

УДК 661.183.123

Балановский Н.В., Ободовский А.С., Чередниченко А.Г.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА В КОМПОНЕНТАХ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ ПРИ АМИНИРОВАНИИ АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Балановский Николай Владимирович – Начальник лаборатории ионообменных материалов, АО «ВНИИХТ» Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, д.33, e-mail: n3246185@yandex.ru.

Ободовский Анатолий Сергеевич – Начальник опытного производства, АО «ВНИИХТ» Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, д.33.

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, *e-mail: san@rctu.ru

В условиях промышленного производства низкоосновных акрилатных анионитов для реакции аминирования промежуточного сополимера был изучен процесс распределения диэтилентриамина (ДЭТА) в используемых реакционных средах. В результате было установлено его содержание в растворах после аминирования, а также в промывных водах. Полученные результаты позволили уточнить данные материального баланса и параметры ведения технологического процесса производства низкоосновных акрилатных анионитов.

Ключевые слова: ионообменные смолы, аминолитиз сополимеров.

THE STUDY OF THE ALLOCATION PROCESS DIETHYLENETRIAMINE IN THE COMPONENTS OF THE REACTION MEDIUM IN THE AMINATION OF ACRYLATE COPOLYMERS

Balanovsky Nikolay Vladimirovich¹, Obodovsky Anatoly Sergeevich¹, Cherednichenko Aleksandr Genrihovich^{2}*

¹J-S «ВНИИХТ», Scientific Research Institute of Chemical Technology, Moscow; e-mail: n3246185@yandex.ru.

²D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia *e-mail: san@rctu.ru

The allocation process diethylenetriamine (DETA) in the used reaction media for the reaction of amination of the intermediate copolymer was studied. As a result, its content in the solution after the amination, and also in the washing waters was established. The obtained results allowed to clarify the data of material balance and the parameters of the technological process of production of weak base acrylic anion exchangers.

Key words: ion-exchange resin, aminolysis of copolymers

В современном промышленном производстве ионообменные материалы и технологии имеют огромное значение. Без них невозможно функционирование большинства предприятий теплоэнергетики, водоснабжения, пищевой, легкой и тяжелой промышленности [1-3]. Заметную роль эти материалы играют также в решении разнообразных экологических проблем. В настоящее время именно процессы с использованием различных ионитов позволяют получать значительные количества очищенной от нежелательных примесей воды промышленного и бытового назначения. Поэтому вопросам совершенствования технологии синтеза ионообменных материалов и разработке новых полимерных ионообменных соединений уделяется большое внимание во всем мире. Каждый год ведущие производители ионообменных смол анонсируют несколько десятков новых высокоэффективных материалов. Конкурентоспособность отечественных разработок в этой области определяется не только составом и свойствами конечной продукции, но и четкой сбалансированностью технологического процесса, направленной на рациональное использование

химических реагентов и уменьшению отходов производства.

Экспериментальная часть

Для изучения процесса распределения диэтилентриамина (ДЭТА) в различных компонентах реакционной массы при проведении реакции аминолитиза сополимера акрилонитрила (НАК) и метилметакрилата (ММАК) с дивинилбензолом (ДВБ), а также для определения расходных коэффициентов по амину были проведены балансовые синтезы на промышленном оборудовании. Для этого в реактор, снабженный рамной мешалкой [4], загружали 82,0 кг сополимера [(НАК – 95%, ММАК – 5%) – ДВБ – 15%] с фракционным составом 0,315-0,6 мм; 300,0 л диэтилентриамина с содержанием основного вещества не менее 99,9 % мас. и 0,6 кг серы в качестве катализатора. Реакцию аминирования проводили в течение 10 часов при температуре 130°C. При этом соблюдалось соотношение сополимер : ДЭТА = 1 : 3,5 кг/кг. После завершения процесса аминирования и отделения гранул образовавшегося анионита их 6 раз промывали водой. Для этого полученный продукт загружали в

промышленный реактор, добавляли расчетное количество воды, устанавливали необходимый температурный режим и перемешивали реакционную массу в течение 1 часа. Затем промывную воду отделяли от гранул целевого продукта и анализировали на содержание ДЭТА. Первые три промывки проводили с использованием около 300 л воды при температуре 80,0 °С; а последующие промывки – 500 л воды и температуре 20,0 °С. В результате было получено 258,0 кг влажного анионита (влажность около 45% мас.). После сушки выход анионита составил 143,5 кг.

В ходе проведенного анализа было установлено, что общее количество ДЭТА в маточнике после аминирования и промывных водах составляет 211,0 кг. Таким образом, исходя из известного количества загруженного диэтилентриамин, в ходе реакции было израсходовано 74,0 кг ДЭТА, а его удельный

расход составил 520,0 кг/т анионита. Следует отметить, что кроме промежуточного сополимера в реакцию с ДЭТА вступает также побочный полиакрилонитрил (ПАН), образующийся на предыдущей стадии процесса. В результате после окончания реакции вместе с целевым анионом образуется около 126,0 кг/т продуктов аминирования ПАН. Экспериментально было определено, что после четырех промывок полученного анионита водой анализ последующих промывных вод показал отсутствие заметных количеств диэтилентриамин (Таблица 1), что позволяет точно рассчитать расходные коэффициенты по воде на стадии промывки конечного продукта. После выделения синтезированного низкоосновного акрилатного анионита были определены его технические характеристики. Полученные результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 1. Распределение диэтилентриамин (ДЭТА) в компонентах синтеза акрилатного низкоосновного анионита

№ п/п	Название компонента	Объем, л	Плотность, г/см ³	Содержание ДЭТА, % мас.	Количество ДЭТА, кг	Распределение ДЭТА, %
1	Исходный ДЭТА	300,0	0,96	99,0	285,0	100,0
2	Маточный ДЭТА	161,0	0,97	91,8	143,4	50,3
3	Первая промывная вода	308,0	1,01	18,6	57,2	20,0
4	Вторая промывная вода	291,0	1,0	2,96	8,6	3,0
5	Третья промывная вода	280,0	1,0	0,56	1,6	0,55
6	Четвертая промывная вода	500,0	1,0	0,063	0,3	0,1
7	Пятая промывная вода	500,0	1,0	0,013	0,06	-
8	Шестая промывная вода	500,0	1,0	0,005	0,015	-

Таблица 2. Свойства промежуточного сополимера и синтезированного акрилатного низкоосновного анионита.

№ п/п	Наименование Показателей	Значения показателей
1	Фракционный состав сополимера перед аминированием, мм	0,315-0,60
2	Удельный объем в толуоле, см ³ /г	2,3
3	Объемная доля рабочей фракции, %	99,0
4	Коэффициент однородности	1,4
5	Эффективный размер зерна, мм	0,4
6	Полная обменная емкость (ПОЕ), мг-экв/см ³	3,3
7	Динамическая обменная емкость (ДОЕ), г-экв/м ³	2300
8	Содержание влаги, %	49,8
9	Удельный объем набухшего анионита в воде, см ³ /г	2,5
10	Осмотическая стабильность, %	100,0

На основании результатов промышленного эксперимента были уточнены данные материального баланса и параметры ведения технологического процесса производства низкоосновных акрилатных анионитов.

Список литературы

1. Волков В.П. Сорбционные процессы действующих производств. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2014. 160 с.
2. Рынок ионообменных смол в России 2010-2020 г. Показатели и прогнозы. М.: Tebiz Group. 2015. 93 с.
3. Чередниченко А.Г., Балановский Н.В., Степанов С.И. Синтез и свойства анионитов на основе акрилонитрила // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 5. С. 16-20.
4. Балановский Н.В., Чередниченко А.Г. Изучение реакции аминирования сополимера нитрила акриловой кислоты с дивинилбензолом и метилметакрилатом // Вест. Московского гос. универ. 2016. Серия 2, Химия. Т. 57, № 6. С. 424-427.