

## Процессы извлечения неопентилгликоля из водно-органических систем

### Часть II

*Кудряшова О.С.<sup>1</sup>, Кудрявцев П.Г.<sup>2</sup>, Котельникова М.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Естественнаучный институт Пермского государственного национального  
исследовательского университета*

<sup>2</sup> *HIT Holon Institute of Technology, Israel*

**Аннотация:** Приведены результаты исследования растворимости поликомпонентных водно-органических систем, содержащих неопентилгликоль, формиат натрия и органические растворители. На основании полученных диаграмм растворимости определены температурно-концентрационные параметры процессов экстракции и кристаллизации неопентилгликоля и формиата натрия, теоретически обоснованы технологические схемы процессов и проведен укрупненный лабораторный эксперимент.

**Ключевые слова:** Неопентилгликоль, водно-органические системы, диаграммы растворимости, экстракция, кристаллизация

*Начало работы опубликовано под тем же названием в предыдущем выпуске журнала [«Инженерный вестник Дона» № 4, 2014 г.](#)*

### **Четырехкомпонентные системы [27-32]**

Изучение трехкомпонентных систем показало принципиальную возможность осуществления процесса кристаллизации неопентилгликоля. Однако физико-химические свойства этих систем таковы, что получаемый продукт содержит более 1 масс.% формиата натрия, что в конечном итоге сужает область его дальнейшего использования. Один из путей усовершенствования предлагаемого процесса – это введение в систему нового компонента, который бы высаливал формиат натрия из насыщенных растворов неопентилгликоля и позволял получать более чистый продукт. Из литературных данных известно, что для высаливания формиата натрия можно использовать метанол.

Выбор температуры исследования – 30°C связан с физико-химическими свойствами компонентов систем. При температурах ниже 30°C происходит образование кристаллогидратов формиата натрия (ниже 15°C – тригидрат, от 15 до 26°C – дигидрат), что приводит к резкому повышению вязкости растворов и затрудняет процесс кристаллизации неопентилгликоля. Изотермы растворимости при 30 и 50°C практически совпадают, а повышение температуры может привести к усложнению аппаратного оформления процесса.

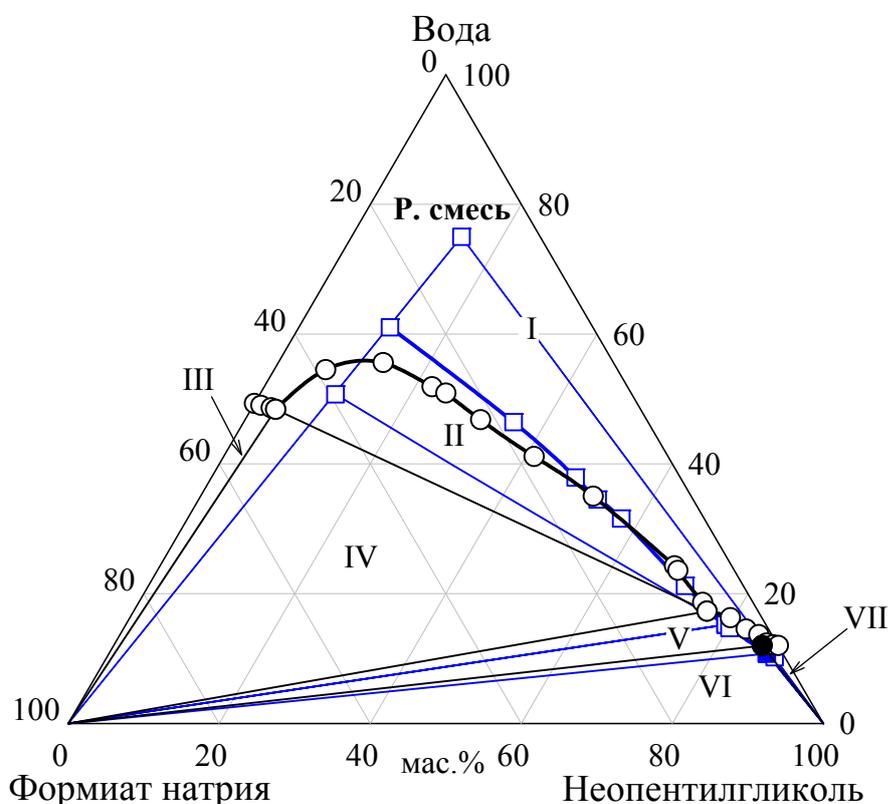


Рис. 12 Проекция разреза неопентилгликоль – формиат натрия – реакция смесь на грань тетраэдра неопентилгликоль – формиат натрия – вода при 30°C (Фазовые области: I – L, II –  $L_1+L_2$ , III, V –  $L+S$ , IV –  $S+L_1+L_2$ , VI –  $L_2+S+S_1$ , VII –  $L+S_1$ )

### Система неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – вода

Четырехкомпонентная система неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – вода изучена с целью оптимизации процесса кристаллизации неопентилгликоля, а так же для выявления степени высаливающего эффекта метанола в отношении формиата натрия.

Данные по растворимости твердых веществ в воде и метаноле при 30°C приведены в таблице 3.

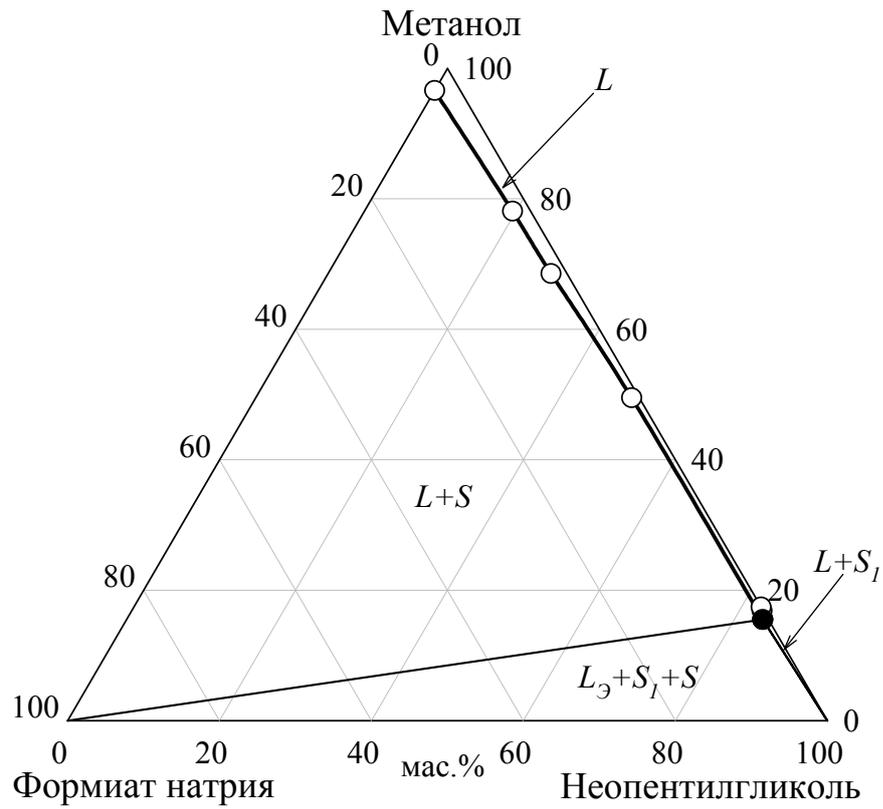
Таблица 3

Растворимость формиата натрия и неопентилгликоля в воде и метаноле (мас.%) при 30°C

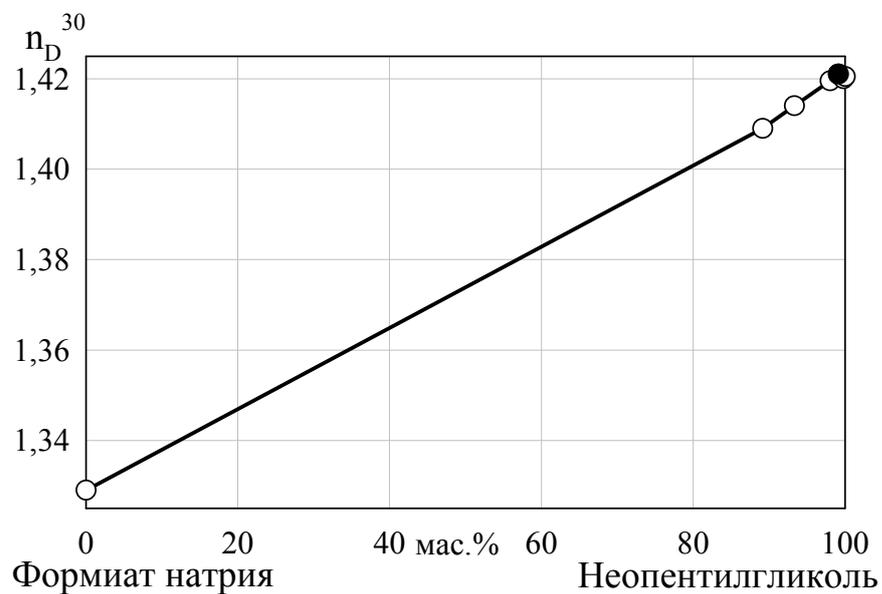
Вещество	Растворитель	
	Вода	Метанол
Неопентилгликоль	87.80	82.60
Формиат натрия	50.70	3.40

Эвтонический раствор оконтуривающей системы неопентилгликоль – формиат натрия – метанол при 30°C содержит менее 1 масс.% формиата натрия и 15.5 масс.% метанола (рис. 13а), а в системе неопентилгликоль – формиат натрия – вода концентрация формиата натрия в эвтонике – 2.1 масс.% (рис. 8а). Растворимость неопентилгликоля в воде и метаноле изменяется не значительно, а у формиата натрия при введении в систему метанола резко уменьшается (рис. 14, 15; табл. 3).

Анализ оконтуривающих систем показал целесообразность использования метанола в качестве высаливателя для формиата натрия. Для оптимизации процесса высаливания изучен ряд разрезов (с 50%, 25% и 10% водными растворами метанола) четырехкомпонентной системы неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – вода.

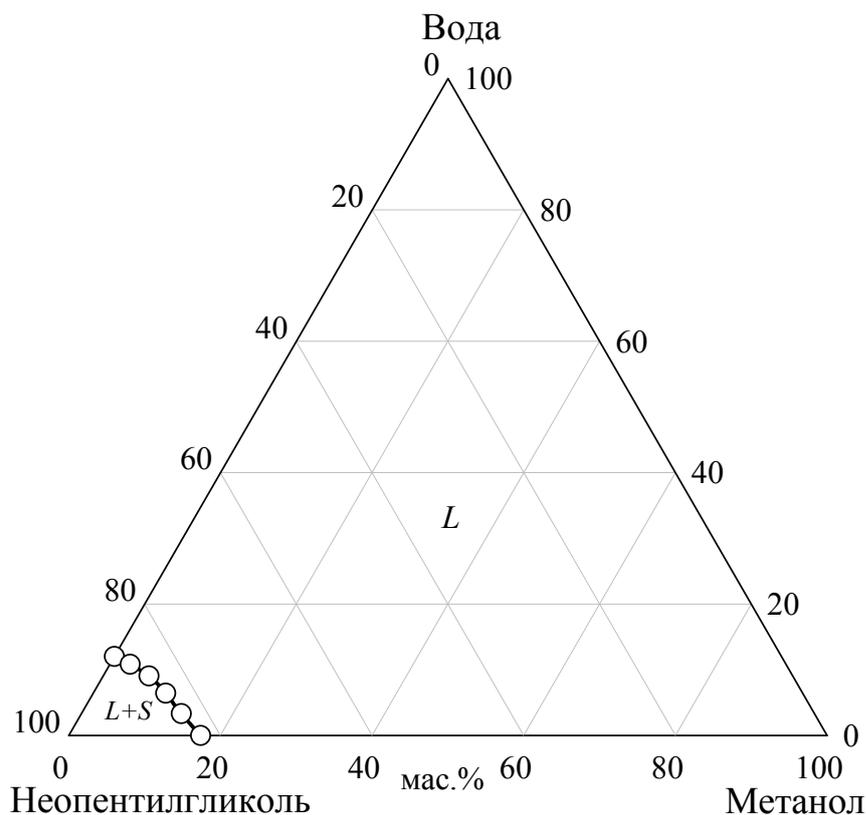


а)

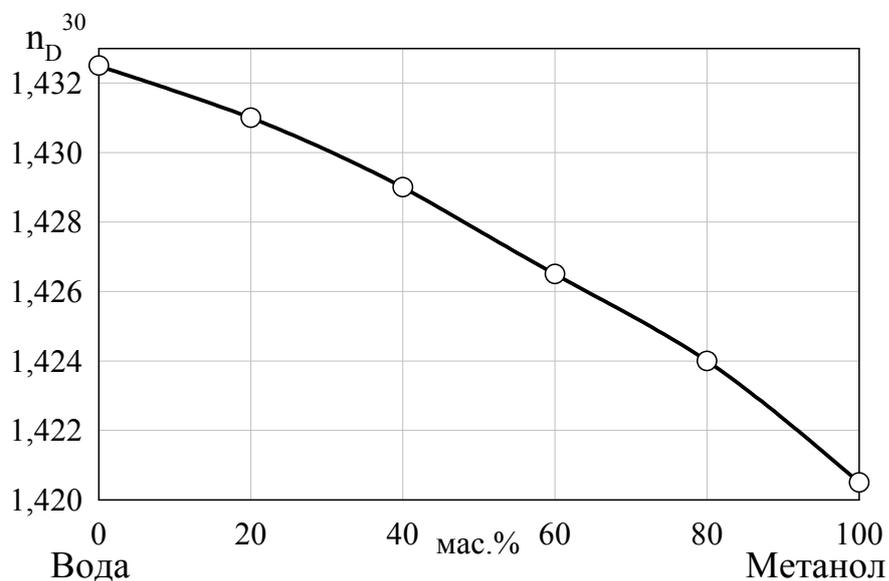


б)

Рис. 13 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы неопентилгликоль – формиат натрия – метанол при 30°C

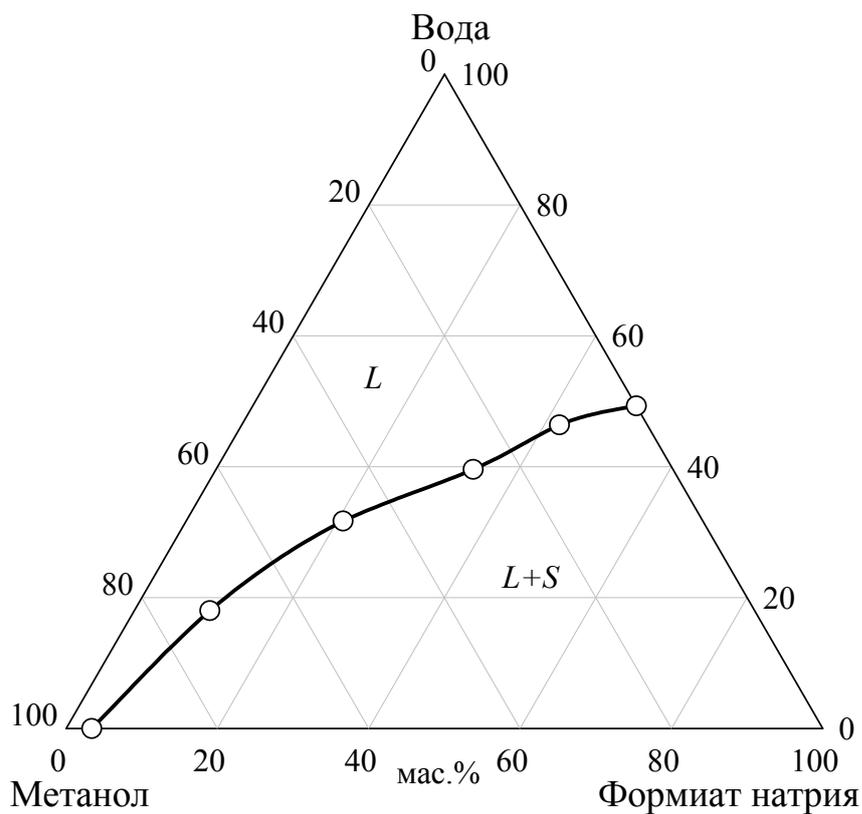


а)

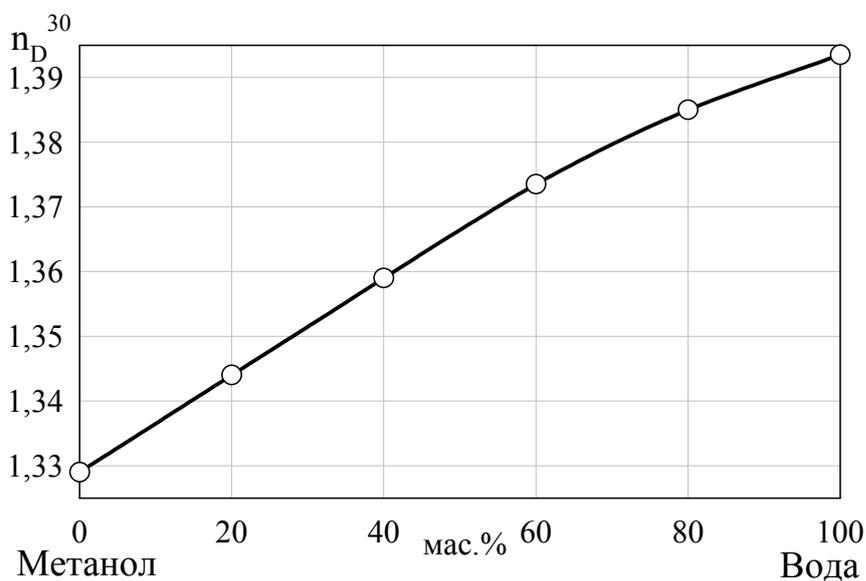


б)

Рис. 14 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы неопентилгликоль – метанол – вода при 30°C



а)



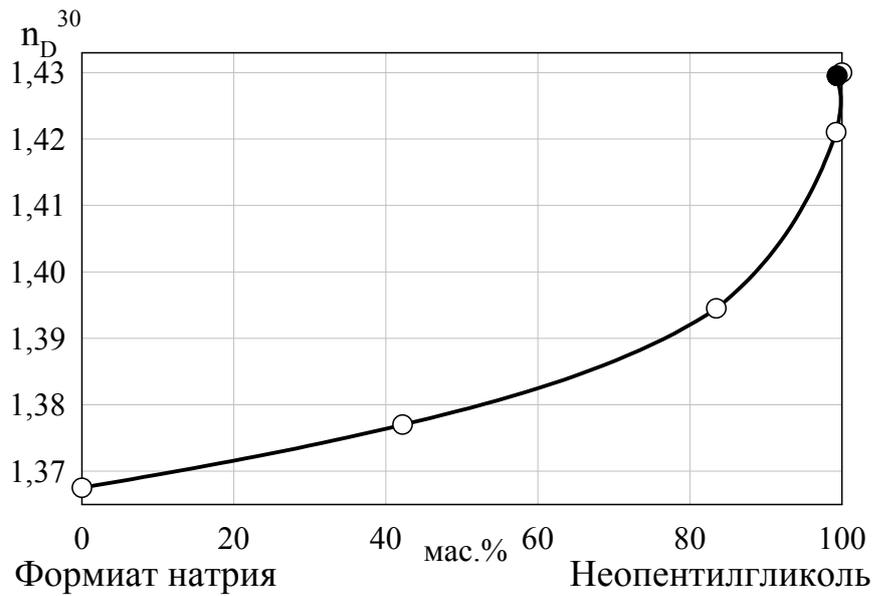
б)

Рис. 15 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы формиат натрия – метанол – вода при 30°C

В разрезе с 10% водным раствором метанола сохраняется область монотектического равновесия. Область кристаллизации неопентилгликоля более выражена, чем в других разрезах. В разрезах с 50% и 25% водными растворами метанола области расслаивания не обнаружено (рис. 16-18). Составы эвтонических растворов изученных разрезов приведены в таблице 4.

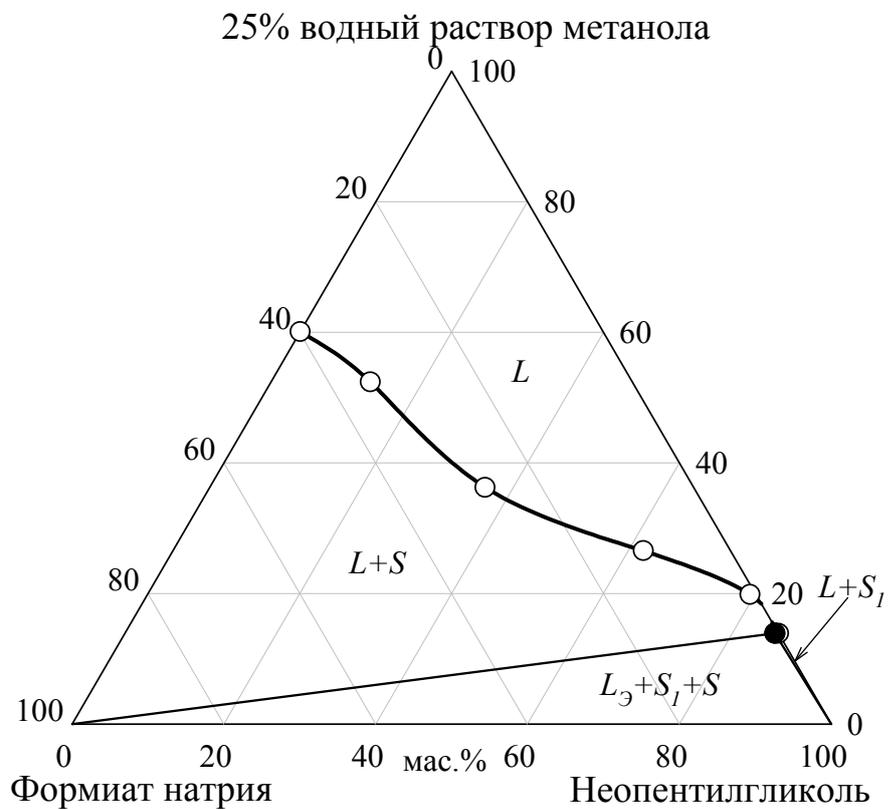


а)

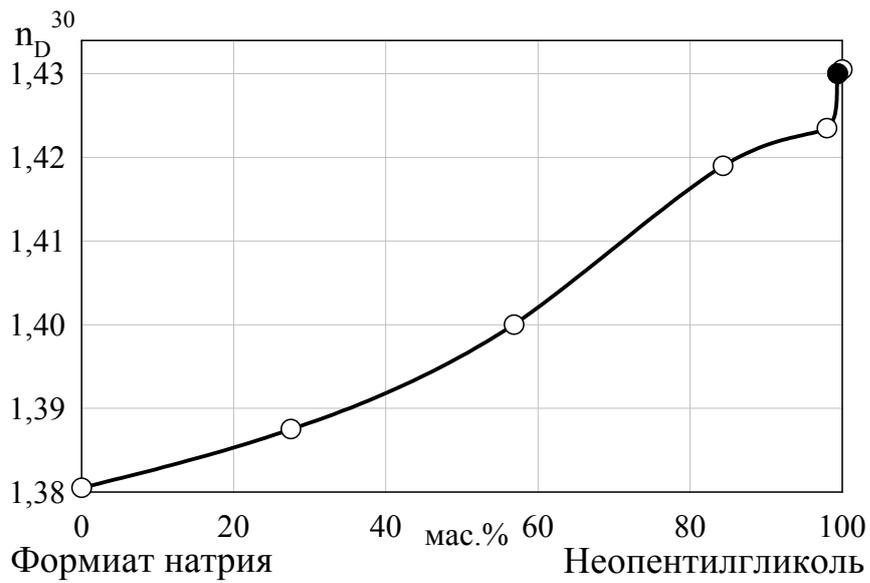


б)

Рис. 16 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) разреза неопентилгликоль – формиат натрия – 50% водный раствор метанола при 30°C



а)

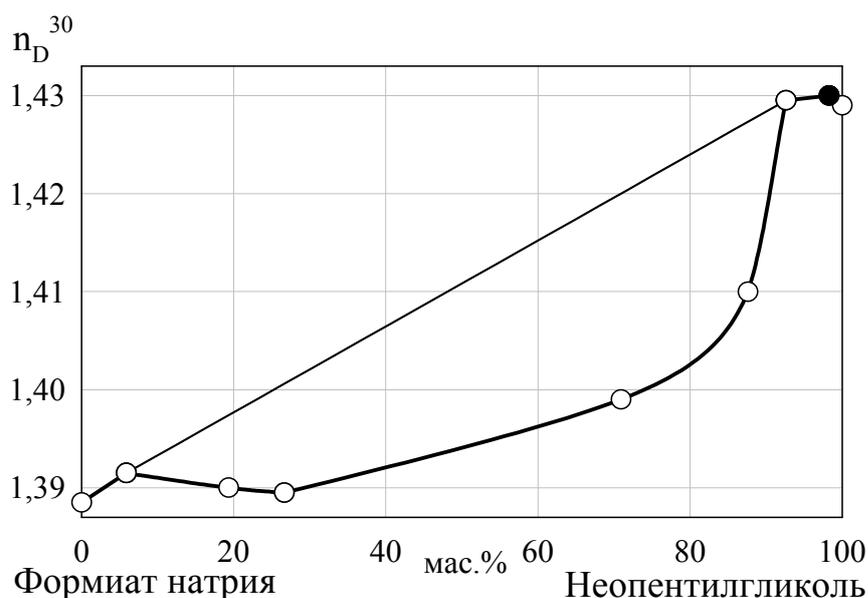


б)

Рис. 17 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) разреза неопентилгликоль – формиат натрия – 25% водный раствор метанола при 30°C



а)



б)

Рис. 18 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) разреза неопентилгликоль – формиат натрия – 10% водный раствор метанола при 30°C

Таблица 4

Составы эвтонических растворов разрезов четырехкомпонентной системы

Разрезы	Состав эвтонических растворов, мас. %			
	Неопенти лгликоль	Формиат натрия	Метанол	Вода
50% водный раствор метанола – неопентилгликоль – формиат натрия	84.20	0.50	7.65	7.65
25% водный раствор метанола – неопентилгликоль – формиат натрия	85.60	0.50	3.47	10.43
10% водный раствор метанола – неопентилгликоль – формиат натрия	85.70	1.50	1.28	11.52

Установлено, что растворимость формиата натрия в водно-спиртовых растворах неопентилгликоля понижается с увеличением концентрации последнего. Полученные экспериментальные данные подтвердили, что метанол может быть использован для высаливания формиата натрия из насыщенных растворов неопентилгликоля.

### **Система неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – реакционная смесь**

Четырехкомпонентная система неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – реакционная смесь фактически является разрезом условно пяти компонентной системы неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – вода – сумма технологических примесей. В реакционной смеси количественное содержание примесей неизвестно, поэтому диаграмма растворимости изученного нами разреза построена в тетраэдре состава, вершины которого неопентилгликоль, формиат натрия, метанол, реакционная смесь.

Изучены трехкомпонентные оконтуривающие системы: неопентилгликоль – метанол – реакционная смесь (рис. 19) и формиат натрия – метанол – реакционная смесь (рис. 20). Установлено, что технологические примеси способствуют процессу высаливания формиата натрия. Изучено два разреза четырехкомпонентной системы (рис. 21, 22). Составы эвтонических растворов разрезов приведены в таблице 5.

Установлено, что растворимость формиата натрия понижается с увеличением концентрации неопентилгликоля в растворах реакционной смеси со спиртом.

Таблица 5

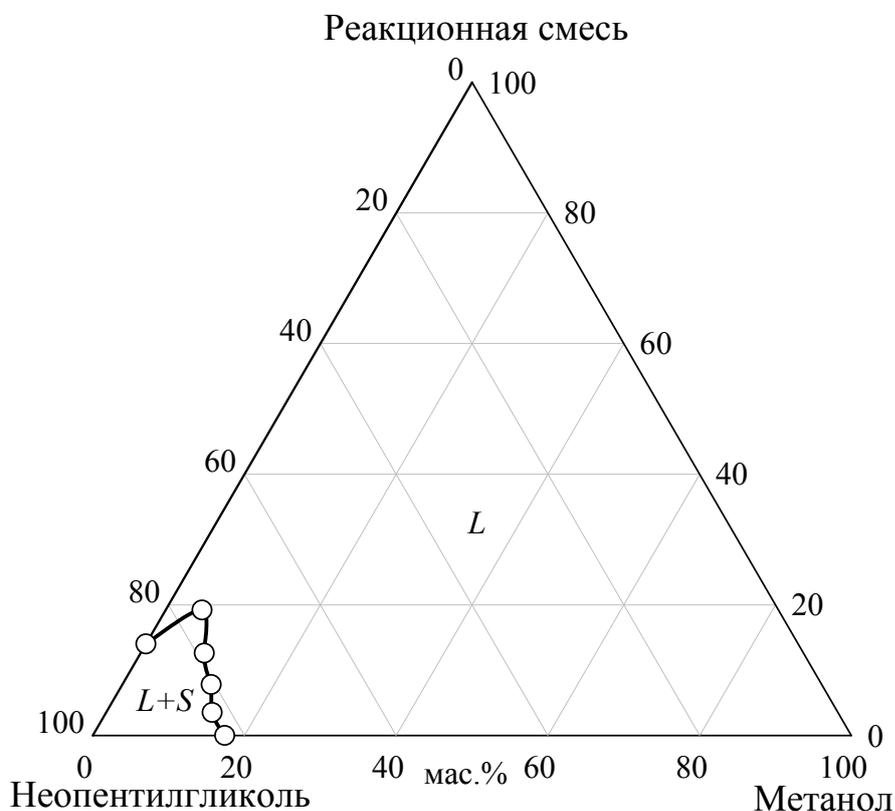
Составы эвтонических растворов разрезов четырехкомпонентной системы

Разрезы	Состав эвтонических растворов, мас.%			
	Неопентилгликоль	Формиат натрия	Метанол	Реакционная смесь
25% раствор метанола в реакционной смеси – неопентилгликоль – формиат натрия	76.00	0.50	5.88	17.62
10% раствор метанола в реакционной смеси – неопентилгликоль – формиат натрия	80.50	0.50	1.90	17.10

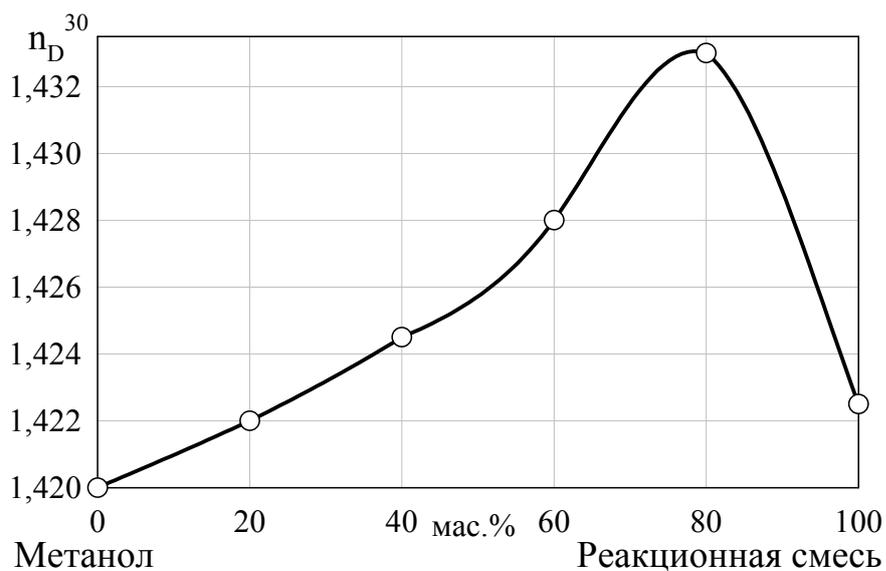
**Сравнение четырехкомпонентных систем неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – вода и неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – реакционная смесь**

Исследования показали, что метанол выступает как гомогенизатор для расслаивающихся смесей. С увеличением концентрации метанола в разрезах систем область расслаивания уменьшается и исчезает при концентрации метанола около 15%. При введении в реакционную смесь метанола суммарный высаливающий эффект в отношении формиата натрия усиливается. В разрезах с 10% раствором метанола происходит уменьшение области монотектического равновесия за счет расширения поля кристаллизации формиата натрия (рис. 23). Дальнейшее повышение концентрации метанола приводит к увеличению области кристаллизации

формиата натрия, причем в системе с реакционной смесью этот эффект проявляется более ярко (рис. 24).

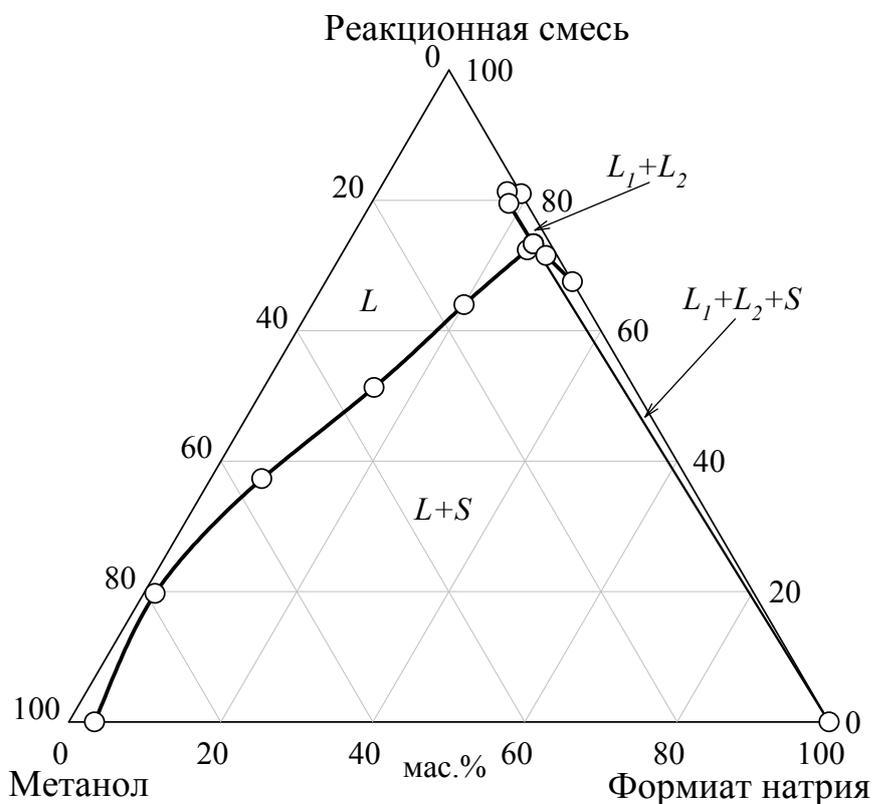


а)

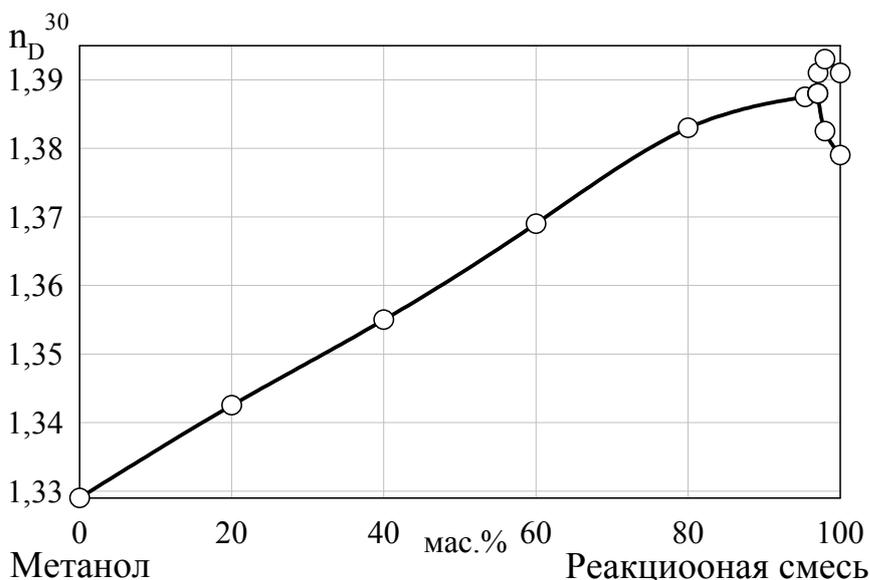


б)

Рис. 19 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы неопентилгликоль – метанол – реакция смесь при 30°С



а)

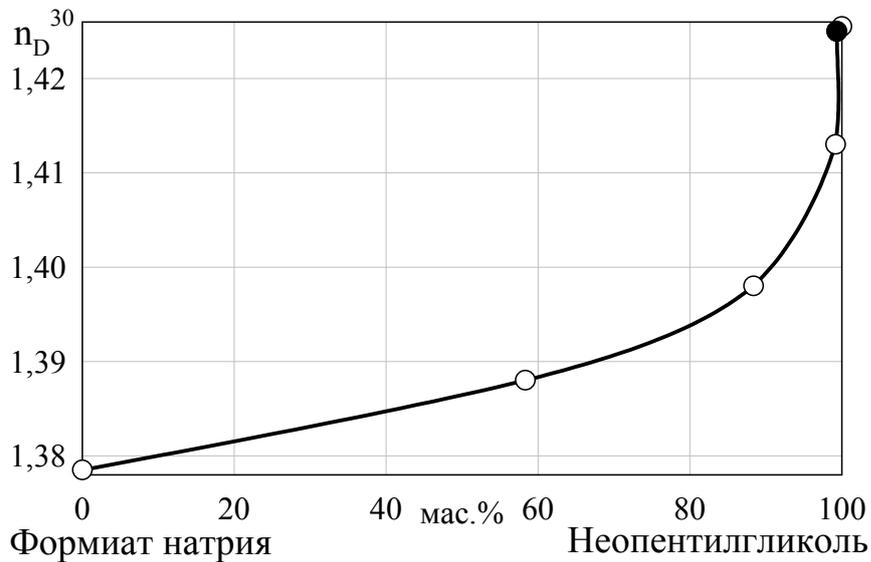


б)

Рис. 20 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы формиат натрия – реакция смесь – метанол при 30°С



а)

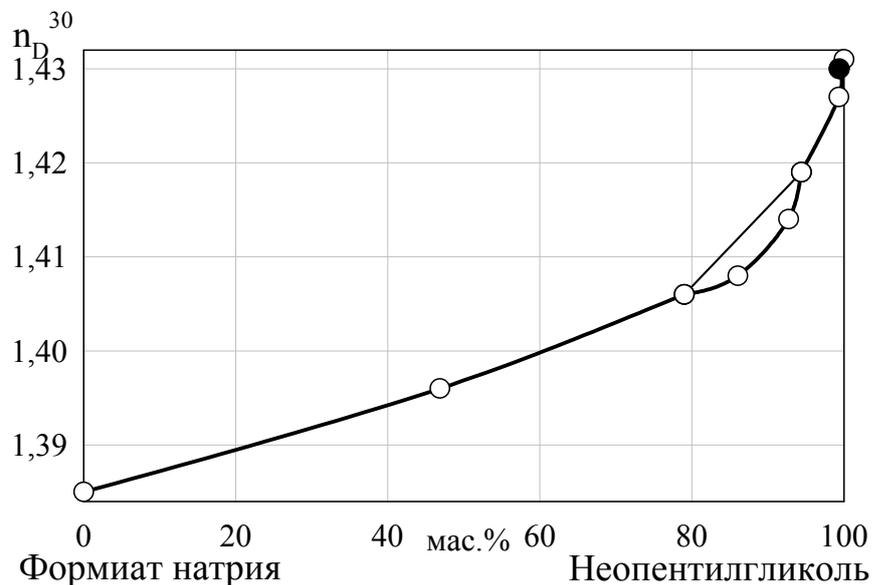


б

Рис. 21 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы неопентилгликоль – формиат натрия – 25% раствор метанола в реакционной смеси при 30°C



а)



б)

Рис. 22 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы неопентилгликоль – формиат натрия – 10% раствор метанола в реакционной смеси при 30°C

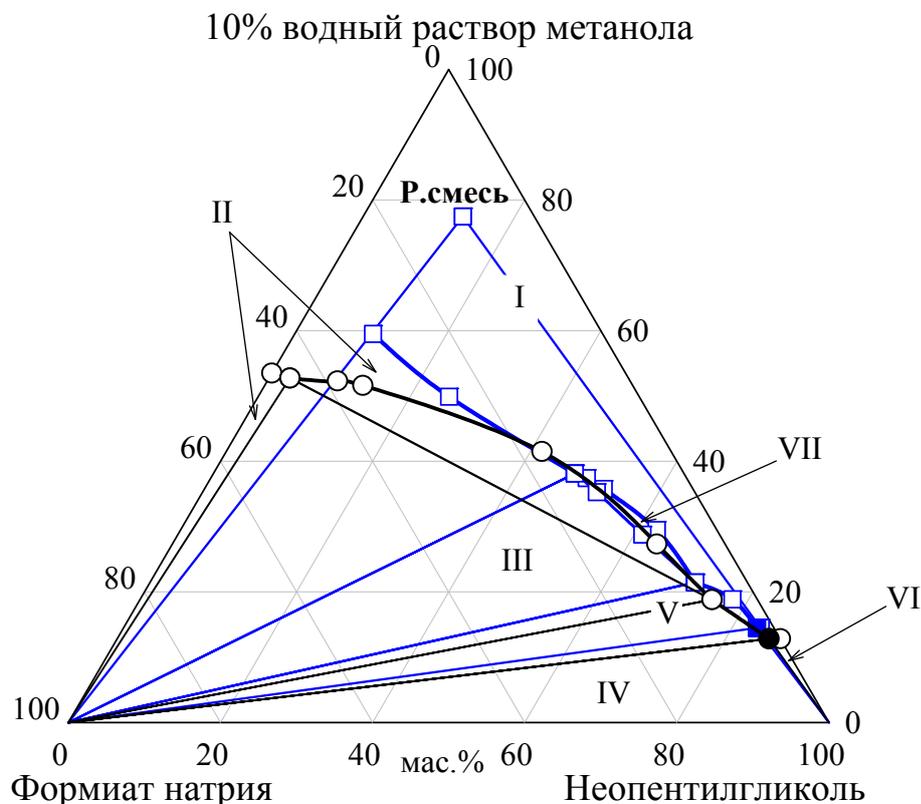


Рис. 23 Проекция разреза неопентилгликоль – формиат натрия – реакционная смесь на грань тетраэдра неопентилгликоль – формиат натрия – 10% водный раствор метанола при 30°C (Фазовые области: I – L, II, V – L+S, III – S+L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>, IV – L<sub>3</sub>+S+S<sub>1</sub>, VI – L+S<sub>1</sub>, VII – L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>)

Зависимость содержания формиата натрия от концентрации метанола в эвтонических растворах представлена на рис. 25. Она позволяет установить минимальную концентрацию метанола для максимального высаливания формиата натрия. Для системы с реакционной смесью оптимальная концентрация метанола в эвтоническом растворе составляет 2-4 масс.%, при этом содержание формиата натрия менее 0,5 масс.%.

### Кристаллизация неопентилгликоля.

### Система неопентилгликоль – формиат натрия – вода

Графическое изображение процесса кристаллизации неопентилгликоля приведено на рисунке 26, состав исходной и промежуточных смесей – в таблице 6. Соотношение и состав фаз определены по диаграммам растворимости.

При упаривании исходного раствора состава точки *P* при температуре 50°C, его состав изменяется по лучу испарения до предельной ноды – точка *B*. Эта смесь распадается на две жидкие фазы, которые разделяют. Соотношение фаз: верхняя, точка *C* – 49,6%, нижняя, точка *M* – 50,4%.

Верхнюю фазу охлаждают до 20°C, при этом в осадок выпадает твердая фаза состава точки *D*. Состав раствора меняется по линии, соединяющей эвтоники 50° и 20°C. Состав конечного раствора соответствует эвтоническому раствору при 20°C точка *E*. Соотношение выпавшей твердой фазы и эвтонического раствора равно 41,20: 58,80 соответственно. При упаривании эвтонического раствора получаем 8,96 масс.ч. неопентилгликоля и 0,045 масс.ч. формиата натрия. Таким образом, теоретический выход неопентилгликоля в данном процессе составляет 59,73%.

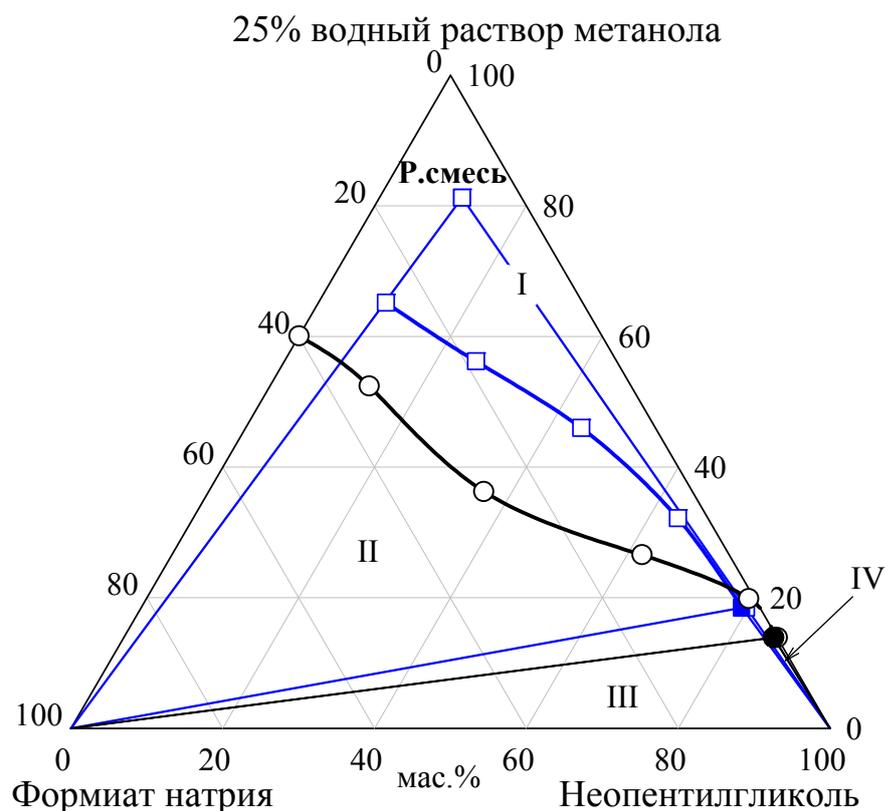


Рис. 24 Проекция разреза неопентилгликоль – формиат натрия – реакционная смесь на грань тетраэдра неопентилгликоль – формиат натрия – 25% водный раствор метанола при 30°C (Фазовые области: I – L, II – L+S, III – L<sub>2</sub>+S+S<sub>1</sub>, IV – L+S<sub>1</sub>)

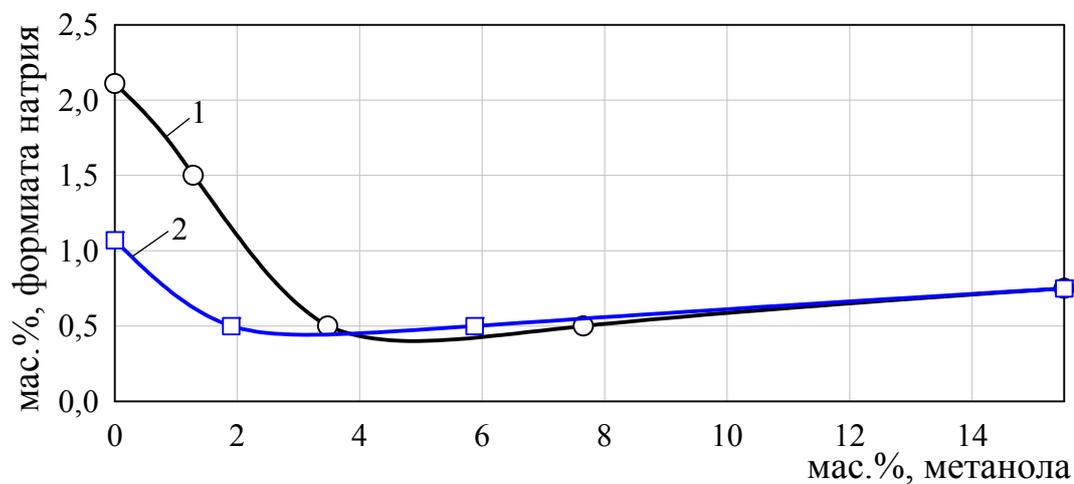


Рис. 25 Зависимость содержания формиата натрия от концентрации метанола в эвтонических растворах: 1 – система неопентилгликоль – формиат натрия –

метанол – вода, 2 – система неопентилгликоль – формиат натрия – метанол –  
 реакционная смесь

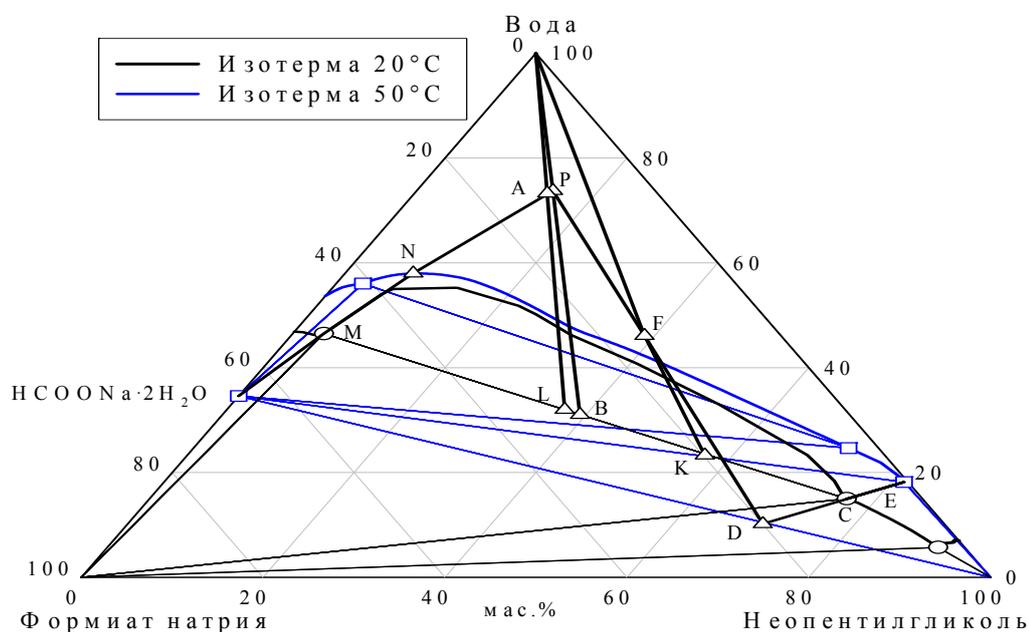


Рис. 26 Политерма растворимости системы неопентилгликоль – формиат натрия – вода

Таблица 6

Состав смесей процесса кристаллизации неопентилгликоля

Точка на диаграмме	Состав, мас. %		
	Неопентилгликоль	Формиат натрия	Вода / Вода + примеси
<i>P</i>	14.55	10.44	75.01
<i>B</i>	39.68	29.82	30.50
<i>C</i>	76.67	8.33	15.00
<i>M</i>	3.42	50.08	46.50
<i>D</i>	69.60	30.40	-
<i>E</i>	81.39	0.41	18.20
<i>F</i>	38.87	15.02	43.11
<i>K</i>	56.91	19.79	23.30
<i>N</i>	7.50	34.50	58.00
<i>A</i>	14.60	12.13	73.27
<i>L</i>	37.14	30.86	32.00

Выпавшую на последней стадии смесь неопентилгликоля и формиата натрия можно возвращать обратно в процесс – растворять в исходном растворе (синтезате), что приведет к снижению количества упариваемой воды и увеличению выхода неопентилгликоля. Необходимо добавить такое количество смеси неопентилгликоля и формиата натрия, чтобы полученный раствор стал практически насыщенным – фигуративная точка состава раствора  $F$  находится немного выше бинодали при  $50^{\circ}\text{C}$  (рис. 26). Этот раствор упаривается при  $50^{\circ}\text{C}$  до точки  $K$  (расположена на предельной ноде). Полученная смесь расслаивается, соотношение верхней и нижней фаз составляет 73.08: 26.92 соответственно. Далее процесс идет аналогично вышеописанному. Теоретический выход неопентилгликоля по данному циклу составляет 54.1%. Расчет показал, что количество получаемой смеси неопентилгликоля и дигидрата формиата натрия недостаточно для получения раствора точки  $F$ : необходимо 43.7 масс.ч., а получили 21.16 мас.ч. Тем не менее, возврат выделившейся смеси неопентилгликоля и формиата натрия в процесс повышает выход неопентилгликоля и снижает количество выпариваемой воды. Справедливо предположить, что процесс будет выходить на оптимальный режим в течение нескольких циклов. Оптимальные условия осуществления процесса будут достигнуты тогда, когда количество возвращаемой в процесс смеси неопентилгликоля и формиата натрия будет равно количеству этой смеси, выделившейся при следующем цикле.

Нижнюю фазу состава точки  $M$  охлаждают до  $20^{\circ}\text{C}$ . В результате в осадок выпадает дигидрат формиата натрия, а состав жидкой фазы изменяется по лучу  $MN$  до точки  $N$ . Соотношение выпавшего осадка соли и маточного раствора равно 49.1: 50.9 соответственно. Возможно возвращение этого раствора на первую стадию. При смешивании растворов соответствующих точкам  $P$  и  $N$  получаем раствор состава точки  $A$ , который упариваем при

---

50°C до точки *L*, лежащей на предельной ноде. Соотношение верхней и нижней фазы равно 46.15% (точка *C*) и 53.85% (точка *M*). Охлаждение верхней фазы до 20°C приведет к кристаллизации смеси неопентилгликоля и дигидрата формиата натрия, а состав маточного раствора соответствует эвтоническому – точка *E*. Из нижней фазы состава точки *M*, охлажденной до 20°C получаем дигидрата формиата натрия. Расчеты показали, что возврат в цикл маточного раствора после кристаллизации формиата натрия приводит к некоторому снижению выхода неопентилгликоля.

### **Система неопентилгликоль – формиат натрия – вода – метанол**

Графическое изображение процесса кристаллизации неопентилгликоля приведено на рисунке 27, состав исходной и промежуточных смесей – в таблице 7. При упаривании исходного раствора точки *P* его состав изменяется по лучу испарения до предельной ноды области расслаивания – точка *B*. Эта смесь распадается на две жидкие фазы. Соотношение фаз: верхняя (точка *C*) – 49.40%, нижняя (точка *M*) – 50.60%. Фазы разделяют при 30°C.

Верхнюю фазу точка *C* снова упаривают. Ее состав изменяется по лучу испарения до точки *K*, при этом в осадок выпадает формиат натрия. Состав упаренного раствора соответствует эвтоническому раствору при 30°C точка *E*. Соотношение выпавшей твердой фазы и эвтонического раствора равно 5.16 : 94.84 соответственно. К получившемуся раствору добавляют метанол в количестве 0.23 мас.ч. чтобы получился эвтонический раствор разреза неопентилгликоль – формиат натрия – 10% водный раствор метанола. При этом должна выпасть в осадок смесь формиата натрия и неопентилгликоля. Состав эвтонического раствора (масс.%): неопентилгликоль – 83.5; формиат натрия – 1.5; вода – 13.5; метанол – 1.5. После обезвоживания этого раствора

---

при 60°C получается кристаллический неопентилгликоль. Теоретический выход целевого продукта в данном процессе составил 86.8%.

### **Система неопентилгликоль – формиат натрия – реакционная смесь – метанол**

Синтезат точка  $P$  (рис. 27, табл. 7) упаривается. Его состав изменяется по лучу испарения до предельной ноды – точка  $V_1$ . Эта смесь распадается на две жидкие фазы. Состав верхней фазы определяется по диаграмме растворимости, а соотношение фаз и состав нижней фазы определяется по массе и показателю преломления соответственно: верхняя фаза (точка  $C_1$ ) – 40,3%, нижняя фаза (точка  $M_1$ ) 59,7%. Фазы разделяют. Верхнюю фазу – точка  $C_1$  снова упаривают. Ее состав изменяется по лучу испарения до предельной ноды – точка  $K_1$ , при этом в осадок выпадает формиат натрия. Состав упаренного раствора соответствует эвтоническому раствору при 30°C точка  $E_1$ . Соотношение выпавшей твердой фазы и эвтонического раствора равно 3.76 : 96.24 соответственно. К получившейся смеси добавляют метанол, чтобы получился эвтонический раствор разреза неопентилгликоль – формиат натрия – 10% водный раствор метанола. При этом в осадок выпадает смесь формиата натрия и неопентилгликоля. После фильтрации получаем эвтонический раствор состава (масс.%): неопентилгликоль – 80.5; формиат натрия – 0.5; реакционная смесь – 17.1; метанол – 1.9. При его обезвоживании получается кристаллический неопентилгликоль. Теоретический выход целевого продукта в данном процессе составил 69.3%.

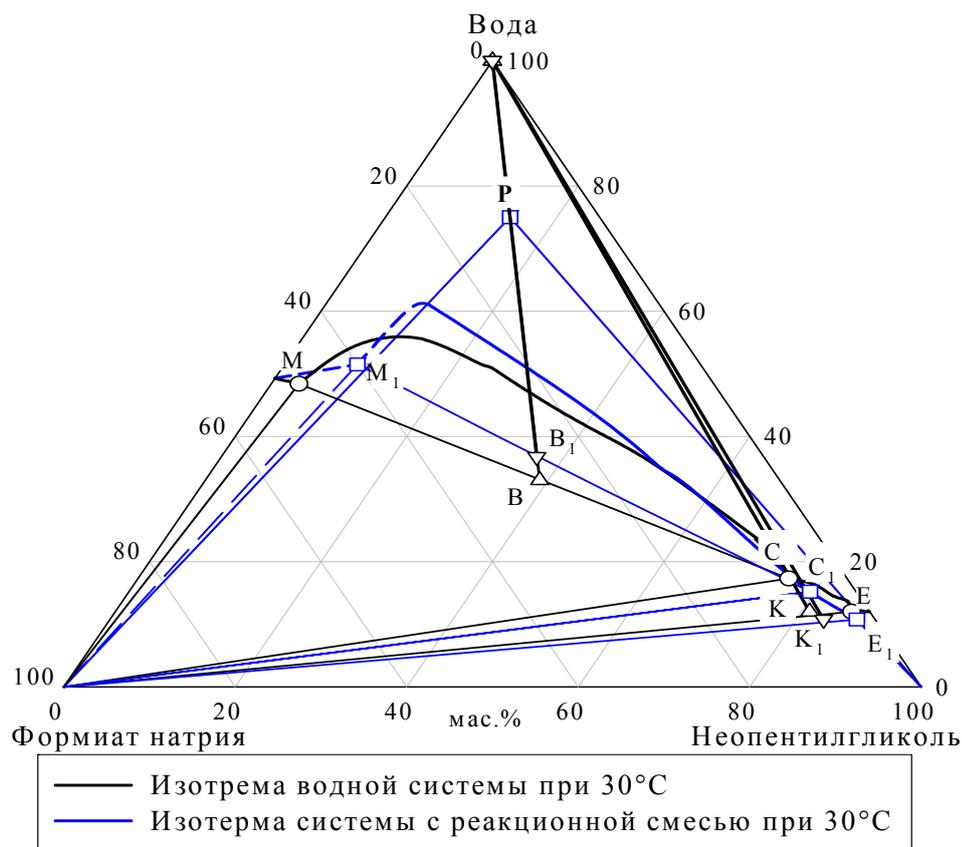


Рис. 27 Проекция разреза неопентилгликоль – формиат натрия – реакционная смесь на грань тетраэдра неопентилгликоль – формиат натрия – вода

Таблица 7

Состав смесей процесса кристаллизации неопентилгликоля

Точка на диаграмме	Состав, масс.%		
	Неопентилгликоль	Формиат натрия	Вода / Вода + примеси
<i>P</i>	14.55	10.44	75.01
<i>B</i>	39.01	27.99	33.00
<i>C</i>	75.92	6.78	17.30
<i>M</i>	3.25	48.35	48.40
<i>E</i>	85.50	2.00	12.50
<i>B<sub>1</sub></i>	36.80	26.45	36.75
<i>C<sub>1</sub></i>	79.43	5.36	15.21
<i>M<sub>1</sub></i>	8.50	40.00	51.50
<i>E<sub>1</sub></i>	84.09	1.07	14.84



Процессы кристаллизации неопентилгликоля осуществлены в лабораторных условиях с разными исходными растворами: трехкомпонентная смесь неопентилгликоля, формиата натрия и воды, соотношение компонентов соответствует реакционной смеси; реакционная смесь, полученная в результате синтеза неопентилгликоля из изомасляного альдегида и формальдегида в присутствии гидроксида натрия.

#### 1. Модельная водно-органическая смесь.

Материальный баланс процесса получения неопентилгликоля из модельного раствора приведен в таблице 8. Выход неопентилгликоля составил 63.8%, что на 23% ниже теоретического – 86.8%. Это связано с потерями маточного раствора на стадиях разделения фаз и фильтрации.

Таблица 8

Материальный баланс процесса получения неопентилгликоля из модельного раствора

Приход	Расход
1 стадия. Упаривание раствора	
Исходный раствор (точка <i>P</i> ) – 500 г, $n_D^{30^\circ}=1.3610$	Упаренная вода – 313.5 г Концентрированный раствор (точка <i>B</i> ) – 186.5 г
2 стадия. Расслаивание. Разделение фаз*	
Концентрированный раствор (точка <i>B</i> ) – 186.5 г	Верхняя фаза (точка <i>C</i> ) – 68.33 г, $n_D^{30^\circ}=1.4280$ Нижняя фаза (точка <i>M</i> ) – 113.35 г, $n_D^{30^\circ}=1.3945$  Потери – 4.82 г
3 стадия. Упаривания органической верхней фазы	
Верхней фазы (точка <i>C</i> ) – 68.33 г,	Упаренная вода – 4.41 г



$n_D^{30^\circ} = 1.4280$	Концентрированный раствор (точка <i>E</i> ) – 60.62 г  Осадок формиата натрия – 3.3 г
4 стадия. Добавление метанола к эвтоническому раствору и фильтрация получившейся смеси	
Концентрированный раствор (точка <i>E</i> ) – 60.62 г  Осадок – 3.3 г Метанол – 0.9 г	Эвтонический раствор системы неопентилгликоль – формиат натрия – 10% водный раствор метанола – 55.62 г  Осадок – 3.7 г Потери – 2.2 г
5 стадия. Кристаллизация неопентилгликоля	
Эвтонический раствор системы неопентилгликоль – формиат натрия – 10% водный раствор метанола – 55.62 г	Кристаллический неопентилгликоль – 46.44 г

\*Примечание: разделение фаз проводили при температуре 45°C, т.к. повышение температуры ускорило коалесценцию фаз.

2. Водно-органическая смесь – реакционная смесь.

Синтез неопентилгликоля проведен следующим образом. 170 г формальдегида (содержание основного вещества 37 мас.%), 72 г изомасляного альдегида, 230 г раствора гидроокиси натрия (концентрация 20-21 мас.%) и 200 г воды выдерживались в течение 3 часов при температуре 60°C и постоянном перемешивании, после чего в раствор добавляли 14 мл муравьиной кислоты (концентрация 99.7 мас.%).



Материальный баланс процесса получения неопентилгликоля приведен в таблице 9. Выход неопентилгликоля составил 73.4%, что на 4.1% выше теоретического выхода (69.3%). Это связано с тем, что при введении метанола на 4 стадии вместо смеси формиата натрия и неопентилгликоля кристаллизуется только формиат натрия.

Таблица 9

Материальный баланс процесса получения неопентилгликоля из реакционной смеси

Приход	Расход
1 стадия. Упаривание раствора	
Исходный раствор (точка $P$ ) – 500 г, $n_D^{30^\circ}=1.3660$	Упаренная вода – 304.55 г Концентрированный раствор (точка $B_1$ ) – 195.45 г
2 стадия. Расслаивание. Разделение фаз*	
Концентрированный раствор (точка $B_1$ ) – 195.45 г	Верхняя фаза (точка $C_1$ ) – 77.78 г, $n_D^{30^\circ}=1.4295$ Нижняя фаза (точка $M_1$ ) – 113.79 г,  Потери – 3.88 г
3 стадия. Стадия упаривания органического верхней фазы	
Верхняя фаза (точка $C_1$ ) – 77.78 г, $n_D^{30^\circ}=1.4310$	Упаренная вода – 4.67 г Концентрированный раствор (точка $E_1$ ) – 69.59 г  Осадок формиата натрия – 3.52 г
4 стадия. Добавление метанола к эвтоническому раствору и фильтрация получившейся смеси	
Концентрированный раствор (точка	Эвтонический раствор системы

$E_1$ ) – 69.59 г Осадок – 3.52 г Метанол – 1.16 г	неопентилгликоль – формиат натрия – 10% раствор метанола в реакционной смеси – 66.3 г  Осадок – 5.3 г Потери – 2.67 г
5 стадия. Кристаллизация неопентилгликоля	
Эвтонический раствор системы неопентилгликоль – формиат натрия – 10% раствор метанола в реакционной смеси – 66.3 г	Кристаллический неопентилгликоль – 53.37 г

*\*Примечание:* разделение фаз проводили при температуре 38°C, т.к. повышение температуры ускорило коалесценцию фаз.

Полученные экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с теоретическими расчетами на основании диаграмм растворимости поликомпонентных систем. Данные таблиц 8 и 9 дают важную информацию о возможных потерях маточного раствора с твердой фазой на стадии фильтрации и при разделении двух жидких фаз. Они составили не более 1.4%, что вполне допустимо с точки зрения дальнейшего осуществления процесса на опытной установке.

Полученные осадки неопентилгликоля анализировались на содержание формиата натрия путем определения зольности. Содержание формиата натрия в неопентилгликоле полученного из водной системы составляет 0.6 масс.%, а из реакционной смеси – 0.3 масс.%. Этот продукт может найти широкое применение при получении органоминеральных, наноструктурированных композиционных материалов [33,34].



Из нижней фазы может быть получен безводный формиат натрия путем изотермической кристаллизации или кристаллогидрат путем политермической кристаллизации.

На основании выполненных исследований предложена принципиальная схема получения неопентилгликоля и формиата натрия путем кристаллизации (рис. 28).

### **Заключение**

Лабораторные эксперименты позволили установить ряд особенностей предлагаемого процесса:

1. Теоретически при упаривании органической фазы и после добавления метанола в осадок должны выпадать как формиат натрия, так и неопентилгликоль, однако эксперимент показал, что неопентилгликоль не выпадает в осадок, а остается в растворе, поскольку это вещество склонно к образованию пересыщенных растворов, что снижает его потери в процессе.
2. Разделение двух жидких фаз происходит значительно быстрее при повышении температуры до 35-45°C.
3. Маточные растворы, которые остаются после выделения неопентилгликоля и формиата натрия можно возвращать в голову процесса на стадию упаривания. Возврат маточных растворов не влияет на выход неопентилгликоля.

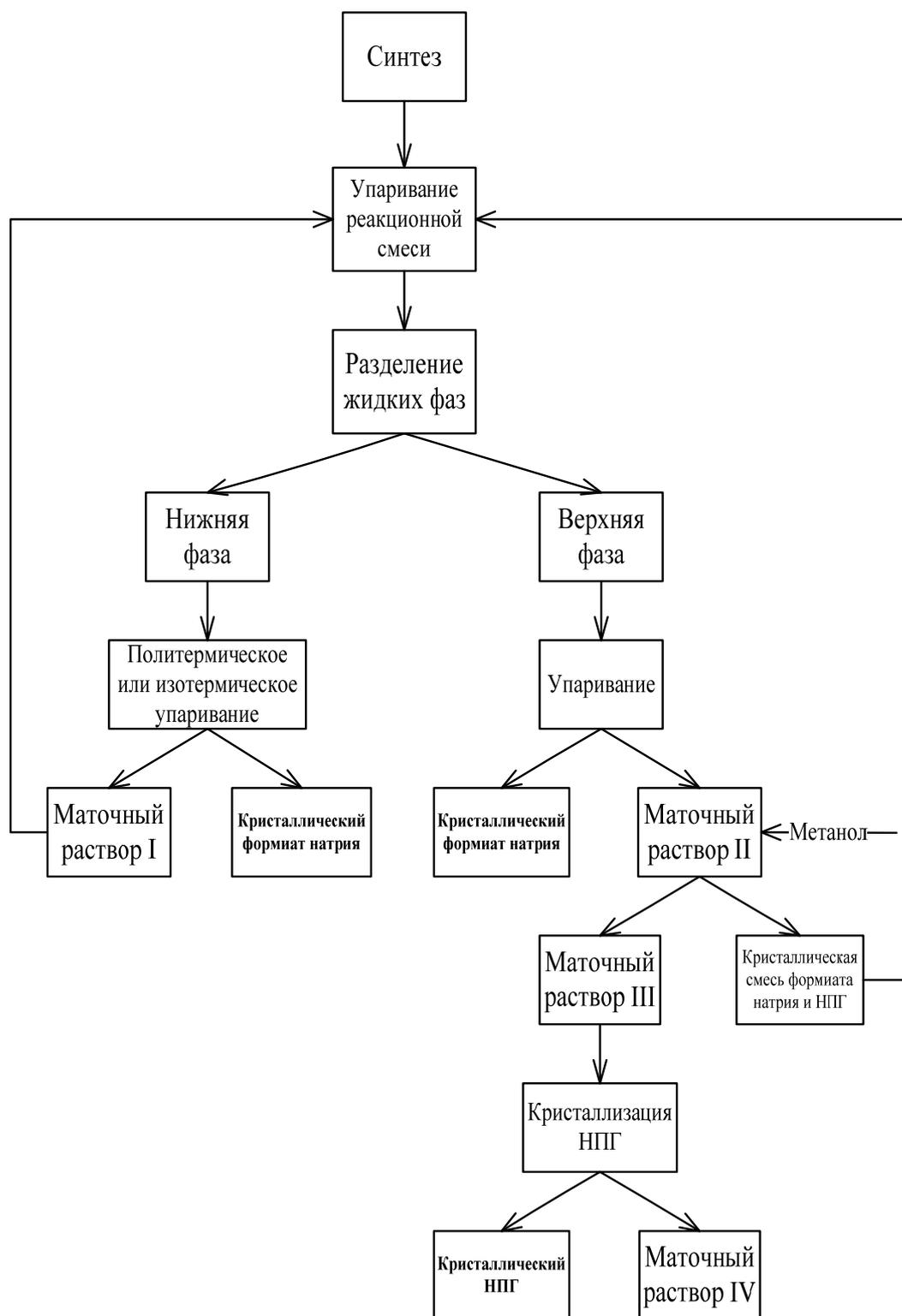


Рис. 28 Принципиальная технологическая схема получения НПГ и формиата натрия

### Список литературы

1. Berlow, E. The pentaerythritols. N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1958. 387 p.
2. Рудковский, Д.М. Многоатомные спирты. Л.: Химия, 1972. 168 с.
3. Викторов, М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ – 3-е изд., перер. и доп. Л.: Химия, 1972. 464 с.
4. Котельникова, М.В. Физико-химические основы процессов извлечения неопентилгликоля из водно-органических смесей. Дис...канд. хим.наук. Пермь, 2010. 131 с.
5. Губина (Котельникова), М.В. Физико-химические основы выделения неопентилгликоля из реакционной смеси // Отчетная научная конференция студентов и аспирантов Пермского государственного университета: материалы конф. Пермь: издательство ПГУ, апрель 2003. С. 17.
6. Котельникова, М.В. Физико-химические основы процесса кристаллизации неопентилгликоля из водно-органических смесей // Студент и научно-технический прогресс: материалы XLIII международной научной студенческой конференции. Новосибирск, 2005. С. 87–88.
7. Котельникова, М.В. Физико-химические основы процессов выделения неопентилгликоля и формиата натрия из водно-органических смесей // Проблемы химия и экология: тезисы докладов областной конференции студентов и молодых ученых. Пермь, 2005. С. 21–22.
8. Котельникова, М.В. Физико-химические основы процессов кристаллизации полиолов. Экологический аспект // Эколого-экономические проблемы освоения минерально-сырьевых ресурсов: тезисы докладов Международной научной конференции. ФГНУ «ЕНИ» и др. Пермь, 2005. С. 43–44.
9. Кудряшова, О.С. Физико-химический анализ – теоретическая основа энергосберегающих и экологически мягких химических технологий //



Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование: сб. тр. Санкт – Петербург, 2005. С. 130–131.

10. Котельникова, М.В. Физико-химические основы процессов разделения веществ в водно-органических системах // XV международная конференция по химической термодинамике в России. – Москва, 2005. – С. 18.

11. Самохвалов, И.И. Оптимизация процессов кристаллизации дипентаэритрита и неопентилгликоля на основе диаграмм растворимости многокомпонентных систем // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования. Курск, 2009. С. 234–236.

12. CAS 126-30-7. Neopentyl Glycol (Neo). Data Sheet. – Perstorp Specialty Chemicals. [inchem.org/documents/sids/sids/126307.pdf](http://inchem.org/documents/sids/sids/126307.pdf)

13. ТУ 2432-011-00203803-98. Натрий муравьинокислый (натрия формиат)  $\text{HCOONa}$ . – Предприятие-изготовитель: ОАО "Метафракс". [metafrax.ru/ru/product-list/natriy-formiat/](http://metafrax.ru/ru/product-list/natriy-formiat/)

14. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2007. 11 с.

15. ГОСТ 8981-78. Эфиры этиловый и нормальный бутиловый уксусной кислоты технические. Технические условия. 18 с.

16. ГОСТ 2222-95. Метанол технический. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2000. 19 с.

17. Никурашина, Н.И. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратовский ун-т, 1969. 122 с.

18. Мерцлин, Р.В. Приложение метода сечений к определению равновесий в трехкомпонентных системах с твердыми фазами // Журн. общей химии. 1940. Т. 10. Вып. 22. С. 1999–2004.



19. Журавлев, Е.Ф. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5. Вып. 11. С. 2630–2637.
  20. Иоффе, Б.В. Рефрактометрические методы химии – 3-е изд. Л.: Химия, 1983. 350 с.
  21. ГОСТ 9286-89 Пентаэритрит технический. Технические условия – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. 12 с.
  22. Кудряшова, О.С. Изучение растворимости в многокомпонентных системах, содержащих неопентилгликоль и органические растворители // Химия и химическое образование: сб. тр. 3-го международного симпозиума. – Владивосток: Дальневосточный университет, 2003. С. 152–154.
  23. Губина (Котельникова), М.В. Изучение растворимости в многокомпонентных системах, содержащих неопентилгликоль и органические растворители // Химия и экология: тезисы докладов областной конференции студентов и молодых ученых. Пермь, 2003, с. 47–48.
  24. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция / Перевод с англ. Ю.Н. Ковалева, В.Г. Труханова, под ред. С.З. Кагана. М.: Химия, 1966. 724 с.
  25. Ильин. К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Константин Кузьмич Ильин. Саратов, 2000. 383 с.
  26. Мерцлин, Р.В. О кристаллизации тройных систем с двумя двойными расслаиваниями // Изв. Сектора ФХА ИОНХ. 1949. Т. 18. С. 33-59.
  27. Котельникова, М.В. Растворимость систем неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – вода // Ж. физ. Химии, 2006. Т. 80, Вып. 11. С. 1–6.
  28. Губина (Котельникова), М.В. Изучение растворимости в многокомпонентных системах, содержащих неопентилгликоль и метанол // Молодежная наука Прикамья: сб. науч. тр. – Пермь: ПГТУ, 2004. С. 71–75.
-



29. Губина (Котельникова), М.В. Изучение растворимости в многокомпонентных системах, содержащих неопентилгликоль и метанол // Проблемы химия и экология: тезисы докладов областной конференции студентов и молодых ученых. Пермь, 2004. С. 51–52.
30. Губина (Котельникова), М.В. Изучение растворимости в системе неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – вода // Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах: тезисы докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов. Краснодар: издательство Просвещение. Юг, 2004. Т. 2. С. 133.
31. Котельникова, М.В. Изучение влияния технологических примесей и метанола на процесс кристаллизации неопентилгликоля и его чистоту // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XV Российской студенческой научной конференции, посвященной 85-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького. – Екатеринбург, 2005. С. 339.
32. Котельникова М.В., Кудряшова О.С., Кудрявцев П.Г. Пат. 2340590 Российская Федерация, МПК С 07 С 31/20, С 07 С 31/18. Способ разделения многоатомных спиртов, например, неопентилгликоля и формиата натрия;/ заявитель и патентообладатель ООО «НПП «Тривектр» – № 2007107727/04; заявл. 01.03.2007; опубл. 10.12.2008. Бюл. № 34.
33. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы. "Инженерный вестник Дона", №2, 2014. [ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_128\\_Figovsky.pdf\\_2476.pdf](http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_128_Figovsky.pdf_2476.pdf)
34. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокompозиционных материалов. "Инженерный вестник Дона", №2, 2014. [ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_125\\_Figovsky.pdf\\_2448.pdf](http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_125_Figovsky.pdf_2448.pdf)
-

## References

1. Berlow, E. The pentaerythritols. N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1958. 387 p.
2. Rudkovskij, D.M. Mnogoatomnye spirty. [Polyhydric alcohols] L.: Himija, 1972. 168 p.
3. Viktorov, M.M. Graficheskie raschety v tehnologii neorganicheskikh veshhestv [Graphic calculations in the theory of inorganic substances] 3-e izd., perer. i dop. L.: Himija, 1972. 464 p..
4. Kotel'nikova, M.V. Fiziko-himicheskie osnovy processov izvlechenija neopentilglikolja iz vodno-organicheskikh smesej. [Physico-chemical basis of processes of extraction of neopentyl glycol aqueous-organic mixtures] Dis...kand. him.nauk. Perm', 2010. 131 p.
5. Gubina (Kotel'nikova), M.V. Otchetnaja nauchnaja konferencija studentov i aspirantov Permskogo gosudarstvennogo universiteta: materialy konf. Perm': izdatel'stvo PGU, aprel' 2003. p. 17.
6. Kotel'nikova, M.V. Student i nauchno- tehniceskij progress: materialy XLIII mezhdunarodnoj nauchnoj studencheskoj konferencii. Novosibirsk, 2005. pp. 87–88.
7. Kotel'nikova, M.V. Problemy himija i jekologija: tezisy dokladov oblastnoj konferencii studentov i molodyh uchenyh. Perm', 2005. pp. 21–22.
8. Kotel'nikova, M.V. Jekologo-jekonomicheskie problemy osvoenija mineral'no-syr'evyh resursov: tezisy dokladov Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii. FGNU «ENI» i dr. Perm', 2005. pp.43–44.
9. Kudrjashova, O.S. Fiziko-himicheskij analiz – teoreticheskaja osnova jenergoberegajushhih i jekologicheskij mjagkih himicheskij tehnologij [Physico-chemical analysis - theoretical basis of energy-saving and environmentally friendly soft chemical technologies] Vysokie tehnologii, fundamental'nye i prikladnye issledovanija, obrazovanie: sb. tr. Sankt – peterburg, 2005. pp.130–131.

10. Kotel'nikova, M.V. XV mezhdunarodnaja konferencija po himicheskoj termodinamike v Rossii. Moskva, 2005. p. 18.
11. Samohvalov, I.I. Aktual'nye problemy himicheskoj nauki, praktiki i obrazovanija. Kursk, 2009. pp.234–236.
12. CAS 126-30-7. Neopentyl Glycol (Neo). Data Sheet. – Perstorp Specialty Chemicals. [inchem.org/documents/sids/sids/126307.pdf](http://inchem.org/documents/sids/sids/126307.pdf)
13. TU 2432-011-00203803-98. Natrij murav'inokislyj (natrija formiat) HCOONa. Predpriyatje-izgotovitel': OAO "Metafraks". [metafrax.ru/ru/product-list/natrij-formiat/](http://metafrax.ru/ru/product-list/natrij-formiat/)
14. GOST 6709-72. Voda distillirovannaja. Tehniceskie uslovija. M.: Standartinform, 2007. 11 p.
15. GOST 8981-78. Jefiry jetilovyj i normal'nyj butilovyj uksusnoj kisloty tehnicieskie. Tehniceskie uslovija. 18 p.
16. GOST 2222-95. Metanol tehnicieskij. Tehniceskie uslovija. M.: IPK Izd-vo standartov, 2000. 19 p.
17. Nikurashina, N.I. Metod sečenij. Prilozhenie ego k izucheniju mnogofaznogo sostojanija mnogokomponentnyh sistem. [The method of sections. Appendix him to study the state of multiphase multicomponent systems] Saratov: Saratovskij un-t, 1969. 122 p.
18. Merclin, R.V. Zhurn. obshhej himii. 1940. T. 10. Vyp. 22. pp. 1999–2004.
19. Zhuravlev, E.F. Zhurn. neorganiceskoj himii. 1960. T. 5. Vyp. 11. pp.2630–2637.
20. Ioffe, B.V. Refraktometrichieskie metody himii [Refractometric methods of chemistry] – 3-e izd. L.: Himija, 1983. 350 p.
21. GOST 9286-89 Pentajeritrit tehnicieskij. Tehniceskie uslovija. M.: IPK Izd-vo standartov, 1998. 12 p.
22. Kudrjashova, O.S. Izuchenie rastvorimosti v mnogokomponentnyh sistemah, sodержashhijh neopentilglikol' i organiceskieskie rastvoriteli. [The study of

- solubility in multicomponent systems containing neopentyl glycol and organic solvents] Himija i himicheskoe obrazovanie: sb. tr. 3-go mezhdunarodnogo simpoziuma. Vladivostok: Dal'nevostochnyj universitet, 2003. pp.152–154.
23. Gubina (Kotel'nikova), M.V. Himija i jekologija: tezisy dokladov oblastnoj konferencii studentov i molodyh uchenyh. Perm', 2003, pp. 47–48.
24. Trejbal, R. Zhidkostnaja jekstrakcija [Liquid reaction] Perevod s angl. Ju.N. Kovaleva, V.G. Truhanova, pod red. S.Z. Kagana. M.: Himija, 1966. 724 p.
25. Il'in. K.K. Topologija fazovyh diagramm treh- i chetyrehkomponentnyh sistem s ravnovesijami kondensirovannyh faz [The topology of the phase diagrams of three- and four-component systems with a equilibria of condensed phases]: dis. ... dokt. him. nauk: 02.00.04 / Konstantin Kuz'mich Il'in. Saratov, 2000. 383 p.
26. Merclin, R.V. Izv. Sektora FHA IONH. 1949. T. 18. pp. 33-59.
27. Kotel'nikova, M.V. Zh. fiz. Himii, 2006. T. 80, Vyp. 11. pp. 1–6.
28. Gubina (Kotel'nikova), M.V. Izuchenie rastvorimosti v mnogokomponentnyh sistemah, sodержashhих neopentilglikol' i metanol [The study of solubility in multicomponent systems containing neopentyl glycol and methanol] Molodezhnaja nauka Prikam'ja: sb. nauch. tr. Perm': PGTU, 2004. pp.71–75.
29. Gubina (Kotel'nikova), M.V. Problemy himija i jekologija: tezisy dokladov oblastnoj konferencii studentov i molodyh uchenyh. Perm', 2004. pp. 51–52.
30. Gubina (Kotel'nikova), M.V. Sovremennoe sostojanie i priority razvitija fundamental'nyh nauk v regionah: tezisy dokladov Vserossijskoj nauchnoj konferencii molodyh uchenyh i studentov. Krasnodar: izdatel'stvo Prosveshhenie. Jug, 2004. T. 2. pp. 133.
31. Kotel'nikova, M.V. Problemy teoreticheskoy i jeksperimental'noj himii: tezisy dokladov XV Rossijskoj studencheskoj nauchnoj konferencii,
-



- posvjashhennoj 85-letiju Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta im. A.M. Gor'kogo. Ekaterinburg, 2005. p 339.
32. Kotel'nikova M.V., Kudrjashova O.S., Kudrjavcev P.G. Pat. 2340590 Rossijskaja Federacija, MPK C 07 C 31/20, C 07 C 31/18. Sposob razdelenija mnogoatomnyh spirtov, naprimer, neopentilglikolja i formiata natrija/; zajavitel' i patentoobladatel' OOO «NPP «Trivektr» № 2007107727/04; zajavl. 01.03.2007; opubl. 10.12.2008. Bjul. № 34.
33. Kudrjavcev P.G., Figovskij O.L. Inženernyj vestnik Dona (Rus), №2, 2014. [ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_128\\_Figovsky.pdf\\_2476.pdf](http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_128_Figovsky.pdf_2476.pdf)
34. Kudrjavcev P.G., Figovskij O.L. Inženernyj vestnik Dona (Rus), №2, 2014. [ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_125\\_Figovsky.pdf\\_2448.pdf](http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_125_Figovsky.pdf_2448.pdf)