце процесса дистилляции

соответственно. Локальные значения коэффициента относительной летучести рассчитывались по уравнению:

$$\lg \frac{n_{\text{ТФЭТ}}^1}{n_{\text{ТФЭТ}}^2} = \alpha_{\text{ИПС/ТФЭТ}}^{\text{лок.}} \times \lg \frac{n_{\text{ИПС}}^1}{n_{\text{ИПС}}^2} \quad (3.12)$$

где  $n_i^1$  и  $n_i^2$  число моль компонента  $i$  в кубе в моменты отбора проб 1 и 2 соответственно.

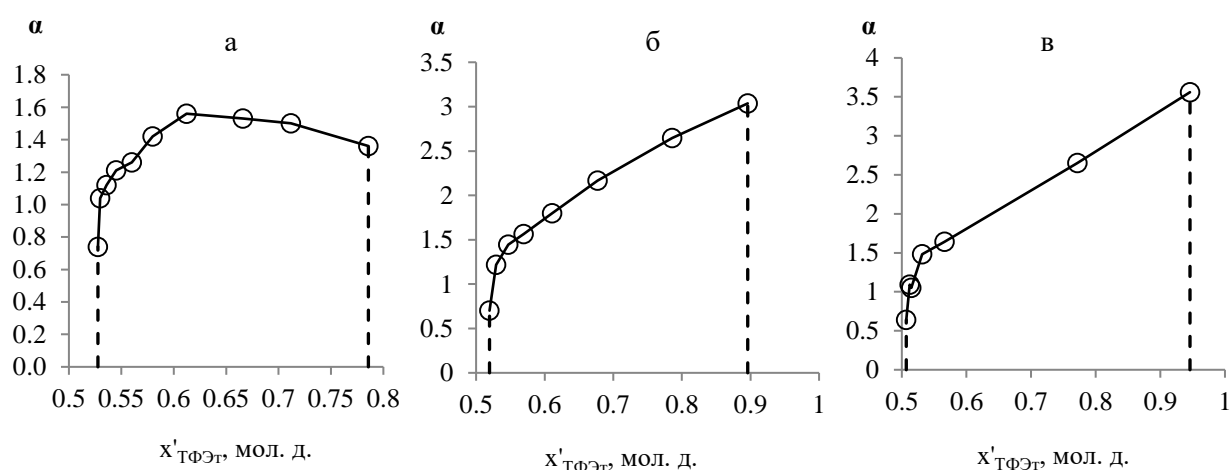


Рисунок 3.26 – Зависимость относительной летучести  $\alpha_{\text{ИПС/ТФЭТ}}$  от относительной мольной доли  $x'_{\text{ТФЭТ}}$  в процессе перегонки по Рэлею. В присутствии: а – сульфолана, б – N-метилпирролидона, в – диметилсульфоксида.

Рассчитанные по уравнению (3.11) значения среднеинтегральной относительной летучести  $\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}^{\text{ср.инт.}}$  составляют: для сульфолана 1,445, для N-метилпирролидона 2,503 и для диметилсульфоксида 2,381. Как видно из значений  $\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}^{\text{ср.инт.}}$ , N-метилпирролидон и диметилсульфоксид являются значительно более селективными разделяющими агентами чем сульфолан. Ввиду этого, в дальнейшем, сульфолан не рассматривался как потенциальный разделяющий агент.

### 3.3.2 Исследование на эбулиометре Свентославского

Дальнейшее изучение эффективности отобранных разделяющих агентов N-метилпирролидона и диметилсульфоксида проводили, изучая парожидкостное равновесие трехкомпонентных систем 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – разделяющий агент.

Эксперименты проводили на эбулиометре Свентославского (рисунок 3.1) при давлении 720 мм рт. ст. Чистота и основные свойства используемых веществ приведены в таблицах 3.15, 3.26 и 3.16, 3.37 соответственно. Для приготовления исходной смеси и контроля количества отобранного дистиллята использовали Mass Comparator MC-1000. Анализ составов проб кубовой жидкости проводили с помощью ЯМР по спектру  $^1\text{H}$  на радиоспектрометре Bruker AVANCE-300; в качестве растворителя использовали  $\text{DCCl}_3$  и рефрактометрически с помощью ИРФ-454 Б2М; диапазон показателей преломления  $n_D$  от 1.2 до 1.7 с точностью измерения  $3 \times 10^{-4}$ .

Исследование парожидкостного равновесия проводили по сечению (постоянная концентрация РА и переменное соотношение разделяемых компонентов) с концентрацией РА 0,5 мол.д. и по секущей (постоянное соотношение разделяемых компонентов и переменная концентрация РА) с соотношением изопропанол : 2,2,2-трифторэтанол =1:1. При описании



парожидкостного равновесия систем 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – разделяющий агент, для повышения точности, помимо данных трехкомпонентных систем, были использованы данные о парожидкостном равновесии бинарных составляющих. Для системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол использовали данные полученные в настоящей работе (таблица 3.24) Для систем изопропанол – диметилсульфоксид и изопропанол – N-метилпирролидон данные были взяты из работ [246-248], а для систем 2,2,2-трифторэтанол – диметилсульфоксид и 2,2,2-трифторэтанол – N-метилпирролидон были получены экспериментально.

Зависимости давления насыщенных паров от температуры для N-метилпирролидона и диметилсульфоксида описывались уравнением Параметры уравнения Антуана, взяты из программного комплекса Aspen Plus<sup>®</sup> V.9.0 для диапазона температур  $C_{8i} \leq T \leq C_{9i}$ . Значения параметров приведены в табл. 3.32.

Таблица 3.32 – Коэффициенты уравнения Антуана

i	$C_{1i}$	$C_{2i}$	$C_{3i}$	$C_{4i}$	$C_{5i}$	$C_{6i}$	$C_{7i}$	$C_{8i}$	$C_{9i}$
ДМСО	51.3802	-7620.6	0	0	-4.6279	$4,3819 \times 10^{-7}$	2	291,67	729
НМП	63.5832	-8467.9	0	0	-6.3622	$3,2235 \times 10^{-18}$	6	249,15	721,6

Для описания отклонения от идеального поведения жидкой фазы были выбраны модели локальных составов Non-Random Two-Liquid (NRTL) (3.5) и Wilson (3.10). Поведение паровой фазы считали идеальным.

Экспериментальные данные по фазовому равновесию систем 2,2,2-трифторэтанол – диметилсульфоксид и 2,2,2-трифторэтанол – N-метилпирролидон приведены в табл. 3.33 и 3.34 соответственно.

Таблица 3.33 – Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость пар в системе 2,2,2-трифторэтанол (1) – диметилсульфоксид (2)

T, °C	$x_1$	$y_1$	$\alpha_{12}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
144,4	0,405	0,911	15,04	0,232	0,549
127,3	0,493	0,976	42,82	0,319	0,314
114,9	0,594	0,987	51,89	0,381	0,339
92,6	0,741	0,997	116,16	0,633	0,311
79,2	0,870	0,999	149,28	0,881	0,385

Таблица 3.34 – Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость пар в системе 2,2,2-трифторэтанол (1) – N-метилпирролидон (2)

T, °C	$x_1$	$y_1$	$\alpha_{12}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
193,0	0,0764	0,3028	5,25	0,1424	0,9417
172,3	0,2572	0,7843	10,50	0,1661	0,6362
143,0	0,4474	0,9535	25,33	0,2274	0,4598
106,0	0,6665	0,9947	93,91	0,4503	0,3523
77,5	0,8765	0,9998	704,37	0,9346	0,1346

На рис. 3.27 и 3.28 приведены полученные экспериментальные данные из табл. 3.33 и 3.34 и результаты моделирования.

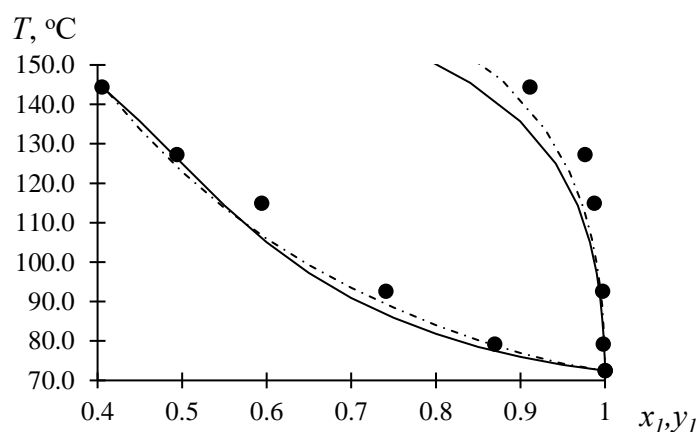


Рисунок 3.27 – парожидкостное равновесие в системе 2,2,2-трифторэтанол (1) – диметилсульфоксид (2). Точки – экспериментальные данные, пунктирная линия – модель Wilson, сплошная линия – модель NRTL.

Следует отметить, что при температурах выше 150°C начинается активное разложение диметилсульфоксида. Поэтому парожидкостное

равновесие для системы 2,2,2-трифторэтанол – диметилсульфоксид было экспериментально изучено только в диапазоне температур  $< 150^{\circ}\text{C}$ .

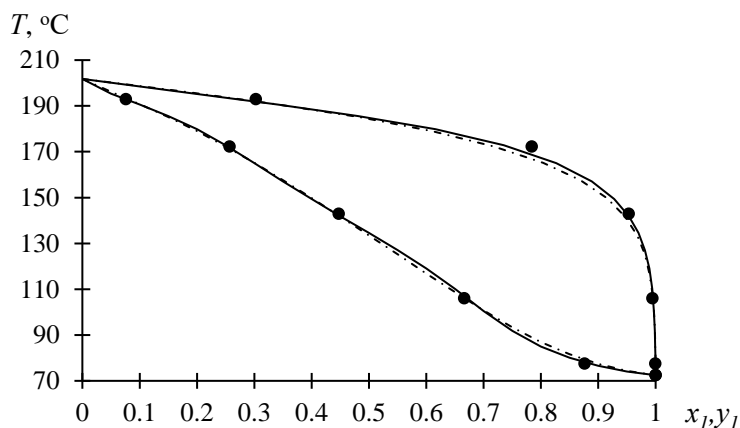


Рисунок 3.28 – парожидкостное равновесие в системе 2,2,2-трифторэтанол (1) – N-метилпирролидон (2). Точки – экспериментальные данные, пунктирная линия – модель Wilson, сплошная линия – модель NRTL.

На основании данных работ [246-248], для систем изопропанол – диметилсульфоксид и изопропанол – N-метилпирролидон, были получены модели фазового равновесия при давлении 720 мм рт. ст. Полученные модели приведены на рисунке 3.29.

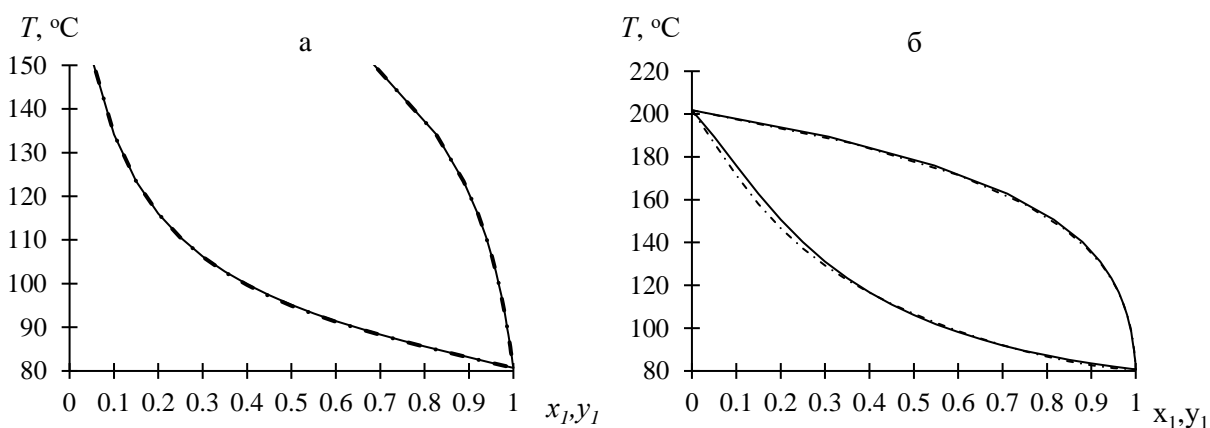


Рисунок 3.29 – парожидкостное равновесие в системах а – изопропанол (1) – диметилсульфоксид (2), б - изопропанол (1) – N-метилпирролидон (2). Пунктирная линия – модель Wilson, сплошная линия – модель NRTL.

Полученные параметры бинарного взаимодействия для систем 2,2,2-трифторэтанол – РА и изопропанол – РА приведены для модели Wilson в таблице 3.35 для модели NRTL в таблице 3.36.

Таблица 3.35 – Коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения Wilson

i	j	a <sub>ij</sub>	a <sub>ji</sub>	b <sub>ij</sub>	b <sub>ji</sub>	c <sub>ij</sub>	c <sub>ji</sub>	d <sub>ij</sub>	d <sub>ji</sub>
ТФЭт	ДМСО	-0,34068	20,053	-557,103	-9639,17	0,643691	3,97708	-0,0004	-0,04882
ТФЭт	НМП	-74,8098	-79,4909	-8479,15	-7754,42	24,1686	22,8581	-0,116676	-0,0931979
ИПС	ДМСО	0	0	-9,6151	-176,773	0	0	0	0
ИПС	НМП	-69,0166	-6,75939	3315,05	-7737,81	10,4251	-40,0519	0	0

Таблица 3.36 – Коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL

i	j	a <sub>ij</sub>	a <sub>ji</sub>	b <sub>ij</sub>	b <sub>ji</sub>	c <sub>ij</sub>	d <sub>ij</sub>	e <sub>ij</sub>	e <sub>ji</sub>	f <sub>ij</sub>	f <sub>ji</sub>
ТФЭт	ДМСО	0,569587	0,666129	450,366	753,157	0,3	0,0046849	0,041385	-0,159876	-0,0019409	-0,0054581
ТФЭт	НМП	-16,8932	-14,5025	7823,07	5684,250	0,3	0,012199	-4,75079	-2,71524	0,062013	0,037937
ИПС	ДМСО	0	0	156,916	16,882	0,3	0	0	0	0	0
ИПС	НМП	-1,1464	-1,3197	913,759	796,471	0,3	0	-0,019465	-0,377896	0	0

Результаты экспериментов по изучению парожидкостного равновесия в трехкомпонентных системах по секущей представлены в таблице 3.37 для системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – диметилсульфоксид и в таблице 3.38 для системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – N-метилпирролидон и на рисунке 3.30. Селективность разделяющих агентов определяли из данных экспериментов по секущей как:

$$S_{РА} = \frac{\alpha_{ИПС/ТФЭт}^{РА}}{\alpha_{ИПС/ТФЭт}} \quad (3.13)$$

где  $\alpha_{ИПС/ТФЭт}^{РА}$  коэффициент относительной летучести между изопропанолом и 2,2,2-трифторэтанолом в присутствии разделяющего агента.

Таблица 3.37 – Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость пар в системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – диметилсульфоксид по секущей

Т, °С	х			у			γ			$\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}^{\text{РА}}$	S <sub>РА</sub>
	ТФЭт	ИПС	ДМСО	ТФЭт	ИПС	ДМСО	ТФЭт	ИПС	ДМСО		
94,0	0,410	0,363	0,227	0,355	0,638	0,007	0,388	1,055	0,778	2,03	2,8
101,2	0,350	0,325	0,325	0,265	0,724	0,011	0,267	1,034	0,625	2,94	4,1
121,5	0,249	0,205	0,546	0,179	0,775	0,046	0,136	0,908	0,692	5,26	7,3
133,0	0,200	0,161	0,639	0,164	0,754	0,082	0,113	0,804	0,694	5,71	7,9
146,1	0,188	0,096	0,716	0,195	0,621	0,184	0,103	0,780	0,892	6,24	8,7

Таблица 3.38 – Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость пар в системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол - N-метилпирролидон по секущей

Т, °С	х			у			γ			$\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}^{\text{РА}}$	S <sub>РА</sub>
	ТФЭт	ИПС	НМП	ТФЭт	ИПС	НМП	ТФЭт	ИПС	НМП		
91,0	0,395	0,382	0,223	0,351	0,643	0,006	0,442	1,129	1,160	1,89	2,6
102,3	0,343	0,321	0,336	0,270	0,718	0,012	0,267	0,999	0,928	2,80	3,9
112,8	0,293	0,264	0,443	0,224	0,757	0,019	0,187	0,903	0,718	3,75	5,2
124,5	0,227	0,216	0,557	0,203	0,766	0,031	0,156	0,778	0,589	3,97	5,5
137,6	0,199	0,153	0,648	0,201	0,742	0,057	0,124	0,733	0,579	4,80	6,7
154,8	0,129	0,104	0,767	0,193	0,685	0,122	0,120	0,638	0,591	4,40	6,1
170,2	0,070	0,067	0,863	0,180	0,535	0,285	0,146	0,540	0,769	3,11	4,3
182,8	0,047	0,035	0,918	0,127	0,357	0,516	0,119	0,526	0,918	3,77	5,2

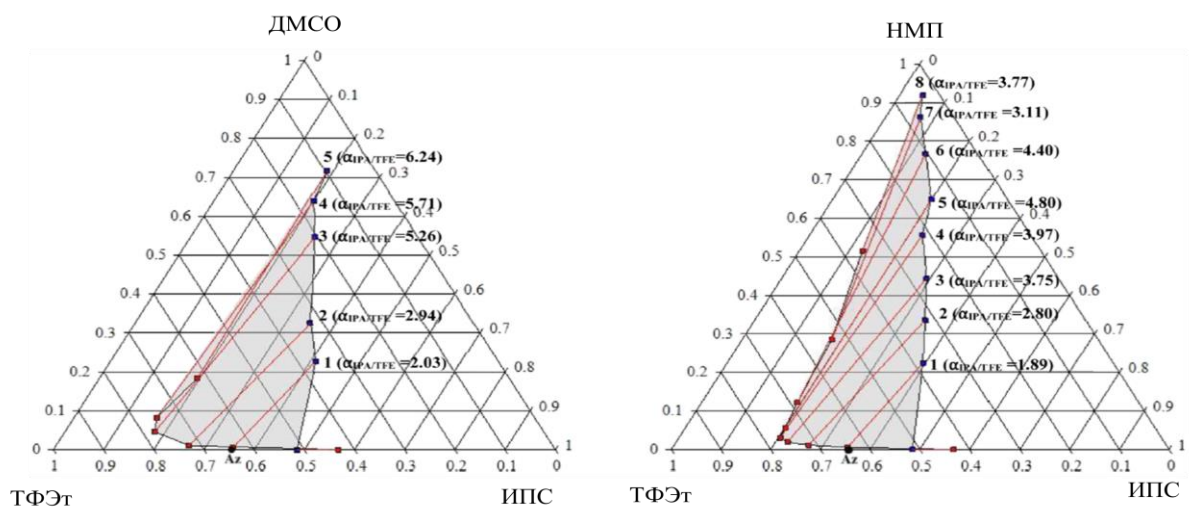


Рисунок 3.30 – Экспериментальные данные фазового равновесия по секущей ИПС/ТФЭт $\approx$ 1 для систем 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – диметилсульфоксид и 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол - N-метилпирролидон

Согласно данным таблиц 3.37 и 3.38 и рисунка 3.30, ДМСО является более эффективным разделяющим агентом, чем НМП, ввиду большего значения коэффициента  $\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}^{\text{РА}}$  при одинаковой концентрации разделяющего агента в системе. Наибольшее значение  $\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}^{\text{ДМСО}} = 6,24$  согласно таблице 3.37 соответствует максимальному потоку ДМСО. Наибольшее значение  $\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}^{\text{НМП}} = 4,80$  согласно таблице 3.38 соответствует соотношению  $x_{\text{НМП}} \approx 0,65$  мол.д.

Результаты экспериментов по изучению парожидкостного равновесия в трехкомпонентных системах по сечению представлены в таблице 3.39 для системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – диметилсульфоксид и в таблице 3.40 для системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – N-метилпирролидон и на рисунке 3.31.

Таблица 3.39 – Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость пар в системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – диметилсульфоксид по сечению

Т, °С	х			у			γ			$\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}$
	ТФЭт	ИПС	ДМСО	ТФЭт	ИПС	ДМСО	ТФЭт	ИПС	ДМСО	
108,7	0	0,447	0,553	0	0,965	0,035	-	0,777	0,857	-
113,2	0,104	0,344	0,552	0,038	0,922	0,040	0,088	0,833	0,819	7,34
117,9	0,205	0,257	0,538	0,121	0,837	0,042	0,124	0,873	0,735	5,52
121,5	0,249	0,205	0,546	0,179	0,775	0,046	0,136	0,908	0,692	5,26
124,7	0,303	0,156	0,542	0,273	0,684	0,043	0,156	0,956	0,579	4,87
132,2	0,390	0,073	0,537	0,542	0,410	0,048	0,196	0,986	0,497	4,04
135,3	0,449	0,037	0,514	0,725	0,223	0,052	0,210	0,970	0,505	3,73

Таблица 3.40 – Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость пар в системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол - N-метилпирролидон по сечению

Т, °С	х			у			γ			$\alpha_{\text{ИПС/ТФЭт}}$
	ТФЭт	ИПС	НМП	ТФЭт	ИПС	НМП	ТФЭт	ИПС	НМП	
111,0	0	0,462	0,538	0	0,975	0,025	-	0,704	0,837	-
117,5	0,101	0,346	0,553	0,039	0,940	0,021	0,082	0,737	0,527	7,04

121,3	0,196	0,258	0,546	0,136	0,823	0,041	0,132	0,770	0,898	4,60
124,5	0,227	0,216	0,557	0,203	0,766	0,031	0,156	0,778	0,589	3,97
130,0	0,313	0,153	0,534	0,311	0,647	0,042	0,149	0,790	0,679	4,26
134,0	0,392	0,087	0,521	0,551	0,415	0,034	0,189	0,796	0,488	3,39
139,0	0,415	0,034	0,551	0,755	0,199	0,046	0,215	0,852	0,523	3,22
143,0	0,4474	0	0,5526	0,9535	0	0,0465	0,2274	-	0,4598	-

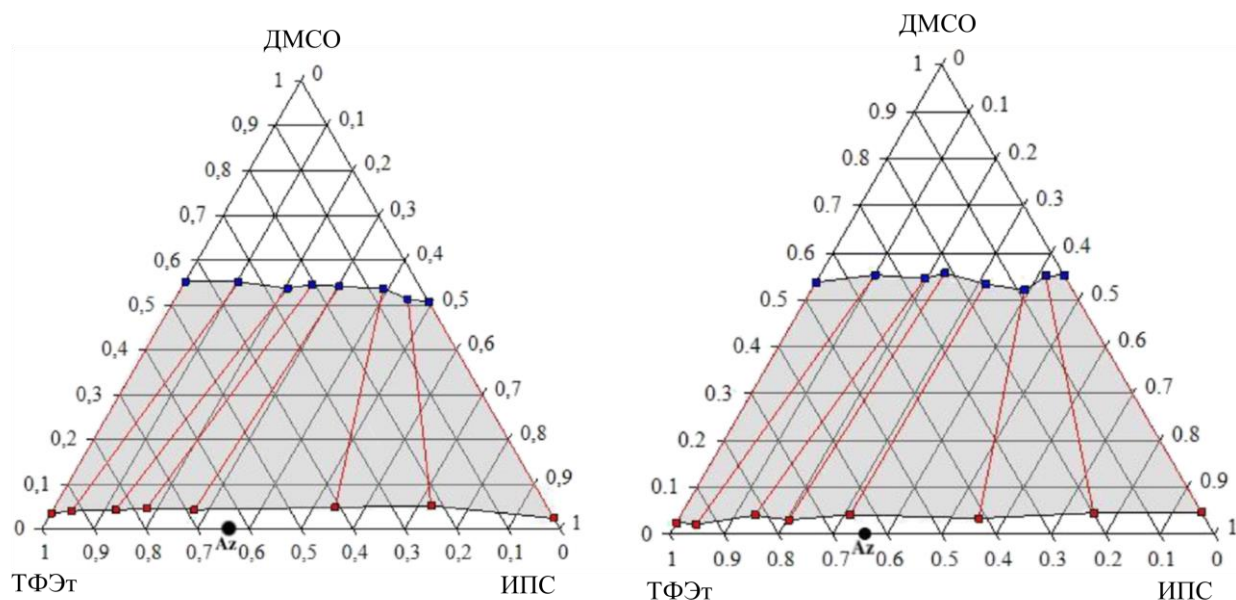


Рисунок 3.31 – Экспериментальные данные фазового равновесия по сечению  $x_{РА} \approx 0,55$  мол.д. для систем 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – диметилсульфоксид и 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол - N-метилпирролидон

Экспериментальные данных ПЖР в системе ИПС-ТФЭт по сечению в присутствии ДМСО (таблица 3.39) и НМП (таблица 3.4) и результаты моделирования по уравнениям Wilson (3.10) и NRTL (3.5) приведены на рисунке 3.32.

Рисунок 3.32 показывает, что модели Wilson и NRTL могут быть приняты для описания ПЖР рассматриваемых тройных систем. Следует отметить, что модель Wilson лучше соотносится с результатами экспериментов.

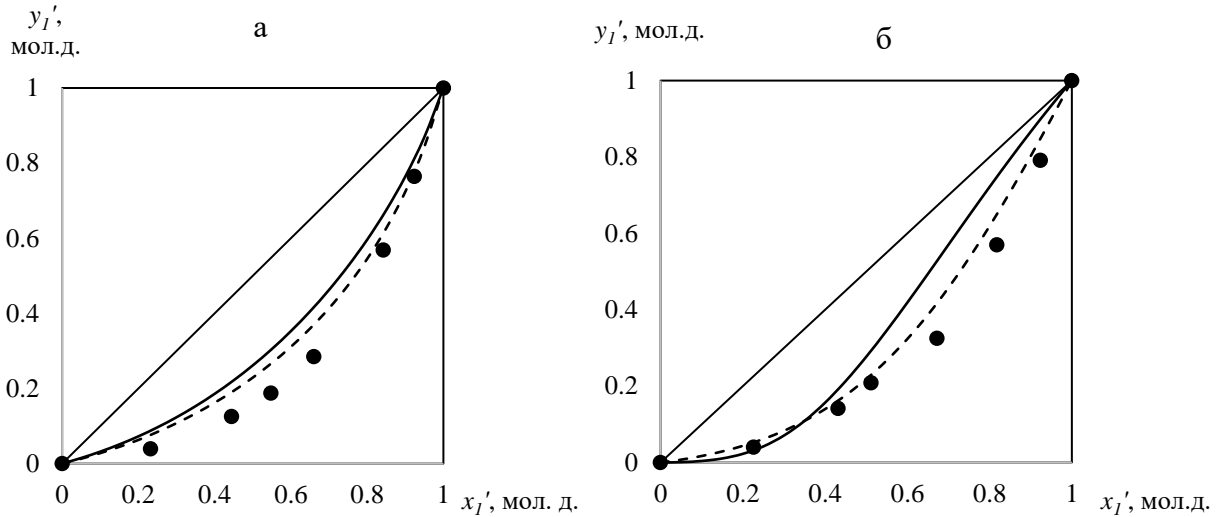


Рисунок 3.32 – Парожидкостное равновесие в системе ТФЭт (1) – ИПС(2) в присутствии РА. а – в присутствии 0,5367 мол. д. сульфолана и б – в присутствии 0,5441 мол.д. N-метилпирролидона Точки – экспериментальные данные, сплошная линия модель NRTL, пунктирная линия модель Wilson.

На рисунок 3.33 представлена трансформация диаграммы фазового равновесия системы 2,2,2-трифторэтанол - изопропанол в присутствии разделяющего агента диметилсульфоксида и N-метилпирролидона.

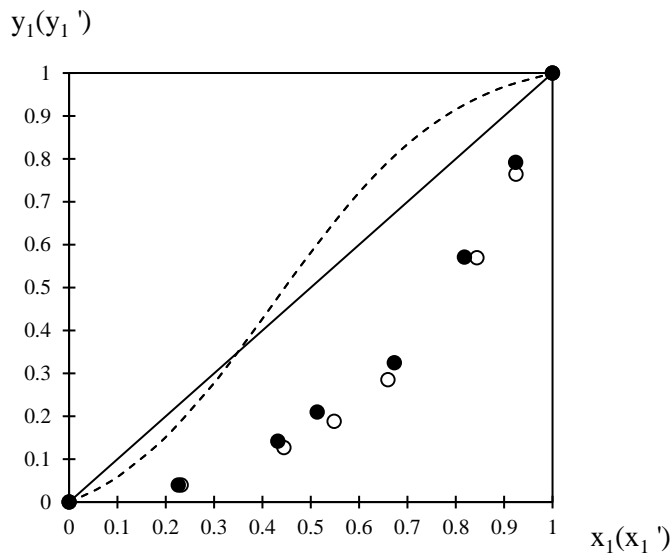


Рисунок 3.33 – эволюция фазовой диаграммы ТФЭт (1) – ИПС (2) в присутствии РА. Линия – без РА, пустые точки – в присутствии ДМСО, черные точки - в присутствии НМП.



Система 2,2,2-трифторэтанол - изопропанол при нулевой концентрации разделяющего агента характеризуется наличием азеотропа с максимальной температурой кипения, тогда как при мольном соотношении разделенная смесь / разделяющий агент  $\approx 1:1$  (где РА - ДМСО или НМП) псевдоазеотроп отсутствует, псевдобинарная система ТФЭт - ИПС является зеотропной, а более летучим компонентом является ИПС. Таким образом, добавление этих разделяющих агентов приводит к повышенной летучести ИПС по отношению к ТФЭт и, соответственно, к сдвигу псевдоазеотропного состава в сторону повышенной концентрации ТФЭт. Отметим, что бинарный азеотроп базовой системы генерирует единичную  $\alpha$  линию ( $\alpha = 1$ ) на производной диаграмме (где  $\alpha$  - коэффициент относительной летучести компонентов). В данном случае под производной диаграммой понимается диаграмма, полученная при добавлении дополнительных веществ, разделяющих агентов, в исходную базовую систему. Единичная  $\alpha$  линия образует на сечениях, через которые она проходит точки псевдоазеотропов, где относительная концентрация компонентов разделяемой смеси в жидкой фазе равна их абсолютной концентрации в паровой фазе, что накладывает термодинамические ограничения на процесс экстрактивной дистилляции. Особая точка псевдоазеотропа не является азеотропом в классическом смысле, поскольку в этой точке не наблюдается экстремум температуры. Таким образом, положение единичной  $\alpha$  линии в концентрационном симплексе определяет возможность разделения смеси экстрактивной дистилляцией и дает необходимую информацию для выбора потенциальных разделяющих агентов. Как видно из полученных результатов использование ДМСО и НМП в качестве РА в процессе экстрактивной дистилляции позволяет разделить смесь ТФЭт-ИПС на чистые компоненты. При организации процесса экстрактивной дистилляции с использованием ДМСО и НМП в качестве разделяющего агента можно использовать технологическую схему, состоящую из двух колонн. Первая предназначена для извлечения ИПС в виде потока дистиллята, а вторая - для получения

ТФЭт в виде потока дистиллята и для регенерации разделяющего агента с последующей его подачей для флегмы в верхнюю часть первой колонны. В периодическом режиме процесс может быть реализован на одной колонне экстрактивной дистилляции периодического действия. На первом этапе в верхнюю часть колонны подается РА. ИПС являющийся в присутствии РА легкокипящим компонентом отбирается в виде дистиллята. После отделения ИПС подача РА прекращается и, из образовавшейся бинарной смеси ТФЭт – РА в виде дистиллята отбирается ТФЭт. Оставшийся в кубе РА может быть повторно использован.

Представленные в настоящей главе исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-03-00608 и №18-33-00984 мол\_а). Основные результаты, представленные в настоящей главе опубликованы в работах [249, 250, 251].

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ И РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ И ЭКСТРАКТИВНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ЭФИРОВ, СПИРТОВ И КИСЛОТ НА АППАРАТАХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

#### 4.1 Каталитическая дистиляция

Экспериментально изучена кинетика процесса каталитической дистиляции при получении бромдифторуксусной кислоты переэтерификацией ее метилового и этилового эфиров. Эксперименты проводили на двух лабораторных колоннах насадочного типа. Схемы колонн представлены на рисунке 4.1, а рабочие характеристики приведены в таблице 4.1.

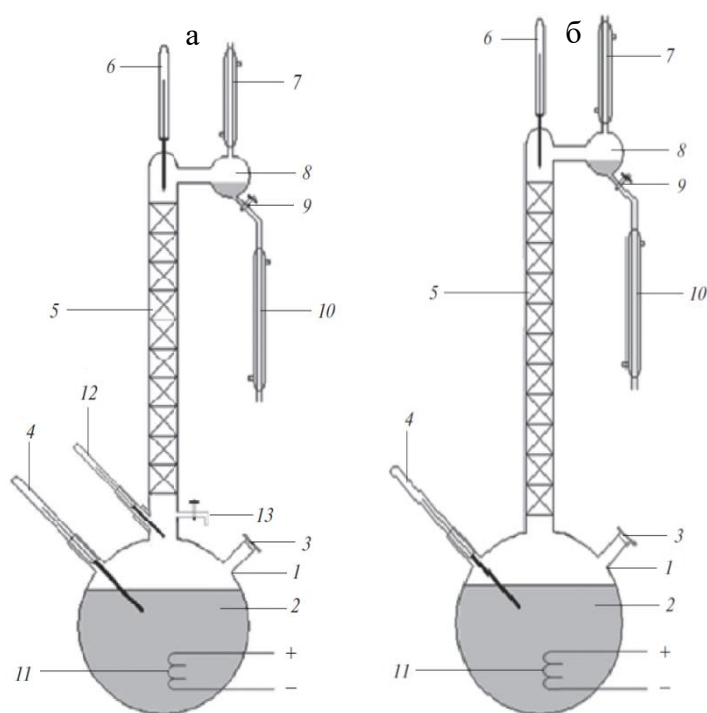


Рисунок 4.1 – Схема колонн периодической дистиляции. а – колонна каталитической дистиляции эффективностью 9 теоретических ступеней. б – колонна каталитической дистиляции эффективностью в 11 теоретических ступеней с возможностью отбора проб пара из куба колонны. 1 - куб колонны (трехгорлая колба); 2 - 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.

Таблица 4.1. – 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
Число теоретических тарелок	9	11
Модельная смесь	Гептан - бензол	Гептан - бензол

Чистота используемых реактивов и методы анализа приведены в третьей главе.

На колонне, представленной на рисунке 8а, проводили изучение процесса каталитической дистилляции в режиме полной флегмы. Смесь  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$  или  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  с  $\text{CF}_3\text{COOH}$  загружали в куб колонны при молярном соотношении 1:1. В качестве катализатора использовали серную кислоту в количестве 5 мол. %. Началом эксперимента считали момент появления флегмы стекающей из кармана (8). В течение эксперимента проводили отбор проб дистиллята (10), пара над кубом (13) и жидкости в кубе (3). Результаты эксперимента с использованием метилового эфира представлены в таблице 4.2 и на рисунке 4.2.

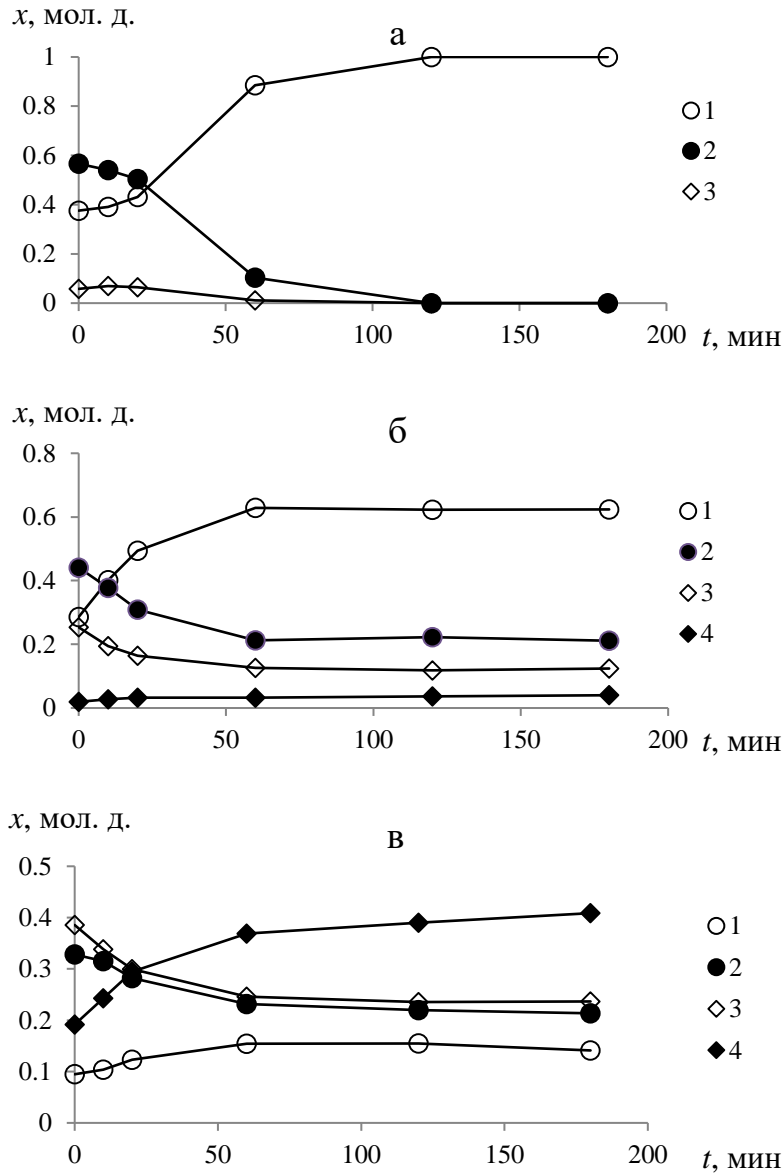


Рисунок. 4.2 – Экспериментальные составы в зависимости от времени эксперимента для: дистиллята а, пара над кубом б и куба в для системы (2.1); 1 – метиловый эфир трифторуксусной кислоты, 2 – трифторуксусная кислота, 3 – метиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, 4 – бромдифторуксусная кислота.

Таблица 4.2 – Составы дистиллята, пара над кубом и кубовой жидкости в процессе каталитической дистилляции в режиме полной флегмы от времени эксперимента для системы (2.1)

t, мин		0	10	20	60	120	180
Дистиллят, МОЛ. Д.	T, °C	-	54,0	44,6	43,6	43,6	43,6
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,0579	0,0693	0,0647	0,0114	0	0
	CF <sub>3</sub> COOH	0,5663	0,5404	0,5043	0,1034	0	0
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0	0	0	0	0	0
	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,3758	0,3903	0,4310	0,8852	1	1

Пар над кубом, мол. д	T, °C	-	83,0	81,0	75,5	77,0	78,0
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,2535	0,1941	0,1641	0,1262	0,1183	0,1244
	CF <sub>3</sub> COOH	0,4411	0,3771	0,3086	0,2127	0,2223	0,2113
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,0194	0,0274	0,0329	0,0326	0,0368	0,0402
	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,2860	0,4014	0,4944	0,6285	0,6226	0,6241
Куб, мол. д	T, °C	-	89,5	88,7	86,2	86,6	88,0
	BrCF <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,3855	0,3381	0,2997	0,2458	0,2355	0,2364
	CF <sub>3</sub> COOH	0,3280	0,3150	0,2821	0,2314	0,2199	0,2135
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,1917	0,2430	0,2949	0,3686	0,3899	0,4087
	CF <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,0947	0,1039	0,1233	0,1542	0,1547	0,1414

Результаты экспериментов с использованием этилового эфира представлены в таблицах 4.3, 4.4 и на рисунке 4.3, 4.4.

Таблица 4.3 – Составы дистиллята, пара над кубом и кубовой жидкости в процессе каталитической дистилляции в режиме полной флегмы от времени эксперимента для системы (2.2). Эксперимент №1.

t, мин		0	5	15	30	60	90	120
Дистиллят, мол. д	T, °C	79	73	68	65	63	63	63
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0	0
	CF <sub>3</sub> COOH	0,8498	0,8174	0,7791	0,5559	0,3172	0,1688	0,0799
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0	0	0	0	0	0	0
	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,1502	0,1826	0,2209	0,4441	0,6828	0,8312	0,9201
Пар над кубом, мол. д	T, °C	91	90	86	86	86	86	86
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,1683	0,158	0,1608	0,1044	0,1013	0,0891	0,1014
	CF <sub>3</sub> COOH	0,4959	0,4058	0,3246	0,2833	0,2717	0,2711	0,2783
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,0319	0,0335	0,0422	0,0475	0,0534	0,0685	0,058
	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,3038	0,4027	0,4724	0,5648	0,5737	0,5712	0,5623
Куб, мол. д	T, °C	99,7	99,4	97,7	97,2	98,4	98,7	99,1
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,4123	0,3812	0,3175	0,2833	0,2621	0,2483	0,2562
	CF <sub>3</sub> COOH	0,3167	0,2656	0,2419	0,2278	0,2182	0,2049	0,2123
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,1653	0,2078	0,2756	0,3144	0,3487	0,388	0,3704
	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,1058	0,1454	0,1649	0,1746	0,171	0,1588	0,1611

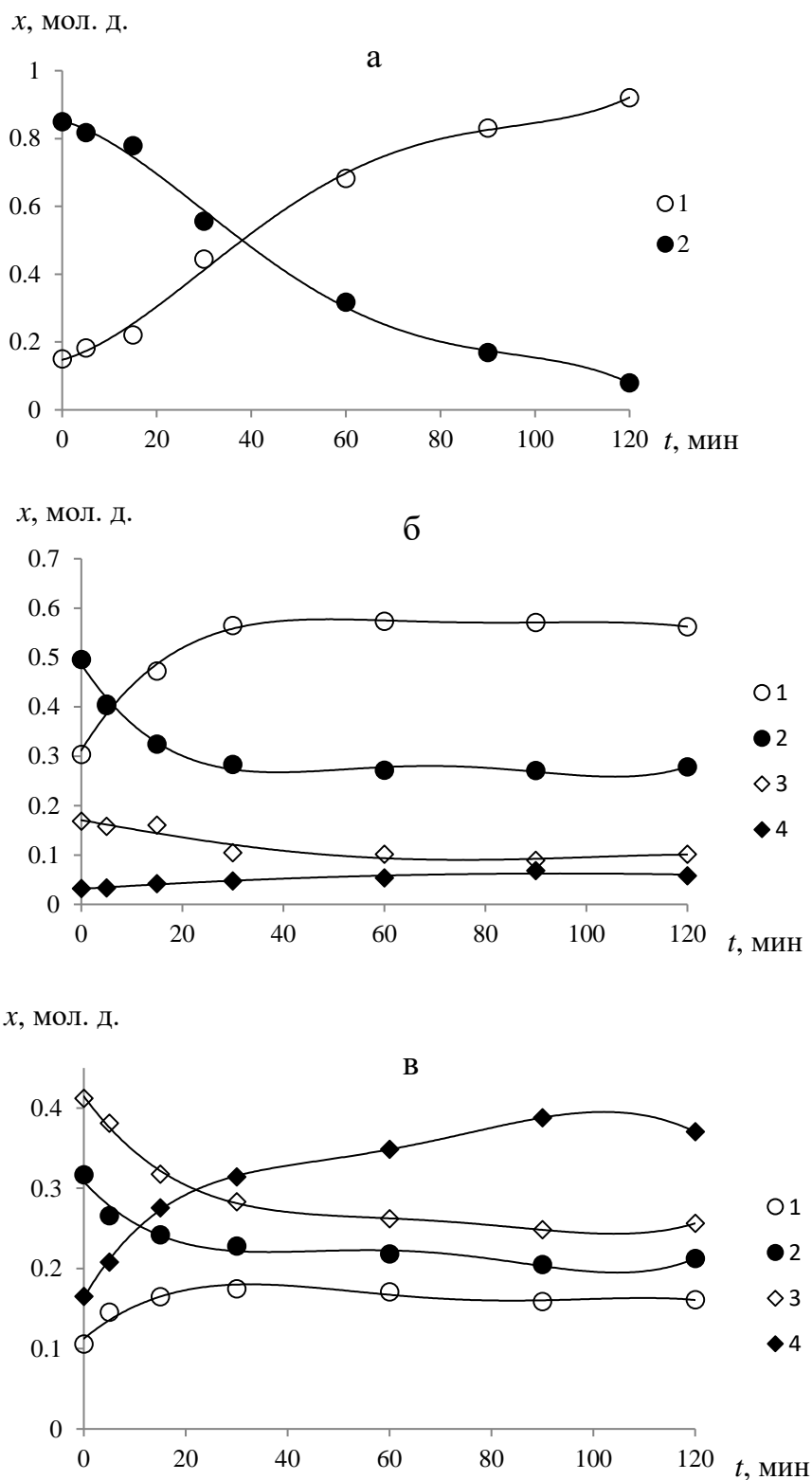


Рисунок. 4.3 – Экспериментальные составы в зависимости от времени эксперимента для: дистиллята а, пара над кубом б и куба в для системы (2.2). Эксперимент №1; 1 – этиловый эфир трифторуксусной кислоты, 2 – трифторуксусная кислота, 3 – этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, 4 – бромдифторуксусная кислота.

Таблица 4.4 – Составы дистиллята, пара над кубом и кубовой жидкости в процессе каталитической дистилляции в режиме полной флегмы от времени эксперимента для системы (2.2). Эксперимент №2.

t, мин		0	5	15	30	60	90	120
Дистиллят, мол. д.	T, °C	81,2	70,4	66,4	63,2	62,6	62,4	62,6
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,0159	0,0215	0,0282	0,0139	0,0068	0	0
	CF <sub>3</sub> COOH	0,7502	0,7187	0,6833	0,5224	0,304	0,0993	0
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0	0	0	0	0	0	0
	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,234	0,2598	0,2885	0,4636	0,6891	0,9007	1
Пар над кубом, мол. д.	T, °C	91	89	86	86	85,5	85,5	86
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,1765	0,1629	0,1345	0,1177	0,1092	0,0958	0,101
	CF <sub>3</sub> COOH	0,4998	0,446	0,3716	0,3225	0,2946	0,2796	0,2933
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,0366	0,0395	0,0523	0,0614	0,0633	0,0606	0,0619
	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,2871	0,3516	0,4416	0,4984	0,5329	0,564	0,5437
Куб, мол. д.	T, °C	100,3	99,9	98,7	98,6	98,7	98,9	99,9
	BrCF <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,3998	0,3649	0,2968	0,2665	0,2583	0,2651	0,2592
	CF <sub>3</sub> COOH	0,3054	0,2685	0,2464	0,2244	0,2181	0,219	0,2174
	BrCF <sub>2</sub> COOH	0,1751	0,2277	0,2988	0,3365	0,3526	0,3545	0,3673
	CF <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,1197	0,1389	0,158	0,1726	0,171	0,1614	0,1562

Из представленных данных видно, что стационарный режим достигается примерно через 2 часа работы установки как для системы (2.1) так и для (2.2). Дистиллят представляет из себя практически чистый эфир трифторуксусной кислоты, метиловый в первом случае (2.1), этиловый во втором (2.2). Отмечено, что, судя по данным рисунков 4.3 б и 4.4 б., 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 3.16 б). Таким образом, благодаря химическому превращению удается обойти термодинамическое ограничение на разделение смеси (2.2), вызываемые наличием бинарного азеотропа между CF<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и CF<sub>3</sub>COOH.



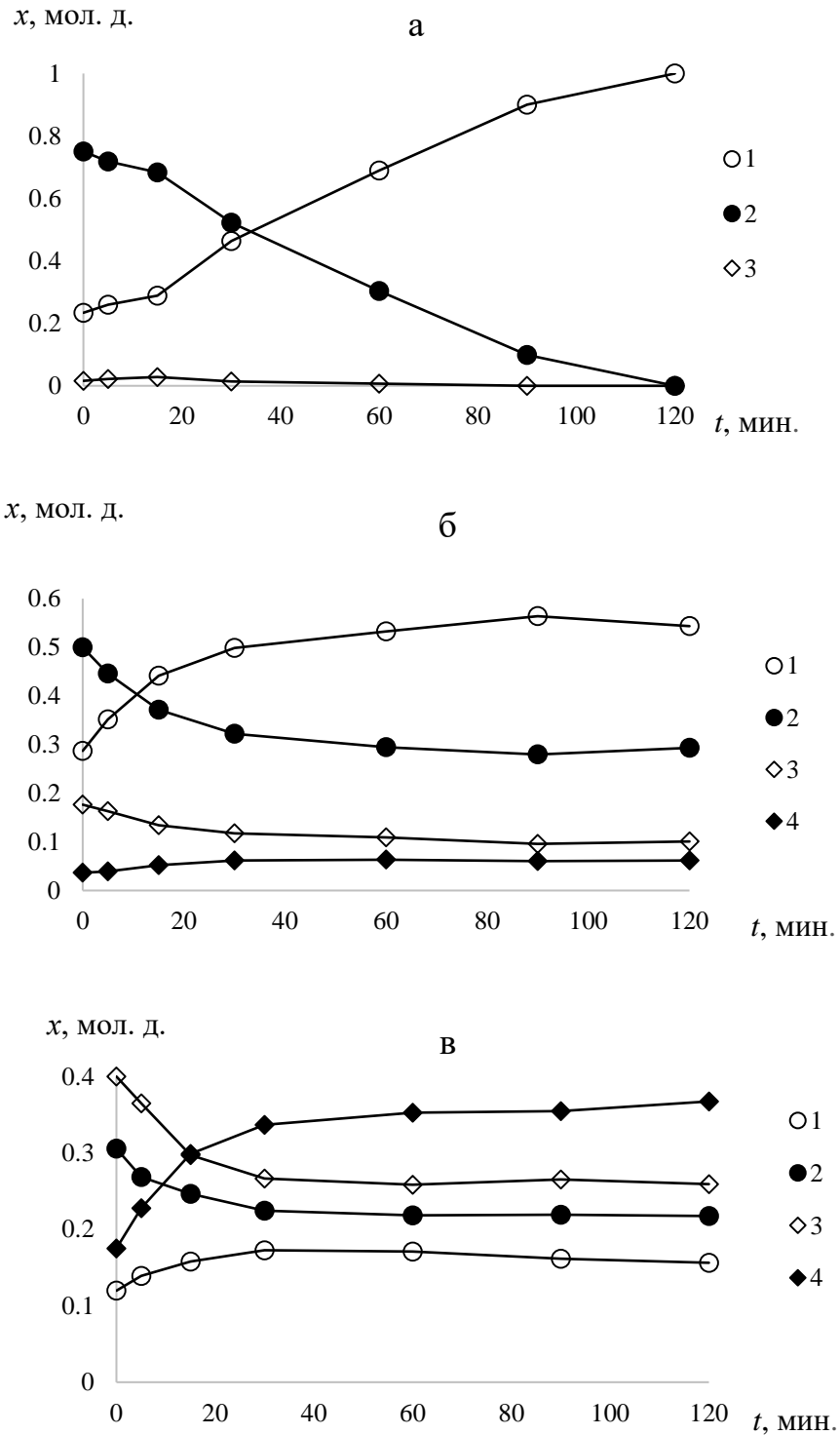


Рисунок. 4.4 – Экспериментальные составы в зависимости от времени эксперимента для: дистиллята а, пара над кубом б и куба в для системы (2.2). Эксперимент №2; 1 – этиловый эфир трифторуксусной кислоты, 2 – трифторуксусная кислота, 3 – этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, 4 – бромдифторуксусная кислота.

Из рисунков 4.2-4.4 видно, что стационарное состояние сначала наступает в паре над кубом. Примерно за 50 мин в системе 2.1 и за 30 мин в системе 2.2. Состав дистиллята выходит на стационарное состояние примерно через 2 часа работы установки. Таким образом, согласно кинетическим данным, лимитирующей стадией процесса получения бромдифторуксусной кислоты переэтерификацией ее эфиров в колонне каталитической дистилляции периодического действия с реакцией в кубе является массообмен на насадочной секции колонны.

Эксперименты по получению товарного продукта - бромдифторуксусной кислоты проводили на колонне, представленной на рисунке 8б. Смесь  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$  или  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  с  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в эквимолярном 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. Поток пара по колонне в начале процесса составил  $G = 0,075-0,080$  моль/мин и постепенно снижался, достигая  $0,040-0,045$  моль/мин в конце процесса. Эксперимент продолжали до достижения температуры  $140^\circ\text{C}$  в кубе колонны. Кубовый остаток подвергали кристаллизации при комнатной температуре. Для увеличения выхода  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  жидкую фазу после кристаллизации при комнатной температуре кристаллизовали при  $-4,0^\circ\text{C}$ . Было проведено 4 эксперимента по получению бромдифторуксусной кислоты, 3 из ее метилового эфира и 1 из этилового. Массы исходных загрузок и составы и массы полученных фракций приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты экспериментов по получению  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  на периодической ректификационной колонне с реакцией в кубе.

Система		(2.1)			(2.2)
Эксперимент №		1	2	3	4
Исходная смесь $m_i$ , г	$\text{CF}_3\text{COOH}$	850	670	660	700
	Эфир бромдифторуксусной кислоты	1670	1100	1100	1240
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	17,9	8,9	8,8	9,7
Максимально теоретически возможный выход $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ , г		1300	1030	1010	1060
Промежуточные фракции, г		1160	480	310	760
Продуктовые фракции	$m_D$ , г.	480	360	550	250
	$x_{\text{CF}_3\text{COOCH}_3}^D$ , моль. %	99,92	99,9	99,85	99,79
	$m_W$ , г.	880	930	900	930
	$x_{\text{BrCF}_2\text{COOH}}^W$ , моль. %	98,2	97,0	97,3	97,2
Выход $\text{BrCF}_2\text{COOH}$ , %		66,5	87,6	86,7	85,3

При использовании  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$  конверсия реагентов составила 94-98% по сравнению с равновесной в 52,4%. Удалось достичь выход 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 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, а также получен дополнительный товарный продукт эфир трифторуксусной кислоты.

## 4.2 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 подвергают гидрированию, в результате чего образовывалась смесь 2,2,2-трифторэтанола, нефторированного спирта и некоторого количества примесей, состав которых зависел 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 экстрактивной дистилляцией на примере смеси 2,2,2-трифторэтанол (ТФЭт) – изопропанол (ИПС). 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 проверена на смеси четыреххлористый углерод – бензол и составила 10 теоретических ступеней разделения. Схема колонны представлена на рисунке 4.5.

На основании данных о фазовом равновесии в системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – разделяющий агент (РА), приведенных в главе три, в качестве (РА) был выбран N-метилпирролидон.

Разделяемую смесь эквимолярного состава загружали в куб колонны и, работали в режиме полной флегмы до достижения стационарного состояния.

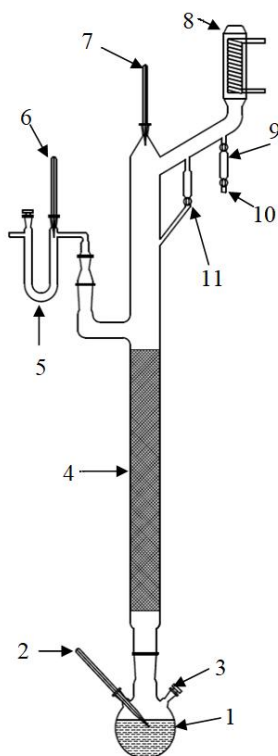


Рисунок 4.5 Ректификационная колонна экстрактивной дистилляции. 1 – куб, 2, 6, 7 – ртутные термометры, 3 – точка отбора проб кубовой жидкости, 4 – насадочная секция, 5 – U-образная трубка, 8 – холодильник-дефлегматор, 9 – счетчик капель дистиллята, 10 – точка отбора проб дистиллята, 11 – счетчик капель флегмы.

Далее дозирующим насосом на верхнюю ступень колонны подавался НМП, предварительно нагретый до температуры кипения эквимольной смеси изопропанол - НМП. Расход НИМ устанавливали равным расходу смеси разделяемых компонентов, который составлял 0,064 моль/мин. Результаты эксперимента в режиме полной флегмы представлены в таблицах 4.6 и 4.7 и на рисунке 4.6.

Таблица 4.6 – Состав дистиллята в течение эксперимента в режиме полной флегмы.

t, мин		76	96	119	129	139	149	159
МОЛ. Д.	ТФЭт	0,9807	0,9773	0,0103	0,0000	0,0117	0,0118	0,0181
	ИПС	0,0193	0,0227	0,9897	1,0000	0,9883	0,9882	0,9819

Таблица 4.7 – Состав куба в течение эксперимента в режиме полной флегмы.

t, мин		0	76	96	119	129	139	149	159
МОЛ. Д.	ТФЭТ	0,4528	0,4514	0,4287	0,3998	0,3583	0,3336	0,2829	0,2695
	ИПС	0,5472	0,5486	0,5713	0,3477	0,2870	0,1989	0,1447	0,1113
	НМП	0	0	0	0,2525	0,3548	0,4675	0,5725	0,6192

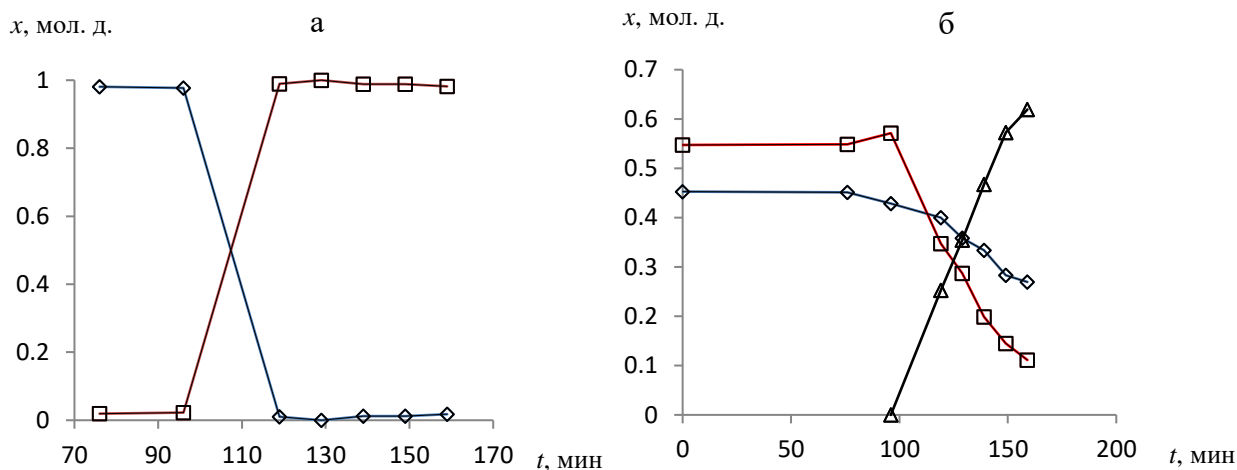


Рисунок 4.6 – Зависимость состава дистиллята а и куба б от времени эксперимента. квадраты – изопропанол, ромбы – 2,2,2-трифторэтанол, треугольники – N-метилпирролидон.

Как видно из рисунка 4.6 после начала подачи НМП в колонну на 96 минуте 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 3.33. Отметим, что уже через 25 мин после начала подачи НМП концентрация ИПС достигает 0,99 мол. д.

В экспериментах с отбором дистиллята после установления в дистилляте температуры кипения чистого изопропанола начинали отбор дистиллята. Флегмовое число поддерживали  $R=3$ . При достижении в голове колонны температуры соответствующей температуре кипения 2,2,2-трифторэтанола прекращали подачу НИМ и, в виде дистиллята, отбирается чистый 2,2,2-

трифторэтанол. Изменения составов куба и потока дистиллята в ходе экспериментов с отбором представлены в таблицах 4.8 и 4.9 и на рисунке 4.7.

Таблица 4.8 – Состав дистиллята в течение эксперимента с отбором дистиллята.

t, мин		63	100	129	147	162	170	180	224
МОЛЬ Д.	ИПС	0,0476	0,0680	0,0753	0,8572	0,5745	0,0850	0,0322	0,0422
	ТФЭТ	0,9524	0,9320	0,9247	0,1428	0,4255	0,9150	0,9678	0,9578
T, оС		-	77,8	77,7	85,8	85,4	83,2	82,2	75,3

Таблица 4.9 – Состав куба в течение эксперимента с отбором дистиллята.

t, мин		0	64	102	130	149	162	170	180	225
МОЛЬ Д.	ИПС	0,4817	0,4908	0,5631	0,5886	0,2222	0,0030	0,0037	0,0026	0,0025
	ТФЭТ	0,5183	0,5092	0,4369	0,4114	0,4573	0,2140	0,1021	0,0278	0,0069
	НМП	0	0	0	0	0,3205	0,7831	0,8941	0,9696	0,9906
T, оС		-	-	85	85	111	173	197	202	205

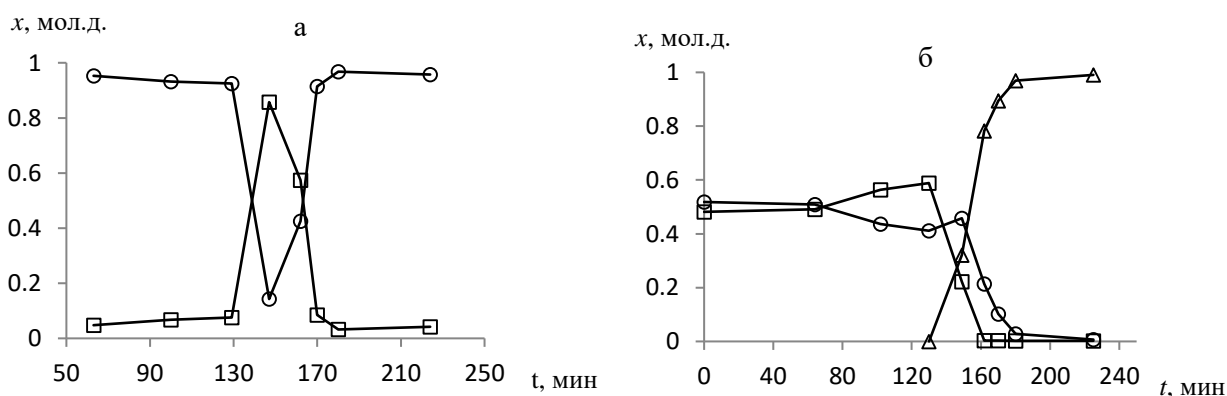


Рисунок 4.7. – Изменение концентраций в голове а и кубе б колонны в процессе экстрактивной дистилляции. Круги – 2,2,2-трифторэтанол, квадраты – изопропанол, треугольники – N-метилпирролидон.

Как видно из рисунка 4.7 и таблицы 4.9 через 30 мин после начала подачи разделяющего агента удалось добиться практически полного исчерпания изопропанола из куба колонны. Таким образом показано, что с помощью экстрактивной дистилляции, применяя НМП в качестве

разделяющего агента, возможно разделить азеотропную смесь 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол на чистые компоненты. Предложенная технология, в отличие от традиционной, позволяет разделить рассматриваемую азеотропную смесь в одном аппарате – колонне экстрактивной дистилляции, а используемый РА может быть регенерирован для повторного использования.

На основании полученных данных предложена непрерывная схема разделения смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол состоящая из двух колонн (рисунок 4.8): 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.

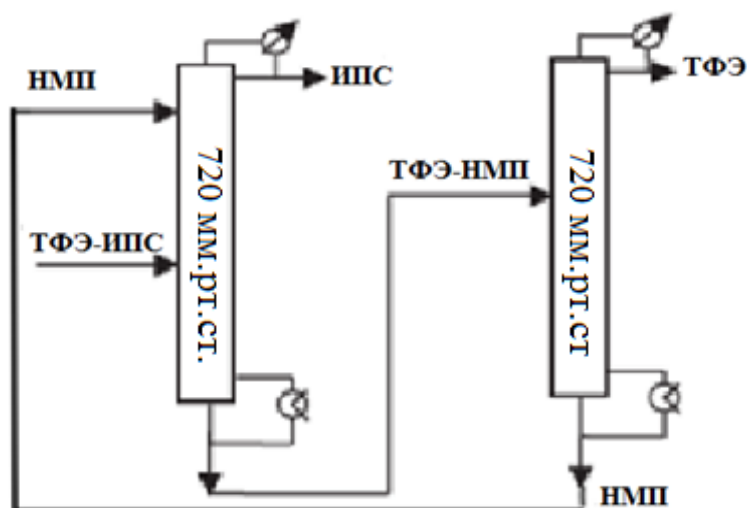


Рисунок 4.8. Непрерывная схема разделения азеотропной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол с применением экстрактивной дистилляции.

С помощью программного комплекса Aspen plus V. 9.0. было проведено моделирование технологической схемы представленной на рис. 4.8. 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. и регенерировать НМП чистотой 0,9998.

В настоящей главе представлены результаты практической реализации технологий получения бромдифторуксусной кислоты с использованием каталитической дистилляции и очистки 2,2,2-трифторэтанола с использованием экстрактивной дистилляции на установках периодического действия. Показана принципиальная реализуемость этих технологий и их преимущества по сравнению с традиционными. Предложенные технологии позволяюткратно сократить число аппаратов технологической схемы, а также отказаться от не регенерируемых агрессивных вспомогательных реагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-03-00608 и №18-33-00984 мол\_а). Основные результаты, представленные в настоящей главе опубликованы в работах [251, 252].

## 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 экстрактивной 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 в одну стадию на одном аппарате без химических превращений и агрессивных вспомогательных реагентов. Результаты расчета, основанные на данных о фазовом равновесии системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – N-метилпирролидон и экспериментах на ректификационной колонне периодического действия свидетельствуют, что разработанная схема позволяет получить изопропанол и 2,2,2-трифторэтанол чистотой 99,9 % мол.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Azambuja F.D., Lovrien S.M., Ross P., Ambler B.R., Altman R.A. Catalytic One-Step Deoxytrifluoromethylation of Alcohols // *J. Org. Chem.* 2019 V. 84, № 4, P. 2061-2071.
2. Han C., Alabanza L.M., Kelly S.M., Orsi D.L., Gosselin F., Altman R.A. BBDFFA: A Practical Reagent for Trifluoromethylation of Allylic and Benzylic Alcohols on Preparative Scale // *Org. Process Res. Dev.* 2019 V. 23, № 8, P. 1695-1702.
3. Yang J., Jiang M., Jin Y., Yang H., Fu H. Visible-Light Photoredox Difluoromethylation of Phenols and Thiophenols with Commercially Available Difluorobromoacetic Acid // *Org. Lett.* 2017, V. 19, № 10, P. 2758–2761.
4. L.V.Politanskaya et al. Organofluorine chemistry: promising growth areas and challenges // *Russ. Chem. Rev.*, 2019, V. 88, № 56 P. 425-569. [Успехи химии, 2019, 88 (5) 425-569]
5. Surmont R., Verniest G., Thuring J.W., Macdonald G., Deroose F., De Kimpe N. Synthesis of 4-Substituted 3,3-Difluoropiperidines // *The J. Org. Chem.* 2010, V. 75, № 3, P. 929-932.
6. Tarui A., Ikebata T., Sato K., Omote M., Ando A. Enantioselective synthesis of  $\alpha,\alpha$ -difluoro-  $\beta$ -lactams using amino alcohol ligands // *Org. Biomol. Chem.* 2014. V. 12, № 33, P. 6484-6489.
7. Вебрицкий Д.Ю., Курыкин М.А. Взаимодействие полифторированных  $\beta$ -диминов с фторангидридами перфторкарбоновых кислот // *J. Fluorine Notes.* 2009. № 3 (64)
8. Müller K., Faeh C., Diederich F. Fluorine in pharmaceuticals: looking beyond intuition // *Science.* 2007, V. 317, № 5846, P. 1881-1886.

9. Jerz G., Gebers N., Szot D., Szalaniec M., Winterhalter P., Wybraniec S. Separation of amaranthine-type betacyanins by ion-pair high-speed countercurrent chromatography // *J. Chromatogr. A* 2014, V. 1344, P. 42-50.
10. Xie W., Qin X., Teraoka I., Gross R.A. Cooperative effect in ion pairing of oligolysine with heptafluorobutyric acid in reversed-phase chromatography // *J. Chromatogr. A* 2011, V. 1218, № 43, P. 7765-7770.
11. Kahsay, G., Song, H., Van Schepdael, A., Cabooter, D., Adams, E. Hydrophilic interaction chromatography (HILIC) in the analysis of antibiotics // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2014, V. 87, № 18, P. 142-154.
12. Smith C.E., Smith P.S., Thomas R.L., Robins E.G., Collings J.C., Dai C., Scott A.J., Borwick S., Batsanov A.S., Watt S.W., Clark S.J., Viney C., Howard J.A.K., Clegg W., Marder T.B. Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering: structural preferences in polyfluorinated tolans // *J. Mater. Chem.* 2004, V. 14, № 3, P. 413-420.
13. Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Исикавы Н. М.: Мир, 1984.
14. Sun X. Y., Yu S.Y. Visible-Light-Mediated Fluoroalkylation of Isocyanides with Ethyl Bromofluoroacetates: Unified Synthesis of Mono- and Difluoromethylated Phenanthridine Derivatives // *Org. Lett.* 2014, V. 16, № 11, P. 2938-2941.
15. Горбунова Т.И., Бажин Д.Н., Запевалов А.Я., Коршунов Л.Г., Бекетов И.В., Салоутин В.И. Антифрикционные свойства фторсодержащих сложных эфиров полиолов // *Fluorine Notes*. 2012. № 1(80).
16. Фтор и его соединения. Т. 1 / Под ред. Саймонса Дж. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.

17. Фтор и его соединения. Т. 2 / Под ред. Саймонса Дж. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.
18. Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение. Пер. с японск. М.: Мир, 1982.
19. Синтезы фторорганических соединений. / Под ред. Игумнова С.М., Игумновой Э.В. М.: ЗАО НПО "ПМ-Инвест", 2005.
20. Kai Sundmacher and Achim Kienle (Eds.) Reactive Distillation Status and Future Directions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2002. 287p.
21. Almeida-Rivera C.P. Designing Reactive Distillation Processes with Improved Efficiency, PhD Thesis, Technical University of Delft 2005, 295 p.
22. Luyben W.L., Yu C.C. Reactive Distillation Design and Control. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2008. 574 p.
23. Patent US 4847430 Process for manufacturing a tertiary alkyl ether by reactive distillation / D. V. Quang, P. Amigues, J-F Gaillard, J. Leonard, J-L Nocca 1989.
24. Agreda V.H., Partin L.R., Heise W.H. High-purity methyl acetate via reactive distillation // Chem. Eng. Prog. 1990. Vol. 86, № 2. P. 40–46.
25. Brockwell H.L., Sarathy P.R., Trotta R. Synthesize ethers // Hydro. Process. 1991, Vol. 70, №. 9, P.133-136.
26. Bravo J. L., Pyhalahiti A., Jarvelin H. Investigations in a Catalytic Distillation Pilot Plant: Vapor/Liquid Equilibrium, Kinetics, and Mass-Transfer Issues // Ind. Eng. Chem. Res. 1993, Vol. 32, P. 2220-2225.
27. Quitain A., Itoh H., Goto S. Reactive Distillation for Synthesizing Ethyl tert-Butyl Ether from Bioethanol // J. Chem. Eng. Japan Vol.32, № 3, P. 280-287, 1999.

28. Oudshoorn O. L., Janissen M., van Kooten W. E. J., Jansen J. C., van Bekkuin H., van den Bleek C. M., Calis H. P. A. A novel structured catalyst packing for catalytic distillation of ETBE // *Chem. Eng. Sci.*, 1999, Vol. 54, P. 1413-1418.
29. Bildea C. S., Gyorg, R., Sanchez-Ramirez E Quiroz-Ramirez J. J., Segovia-Hernandez J. G., Kiss A. A. Optimal design and plantwide control of novel processes for di-n-pentyl ether production // *J. Chem. Technol. Biotechnol* 2015, Vol. 90, №. 6, P. 992-1001.
30. Bildea C. S., Gyorgy R., Brunchi C.C.; Kiss A. A. Optimal design of intensified processes for DME synthesis // *Comput. Chem. Eng.* 2017, Vol. 105, P. 142-151.
31. Kiss A. A. Novel Catalytic Reactive Distillation Processes for a Sustainable Chemical Industry // *Top Catal.* 2019, Vol. 62, №. 17-20, P. 1132-1148.
32. Linan D. A., Bernal D. E., Ricardez-Sandoval L. A., Gomez J. M. Optimal design of superstructures for placing units and streams with multiple and ordered available locations. Part II: Rigorous design of catalytic distillation columns // *Comput. Chem. Eng.* 2020, Vol. 139, №(article) 106845.
33. Linan D. A., Bernal D. E., Gomez J. M., Ricardez-Sandoval L. A. Optimal synthesis and design of catalytic distillation columns: A rate-based modeling approach // *Chem. Eng. Sci.*, 2021, Vol. 231, №(article) 116294.
34. Podrebarac G.G., Ng F.T.T., Rempel G.L. More uses for catalytic distillation // *Chemtech.* 1997. Vol. 27, № 5, P. 37-45.
35. Podrebarac G.G., Ng F.T.T., Rempel G.L. A kinetic study of the aldol condensation of acetone using an anion exchange resin catalyst // *Chem. Eng. Sci.* 1997. Vol. 52, № 17. P. 2991–3002.
36. Н. Н. Кулов, Н. П. Слайковская, В. А. Лотхов Исследование фазового равновесия в четырехкомпонентной системе ацетон – вода – окись мезитила



– диацетоновый спирт // Теорет. основы хим. технологии. 2012, Т. 46, № 2. С. 147.

37. Podrebarac G.G., Ng F.T.T., Rempel G.L. The production of diacetone alcohol with catalytic distillation Part I: Catalytic distillation experiments // Chem. Eng. Sci. 1998. Vol. 53, № 5. P. 1067–1075.

38. Zheng Y., Ng F.T.T., Rempel G.L. Process analysis for the production of diacetone alcohol via catalytic distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42, № 17. P. 3962–3972.

39. Talnikar V.D., Mahajan Y.S. Recovery of acids from dilute streams : A review of process technologies // Korean J. Chem. Eng. 2014. Vol. 31, № 10. P. 1720–1731.

40. Singh A., Tiwari A., Mahajani S.M., Gudi R.D. Recovery of acetic acid from aqueous solutions by reactive distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45, № 6. P. 2017–2025.

41. Saha B., Alqahtani A., Teo H.T.R. Production of iso-amyl acetate: Heterogeneous kinetics and techno-feasibility evaluation for catalytic distillation // Int. J. Chem. React. Eng. 2005. Vol. 3. P. 1-15.

42. Orjuela A., Kolah A., Lira C.T., Miller D.J. Mixed succinic acid/acetic acid esterification with ethanol by reactive distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50, № 15. P. 9209–9220.

43. Kim Y.J., Hong W.H., Wozny G. Effect of recycle and feeding method on batch reactive recovery system of lactic acid // Korean J. Chem. Eng. 2002. Vol. 19, № 5. P. 808–814.

44. Ahammad, S. Z.; Gomes, J.; Sreekrishnan T.R. Recovery of lactic acid by batch reactive distillation // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2006. Vol. 81, № 7. P. 1141–1150.

45. Ahammad, S. Z.; Gomes, J.; Sreekrishnan T.R. A continuous process for the recovery of lactic acid by reactive distillation // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006. Vol. 81, № 11. P. 1767–1777.
46. Kumar R., Mahajani S.M. Esterification of Lactic Acid with n-Butanol by Reactive Distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, Vol. 46, № 21, P. 6873–6882.
47. Kamble S.P., Barve P.P., Joshi J.B., Rahman I., Kulkarni B.D. Purification of lactic acid via esterification of lactic acid using a packed column, followed by hydrolysis of methyl lactate using three continuously stirred tank reactors (CSTRs) in series: A continuous pilot plant study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, № 4. P. 1506–1514.
48. Orjuela A., Yanez A.J., Peereboom L., Lira C.T., Miller D.J. A novel process for recovery of fermentation-derived succinic acid // *Sep. Purif. Technol.* 2011. Vol. 83, № 1. P. 31–37.
49. Mahajan Y.S., Shah A.K., Kamath R.S., Salve N.B., Mahajani S.M. Recovery of trifluoroacetic acid from dilute aqueous solutions by reactive distillation // *Sep. Purif. Technol.* 2008. Vol. 59, № 1. P. 58–66.
50. Steinigeweg S., Gmehling J. Esterification of a fatty acid by reactive distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. Vol. 42, № 15. P. 3612–3619.
51. Bhatia S., Mohamed A.R., Ahmad A.L., Chin S.Y. Production of isopropyl palmitate in a catalytic distillation column: Comparison between experimental and simulation studies // *Comput. Chem. Eng.* 2007. Vol. 31, № 10. P. 1187–1198.
52. Mazubert A., Poux M., Aubin J. Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: A technological review // *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 233. P. 201–223.
53. Dimian A.C., Omota F., Bliet A. Entrainer-enhanced reactive distillation // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2004. Vol. 43, № 3. P. 411–420.

54. Kiss A.A. Separative reactors for integrated production of bioethanol and biodiesel // *Comput. Chem. Eng.* 2010. Vol. 34, № 5. P. 812–820.
55. Dimian A.C., Bildea C.S., Omota F., Kiss A.A. Innovative process for fatty acid esters by dual reactive distillation // *Comput. Chem. Eng.* 2009. Vol. 33, № 3. P. 743–750.
56. Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G. Biodiesel by catalytic reactive distillation powered by metal oxides // *Energy and Fuels.* 2008. Vol. 22, № 1. P. 598–604.
57. Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G. Linking experiments to modeling in biodiesel production // *Computer-Aided Chemical Engineering.* 2006. P. 731–736.
58. Bildea C., Omota F., Dimian A., Bliet A. Dynamics and control of a reactive distillation process for fatty acid esterification // *Computer-Aided Chemical Engineering.* 2004. P. 589–594.
59. Omota F., Dimian A.C., Bliet A. Fatty acid esterification by reactive distillation: Part 2 - kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts // *Chem. Eng. Sci.* 2003. Vol. 58, № 14. P. 3175–3185.
60. Omota F., Dimian A.C., Bliet A. Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 1: Equilibrium-based design // *Chem. Eng. Sci.* 2003. Vol. 58, № 14. P. 3159–3174.
61. Zhang D., Wei D.L., Ding W.P., Zhang X.B. Carbon-based nanostructured catalyst for biodiesel production by catalytic distillation // *Catal. Commun.* 2014. Vol. 43. P. 121–125.
62. Chiappero M., Do P.T.M., Crossley S., Lobban L.L., Resasco D.E. Direct conversion of triglycerides to olefins and paraffins over noble metal supported catalysts // *Fuel.* 2011. Vol. 90, № 3. P. 1155–1165.
63. Noshadi I., Amin N.A.S., Parnas R.S. Continuous production of biodiesel from

waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM) // *Fuel*. 2012. Vol. 94. P. 156–164.

64. Kusmiyati K., Sugiharto A. Production of Biodiesel from Oleic Acid and Methanol by Reactive Distillation // *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2010. Vol. 5, № 1. P. 1–6.

65. Prasertsit K., Mueanmas C., Tongurai C. Transesterification of palm oil with methanol in a reactive distillation column // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2013. Vol. 70. P. 21–26.

66. Kiss A.A. Novel applications of dividing-wall column technology to biofuel production processes // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013. Vol. 88, № 8. P. 1387–1404.

67. Kiss A.A., Bildea C.S. A review of biodiesel production by integrated reactive separation technologies // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2012. Vol. 87, № 7. P. 861–879.

68. da Silva N.D., Santander C.M.G., Batistella C.B., Maciel R., Maciel M.R.W. Biodiesel production from integration between reaction and separation system: Reactive distillation process // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2010. Vol. 161, № 1–8. P. 245–254.

69. Niju S., S. Begum K.M.M., Anantharaman N. Continuous flow reactive distillation process for biodiesel production using waste egg shells as heterogeneous catalysts // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 4, № 96. P. 54109–54114.

70. López-Ramírez M.D., Garcia-Ventura U.M., Barroso-Munoz F.O., Segovia-Hernandez J.G., Hernandez S. Production of Methyl Oleate in Reactive-Separation Systems // *Chem. Eng. Technol.* 2016. Vol. 39, № 2. P. 271–275.

71. Chen H.S., Huang K.J., Zhang L., Wang S.F. Reactive distillation columns with a top-bottom external recycle // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, № 44. P. 14473–14488.
72. Wierschem M., Boll S., Lutze P., Gorak A. Evaluation of the Enzymatic Reactive Distillation for the Production of Chiral Compounds // *Chemie-Ingenieur-Technik.* 2016. Vol. 88, № 1–2. P. 147–157.
73. Heils R., Jensen J.H., Wichert S., Behrens N., Fabuel-Ortega M., Liese A., Smirnova I. Enzymatic Reactive Distillation: Kinetic Resolution of rac-2-Pentanol with Biocatalytic Coatings on Structured Packings // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54, № 38. P. 9458–9467.
74. Qiao Z.H., Wang Z., Zhang C.X., Yuan S.J., Zhu Y.Q., Wang J.X., Wang, S.C. PVAm–PIP/PS composite membrane with high performance for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation // *AIChE J.* 2012. Vol. 59, № 4. P. 215–228.
75. Calvar N., González B., Dominguez A. Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2007. Vol. 46, № 12. P. 1317–1323.
76. Smejkal Q., Kolena J., Hanika J. Ethyl acetate synthesis by coupling of fixed-bed reactor and reactive distillation column-Process integration aspects // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 154, № 1–3. P. 236–240.
77. Дильман В.В., Лотхов В.А., Липатова А.А., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Динамика нестационарного процесса каталитической дистилляции в насадочной колонне с различной длиной реакционной зоны // *Теорет. основы хим. технологии.* 2003. Т. 37, № 6. С. 594-604.
78. Fernandez M.F., Barroso B., Meyer X.M., Meyer M., Le Lann M.V., Le Roux G.C., Brehelin M. Experiments and dynamic modeling of a reactive distillation column for the production of ethyl acetate by considering the heterogeneous

- catalyst pilot complexities // *Chem. Eng. Res.* 2013. Vol. 91, № 12. P. 2309–2322.
79. Singh D., Gupta R.K., Kumar V. Experimental studies of industrial-scale reactive distillation finishing column producing Ethyl acetate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53, № 25. P. 10448–10456.
80. Delgado-Delgado R., Hernandez S., Barroso-Munoz F.O., Segovia-Hernandez J.G., Castro-Montoya A.J. From simulation studies to experimental tests in a reactive dividing wall distillation column // *Chem. Eng. Res. Des.* 2012. Vol. 90, № 7. P. 855–862.
81. Ding H., Liu M.C., Gao Y.J., Qi J.L., Zhou H., Li J.Q. Microwave Reactive Distillation Process for Production of Ethyl Acetate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. Vol. 55, № 6. P. 1590–1597.
82. Lai I.K., Liu Y.C., Yu C.C., Lee M.J., Huang H.P. Production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation: Experimental and start-up procedure // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2008. Vol. 47, № 9–10. P. 1831–1843.
83. Ma X.H., Wen X., Xu Z.L. Reactive distillation performance of difunctional hollow fiber composite membranes with catalytic and separative properties as structured packing // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52, № 17. P. 5958–5966.
84. Lv B.D., Liu G.P., Dong X.L., Wei W., Jin W.Q. Novel reactive distillation-pervaporation coupled process for ethyl acetate production with water removal from reboiler and acetic acid recycle // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, № 23. P. 8079–8086.
85. Dil'man V. V., Lothov V.A., Glagoleva A.A., Kvashnin S.Y., Kulov N.N. Dynamics of unsteady-state distillation combined with transesterification in the liquid phase // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2002. Vol. 36, № 3. P. 222–229.
86. Steinigeweg S., Gmehling J. n-butyl acetate synthesis via reactive distillation: Thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments, and simulation

studies // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41, № 22. P. 5483–5490.

87. Gangadwala J., Kienle A., Stein E., Mahajani S. Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation: Process Design Studies // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. Vol. 43, № 1. P. 136–143.

88. Niesbach A., Daniels J., Schroter B., Lutze P., Gorak A. The inhibition of acrylic acid and acrylate ester polymerisation in a heterogeneously catalysed pilot-scale reactive distillation column // *Chem. Eng. Sci.* 2013. Vol. 88. P. 95–107.

89. Niesbach A., Fuhrmeister R., Keller T., Lutze P., Gorak A. Esterification of acrylic acid and n-butanol in a pilot-scale reactive distillation column-experimental investigation, model validation, and process analysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, № 50. P. 16444–16456.

90. Kotora M., Buchaly C., Kreis P., Gorak A., Markos J. Reactive distillation - Experimental data for propyl propionate synthesis // *Chem. Pap.* 2008. Vol. 62, № 1. P. 65–69.

91. Kotora M., Švandová Z., Markoš J. A three-phase nonequilibrium model for catalytic distillation // *Chem. Pap.* 2009. Vol. 63, № 2. P. 197–204.

92. Cruz-Díaz M., Buchaly C., Kreis P., Perez-Cisneros E.S., Lobo-Oehmichen R., Gorak A. Synthesis of n-propyl propionate in a pilot-plant reactive distillation column: Experimental study and simulation // *Comput. Chem. Eng.* 2012. Vol. 39. P. 118–128.

93. Keller T., Muendges J., Jantharasuk A., Gonzalez-Ruggerio C.A., Moritz H., Kreis P., Gorak A. Experimental model validation for n-propyl propionate synthesis in a reactive distillation column coupled with a liquid-liquid phase separator // *Chem. Eng. Sci.* 2011. Vol. 66, № 20. P. 4889–4900.

94. Altman E., Kreis P., van Gerven T., Stefanidis G.D., Stankiewicz A., Gorak A. Pilot plant synthesis of n-propyl propionate via reactive distillation with decanter

- separator for reactant recovery. Experimental model validation and simulation studies // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2010. Vol. 49, № 9. P. 965–972.
95. Hernandez-Ochoa L., Mouloungui Z., Sandoval-Salas F. Utilization of semi continuous catalytic reactive distillation process in the esterification of heptanoic acid. // *Rev. Mex. Ing. Quim* 2010. Vol. 9, № 3. P. 323–328.
96. Hasabnis A., Mahajani S. Transacetalization of glycerol with methylal by reactive distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, № 40. P. 13021–13036.
97. Agirre I., Barrio V.L., Guemez B., Cambra J.F., Arias P.L. Catalytic reactive distillation process development for 1,1 diethoxy butane production from renewable sources // *Bioresour. Technol.* 2011. Vol. 102, № 2. P. 1289–1297.
98. Oehmke S., Zeng A.P. Recovery of biologically produced 3-hydroxypropionaldehyde and its dehydrated product acrolein // *Eng. Life Sci.* 2015. Vol. 15, № 1. P. 133–139.
99. Hasabnis A., Mahajani S. Acetalization of glycerol with formaldehyde by reactive distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53, № 31. P. 12279–12287.
100. Zhang X., Zhang S., Jian C. Synthesis of methylal by catalytic distillation // *Chem. Eng. Res. Des.* 2011. Vol. 89, № 6. P. 573–580.
101. Liu H.Z., Gao H.Y., Ma Y.B., Gao Z.X., Eli W.M.J. Synthesis of High-Purity Methylal via Extractive Catalytic Distillation // *Chem. Eng. Technol.* 2012. Vol. 35, № 5. P. 841–846.
102. Knifton J.F., Anantaneni P.R., Dai P.E., Stockton M.E. Reactive distillation for sustainable, high 2-phenyl LAB production // *Catal. Today.* 2003. Vol. 79, № 1-4. P. 77–82.
103. Qi Z., Zhang R. Alkylation of benzene with ethylene in a packed reactive distillation column // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. Vol. 43, № 15. P. 4105–4111.
104. Lei Z.G., Li C.Y., Chen B.H., Erqiang W., Zhang J.C. Study on the alkylation



of benzene and 1-dodecene // *Chem. Eng. J.* 2003. Vol. 93, № 3. P. 191–200.

105. Knifton J.F., Anantaneni P.R., Dai P.E., Stockton M.E. A new, improved, solid-acid catalyzed process for generating linear alkylbenzenes (LABs) // *Catal. Letters*. 2001. Vol. 75, № 1–2. P. 113–117.

106. Wang E.Q., Li C.Y., Wen L.Y., Min E. Study on suspension catalytic distillation for synthesis of linear alkylbenzene // *AIChE J.* 2005. Vol. 51, № 3. P. 845–853.

107. Buelna G., Nenoff T.M. A one-step catalytic separation process for the production of cumene // *Catal. Letters*. 2005. Vol. 102, № 3–4. P. 285–288.

108. Knifton J.F., Sanderson J.R., Stockton M.E. Tert-butanol dehydration to isobutylene via reactive distillation // *Catal. Letters*. 2001. Vol. 73, № 1. P. 55–57.

109. Xu M., Xin F., Li X.F., Huai X.L., Guo J.F., Liu H. Equilibrium model and performances of an isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump with a reactive distillation column // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52, № 11. P. 4040–4048.

110. Saito Y., Aramaki K., Hodoshima S., Saito M., Shono A., Kuwano J., Otake K. Efficient hydrogen generation from organic chemical hydrides by using catalytic reactor on the basis of superheated liquid-film concept // *Chem. Eng. Sci.* 2008. Vol. 63, № 20. P. 4935–4941.

111. Aiouache F., Goto S. Rate acceleration of 2-methyl-1-butanol dehydration in a reactive distillation column // *J. Chem. Eng. Japan*. 2002. Vol. 35, № 5. P. 443–449.

112. Steyer F., Qi Z., Sundmacher K. Synthesis of cyclohexanol by three-phase reactive distillation: Influence of kinetics on phase equilibria // *Chem. Eng. Sci.* 2002. Vol. 57, № 9. P. 1511–1520.

113. Steyer F., Sundmacher K. Cyclohexanol production via esterification of

cyclohexene with formic acid and subsequent hydration of the ester - Reaction kinetics // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46, № 4. P. 1099–1104.

114. Steyer F., Gutachter M., Sundmacher K. A Novel Reactive Distillation Process for the Production of Cyclohexanol from Cyclohexene. 2010. № November. P. 9581–9587.

115. Khaledi R., Bishnoi P.R. A method for modeling two- And three-phase reactive distillation columns // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45, № 17. P. 6007–6020.

116. Qi Z., Sundmacher K. Bifurcation analysis of reactive distillation systems with liquid-phase splitting // *Comput. Chem. Eng.* 2002. Vol. 26, № 10. P. 1459–1471.

117. Steyer F., Sundmacher K. VLE and LLE data for the system cyclohexane + cyclohexene + water + cyclohexanol // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. Vol. 49, № 6. P. 1675–1681.

118. Holtbruegge J., Leimbrink M., Lutze P., Gorak A. Synthesis of dimethyl carbonate and propylene glycol by transesterification of propylene carbonate with methanol: Catalyst screening, chemical equilibrium and reaction kinetics // *Chem. Eng. Sci.* 2013, V. 104 P. 347-360.

119. Leyva F., Orjuela A., Miller D.J., Gil I., Vargas J., Rodriguez, G. Kinetics of Propionic Acid and Isoamyl Alcohol Liquid Esterification with Amberlyst 70 as Catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, V. 52, № 51, P. 18153–18161.

120. Mekala M., Goli V.R. Comparative kinetics of esterification of methanol–acetic acid in the presence of liquid and solid catalysts // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2014, V. 9, № 6, P. 791–799.

121. Guo B.S.A., Wang R., Li Y.H. The performance of solid phosphoric acid catalysts and macroporous sulfonic resins on gasoline alkylation desulfurization // *Fuel Processing Technology* 2010, V. 91, № 6, P. 1731–1735.
122. Huang K.J., Iwakabe K., Nakaiwa M., Tsutsumb A. Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns - Part I: The design principle // *Chem. Eng. Sci.* 2005. V. 60, № 17. P. 4901-4914.
123. Huang K.J., Nakaiwa M., Tsutsumi A. Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns - Part II. The process dynamics and operation // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61, № 16. P. 5377-5392.
124. Huang K.J., Wang S.J., Ding W.M. Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns-Part III: Application to a MTBE reactive distillation column // *Chem. Eng. Sci.* 2008. V. 63, № 8. P. 2119-2134.
125. Zhu F.H., Huang K.J., Wang S.F., Shan L., Zhu Q.X. Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns-Part IV: Application to a high-purity ethylene glycol reactive distillation column // *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64, № 15. P. 3498-3509.
125. Wang S.F., Huang K.J., Lin Q.Q., Wang S.J. Understanding the Impact of Operating Pressure on Process Intensification in Reactive Distillation Columns // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49, № 3. P. 4269-4284.
126. Huang K.J., Lin Q.Q., Shao H., Wang C., Wang S.F. A fundamental principle and systematic procedures for process intensification in reactive distillation columns // *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 2010. V. 49, № 3. P. 294-311.
127. Kiss A.A. Heat-integrated reactive distillation process for synthesis of fatty esters // *Fuel* 2011. V. 92, № 7. P. 1288-1296.
128. Jana A.K., Mane A. Heat Pump Assisted Reactive Distillation: Wide Boiling Mixture // *AICHE J* 2011. V. 57, № 11. P. 3233-3237.

129. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Шалунова С.Ю., Шувалов А.С. Обоснование правила азеотропии для двумерных концентрационных комплексов // Теорет. основы. хим. технологии. 2003, Т. 37, № 2, с. 189-196.
130. Писаренко Ю.А., Шалунова С.Ю., Глушаченкова Е.А., Тойкка А.М. Анализ возможных форм правила азеотропии для двумерных диаграмм равновесной дистилляции // Теорет. основы. хим. технологии. 2008, Т. 42, № 3, с. 303-310.
131. Mandagaran B.A., Campanella E.A. Correlation of vapor – liquid equilibrium data for acetic acid - isopropanol - water – isopropyl acetate mixtures // Brazilian Journal of Chem. Eng. 2006, V. 23, № 1, P. 93-1003.
132. Kaymak D.B., Yilmaz D., Gurer A.Z. Effect of Relative Volatilities on Inferential Temperature Control of Reactive Distillation Columns // Ind. Eng. Chem. Res. 2011, V. 50, № 13, P. 8138–8152.
133. Brandt S., Horstmann S., Steinigeweg S., Gmehling J. Phase equilibria and excess properties for binary systems in reactivatedistillation processes. Part II. Ethyl acetate synthesis // Fluid Phase Equilib. 2014, V.376, P. 48-54.
134. Orjuela A., Yanez A.J., Vu D.T., Bernard-Brunel D., Miller D.J., Lira C.T. Phase equilibria for reactive distillation of diethyl succinate Part I. System diethyl succinate + ethanol + water // Fluid Phase Equilib. 2010, V. 290, № 1-2, P. 63-67.
135. Orjuela A., Yanez A.J., Rossman P.K., Vu D.T., Bernard-Brunel D., Miller D.J., Lira C.T. Phase equilibria for reactive distillation of diethyl succinate. Part II: Systems diethyl succinate + ethyl acetate + water and diethyl succinate + acetic acid + water // Fluid Phase Equilib. 2010, V. 290, № 1-2, P. 68-74.
136. Schmitt M., Hasse H. Phase Equilibria for Hexyl Acetate Reactive Distillation // J. Chem. Eng. Data 2005, V. 50, № 5, 1677-1683.

137. Qiu T., Wang X.D., Tian H., Huang Z.X. Liquid–liquid equilibrium for the system water + 1,4-dioxane + cyclohexanol over the temperature range of 313.2–343.2 K // *Fluid Phase Equilib.* 2012, V. 324, P. 28-32.
138. Altman E., Stefanidis G.D., van Gerven T., Stankiewicz A.I. Phase Equilibria for Reactive Distillation of Propyl Propanoate. Pure Component Property Data, Vapor-Liquid Equilibria, and Liquid-Liquid Equilibria // *J. Chem. Eng. Data* 2011, V. 56, № 5, P. 2322–2328.
139. Chin J., Lee J.W., Choe J. Feasible products in complex batch reactive distillation // *AIChE J.* 2006, V. 52, № 5, P. 1790-1805.
140. Tischmeyer M., Arlt W. Determination of binary vapor–liquid equilibria (VLE) of three fast reacting esterification systems // *Chem. Eng. Processing* 2004, V. 43, № 3, P. 357–367.
141. Cunico L.P., Guirardello R. Modeling of Phase and Chemical Equilibria for Systems Involved in Biodiesel Production // *Chem. Eng. Transactions* 2015, V. 43, P. 1855-1860.
142. С. Д. Тишаева, А. С. Шувалов, Ю. А. Писаренко, Л. А. Серафимов Метод исследования структур диаграмм реакционной дистилляции // *Теоретические основы химической технологии.* 2005, Т. 39, № 1, С. 7-18.
143. L.A. Serafimov, Yu.A. Pisarenko, N.N. Kulov Coupling Chemical Reaction with Distillation: Thermodynamic Analysis and Practical Applications // *Chem. Eng. Sci.* 1999, V. 54, P. 1383-1388.
144. А. М. Тойкка, А. А. Самаров, М. А. Тойкка Фазовое и химическое равновесие в многокомпонентных флюидных системах с химической реакцией // *Успехи химии.* 2015, Т. 84, № 4, С. 378-392.
145. Ю. А. Писаренко, Л. А. Серафимов, Н. Н. Кулов Основы анализа статики реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими

реакциями // Теоретические основы химической технологии. 2009, Т. 43, № 5, С. 491-508.

146. А. В. Солохин, С. Л. Назанский, В. С. Тимофеев Анализ возможности реализации принципа перераспределения полей концентраций для реакционно-ректификационных процессов // Теоретические основы химической технологии. 2005, Т. 39, № 2, С. 115-119.

147. Guo Z., Chin J., Lee J.W. Feasibility of continuous reactive distillation with azeotropic mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 2004, V. 43, № 14 P. 3758-3769.

148. W. F. Shen, H. Benyounes, J. Song A review of ternary azeotropic mixtures advanced separation strategies // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016, V. 50, № 1, P. 28-40.

149. Chiplunkar M., Hong M., Malone M.F., Doherty M.F. Experimental study of feasibility in kinetically-controlled reactive distillation // AIChE Journal 2005, V. 51, №. 2, P. 464-479.

150. Shah M., Kiss A.A., Zondervan E., De Haan A.B. A systematic framework for the feasibility and technical evaluation of reactive distillation processes // Chemical Engineering and Processing 2012, V. 60, P. 55– 64.

151. Gruner S., Mangold M., Kienle A. Dynamics of reaction separation processes in the limit of chemical equilibrium // AIChE Journal 2006, V. 52, №. 3, P. 1010-1026.

152. Shah M., Kiss A.A., Zondervan E., De Haan A.B. Influence of liquid back mixing on a kinetically controlled reactive distillation process // Chem. Eng. Sci. 2012, V. 68, № 1, P. 184–191.

153. Schmitz N., Breikreuz C., Strofer E., Burger J., Hasse H. Conceptual design of a novel process for the production of OME fuels // Chemical Engineering Transactions 2018, V. 69, P. 211-216.

154. Venkateswarlu Ch., Jeevan Kumar B. Composition estimation of multicomponent reactive batch distillation with optimal sensor configuration // Chem. Eng. Sci. 2006, V. 61, № 17, P. 5560–5574.
155. Zhang Y., He N., Masuku C.M., Biegler L.T. A multi-objective reactive distillation optimization model for Fischer–Tropsch synthesis // Computers and Chemical Engineering 2020, V. 135, №(статья) 106754.
156. Katariya A.M., Kamath R.S., Moudgalya K.M., Mahajani S.M. Non-equilibrium stage modeling and non-linear dynamic effects in the synthesis of TAME by reactive distillation // Computers and Chemical Engineering 2008, V. 32, № 10, P 2243–2255.
157. Ma Y., Luo Y., Yuan X. Equation-oriented optimization of reactive distillation systems using pseudo-transient models // Chem. Eng. Sci. 2019, V. 195, P. 381–398.
158. Steger C., Lukacs T., Rev E., Meyer M., Lelkes Z. A. Generic Feasibility Study of Batch Reactive Distillation in Hybrid Configurations // AIChE Journal 2009, V. 55, №. 5, P. 1185-1199.
159. Wang H.X., Wu C.M., Bu X.W., Tang W.L., Li L., Qiu T. A benign preparation of sec-butanol via transesterification from sec-butyl acetate using the acidic Imidazolium ionic liquids as catalysts // Chem. Eng. J. 2014, V. 246 P. 366–372.
160. Qiu T., Zhang P., Yang J.B., Xiao L., Ye C.S. Novel Procedure for Production of Isopropanol by Transesterification of Isopropyl Acetate with Reactive Distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2014, V. 53, № 36, P. 13881–13891.
161. Lin Q.Q., Liu G.X., Huang K.J., Wang S.F., Chen H.S. Balancing design and control of an olefin metathesis reactive distillation column through reactive section distribution // Chem. Eng. Sci. 2011, V. 66, № 13, P. 3049–3055.

162. Yu C.H., Yao X.H., Huang K.J., Zhang L., Wang S.F., Chen H.S. A reactive distillation column with double reactive sections for the separations of two-stage consecutive reversible reactions // *Chemical Engineering and Processing* 2014, V. 79, P. 56–68.
163. Gao X., Li X.G., Zhang R., Li H. Pressure Drop Models of Seepage Catalytic Packing Internal for Catalytic Distillation Column // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, V. 51, № 21, P. 7447–7452.
164. Schmitt M., von Scala C., Moritz P., Hasse H. n-Hexyl acetate pilot plant reactive distillation with modified internals // *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 2005, V. 44, № 6, P. 677–685.
165. Buchaly C., Kreis P., Gorak A. n-Propyl Propionate Synthesis via Catalytic Distillation - Experimental Investigation in Pilot-Scale // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, V. 51, № 2, P. 891–899.
166. Gao X., Wang F.Z., Zhang R., Li H., Li X.G. Liquid Flow Behavior of a Seepage Catalytic Packing Internal for Catalytic Distillation Column // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, V. 53, № 32, P. 12793–13801.
167. Aferka S., Marchot P., Crine M., Toye D. Interfacial area measurement in a catalytic distillation packing using high energy X-ray CT // *Chem. Eng. Sci.* 2021, V. 65, № 1, P. 511-516.
168. Kao Y.L., Ward J.D. Batch Reactive Distillation with Off-Cut Recycling // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, V. 54, № 7, P. 2188-2200.
169. Kao Y.L., Ward J.D. Design and optimization of batch reactive distillation processes with off-cut // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, V. 45, 3 2, P. 411–420.
170. Aqar D.Y., Abbas A.S., Patel R., Mujtaba I.M. Optimisation of semi-batch reactive distillation column for the synthesis of methyl palmitate // *Separation and Purification Technology* 2021, №(статья) 118776.



171. Mulopo J.L., Hildebrandt D., Glasser D., Hausberger B., Kauchali S. Experimental simulation of distillation concentration profiles using batch apparatus: Column stripping section // *Chem. Eng. Sci.* 2005, V. 60, № 24, P. 6815-6823.
172. Wang H.H., Liu W.J., Gao L.Y., Lu Y.F., Chen E.X., Xu Y.C., Liu H.L. Synthesis of n-butyl acetate via reactive distillation column using *Candida Antarctica* lipase as catalyst // *Bioprocess and Biosystems Engineering* 2020, V. 43, № 4, P. 593-604.
173. Marquez-Ruiz A., Mendez-Blanco C.S., Ozkan L. Modeling of reactive batch distillation processes for control // *Computers & Chemical Engineering* 2019, V. 121. P. 86-98.
174. Marquez-Ruiz A., Loonen M., Saltik MB., Ozkan L. Model Learning Predictive Control for Batch Processes: A Reactive Batch Distillation Column Case Study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, V. 58, № 30, P. 13737–13749.
175. Reddy P.S., Patwardhan S.C., Rani K.Y. Robust Trajectory Tracking in a Reactive Batch Distillation Process using Multirate Nonlinear Internal Model Control // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, V. 58, № 26, P. 11364-11381.
176. Agar D.Y., Rahmanian N., Mujtaba I.M. A novel split-reflux policy in batch reactive distillation for the optimum synthesis of a number of methyl esters // *Separation and Purification Technology* 2019, V. 221, P. 363-377.
177. Patan A.K., Thamida S.K., Suranani S., Siliveri S., Narayanan V. Experimental investigation of start-up dynamics for various heating effects in batch reactive distillation to produce methyl acetate // *IJCRE* 2020, V. 18, № 4, №(статья) 20190193.
178. Blatkiewicz M., Missfeldt F., Smirnova I. Dynamic Model of Batch Enzymatic for the Production of R-2-Pentyl Butyrate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, V. 58, № 51, P. 22820–22834.

179. J.D. Fonseca, A.M. Latifi, A. Orjuela, G. Rodriguez, I.D. Gil Modeling, analysis and multi-objective optimization of an industrial batch process for the production of tributyl citrate // *Computers & Chemical Engineering* 2020, V. 132. №(статья) 106603.
180. Kiss A.A., Jobson M., Gao X. Reactive Distillation: Stepping Up to the Next Level of Process Intensification // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, V. 58, № 15, P. 5909-5918.
181. Li H.S., Li T., Li C.L., Fang J., Dong L.H. Reactive dividing-wall column for the co-production of ethyl acetate and n-butyl acetate // *CJCHE* 2019, V. 27, № 1, P. 136-143.
182. Chen H., Li X.G., He L., Cong H.F. Energy, exergy, economic, and environmental analysis for methyl acetate hydrolysis process with heat integrated technology used // *Energy Conversion and Management* 2020, V. 216, №(статья) 112919.
183. Li Y.G., Chen J.Y. Design and control of an energy-saving phosgenation reaction distillation for toluene diisocyanate // *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 2020, V.154, №(статья) 107933.
184. Lutze P., Gorak A. Reactive and membrane-assisted distillation: Recent developments and perspective // *ChERD* 2013, V. 91, № 10, P. 1978-1997.
185. Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications*, 2nd Completely Revised and Enlarged Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2013.
186. Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Исикавы Н. М.: Мир, 1984.

187. Rengasamy S., Mannari V. UV-curable PUDs based on sustainable acrylated polyol: Study of their hydrophobic and oleophobic properties // *Progress in Organic Coatings* 2014. V. 77, № 3. P. 557– 567.
188. Fustero S., Simon-Fuentes A., Barrio P., Haufe G. Olefin Metathesis Reactions with Fluorinated Substrates, Catalysts, and Solvents // *Chem. Rev.* 2015. V. 115, № 2. P. 871– 930.
189. Muzalevskiy V.M. Nenajdenko V.G. Electrophilic halogenation of hydrazones of CF<sub>3</sub>-ynones. Regioselective synthesis of 4-halo-substituted 3-CF<sub>3</sub>-pyrazoles // *Org. Biomol. Chem.* 2018, V. 16, № 42. P. 7935–7946.
190. Fuchigami T., Inagi S. Recent Advances in Electrochemical Systems for Selective Fluorination of Organic Compounds // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53, № 2. P. 322–334.
191. Patent DE4337712 A1 Process for fluorinating functional organic compounds by means of cobalt trifluoride under mild conditions // Fuss Robert W., Radeck Wolfgang, Ruediger Stephan Germany 1995.
192. Ostrovskaya T.P., Trukshin I.G. Reaction of hexadecafluorobicyclo [4.4.0]dec-1(6)-ene with diethylamine // *Russian Journal of Applied Chemistry* 2007, V. 80. № 3, P. 419-423.
193. Patent JP01186828 A Nishimura, Masakatsu; Okada, Naoya; Tokunaga, Shinji Japan, 1989.
194. Патент RU2451006 C1 Способ получения перфторциклоалканов / Aleshinskii V. V., Novikova M. D., Shabalin D. A. Russian Federation, 2012.
195. Lopez S.E., Salazar J. Trifluoroacetic acid: Uses and recent applications in organic synthesis // *J. Fluorine Chem.* 2013. V. 156. P. 73-100.

196. Ma X.X., Mai S.Y., Zhou Y., Cheng G.J., Song Q.L. Dual role of ethyl bromodifluoroacetate in the formation of fluorine-containing heteroaromatic compounds // Chem. Commun. 2018, V. 54, № 65, P. 8960-8963.
197. de Azambuja F., Lovrien S.M., Ross P., Ambler B.R., Altman R.A. Catalytic One-Step Deoxytrifluoromethylation of Alcohols // J. Org. Chem. 2019. V. 84, № 4, P. 2061-2071.
198. Du B.N., Chan C.M., Lee P.Y., Cheung L.H., Xu X., Lin Z.Y., Yu W.Y. 2,2-difluorovinyl benzoates for diverse synthesis of gem-difluoroenol ethers by Ni-catalyzed cross-coupling reactions // Nature Communications 2021. V. 12, № 1. №(Article) 412.
199. Yang J., Sun B., Ding H., Huang P.Y., Tang X.L., Shi R.C., Yan Z.Y., Yu C.M., Jin C. Photo-triggered self-catalyzed fluoroalkylation/cyclization of unactivated alkenes: synthesis of quinazolinones containing the CF<sub>2</sub>R group // Green Chemistry 2021, V. 23, № 1, P. 575-581.
200. Monfette S., Fang Y.Q., Bio M.M., Brown A.R., Crouch I.T., Desrosiers, J.N., Duan S.Q., Hawkins J.M., Hayward C.M., Peperni N., Rainville J.P. Continuous Process for Preparing the Difluoromethylating Reagent [(DMPU)<sub>2</sub>Zn(CF<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>] and Improved Synthesis of the ICHF<sub>2</sub> Precursor // Org. Process Res. Dev. 2020. V. 24, № 6, P. 1077-1083.
201. Chekmariov P.M., Andrushin V.M., N.A. Dreyman Synthesis and application of ω-bromoperfluoroalkylvinyl ethers // Фторные Заметки 2000, № 1(8).
202. Patent CN112592270 Green preparation of 2-halo-2,2-difluoroalkenyl acetate / Wang S., Zhang P., Chen B., Li W., Xu W., Yu B. 2021.
203. Patent CN104761446 A Preparation of 2-bromo-2,2-difluoroacetyl chloride and 2-bromo-2,2-difluoroacetate and recovery of waste difluorotrichloroethane / Kang R., Zhao Y., Yan Y., Xiang S., Zhu Z., Xu Y., Shi H., Li F. 2015.

204. Patent EP1270540 A1 Chemoselective process for the production of bromodifluoroacetic acid or esters from 1,2-dibromo-1,1-difluorodihaloethane and oleum followed by water or alcohols / Drivon G., Gillet J-Ph., Ruppin C. 2003.
205. E. L. Martin, W. H. Sharkey 1,1,4,4-Tetrafluoro-1,2,3-butatrie // JACS 1959. V. 81, № 19. P. 5256-5258.
206. Thotla S., Mahajani S. Reactive distillation with side draw // Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 2009. V. 48, № 4. P. 927-937.
207. Fluorine Compounds 2008–2010. Moscow: Scientific Industrial Association “P&M”, 2010.
208. Sander S., Flisch C., Geissier E., Schoenmakers H., Ryll O., Hasse H. Methyl acetate hydrolysis in a reactive divided wall column // ChERD 2007. V. 85, № A1. P. 149-154.
209. Zhao S.Y., Huang J.Z., Wang L.E., Huang G.Q. Coupled Reaction/Distillation Process for Hydrolysis of Methyl Acetate // Chinese Journal of Chemical Engineering 2010. V. 18, № 5. P. 755-760.
210. Choo W.S., Birch E.J., Stewart I. Radical Scavenging Activity of Lipophilized Products from Transesterification of Flaxseed Oil with Cinnamic Acid or Ferulic Acid // Lipids 2009. V. 44, № 9. P. 807-815.
211. Jebrane M., Heinmaa I. Covalent fixation of boron in wood through transesterification with vinyl ester of carboxyphenylboronic acid // Holzforschung 2016. V. 70, № 6. P. 577-583.
212. Huang Z.X., Li L., Zhou M.M., Jiang H.M., Qiu T. Isobaric vapor-liquid equilibrium of trifluoroacetic acid plus water, trifluoroacetic acid plus ethyl trifluoroacetate and ethyl trifluoroacetate plus ethanol binary mixtures // Fluid Phase Equilibria 2016.V. 408. P. 88–93.

213. Сокол Б.А., Чернышев А.К., Баранов Д.А., Беренгартен М.Г., Левин Б.В. Насадки массообменных колонн / под ред. Д.А. Баранова. - М., 2009. - 358 с.
214. Каган А. М., Лаптев А. Г., Пушинов А. С., Фарахов М. И. Контактные насадки промышленных теплообменных аппаратов. Монография. Под ред. Лаптева А. Г.-Казань: Отечество, 2013, - 454с.
215. Naеem A., Iram A., Bhat S. A. Anesthetic 2,2,2-trifluoroethanol induce amyloidogenesis and cytotoxicity in human serum albumin. *Int. J. Biol. Macromol.* 2015, V. 79, P. 726–735.
216. Khan M. S., Tabrez S., Bhat S. A., Rabbani N., Al-Senaidy A. M., Bano B. Effect of trifluoroethanol on  $\alpha$ -crystallin: folding, aggregation, amyloid, and cytotoxicity analysis. *J. Mol. Recognit.* 2016, V. 29, P. 33–40.
217. Kawashima H., Katayama M., Yoshida R., Akaji K., Asano A., Doi M. A dimer model of human calcitonin13-32 forms an  $\alpha$ -helical structure and robustly aggregates in 50% aqueous 2,2,2-trifluoroethanol solution. *J. Pept. Sci.* 2016, V. 22, P. 480–484.
218. Terrell R. C., Warner D. S. The invention and development of enflurane, isoflurane, sevoflurane, and desflurane. *Anesthesiology* 2008, V. 108, P. 531–533.
219. Fabbiani F. P. A., Arlin J.-B., Buth G., Dittrich B., Florence A. J., Herbst-Irmer R., Sowa H. Intermolecular interactions, disorder and twinning in ciprofloxacin–2,2-difluoroethanol (2/3) and ciprofloxacin–water (3/14.5). *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2011, V. 67, P.120–124.
220. Begue J.-P., Bonnet-Delpon D., Crousse B. Fluorinated alcohols: A new medium for selective and clean reaction. *Synlett* 2004, V. 35, P. 18–29.
221. Griffiths P. C., Côte M., James R., Rogueda P. G., Morgan I. R., Knight D. W. Gelation of fluorinated liquids by non-fluorinated low-molecular-mass molecules. *Chem. Commun.* 2005, V. 31 P. 3998–4000.

222. Shuklov I., Börner A., Dubrovina N. Fluorinated alcohols as solvents, cosolvents and additives in homogeneous catalysis. *Synthesis* 2007, V. 19, P. 2925–2943.
223. Jadot R., Fraiha M.J. Isobaric Vapor-liquid equilibrium of 2,2,2-trifluoroethanol with water and 1-propanol binary systems // *Chem. Eng. Data*. 1988. V. 33. P. 237.
224. Mukherjee L.M., Grunwald E. Physical properties and hydrogen bonding in the system ethanol – 2,2,2-trifluoroethanol // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. P. 1311.
225. В.Б. Коган Азеотропная и экстрактивная ректификация. Монография. Госхимиздат 1961. 316 с.
226. 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.
227. 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.
228. Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1975, V.14, №3, p. 209–216.
229. Nothnagel K.-H., Abrams D.S., Prausnitz J.M. Generalized correlation for fugacity coefficients in mixtures at moderate pressures // *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1973. V. 12. № 1. P. 25.
230. Renon H., Prausnitz J.M. Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures // *AIChE Journal* 1968. V. 14. № 1. P. 135.

231. Wittig R., Lohmann J., Gmehling J. Vapor–Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 183.
232. Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P. Vapor–Liquid Equilibria Using UNIFAC. Amsterdam: Elsevier, 1977.
233. Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M. Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Solutions // *AIChE J.* 1975. V. 21. P. 1086.
234. Hansen H.K., Rasmussen P., Fredenslund A., Schiller M., Gmehling J. Vapor–Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, V. 30, № 10, P. 2352-2355.
235. Wisniak J. A new test for the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, V. 32, P. 1531–1533.
236. Wisniak J. The Herington test for thermodynamic consistency, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, V. 33, P. 177–180.
237. Marek J. Vapor-liquid equilibria in mixtures containing an associating substance. II. Binary mixtures of acetic acid at atmospheric pressure // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1955, V. 20, P. 1490–1520.
238. Alvarez V. H., Mattedi S., Iglesias M., Gonzalez-Olmos R., Resa J. M. Phase equilibria of binary mixtures containing methyl acetate, water, methanol or ethanol at 101.3 kPa // *Phys. Chem. Liq.* 2011, V. 49, № 1, p. 52-71.
239. Yang C., Ma S., Yin X. J. Organic salt effect of tetramethylammonium bicarbonate on the vapor liquid equilibrium of the methanol water system // *Chem. Eng. Data.* 2011, V. 56, № 10, P. 3747-4751.
240. Lai H.-S., Lin Y.-F., Tu C.-H. Isobaric (vapor + liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol + water + 1,3-propanediol) and three constituent binary systems at  $P = 101.3$  kPa // *J. Chem. Thermodyn.* 2014, V. 68, P. 13-19.



241. Arce A., Arce A., Martinez-Ageitos J., Rodil E., Soto A. (Vapour + liquid) equilibrium of (DIPE + IPA + water) at 101.32 kPa // *J. Chem. Thermodyn.* 2003, V. 35, № 6, P. 871-884.
242. Yorizane M., Yoshimura S., Yamamoto T. Measurement of the ternary vapor-liquid equilibrium (isopropyl alcohol - water - isopropyl ether system) // *Kagaku Kogaku.* 1967, V. 31, p. 451
243. Гайле А. А.; Сомов В. Е. Сульфолан: Свойства и применение в качестве селективного растворителя; Химиздат, С-Петербург, 2014.
244. Zhou F., Zhong L., Chen C., Li Y., Xu C. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for Binary and Ternary Systems of Isoamyl Alcohol + Isoamyl Acetate + Dimethyl Sulfoxide at 101.33 kPa. // *J. Chem. Eng. Data* 2017, V. 62, P. 691–697.
245. Reddy K. R., Kumar D. B. K., Rao G. S., Sairam P. V. S., Anila P., Rambabu, C. Activity Coefficients and Excess Gibbs Energies for Binary Mixtures of N-Methyl-2-pyrrolidone with Some Substituted Ethanol. // *J. Chem. Eng. Data* 2012, V. 57, P. 1412–1416.
246. Golubkov Y. V., Kotenkova N. V., Shapovalova A. N., Sivakova R. N., Luchkina R. I. Liquid vapor equilibrium in the system isopropyl-alcohol dimethylsulfoxide. // *J. Appl. Chem. USSR* 1982, V. 55, P. 1083–1084.
247. Gnanakumari P., Venkatesu P., Hsieh C.-T., Rao M. V. P., Lee M.-J., Lin H.-m. Isobaric (vapour+liquid) equilibrium for N-methyl-2-pyrrolidone with branched alcohols. // *J. Chem. Thermodyn.* 2009, V. 41, P. 184–188.
248. Gonzalez J. A., Domanska U., Lachwa J. Thermodynamics of binary mixtures containing a very strongly polar compound. 7. Isothermal VLE measurements for NMP + 2-propanol or + 2-butanol systems. DISQUAC and ERAS characterization of NMP or N,N-dialkylamide + 2-alkanol mixtures. Comparison with results from Dortmund UNIFAC. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, V. 44, P. 5795–5804.

249. 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.
250. Е. В. Лупачев, А. В. Полковниченко, С. Я. Квашнин, В. А. Лотхов, Н. Н. Кулов 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.
251. A. V. Polkovnichenko, E. V. Lupachev, A. A. Voshkin, N. N. Kulov 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.
252. Е. В. Лупачев, А. В. Полковниченко, С. Я. Квашнин, В. А. Лотхов, Н. Н. Кулов Технология периодической реакционной дистилляции на примере получения бромдифторуксусной кислоты // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 1. С. 3.

## 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 конференции 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  $\text{BrCF}_2\text{COOH}$  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.