



Процессы извлечения неопентилгликоля из водно-органических систем

Часть I

Кудряшова О.С.¹, Кудрявцев П.Г.², Котельникова М.В.¹

¹ *Естественнаучный институт Пермского государственного национального
исследовательского университета*

² *НIT Holon Institute of Technology, Israel*

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

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

ВВЕДЕНИЕ

Многоатомные спирты: 1,1,1-триметилолэтан (метриол), 1,1,1-триметилолпропан (этриол), 2,2-диметилолпропандиол (пентаэритрит), 2,2-диметилолпропан (неопентилгликоль) и другие – находят широкое промышленное использование в производстве высококачественных синтетических масел, алкидных и эпоксидных смол, лаков, поверхностно-активных веществ и пластификаторов [1-2]. Уникальные свойства спиртов неостроения объясняются наличием в структуре их молекул четвертичного атома углерода. Благодаря чему их используют для синтеза высококачественных органических полимерных материалов нового поколения, обладающих высокой термостабильностью, влагуостойчивостью, прочностью, химической стойкостью. Одним из таких спиртов является неопентилгликоль.

Синтез неопентилгликоля протекает по реакции альдольной конденсации изомаляного альдегида с формальдегидом [1]. Процесс идет достаточно

быстро и не требует сложного технологического оформления. Основной проблемой при синтезе является выделение неопентилгликоля из реакционной смеси. Известно несколько способов извлечения неопентилгликоля из продуктов синтеза. Каждый из способов имеет свои преимущества и недостатки. Чаще всего применяют экстракцию органическими растворителями и их смесями. Кристаллизация является наиболее предпочтительным способом извлечения продуктов синтеза, так как она предполагает более простое аппаратное оформление и исключает использование токсичных экстрагентов.

Физико-химический анализ и особенно его графические методы широко используются в химической технологии при разработке процессов разделения фаз [3]. Диаграммы растворимости многокомпонентных систем позволяют количественно исследовать процессы растворения веществ, всаливания, высаливания, смешения растворов, жидкостной экстракции.

Впервые полученные нами данные о растворимости в поликомпонентных водно-органических системах, содержащих неопентилгликоль, формиат натрия и органические спирты, позволили определить температурно-концентрационные параметры процессов экстракции и кристаллизации неопентилгликоля и формиата натрия, установить последовательность отдельных стадий, т.е. теоретически обосновать технологические схемы процессов, и провести укрупненный лабораторный эксперимент [4-11].

Объекты и методы исследования

В качестве исходных веществ использованы:

Неопентилгликоль с содержанием (масс.%) основного вещества 99.0; воды не более 0.3; гидроксильное число 1075 мг KOH/г; кислотное число 0.1 мг KOH/г; зольность (в виде натрия) 5 ppm; температура плавления 124°C. Продукт фирмы «Perstorp» [12].

Формиат натрия, дополнительно промытый метанолом и высушенный при температуре 60°C [13].

Реакционная смесь, полученная по реакции конденсации изомаляного альдегида с формальдегидом, $n_D^{30^\circ}=1.3640\div 1.3660$. Состав, масс. %: неопентилгликоль – 14.0÷15.0; формиат натрия – 10.0÷11.0; вода + примеси – 74.0÷76.0.

Дистиллированная вода $n_D^{30^\circ}=1.3304$; $n_D^{50^\circ}=1.3289$ [14].

Органические растворители:

Этилацетат с содержанием (масс. %) основного вещества 99.0; воды не более 0.1; свободных кислот в пересчете на уксусную кислоту не более 0.004; не летучего остатка не более 0.001; $n_D^{30^\circ}=1.3682$; $\rho_{20^\circ}=0.898$ г/см³; температура кипения 77.2°C [15].

Метанол с содержанием (масс. %) основного вещества 99.38; воды не более 0.05; свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту не более 0.0015; этилового спирта не более 0.01; $n_D^{30^\circ}=1.3232$; $\rho_{20^\circ}=0.791$ г/см³; температура кипения 64.5°C [16].

Перечисленные реактивы и вещества полностью удовлетворяют условиям проведения эксперимента и точности используемого метода исследования.

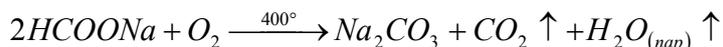
Растворимость в системах изучена изотермическим методом сечений [17-19].

В качестве физического свойства избран показатель преломления жидкой фазы, который измерялся на рефрактометре ИРФ-454Б2М [20].

Растворимость индивидуальных веществ и их смесей определена с точностью 0.5 масс. %.

Методика определения зольности [21]. В предварительно подготовленные тигли взвешивались анализируемые осадки и доводились до постоянной массы в муфеле при 400°C. За образец сравнения брались искусственно приготовленные смеси формиата натрия и неопентилгликоля, при этом концентрация формиата натрия была близка к теоретической.

Расчет зольности проводили по реакции разложения формиата натрия:



По разности масс первоначальной и конечной навески определяли количество карбоната натрия, а затем с учетом стехиометрических коэффициентов реакции и молярных масс компонентов определяли концентрацию формиата натрия по формуле:

$$m_{\text{HCOONa}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 2 \cdot M_{\text{HCOONa}}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

где m_{HCOONa} – масса формиата натрия, $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – масса карбоната натрия, 2 – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции, M_{HCOONa} – молекулярная масса формиата натрия 68.01, $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – молекулярная масса карбоната натрия 105.99.

Система неопентилгликоль – этилацетат – вода [22]

Система неопентилгликоль – этилацетат – вода исследована при 10, 20 и 30°C. Растворимость неопентилгликоля в воде и этилацетате значительно повышается с ростом температуры (табл. 1).

Таблица 1

Растворимость неопентилгликоля (масс.%)

Растворитель	Температура, °С					
	0	10	20	30	40	50
Вода	53.0	69.0	81.3	87.8	91.75	93.0
Этилацетат	5.5	13.5	19.2	36.3	–	–

На рис. 1а, 2, 3 изображены 30, 20 и 10°C изотермы растворимости системы неопентилгликоль – этилацетат – вода. Изотермы 30°C показателя

преломления насыщенных растворов бинодальной кривой и насыщенных растворов неопентилгликоля представлены на рис. 1б и 1в. Установлено, что область расслаивания расширяется при повышении температуры. Концентрация неопентилгликоля в расслаивающихся смесях при 30°C менее 23 масс.%. Растворимость неопентилгликоля с понижением температуры уменьшается, что приводит к увеличению его области кристаллизации. Экспериментальные данные, полученные методом сечений, позволили построить ноды на поле расслаивания и определить положение критической точки (рис. 1а). Функциональная кривая (кривая соответствия), связывающая между собой свойства равновесных фаз представлена на рис. 4. Монотонный вид кривой соответствия свидетельствует о том, что в изученной системе не происходит взаимодействие компонентов и образование новых химических соединений.

Одноступенчатая экстракция неопентилгликоля этилацетатом [24]

Наличие области расслаивания позволяет использовать систему неопентилгликоль – этилацетат – вода для выделения неопентилгликоля из водных растворов методом жидкостной экстракции. Соотношения между количествами равновесных фаз, число ступеней, концентрации и массовые количества потоков в экстракционном процессе определяют графически с помощью диаграмм растворимости, построенных для равновесных условий.

Одноступенчатая экстракция заключается в однократном взаимодействии раствора, содержащего извлекаемый продукт, и экстрагента, после чего экстракт и рафинат разделяют. Процесс можно проводить периодически или непрерывно. Обычно раствор, подлежащий разделению, состоит только из разделяемых компонентов *A* и *C*, а экстрагент представляет собой чистый компонент *B*. Однако в общем случае все три компонента могут присутствовать в этих фазах (рис. 5).



Материальный баланс процесса экстракции имеет вид:

$$F + B = M = E + R, \quad (1)$$

где M – смесь исходного раствора и экстрагента.

Точка M расположена в двухфазной области, ее положение может быть определено графически на линии FB диаграммы:

$$\frac{F}{B} = \frac{MB}{FM} \quad (2)$$

или аналитически расчетом состава этой смеси с помощью материальных балансов.

Баланс по компоненту C имеет вид:

$$FX_{CF} + BX_{CB} = MX_{CM} \quad (3)$$

откуда

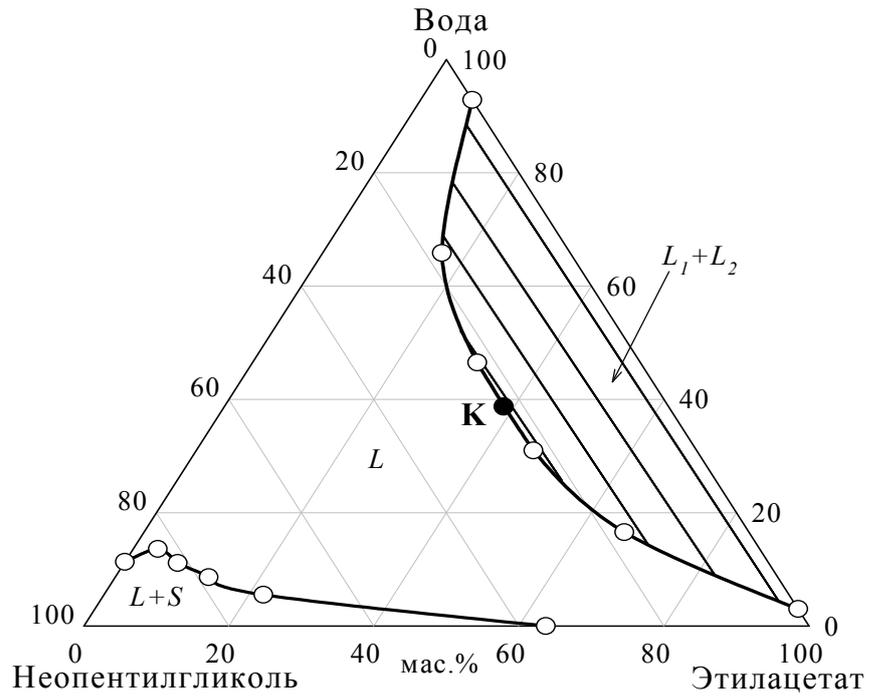
$$X_{CM} = \frac{FX_{CF} + BX_{CB}}{M} = \frac{FX_{CF} + BX_{CB}}{F + B} \quad (4)$$

Аналогично из баланса по компоненту B получаем:

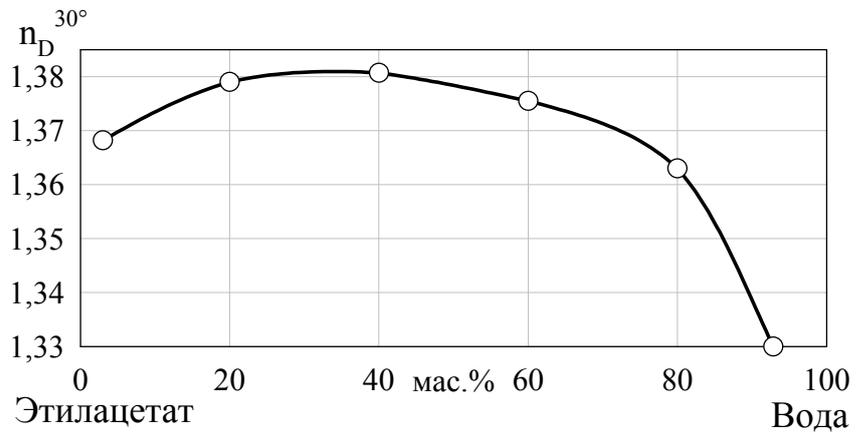
$$X_{BM} = \frac{FX_{BF} + BX_{BB}}{M} = \frac{FX_{BF} + BX_{BB}}{F + B} \quad (5)$$

Эти уравнения определяют положение точки M . Количество экстрагента, необходимое для получения смеси состава M при данном количестве исходного раствора, находят по уравнению (4.5):

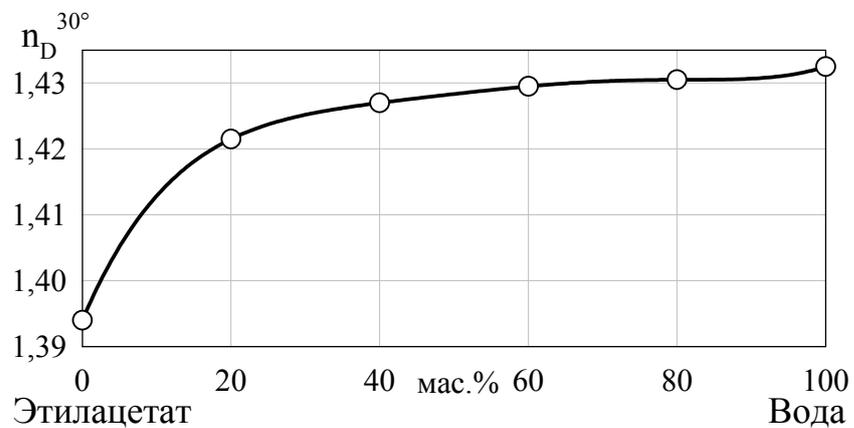
$$B = \frac{F(X_{BM} - X_{BF})}{X_{BB} - X_{BM}} \quad (6)$$



а)



б)



в)

Рис. 1 Изотермы растворимости системы (а), показателя преломления насыщенных растворов бинадальной кривой (б) и показателя преломления насыщенных растворов НПГ (в) в системе неопентилгликоль – этилацетат – вода при 30°C

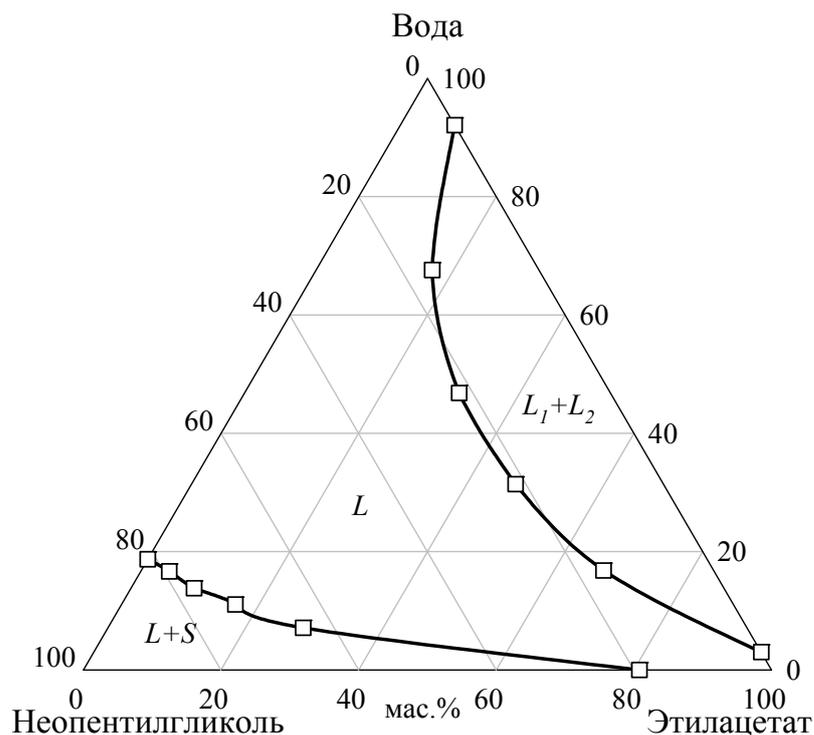


Рис. 2 Изотерма растворимости системы неопентилгликоль – этилацетат – вода при 20°C

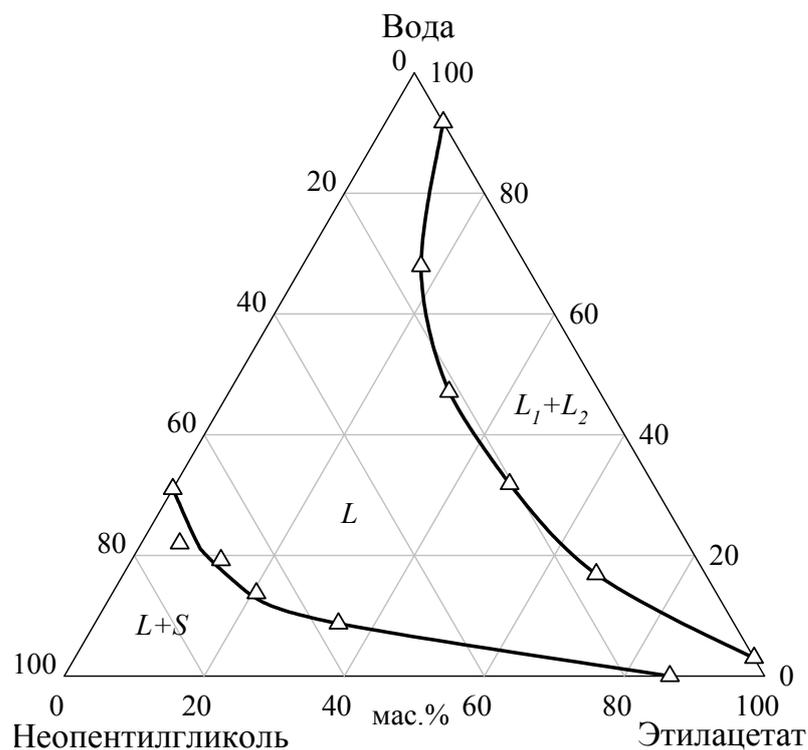


Рис. 3 Изотерма растворимости системы неопентилгликоль – этилацетат – вода при 10°C

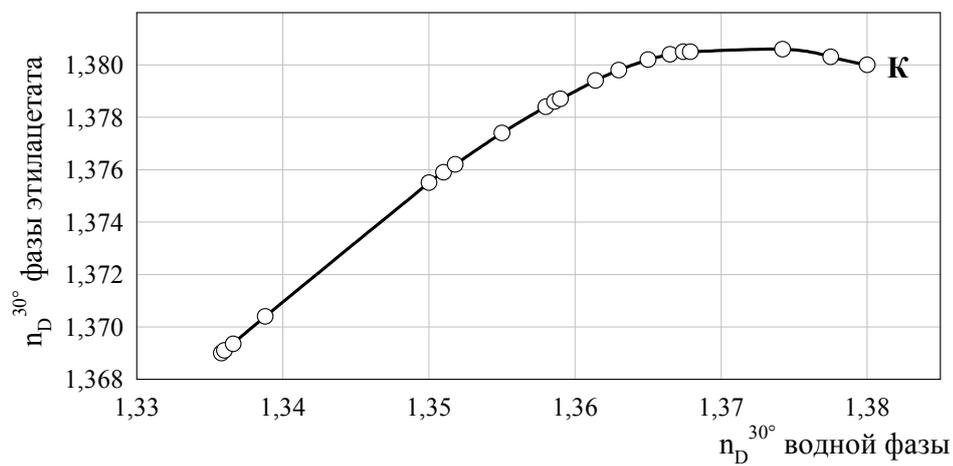


Рис. 4 Кривая соответствия тройной системы неопентилгликоль – этилацетат – вода при 30°C

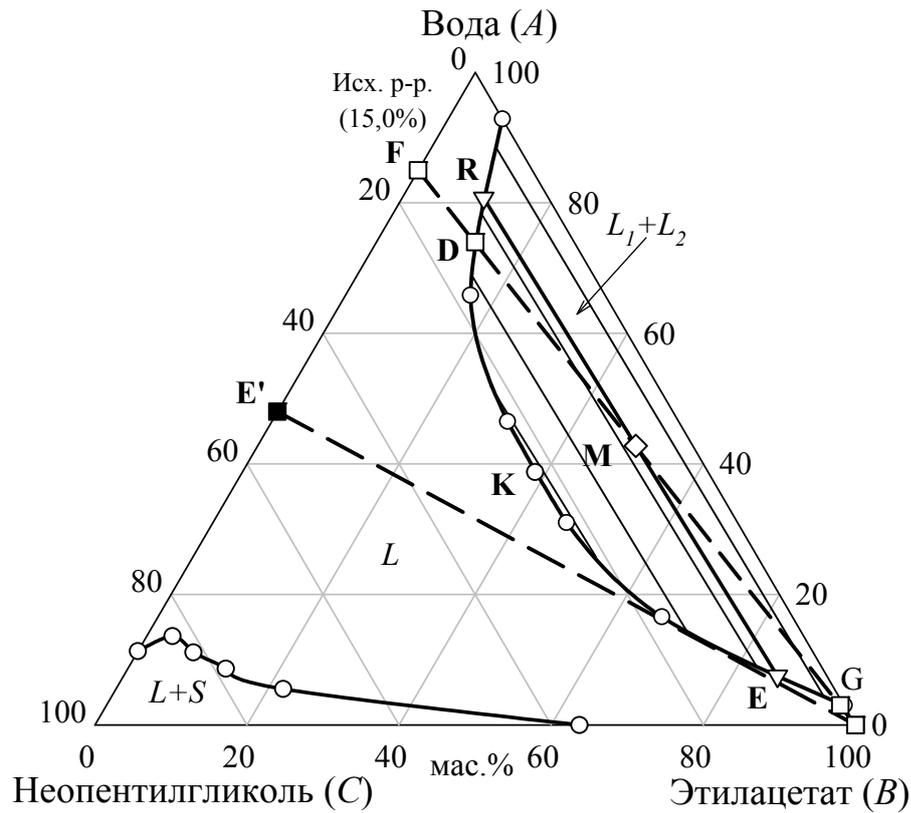


Рис. 5 Диаграмма растворимости системы
 неопентилгликоль – этилацетат – вода при 30°C

В идеальной ступени достигается равновесие, из двухфазной смеси M получают экстракт E и рафинат R , составы которых выражаются на диаграмме точками, лежащими на противоположных концах ноды, проходящей через точку M . Составы фаз E и R определяют по диаграмме. Массовые количества этих фаз можно рассчитать или определить графически, используя соотношение

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{EM}}{\overline{RM}} \quad (7)$$

\overline{EM} и \overline{RM} – длины отрезков.

Массовые количества экстракта и рафината можно также рассчитать из уравнений материальных балансов. Баланс по компоненту C имеет вид:

$$EX_{CE} + RX_{CR} = MX_{CM} \quad (8)$$

При решении этого уравнения совместно с уравнением (4.3), получим:

$$E = \frac{M(X_{CM} - X_{CR})}{X_{CE} - X_{CR}} \quad (9)$$

Определив E , рассчитаем R .

По диаграмме растворимости можно определить минимальное количество экстрагента, при введении которого в процесс точка M расположится в точке D на бинодальной кривой. Это количество экстрагента выражается зависимостью

$$B_{\min} = F \left(\frac{\overline{FD}}{DB} \right) = \frac{F(X_{BD} - X_{BF})}{X_{BB} - X_{BD}} \quad (10)$$

При проведении процесса с минимальным количеством экстрагента получают максимальное количество рафината состава D ; экстракт при этом не образуется.

Можно определить также максимальное количество экстрагента, при введении которого в процесс точка M совпадает с точкой G :

$$B_{\max} = F \left(\frac{\overline{GF}}{GB} \right) = \frac{F(X_{BG} - X_{BF})}{X_{BB} - X_{BG}} \quad (11)$$

В этом случае образуется максимальное количество экстракта и не образуется рафинат.

Оптимизация процесса одноступенчатой экстракции неопентилгликоля из водного раствора этилацетатом проведена на основании вышеприведенных формул (1–11) по диаграмме растворимости трехкомпонентной системы (рис. 5). Основными величинами в экстракционном процессе являются количество (F) и состав (X_F) исходного раствора, количество (E) и состав (X_E) экстракта, количество (R) и состав (X_R) рафината, количество (B) и состав (X_B) экстрагента. Из этих величин обычно бывают известны F , X_F и X_B . Из всех других величин только одна выбирается произвольно, после чего остальные определяются с помощью диаграмм растворимости.

Выбор температуры процесса обусловлен тем, что согласно экспериментальным данным область расслаивания в интервале температур от 10 до 30°C меняется не значительно, однако повышение температуры приводит к ускорению процесса расслаивания. Топология диаграммы растворимости системы неопентилгликоль – этилацетат – вода такова, что максимальная концентрация неопентилгликоля в экстракте (без учета содержания экстрагента) соответствует точке E' и составляет 53 масс.%. Ее получают как точку пересечения стороны AC треугольника и касательной, проведенной из вершины B к бинодальной кривой. Более концентрированный по неопентилгликолю экстракт в данной системе не получится.

Исходя из диаграммы растворимости, концентрация экстрагента в смеси экстрагент–исходный раствор должна быть больше 13% (B_{min}). Однако чем выше концентрация экстрагента, тем больше его количество придется регенерировать из полученного экстракта, таким образом, соотношение исходный раствор: экстрагент необходимо выбирать исходя из конкретных производственных условий.

Установлено, что степень экстракции неопентилгликоля возрастает с увеличением количества экстрагента и достигает 41%. Дальнейшее увеличение количества экстрагента приводит к разбавлению экстракта и степень экстракции незначительно снижается. Таким образом, установлены оптимальные параметры для процесса экстракции: температура – 30°C, соотношение *исходный раствор: экстрагент* составляет 1: 1.

Одноступенчатая экстракция неопентилгликоля осуществлена в лабораторных условиях при 30°C с использованием модельного раствора и реакционной смеси. При проведении экстракции выбрано оптимальное соотношение *исходного раствора и экстрагента* равное 1: 1. Модельный раствор содержал 15.0 масс.% неопентилгликоля. После процесса экстракции

содержание целевого продукта в экстракте (без учета содержания экстрагента) составило 52.2 масс.%, степень извлечения неопентилгликоля – 40.3%. Полученные экспериментальные результаты согласуются с теоретическими расчетами.

При экстракции неопентилгликоля в аналогичных условиях с использованием реакционной смеси степень извлечения неопентилгликоля составила 45.5%. Концентрация формиата натрия в экстракте около 1ю0%. Таким образом, закономерности процесса экстракции, установленные для модельной системы НПГ – этилацетат – вода, сохранились и при использовании реакционной смеси.

В промышленных условиях экстрагент регенерируют из экстракта и рафината и используют для нового цикла экстракции. Этилацетат можно регенерировать путем ректификации и вновь использовать для экстракции неопентилгликоля.

Поликомпонентные системы, содержащие неопентилгликоль и формиат натрия

Неопентилгликоль и формиат натрия – основные продукты, которые получаются в результате синтеза неопентилгликоля. В доступной литературе не найдено данных об извлечении неопентилгликоля из реакционной смеси кристаллизацией, аналогично существующей технологии пентаэритрита. Также не найдены данные по растворимости в поликомпонентных системах, содержащих неопентилгликоль.

С целью установления и оптимизации температурно-концентрационных параметров процесса кристаллизации продуктов синтеза изучены трехкомпонентные системы неопентилгликоль – формиат натрия – вода и неопентилгликоль – формиат натрия – реакционная смесь (водно-органическая смесь, полученная при синтезе неопентилгликоля). Диаграммы

растворимости позволили провести количественные расчеты процесса кристаллизации, определить состав промежуточных растворов и выпавших твердых фаз.

Система неопентилгликоль – формиат натрия – вода

На рис. 6-9 изображены изотермы 0, 20, 30 и 50°C системы неопентилгликоль – формиат натрия – вода, а также изотермы 30 и 50°C показателя преломления жидкой фазы. Установлено, что области расслаивания и монотектического равновесия появляются около 10°C и при повышении температуры расширяются. Для изотерм при 0, 10 и 20°C равновесными фазами являются тригидрат или дигидрат формиата натрия, неопентилгликоль, жидкие фазы L_1 и L_2 и эвтонические растворы.

Расслаивание при 10 и 20°C осложнено кристаллизацией верхней (неопентилгликолевой) фазы, что затрудняет массопередачу между фазами L_1 и L_2 , и система остается в неравновесном состоянии длительное время. Неопентилгликоль из растворов, образующихся при расслаивании системы, кристаллизуется на поверхности верхней фазы. Это свойство может быть использовано при выборе технологии его извлечения из водно-органических смесей и подборе оборудования в частности типа кристаллизатора.

Установлено, что в изученном интервале температур от 0 до 50°C происходит образование двух трехфазных моновариантных состояний: монотектика (формиат натрия + L_1 + L_2) и эвтоника (формиат натрия + неопентилгликоль + L_3). В диссертации Ильина К.К. [25] упоминается о системах с расслаиванием и кристаллогидратом, который разрушается с повышением температуры. Впервые такой тип диаграмм с расслаиванием S_1 – S_2 – L предсказал профессор Р.В.Мерцлин [26], но топологическая трансформация этих диаграмм экспериментально исследована впервые.

Система неопентилгликоль – формиат натрия – реакцияная смесь

Систему неопентилгликоль – формиат натрия – реакцияная смесь

(рис. 10, 11) можно считать условно четырех компонентной с составом неопентилгликоль – формиат натрия – вода – сумма технологических примесей. В реакцияной смеси количественное содержание примесей является величиной переменной и трудно поддается точному определению, поэтому диаграмма растворимости изученного нами разреза построена в треугольнике, вершины которого соответствуют неопентилгликолю, формиату натрия, реакцияной смеси. Данные по растворимости твердых веществ в реакцияной смеси приведены в таблице 2.

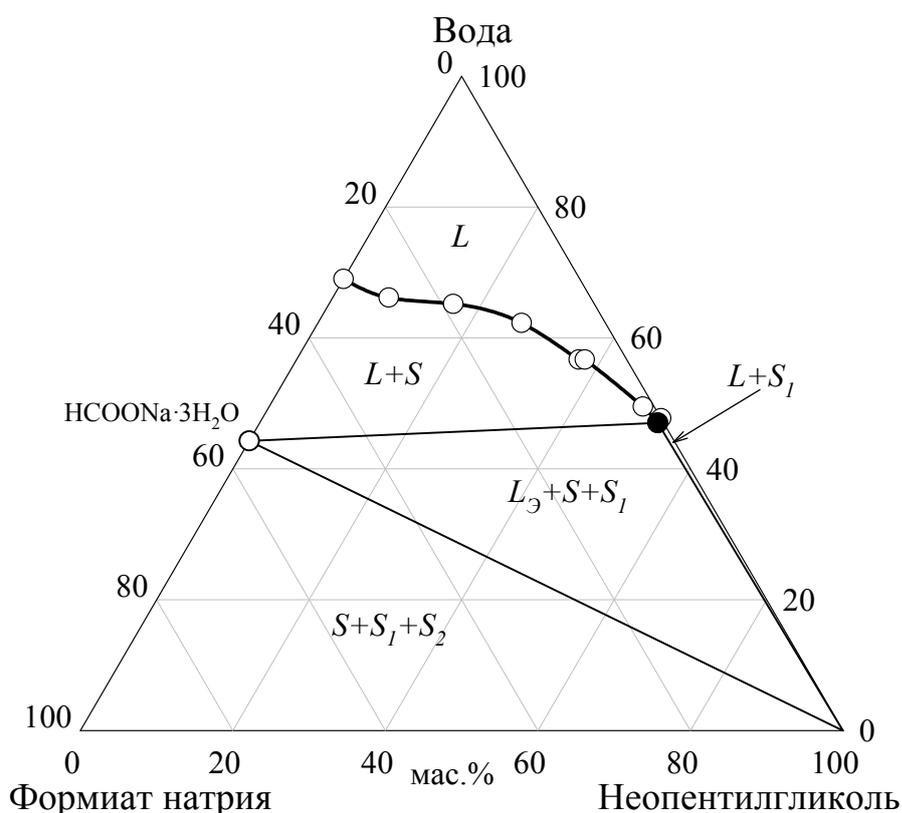


Рис. 6 Изотерма растворимости системы неопентилгликоль – формиат натрия – вода при 0°C

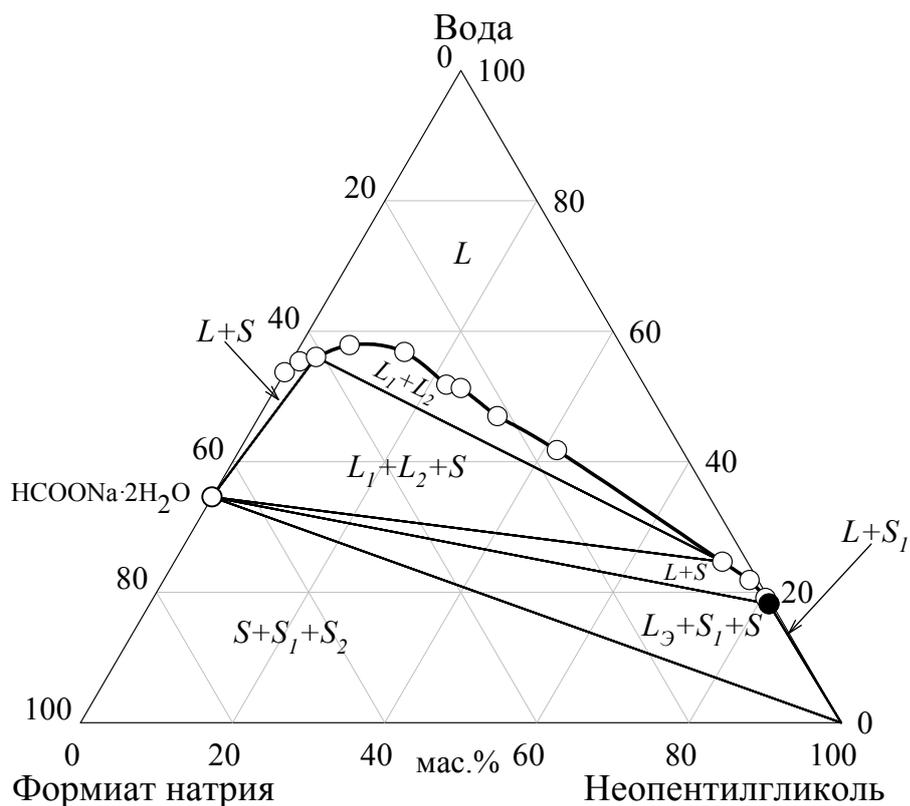
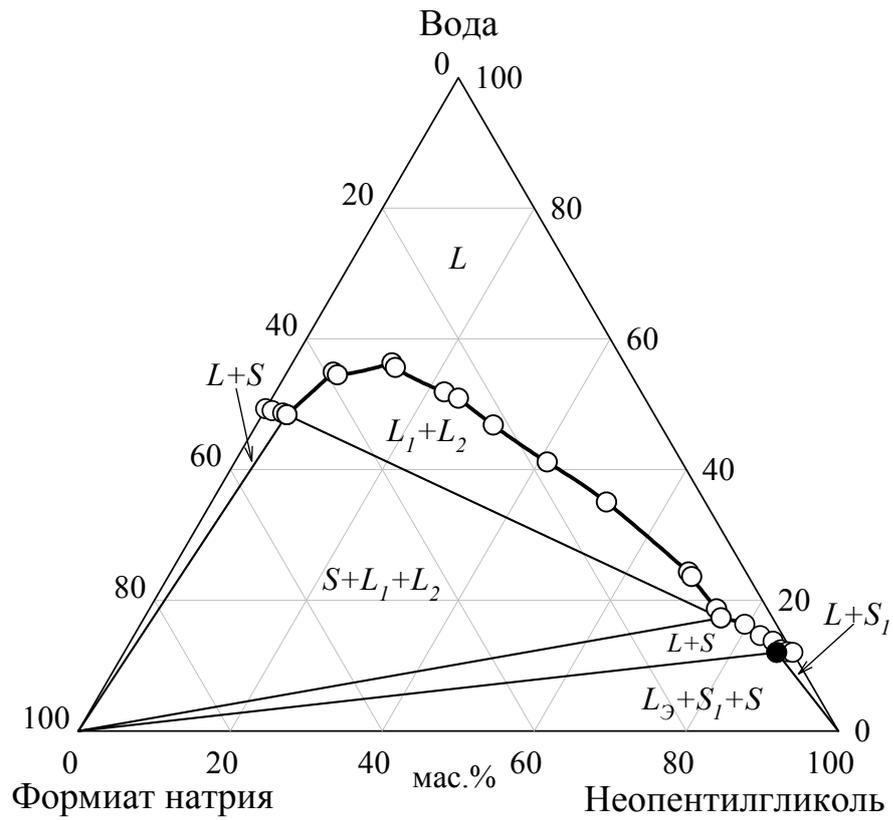
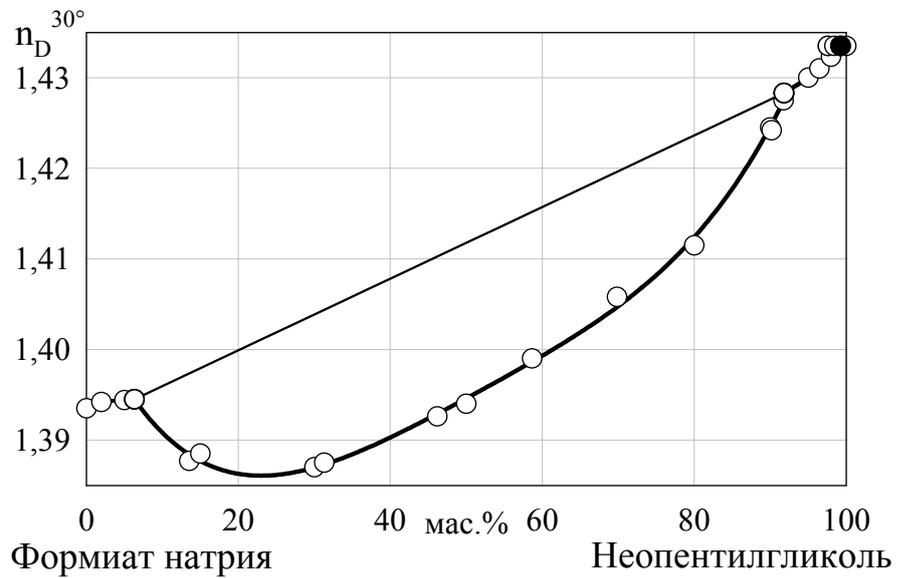


Рис. 7 Изотерма растворимости системы неопентилгликоль – формиат натрия – вода при 20°C



а)

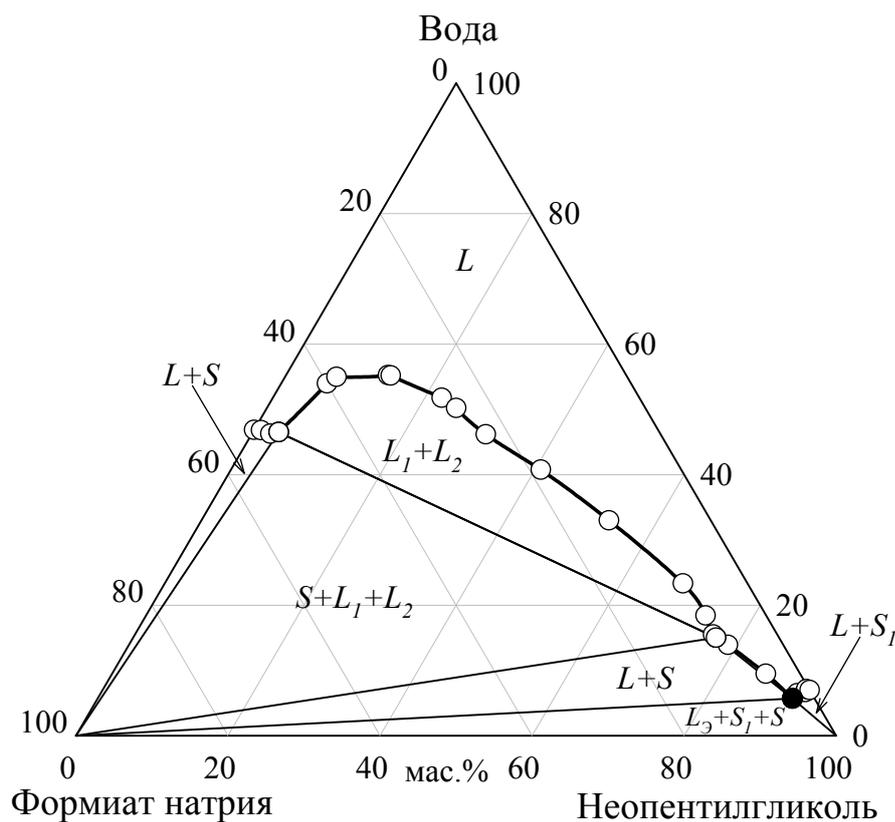


б)

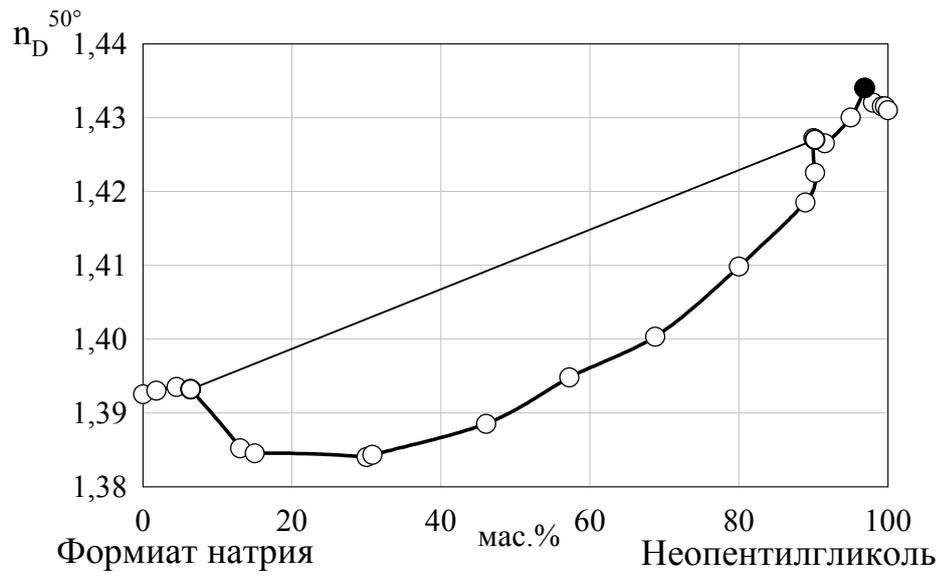
Рис. 8 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы неопентилгликоль – формиат натрия – вода при 30°C

Система неопентилгликоль – формиат натрия – реакцияная смесь

Систему неопентилгликоль – формиат натрия – реакцияная смесь (рис. 10, 11) можно считать условно четырех компонентной с составом неопентилгликоль – формиат натрия – вода – сумма технологических примесей. В реакцияной смеси количественное содержание примесей является величиной переменной и трудно поддается точному определению, поэтому диаграмма растворимости изученного нами разреза построена в треугольнике, вершины которого соответствуют неопентилгликолю, формиату натрия, реакцияной смеси. Данные по растворимости твердых веществ в реакцияной смеси приведены в таблице 2.



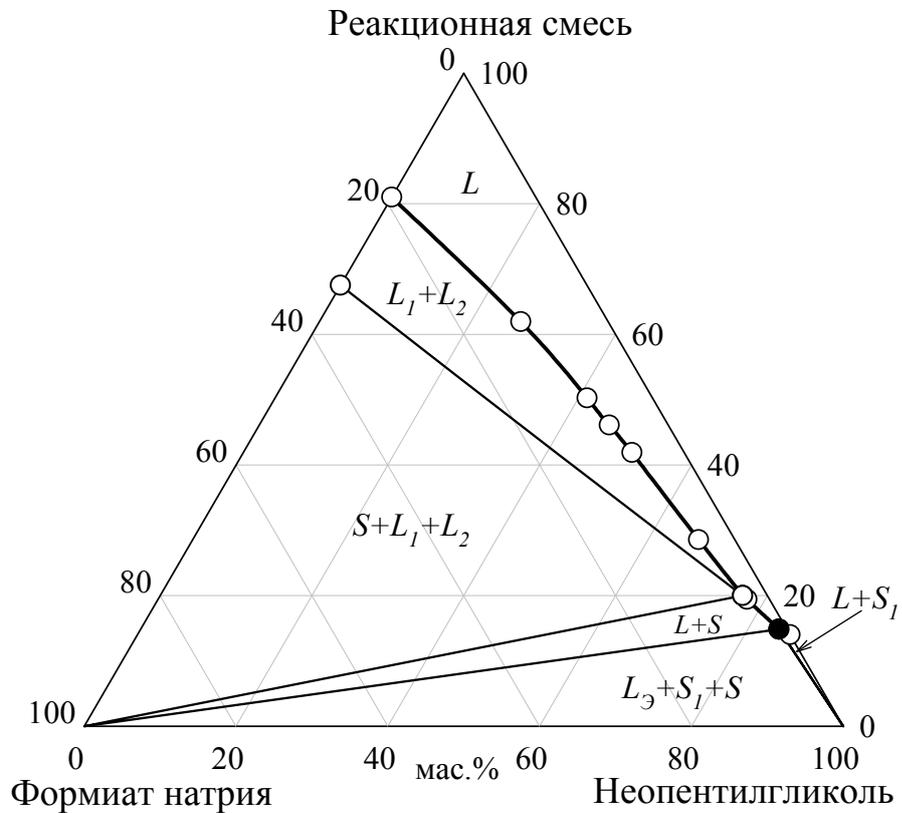
а)



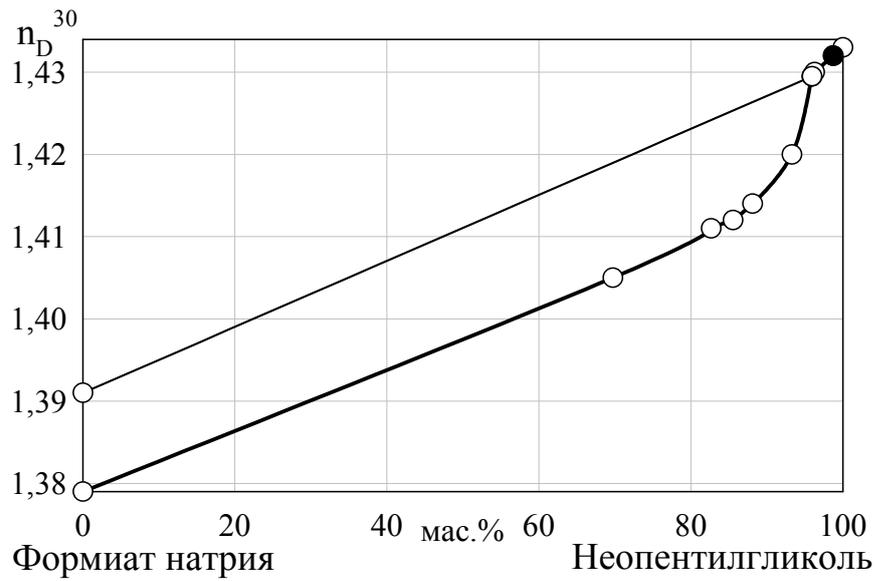
б)

Рис. 9 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы неопентилгликоль – формиат натрия – вода при 50°С

б)

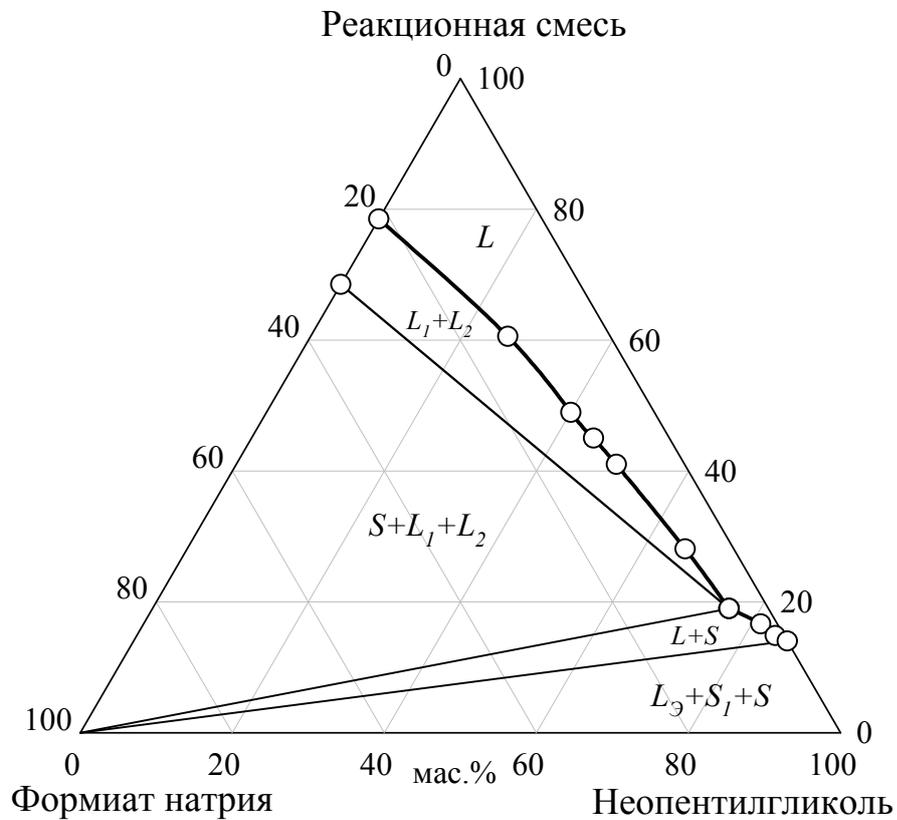


а)

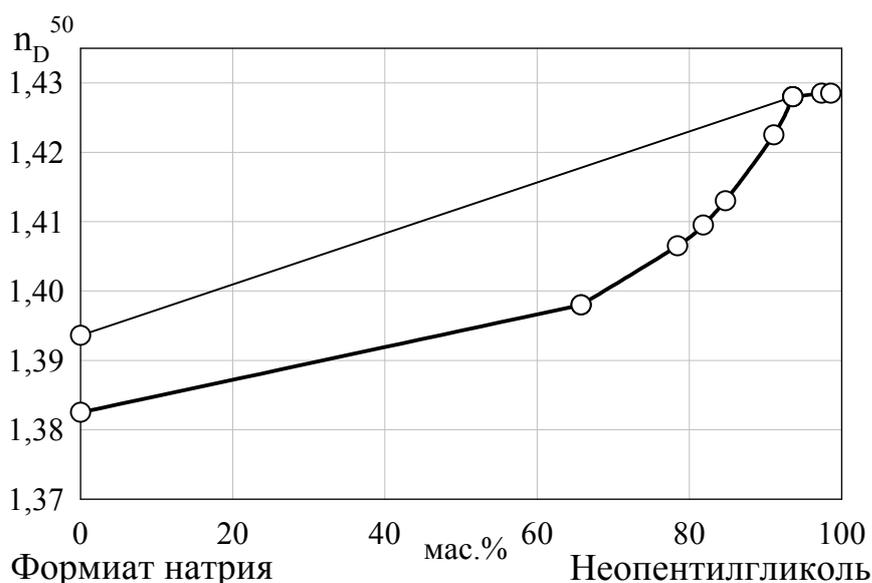


б)

Рис. 10 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы неопентилгликоль – формиат натрия – реакционная смесь при 30°С



а)



б)

Рис. 11 Изотермы растворимости (а) и показателя преломления (б) системы неопентилгликоль – формиат натрия – реакционная смесь при 50° С

Таблица 2

Растворимость формиата натрия и неопентилгликоля в реакционной смеси (мас.%)

Вещество	Температура, °С	
	30	50
Неопентилгликоль	86.00	89.50
Формиат натрия	32.50	33.50

В системе установлены: следующие фазовые области: монотектическая $L_1 + L_2 +$ формиат натрия, кристаллизации формиата натрия и кристаллизации неопентилгликоля при 30°С. При 50°С область кристаллизации неопентилгликоля не обнаружена. Концентрация формиата натрия в эвтонике при 30°С составляет 1.07 масс.% (рис. 10). Изотермы при 30 и 50°С

практически совпадают, т.е. растворимость компонентов в этом диапазоне температур меняется незначительно.

Сравнение систем неопентилгликоль – формиат натрия – вода и неопентилгликоль – формиат натрия – реакционная смесь

На рисунке 12 изображена проекция разреза неопентилгликоль – формиат натрия – реакционная смесь на грань тетраэдра состава, отвечающей системе неопентилгликоль – формиат натрия – вода. Так как концентрация примесей в реакционной смеси не известны, то при проецировании точки состава реакционной смеси на грань тетраэдра неопентилгликоль – формиат натрия – вода сделано следующее допущение: концентрации компонентов смеси (без учета примесей) рассчитаны по реакции образования неопентилгликоля и формиата натрия, предполагая, что реакция идет до конца, а изомасляный альдегид и гидроксид натрия расходуются полностью только на образование неопентилгликоля и формиата натрия соответственно. Такой подход позволил установить, влияние примесей на растворимость формиата натрия и неопентилгликоля. Однако вид диаграммы растворимости может быть уточнен при наличии процентных данных по содержанию примесей в реакционной смеси.

Сопоставляя изотермы 30°C системы неопентилгликоль – формиат натрия – вода и разреза неопентилгликоль – формиат натрия – реакционная смесь установили, что границы монотектической области практически совпадают; с ростом концентраций неопентилгликоля поле кристаллизации формиата натрия сдвигается к стороне формиат натрия – неопентилгликоль.

Экстраполяция линии насыщенных растворов формиата натрия позволяет установить, что концентрация формиата натрия в эвтоническом растворе разреза значительно ниже, чем в аналогичном растворе системы

неопентилгликоль – формиат натрия – вода. Т.о. примеси уменьшают растворимость формиата натрия в растворах неопентилгликоля, следовательно, упариванием реакционной смеси, возможно, получить насыщенный раствор неопентилгликоля с меньшим содержанием формиата натрия, что улучшить качество целевого продукта.

Продолжение работы опубликовано под тем же названием в следующем выпуске журнала [«Инженерный вестник Дона» № 4, часть 2, 2014 г.](#)

Список литературы

1. Berlow, E. The pentaerythritols. N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1958. 387 p.
2. Рудковский, Д.М. Многоатомные спирты. Л.: Химия, 1972. 168 с.
3. Викторов, М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ – 3-е изд., перер. и доп. Л.: Химия, 1972. 464 с.
4. Котельникова, М.В. Физико-химические основы процессов извлечения неопентилгликоля из водно-органических смесей. Дис...канд. хим.наук. Пермь, 2010. 131 с.
5. Губина (Котельникова), М.В. Физико-химические основы выделения неопентилгликоля из реакционной смеси // Отчетная научная конференция студентов и аспирантов Пермского государственного университета: материалы конф. Пермь: издательство ПГУ, апрель 2003. С. 17.
6. Котельникова, М.В. Физико-химические основы процесса кристаллизации неопентилгликоля из водно-органических смесей // Студент и научно-технический прогресс: материалы XLIII международной научной студенческой конференции. Новосибирск, 2005. С. 87–88.
7. Котельникова, М.В. Физико-химические основы процессов выделения неопентилгликоля и формиата натрия из водно-органических смесей //



Проблемы химия и экология: тезисы докладов областной конференции студентов и молодых ученых. Пермь, 2005. С. 21–22.

8. Котельникова, М.В. Физико-химические основы процессов кристаллизации полиолов. Экологический аспект // Эколого-экономические проблемы освоения минерально-сырьевых ресурсов: тезисы докладов Международной научной конференции. ФГНУ «ЕНИ» и др. Пермь, 2005. С. 43–44.

9. Кудряшова, О.С. Физико-химический анализ – теоретическая основа энергосберегающих и экологически мягких химических технологий // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование: сб. тр. Санкт – Петербург, 2005. С. 130–131.

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

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

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

13. ТУ 2432-011-00203803-98. Натрий муравьинокислый (натрия формиат) HCOONa . – Предприятие-изготовитель: ОАО "Метафракс". metafrax.ru/ru/product-list/natriy-formiat/

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

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



16. ГОСТ 2222-95. Метанол технический. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2000. 19 с.
 17. Никурашина, Н.И. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратовский ун-т, 1969. 122 с.
 18. Мерцлин, Р.В. Приложение метода сечений к определению равновесий в трехкомпонентных системах с твердыми фазами // Журн. общей химии. 1940. Т. 10. Вып. 22. С. 1999–2004.
 19. Журавлев, Е.Ф. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5. Вып. 11. С. 2630–2637.
 20. Иоффе, Б.В. Рефрактометрические методы химии – 3-е изд. Л.: Химия, 1983. 350 с.
 21. ГОСТ 9286-89 Пентаэритрит технический. Технические условия – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. 12 с.
 22. Кудряшова, О.С. Изучение растворимости в многокомпонентных системах, содержащих неопентилгликоль и органические растворители // Химия и химическое образование: сб. тр. 3-го международного симпозиума. – Владивосток: Дальневосточный университет, 2003. С. 152–154.
 23. Губина (Котельникова), М.В. Изучение растворимости в многокомпонентных системах, содержащих неопентилгликоль и органические растворители // Химия и экология: тезисы докладов областной конференции студентов и молодых ученых. Пермь, 2003, с. 47–48.
 24. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция / Перевод с англ. Ю.Н. Ковалева, В.Г. Труханова, под ред. С.З. Кагана. М.: Химия, 1966. 724 с.
 25. Ильин, К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Константин Кузьмич Ильин. Саратов, 2000. 383 с.
-



26. Мерцлин, Р.В. О кристаллизации тройных систем с двумя двойными расслаиваниями // Изв. Сектора ФХА ИОНХ. 1949. Т. 18. С. 33-59.
27. Котельникова, М.В. Растворимость систем неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – вода // Ж. физ. Химии, 2006. Т. 80, Вып. 11. С. 1–6.
28. Губина (Котельникова), М.В. Изучение растворимости в многокомпонентных системах, содержащих неопентилгликоль и метанол // Молодежная наука Прикамья: сб. науч. тр. – Пермь: ПГТУ, 2004. С. 71–75.
29. Губина (Котельникова), М.В. Изучение растворимости в многокомпонентных системах, содержащих неопентилгликоль и метанол // Проблемы химия и экология: тезисы докладов областной конференции студентов и молодых ученых. Пермь, 2004. С. 51–52.
30. Губина (Котельникова), М.В. Изучение растворимости в системе неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – вода // Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах: тезисы докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов. Краснодар: издательство Просвещение. Юг, 2004. Т. 2. С. 133.
31. Котельникова, М.В. Изучение влияния технологических примесей и метанола на процесс кристаллизации неопентилгликоля и его чистоту // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XV Российской студенческой научной конференции, посвященной 85-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького. – Екатеринбург, 2005. С. 339.
32. Котельникова М.В., Кудряшова О.С., Кудрявцев П.Г. Пат. 2340590 Российская Федерация, МПК С 07 С 31/20, С 07 С 31/18. Способ разделения многоатомных спиртов, например, неопентилгликоля и формиата натрия;/ заявитель и патентообладатель ООО «НПП «Тривектр» – № 2007107727/04; заявл. 01.03.2007; опубл. 10.12.2008. Бюл. № 34.
-

33. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы. "Инженерный вестник Дона", №2, 2014. ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_128_Figovsky.pdf_2476.pdf

34. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокompозиционных материалов. "Инженерный вестник Дона", №2, 2014. ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_125_Figovsky.pdf_2448.pdf

References

1. Berlow, E. The pentaerythritols. N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1958. 387 p.
2. Rudkovskij, D.M. Mnogoatomnye spirty. [Polyhydric alcohols] L.: Himija, 1972. 168 p.
3. Viktorov, M.M. Graficheskie raschety v tehnologii neorganicheskikh veshhestv [Graphic calculations in the theory of inorganic substances] 3-e izd., perer. i dop. L.: Himija, 1972. 464 p..
4. Kotel'nikova, M.V. Fiziko-himicheskie osnovy processov izvlechenija neopentilglikolja iz vodno-organicheskikh smesej. [Physico-chemical basis of processes of extraction of neopentyl glycol aqueous-organic mixtures] Dis...kand. him.nauk. Perm', 2010. 131 p.
5. Gubina (Kotel'nikova), M.V. Otchetnaja nauchnaja konferencija studentov i aspirantov Permskogo gosudarstvennogo universiteta: materialy konf. Perm': izdatel'stvo PGU, aprel' 2003. p. 17.
6. Kotel'nikova, M.V. Student i nauchno- tehnikeskij progress: materialy XLIII mezhdunarodnoj nauchnoj studencheskoj konferencii. Novosibirsk, 2005. pp. 87–88.
7. Kotel'nikova, M.V. Problemy himija i jekologija: tezisy dokladov oblastnoj konferencii studentov i molodyh uchenyh. Perm', 2005. pp. 21–22.

8. Kotel'nikova, M.V. Jekologo-jekonomicheskie problemy osvoenija mineral'no-syr'evyh resursov: tezisы dokladov Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii. FGNU «ENI» i dr. Perm', 2005. pp.43–44.
 9. Kudrjashova, O.S. Fiziko-himicheskij analiz – teoreticheskaja osnova jenergoberegajushhих i jekologicheskи mjagkih himicheskиh tehnologij [Physico-chemical analysis - theoretical basis of energy-saving and environmentally friendly soft chemical technologies] Vysokie tehnologii, fundamental'nye i prikladnye issledovanija, obrazovanie: sb. tr. Sankt – peterburg, 2005. pp.130–131.
 10. Kotel'nikova, M.V. XV mezhdunarodnaja konferencija po himicheskоj termodinamike v Rossii. Moskva, 2005. p. 18.
 11. Samohvalov, I.I. Aktual'nye problemy himicheskоj nauki, praktiki i obrazovanija. Kursk, 2009. pp.234–236.
 12. CAS 126-30-7. Neopentyl Glycol (Neo). Data Sheet. – Perstorp Specialty Chemicals. inchem.org/documents/sids/sids/126307.pdf
 13. TU 2432-011-00203803-98. Natrij murav'inokislyj (natrija formiat) HCOONa. Predprijatие-izgotovitel': OAO "Metafraks". metafrax.ru/ru/product-list/natrij-formiat/
 14. GOST 6709-72. Voda distillirovannaja. Tehnicheskie uslovija. M.: Standartinform, 2007. 11 p.
 15. GOST 8981-78. Jefiry jetilovyj i normal'nyj butilovyj uksusnoj kisloty tehnicheckie. Tehnicheskie uslovija. 18 p.
 16. GOST 2222-95. Metanol tehnicheckij. Tehnicheskie uslovija. M.: IPK Izdvo standartov, 2000. 19 p.
 17. Nikurashina, N.I. Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniju mnogofaznogo sostojanija mnogokomponentnyh sistem. [The method of sections. Appendix him to study the state of multiphase multicomponent systems] Saratov: Saratovskij un-t, 1969. 122 p.
-

18. Merclin, R.V. Zhurn. obshhej himii. 1940. T. 10. Vyp. 22. pp. 1999–2004.
19. Zhuravlev, E.F. Zhurn. neorganicheskoy himii. 1960. T. 5. Vyp. 11. pp. 2630–2637.
20. Ioffe, B.V. Refraktometricheskie metody himii [Refractometric methods of chemistry] – 3-e izd. L.: Himija, 1983. 350 p.
21. GOST 9286-89 Pentajeritrit tehničeskij. Tehničeskie uslovija. M.: IPK Izd-vo standartov, 1998. 12 p.
22. Kudrjashova, O.S. Izučenie rastvorimosti v mnogokomponentnyh sistemah, sodержashhih neopentilgl'ikol' i organicheskie rastvoriteli. [The study of solubility in multicomponent systems containing neopentyl glycol and organic solvents] Himija i himičeskoe obrazovanie: sb. tr. 3-go meždunarodnogo simpoziuma. Vladivostok: Dal'nevostočnyj universitet, 2003. pp. 152–154.
23. Gubina (Kotel'nikova), M.V. Himija i jekologija: tezisy dokladov oblastnoj konferencii studentov i molodyh učenyyh. Perm', 2003, pp. 47–48.
24. Trejbal, R. Zhidkostnaja jekstrakcija [Liquid reaction] Perevod s angl. Ju.N. Kovaleva, V.G. Truhanova, pod red. S.Z. Kagana. M.: Himija, 1966. 724 p.
25. Il'in, K.K. Topologija fazovyh diagramm treh- i četyrehkomponentnyh sistem s ravnovesijami kondensirovannyh faz [The topology of the phase diagrams of three- and four-component systems with a equilibria of condensed phases]: dis. ... dokt. him. nauk: 02.00.04 / Konstantin Kuz'mich Il'in. Saratov, 2000. 383 p.
26. Merclin, R.V. Izv. Sektora FHA IONH. 1949. T. 18. pp. 33-59.
27. Kotel'nikova, M.V. Zh. fiz. Himii, 2006. T. 80, Vyp. 11. pp. 1–6.
28. Gubina (Kotel'nikova), M.V. Izučenie rastvorimosti v mnogokomponentnyh sistemah, sodержashhih neopentilgl'ikol' i metanol [The study of solubility in multicomponent systems containing neopentyl



- glycol and methanol] Molodezhnaja nauka Prikam'ja: sb. nauch. tr. Perm': PGTU, 2004. pp.71–75.
29. Gubina (Kotel'nikova), M.V. Problemy himija i jekologija: tezisы докладov oblastnoj konferencii studentov i molodyh uchenyh. Perm', 2004. pp. 51–52.
30. Gubina (Kotel'nikova), M.V. Sovremennoe sostojanie i priority razvitija fundamental'nyh nauk v regionah: tezisы докладov Vserossijskoj nauchnoj konferencii molodyh uchenyh i studentov. Krasnodar: izdatel'stvo Prosveshhenie. Jug, 2004. T. 2. pp. 133.
31. Kotel'nikova, M.V. Problemy teoreticheskoj i jeksperimental'noj himii: tezisы докладov XV Rossijskoj studencheskoj nauchnoj konferencii, posvjashhennoj 85-letiju Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta im. A.M. Gor'kogo. Ekaterinburg, 2005. p 339.
32. Kotel'nikova M.V., Kudrjashova O.S., Kudrjavcev P.G. Pat. 2340590 Rossijskaja Federacija, MPK C 07 C 31/20, C 07 C 31/18. Sposob razdelenija mnogoatomnyh spirtov, naprimer, neopentilglikolja i formiata natrija/; zajavitel' i patentoobladatel' OOO «NPP «Trivektr» № 2007107727/04; zajavl. 01.03.2007; opubl. 10.12.2008. Bjul. № 34.
33. Kudrjavcev P.G., Figovskij O.L. Inženernyj vestnik Dona (Rus), №2, 2014. ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_128_Figovsky.pdf_2476.pdf
34. Kudrjavcev P.G., Figovskij O.L. Inženernyj vestnik Dona (Rus), №2, 2014. ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_125_Figovsky.pdf_2448.pdf