

Общество с ограниченной ответственностью  
«Инжиниринговый Химико-Технологический Центр»  
(ООО «ИХТЦ»)

УДК 547.442

\_\_\_\_\_

гриф при необходимости  
Экз. № \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

номер государственной регистрации

№ О-04/1-08-2024 \_\_\_\_\_

инвентарный номер документа



УТВЕРЖДАЮ  
Директор ООО «ИХТЦ»

\_\_\_\_\_ А.С. Князев  
«13» ноября 2024 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О НИР

«РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОСТАНОВКА НА ПРОИЗВОДСТВО  
АЦЕТИЛАЦЕТОНА»  
шифр «Ацетилацетон»


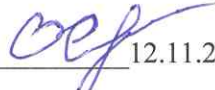
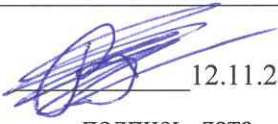







«ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАБОТ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ  
ИСПЫТАНИЙ ОПЫТНЫХ ПАРТИЙ МАТЕРИАЛОВ»  
(промежуточный, этап 2)

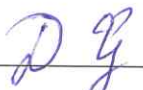


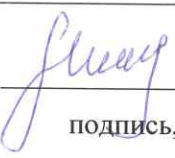
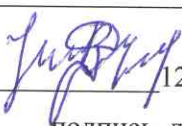



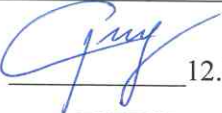


Книга 1 \_\_\_\_\_

Руководитель НИР, руководитель  
проекта группы развития,  
канд. хим. наук  
\_\_\_\_\_ О.В. Бабкина  
«13» ноября 2024 г.

2024

### СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР, Руководитель проекта Группа развития, ООО «ИХТЦ», канд. хим. наук	 13.11.2024 подпись, дата	О.В. Бабкина (Введение, Заключение, Раздел 12, Раздел 13)
Со стороны соисполнителя ТГУ		
Зав. лаб., канд. хим. наук	 12.11.2024 подпись, дата	В.С. Мальков (введение, раздел 1–8)
Зав. лаб.	 12.11.2024 подпись, дата	В.С. Сидельников (раздел 2)
Зав. лаб.	 12.11.2024 подпись, дата	С.И. Горбин (раздел 1)
Вед. научн. сотр., д-р. хим. наук	 12.11.2024 подпись, дата	А.А. Бакибаев (раздел 1)
Ст. науч. сотр., канд. хим. наук	 12.11.2024 подпись, дата	Н.Ю. Селихова (подраздел 2.2)
Ст. науч. сотр., канд. хим. наук	 12.11.2024 подпись, дата	Д.А. Кургачев (подраздел 2.2)
Мл. науч. сотр., канд. хим. наук	 12.11.2024 подпись, дата	Л.Е. Каличкина (раздел 5, 7)
Мл. науч. сотр.,	 12.11.2024 подпись, дата	К.Ю. Новолоков (раздел 6)
Мл. науч. сотр.,	 12.11.2024 подпись, дата	М.В. Ляпунова (раздел 5)

Мл. науч. сотр.,	 12.11.2024 подпись, дата	Д.В. Фисенко (раздел 4)
Мл. науч. сотр.,	 12.11.2024 подпись, дата	М.В. Михальченков (раздел 3)
Мл. науч. сотр.,	 12.11.2024 подпись, дата	А.А. Мурина (раздел 3, 4)
Мл. науч. сотр	 12.11.2024 подпись, дата	А.Е. Мудрикова (раздел 6)
Мл. науч. сотр.,	 12.11.2024 подпись, дата	Е.В. Томилова (подраздел 2.1)
Мл. науч. сотр.,	 12.11.2024 подпись, дата	Н.В. Понарин (раздел 3)
Мл. науч. сотр.	 12.11.2024 подпись, дата	М.В. Липских (раздел 1, 7)
Мл. науч. сотр.	 12.11.2024 подпись, дата	А.А. Носиков (раздел 1, 7)
Мл. науч. сотр.	 12.11.2024 подпись, дата	А. Н. Гусяков (раздел 5)
Мл. науч. сотр.	 12.11.2024 подпись, дата	Ю.Д. Разгуляева (подраздел 7.2)
Мл. науч. сотр.	 12.11.2024 подпись, дата	А. А Губанков (подраздел 7.1)

Мл. науч. сотр.	 12.11.2024 подпись, дата	П.К. Криволапенко (подраздел 7.2)
Мл. науч. сотр	 12.11.2024 подпись, дата	Г.О. Сысоев (подраздел 7.2)
Инж.-исследователь	 12.11.2024 подпись, дата	Д.В. Хребтова (раздел 3, 4)
Инж.-исследователь	 12.11.2024 подпись, дата	Е.А. Горн (подраздел 2.1)
Лаборант	 12.11.2024 подпись, дата	А.П. Кошелева (раздел 1)
Лаборант	 12.11.2024 подпись, дата	К.И. Казанцева (подраздел 2.1)
Лаборант	 12.11.2024 подпись, дата	М.В. Салина (подраздел 7.1)
Лаборант	 12.11.2024 подпись, дата	П.И. Пастух (подраздел 2.1)
Лаборант	 12.11.2024 подпись, дата	Е.Г. Кузнецова (подраздел 7.1)
Лаборант	 12.11.2024 подпись, дата	А.С. Васильчук (подраздел 7.2)
Со стороны соисполнителя ООО «ИНСПАИР»		
Старший проектов	руководитель  12.11.2024 подпись, дата	М.А. Мурин (Раздел 7)



Инженер	 12.11.2024 подпись, дата	И.В. Михайлов (раздел 8)
Инженер	 12.11.2024 подпись, дата	А.В. Николаев (раздел 7, 8)
Со стороны ООО «ИХТЦ»		
Технический консультант Отдел опытного производства	 12.11.2024 подпись, дата	А.А. Абросимов (Приложение Д)
Специалист Отдел материально-технического обеспечения	 12.11.2024 подпись, дата	А.В. Гришаев
Ведущий специалист Отдел предпроектной подготовки	 12.11.2024 подпись, дата	А.Ю. Демина (Приложение Д)
Специалист материально- технического обеспечения Отдел материально- технического обеспечения	 12.11.2024 подпись, дата	Н.В. Дудина
Научный сотрудник Научная группа	 12.11.2024 подпись, дата	В.В. Жук
Начальник Проектно- конструкторского отдела	 12.11.2024 подпись, дата	В.А. Кардышев (Приложение Д)
Ведущий специалист Отдела предпроектной подготовки	 12.11.2024 подпись, дата	И.Е. Кокорев (Приложение Д)
Эксперт Экспертный отдел	 12.11.2024 подпись, дата	Е.С. Кузнецова
Руководитель проекта Группа развития	 12.11.2024 подпись, дата	М.В. Липских

Ведущий специалист Отдела предпроектной подготовки	 12.11.2024 подпись, дата	М.В. Майлин
Эксперт Научная группа	 12.11.2024 подпись, дата	А.А. Носиков
Специалист 1 категории Отдела предпроектной подготовки	 12.11.2024 подпись, дата	Е.А. Сидельникова
Эксперт Научная группа	 12.11.2024 подпись, дата	Г.О. Сысоев
Эксперт Научная группа	 12.11.2024 подпись, дата	И.А. Таратынов
Специалист Отдел материально-технического обеспечения	 12.11.2024 подпись, дата	А.А. Цхе
Нормоконтролер	 12.11.2024 подпись, дата	А.Д. Паксина

## РЕФЕРАТ

Отчет \_\_\_\_\_ с., 29 рис., 2 книги, 40 табл., 8 источн., 11 прил.

### АЦЕТИЛАЦЕТОН, 2,4-ПЕНТАДИОН, ДИКЕТОН, АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ МЕТАЛЛОВ, АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ НИКЕЛЯ (II)

Объектом исследования являются ацетилацетон и ацетилацетонат никеля.

Целью научно-исследовательской работы является разработка и постановка на производство ацетилацетона (далее – материал), используемого при производстве изделий электронной техники на основе доступного сырья, производимого в Российской Федерации.

Согласно государственному контракту опытные партии материала для проведения приемочных испытаний должны быть получены на установке производительностью не менее 82 кг/год.

Целью выполнения НИР на этапе 2 является проведение опытно-технологических работ и предварительных испытаний опытной партии ацетилацетона и соли ацетилацетоната никеля (дополнительный материал, указанный в ТЗ – приложении №1 государственного контракта).

Объектом исследования является ацетилацетон и ацетилацетонат никеля.

В соответствии с техническим заданием на этапе 2 НИР получены следующие результаты работы.

1. Комплект документов на технологические процессы изготовления материала.
2. Справка об изготовленном (закупленном) (в необходимых случаях) специальном технологическом оборудовании, средствах испытаний и измерений.
3. Программа и методики предварительных испытаний опытной партии материала.
4. Отчет о проведении метрологической экспертизы методик измерений.
5. Акт наработки опытной партии материала.
6. Акт предварительных испытаний опытной партии материала.
7. Техническая документация на материал литеры «О».
8. Проект ТУ на материал.
9. Проект каталожного описания на материал.
10. Справка о соответствии опытной партии материала.
11. Заключение потребителя о готовности опытной партии материала к апробации.

## 12. Научно-технический отчет по этапу 2 НИР.

Для технологического процесса изготовления опытной партии ацетилацетона и ацетилацетоната никеля разработан временный технологический регламент:

– Временный технологический регламент на получение ацетилацетона и ацетилацетоната никеля ВТР-24634287-005-2024 от 01.08.2024.

Регламент включают информацию о характеристиках производства, производимой продукции, сырья, материалов, полупродуктов, энергоресурсов, изложение химико-технологического процесса и схемы, материальный баланс, нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов, контроль производства и управление технологическим процессом, возможных инцидентах в работе и способах их ликвидации, безопасной эксплуатации производства, перечне обязательных инструкций, технологических схемах производства, спецификации основного технологического оборудования (технических устройств), включая оборудование природоохранного назначения.

Основываясь на данных, полученных в рамках выполнения первого этапа, разработана технологическая схема получения ацетилацетона, ацетилацетоната никеля и для наработки смонтирована опытная установка. Предложенные технологические решения для получения продукта включают следующие решения.

Производство организовано в одну линию. Производство состоит из трех стадий, проводимых последовательно на одном наборе оборудования:

1. получение изопропилацетата (ИПАц);
2. получение ацетилацетона (АцАц);
3. получение ацетилацетоната никеля.

Производство ацетилацетона осуществляют путем конденсации ацетона с кетеном в присутствии катализатора с последующей высокотемпературной перегруппировкой в трубчатом реакторе и выделением товарного АцАц. Продукт и полупродукт выделяют из реакционной массы посредством дальнейшей очистки.

Производство ацетилацетоната никеля осуществляют по реакции взаимодействия кристаллогидрата нитрата никеля (II) с ацетилацетоном в присутствии щелочи. Для получения безводной соли используют азеотропную перегонку.

В рамках второго этапа выполнена разработка проектов технических условий на материалы, изготавливаемый в соответствии с разработанными регламентами.

Для выполнения предварительных испытаний наработаны опытные партии ацетилацетона и ацетилацетоната никеля. Опытные партии материалов изготовлены ТГУ и



ООО «ИХТЦ» в соответствии с разработанным регламентом: Временный технологический регламент на получение ацетилацетона и ацетилацетоната никеля ВТР-24634287-005-2024 от 01.08.2024.

Предварительные испытания материала выполнены согласно разработанным программам и методикам предварительных испытаний опытных партий:

- Программа и методики предварительных испытаний опытной партии ацетилацетона ТУБК.300008-003ПМ от 24.07.2024
- Программа и методики предварительных испытаний опытной партии ацетилацетоната никеля ТУБК.300008-004ПМ от 01.08.2024

Достоверность примененных методов измерений и испытаний подтверждает метрологическая экспертиза. Результаты полученных испытаний материала отражены в актах предварительных испытаний опытной партии: Акт №1 от 07.11.2024 г (опытная партия 01-АсАс), Акт №2 от 12.11.2024 г (опытная партия 01-NiAcAc). Эти данные подтверждают соответствие материала требованиям технического задания и разработанного проекта технических условий.

От Потребителей продукции получены заключения о готовности опытных партий к апробации и приемочным испытаниям: АО «КАСКАД» (г.Черкесск), ООО «ТНХК» (Томск, Сибур).

В рамках выполнения второго этапа подготовлена отчетная научно-техническая документация, предусмотренная техническим заданием: итоговый отчет о НИР состоит из 2 книг.

Работы этапа 2, предусмотренные техническим заданием к Государственному контракту № 23411.4732190019.13.018 от 09.10.2023 года, выполнены в полной мере и позволяют приступить к выполнению работ этапа 3.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	12
ВВЕДЕНИЕ .....	13
1 Разработка комплекта документов на технологический процесс изготовления материала и его корректировка .....	14
1.1 Масштабирование процесса получения ацетилацетона.....	14
1.1.1 Влияние исходного ИПАц на чистоту АцАц .....	16
1.1.2 Влияние температуры и времени контакта на выход и чистоту ацетилацетона ..	22
1.1.3 Стадия очистки ацетилацетона .....	25
1.1.4 Влияние стали на свойства ацетилацетона .....	31
1.2 Масштабирование процесса получения ацетилацетоната никеля .....	33
2 Разработка методов испытаний и измерений .....	36
2.1 Выбор методов испытаний и измерений опытной партии ацетилацетона .....	36
2.2 Выбор методов испытаний и измерений опытной партии ацетилацетоната никеля ..	37
2.2.1 Внешний вид.....	38
2.2.2 Содержание основного вещества .....	39
2.2.3 Массовая доля никеля.....	39
2.2.4 Растворимость в органических растворителях (толуол) .....	40
2.2.5 Массовая доля летучих соединений .....	41
2.2.6 Массовая доля свинца.....	41
2.3. Оборудование и материалы для выполнения испытаний и измерений опытной партии ацетилацетоната никеля .....	41
3 Разработка программы и методик предварительных испытаний опытной партии материала.....	45
4 Проведение метрологической экспертизы.....	46
4.1 Отчет о проведении метрологической экспертизы по государственному контракту от 09.10.2023 г. № 23411.4732190019.13.018 на выполнение научно-исследовательской работы «Разработка технологии получения и постановка на производство ацетилацетона», шифр «Ацетилацетон», этап 2.....	47
5 Изготовление опытной партии материала .....	52
6 Проведение предварительных испытаний опытной партии материала, справка о соответствии опытной партии материалов требования ТЗ .....	53

7.	Анализ технологической схемы получения ацетилацетона и ацетилацетоната никеля. Техническая документация литеры «О» .....	55
8.	Перечень контрольно-измерительных приборов и АСУ ТП.....	60
9	Разработка и изготовление (закупка) (в необходимых случаях) специального технологического оборудования, средств испытаний и измерений.....	70
10	Разработка проектов ТУ на материалы и каталожных описаний .....	71
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	72
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	74
	ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	75
	Данные по масштабированию .....	75
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....	76
	Данные по масштабированию .....	76
	ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	79
	Данные по масштабированию .....	79
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....	89
	Данные по масштабированию .....	89
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д Временный технологический регламент .....	

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие обозначения и сокращения:

АцАц – ацетилацетон;

Ац – ацетон;

ДАС – диацетоновый спирт

ИПАц – изопрпенилацетат;

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;

осч – особо чистый;

ОМ – окись мезитила;

и-ОМ – изомер окиси мезитила;

Тех. – технический;

ТЗ – техническое задание;

УК – уксусная кислота;

х.ч. – химически чистый;

ч. – чистый;

ч.д.а. – чистый для анализа;

Ni(асас)<sub>2</sub> – ацетилацетонат никеля

ppm – миллионная доля.

## ВВЕДЕНИЕ

Объект исследования – ацетилацетон и ацетилацетонат никеля.

В соответствие с техническим заданием в рамках выполнения второго этапа проекта «Разработка технологии получения и постановка на производство ацетилацетона» выполнена постановка на производство процесса получения ацетилацетона и ацетилацетоната никеля.

Цель этапа 2 научно-исследовательской работы – проведение опытно-технологических работ по постановке на производство материала и проведение его предварительных испытаний.

Актуальность работы обусловлена сокращением импорта и усилением санкционного давления в части поставок, применяемого в технологических процессах изготовления изделий электронной промышленности.

В рамках решения задач второго этапа работ выполнены:

- разработка комплекта документов на технологический процесс изготовления материалов,
- разработка и изготовление (закупка) (в необходимых случаях) специального технологического оборудования, средств испытаний и измерений,
- разработка методик испытаний и измерений, предложены программы и методики предварительных испытаний опытных партий ацетилацетона и ацетилацетоната никеля, в том числе с проведением метрологической экспертизы методики измерений,
- изготовление опытных партий ацетилацетона и ацетилацетоната никеля, проведены предварительные испытания опытных партий ацетилацетона и ацетилацетоната никеля,
- разработка проектов ТУ на ацетилацетон и ацетилацетоната никеля, проектов каталожных описаний,
- корректировка технической документации, разработанной в процессе выполнения НИР, с присвоением литеры «О»,
- подготовлен научно-технический отчет по этапу.

Разработанная технология получения ацетилацетона и ацетилацетоната никеля может быть масштабирована до целевых, согласно ТЗ объемов производства.

## **1 Разработка комплекта документов на технологический процесс изготовления материала и его корректировка**

Разработан временный технологический регламент на получение ацетилацетона и ацетилацетоната никеля ВТР-24634287-005-2024. Год ввода в эксплуатацию – 2024, проектная мощность по ацетилацетону – 82 кг/год.

Производство организовано в одну линию и состоит из трех стадий, проводимых последовательно на одном наборе оборудования:

1. получение изопропилацетата (ИПАц),
2. получение ацетилацетона (АцАц),
3. получение ацетилацетоната никеля.

Производство ацетилацетона осуществляют путем конденсации ацетона с кетоном в присутствии серной кислоты в качестве катализатора, с последующей высокотемпературной перегруппировкой получающегося ИПАц в трубчатом реакторе и выделением товарного АцАц посредством ректификации. Продукт и полупродукт выделяют из реакционной массы посредством дальнейшей очистки методом перегонки.

Производство ацетилацетоната никеля осуществляют по реакции взаимодействия кристаллогидрата нитрата никеля (II) с ацетилацетоном в присутствии щелочи. Для получения безводной соли используют азеотропную перегонку с толуолом.

В разделе представлена информация по подбору оптимальных параметров синтеза получения ацетилацетона при масштабировании процесса, а также масштабирование процесса получения ацетилацетоната никеля (II).

### **1.1 Масштабирование процесса получения ацетилацетона**

С целью наработки опытной партии АцАц провели масштабирование первой стадии – получение ИПАц на промышленной установке ООО «ИХТЦ». Условия и загрузки представлены в приложении А, составы реакционных смесей по результатам ГХ-анализа представлены в приложении Б.

Масштабирование стадии изомеризации ИПАц проводили с использованием кварцевого реактора. Схема реактора представлена на рисунке 1, фотография реактора – на рисунке 2. В качестве наполнителя использовали кварцевые кольца Рашига. Объем насадки и рабочей зоны реактора составлял 170 см<sup>3</sup>.



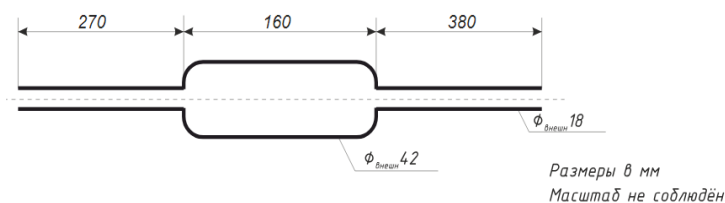
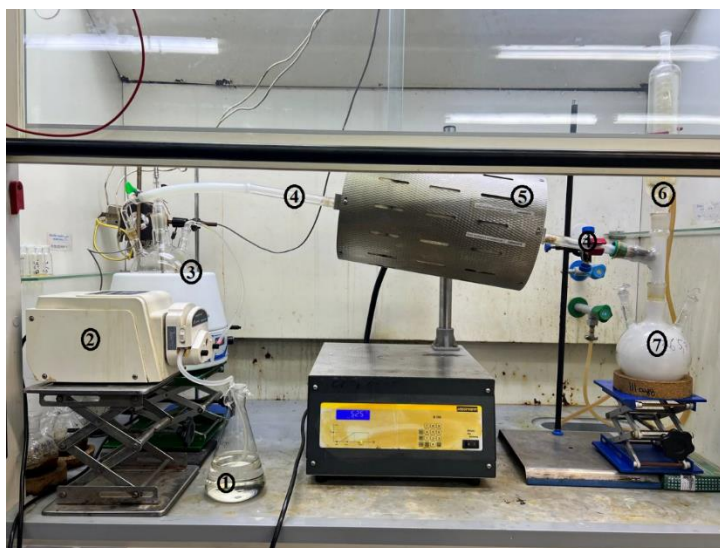


Рисунок 1 – Схематическое изображение кварцевого реактора



Рисунок 2 – Фотография реактора с насадкой

Увеличение размера реактора, и как следствие, увеличение рабочей зоны, позволило повысить производительность лабораторной установки в сравнении с предыдущим этапом в 2 раза. По результатам ГХ-анализа, из 1440 г ИПАц с содержанием 90 % об. за 8 ч получается 1262 г АцАц с содержанием основного вещества 63,5 % об. Полная схема 2 стадии синтеза АцАц представлена на рисунке 3.



1 – колба с ИПАц; 2 – перистальтический насос; 3 – испаритель (колба с колбанагревателем); 4 – кварцевый реактор; 5 – трубчатая печь; 6 – холодильник Димрота-Либиха; 7 – приемная колба с АцАц

Рисунок 3 – Лабораторная схема изомеризации ИПАц в АцАц, используемая на 2 этапе

Последовательность действий после масштабирования процесса осталась прежней. Вначале включают на прогрев испаритель 3 до плюс 150 °С и трубчатую печь 5 на плюс 525 °С (температура в печи плюс 500 °С). После достижения необходимых температур начинают из колбы 1 перистальтическим насосом 2 подавать ИПАц в испаритель 3. В испарителе 3 ИПАц из жидкого состояния переходит в газообразное и

поступает в кварцевый реактор 4, где в трубчатой печи 5 ИПАц изомеризуется до АцАц, и продукт-сырец поступает в колбу 7.

Для определения оптимальных условий синтеза АцАц при переносе процесса на установку, изображенную на рисунке 3, варьировались следующие параметры процесса: чистота исходного ИПАц, время контакта ИПАц (скорость подачи ИПАц в испаритель), температура печи.

#### 1.1.1 Влияние исходного ИПАц на чистоту АцАц

Для выявления влияния чистоты исходного ИПАц на качество полученного АцАц были проведены эксперименты с содержанием ИПАц 70 % отн. (ИПАц ч 2), где 30 % отн. примеси разной химической природы; а также с содержанием ИПАц 80 % отн. (ИПАц\_13.1) и 90 % отн. (ИПАц\_79.2), где основной примесью является ацетон (таблица 1). ИПАц\_ч\_2, получен в результате пусков с 4 по 6 (Приложение А) и очищен концентрированием на ротационном испарителе. При прочих равных условиях: температура испарителя плюс 150 °С, температура печи изомеризации плюс 500 °С, скорость подачи ИПАц в испаритель 3 мл/мин.

Таблица 1 – Сравнение исходного ИПАц для получения АцАц

Наименование	ИПАц ч 2	ИПАц 79.2	ИПАц_13.1
Ацетон, % отн.	10,89	8,94	20,56
Бутанон-2, % отн.	0,04	0,04	-
ИПАц, % отн.	67,16	90,10	79,12
Ангидрид, % отн.	6,86	0,04	-
УК, % отн.	1,14	0,03	0,01
Неидентифицированные примеси, % отн.	13,92	0,70	0,3

После изомеризации в случае использования ИПАц с примесями различной химической природы (ИПАц\_ч\_2) получали раствор зеленого цвета, а в случае использования ИПАц, где основной примесью является ацетон (ИПАц\_79.2, ИПАц\_13.1), образовывался раствор светло-коричневого цвета. Состав смеси, установленный с использованием ГХ-анализа, представлен в таблице 2.

Таблица 2– Состав реакционной смеси после изомеризации ИПАц

Наименование	АсАс_100	АсАс_94	АсАс_11
	Исходный ИПАц		
	ИПАц ч 2	ИПАц 79.2	ИПАц_13.1
Ацетон, отн. %	17,42	12,03	20,76
Бутанон-2, отн. %	1,27	1,77	1,16
ИПАц, отн. %	9,09	14,71	34,23
АцАц, отн. %	43,62	65,27	38,87
Ангидрид, отн. %	7,70	-	0,19
УК, отн. %	7,36	1,51	1,10
Неидентифицированные примеси, отн. %	13,54	4,71	3,69

Наличие неидентифицированных примесей ~ 13,54 % отн. в ИПАц приводит к нежелательному увеличению уксусной кислоты и ангидрида в реакционной смеси АцАц (таблица 2). Исходя из экспериментальных данных 1 этапа НИР, очистка АцАц от УК осуществляется ректификацией, причем УК испаряется в широком диапазоне температур от плюс 110 °С до плюс 135 °С, образуя с АцАц азеотропную смесь, с температурой кипения, близкой к температуре кипения чистого АцАц при плюс 140 °С [1] (температуры кипения индивидуальных веществ и азеотропных смесей приведены в Приложении Г). Поэтому наличие в реакционной смеси УК более 3 отн. % критично сказывается на очистке АцАц. Наличие примесей в ИПАц, кроме ацетона, также приводит к снижению содержания целевого продукта.

Следующим этапом нашей работы являлась идентификация примесей, содержащихся в ИПАц\_ч\_2 и в полученном из него АцАц. С помощью ГХ-МС удалось определить некоторые ранее неизвестные примеси (таблица 3, таблица 4), Масс-спектры представлены в Приложении Б.

Таблица 3 – Идентифицированные примеси ИПАц\_ч\_2 и АсАс\_100

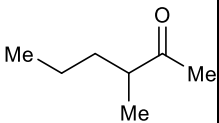
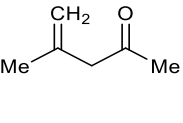
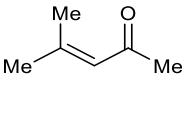
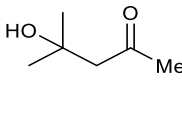
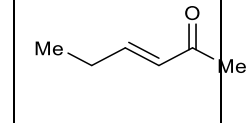
Наименование	Примеси в ИПАц				
Время удерживания, мин	7,58	7,7	8,3	10,35	10,7
Структурная формула					
Название	3-метилгексан-2-он	4-метилпент-4-ен-2-он (изомер окиси мезитила)	4-метилпент-3-ен-2-он (окись мезитила)	4-гидрокси-4-метилпентан-2-он (диацетонвый спирт)	(Е)-гекс-3-ен-2-он
Шифры	П-1	и-ОМ	ОМ	ДАС	П-2

Таблица 4 – Идентифицированные примеси АцАц\_ч\_2 и АсАс\_100

Наименование	Примеси в АцАц			
	12,6	12,9	13,4	8,3
Время удерживания, мин				
Структурная формула				
Название	(Е)-4-оксопент-2-ен-2-илацетат	(Е)-4-оксопент-2-ен-2-илацетат	3-ацетилпентан-2,4-дион	4-метилпент-3-ен-2-он (окись мезитила)
Шифры	П-3	П-4	П-5	ОМ

Состав реакционных смесей после идентификации примесей представлен в таблице 5. Значимыми примесями являются окись мезитила, которая содержится как в реагенте, так и в продукте реакции получения АцАц, а также диацетоновый спирт, содержание остальных примесей в системе составляет менее 1 % отн.

Таблица 5 – Состав ИПАц и АцАц, после идентификации примесей

Наименование	ИПАц ч 2_сразу после синтеза	ИПАц ч 2_через 3 месяца	АсАс_100
Ацетон, % отн.	11,67	10,89	17,42
Бутанон-2, % отн.	0,04	0,04	1,27
ИПАц, % отн.	67,41	67,16	9,09
Окись мезитила, % отн.	5,47	5,52	4,6
АцАц, % отн.	-	-	43,62
Ангидрид, % отн.	3,37	6,86	7,7
УК, % отн.	0,38	1,14	7,36
П-3, % отн.	-	0,13	0,15
П-4, % отн.	-	0,29	0,3
П-5, % отн.	-	-	0,58
ДАС, % отн.	7,06	3,52	-
П-2, % отн.	1,09	0,74	-

По результатам идентификации можно сделать вывод, что побочной реакцией в синтезе ИПАц из ацетона является альдольная конденсация последнего в присутствии серной кислоты (рисунок 4). Механизм альдольной конденсации ацетона в кислой среде включает 3 последовательных процесса: образование диацетонового спирта (ДАС), затем его дегидратация с образованием окиси мезитила (ОМ) [2, 3], причем может образоваться изомер окиси мезитила и-ОМ.

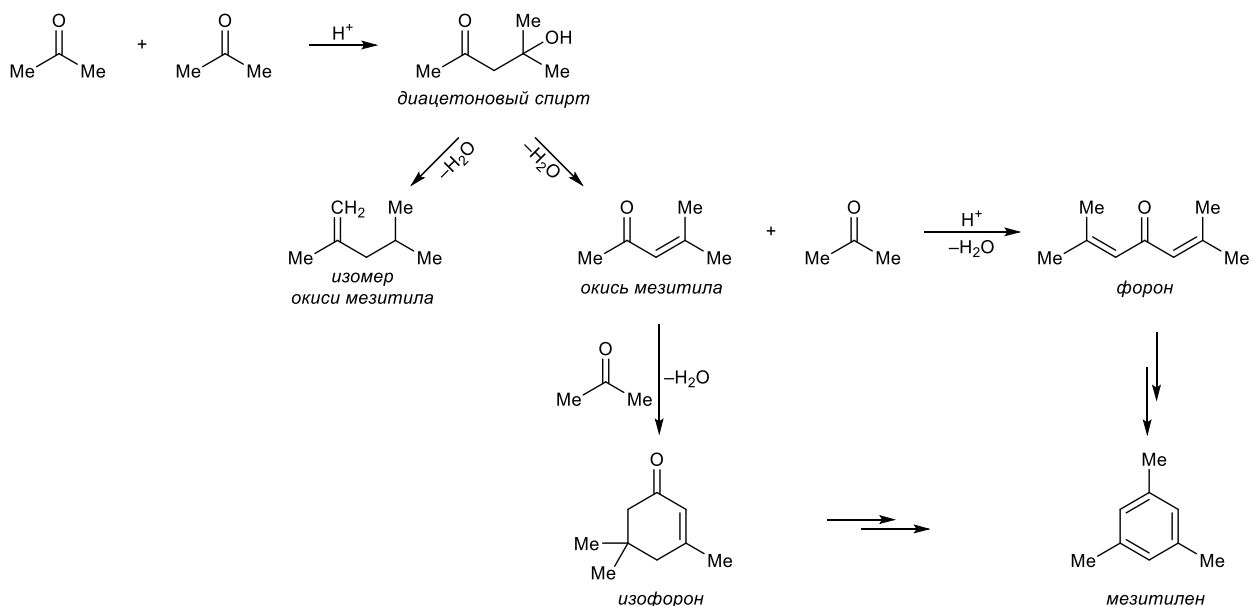


Рисунок 4 – Схема альдольной конденсации ацетона

Дальнейшая реакция ОМ с ацетоном в кислых условиях может протекать по двум альтернативным путям: один с образованием форона (придающего реакционной смеси зелёную окраску), другой, преобладающий при использовании концентрированной серной кислоты, с образованием мезитилена (1,3,5-триметилбензола) [4, 5], который также идентифицируется в небольших количествах в реакционной смеси. Образование форона в реакционной смеси объясняет её окрашивание в зелёный цвет.

Образование примесей в АцАц П-3 и П-4 (таблица 5) происходит за счёт взаимодействия окиси мезитила с уксусной кислотой. Кроме того, при хранении раствора ИПАц\_2\_ч, содержание ДАС снижается, увеличивается содержание ангидрида, и примесей П-3 и П-4, этот экспериментальный факт также может быть объяснен образованием окиси мезитила из ДАС и его реакции с УК. В литературе [6] представлены данные о возможности образования кетена из ОМ, который ацилирует УК с образованием ангидрида, а также АцАц с образованием примеси П-5.

Содержание окиси мезитила в реакционной смеси АцАц нежелательно, так как разница в температурах кипения ОМ и АцАц составляет 5 °С, что делает практически невозможным отделение АцАц путём ректификации. ОМ и сопутствующие ей примеси начали образовываться после масштабирования процесса получения ИПАц с 5 л реактора на 50 л реактор (Приложение А). Процесс вели при одинаковых условиях, изменения касались только увеличения объема реактора, количество поданного в систему кетена осталось неизменным, однако увеличение загрузки реакционной смеси привело к увеличению времени перемешивания ацетона с серной кислотой (в течение ~ 15 ч), что вероятнее всего привело к накоплению продуктов побочных процессов альдольной конденсации ацетона.

Для подтверждения данной гипотезы были проведены эксперименты перемешивания ацетона с серной кислотой в условиях получения ИПАц при температуре плюс 50 °С, с контролем с помощью ГХ-анализа содержания Ац и ОМ в смеси в течение 16 часов (рисунок 5, рисунок 6).

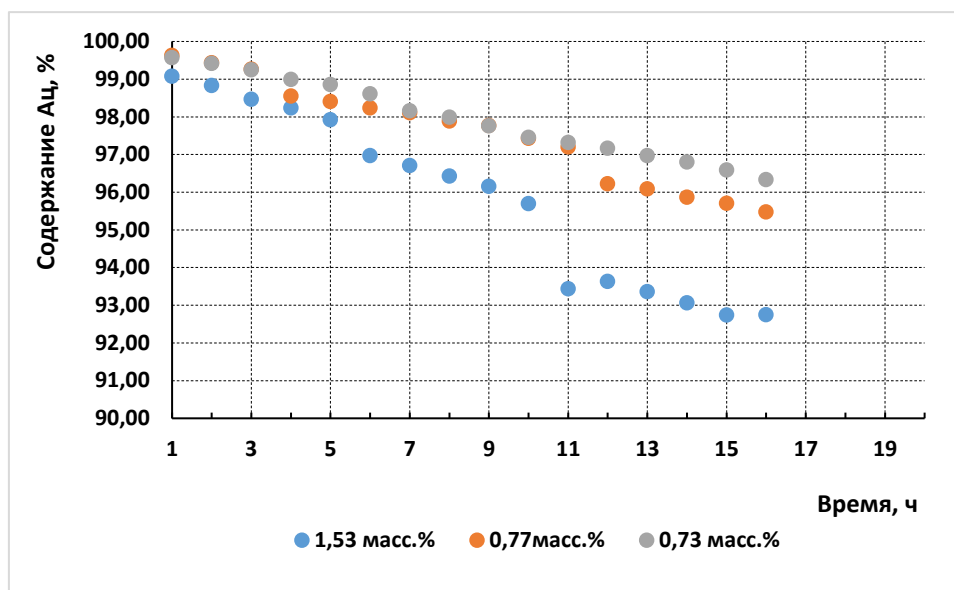


Рисунок 5 – Влияние концентрации серной кислоты и времени перемешивания Ац с серной кислотой на содержание Ац в смеси

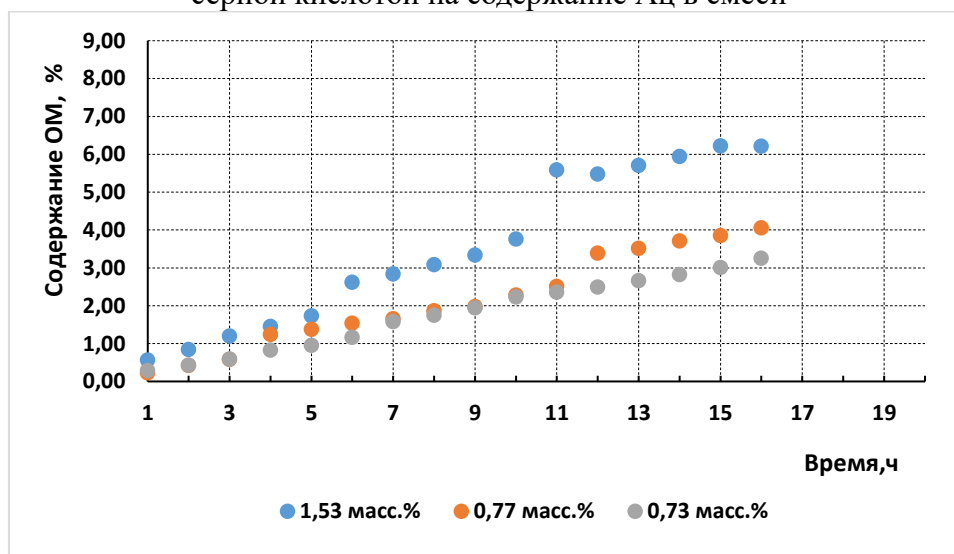


Рисунок 6 – Влияние концентрации серной кислоты и времени перемешивания Ац с серной кислотой на ОМ в смеси

При использовании в синтезе раствора с содержанием серной кислоты 1,53 % мас. за 16 ч содержание окиси мезитила достигло 6 % отн., причем кривая образования ОМ и расходования Ац не вышли на плато, что говорит о том, что равновесные концентрации не достигнуты. Выпадение точки при 11 ч для концентрации серной кислоты 1,53 % мас. произошло из-за остановки процесса нагрева на ночь, то есть процесс образования ОМ при таком содержании кислоты идет даже при комнатной температуре.



Таким образом, процесс синтеза ИПАц в избытке кетена:

- 1) либо нужно вести с концентрацией серной кислоты, не превышающей 0,73 % мас. для уменьшения образования ОМ в реакционной смеси;
- 2) либо уменьшать время синтеза ИПАц с подбором реактора под производительность источника кетена.

С этой же позиции можно объяснить экспериментальный факт – почему в результате синтеза ИПАц (Приложение А, Приложение В, ИПАц, пуски с 1 по 8) происходит сначала увеличение содержания УК, а содержание ИПАц не возрастает, хотя по расчету должно было увеличиться на ~ 5 %. Уксусная кислота в начале процесса образуется при взаимодействии кетена с водой, присутствующей в ацетоне в качестве микропримеси. Параллельно этому процессу образуется ДАС, который быстро переходит в ОМ и ее изомеры, при этом образуется вода, которая снова взаимодействует с кетеном с образованием УК. Затем, после расходования основного количества воды, УК начинает взаимодействовать с ОМ и ее производными, что мы и наблюдаем на хроматограммах.

Содержание окиси мезитила не должно превышать 1 % или 2 % отн., однако при достижении такой концентрации ОМ необходимо фиксировать концентрацию ИПАЦ.

### 1.1.2 Влияние температуры и времени контакта на выход и чистоту ацетилацетона

Влияние температуры, времени контакта на выход и чистоту оценивали с помощью таких параметров как: конверсия, селективность, выход.

Конверсию ИПАц в % рассчитывали по формуле 1 как отношение количества вещества ИПАц, вступившего в целевую (получение АцАц) и побочные реакции к количеству вещества ИПАц поданного на изомеризацию.

$$K = \frac{N_{\text{ИПАц прореагировавший}}}{N_{\text{ИПАц поданный в реактор}}} \times 100 \%, \quad (1)$$

где K- конверсия ИПАц, %;

$N_{\text{ИПАц прореагировавший}}$  — количество вещества ИПАц вступившего в целевую (получение АцАц) и побочные реакции, моль;

$N_{\text{ИПАц поданный в реактор}}$  — количество вещества ИПАц поданного в реактор изомеризации, моль.

Селективность процесса изомеризации ИПАц в АцАц рассчитывали по формуле 2, как отношение количества вещества ИПАц, вступившего в целевую реакцию (получение АцАц) к количеству вещества ИПАц, вступившего в целевую и побочные реакции

$$S = \frac{N_{\text{ИПАц на получение АцАц}}}{N_{\text{ИПАц на все реакции}}} \times 100 \%, \quad (2)$$

где S- селективность процесса получения АцАц, %;

$N_{\text{ИПАц на получение АцАц}}$  — количество вещества ИПАц вступившего в целевую реакцию, моль;

$N_{\text{ИПАц на все реакции}}$  — количество вещества ИПАц вступившего в целевую и побочные реакции.

Аналитический выход ( $X_a$ ) АцАц рассчитывали по формуле 3, как отношение количества АцАц образовавшегося в ходе реакции, не выделенного из реакционной смеси, а определенного по результатам ГХ-анализа к теоретическому количеству, рассчитанному по количеству ИПАц, вступившему в реакцию.

$$X = \frac{m_{\text{АцАц практическая}}}{m_{\text{АцАц теоретическая}}} \times 100 \%, \quad (3)$$

где X- выход АцАц, в %;

$m_{\text{АцАц}}^{\text{практическая}}$  — практическая масса, рассчитанная по результатам ГХ-анализа, полученного в ходе изомеризации ИПАц но невыделенного из реакционной массы АцАц, г;

$m_{\text{АцАц}}^{\text{теоретическая}}$  — масса АцАц рассчитанная по количеству израсходованного на реакцию ИПАц, г

Кроме того, аналитический выход АцАц ( $X_a$ ) можно рассчитать как произведение селективности ( $S$ ) на конверсию ( $K$ ).

Результаты изомеризации ИПАц при масштабировании представлены в таблице 6. Условия изомеризации подбирались исходя из результатов 1 этапа НИР. Как показали результаты НИР на 1 этапе, время контакта ИПАц влияет на селективность процесса изомеризации. Так при изомеризации ИПАц\_ч\_2 при температуре печи плюс 550 °С, при увеличении времени контакта уменьшается содержание УК; вероятнее всего, образующаяся УК в печи успевает дегидратироваться до ангидрида (АсАс87, АсАс 88). Скорость подачи менее 3 мл/мин не рассматривалась, так как на установке с печью меньшего объёма скорость подачи соответствовала 1,5 мл/мин. Как было отмечено ранее, селективность процесса при уменьшении температуры возрастает, однако уменьшается конверсия (АсАс88, АсАс 93, АсАс94), при температуре ниже плюс 500 °С образование АцАц происходит с низкой конверсией  $K \sim 25$  (АсАс 92).

Таблица 6 – Результаты изомеризации ИПАц

Название	Исходный ИРАс	m p-ра	Содержание в исходной смеси компонентов, %		F, мл/мин	T печи, °C	m раствора АсАс, г	Содержание в масс %				K, %	S, %	X, %
			ИПАц, масс %	Ац, масс%				ИПАц	Ац	АцАц	УК			
АсАс85	ИРАс_2_ч*	230,9	60,81	9,09	5	525	218,2	31,88	11,47	27,29	10,1	57,11	73,49	41,97
АсАс86	ИРАс_2_ч*	267,8	60,81	9,09	5	575	227,5	3,83	17,06	39,75	13,18	94,94	67,43	64,01
АсАс87	ИРАс_2_ч*	341,7	60,81	9,09	5	550	306,7	21,03	12,79	32,72	10,39	71,79	70,66	50,73
АсАс88	ИРАс_2_ч*	383,2	60,81	9,09	3	550	335,7	2,27	20,1	38,53	8,87	96,72	65,87	63,71
АсАс92	ИРАс_2_ч*	445,3	60,81	9,09	5	475	406	58,59	9,31	3,95	10,32	25,27	22,78	5,76
АсАс93	ИРАс_2_ч*	284,7	60,81	9,09	3	575	271,5	43,11	9,88	16,05	5,44	36,55	69,72	25,48
АсАс94	ИРАс_2_ч*	207,2	60,81	9,09	3	525	191	8,36	13,49	42,4	7,72	87,69	79,74	69,92
АсАс95	ИРАс79.2	134,6	82,89	7,01	3	525	116,6	5,36	12,8	65,47	3,31	94,2	78,07	73,55
АсАс96	ИРАс79.2	128,1	82,89	7,01	3	525	111,1	15,98	10,29	59,47	1,87	82,84	78,76	65,24
АсАс97	ИРАс79.2	130,7	82,89	7,01	3	475	122,1	27,47	7,81	51,1	3,11	68,9	87,0	59,94
АсАс98	ИРАс79.2	263,3	82,89	7,01	3	500	219,2	13,56	9,68	62,86	1,78	86,07	76,59	65,92
АсАс100	ИРАс79.2	275,7	82,89	7,01	3	500	241,1	14,09	9,82	61,71	1,65	84,69	80,73	68,37
АсАс101	ИРАс80.2	245,6	83,78	6,22	3	500	216,5	8,22	9,2	69,31	1,47	91,18	83,0	75,68
*Содержит не только примеси ацетона														

Оптимальными условиями изомеризации ИПАц на лабораторной установке (рисунок 3) с  $S \sim 80\%$ , и  $X \sim 68\%$ ,  $K \sim 84\%$  (АсАс98, АсАс 100, АсАс 101) являются:

- температура испарителя плюс 150 °С;
- скорость подачи ИПАц 3 мл/мин;
- содержание ИПАц не менее 80% (масс.), с возможной примесью только Ац;
- температура печи изомеризации (внутри печи) плюс 500 °С

Следующим этапом синтеза АцАц после изомеризации ИПАц, следует очистка целевого продукта от примесей.

### 1.1.3 Стадия очистки ацетилацетона

В данной части работы, приведены дополнения по очистке АцАц, которые были выявлены при масштабировании процесса. Очистка АцАц состоит из нескольких стадий. Схема очистки представлена на рисунке 7.

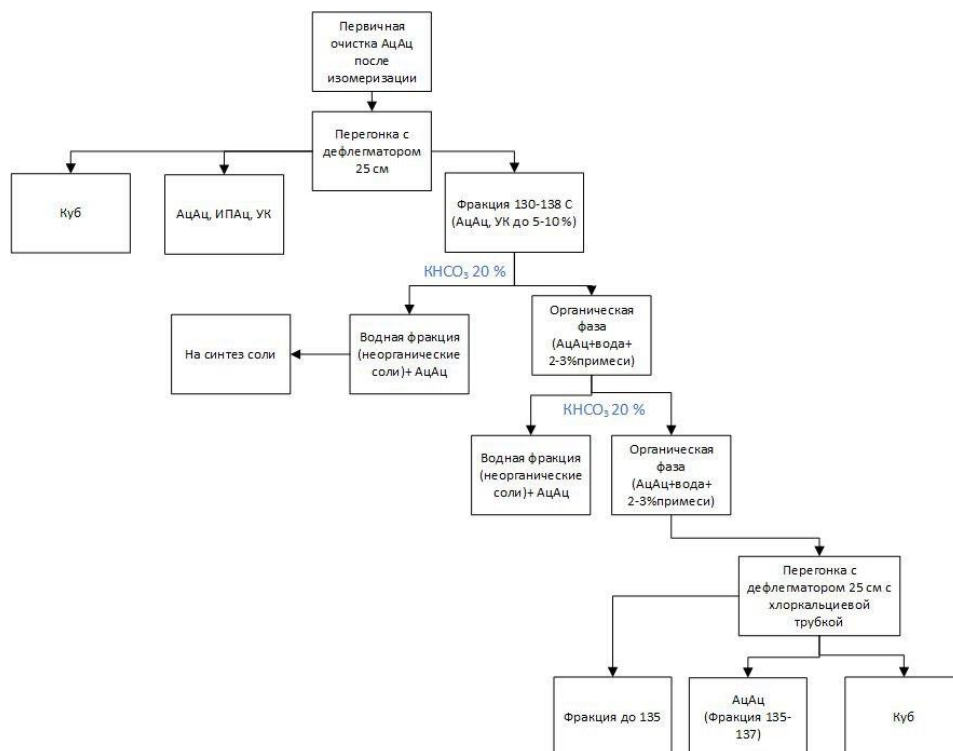


Рисунок 7 – Схема очистки реакционной смеси АцАц после изомеризации

Данная схема очистки успешна, если в системе в качестве примесей присутствует только УК и вода, причём содержание УК не должно превышать 5 % отн. по ГХ. Если содержание кислоты превышает это значение и присутствуют другие примеси, то после нейтрализации раствором гидрокарбоната калия разделение фаз не происходит. Кроме того, при содержании УК до 5 % отн. количество воды, которое растворяется в АцАц составляет от 2,5 % мас. до 2,8 % мас. по результатам титрования по Фишеру.

Кроме того, так как в реакционной смеси выявлены примеси (ПЗ, П4, ОМ), которые начинают разлагаться при простой перегонке с дефлегматором, что мы наблюдали в процессе очистки реакционной массы при атмосферном давлении (таблица 7).



Таблица 7 – Состав фракций при простой перегонке с дефлегматором

Условия	m, г	состав масс, %					состав, г				
		Ац	ИПАц	ОМ	АцАц	УК	Ац	ИПАц	ОМ	АцАц	УК
Исходная фракция	690,9	19,3	1,7	4,0	39,4	15,2	133,4	12,3	27,6	272,2	105,1
Фракция от плюс 95 °С до плюс 125 °С	147,9	45,2	2,9	2,0	10,2	15,5	66,8	4,4	3,0	15,0	22,9
Фракция до плюс 135 °С	206,8	4,4	2,0	6,7	35,1	37,7	9,1	4,2	13,9	72,7	77,9
Фракция от плюс 135 °С до плюс 140 °С	215,9	0,02	0,08	5,9	52,9	22,4	0,05	0,18	12,8	114,2	48,3
куб	115,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
«загружено-выгружено»	5,3	-	-	-	-	-	57,4	3,5	-2,0	71,0	-44

При расчете материального баланса, количество УК в системе увеличивается. В связи с этим были проведены эксперименты, в которых первичную очистку от цветности и от примесей ОМ и ее производных проводят концентрированием смеси на ротационном испарителе при остаточном давлении от 50 до 150 мбар и температуре теплоносителя плюс 85 °С, состав куба представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Состав куба АсАс 99 после очистки от цветности

Название	Ац	ИПАц	ОМ	АцАц	Ан	УК	П-3	П-4	П-5
Содержание, % отн.	0,02	0,01	0,26	23,48	0,31	3,41	14,41	14,94	39,45

Основные высококипящие примеси производных ОМ при данных условиях остаются в кубе. Куб составляет 17 % мас. от реакционной массы АцАц, взятой на очистку. Далее из-за того, что очистку АцАц необходимо проводить при пониженном давлении, а температуры кипения веществ сближаются, очистку провели на колонне длиной 40 см с насадкой в виде стеклянных трубок (таблица 9).

Таблица 9 – Состав фракций при вакуумной перегонке АсАс на лабораторной колонне

Шифр образца	Условия			m, г	Ац, %	Бутанон-2, %	ИПАц, %	ОМ, %	АцАц, %	УК, %	Ан., %
	Р, мбар	Тр.м., °С	Тп., °С								
АсАс 99.1	-	-	-	253,9	7,31	1,11	21,07	2,08	61,21	4,77	0,55
АсАс 99.1 F1	350-180	85	30	19,5	69,3	7,64	21,06	0,00	0,00	0,00	0,00
АсАс 99.1 F2	170-120	85	40-48	33,6	0,46	1,77	89,97	0,24	4,15	2,91	0,00
АсАс 99.1 F3	120-100	85	50-55	6,0	0,05	0,00	67,82	0,00	19,87	10,03	0,00
АсАс 99.1 F4	100-95	85	60-66	27,3	0,02	0,04	15,93	0,00	66,13	13,69	0,00
АсАс 99.1 F5	95-80	85	65-66	47,0	0,00	0,00	1,37	3,52	84,84	9,78	0,00
АсАс 99.1 F6	80-60	85	56-60	50,0	0,00	0,00	0,00	2,84	90,85	6,0	0,00
АсАс 99.1 F7	60-50	85	55-53	28,0	0,00	0,00	0,00	0,00	93,9	3,89	0,00
АсАс 99.1 куб	-	-	-	35,7	0,00	0,00	0,00	0,00	75,4	2,56	2,43
Потери, г				6,8							

Таким образом по результатам фракционирования на лабораторной колонне можно сделать выводы:

– удастся разделить реакционную смесь с содержанием ОМ 2 отн. % по ГХ, и получить фракцию АцАц без ОМ и с содержанием УК менее 5 отн. % по ГХ (АсАс 99.1 F7), однако эта фракция составляет ~11 % мас. от АцАц, пошедшего на очистку;

– фракции АсАс 99.1F5, АсАс 99.1F6, АсАс 99.1F7, были подвергнуты нейтрализации гидрокарбонатом калия, и за 5 итераций содержание УК в системе составляло менее 0,1 %. отн.

Для увеличения скорости разделения вместо колонны для очистки выбрали дефлегматор длиной 50 см. Результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Состав фракций при вакуумной перегонке АсАс на дефлегматоре 50 см, после концентрирования на ротационном испарителе от цветности

Шифр образца	Условия			m, г	Ац, %	Бутанон-2, %	ИПАц, %	ОМ, %	АцАц, %	УК, %
	Р, мбар	Тр.м., °С	Тп., °С							
АсАс 102.1	-	-	-	253,60	11,89	2,04	13,41	0,19	70,03	1,48
АсАс 102.1 F1	520-175	85	30	28,90	72,53	9,18	15,8	0,00	0,19	0,00
АсАс 102.1 F2	160-120	85	40-45	21,02	5,09	8,06	82,42	0,00	0,00	0,07
АсАс 102.1 F3	120-90	85	40-49	8,60	0,36	1,09	73,79	0,00	22,80	0,95
АсАс 102.1 F4	90-80	85	55-60	24,0	0,12	0,02	20,55	0,26	75,69	2,63
АсАс 102.1 F5	75-70	85	58	38,0	0,01	0,01	2,33	0,31	94,32	2,6
АсАс 102.1 F6	65-60	85	56-60	56,10	0,02	0,01	0,13	0,30	97,55	1,8
АсАс куб	-	-	-	75,8	0	0	0	0,09	77,92	1,5
Потери				1,18						

В результате очистки АцАц с использованием дефлегматора не удаётся получить фракцию без ОМ.

Таким образом, для получения АцАц марки ч.д.а. необходимы жесткие требования по чистоте исходного ИПАц. Поэтому в результате проведенной НИР по очистке, идентификации примесей была сформирована спецификация на ИПАц (таблица 11).

Таблица 11 – Спецификация на ИПАц для получения ацетилацетона ч.д.а.

Показатель	Результат	Метод
Внешний вид	Прозрачная бесцветная или слегка желтоватая жидкость	Визуально
Массовая доля основного вещества, %, не менее	80	Газовая хроматография
Массовая доля ацетона, %, не более	20	Газовая хроматография
Массовая доля окись мезитила, %, не более	0,2	Газовая хроматография
Массовая доля уксусной кислоты, %, не более	0,03	Газовая хроматография
Массовая доля уксусного ангидрида, %, не более	0,03	Газовая хроматография
Массовая доля основных примесей, %, не более	0,8	Газовая хроматография

Ацетилацетон марки ч.д.а. должен выдерживать испытания по чувствительности к железу, поэтому проведены эксперименты по влиянию стали марки 12Х18Н10Т на ацетилацетон, в качестве показателя выбран цвет раствора.

Таким образом при использовании в реакции изомеризации раствора ИПАЦа с содержанием 80 и более % мас. ИПАЦ и 20 и менее % мас. ацетона, после всех стадий очисток конечного продукта – получаем ацетилацетон соответствующий требованиям ТЗ. (таблица 12).

Таблица 12– Физико-химические характеристики ацетилацетона

№ п/п	Наименование	Значение согласно ТЗ	Значение образца 01- АсАс	Соответствие ТЗ
1	Внешний вид	бесцветная жидкость	бесцветная жидкость	Соответствует
2	Массовая доля ацетилацетона (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ), %, не менее	99,5	99,86*	Соответствует
3	Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,005	0,00113	Соответствует
4	Чувствительность к железу	1:1000000	Соответствует	Соответствует

Продолжение таблицы 12

5	Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), %, не более	0,1	<0,058	Соответствует
6	Массовая доля воды, %, не более	0,05	0,0255	Соответствует
7	Содержание ацетона, %, не более	0,2	-*	Соответствует

\*-по результатам ГХ-анализа

#### 1.1.4 Влияние стали на свойства ацетилацетона

Для определения влияния стали на АцАц в одnogорлую колбу, оборудованную обратным холодильником, поместили 50 г (АцАц) марки ч.д.а и 10 г насадки стали марки 12Х18Н10Т. Смесь выдерживали при кипении в течение 6 ч. Далее смесь охлаждали, насадку отфильтровывали, сушили и взвешивали на аналитических весах. Кроме того, в качестве опыта сравнения кипятили 50 г ацетона в течении 6 ч без добавления насадки (АцАц-135). Также поставлен опыт с такими же нагрузками при комнатной температуре (АцАц-25- Fe).

В результате кипячения АцАц растворы окрашивались в желтый цвет, однако раствор в присутствии насадки обладает более темным оттенком при сопоставлении с опытом сравнения (АцАц-135) и окрашивание произошло через 15 мин кипячения (рисунок 10). Окрашивание раствора без насадки наблюдалось через 2 ч и связано с полимеризацией образца на свету [7], процесс которого ускоряется при температуре, что подтверждается литературными данными. Раствор АцАц (АцАц-25- Fe) в течение 2 дней не изменил цвета, однако при взвешивании насадки наблюдается небольшое снижение массы.

Таблица 13 – Сравнение результатов экспериментов по чувствительности ацетилацетона к железу

Наименование	АцАц-135	АцАц-25- Fe	АцАц-135-Fe
$m$ насадки до загрузки, г	-	10,0322	10,0602
$m$ насадки после эксперимента, г	-	10,0310	10,0461
Изменение массы образца, г	-	0,0012	0,0141
Изменение массы образца, %	-	0,012	0,14
Время выдержки, час	6	48	6
Температура, °C	140	23	140



Рисунок 8 – Образец АцАц-135 по прошествии 6 часов



Рисунок 9 – Образец АцАц-25-Fe по прошествии 48 часов

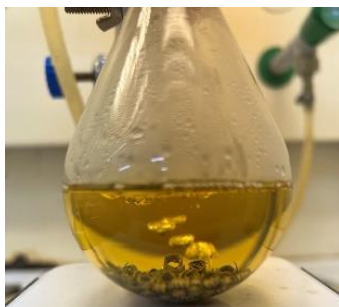


Рисунок 10 – Образец АцАц-135-Fe по прошествии 15 минут



Рисунок 11 – Образец АцАц-135-Fe по прошествии 6 часов

В результате кипячения с насадкой происходит потеря массы железа ~14 мг или 0,014% (таблица 13), что говорит об образовании комплекса АцАц с железом, поэтому в процессе получения АцАц не должно быть контакта АцАц со стальным оборудованием.



## 1.2 Масштабирование процесса получения ацетилацетоната никеля

Ацетилацетонат никеля получается в результате взаимодействия АцАц в щелочной среде с кристаллогидратом нитрата никеля (II), затем получением безводной соли в результате азеотропной отгонки кристаллизационной воды с толуолом. Основной проблемой в получении  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  является получение растворимой в толуоле соли. Таким образом соль проходит проверку на неорганические примеси. В качестве неорганических примесей в  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  выступают непрореагировавший нитрат никеля, щелочь и образующийся гидроксид никеля по реакции щелочи с нитратом никеля. Очистку от водорастворимых солей проводим промывкой соли большим количеством воды. Однако гидроксид никеля не растворим в воде. Авторы [8] для снижения доли образования гидроксида никеля в качестве основания используют ацетат натрия. При проверке данной методики выяснили, что выход соли по ней составляет не более 15 %. Поэтому нами предложено два подхода по очистке ацетилацетоната никеля от этой примеси.

Первый подход заключается в декантации раствора соли в толуоле после азеотропной перегонки. Фильтровать осадок из-за мелкодисперсной структуры не представляется возможным даже на фильтре типа «фиолетовая лента».

Второй подход основан на растворимости гидроксида никеля в уксусной кислоте. Поэтому после стадии получения кристаллогидрата ацетилацетоната никеля, соль промывают раствором с содержанием УК 5 % мас. для получения ацетата никеля, который хорошо растворяется в воде. В качестве недостатка этого подхода необходимо отметить снижение выхода целевого продукта вследствие его частичного гидролиза. Однако промывка соли водным раствором УК позволяет достичь требований ТЗ по содержанию свинца (не выше 50 ppm) в случае превышения указанного показателя.

Методика получения соли 1. Синтез ацетилацетоната никеля проводят в трехгорлой колбе, оборудованной обратным холодильником, термометром, верхнеприводной мешалкой. Загружают 207 г воды и 154,0 г  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , перемешивают до растворения соли. Далее загружают 106,0 г ацетилацетона, и при энергичном перемешивании прикапывают раствор  $\text{NaOH}$  (41,73 г в 207 г воды). После окончания дозирования раствора щелочи, смесь нагревают до кипения ~ плюс 56 °C и выдерживают при этой температуре 30 мин. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, полученный осадок отфильтровывают и промывают 100 мл дистиллированной воды при перемешивании. Получают 171,8 г влажного голубого осадка, который сушат в вакуумном сушильном шкафу при 105 мбар и плюс 70 °C (8ч). Получают 85,5 г осадка салатного цвета

В полученную соль добавляют 402 г толуола, смесь кипятят с насадкой Дина-Старка до окончания выделения воды. Затем добавляют еще 50 мл толуола и кипятят еще 1 ч. Выделилось 5,9 г воды. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, толуольный раствор декантируют и концентрируют «досуха» на ротационном испарителе при температуре бани не выше плюс 85 °С, и остаточном давлении от 50 до 100 мбар. Образующийся осадок массой 69,9 г досушивают в вакуумном сушильном шкафу при 105 мбар и плюс 70 °С (8ч). При этом получают 61,3 г безводной соли.

Методика получения соли 2. Методика получения соли 2. Синтез ацетилацетоната никеля получают в трехгорлой колбе, оборудованной обратным холодильником, термометром, верхнеприводной мешалкой. Загружают 413 г воды и 308,1 г  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , перемешивают до растворения соли. Далее загружают 212,1 г ацетилацетона, и при энергичном перемешивании прикапывают раствор NaOH (82,74 г в 413,7 г воды). После окончания дозирования раствора щелочи, смесь нагревают до кипения ~ плюс 56 °С и выдерживают при этой температуре 30 мин. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, полученный осадок отфильтровывают и промывают 100 мл дистиллированной воды при перемешивании. Получают 384,0 г влажного голубого осадка, в который добавляют при перемешивании раствор с содержанием УК 8,8 % мас., смесь перемешивают в течение 2 ч, осадок отфильтровывают и промывают 500 мл воды при перемешивании. Получают осадок массой 149,1 г, который сушат в вакуумном сушильном шкафу при 105 мбар и плюс 70 °С (8ч). Получают 71,8 г осадка салатого цвета

В полученную соль добавляют 388 г толуола, смесь кипятят с насадкой Дина-Старка до окончания выделения воды. Затем добавляют еще 50 мл толуола и кипятят еще 1 ч. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, толуольный раствор декантируют и концентрируют «досуха» на ротационном испарителе при температуре бани не выше плюс 85 °С, и остаточном давлении от 50 до 100 мбар. Образующийся осадок массой 69,9 г досушивают в вакуумном сушильном шкафу при 105 мбар и плюс 70 °С (8ч). При этом получают 57 г безводной соли.

Количество образующегося гидроксида никеля зависит от скорости и интенсивности перемешивания. При увеличении загрузки соли верхнеприводная мешалка не диспергирует осадок в полном объеме, поэтому выход целевого продукта при масштабировании снижается. Эта проблема решается при выборе соответствующего оборудования для синтеза.

В таблице 14 приведено сравнение физико-химических характеристик образцов ацетилацетоната никеля  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , полученных по обоим методикам.

Таблица 14 – Физико-химические характеристики

Наименование показателя	Допустимые значения	Методика 1	Методика 2
Внешний вид	Зеленые кристаллы	Зеленые кристаллы	Зеленые кристаллы
Содержание основного вещества, %	Не менее 98,0	98,2	98,4
Массовая доля никеля, %	22,3	22,52	22,75
Массовая доля свинца, %	0,005	0,005	0,003
Массовая доля летучих соединений *, %	Не более 2,0	1,8	1,6
Растворимость в органических растворителях (толуол)	отсутствие помутнения и осадка	Помутнение раствора	Отсутствие помутнения и осадка

Таким образом, использование раствора с содержанием УК 8,8% мас. для промывки ацетилацетоната никеля после синтеза приводит к уменьшению количества свинца и удалению неорганических примесей, и как следствие к полной растворимости образца в толуоле.

По итогам проведенных исследований был скорректирован Временный технологический регламент на получение ацетилацетона и ацетилацетоната никеля ВТР-24634287-005-202401.08.2024 (Приложение Д).

## 2 Разработка методов испытаний и измерений

В разделе представлена информация по выбору методов испытаний и измерений опытной партии ацетилацетона и ацетилацетоната никеля.

### 2.1 Выбор методов испытаний и измерений опытной партии ацетилацетона

Показатели качества ацетилацетона, определяемые согласно Техническому заданию, представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Значения параметров материала при приемке и поставке, согласно ТЗ

№ п/п	Наименование	Значение
1	Внешний вид	бесцветная жидкость
2	Массовая доля ацетилацетона ( $C_5H_8O_2$ ), %, не менее	99,5
3	Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,005
4	Чувствительность к железу	1:1000000
5	Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту ( $CH_3COOH$ ), %, не более	0,1
6	Массовая доля воды, %, не более	0,05
7	Содержание ацетона, %, не более	0,2

Требования к получаемому ацетилацетону соответствуют требованиям к ацетилацетону марки ч.д.а. по ГОСТ 10259. Дополнительно оценивали внешний вид продукта и содержание в нем ацетона. Определение всех параметров объекта испытаний выполнено по методикам согласно ГОСТ, перечень использованных методик приведён в таблице 16.

Таблица 16 – Методики определения параметров ацетилацетона

Наименование показателя	Ед. изм.	Номинальное значение	Методика
Внешний вид	—	Бесцветная жидкость	ГОСТ 27025 п.1
Массовая доля ацетилацетона	%	не менее 99,5	ГОСТ 10259 п.4.2.2а
Массовая доля нелетучего остатка	%	не более 0,005	ГОСТ 27026
Чувствительность к железу	—	1:1000000	ГОСТ 10259 п. 4.7
Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту	%	не более 0,1	ГОСТ 10259 п. 4.8
Массовая доля воды	%	не более 0,05	ГОСТ Р 56340
Содержание ацетона	%	не более 0,2	ГОСТ 10259 п.4.2

Вышеуказанные методики применены без изменений, за исключением методики определения массовых долей органических примесей методом газовой хроматографии, используемой для определения массовой доли ацетона (п. 7 ТЗ) и массовой доли ацетилацетона (п. 2 ТЗ). В условия определения органических примесей внесены корректировки по причине замены насадочной колонки, используемой в ГОСТ, на капиллярную колонку GsBP-FFAP (General Separation Technologies). Замена насадочной колонки на капиллярную позволила отказаться от процедуры набивки колонок в пользу использования коммерчески доступных аналогов, а также повысить разрешающую способность хроматографической системы.

В методику определения массовых долей органических примесей внесены следующие изменения:

- колонка капиллярная GsBP FFAP (50 м × 0,32 мм, 0,5 мкм, General Separation Technologies),
- детектор: пламенно ионизационный,
- газ носитель: азот,
- режим газа носителя: постоянный поток 1,5 мл/мин, деление потока 1:60,
- температура испарителя: плюс 220 °С,
- температура детектора: плюс 220 °С,
- температурный режим колонки: изотерма плюс 50 °С – 5 мин, нагрев плюс 20 °С/мин от плюс 50 °С до плюс 210 °С, изотерма плюс 210 °С – 10 мин,
- время анализа: 23,0 мин.

## 2.2 Выбор методов испытаний и измерений опытной партии ацетилацетоната никеля

Показатели качества ацетилацетоната никеля, определяемые согласно Техническому заданию, представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Значения параметров материала при приемке и поставке, согласно ТЗ

№ п/п	Наименование	Значение
1	Внешний вид	зелёные кристаллы
2	Массовая доля ацетилацетоната никеля (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni, %, не менее	99,0
3	Массовая доля сульфатов, %, не более	0,01
4	Массовая доля хлоридов, %, не более	0,005
5	Массовая доля неорганических солей никеля, %, не более	0,1

Характеристики ацетилацетоната никеля, подлежащие испытаниям согласно ТЗ и письму от Потребителя от 18.05.2024, приведены в таблице 18.

Для испытаний опытных партий были разработаны программа и методика предварительных испытаний. Программа и методики включают в себя разработанный стандарт организации СТО ТГУ МИ.206-2024 «Ацетилацетонат никеля. Методика измерений массовой доли свинца методом атомно-эмиссионной спектроскопии», ГОСТ 27025-86 «Реактивы. Общие указания по проведению испытаний», ГОСТ 10398-2016 «Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества», руководство по эксплуатации влагомера весового МХ- 50.

Таблица 18 – Параметры в ацетилацетонате никеля, подлежащие испытаниям

Наименование показателя	Пункт требований ТЗ	Ед. изм.	Номинальное значение	Методика
Внешний вид	Раздел 4	—	Темно-зеленые кристаллы	ГОСТ 27025-86 п.1
Содержание основного вещества	Раздел 4	%	не менее 98,0	Расчетный метод
Массовая доля никеля	Раздел 4	%	не менее 22,3	ГОСТ 10398-2016
Растворимость в органических растворителях (толуол)	Раздел 4	—	Отсутствие помутнения и осадка	ГОСТ 27025-86 п.3
Массовая доля летучих соединений	Раздел 4	%	не более 2,0	Руководство по эксплуатации влагомера весового МХ-50 (зарегистрированный в Государственном реестре средств измерений под номером 40496-09)
Массовая доля свинца	Раздел 4	%	не более 0,005	СТО ТГУ МИ.206-2024

### 2.2.1 Внешний вид

Внешний вид следует характеризовать структурой и цветом реактива.

Структуру твердых реактивов следует характеризовать понятиями:

– реактив называют кристаллическим, если кристаллы видимы невооруженным глазом или через лупу при 6-кратном увеличении,

– реактив называют мелкокристаллическим, если кристаллы видимы только с помощью микроскопа при 200-кратном увеличении,

– реактив называют аморфным, если с помощью микроскопа при 200-кратном увеличении кристаллы не обнаруживаются.

Цвет реактивов следует характеризовать названиями: белый, черный, серый, фиолетовый, синий, зеленый, желтый, оранжевый, красный, коричневый. Цвет твердых реактивов следует определять на матово-белом фоне или фильтровальной бумаге при рассеянном дневном свете.

### 2.2.2 Содержание основного вещества

Содержание основного вещества определяют методом баланса масс (расчётный метод). При определении учитывается массовая доля летучих соединений, так как другие показатели не вносят существенного вклада.

Содержание основного вещества рассчитывают по формуле :

$$\omega_{Ni(C_5H_8O_2)_2} = 100 - \omega_{летуч}, \quad (4)$$

где  $\omega_{Ni(C_5H_8O_2)_2}$  – содержание основного вещества определяемого ацетилацетоната никеля, %;

$\omega_{летуч}$  – массовая доля летучих соединений, %.

### 2.2.3 Массовая доля никеля

Для определения металлов широко распространены следующие методы анализа.

1. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Метод основан на измерении поглощения при длине волны 232,0 нм резонансного излучения атомами никеля, образующимися в результате пламенной атомизации при распылении раствора пробы в пламени ацетилен-воздух (Стандарт ASTM E1184, ISO 8288).

2. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES). Метод основан на измерении эмиссионного спектра атомов никеля в плазме (ASTM D1976).

3. Спектрофотометрия. Спектрофотометрический метод основан на измерении оптической плотности (440 нм) раствора комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя — надсернокислого аммония, либо после предварительного выделения комплекса никеля экстракцией хлороформом. Применяется для анализа низких концентраций никеля (ГОСТ 13047.5-2002).

4. Атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и спектрофотометрия имеют преимущества, такие как высокая точность и чувствительность, но данные методы не подходят для анализа высоких концентраций никеля (диапазон определения от 1 до 200 мг/дм<sup>3</sup>).

Однако для определения содержания никеля выше 10 % в веществах наиболее подходящими являются методы, которые обеспечивают высокую точность и воспроизводимость результатов при работе с высокими концентрациями. Измерение массовой доли никеля в комплексе Ni(acac)<sub>2</sub> может быть выполнено с использованием метода комплексонометрического титрования (ГОСТ 10398-2016). Способ определения основан на титровании раствором трилона Б в присутствии мурексида в качестве индикатора. Это решение позволяет точно определить содержание никеля в образце. Соединения никеля (II, III) реагируют с трилоном Б в молярном соотношении 1:1.

Перед анализом образец высушивался, т.к. вещество гигроскопично и при хранении в неплотно закрытой таре быстро обводняется.

#### 2.2.4 Растворимость в органических растворителях (толуол)

Согласно ГОСТ 27025-86 п.3, растворимость реактивов следует характеризовать понятиями, приведенными в таблице 19.

Таблица 19 – Понятие растворимость веществ в растворителях

Понятие	Масса растворителя на 1 г реактива, г
Очень легкорастворимый	До 1
Легкорастворимый	1÷10
Растворимый	10÷30
Малорастворимый	30÷100
Плохо растворимый	100÷1000
Очень плохо растворимый	1000÷10000
Почти нерастворимый	Более 10000

Растворимость следует определять при комнатной температуре. Понятие «смешиваемый жидкий реактив» означает, что жидкий реактив смешивается с применяемым растворителем гомогенно в любом соотношении.



### 2.2.5 Массовая доля летучих соединений

Методика заключается в нагревании пробы ацетилацетоната никеля при определенной температуре в течение заданного промежутка времени или до достижения постоянного веса и определении массовой доли летучих и нелетучих веществ по разности результатов взвешивания до и после нагревания.

### 2.2.6 Массовая доля свинца

Измерение массовой доли свинца в пробе ацетилацетоната никеля выполняют методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Методика измерений основана на растворении пробы в концентрированной азотной кислоте, разбавлении водой, добавлении в полученный раствор внутреннего стандарта и дальнейшем введении раствора в виде аэрозоля в спектрометр, и измерении интенсивности излучения (эмиссии) возбужденных атомов и ионов определяемого элемента в высокотемпературной зоне плазмы, в которую аэрозоль транспортируется потоком газа-носителя.

Интенсивность спектральной линии свинца зависит от его массовой концентрации в растворе анализируемой пробы. Зависимость аналитического сигнала от массовой концентрации свинца в растворе устанавливают с помощью градуировочных растворов, получая градуировочную характеристику. Массовую концентрацию свинца в растворе анализируемой пробы ацетилацетоната никеля определяют по градуировочной характеристике с учетом добавки известного количества внутреннего стандарта.

## **2.3. Оборудование и материалы для выполнения испытаний и измерений опытной партии ацетилацетоната никеля**

При выполнении испытаний по СТО ТГУ МИ.206-2024 применяют следующие средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы:

- спектрометр атомно-эмиссионный, зарегистрированный в Государственном реестре средств измерений, спектральный диапазон от 178 до 780 нм, относительное СКО выходного сигнала не более 3 %,
- весы неавтоматического действия, зарегистрированные в Государственном реестре средств измерений, специального (I) или высокого (II) класса точности с ценой деления (дискретностью отсчета) 0,1 мг по ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228,
- колбы мерные номинальной вместимостью 50, 100, 1000 см<sup>3</sup> второго класса точности по ГОСТ 1770.4,

– пипетка с одной отметкой номинальной вместимостью 5 см<sup>3</sup> второго класса точности по ГОСТ 29169,

– пипетки градуированные номинальной вместимостью 1, 2, 5, 10 см<sup>3</sup> второго класса точности по ГОСТ 29227,

– цилиндры мерные номинальной вместимостью 50 и 250 см<sup>3</sup> второго класса точности по ГОСТ 1770,

– пробирки центрифужные полипропиленовые, с винтовой крышкой, номинальной вместимостью 50 см<sup>3</sup>,

– полипропиленовая тара для хранения реактивов номинальной вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup>,

– стакан, с носиком, термостойкий, номинальной вместимостью 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336,

– часовое стекло любого типа,

– холодильник бытовой любого типа,

– плита электрическая любого типа,

– генератор азота любого типа,

– государственный стандартный образец состава раствора ионов свинца с интервалом допускаемых аттестованных значений массовой концентрации (от 0,95 до 1,05) г/дм<sup>3</sup> и границами относительной погрешности аттестованного значения стандартного образца  $\pm 1,0 \%$  (например, ГСО 7877-2000),

– государственный стандартный образец состава раствора ионов скандия с интервалом допускаемых аттестованных значений массовой концентрации от 0,95 до 1,05) г/дм<sup>3</sup> и допускаемым относительным значением расширенной неопределенности аттестованного значения стандартного образца при  $k = 2$  не более 1,0 % (например, ГСО 11590-2020),

– вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501, степень чистоты 2,

– скандий металлический с содержанием основного вещества 99,9 %,

– кислота азотная, осч, по ГОСТ 11125,

– аргон газообразный, высший сорт, по ГОСТ 10157.

При выполнении испытаний по ГОСТ 10398-2016 применяют следующие средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы:

– весы лабораторные специального (I) класса точности с действительной ценой деления 0,1 мг по ГОСТ Р 53228-2008,

– бюретка номинальной вместимостью 50 см<sup>3</sup> с ценой деления 0,5 см<sup>3</sup> второго класса точности по ГОСТ 29251-91,

– колбы мерные номинальной вместимостью 100, 250, 500, 1000 см<sup>3</sup> второго класса точности по ГОСТ 1770-74,

– пипетки градуированные номинальной вместимостью 10 см<sup>3</sup> второго класса точности по ГОСТ 29227-91,

– цилиндры мерные номинальной вместимостью 100 см<sup>3</sup> второго класса точности по ГОСТ 1770-74,

– колба коническая номинальной вместимостью 250 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82,

– стаканчик для взвешивания любого типа по ГОСТ 25336-82,

– вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018,

– мурексид, ч.д.а. ТУ 6-09-13-945-94,

– соль динатриевая этилендиамина-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная по ГОСТ 10652-73,

– аммоний хлористый, х.ч. по ГОСТ 3773-72,

– аммиак, х.ч. по ГОСТ 24147-80,

– кадмий сернокислый, ч.д.а. по ГОСТ 4456-75,

– сульфарсазен, ч.д.а. ТУ 6-09-4681-83,

– натрий тетраборнокислый 10-водный, х.ч. по ГОСТ 4199-76,

– цинк сернокислый 7-водный, ч.д.а. ГОСТ 4174-77,

– аммоний хлористый, х.ч. по ГОСТ 3773-72,

– кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204-77.

При выполнении испытаний растворимости в толуоле по ГОСТ 27025-86 п.3 применяют следующие средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы:

– весы лабораторные специального (I) класса точности с действительной ценой деления 0,1 мг по ГОСТ Р 53228-2008;

– цилиндры мерные номинальной вместимостью 100 см<sup>3</sup> второго класса точности по ГОСТ 1770-74;

– воронка фильтрующая ВФ-1-40 пор 40 по ГОСТ 25336-82;

– толуол, х.ч. по ТУ 2631-078-44493179-02;

– стаканчик для взвешивания любого типа по ГОСТ 25336-82.

При выполнении испытаний массовой доли летучих соединений по Руководству по эксплуатации влагомера весового МХ-50 применяют следующие средства измерения, вспомогательное оборудование:

- влагомер весовой с диапазоном измерений влажности от 0 % до 100 %, пределом допускаемой погрешности измерений влажности  $\pm 0,3$  %;
- шпатель или ложка любого типа по ГОСТ 9147-80.

### **3 Разработка программы и методик предварительных испытаний опытной партии материала**

На основании регламентируемых показателей качества ацетилацетона ацетилацетоната никеля, а также предложенным в разделе 2 настоящего отчета методам испытаний и измерений опытной партии ацетилацетона и ацетилацетоната никеля были разработаны (Приложение Е):

- Программа и методики предварительных испытаний опытной партии ацетилацетона ТУБК.300008-003ПМ от 24.07.2024;

- Программа и методики предварительных испытаний опытной партии ацетилацетоната никеля ТУБК.300008-004ПМ от 01.08.2024.

#### 4 Проведение метрологической экспертизы

По всем количественным методикам (таблица 20) определения параметров АцАц проведена процедура верификации, в рамках которой показана возможность получения достоверных результатов по данным методикам в лаборатории, осуществляющей анализ продукта (ЛФХМА ХФ ТГУ) и результатам которой составлены акты верификации, приложенные отдельными документами к настоящему отчету (Приложение Ж).

Таблица 20 – Методики определения параметров ацетилацетона

Наименование показателя	Пункт требований ТЗ	Ед. изм.	Номинальное значение	Методика	Номер акта верификации
Внешний вид	Раздел 4	—	Бесцветная жидкость	ГОСТ 27025 п.1	-
Массовая доля ацетилацетона	Раздел 4	%	не менее 99,5	ГОСТ 10259 п.4.2.2а	-
Массовая доля нелетучего остатка	Раздел 4	%	не более 0,005	ГОСТ 27026	-
Чувствительность к железу	Раздел 4	—	1:1000000	ГОСТ 10259-78 п. 4.7	АВ-ЛФХМА-02-2024
Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту	Раздел 4	%	не более 0,1	ГОСТ 10259-78 п. 4.8	АВ-ЛФХМА-03-2024
Массовая доля воды	Раздел 4	%	не более 0,05	ГОСТ Р 56340-2015	АВ-ЛФХМА-05-2024
Содержание ацетона*	Раздел 4	%	не более 0,2	ГОСТ 10259 п.4.2	Верификация на 1 этапе проекта

\* — по результатам ГХ

По всем количественным методикам (таблица 21) определения параметров ацетилацетоната никеля проведена процедура верификации, в рамках которой показана возможность получения достоверных результатов по данным методикам в лаборатории, осуществляющей анализ продукта (ЛФХМА ХФ ТГУ) и результатам которой составлены акты верификации, приложенные отдельными документами к настоящему отчету (Приложение Ж).

Таблица 21 – Параметры в ацетилацетонате никеля, подлежащие испытаниям

Наименование показателя	Пункт требований ТЗ	Ед. изм.	Номинальное значение	Методика	Акт верификации
Внешний вид	Раздел 4	—	Темно-зеленые кристаллы	ГОСТ 27025-86 п.1	-
Содержание основного вещества	Раздел 4	%	не менее 98,0	Расчетный метод	-
Массовая доля никеля	Раздел 4	%	не менее 22,3	ГОСТ 10398-2016	АВ-ЛФХМА-01-2024
Растворимость в органических растворителях (толуол)	Раздел 4	—	Отсутствие помутнения и осадка	ГОСТ 27025-86 п.3	-
Массовая доля летучих соединений	Раздел 4	%	не более 2,0	Руководство по эксплуатации влагомера весового МХ-50 (зарегистрированный в Государственном реестре средств измерений под номером 40496-09)	АВ-ЛФХМА-06-2024
				ГОСТ 27025-86	АВ-ЛФХМА-04-2024
Массовая доля свинца	Раздел 4	%	не более 0,005	СТО ТГУ МИ.206-2024	Метрологическая экспертиза №88-16350-047-РА.RU.314243-2024 от 14.10.2024 г.

**4.1 Отчет о проведении метрологической экспертизы по государственному контракту от 09.10.2023 г. № 23411.4732190019.13.018 на выполнение научно-исследовательской работы «Разработка технологии получения и постановка на производство ацетилацетона», шифр «Ацетилацетон», этап 2**

1. Основанием для проведения метрологической экспертизы является Техническое задание на НИР, шифр «Ацетилацетон» (Приложение 1 к государственному контракту от 09.10.2023 г. № 23411.4732190019.13.018).

2. Метрологическая экспертиза проведена с целью решения вопросов о возможности контроля заложенных в документации норм точности, возможности их реализации,

достаточности, достоверности, целесообразности и эффективности контроля параметров материалов в процессе разработки, изготовления, испытаний.

3. В результате проведения мероприятий получены следующие результаты (таблица 22, таблица 23).

Таблица 22 – Результаты метрологической экспертизы методик (методов) измерений

№	Документация, подвергаемая экспертизе	Документ, предоставленный по итогам проведения экспертизы	Наименование организации, предоставившей заключение, основание выполнения работ	Вывод о соответствии объекта установленным требованиям
1	2	3	4	5
1	СТО ТГУ МИ.206–2024 «Ацетилацетонат никеля. Методика измерений массовой доли свинца методом атомно-эмиссионной спектрометрии».	Заключение о соответствии методики измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям №88-16350-047-RA.RU.314243-2024 от 14.10.2024 г.	ИВТЭ УРО РАН (договор № 07-2024/17-1 от 23.07.2024 ИХТЦ- ИВТЭ УРО РАН; договор 865-23 от 17.11.23 г. (ИХТЦ-ТГУ)	Документ соответствует требованиям, приведенным в федеральном законе от 26.06.2008 №102-ФЗ, ГОСТ Р 8.563-2009 и обладает показателями точности, приведенными в прописи методики.
2	Методики измерений по ГОСТ 10398-2016	Акт верификации методики АВ-ЛФХМА-01-2024	договор 865-23 от 17.11.23 г. (ИХТЦ-ТГУ)	ГОСТ 10398-2016 допущен к применению в ЛФХМА ТГУ, организация обладает всеми ресурсами для проведения измерений по данному ГОСТ



Продолжение таблицы 22

1	2	3	4	5
3	Методики измерений по ГОСТ 10259-78 п. 4.7	Акт верификации методики АВ-ЛФХМА-02-2024	договор 865-23 от 17.11.23 г. (ИХТЦ-ТГУ)	ГОСТ 10259-78 п. 4.7 допущен к применению в ЛФХМА ТГУ, организация обладает всеми ресурсами для проведения измерений по данному ГОСТ
4	Методики измерений по ГОСТ 10259-78 п. 4.8	Акт верификации методики АВ-ЛФХМА-03-2024	договор 865-23 от 17.11.23 г. (ИХТЦ-ТГУ)	ГОСТ 10259-78 п. 4.8 допущен к применению в ЛФХМА ТГУ, организация обладает всеми ресурсами для проведения измерений по данному ГОСТ
5	Методики измерений по ГОСТ 27025-86	Акт верификации методики АВ-ЛФХМА-04-2024	договор 865-23 от 17.11.23 г. (ИХТЦ-ТГУ)	ГОСТ 27025-86 допущен к применению в ЛФХМА ТГУ, организация обладает всеми ресурсами для проведения измерений по данному ГОСТ
6	Методики измерений по ГОСТ Р 56340-2015	Акт верификации методики АВ-ЛФХМА-05-2024	договор 865-23 от 17.11.23 г. (ИХТЦ-ТГУ)	ГОСТ Р 56340-2015 допущен к применению в ЛФХМА ТГУ, организация обладает всеми ресурсами для проведения измерений по данному ГОСТ

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4	5
7	Методики измерений по «Руководство по эксплуатации влагомера весового МХ-50» (зарегистрированный в Государственном реестре средств измерений под номером 40496-09)	Акт верификации методики АВ-ЛФХМА-06-2024	договор 865-23 от 17.11.23 г. (ИХТЦ-ТГУ)	Руководство по эксплуатации влагомера весового МХ-50 (зарегистрированный в Государственном реестре средств измерений под номером 40496-09) допущено к применению в ЛФХМА ТГУ, организация обладает всеми ресурсами для проведения измерений

Таблица 23 – Результаты метрологической экспертизы технической документации

№	Документация, подвергаемая экспертизе	Документ, предоставленный по итогам проведения экспертизы	Наименование организации, предоставившей заключение, основание выполнения работ	Вывод о соответствии объекта установленным требованиям
1	Временный технологический регламент на получение ацетилацетона и ацетилацетоната никеля ВТР-24634287-005-2024 от 01.08.2024	Заключение по результатам проведения метрологической экспертизы № 08/2024 от 17.10.2024	ООО «ИХТЦ», Экспертная группа утверждена приказом ООО «ИХТЦ» № 10/06 от 14.10.2024 г	Объект метрологической экспертизы соответствует требованиям метрологического обеспечения
2	Программа и методики предварительных испытаний опытной партии ацетилацетона ТУБК.300008-003ПМ от 24.07.2024	Заключение по результатам проведения метрологической экспертизы № 09/2024 от 17.10.2024	ООО «ИХТЦ», Экспертная группа утверждена приказом ООО «ИХТЦ» № 10/06 от 14.10.2024 г	Объект метрологической экспертизы соответствует требованиям метрологического обеспечения
3	Программа и методики предварительных испытаний опытной партии ацетилацетоната никеля ТУБК.300008-004ПМ от 01.08.2024	Заключение по результатам проведения метрологической экспертизы № 10/2024 от 17.10.2024	ООО «ИХТЦ», Экспертная группа утверждена приказом ООО «ИХТЦ» № 10/06 от 14.10.2024 г	Объект метрологической экспертизы соответствует требованиям метрологического обеспечения

Документация, предоставленная на метрологическую экспертизу, предоставлена в подлинниках после процедуры нормоконтроля.

Заключения о метрологической экспертизе представлены в Приложении Ж к отчету.

## **5 Изготовление опытной партии материала**

В соответствии с пунктом 2.5 календарного плана реализации проекта (Приложение № 2 к государственному контракту от 09.10.2023 №23411.4732190019.13.018) были изготовлены опытные партии ацетилацетоната и ацетилацетоната никеля. Опытная партия ацетилацетона 01-АсАс в количестве 2004 г была наработана в период с 01.08.2024 г. по 20.09.2024 г. Образец в количестве 1000 г передан на испытания потребителю, 500 г отобрано на получение ацетилацетоната никеля, 204 г оставлено для проверки срока хранения, 300 г передано в ЛФХМА ХФ ТГУ для проведения предварительных испытаний согласно ПИМ.

Опытная партия ацетилацетона никеля 01-Ni(асас)<sub>2</sub> в количестве 156 г была получена с использованием 01-АсАс в период с 23.09.2024 по 04.10.2024. Образец в количестве 100 г передан на испытания потребителю, 26 г оставлено для проверки срока хранения, 30 г передано в ЛФХМА ХФ ТГУ для проведения предварительных испытаний согласно ПИМ.

Акты наработки представлены в Приложении И.

## 6 Проведение предварительных испытаний опытной партии материала, справка о соответствии опытной партии материалов требования ТЗ

Образец опытной партии ацетилацетона 01-АсАс в количестве 300 г исследовался по физико-химическим показателям согласно ПИМ. Результаты предварительных испытаний опытной партии ацетилацетона 01-АсАс представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Физико-химические характеристики опытной партии ацетилацетона 01-АсАс

№ п/п	Наименование	Значение согласно ТЗ	Значение образца 01-АсАс
1	Внешний вид	бесцветная жидкость	бесцветная жидкость
2	Массовая доля ацетилацетона ( $C_5H_8O_2$ ), %, не менее	99,5	99,86
3	Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,005	0,00113
4	Чувствительность к железу	1:1000000	соответствует
5	Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту ( $CH_3COOH$ ), %, не более	0,1	0,058
6	Массовая доля воды, %, не более	0,05	0,0255
7	Содержание ацетона, %, не более	0,2	менее 0,01*

\* – по результатам ГХ-анализа

Выдан протокол испытаний ЛФХМА ХФ ТГУ № 865-23-5 от 07.10.2024, по которому объекты считаются выдержавшими испытания.

Образец опытной партии ацетилацетоната никеля 01-NiАсАс в количестве 30 г исследовался по физико-химическим показателям согласно ПИМ. Результаты предварительных испытаний опытной партии ацетилацетоната никеля 01-NiАсАс, представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Физико-химические характеристики опытной партии ацетилацетоната никеля (01-NiAcAc)

Наименование показателя	Допустимые значения	Значения образца (01-NiAcAc)
Внешний вид	Зеленые кристаллы	Зеленые кристаллы
Содержание основного вещества, %	Не менее 98,0	98,4
Массовая доля никеля, %	22,3	22,75
Массовая доля свинца, %	0,005	0,003
Массовая доля летучих соединений, %	Не более 2,0	1,6
Растворимость в органических растворителях (толуол)	отсутствие помутнения и осадка	отсутствие помутнения и осадка

Выдан протокол испытаний ЛФХМА ХФ ТГУ № 865-23-6 от 15.10.2024 г., а также акт испытаний № 405-24 от 14.10.2024 г. о соответствии образца по ИК-спектроскопии. Полученные результаты относятся к объектам, прошедшим испытаниям.

Опытные партии прошли предварительные испытания у Потребителей (Приложение И). Результаты полученных испытаний материала, отраженных в актах предварительных испытаний опытной партии:

– Акт №1 от 07.11.2024 г. (01-AcAc), основан на документах: протокол испытаний № 865-23-5 от 07.10.2024 г. (ТГУ), протокол испытаний №02 от 07.11.2024 г. (АО «КАСКАД»).

– Акт №2 от 12.11.2024 г. (01-NiAcAc), основан на документах: протокол испытаний № 865-23-6 от 15.10.2024 г. (ТГУ), протокол испытаний потребителя ООО «ТНХК» не предоставлен (внутренняя политика), но направлено заключение об успешном прохождении испытаний.

Наработанные материалы соответствуют требованиям технического задания (Приложение №1 к государственному контракту от 09.10.2023 г. № 23411.4732190019.13.018), что отражено в Справке соответствия ОП требованиям технического задания (Приложение И).

#### **4. Анализ технологической схемы получения ацетилацетона и ацетилацетоната никеля. Техническая документация литеры «О»**

Принципиальная технологическая схема производства ацетилацетона, мощностью 82 кг в год, приведена в составе технической документации, которой после проведения испытаний присвоена Литера «О» (Приложение К).

Производство организовано в одну линию. Производство состоит из двух стадий, проводимых последовательно на одном наборе оборудования:

1. получение изопропилацетата (ИПАЦ);
2. получение ацетилацетона (АцАц);
3. получение ацетилацетоната никеля.

##### Получение изопропилацетата (ИПАц)

Исходным сырьем для получения кетена является ацетон.

Ацетон завозится на склад исходного сырья в 200-литровых бочках и складывается на участке временного хранения в расчетном минимальном количестве. Ацетон должен соответствовать ГОСТ 2768-84 «Ацетон технический. Технические условия».

После проведения входного контроля сырья, бочка с ацетоном заземляется для исключения угрозы возникновения искрения при перекачивании вещества. В бочку надежно заправляется шланг трубопровода всаса насоса Н-1, материал шланга полиэтилен РЕ, РТФЕ, РФА. На линии трубопровода подачи ацетона в ПП-1 предусмотрены приборы PG-001 и FIR-002 для контроля давления в линии и расхода ацетона соответственно.

Для синтеза кетена из ацетона предварительно осуществляют нагрев проточного нагревателя ПП-1 до температуры плюс 300 °С и печи пиролиза П-1 до температуры плюс 720 °С. Для вытеснения кислорода воздуха из рабочего пространства проточного нагревателя ПП-1 и печи пиролиза П-1 осуществляют подачу газообразного азота в ПП-1, давление газообразного азота не более 1,0 бара по редуктору баллона.

Проточный нагреватель ПП-1 представляет собой цилиндрический аппарат, выполненный из нержавеющей стали, оснащенный электрическим обогревом (хомутовые нагреватели). По длине проточного нагревателя ПП-1 имеется две регулируемые зоны нагрева с регулятором температуры TIRC-001.

Печь пиролиза П-1 представляет собой цилиндрический аппарат, выполненный из жаропрочной высоколегированной стали, оснащенный индукционным обогревом. Для контроля параметров технологического процесса печь пиролиза П-1 оснащена следующими контрольно-измерительными приборами:

– регулятор температуры TIRC-002.

Ацетон из накопительной емкости ацетона при помощи мембранного насоса Н-1 подается с заданной производительностью в проточный нагреватель ПП-1. Ацетон, плавно нагреваясь в первой зоне проточного нагревателя ПП-1 до температуры от 100 °С до 150 °С, испаряется. Пары ацетона, проходя вторую зону реактора, нагреваются до плюс 300 °С.

Далее нагретые до плюс 300 °С пары ацетона поступают в печь пиролиза П-1, где при температуре плюс 720 °С происходит пиролитическое разложение ацетона до кетена.

В газовой фазе, кроме кетена, содержатся побочные продукты пиролиза. Для очистки кетена от побочных продуктов пиролиза и охлаждения газа предусмотрен сепаратор С-1001.

Сепаратор С-1001 представляет собой сборную модульную конструкцию, включающую в себя два кожухотрубных теплообменника и установленный между ними сепаратор для отделения сконденсированного ацетона. В качестве теплоносителя в первом теплообменнике используется минеральное масло Termolan H360, во втором теплообменнике раствор этиленгликоля в воде с чиллера Ч-1. Для контроля температуры кетена до и после сепаратора С-1001 предусмотрены термодатчики TIR-005 и TIR-006. Для контроля уровня раствора в сепараторе предусмотрены сигнализаторы верхнего и нижнего уровня LIRA<sup>H</sup>-006 и LIRA<sub>L</sub>-005.

Газовая фаза после печи пиролиза П-1 при температуре плюс 720 °С, поступает в сепаратор С-1, где в первом теплообменнике поз. ТО-01 охлаждается раствором этиленгликоля до температуры плюс 100 °С, при этом происходит частичная конденсация продуктов пиролиза. Далее газовая фаза поступает во второй теплообменник поз. ТО-2, где охлаждается раствором этиленгликоля в воде до температуры от плюс 50 °С до плюс 40 °С, при этом происходит конденсация паров ацетона. Раствор этиленгликоля подается чиллером поз Ч-1. Ацетон стекает в сепараторную часть, где происходит разделение газообразного кетена и жидкого ацетона.

Газообразный кетен проходит через газовую ловушку поз. Е-2. Аппарат поз. Е-2 представляет собой емкость с рубашкой объемом 0,05 м<sup>3</sup>. Далее газовый поток направляется в реактор синтеза изопропенилацетата поз. Р-1/1, Р-1/2 или Р-1/3. В реакторы поз. Р-1/1 Р-1/2/ Р-1/3 предварительно вручную загружают ацетон и серную кислоту.

Реакторы серии Р-1 имеют разную конструкцию и предназначены для отработки ведения процесса в разных условиях.



Реактор поз. Р-1/1 представляет собой стеклянный реактор объемом 100 л с мешалкой и рубашкой. Также реактор поз. Р-1/1 снабжен стеклянным теплообменником поз. ТО-3 для конденсации паров ацетона.

Реактор поз. Р-1/2 представляет собой стальной реактор объемом 300 л с мешалкой и рубашкой.

Реактор поз. Р-1/3 представляет собой аппарат колонного типа, близкий по конструкции к абсорберу. Аппарат работает при постоянном орошении насосом поз. Н-3.

В реакторе синтеза поз. Р-1/1, Р-1/2, Р-1/3 идет получение изпропенилацетата конденсацией ацетона с кетеном в присутствии катализатора - серной кислоты. После завершения синтеза изпропенилацетата реакционная масса из реактора Р-1/1 или Р-1/2 или Р-1/3 насосом поз. Н-2 передают в приемную емкость поз. Е-1.

Далее изпропенилацетат очищают в аппарате поз. РИ-1.

Аппарат поз. РИ-1 представляет роторно-пленочный испаритель, объем испарительной колбы 50 л. Аппарат поз. РИ-1 снабжен расширительным баком поз. Е-3 для стабилизации давления. Аппарат поз. Е-3 представляет собой емкость объемом 0,05 м<sup>3</sup>.

Изпропенилацетат из емкости поз. Е-1 насосом поз. Н-4 подают в аппарат поз. РИ-1, очищают от непрореагировавшего ацетона и кислотных примесей. Изпропенилацетат собирается при температуре от плюс 90 °С до плюс 96 °С, ацетон при температурах от плюс 60 °С до плюс 90 °С. Кислотные примеси остаются в кубе.

Перегонку осуществляют при вакууме, вакуум создается вакуумным насосом поз. ВН-2. Очищенный изпропенилацетат накапливают в емкости поз. Е-5.

#### Получение ацетилацетона (АцАц)

Очищенный изпропенилацетат из емкости поз. Е-5 подают насосом поз. Н-6 через проточный нагреватель поз. ПП-1 в печь изомеризации поз. П-2 для получения ацетилацетона.

Печь изомеризации поз. П-2 представляет собой реактор трубчатого типа. Процесс изомеризации идет протекает при температуре плюс 550 °С. Полученный ацетилацетон накапливают в реакторе поз. Р-1/1. После завершения синтеза грязный ацетилацетон из реактора Р-1/1 насосом поз. Н-2 передают в приемную емкость поз. Е-1.

Грязный ацетилацетон из емкости поз. Е-1 насосом поз. Н-4 подают в аппарат поз. РИ-1. На данной стадии происходит двухкратная очистка ацетилацетона от непрореагировавшего ацетона и изпропенилацетата. При первой перегонке ацетилацетон собирают при температуре от плюс 132 °С до плюс 138 °С. При второй перегонке

ацетилацетон собирается при температуре от плюс 135 °С до плюс 136 °С, при этом содержание уксусной кислоты составляет до 5 %.

Перегонку осуществляют при вакууме, вакуум создается вакуумным насосом поз. ВН-2. Ацетилацетон накапливают в емкости поз. Е-4.

Аппарат поз. Е-4 представляет собой емкость объемом 0,35 м<sup>3</sup> с мешалкой и рубашкой, снабженной уровнемером. Ацетилацетон дополнительно очищают в емкости поз. Е-4 от уксусной кислоты. методом нейтрализации 20 % раствором гидрокарбоната калия (2-х кратная операция). При этом образуется две фазы. Водная фаза, содержащая ацетат калия, идет на утилизацию, а органическая фаза подвергается повторной нейтрализации.

#### Получение ацетилацетоната никеля

Синтез ацетилацетоната никеля проводят в реакторе поз. Р-1/1. Через люк аппарата вручную загружают требуемое количество толуола, щелочь и нитрата никеля. Смесь выдерживают при перемешивании и комнатной температуре не менее 1 часа.

После проведения синтеза суспензию ацетилацетоната никеля самотеком сливают из аппарата поз. Р-1/1 в канистру или др. приемную тару. Далее суспензию из приемной тары вручную подают в аппарат поз. Н-1. Аппарат поз. Н-1 представляет собой нутч-фильтр с мешалкой объемом 0,2 м<sup>3</sup>.

Суспензию ацетилацетоната никеля фильтруют на нутч-фильтре поз. Н-1 и промывают водой. Фильтрацию проводят при вакууме, вакуум создается вакуумным насосом поз. ВН-1. Маточный раствор и промывные воды направляют в емкость поз. Е-8. Осадок с нутч-фильтра выгружают вручную и сушат от остаточной воды в аппарате поз. СШ-1 при давлении 10,5 кПа и температуре плюс 70 °С.

Аппарат поз. СШ-1 представляет собой вакуумный сушильный шкаф с полочками. Объем камеры 54 л. Вакуум создается вакуумным насосом поз. ВН-3.

Для очистки соли от остаточной воды проводят азеотропную перегонку с насадкой Дина-Старка. Ацетилацетонат никеля после сушки в сушильном шкафу поз. СШ-1 вручную загружают в реактор поз. Р-2.

Реактор поз. Р-2 представляет собой стеклянный реактор объемом 100 л с мешалкой и рубашкой. Также реактор поз. Р-2 снабжен стеклянным теплообменником. Через люк аппарата поз. Р-2 загружают требуемое количество толуола.

После азеотропной перегонки суспензию ацетилацетоната никеля подают насосом поз. Н-7 в аппарат поз. Ф-1 и фильтруют. Фильтрацию проводят при вакууме, вакуум

создается вакуумным насосом поз. ВН-1.

Осадок с нутч-филтра выгружают вручную и сушат в вакуумном сушильном шкафу поз. СШ-1 при давлении 10,5 кПа и температуре плюс 70 °С до получения товарного продукта.

## 5. Перечень контрольно-измерительных приборов и АСУ ТП

Перечень необходимого оборудования приведен в таблице 26.

Таблица 26 – Перечень оборудования в соответствии с технологической схемой получения материалов

Номер позиции по схеме	Кол-во	Наименование оборудования или технических устройств
Б-1	1	Буферная емкость
БГ-1	1	Баллон газовый
ВН-1	1	Вакуумный насос
ВН-2	1	Вакуумный насос
ВН-3	1	Вакуумный насос
Е-1	1	Емкость сбора реакционной массы
Е-2	1	Газовая ловушка
Е-3	1	Расширительный бак
Е-4	1	Емкость с мешалкой и рубашкой
Е-5	1	Накопительная емкость
Е-8	1	Расширительный бак
Н-1	1	Насос подачи ацетона
Н-2	1	Насос перекачивания реакционной массы
Н-3	1	Циркуляционный насос
Н-4	1	Насос на роторный испаритель
Н-6	1	Насос подачи изопропенилацетата / ацетилацетона
Н-7		Насос подачи
Н-11	1	Насос подачи конденсата
НБ-1	1	Бочковой насос для перекачки ацетона
НБ-2	1	Бочковой насос для перекачки ацетона
П-1	1	Печь пиролиза
П-2	1	Печь пиролиза
ПП-1	1	Проточный подогреватель
Р-1/1	1	Реактор синтеза
Р-1/2	1	Реактор колончатого типа
Р-1/3	1	Реактор по типу абсорбера

Продолжение таблицы 26

Номер позиции по схеме	Кол-во	Наименование оборудования или технических устройств
P-2	1	Реактор получения соли $AsAsNi$
C-1001	1	Сепаратор
C-1	1	Емкость сбора очищенного продукта
C-2	1	Емкость сбора очищенного продукта
СШ-1	1	Сушильный шкаф
ТО-3	1	Теплообменник к реактору P-1/1
ТО-1	1	Теплообменник горизонтальный
ТО-2	1	Теплообменник вертикальный
ТС-1	1	Термостат
ТС-2	1	Термостат узла азеотропной перегонки
РИ-1	1	Роторно-пленочный испаритель
Ф-1	1	Нутч-фильтр
Ч-1	1	Криостат
Ч-2	1	Криостат

Данные контроля производства и управления по всем стадиям технологического процесса, обеспечивающего соблюдение нормативных показателей материала, а также выбросов в окружающую среду, приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Перечень контрольно-измерительных приборов по всем стадиям технологического процесса

Поз. аппарата, номер линии	Среда, агрегатное состояние	Рабочие параметры		Измеряемая величина	Функции прибора	Способ контроля	Сигнализация предупредительная	Блокировки и сигнализация аварийная	Примечание
		Т, °С	Р, бар						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Баллон азота БГ-1	Азот	0-30	Менее 5	Давление	PG-33	По месту	Не требуется	Не требуется	Редуктор на баллон
После насоса Н-1	Ацетон	0-60	менее 8	Давление	PG-1	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
После насоса Н-1	Ацетон	0-60	менее 8	Давление	PSA-2	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер ниппель с приварной гайкой G 1/2
На линии хладогента в теплообменник ТО-1	этиленгликоль/вода	от минус 25 до плюс 30	менее 8	Температура	TIR-4	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
После теплообменника ТО-1	Ацетон	от 0 до 100	менее 3	Температура	TIR-5	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5

Продолжение таблицы 27

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
После насоса Н-11	Ацетон	0-60	менее 8	Давление	PSA-3	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер ниппель с приварной гайкой G 1/2
После насоса Н-11	Ацетон	0-60	менее 8	Давление	PG-4	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер M20*1,5
На линии хладагента в теплообменник ТО-1	этиленгликоль/вода	от минус 25 до плюс 30	менее 8	Температура	TIR-7	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер M20*1,5
Реактор синтеза Р-1/1	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	от 25 до 150	менее 3	Температура	TIR-6	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер M20*1,5
Реактор синтеза Р-1/1	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	от 25 до 150	менее 3	Давление	PG-4	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер M20*1,5
После насоса Н-2	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	0-60	менее 6	Давление	PSA-7	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер ниппель с приварной гайкой G 1/2

Продолжение таблицы 27

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
После насоса Н-2	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	0-60	менее 6	Давление	PG-9	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Емкость Е-1	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	от 0 до 80	менее 3	Температура	TIR-11	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Емкость Е-1	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	от 0 до 80	менее 3	Давление	PIR-11	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
После насоса Н-4	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	0-60	менее 6	Давление	PSA-14	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер ниппель с приварной гайкой G 1/2
После насоса Н-4	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	0-60	менее 6	Давление	PG-15	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Реактор Р-1/2	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	от 25 до 150	менее 3	Температура	TIR-9	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Реактор Р-1/2	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	от 25 до 150	менее 3	Давление	PIR-8	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5



Продолжение таблицы 27

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Реактор Р-1/3	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	от 25 до 150	менее 3	Температура	TIR-10	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Реактор Р-1/3	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	от 25 до 150	менее 3	Давление	PIR-10	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
После насоса Н-3	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	0-60	менее 6	Давление	PSA-12	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер ниппель с приварной гайкой G 1/2
После насоса Н-3	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	0-60	менее 6	Давление	PG-13	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Емкость Е-3	Ацетон, Ацетилацетон	от 25 до 80	менее 3	Давление	PIRA-16		Не требуется	Не требуется	
После насоса Н-6	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	0-60	менее 6	Давление	PSA-18	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер ниппель с приварной гайкой G 1/2
После насоса Н-6	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	0-60	менее 6	Давление	PG-17	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5

Продолжение таблицы 27

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Привод реактор Р-1/2	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	от 25 до 40	менее 3	Число оборотов	SC-2	По месту	Не требуется	Не требуется	Частотный преобразователь
Емкость Е-5	Ацетон, Ацетилацетон, уксусная кислота (6 %)	от 25 до 80	менее 3	Температура	TIR-12	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Реактор Р-2	Толуол, вода, ацетилацетонат никеля	от 25 до 80	менее 3	Температура	TIR-13	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Реактор Р-2	Толуол, вода	от 25 до 200	менее 3	Давление	PIR-19	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Емкость С-1	Толуол, вода	от 25 до 80	менее 3	Температура	TIR-14	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Емкость С-2	Толуол, вода	от 25 до 80	менее 3	Температура	TIR-15	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
Емкость Е-8	Толуол, вода	от 25 до 80	менее 3	Давление	PIR-20	В операторную	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5
До печи пиролиза П-1	Ацетон и углеводороды	от 25 до 850		Температура	TIR-41	В операторную	1200 °С	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5 ДТІІN-365M-0918.630.1,0.И

Продолжение таблицы 27

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
До печи П-2	Изопропилацетат, ацетилацетон	от 25 до 850		Температура	TIR-42	В операторную	1200 °С	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5 ДТПН-365М-0918.630.1,0.И
После печи пиролиза П-1	Ацетон и углеводороды	от 25 до 850		Температура	TIR-44	В операторную	1200 °С	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5 ДТПН-365М-0918.630.1,0.И
После печи П-2	Изопропилацетат, ацетилацетон	от 25 до 850		Температура	TIR-43	В операторную	1200 °С	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5 ДТПН-365М-0918.630.1,0.И
Нутч-фильтр Ф-2	Ацетон, толуол, вода	от 25 до 80	менее 3	Давление	PG-32	По месту	Не требуется	Не требуется	Присоединительный размер М20*1,5

В таблице 27 приводится перечень систем сигнализации, блокировок, автоматического контроля и регулирования, дистанционного управления технологическим процессом или отдельными агрегатами с указанием назначения контролируемых параметров, точек расположения и видов контроля.

Контроль и управление опытно-промышленным производством композиции осуществляется с помощью автоматизированной системы управления технологическим процессом (АСУ ТП), выполненной на базе пакета программ SCADA.

Разрабатываемая АСУ ТП предназначена для установки получения материалов. Данная система не должна использоваться для автоматизации иных процессов.

Система позволяет разграничивать права доступа к данным различных категорий пользователей. Базы данных хранятся на сервере с источником бесперебойного питания.

Пользователями АСУ ТП являются:

- оперативно-технический персонал;
- операторы-технологи, контролирующие технологический процесс;
- технологи, производящие настройку базовых установок технологических параметров;
- персонал, обслуживающий АСУ ТП - инженеры АСУ ТП и КИПиА, производящие настройку, калибровку измерительных каналов, конфигурирование и администрирование АСУ ТП.

Основными функциями оперативно-технического персонала при работе с программно-техническими средствами АСУ ТП являются:

- поддержание технологического процесса в установленных регламентом нормах;
- постоянный контроль работы технологического оборудования;
- осуществление запуска и остановки технологического оборудования;
- контроль условий безопасности ведения технологического процесса;
- обеспечение экологической безопасности производства;
- формирование и выдача учетных и отчетных документов.

Основными функциями персонала, обслуживающего программно-технические средства АСУ ТП, являются:

- обеспечение эксплуатации АСУ ТП в соответствии с правилами и требованиями, изложенными в технической и эксплуатационной документации;
- взаимодействие с оперативно-техническим персоналом АСУ ТП;

- периодическое обслуживание технических средств (профилактическое обслуживание);
- проведение регламентных работ на оборудовании АСУ ТП;
- выявление и устранение неисправностей технических средств и замена неисправных модулей;
- оформление заявок на ремонт (замену) неисправных модулей и закупку необходимого ЗИП;
- участие в проведении испытаний АСУ ТП;
- изучение и обобщение опыта эксплуатации АСУ ТП;
- разработка, техническая и программная реализация мероприятий по дальнейшему развитию и модернизации АСУ ТП.

## **9 Разработка и изготовление (закупка) (в необходимых случаях) специального технологического оборудования, средств испытаний и измерений**

При выполнении настоящих работ по разработке технологии получения материалов потребовалось приобретение оборудования. Необходимая отчетная документация о его закупке представлена в Приложении Л.

## **10 Разработка проектов ТУ на материалы и каталожных описаний**

Проекты ТУ на материалы разработаны согласно ГОСТ Р 2.114-2016 и дополнительно ГОСТ Р 1.3-2018. Проекты ТУ представлены в Приложении М.

Каталожные описания на материалы (проекты) разработаны по ГОСТ Р 50.5.003-2002 и представлены в Приложении М.

При разработке дополнительно опирались на Постановление Правительства №549 и ЕК 001-2023 Единый кодификатор предметов снабжения (ЕКПС) содержит перечень групп и классов предметов снабжения для федеральных государственных нужд.

Для ацетилацетона выбран Класс 6810 Химические вещества, содержит растворители

Для ацетилацетоната никеля выбран Класс 6850 Прочие химические изделия, не вошедшие в другие классы данной группы.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Цель научно-исследовательской работы – разработка и постановка на производство процесса получения ацетилацетона и ацетилацетоната никеля.

Цель выполнения научно-исследовательской работы на этапе 2 – проведение опытно-технологических работ и предварительных испытаний опытных партий материалов.

В соответствии с техническим заданием на этапе 2 работ НИР подготовлены следующие результаты работы:

1. комплект документов на технологические процессы изготовления материалов,
2. справка об изготовленном (закупленном) (в необходимых случаях) специальном технологическом оборудовании, средствах испытаний и измерений,
3. программы и методики предварительных испытаний опытных партий материалов,
4. отчет о проведении метрологической экспертизы,
5. акты наработки опытных партий материалов,
6. акты предварительных испытаний опытных партий материалов,
7. техническая документация на материалы литеры «О»,
8. проекты ТУ на материалы,
9. проекты каталожных описаний на материалы,
10. справка о соответствии опытных партий материалов,
11. заключения потребителей о готовности опытных партий материалов к апробации,
12. научно-технический отчет по этапу 2 НИР.

Проведённые работы позволили масштабировать технологию и организовать получение опытных партий ацетилацетона и ацетилацетоната никеля. В рамках последующих работ потребуются ряд опытно-конструкторских работ по корректировке и уточнению некоторых элементов установки и технологической документации, а именно узла очистки материалов, обосновано в разделах 1-6 отчета.

Наработка опытной партии проводилась ТГУ совместно с ООО «ИХТЦ». Получены образцы опытных партий материалов. Результаты испытаний представлены в актах предварительных испытаний опытных партий: Акт №1 от 07.11.2024 г. (01AcAc), Акт №2 от 12.11.2024 г. (01NiAcAc). На данном этапе НИР работы выполнены в полном объеме, а



полученные результаты полностью соответствуют требованиям технического задания и позволяют приступить к выполнению работ этапа 3.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Cui W., Zhu J., Liu W., Wu B., Chen K. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for the Binary Systems of Acetic Acid + Isopropenyl Acetate, Acetic Acid + Acetylacetone, and Water + Acetylacetone // *Journal of Chemical & Engineering Data* - 2009 - Vol. 54 - No. 2 - P. 318-322.
2. Thotla S., Agarwal V., Mahajani S.M. Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation // *Chemical Engineering Science* - 2007 - Vol. 62 - No. 18-20 - P. 5567-5574.
3. Marczewski M., Kavalchuk Y., Ulkowska U., Gliński M., Osawaru O. Diacetone alcohol decomposition and benzaldehyde Cannizzaro reaction as test reactions for the basic strength measurements of alumina, magnesia, Amberlyst type resins (A-15, XN 1010, A-26, A-21), Nafion NR 50 and solid sulfuric acid // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* - 2019 - Vol. 126 - No. 1 - P. 199-217.
4. SMITH P.W.G., TATCHELL A.R. *Aliphatic Aldehydes and Ketones* // *Fundamental Aliphatic Chemistry*. — Elsevier, 1965. — P. 147-176.
5. Eisenacher M., Venschott M., Dylong D., Hoelderich W.F., Schütz J., Bonrath W. Upgrading bio-based acetone to diacetone alcohol by aldol reaction using Amberlyst A26-OH as catalyst // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* - 2022 - Vol. 135 - No. 2 - P. 971-986.
6. McAllister S.H., Bailey W.A., Bouton C.M. The Catalyzed Cleavage of Diacetone Alcohol and Other Ketols and Unsaturated Ketones // *Journal of the American Chemical Society* - 1940 - Vol. 62 - No. 11 - P. 3210-3215.
7. Ayre C.A. *The self condensation of acetylacetone* / C.A. Ayre. — University of Manitoba, 1932. — 74 p.
8. Ullah H., Qureshi K.S., Khan U., Zaffar M., Yang Y.J., Rabat N.E., Khan M.I., Saqib S., Mukhtar A., Ullah S., Mubashir M., Bokhari A., Chai W.S., Chew K.W., Show P.L. Self-healing epoxy coating synthesis by embedment of metal 2-methyl imidazole and acetylacetonate complexes with microcapsules // *Chemosphere* - 2021 - Vol. 285 - No. July - P. 131492.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

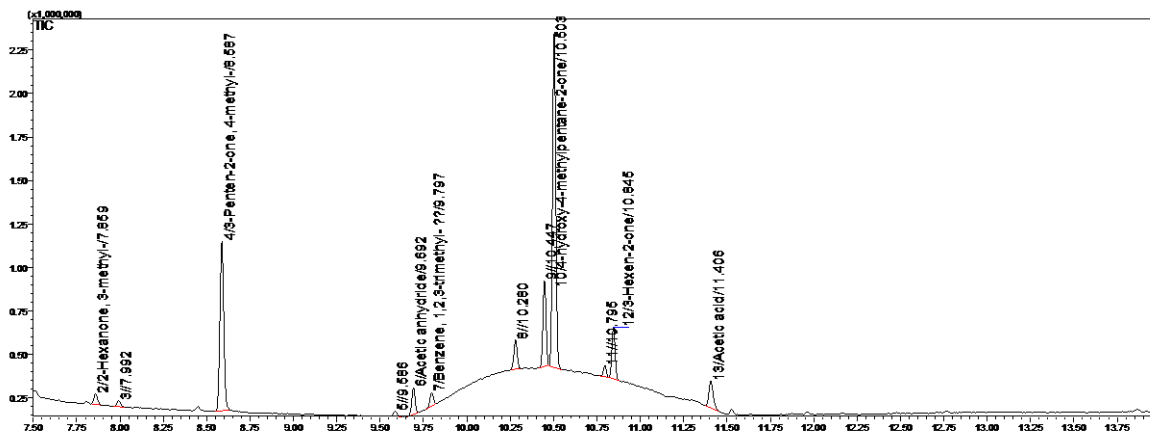
Данные по масштабированию

Условия получения ИПАц при масштабировании

Таблица А.1– Загрузки синтеза ИПАц при масштабировании

Дата	Наименование	m Ац на ИПАц, кг	m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	W H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	m Ац на кетен, г	У подачи Ац в кетеновую печь, л/ч	t, ч	m реакционной смеси, кг	Примечание
02.02.24	IPAc-14	2,5	38,6	1,5	17,25		2	2,2	Реактор 5л
02.02.24	IPAc-15	2,5	38,2	1,5	16,35		2	2,3	Реактор 5л
11.07.24	Пуск 1	20,0	153,0	0,765	10,56	9,8	5,0	10,9	Реактор 50л
12.07.24	Пуск 2	20,0	305,0	1,525	9,03	9,6	5,0	11,7	-
15.07.24	Пуск 3	22,4	458,0	2,044	12,73	7,6	5,5	22,4	Пуск 1+Пуск 2
16.07.24	Пуск 4	22,4	458,0	2,044	18,1	9,6	5,3	27,0	Продолжение Пуска 3
18.07.24	Пуск 5	20,0	472,0	2,36	11,3	9,4	5,1	14,80	
19.07.24	Пуск 6	16,3	472,0	2,89	17,65	9,4	5,1	16,3	Продолжение Пуска 5
25.07.24	Пуск 7	20,0	472,0	2,36	13,45	9,4	5,4	15,26	-
26.07.24	Пуск 8	15,26	472,0	3,09	11,8	9,4	5,3	17,00	Продолжение Пуска 7

## Результаты ГХ-МС



Mass spectrum of 2-methyl-2-butene (top):

m/z	Relative Intensity (x1,000)
29	0.1
32	0.1
43	8.0
45	0.1
57	2.5
59	0.1
72	5.0
73	0.1
83	0.1
91	0.1
98	0.1
101	0.1
114	1.5
115	0.5
124	0.1
135	0.1
145	0.1
150	1.0

Mass spectrum of 2-methyl-2-buten-1-ol (bottom):

m/z	Relative Intensity (x1,000)
28	0.1
43	8.0
45	0.1
57	2.5
72	5.0
114	1.5
115	0.5

Chemical structure of 2-methyl-2-buten-1-ol:

CC(C)=CCO

Mass spectrum of 2-methyl-3-pentanone. The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) from 30 to 150, and the y-axis represents the relative intensity (0.00 to 1.00 x 1,000). The spectrum shows a base peak at m/z 43 and a molecular ion peak at m/z 98. Other significant peaks are labeled at m/z 29, 55, 83, and 98.

m/z	Relative Intensity (approx.)
29	0.40
41	1.00
43	1.00
51	0.10
55	0.45
68	0.05
73	0.10
82	0.05
83	0.95
92	0.05
98	0.35
110	0.05
113	0.05
123	0.05
127	0.05
133	0.05
145	0.05
150	0.05

Library reference mass spectrum for 2-methyl-3-pentanone. The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) from 30 to 150, and the y-axis represents the relative intensity (0.00 to 1.00 x 1,000). The spectrum shows a base peak at m/z 43 and a molecular ion peak at m/z 98. Other significant peaks are labeled at m/z 29, 39, 55, 83, and 98.

m/z	Relative Intensity (approx.)
29	0.60
39	0.70
43	1.00
55	0.50
56	0.20
63	0.05
70	0.05
83	0.90
84	0.05
91	0.05
98	0.30

Chemical structure of 2-methyl-3-pentanone: CC(=O)CC(C)C

Рисунок Б.3 – Масс-спектр анализируемого пика ( $t_R = 7,7$  мин) в образце «ИПАц\_ч\_2» в сравнении с библиотекой The NIST 14<sup>th</sup>, совпадение 88 %

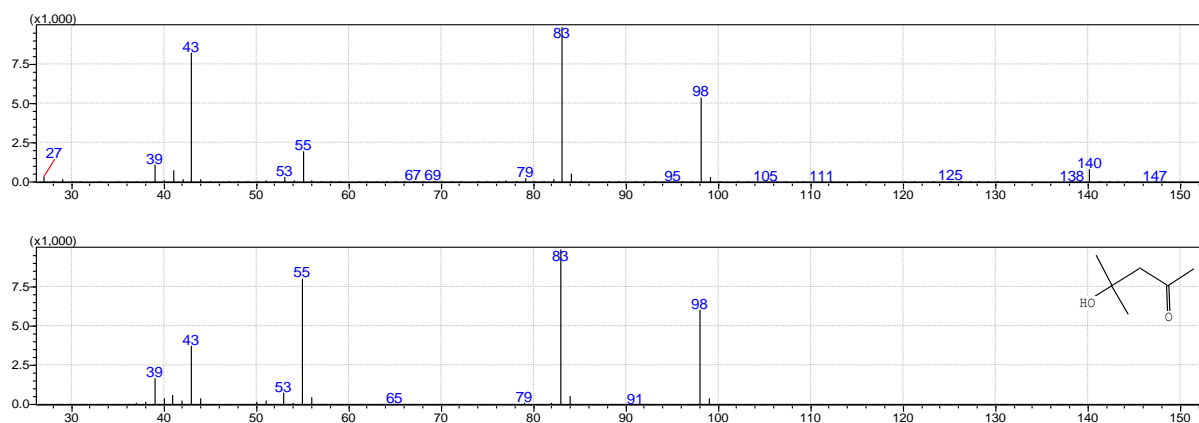


Рисунок Б.4 – Масс-спектр анализируемого пика ( $t_R = 10,35$  мин) в образце «ИПАц\_ч\_2» в сравнении с библиотекой The NIST 14th, совпадение 87 %

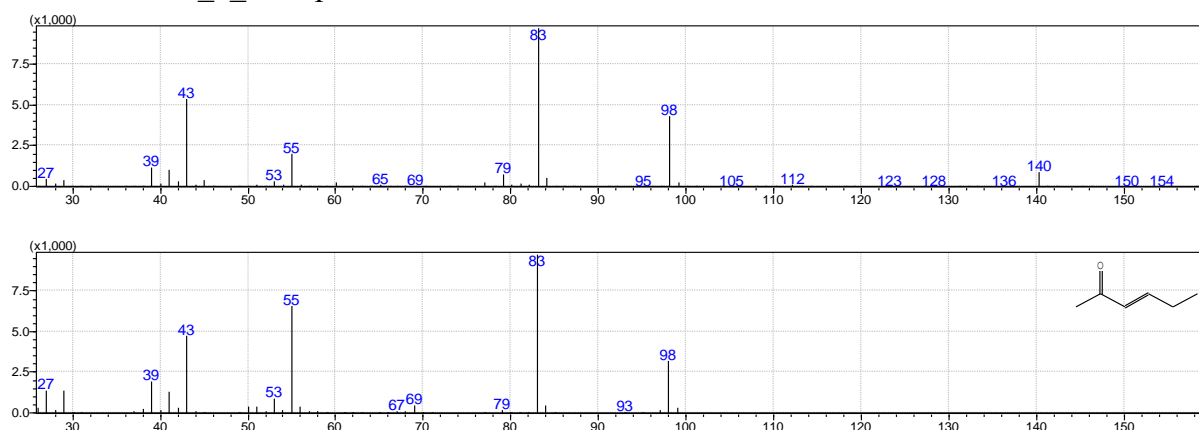


Рисунок Б.5 – Масс-спектр анализируемого пика ( $t_R = 10,7$  мин) в образце «ИПАц\_ч\_2» в сравнении с библиотекой The NIST 14th, совпадение 87 %

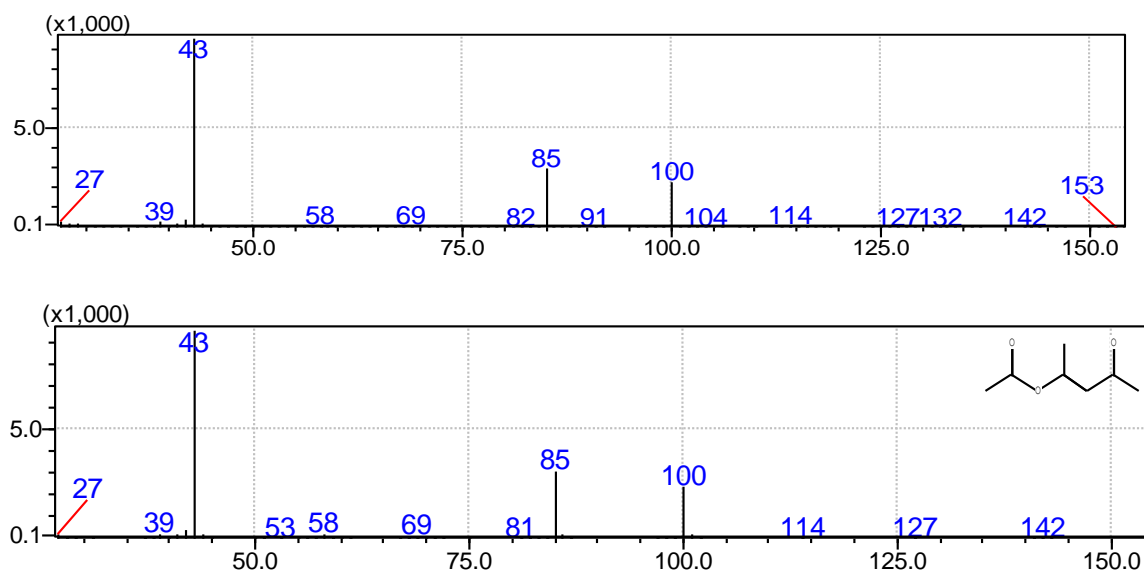


Рисунок Б.6 – Масс-спектр анализируемого пика ( $t_R = 12,65$  мин) в образце АцАц в сравнении с библиотекой The NIST 14th, совпадение 98 %

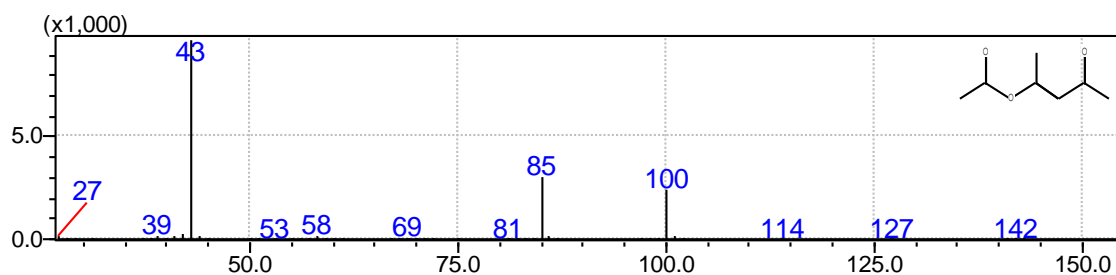
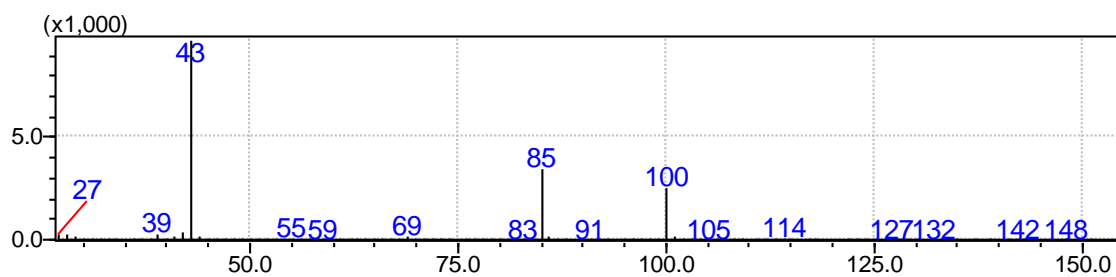


Рисунок Б.7 – Масс-спектр анализируемого пика ( $t_R = 12,92$  мин) в образце АцАц в сравнении с библиотекой The NIST 14<sup>th</sup>, совпадение 97%

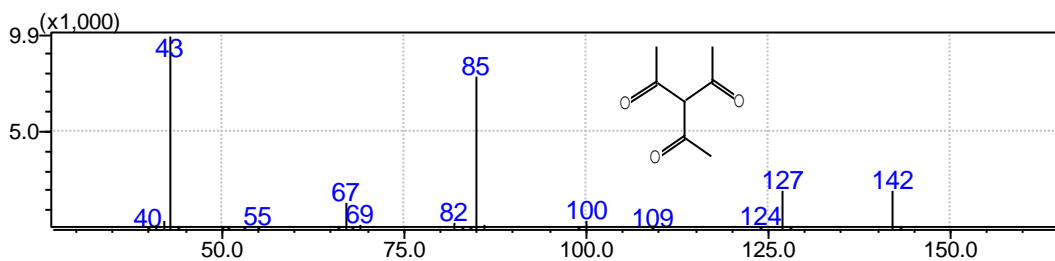
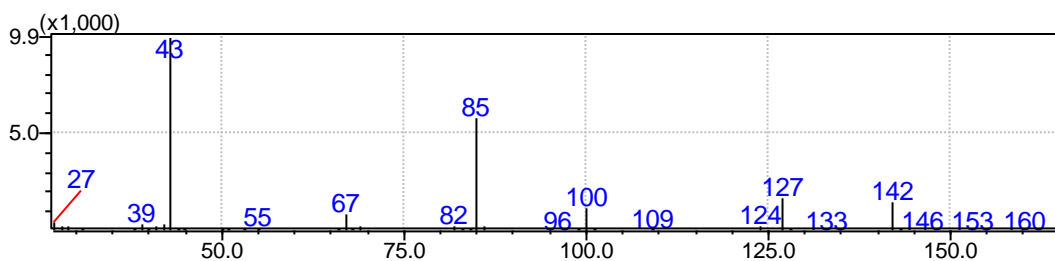


Рисунок Б.8 – Масс-спектр анализируемого пика ( $t_R = 13,42$  мин) в образце АцАц в сравнении с библиотекой The NIST 14<sup>th</sup>, совпадение 97%

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Данные по масштабированию

Результаты ГХ реакционных смесей ИПАц при масштабировании

Таблица В.1 – Состав реакционной смеси ИПАц-14

Название вещества	Время, мин	Концентрация, % отн.
Acetone	5,39	59,00
Isopropenyl acetate	7,96	37,95
	9,35	0,13
	9,95	0,64
	11,80	0,10
	11,85	0,58
Acetic acid	12,76	1,00
	12,80	0,19
	12,85	0,42

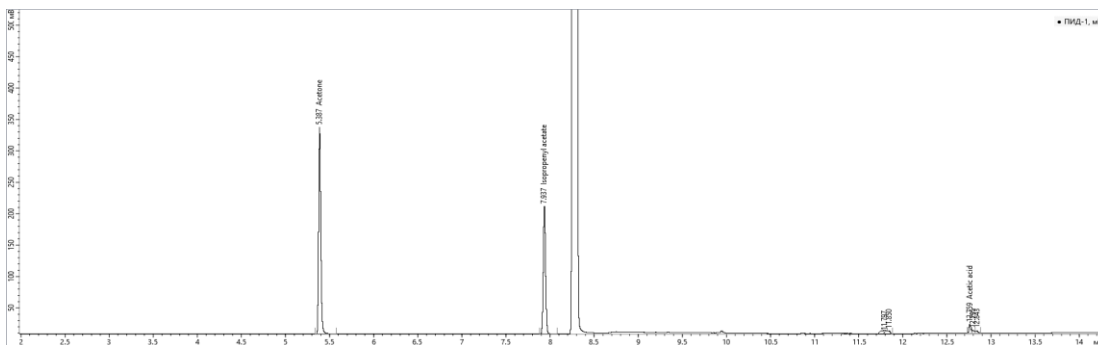


Рисунок В.1 –Хроматограмма реакционной смеси ИПАц-14

Таблица В.2 – Состав реакционной смеси ИПАц-15

Название	Время, мин	Концентрация,%отн
Acetone	5,39	71,51
Isopropenyl acetate	7,96	22,31
	9,20	0,07
	9,34	0,19
	9,95	1,17
	11,63	0,27
	11,80	0,12
	11,85	0,62
Acetic acid	12,74	2,43
	12,85	1,02
	14,34	0,12
	15,00	0,16

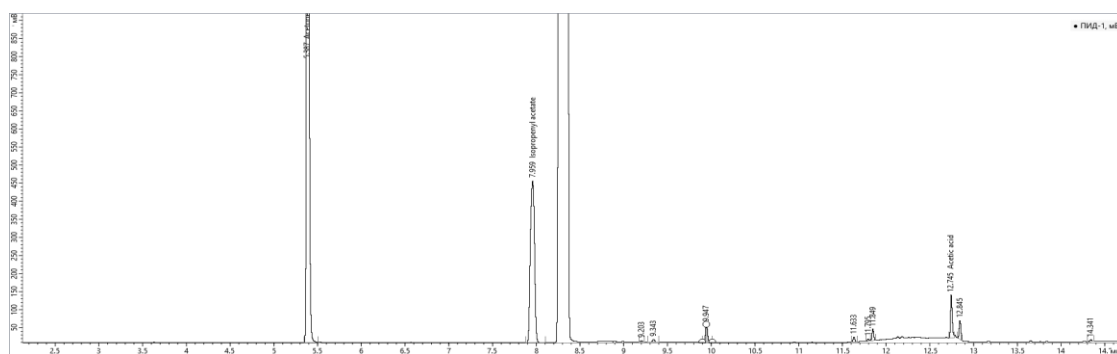


Рисунок В.2 –Хроматограмма реакционной смеси ИПАц-15

Таблица В.3 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 1)

Название вещества	Время, мин	Концентрация, % отн.
Acetone	4,29	73,30
	5,15	0,06
	5,28	0,02
Isopropenyl acetate	6,47	1,74
	7,73	0,08
Isopropylidene acetone	8,29	3,36
	10,27	0,03
4-hydroxy-4-methylpentan-2-one	10,33	0,15
	10,67	0,02
	10,73	0,02
Acetic acid	11,37	19,17
	11,49	1,87
	11,88	0,09
	13,75	0,06

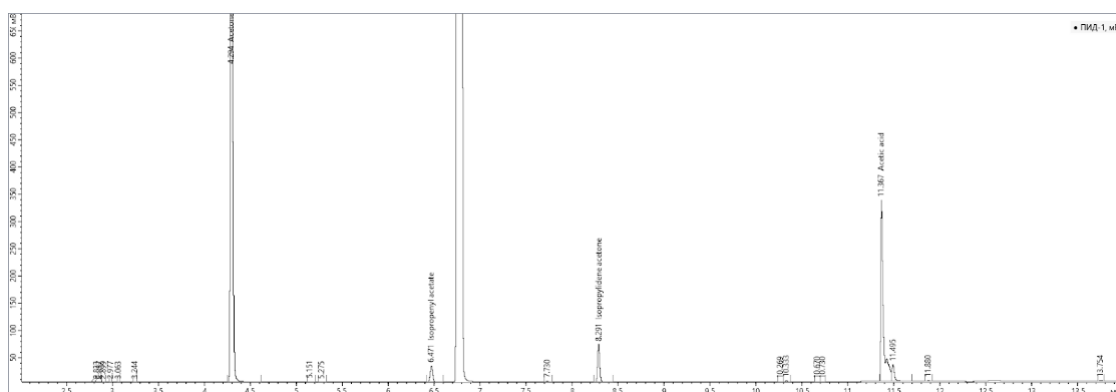


Рисунок В.3 –Хроматограмма реакционной смеси ИПАц (Пуск-1)



Таблица В.4 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 2)

Название вещества	Время, мин	Концентрация, % отн.
	3,24	0,01
Acetone	4,29	68,40
	5,05	0,01
	5,15	0,06
2-Butanone	5,28	0,02
Isopropenyl acetate	6,47	1,12
	7,73	0,11
Isopropylidene acetone	8,29	6,45
	9,54	0,03
	10,27	0,04
4-hydroxy-4-methylpentan-2-one	10,34	0,14
	10,67	0,02
	10,74	0,05
	10,93	0,02
Acetic acid	11,37	21,63
	11,50	1,49
	11,88	0,23
	13,76	0,14

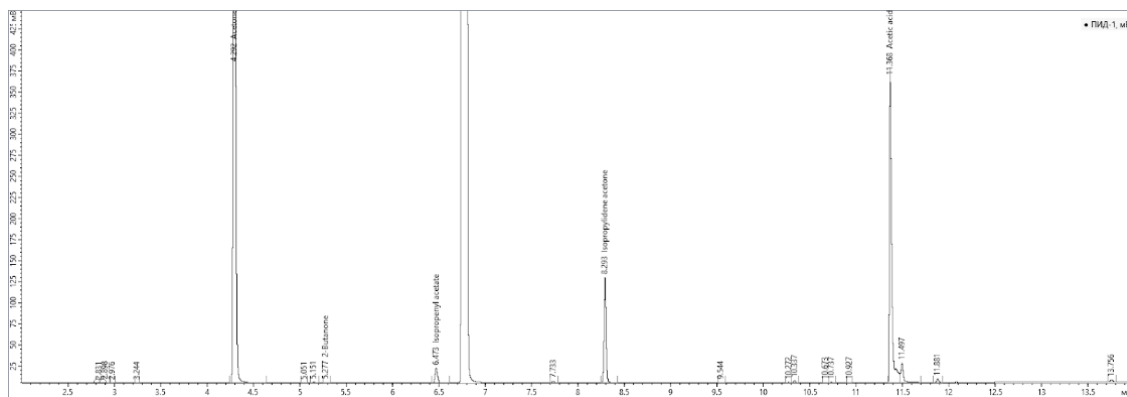


Рисунок В.4 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 2)

Таблица В.5 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 3)

Название вещества	Время, мин	Концентрация, % отн.
	3,36	0,00
Acetone	4,30	48,04
	5,16	0,06
2-Butanone	5,28	0,04
	5,84	0,01
Isopropenyl acetate	6,47	6,98
	7,61	0,02
	7,73	0,11
	8,11	0,01
	8,17	0,01
Isopropylidene acetone	8,29	7,26
	9,31	0,01
	9,54	0,12
	10,27	0,44
4-hydroxy-4-methylpentan-2-one	10,33	1,85
	10,67	0,08
	10,72	0,07
Acetic acid	11,35	32,95
	11,49	1,07
	11,87	0,46
	13,75	0,18
	14,66	0,16

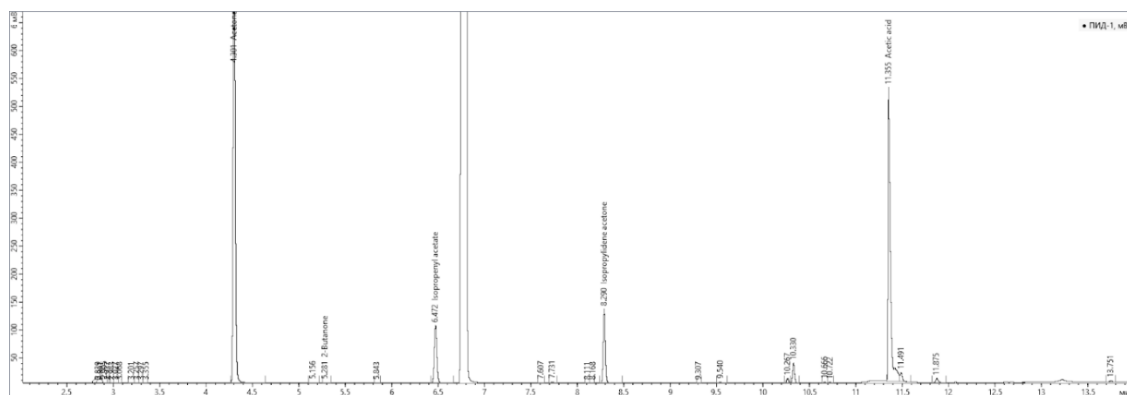


Рисунок В.5– Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 3)

Таблица В.6 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 4)

Название вещества	Время, мин	Концентрация, % отн.
Acetone	4,29	27,47
	5,15	0,07
2-Butanone	5,27	0,08
	5,83	0,11
Isopropenyl acetate	6,47	48,05
	7,27	0,08
	7,55	0,03
	7,60	0,07
	8,16	0,02
Isopropylidene acetone	8,29	0,83
	9,43	0,19
	9,54	0,14
	10,08	0,81
	10,27	1,43
4-hydroxy-4-methylpentan-2-one	10,33	8,20
	10,72	2,69
Acetic acid	11,38	5,74
	11,50	0,79
	11,90	0,12
	12,62	0,06
	12,69	0,05
	13,17	0,32
	13,59	1,42
	16,22	0,44

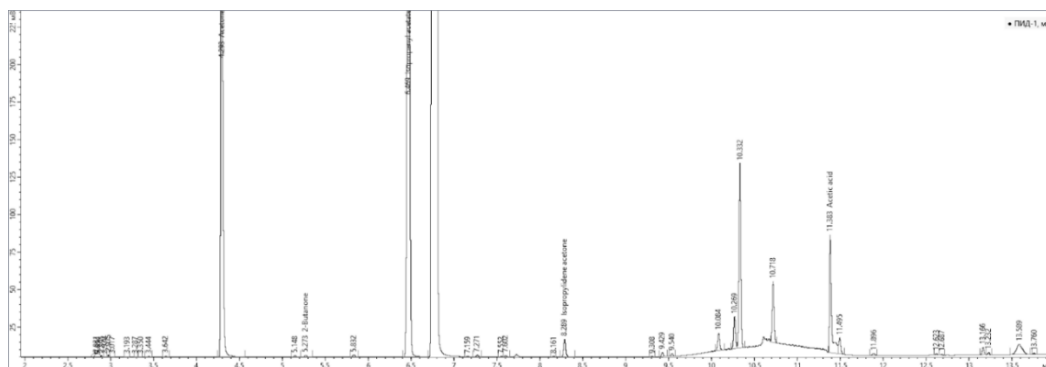


Рисунок В.6– Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 4)

Таблица В.7 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 5)

Название вещества	Время, мин	Концентрация, % отн.
Acetone	4,28	63,45
	5,14	0,02
2-Butanone	5,26	0,03
	5,82	0,02
Isopropenyl acetate	6,46	9,20
	7,26	0,01
	7,60	0,02
	7,72	0,09
	8,10	0,01
Isopropylidene acetone	8,28	4,94
	9,53	0,07
	10,27	0,30
4-hydroxy-4-methylpentan-2-one	10,33	1,33
	10,67	0,05
	10,72	0,08
	10,93	0,01
Acetic acid	11,37	18,12
	11,49	1,54
	11,88	0,15
	12,69	0,02
	13,09	0,02
	16,22	0,15

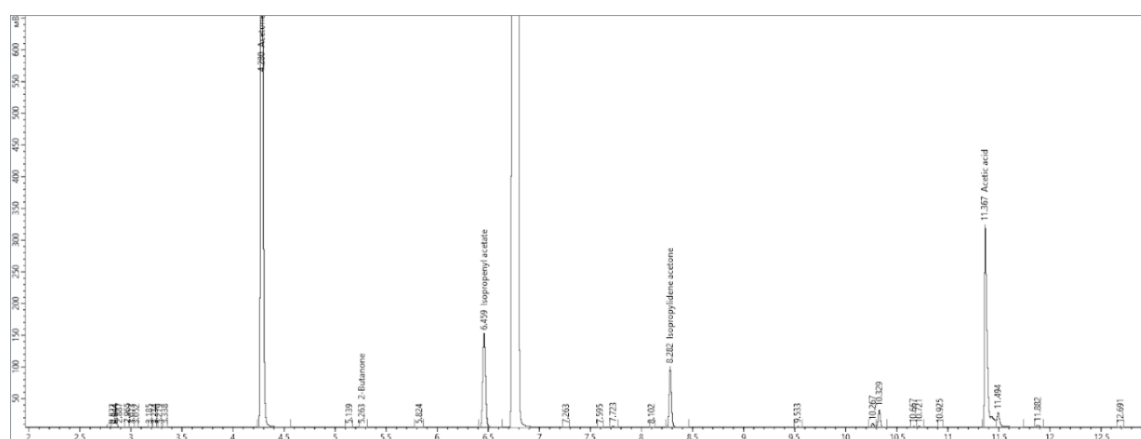


Рисунок В.7 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 5)

Таблица В.8 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 6)

Название вещества	Время, мин	Концентрация, % отн.
	3,62	0,01
Acetone	4,28	24,14
	5,13	0,02
2-Butanone	5,26	0,04
	5,82	0,06
	5,92	0,01
Isopropenyl acetate	6,46	60,33
	7,26	0,09
	7,54	0,02
	7,59	0,06
	7,72	0,04
	8,15	0,02
Isopropylidene acetone	8,28	0,64
	9,30	0,02
	9,42	0,06
	9,53	0,11
	10,08	0,39
	10,26	0,90
4-hydroxy-4-methylpentan-2-one	10,33	4,74
	10,71	1,16
Acetic acid	11,38	5,20
	11,49	0,89
	13,23	0,18
	15,12	0,15
	16,21	0,19

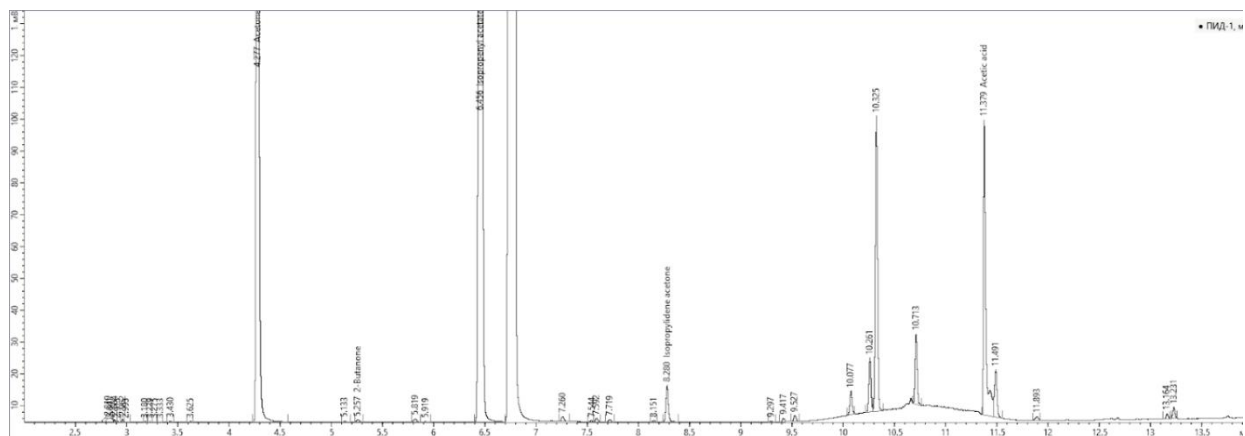


Рисунок В.8 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 6)

Таблица В.9 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 7)

Название	Время, мин	Концентрация, % отн.
Acetone	4,29	67,87
	5,15	0,02
2-Butanone	5,27	0,02
	5,83	0,03
Isopropenyl acetate	6,47	9,47
	7,27	0,01
	7,60	0,01
	7,73	0,09
	8,11	0,02
Isopropylidene acetone	8,29	4,53
	9,31	0,01
	9,54	0,05
	9,64	0,04
	9,75	0,19
	10,27	0,30
4-hydroxy-4-methylpentan-2-one	10,34	1,15
	10,67	0,05
	10,72	0,05
	10,93	0,02
Acetic acid	11,37	14,05
	11,50	1,45
	11,88	0,13
	13,23	0,06

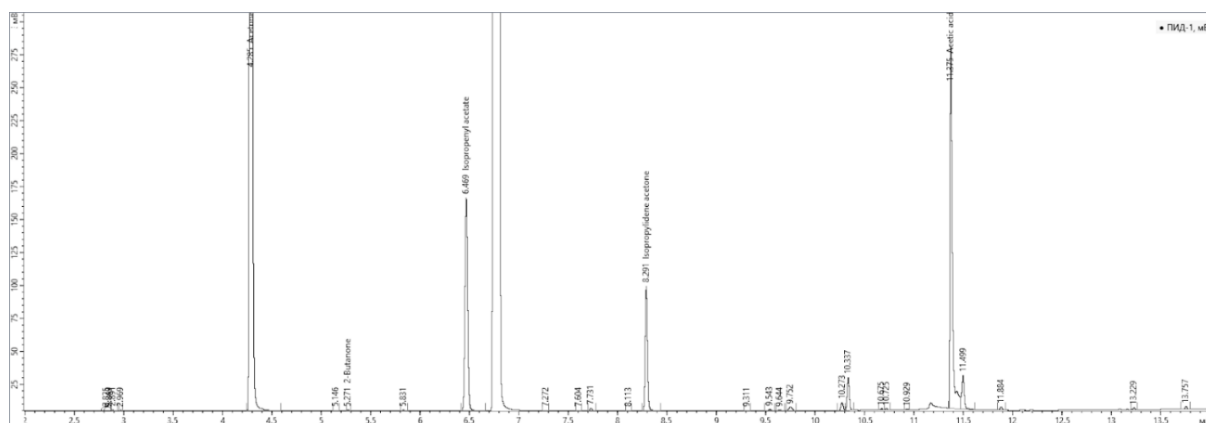


Рисунок В.9 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 7)

Таблица В.10 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 8)

Название	Время, мин	Концентрация, % отн.
Acetone	4,28	47,04
	5,14	0,02
2-Butanone	5,27	0,02
	5,83	0,03
Isopropenyl acetate	6,47	27,17
	7,61	0,03
	7,74	0,03
Isopropylidene acetone	8,30	3,31
	9,56	0,10
	10,30	0,51
4-hydroxy-4-methylpentan-2-one	10,37	2,02
	10,71	0,06
	10,76	0,03
Acetic acid	11,41	17,65
	11,54	1,02
	11,93	0,18
	13,29	0,15
	13,83	0,09
	14,75	0,13
	15,21	0,09
	15,35	0,08
	16,32	0,15

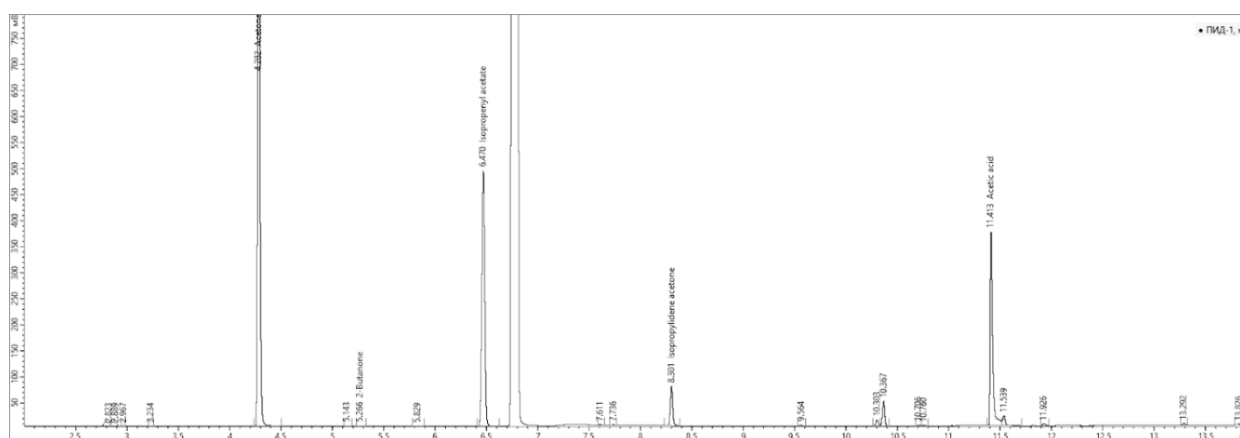


Рисунок В.10 – Состав реакционной смеси ИПАц (Пуск 8)



## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Данные по масштабированию

Температуры кипения индивидуальных соединений и азеотропных смесей

Таблица Г.1 – Температура кипения индивидуальных соединений процесса синтеза АцАц

Вещество	Температура кипения, °С
Кетен	–56
Ацетон	56
Изопропенилацетат	97
Вода	100
Уксусная кислота	118
Изомер окиси мезитила	125
Окись мезитила	130
Ацетилацетон	138
Уксусный ангидрид	139,5
Диацетоновый спирт	166
Форон	198

Таблица Г.2 – Температуры кипения азеотропных смесей процесса синтеза АцАц

Азеотропная смесь	Температура кипения, °С
Ацетилацетон – вода (59 % масс. АцАц)	94 – 95
Окись мезитила – вода (71 % об. ОМ)	92
Изопропенилацетат – вода (87 % мас. ИПАц)	79

Примечание: в скобках приведён состав азеотропной смеси по компонентам.