

**ИЗМЕРЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ
ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМЕ АНИЛИН – 4,4'-МЕТИЛЕНДИФЕНИЛАМИН – ВОДА**

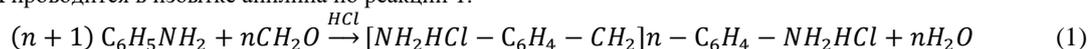
Кульчаковский П.И.^{1,2}, Мась В.А.², Пенкова О.В.², Ленев Д.А.²

Научный руководитель научный сотрудник Н.С. Белинская¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²ООО НИОСТ, г. Томск, Россия

4,4'-метиленидифениламин (МДА) является основным полупродуктом в производстве полиизоцианатов на основе метиленидифенилдиизоцианата (МДИ), продукте основного органического синтеза, используемого для получения полиуретана, адгезионных и других материалов и с годовым производством в 10 млн т.г. на 2018 год [1]. Синтез МДА проводится в избытке анилина по реакции 1.



Избыток анилина, применение водных растворов формальдегида и соляной кислоты определяют компонентный состав полиамино-сырца (непрореагировавший анилин, вода и п-меры на основе МДА). В классической технологии синтеза сырца проходит стадии нейтрализации, промывки и ректификации для получения, очищенного МДА, где дополнительно смешивается с водой и анилином. На этих стадиях активно используются процессы экстракции и декантации [2]. Для качественного описания этих процессов необходимы данные по равновесию жидкость-жидкость (liquid-liquid equilibrium, LLE) основных компонентов. Поскольку п-меры с $n > 2$ практически нерастворимы в воде, а также практически не летучи из-за высокой температуры кипения, практический интерес представляет система анилин – МДА – вода. Так, на стадии нейтрализации и промывки неоднократно происходит расслоение смеси с ограниченной взаимной растворимостью на органическую фазу, преимущественно состоящую из анилина и МДА, и водную, преимущественно обогащенную водой и небольшим количеством анилина.

В литературных источниках было обнаружено значительное количество работ, посвященных расслоению системы анилин-вода, например, работы [3-4], однако не удалось обнаружить данных по системам анилин-МДА, МДА-вода или тройной системе. Для восполнения этого пробела было проведено экспериментальное исследование равновесие LLE для тройной системы вода-анилин-МДА при 55 °С.

В работе применялся анилин ЧДА по ГОСТ 5819, МДА CAS 101-77-9 (производство Sigma-Aldrich), вода (бидистиллят собственного производства) и триэтиленгликоль перегнанный с чистотой 99,1 %. Исследование проводилось по следующей методике. Компоненты образцов, содержащие воду, анилин и 4,4'-МДА взвешиваются на аналитических весах (AND GR-200) и переносятся в пробирки объемом 20 мл с резьбовыми крышками. Штатив с пробирками помещается в сушильный шкаф (Binder ED 115) и термостатируется при заданной температуре 1 час, затем каждая пробирка встряхивается и выдерживается в шкафу в течение 16 часов. Время выдержки подобрано таким образом, чтобы произошло полное разделение органической и неорганической фаз. По окончании выдержки с использованием шприца отбираются по три пробы органической и неорганической фазы. Пробы растворяются в триэтиленгликоле для предотвращения разделения фаз в процессе хранения. С помощью газовой хроматографии (Agilent 7890A) определяется содержание анилина, 4,4'-МДА и воды в полученных пробах. Результаты для средних значений составов пробы приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные по LLE (массовые доли) для системы МДА-анилин-вода

Органическая фаза		Водная фаза		Загрузка	
Анилин	МДА	Анилин	МДА	Анилин	МДА
0,2325	0,7075	0,0133	0,0036	0,1667	0,5000
0,4006	0,5392	0,0221	0,0034	0,2333	0,3000
0,3075	0,6320	0,0186	0,0059	0,2000	0,4000

Результаты исследования сравниваются с расчетом, выполненным в программном комплексе Aspen Plus. Для моделирования применялся метод UNIFAC (Functional group Activity Coefficients) [5]. Молекула МДА была представлена функциональными группами, приведенными в таблице 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные по LLE (массовые доли) для системы МДА-анилин-вода

Номер группы	Описание	Кол-во групп
1100	Aromatic >C=	1
1105	Aromatic -CH=	8
1155	Aromatic C-CH2-	1
1800	Aromatic C-NH2	2

Результат сравнения представлен на рисунке 1. Синими линиями представлены расчетные узлы расслаивания, красным – экспериментальные данные, точками отмечены средние значения составов проб.

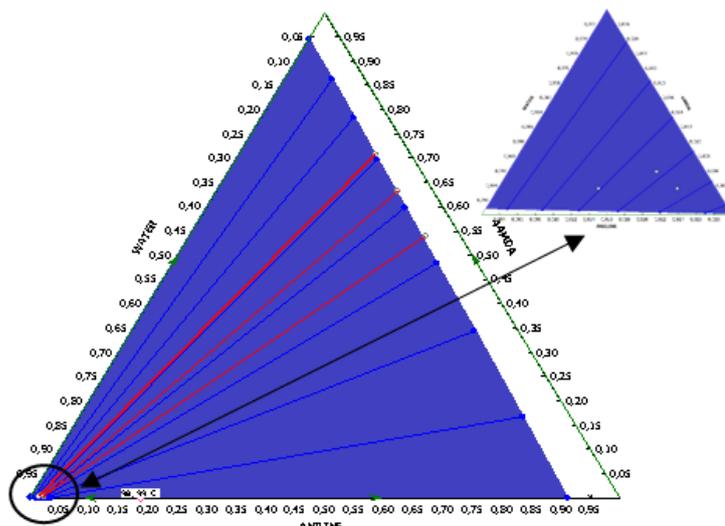


Рис.1. Сравнение экспериментальных результатов с расчетами по UNIFAC для LLE системы анилин-МДА-вода

Увеличенный участок водной фазы приведен на рисунке 2. Из представленных на рисунке 2 данных видно, что UNIFAC показывает более низкие концентрации анилина и МДА в водной фазе. В работе проведена регрессия экспериментальных данных для калибровки коэффициентов бинарного взаимодействия уравнения NRTL (non random two liquids) по методике, аналогичной представленной в источнике [6].

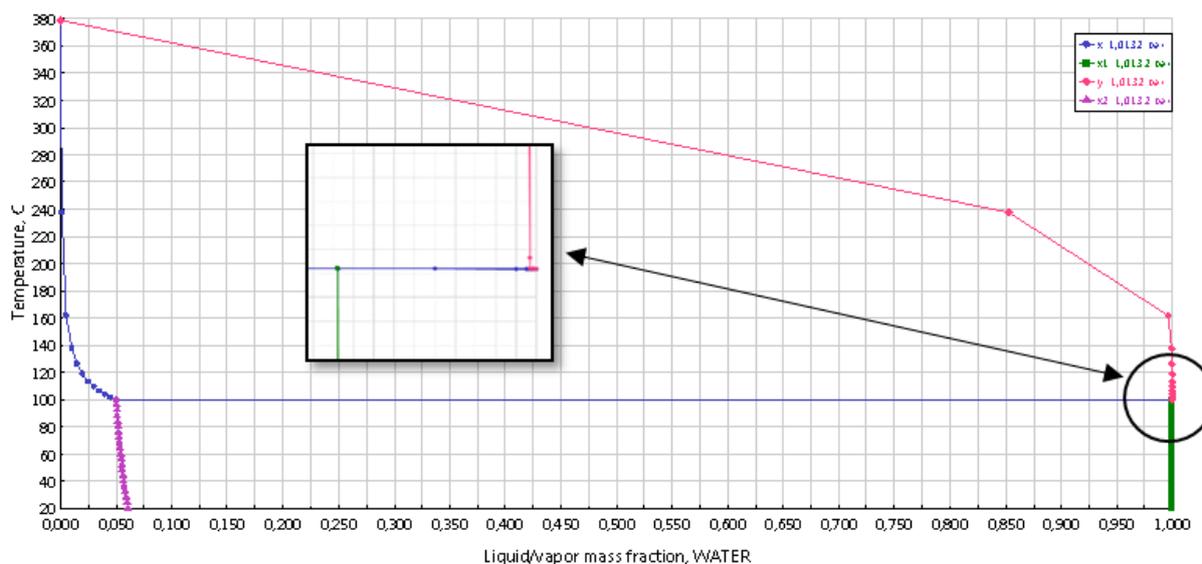


Рис.2. Диаграмма равновесия пар-жидкость-жидкость по UNIFAC для системы МДА-вода

Также любопытно отметить наличие гетерозеотропной системы МДА-вода (рисунок 2), что встречается довольно редко и описано, например, в работе [7].

Литература

1. Данные компании ИХТЦ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: ect-center.com, свободный – (19.03.2022).
2. Falcke H., Holbrook S., Clenahan I., et al. // Industrial Emission Directive 2010/75/EU. Best Available Techniques. – 2017. – 693 p.
3. Grozdanić, N.D. Cloud Point Phenomena in the (Aniline or N,N-Dimethylaniline + Water) Solutions, and Cosolvent Effects of Liquid Poly(ethylene glycol) / N.D. Grozdanić, D.A. Soldatović, P.S. Šerbanović, I.R. Radović, M.L. Kiječćanin // Journal of Chemical & Engineering Data. –2015. – V. 60(3). – P. 493–498.
4. Bernauer, M. Temperature Dependences of Limiting Activity Coefficients and Henry's Law Constants for Nitrobenzene, Aniline, and Cyclohexylamine in Water / M. Bernauer, V. Dohnal, A. Roux, G. Roux-Desgranges, V. Majer // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2006. – V. 51(5). – P. 1678–1685.
5. Gmehling J., Kolbe B., Kleiber M., Rarey J., Chemical Thermodynamics for Process Simulation. Wiley, 2012. – 744 p.
6. Sandler S.I., Using Aspen Plus in thermodynamics instruction. Wiley, 2015. – 358 p.
7. Свентославский, В. В. Азеотропия и полиазеотропия. / В. В. Свентославский. – М: Химия, 1968. – 243 с.