

На правах рукописи



Коноплев Игорь Алексеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТИЛЛАКТАТА**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Гартман Томаш Николаевич,
заведующий кафедрой информатики
и компьютерного проектирования
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Писаренко Юрий Андрианович,
профессор кафедры химии и технологии
основного органического синтеза
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический
университет»

кандидат химических наук
Дмитриев Георгий Сергеевич,
старший научный сотрудник сектора 8 технологии
органических соединений лаборатории № 2
химии нефти и нефтехимического синтеза

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный технический
университет им. Р. Е. Алексеева»

Защита состоится « 31 » мая 2019 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте университета <https://diss.muctr.ru/author/278/>.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.02

Староверов Д.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последнее время в мире наблюдается устойчивая тенденция к замещению нефтяной продукции экологически чистыми аналогами растительного происхождения. Одним из подобных направлений является поиск рациональных путей синтеза биоразлагаемых полимеров из возобновляемых биологических ресурсов. Переход на биополимеры позволит решить проблемы «полимерного мусора» и внесет существенный вклад в уменьшении «парникового эффекта».

К наиболее востребованным биоразлагаемым полимерам относятся полимолочная кислота (ПМК), которую получают полимеризацией лактида с раскрытием цикла («ring-opening polymerization»), и различные сополимеры лактида. Синтез лактида в промышленности осуществляется из молочной кислоты (МК) через ее олигомер, что является не самым эффективным производством, прежде всего из-за огромного количества отходов гипса, обусловленного способом выделения МК из ферментационной массы. Альтернативным путем является синтез лактида из бутилового эфира молочной кислоты через его олигомер, что позволяет исключить из технологии стадию выделения МК через лактат кальция и образование отходов гипса.

Таким образом, изучение закономерностей и моделирование процесса олигомеризации бутиллактата является актуальной задачей в контексте разработки принципиально новой технологии комплексной переработки возобновляемого углеводного сырья в лактиды и другие химические продукты. Решение этой задачи тем важнее, чем динамичнее растет мировой рынок биоразлагаемых полимеров, особенно с учетом отсутствия отечественных технологий в этой области. Значимость проблемы подчеркивает прогноз президиума Совета по модернизации экономики и инновационному развитию России от 4 февраля 2014 года: «К 2020 году Россия должна производить 400 тыс. тонн в год собственного полилактида».

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка математического описания процесса олигомеризации бутиллактата при катализе безводным тетрахлоридом олова. Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Изучить текущий уровень исследований по тематике работы и в смежных областях;
2. Разработать и смонтировать лабораторную исследовательскую установку для проведения кинетических экспериментов;
3. Установить обобщенные кинетические закономерности процесса;
4. Предложить кинетическую схему и разработать математическое описание процесса.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые проведено многофакторное исследование олигомеризации бутиллактата при катализе безводным тетрахлоридом олова в закрытой и открытой реакционных системах и установлены обобщенные кинетические закономерности процесса;
2. Показано, что в закрытых условиях образуется преимущественно димер и тример бутиллактата; для получения высокомолекулярных олигомеров требуется проводить синтез в открытых условиях;
3. Установлен сложный характер катализа процесса тетрахлоридом олова, выдвинута гипотеза, что в катализе участвует димерная форма тетрахлорида олова, которая находится в равновесии с мономерной;
4. Впервые предложена кинетическая схема процесса для закрытой и открытой систем, а также разработана кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные;
5. Впервые предложена математическая модель процесса для открытой системы, которая включает три основных составляющих: кинетику процесса, массоперенос и динамику изменения массы жидкой фазы. Решением обратнo-кинетической задачи определены параметры модели, обеспечивающие адекватное описание процесса.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. На примере олигомеризации бутиллактата впервые сформулирован подход к кинетическому описанию и математическому моделированию процессов

олигоконденсации сложных эфиров в закрытых и открытых системах. Предложенный подход может быть полезен при исследовании и описании схожих процессов, таких как олигомеризация МК или поликонденсация дигликольтерефталата;

2. Разработана математическая модель процесса, адекватно описывающая экспериментальные данные и пригодная для расчетов при разработке исходных данных на проектирование пилотной установки.

Методология и методы исследования. Кинетические эксперименты и обработка полученного массива данных проводилось с применением современных доступных инструментов. Эксперименты проводились в автоклаве, оборудованном настроенной автоматической системой управления технологическими параметрами. Для определения состава реакционной массы использовались откалиброванные и апробированные физико-химические методы анализа: газожидкостная хроматография (ГЖХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). При обработке экспериментальных данных особое внимание уделялось анализу мольных и материальных балансов. Математическое моделирование и вычисление параметров модели проводилось в среде MATLAB. Все эти факторы позволили получить адекватные и согласующиеся результаты.

На защиту выносятся следующие положения:

- кинетические закономерности процесса олигомеризации бутиллактата в закрытых условиях и в условиях отвода бутанола из зоны реакции;
- кинетическая схема и обобщенная математическая модель процесса олигомеризации бутиллактата.

Апробация работы. Основные положения работы обсуждены на конференциях: Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016» (Москва, Россия, 2016), The conference «The prospects and strategic necessity of hydrocarbon and agricultural waste treatment in the republic of Armenia to obtain organic and petroleum products» (Ереван, Армения, 2016).

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии на всех этапах научной работы: анализ литературы, создание установок, планирование и проведение

экспериментов, обработка и анализ полученных результатов, составление моделей, обсуждения и подготовки научных публикаций.

Публикации. По материалам работы опубликовано 3 статьи в периодических изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статей в научных журналах и сборниках трудов конференций, а также получено 2 патента.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и четырех приложений. Диссертация изложена на 226 страницах машинописного текста, основной текст содержит 130 рисунков и 28 таблиц, приложения – 66 рисунков и 25 таблиц.

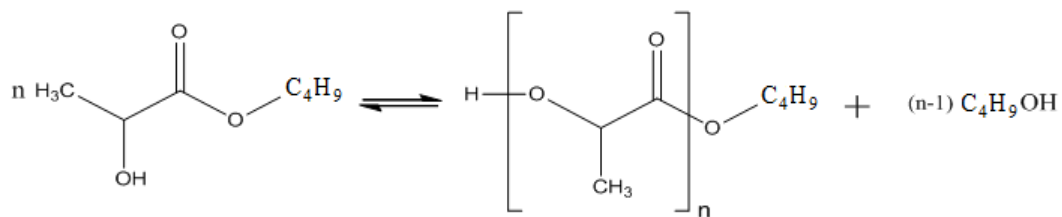
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, показаны научная новизна темы исследования и её теоретическая и практическая значимость.

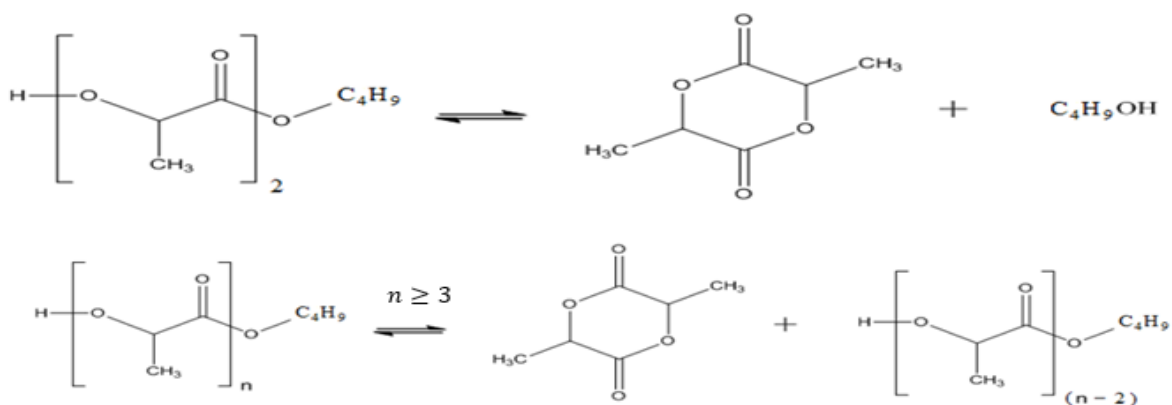
В **первой главе** проведён анализ современного состояния исследований по тематике работы. Стиль содержания литературного обзора – последовательно-дополняющий – от биополимеров с акцентом на ПМК до примеров моделирования процессов олигомеризации. Рассматриваемый в данной работе процесс олигомеризации бутиллактата является одной из стадий разрабатываемой комплексной технологии получения ПМК, а получаемый олигомер бутиллактата – важный полупродукт, от качества которого зависит эффективность всего производства. В связи с этим, более целесообразно было описать достигнутый уровень разработок на примере комплексной технологии. Например, проведен маркетинговый обзор по ПМК и рассмотрены её основные способы получения.

После определения роли стадии олигомеризации бутиллактата в комплексной технологии получения ПМК, был проведен анализ литературы по моделированию данного процесса. Так как информации по данной тематике практически нет, то были рассмотрены схожие процессы, например, олигомеризация МК.

Было показано, что процесс олигомеризации бутиллактиата относится к кинетически сложным и включает как последовательные, так и параллельные реакции, описываемые общей схемой:



Возможны и побочные реакции деструктивной циклизации олигомеров бутиллактиата до лактида по следующей схеме:



Во **второй главе** приводятся характеристики исходного сырья, материалов и продуктов. Описаны лабораторные исследовательские установки и приведены методики проведения экспериментов. Изложены методики проведения двух основных анализов, применяемых в данной работе – ГЖХ и ВЭЖХ.

В **третьей главе** представлены результаты экспериментального исследования процесса олигомеризации бутиллактиата при катализе тетрахлоридом олова для закрытой (**раздел 3.1**) и открытой (**раздел 3.2**) систем.

В **четвертой главе** представлена обработка массива экспериментальных данных. В **разделе 4.1** сначала были проанализированы мольные и материальные балансы. В каждом эксперименте наблюдался незначительный разбаланс по массе между загрузкой и выгрузкой (не более 3% масс.), что является приемлемым уровнем для лабораторной практики.

Анализ результатов ВЭЖХ показал, что в закрытой системы лактид не образуется, а олигомеров с длиной цепи более трех – незначительное количество. На

основании этого была предложена кинетическая схема, состоящая из двух обратимых реакций:



где BL_1 – бутиллактат (н-бутиловый эфир молочной кислоты);

BL_2 – димер бутиллактата (бутилдилактилат);

BL_3 – тример бутиллактата (бутилтрилактилат);

Bu – бутанол (н-бутанол);

k_1, k_{-1} – константы прямой и обратной реакций для схемы превращений (1);

k_2, k_{-2} – константы прямой и обратной реакций для схемы превращений (2).

Линейный характер зависимостей на рисунке 2 подтверждает вышеприведенную кинетическую схему для закрытой системы, а коэффициент результирующей прямой ($2*\Delta C_{BL2} + 3*\Delta C_{BL3}$) показывает минимальное расхождение в мольном балансе.

Для открытой системы также наблюдался минимальный мольный разбаланс (не более 5% мол.). Анализ хроматограмм ВЭЖХ для открытых условий показал, что в этих условиях помимо образования целого спектра высокомолекулярных олигомеров наблюдается образование побочного продукта – лактида.

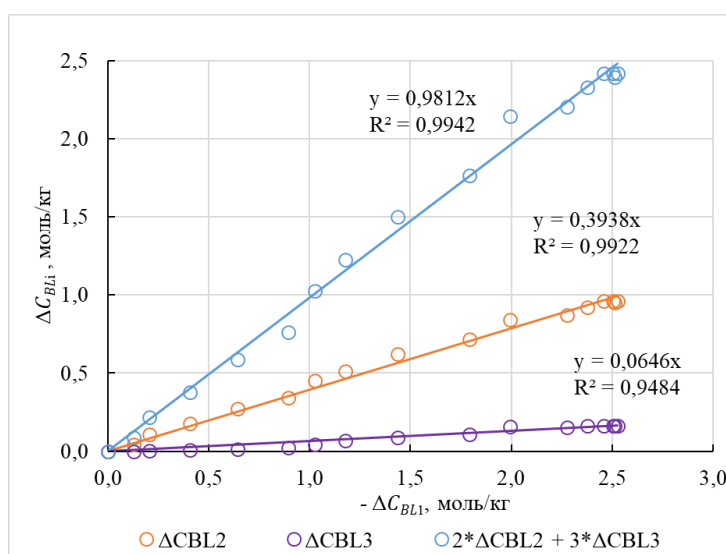
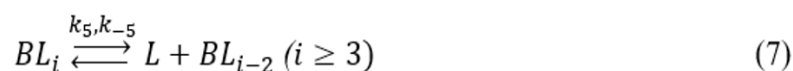
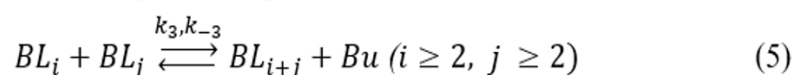
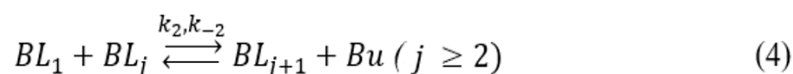
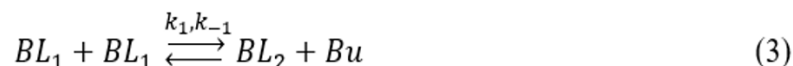


Рисунок 2 – График зависимости изменения концентрации димера (ΔC_{BL2}) и тримера (ΔC_{BL3}) и суммы лактатных звеньев в составе BL_2 и BL_3 от изменения концентрации бутиллактата (ΔC_{BL1})

Тогда, принимая допущение, что принцип Флори соблюдается для олигомеров с $i \geq 2$ и $j \geq 2$ (i и j – длина цепи в олигомере) была предложена следующая кинетическая схема для открытых условий:



где BL_i, BL_j – олигомер бутиллактата с длиной цепи i и j , соответственно; L – лактид;
 k_1, k_{-1} – константы прямой и обратной реакций для схемы превращений (3);
 k_2, k_{-2} – константы прямой и обратной реакций для схемы превращений (4);
 k_3, k_{-3} – константы прямой и обратной реакций для схемы превращений (5);
 k_4, k_{-4} – константы прямой и обратной реакций для схемы превращений (6);
 k_5, k_{-5} – константы прямой и обратной реакций для схемы превращений (7).

В подразделе 4.1.1 приведена первичная обработка каждой серии экспериментов для закрытых условий. Анализ серии по варьированию начальной концентрации бутиллактата показал, что конверсия бутиллактата во всех экспериментах серии оставалась неизменной, что говорит об отсутствии влияния концентрации исходного вещества на ход процесса. Серия по варьированию начальной концентрации бутанола показала, что начальные участки кривых накладываются друг на друга, следовательно, начальные скорости во всех экспериментах равны и его добавление в систему влияет только на смещение равновесия (рисунок 3).

Для определения зависимости скорости реакции от температуры был применен метод трансформации для серии опытов по варьированию температуры проведения процесса. Наблюдаемые энергия активации и предэкспоненциальный множитель были определены классическим графическим методом на основании уравнения Аррениуса (рисунок 4), только вместо констант скоростей были использованы коэффициенты трансформации.

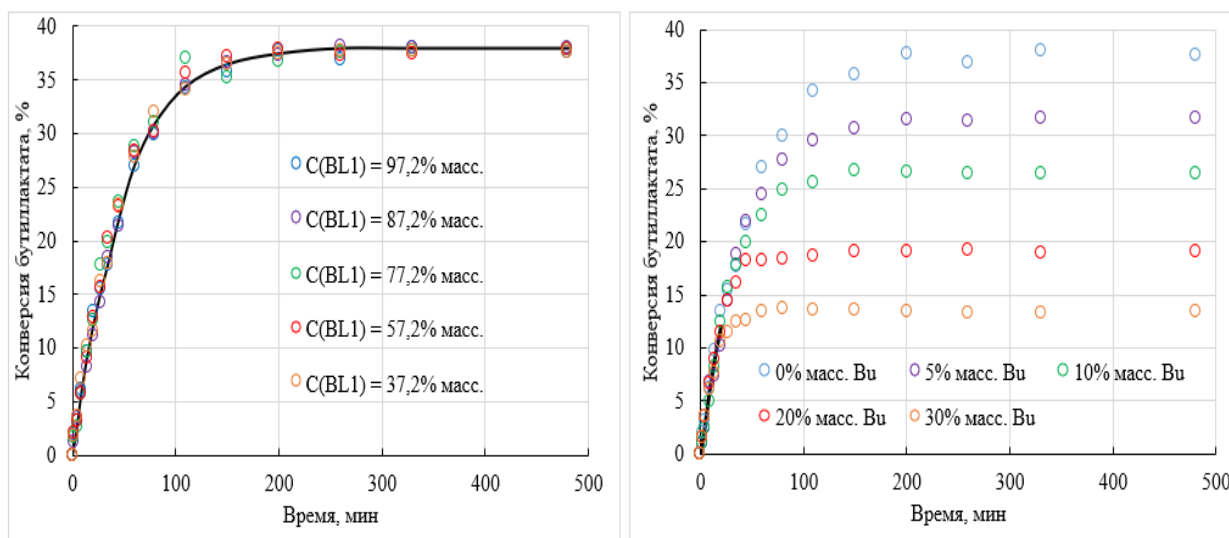


Рисунок 3 – Изменение конверсии бутиллактата (слева – серия по варьированию начальной концентрации бутиллактата, справа – серия по варьированию начальной концентрации бутанола)

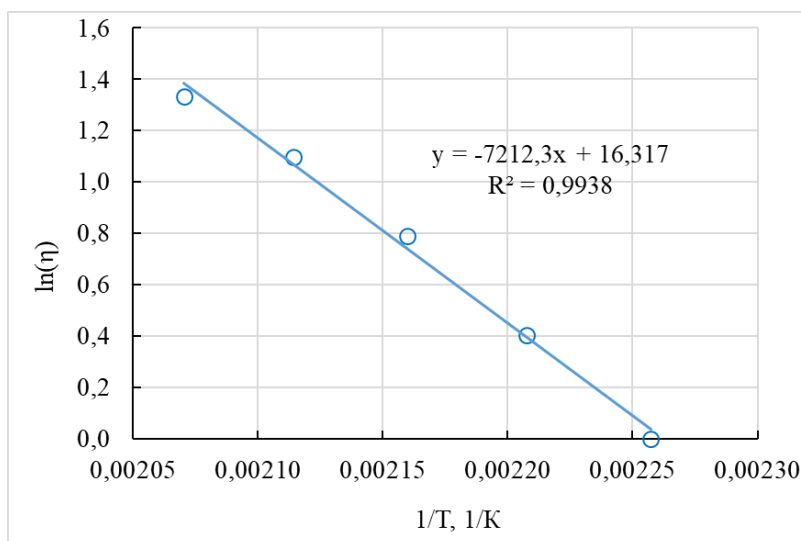
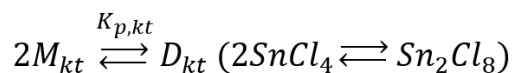


Рисунок 4 – Определение наблюдаемой энергии активации и наблюдаемого предэкспоненциального множителя графическим методом

Обработка серии экспериментов по варьированию начальной концентрации катализатора проводилась с помощью метода трансформации. Оказалось, что соотношение между коэффициентами трансформации и начальными концентрациями носит нелинейный характер, что говорит о сложном порядке по катализатору. Для определения формального численного значения были перебраны дробные порядки и на рисунке 5 представлены полученные результаты для значения, наилучшим образом описывающие процесс ($n = 1,7$).

Однако, так как исходная зависимость коэффициента трансформации от концентрации катализатора описывается полиномиальной зависимостью 2-го порядка (рисунок 5), следовательно, можно предположить, что в процессе помимо мономерной формы катализатора, участвует димерная, находящаяся в равновесии с мономерной. Схематично данный процесс можно представить следующим образом:



где M_{kt} – мономерная форма катализатора;

D_{kt} – димерная форма катализатора;

$K_{p,kt}$ – константа равновесия между двумя формами катализатора.

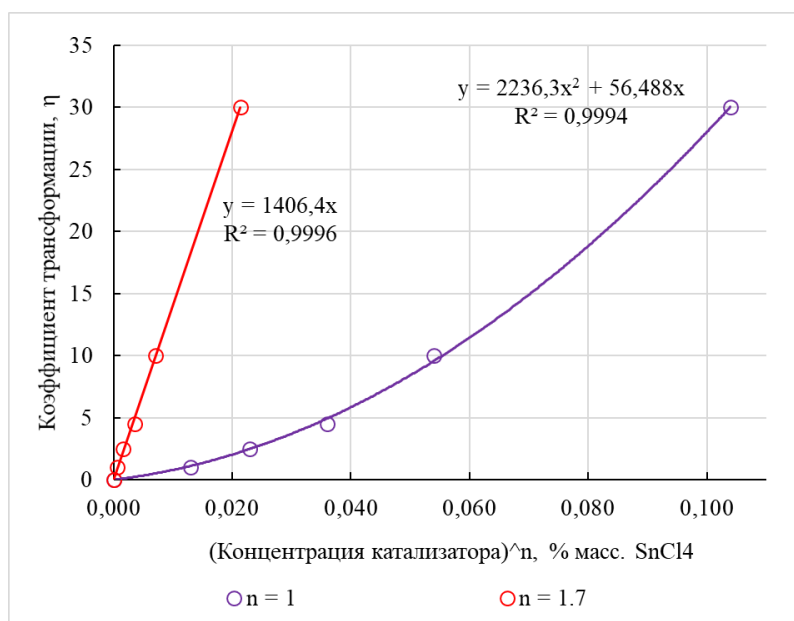


Рисунок 5 – Зависимость коэффициентов трансформации от концентрации катализатора и от концентрации катализатора, возведенной в степень 1,7

Обработкой экспериментальных данных была вычислена $K_{p,kt} = 50 \pm 5$ кг/моль.

В подразделе 4.1.2 приведена первичная обработка каждой серии экспериментов для открытых условий. Анализ серий по варьированию скорости перемешивания и расхода азота показал, что с увеличением этих параметров повышается конечная средняя молекулярная масса олигомера бутиллактата (рисунок б). Это связано прежде всего с тем, что в реакционной массе уменьшается концентрация бутанола и, соответственно, происходит смещение равновесия в сторону образования более высокомолекулярных олигомеров.

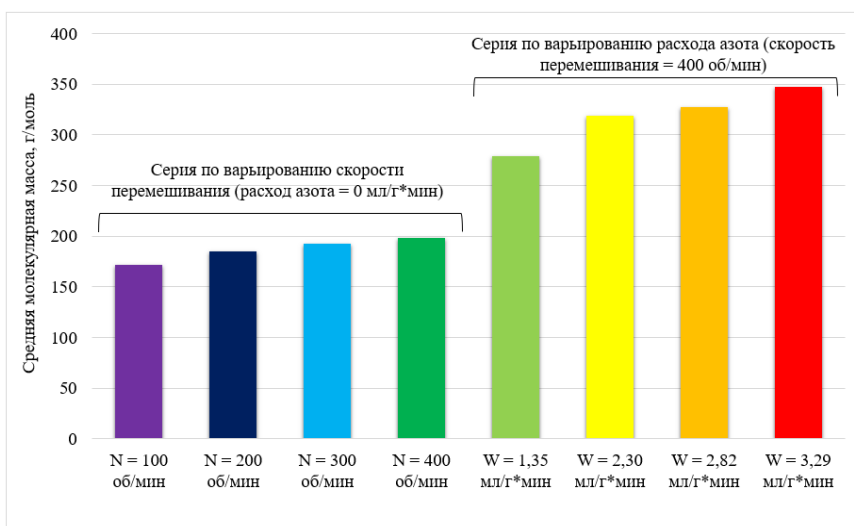


Рисунок 6 – Изменение средней молекулярной массы олигомера бутиллактата от скорости перемешивания и удельного расхода азота (время реакции 300 мин, концентрация катализатора 0,0355÷0,0365% масс., температура 179,5÷180,5°C)

Для двух этих серий характерно возрастание концентрации бутанола в реакционной среде в начальный период времени, а затем стремительное падение. Это связано с тем, что концентрация бутанола в жидкой фазе определяется соотношением скоростей его образования и уноса. Вначале скорость образования бутанола преобладает над скоростью его уноса, в связи с чем, концентрация бутанола растет. Далее скорость уноса начинает преобладать над скоростью реакции, что приводит к тому, что концентрация бутанола в реакционной массе начинает падать (рисунок 7).

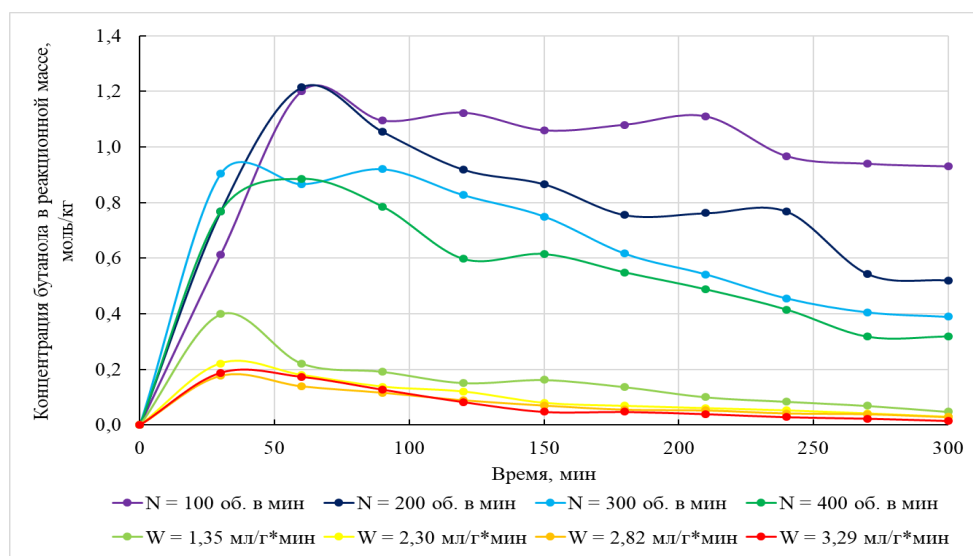


Рисунок 7 – Концентрация бутанола в реакционной массе для серий по варьированию скорости перемешивания и удельного расхода азота

В разделе 4.2 приведена вторичная обработка экспериментальных данных с целью получения математической модели процесса, которая бы адекватно описывали поведение реальной системы. Для закрытой системы с учетом ранее приведенной схемы (уравнения 1, 2) справедлива следующая кинетическая модель:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{BL_1}}{dt} = -2k_1 C_{BL_1}^2 + 2k_{-1} C_{BL_2} C_{Bu} - k_2 C_{BL_1} C_{BL_2} + k_{-2} C_{Bu} C_{BL_3} \\ \frac{dC_{BL_2}}{dt} = k_1 C_{BL_1}^2 - k_{-1} C_{BL_2} C_{Bu} - k_2 C_{BL_1} C_{BL_2} + k_{-2} C_{Bu} C_{BL_3} \\ \frac{dC_{BL_3}}{dt} = k_2 C_{BL_1} C_{BL_2} - k_{-2} C_{Bu} C_{BL_3} \\ \frac{dC_{Bu}}{dt} = k_1 C_{BL_1}^2 - k_{-1} C_{BL_2} C_{Bu} + k_2 C_{BL_1} C_{BL_2} - k_{-2} C_{Bu} C_{BL_3} \end{array} \right.$$

Для открытой системы (уравнения 3-7) справедлива следующая кинетическая модель:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{BL_1}}{dt} = -2k_1 C_{BL_1}^2 + 2k_{-1} C_{BL_2} C_{Bu} - k_2 C_{BL_1} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-2} C_{Bu} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_{j+1}} + k_5 C_{BL_3} - k_{-5} C_{BL_1} C_L \\ \frac{dC_{BL_2}}{dt} = k_1 C_{BL_1}^2 - k_{-1} C_{BL_2} C_{Bu} - k_2 C_{BL_1} C_{BL_2} + k_{-2} C_{Bu} C_{BL_3} - 2k_3 C_{BL_2}^2 + 2k_{-3} C_{Bu} C_{BL_4} - k_3 C_{BL_2} \sum_{j=3}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=3}^{\infty} C_{BL_{j+2}} - \\ - k_4 C_{BL_2} + k_{-4} C_{Bu} C_L + k_5 C_{BL_4} - k_{-5} C_{BL_2} C_L \\ \frac{dC_{BL_3}}{dt} = k_2 C_{BL_1} C_{BL_2} - k_{-2} C_{Bu} C_{BL_3} - k_2 C_{BL_1} C_{BL_3} + k_{-2} C_{Bu} C_{BL_4} - k_3 C_{BL_3} C_{BL_2} + k_{-3} C_{Bu} C_{BL_5} - 2k_3 C_{BL_3}^2 + 2k_{-3} C_{Bu} C_{BL_6} - \\ - k_3 C_{BL_3} \sum_{j=4}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=4}^{\infty} C_{BL_{j+3}} - k_5 C_{BL_3} + k_{-5} C_{BL_1} C_L + k_5 C_{BL_5} - k_{-5} C_{BL_3} C_L \\ \frac{dC_{BL_i}}{dt} = k_2 C_{BL_1} C_{BL_{i-1}} - k_{-2} C_{Bu} C_{BL_i} - k_2 C_{BL_1} C_{BL_i} + k_{-2} C_{Bu} C_{BL_{i+1}} + k_3 \sum_{j=2}^{\frac{i}{2}} C_{BL_{i-j}} C_{BL_j} - k_{-3} C_{Bu} \left(\frac{i-2}{2} \right) C_{BL_i} - \\ - k_3 C_{BL_i} \sum_{j=2}^{i-1} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=i+2}^{2i-1} C_{BL_j} - 2k_3 C_{BL_i}^2 + 2k_{-3} C_{Bu} C_{BL_{2i}} - k_3 C_{BL_i} \sum_{j=i+1}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=2i+1}^{\infty} C_{BL_j} - \\ - k_5 C_{BL_i} + k_{-5} C_{BL_{i-2}} C_L + k_5 C_{BL_{i+2}} - k_{-5} C_{BL_i} C_L \quad (i = 4, 6, 8, \dots) \\ \frac{dC_{BL_i}}{dt} = k_2 C_{BL_1} C_{BL_{i-1}} - k_{-2} C_{Bu} C_{BL_i} - k_2 C_{BL_1} C_{BL_i} + k_{-2} C_{Bu} C_{BL_{i+1}} + k_3 \sum_{j=2}^{\frac{i-1}{2}} C_{BL_{i-j}} C_{BL_j} - k_{-3} C_{Bu} \left(\frac{i-3}{2} \right) C_{BL_i} - \\ - k_3 C_{BL_i} \sum_{j=2}^{i-1} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=i+2}^{2i-1} C_{BL_j} - 2k_3 C_{BL_i}^2 + 2k_{-3} C_{Bu} C_{BL_{2i}} - k_3 C_{BL_i} \sum_{j=i+1}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=2i+1}^{\infty} C_{BL_j} - \\ - k_5 C_{BL_i} + k_{-5} C_{BL_{i-2}} C_L + k_5 C_{BL_{i+2}} - k_{-5} C_{BL_i} C_L \quad (i = 5, 7, 9, \dots) \\ \frac{dC_{Bu}}{dt} = k_1 C_{BL_1}^2 - k_{-1} C_{BL_2} C_{Bu} + k_2 C_{BL_1} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_j} - k_{-2} C_{Bu} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_{j+1}} + k_3 \sum_{i=2}^{\infty} C_{BL_i} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_j} - k_{-3} C_{Bu} \sum_{i=2}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_{i+j}} + k_4 C_{BL_2} - k_{-4} C_{Bu} C_L \\ \frac{dC_L}{dt} = k_4 C_{BL_2} - k_{-4} C_L C_{Bu} + k_5 \sum_{i=3}^{\infty} C_{BL_i} - k_{-5} C_L \sum_{i=3}^{\infty} C_{BL_{i-2}} \end{array} \right.$$

При разработке математической модели для открытой системы также были учтены массоперенос для двух летучих компонентов (бутанол и бутиллактат) и изменение массы, то есть материальный баланс выглядел следующим образом:

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i - M_i - \Theta$$

где C_i – концентрации i -го компонента в жидкой фазе, моль/кг,

R_i – составляющая кинетики, моль/кг*мин,

M_i – составляющая массопереноса, моль/кг*мин,

Θ – составляющая изменения массы, моль/кг*мин.

Составляющая изменения массы была выведена из кинетического уравнения скорости химической реакции, используя допущение о равенстве плотностей всех компонентов:

$$\frac{d(N_i/m_{\text{см}})}{dt} = \frac{1}{m_{\text{см}}} \frac{dN_i}{dt} - \frac{N_i}{m_{\text{см}}^2} \frac{dm_{\text{см}}}{dt} = R_i - \frac{C_i}{m_{\text{см}}} \frac{dm_{\text{см}}}{dt}$$

где $m_{\text{см}}$ – масса реакционной среды, кг.

Для учета составляющей массопереноса была использована двухплечная модель Льюиса и Уитмена. Введенные допущения позволили представить переход веществ из жидкой фазы в газовую следующим простым уравнением:

$$M_i = K_{x,i}^{\text{П}'} C_i$$

где $K_{x,i}^{\text{П}'}$ – модифицированный коэффициент массоотдачи i -го компонента, $\frac{1}{\text{мин}}$.

Используя разработанные модели, была решена обратнo-кинетическая задача. Подбор констант проводился методом наименьших квадратов таким образом, чтобы модель адекватно описывала экспериментальные точки во всем диапазоне варьирования условий. На рисунках 8 и 9 представлена наглядная иллюстрация совпадения экспериментальных данных с результатами моделирования (средняя относительная погрешность результатов моделирования от экспериментальных данных – 6,9%).

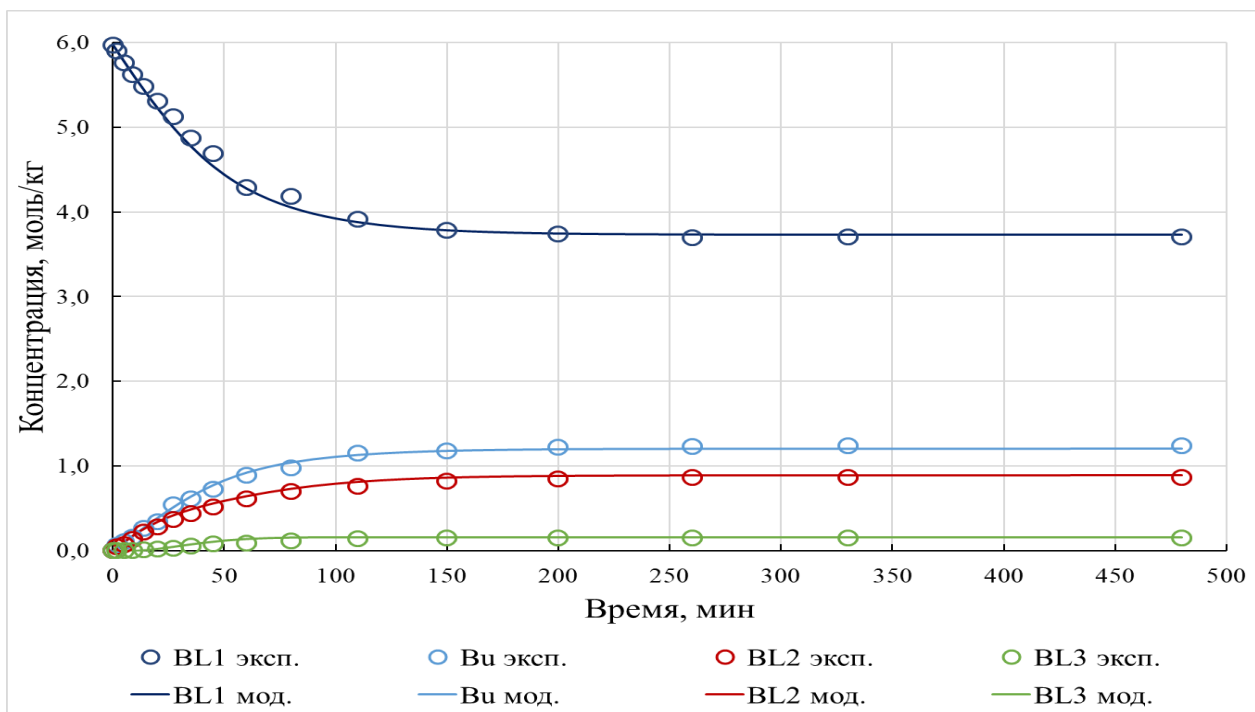


Рисунок 8 – Сравнение экспериментальных данных и результатов моделирования для закрытой системы (точки – эксперимент, линии – моделирование; концентрация катализатора 0,0231% масс., температура 179,5÷180,5°C)

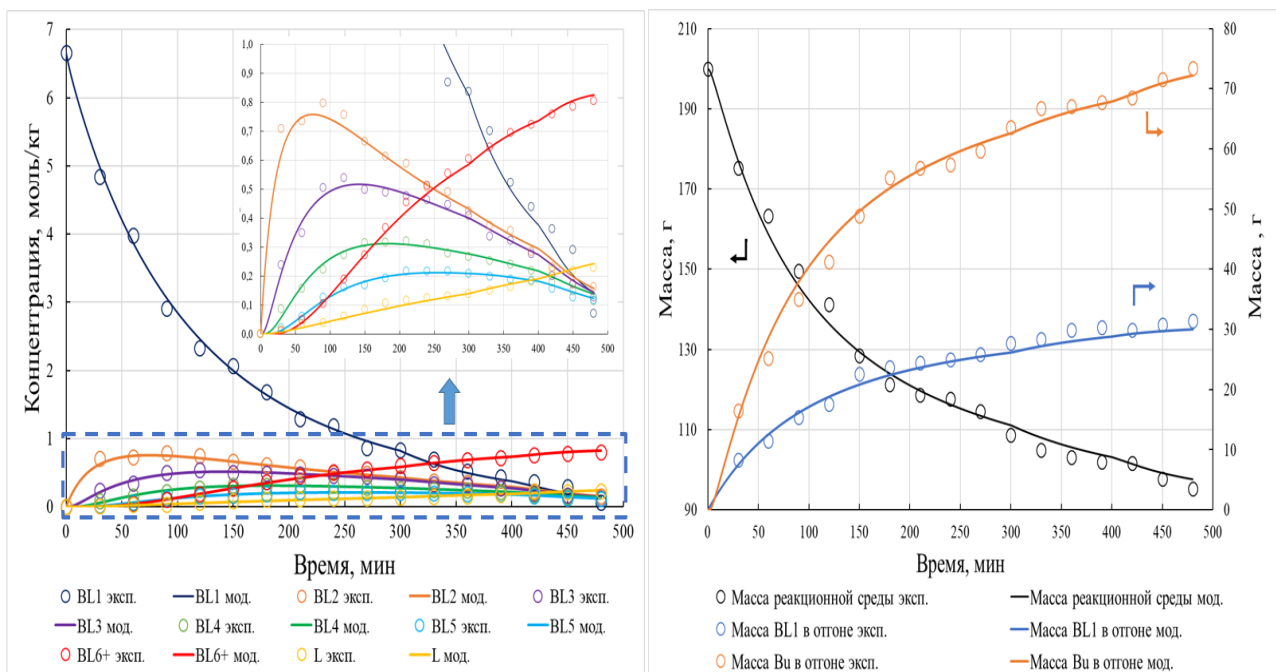


Рисунок 9 – Сравнение экспериментальных данных и результатов моделирования для открытой системы (точки – эксперимент, линии – моделирование; концентрация катализатора 0,0359% масс., температура от 0 до 300 мин – 179,5÷180,5°C, от 300 до 400 мин – 194,5÷195,5°C, от 400 до 480 мин – 209,5÷210,5°C)

Последний эксперимент по достижению полной конверсии бутиллактата (рисунок 9) требовал постепенное повышение температуры. В таблице 1 приведены вычисленные параметры модели (считается, что концентрация катализатора постоянна в процессе синтеза – одно из допущений, позволяющее внести этот параметр в наблюдаемые константы скорости). Приведенные зависимости модифицированных коэффициентов массоотдачи от температуры – формальная аппроксимация, работающая только в исследуемом диапазоне температур. Данный подход не имеет физического смысла и это было сделано для удобства моделирования.

Таблица 1. Вычисленные параметры математической модели

$k_1 = C_{\text{kat}}A_1 \exp(-E_1/RT)$	$C_{\text{kat}}A_1$, кг/моль*мин	E_1 , Дж/моль
	4900±110	59000±2235
$k_2 = C_{\text{kat}}A_2 \exp(-E_2/RT)$	$C_{\text{kat}}A_2$, кг/моль*мин	E_2 , Дж/моль
	180000±12698	65000±1987
$k_3 = C_{\text{kat}}A_3 \exp(-E_3/RT)$	$C_{\text{kat}}A_3$, кг/моль*мин	E_3 , Дж/моль
	2570±58	51000±2065
$k_4 = C_{\text{kat}}A_4 \exp(-E_4/RT)$	$C_{\text{kat}}A_4$, кг/моль*мин	E_4 , Дж/моль
	990±15	61000±1892
$k_5 = C_{\text{kat}}A_5 \exp(-E_5/RT)$	$C_{\text{kat}}A_5$, кг/моль*мин	E_5 , Дж/моль
	15700±621	62000±1998
$K_{\text{BL1}}^{\text{II}} = V_{\text{BL1}} \exp(-F_{\text{BL1}}/RT)$	V_{BL1} , 1/мин	F_{BL1} , Дж/моль
	4040±100	55500±2000
$K_{\text{Bu}}^{\text{II}} = V_{\text{Bu}} \exp(-F_{\text{Bu}}/RT)$	V_{Bu} , 1/мин	F_{Bu} , Дж/моль
	1010±20	31000±1250
K_{p1}	0,08±0,01	
K_{p2}	0,06±0,01	
K_{p3}	0,09±0,02	
K_{p4}	0,15±0,02	
K_{p5}	0,03±0,01	

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые установлены кинетические закономерности процесса олигомеризации бутиллактата при катализе безводным тетрахлоридом олова;

2. Показано, что в закрытых условиях (без отвода бутанола из зоны реакции) наблюдается образование только низкомолекулярных соединений (олигомеров с длиной цепи более трех незначительное количество). Образование побочного продукта – лактида – при данных условиях не наблюдается. Для получения высокомолекулярного олигомера бутиллактата требуется проводить синтез в открытых условиях (с отводом бутанола из зоны реакции);
3. Установлен сложный характер катализа процесса тетрахлоридом олова (получен формальный дробный порядок по катализатору), выдвинута гипотеза, что в катализе процесса участвует преимущественно димерная форма тетрахлорида олова, которая находится в равновесии с мономерной;
4. Показано, что в открытых условиях помимо образования целого спектра высокомолекулярных олигомеров бутиллактата также наблюдается образование побочного для данного процесса продукта – лактида. При разработке кинетической схемы процесса этот факт был учтен;
5. Показано, что активность исходного бутиллактата отличается от активности олигомеров бутиллактата, в связи с чем, для данного процесса применять стандартный вероятностный подход Флори нельзя;
6. Предложены кинетические схемы процесса для закрытой и открытой систем и разработаны кинетические модели. Для открытой системы разработана математическая модель, которая включает три основных фактора: кинетика процесса, составляющая массопереноса и составляющая изменения реакционной массы. Решением обратнo-кинетической задачи определены параметры моделей, обеспечивающих адекватное описание процесса;
7. Показано, что для интенсификации процесса в открытых условиях необходимо увеличивать скорость уноса бутанола из зоны реакции для поддержания его концентрации на минимальном уровне. Для этого процесс необходимо ввести при максимально возможных скоростях перемешивания и расходах барботируемого инертного газа. Предел варьирования таких параметров определяется уносом прочих веществ. На основании полученных закономерностей сформулированы практические рекомендации для достижения требуемых степеней олигомеризации бутиллактата.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Коноплев И.А., Отюская Д.С., Козловский Р.А., Гартман Т.Н. Кинетика олигомеризации бутиллактата при катализе SnCl_4 // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – №11. – С. 28-30
2. Konoplev I.A., Kozlovskii R.A., Shvets V.F., Kuznetsov A.E. Preparation of L-Lactide of Polymerization Purity with Removal of Impurities by Fractional Melting // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – N. 3. – PP. 418-425
3. Konoplev I., Kozlovskiy R., Shvets V., Kuznetsov A. Purification of Crude Lactide to Polymerization Grade Purity by Melt Recrystallization Method // Asian Journal of Chemistry. – 2017. – V. 29. – N. 8. – PP. 1797-1802
4. Патент на изобретение РФ №2631110. Способ получения L-лактида. Козловский Р.А., Коноплев И.А., Варламова Е.В., Староверов Д.В., Чернышев Д.О., Козловский М.Р., Сафронов В.А., Яртым А.И., Колбаскина А.А. Опубликовано: 19.09.2017
5. Патент на изобретение РФ №2639705. Способ очистки L-лактида. Козловский Р.А., Коноплев И.А., Варламова Е.В., Староверов Д.В., Чернышев Д.О., Козловский М.Р., Сафронов В.А., Яртым А.И., Колбаскина А.А. Опубликовано: 22.12.2017
6. Коноплев И.А., Гартман Т.Н., Козловский Р.А., Сапунов В.Н., Козловский И.А., Воронов М.С., Козловский М.Р. Кинетические закономерности процесса олигомеризации бутиллактата при катализе безводным тетрахлоридом олова // Химическая промышленность сегодня. – 2018. – №2. – С. 22-30