

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

На правах рукописи

Коноплев Игорь Алексеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТИЛЛАКТАТА**

05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Гартман Томаш Николаевич

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	14
1.1 Биополимеры.....	14
1.1.1 Терминология	15
1.1.2 Мировой рынок биополимеров.....	17
1.1.3 Мировой рынок ПМК	20
1.2 Способы получения ПМК.....	23
1.2.1 Краткий исторический очерк	23
1.2.2 Пути синтеза ПМК	24
1.2.3 Промышленный способ получения ПМК.....	26
1.2.4 Перспективный способ получения ПМК.....	30
1.3 Моделирование процессов поликонденсации	36
1.3.1 Процесс поликонденсации	36
1.3.2 Механизм реакции поликонденсации	40
1.3.3 Описание процесса поликонденсации	43
1.3.3.1 Поликонденсация молочной кислоты	44
1.3.3.2 Поликонденсация эфиров молочной кислоты.....	55
1.3.3.3 Поликонденсация схожих веществ.....	57
1.4 Выводы из обзора литературы и постановка задач исследования	60
2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ	63
2.1 Характеристики исходного сырья, материалов и продуктов.....	63
2.1.1 Вещества для экспериментов.....	64
2.1.2 Вещества для анализов	69
2.1.3 Вещества-продукты.....	71

2.2 Методики проведения экспериментов.....	74
2.2.1 Научно-исследовательская установка.....	74
2.2.2 Закрытая система.....	77
2.2.3 Открытая система.....	78
2.3 Методики проведения анализов.....	80
2.3.1 ГЖХ.....	80
2.3.2 ВЭЖХ.....	82
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	85
3.1 Исследование процесса в закрытой системе.....	86
3.1.1 Влияние начальной концентрации катализатора.....	86
3.1.2 Влияние температуры.....	89
3.1.3 Влияние начальной концентрации бутиллактата.....	91
3.1.4 Влияние начальной концентрации бутанола.....	94
3.2 Исследование процесса в открытой системе.....	96
3.2.1 Влияние скорости перемешивания.....	97
3.2.2 Влияние расхода азота.....	101
3.2.3 Достижение полной конверсии бутиллактата.....	105
4 ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	109
4.1 Первичная обработка экспериментальных данных.....	109
4.1.1 Закрытая система.....	110
4.1.1.1 Анализ серии по варьированию концентрации катализатора.....	114
4.1.1.2 Анализ серии по варьированию температуры.....	121
4.1.1.3 Анализ серии по варьированию концентрации бутиллактата.....	126
4.1.1.4 Анализ серии по варьированию концентрации бутанола.....	126
4.1.1.5 Анализ констант равновесия.....	127

4.1.2 Открытая система	129
4.1.2.1 Анализ серии по варьированию скорости перемешивания.....	131
4.1.2.2 Анализ серии по варьированию расхода азота	132
4.1.2.3 Анализ опыта по достижению полной конверсии бутиллактата.....	133
4.2 Вторичная обработка результатов	134
4.2.1 Закрытая система.....	146
4.2.2 Открытая система	148
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	165
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	167
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	168
ПРИЛОЖЕНИЕ А	177
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	195
ПРИЛОЖЕНИЕ В	205
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	218

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время одним из самых актуальных направлений в химии и химической технологии является поиск рациональных путей синтеза биоразлагаемых полимеров на основе возобновляемого растительного сырья. Исследованиям в этой области способствуют два основных фактора: диверсификация сырья с учетом исчерпаемости запасов ископаемого сырья и мировая экологическая обстановка. Переход на биополимеры позволит решить проблемы «полимерного мусора», так как, попадая в окружающую среду, они претерпевают биологические и физико-химические превращения с образованием углекислого газа, воды и других естественных природных соединений, и внесет существенный вклад в уменьшении «парникового эффекта», так как выращиваемое для их производства растительное сырье поглощает углекислый газ [1-7].

Большой интерес среди биополимеров вызывают высокомолекулярные соединения, полученные на основе гидроксикарбоновых кислот. Причем, наибольших перспектив ожидают от полимолочной кислоты (ПМК – самый востребованный биоразлагаемый полимер из всех известных в настоящее время высокомолекулярных соединений), которую преимущественно получают полимеризацией лактида с раскрытием цикла (рисунок 1).

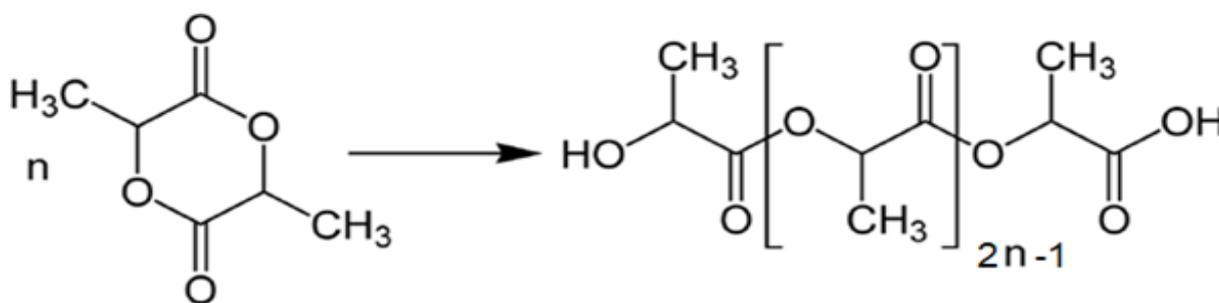


Рисунок 1 – Полимеризация с раскрытием цикла («ring-opening polymerization»)

Так как в качестве мономера используют лактид (циклический димер молочной кислоты), то ПМК часто называют полилактид. Обладая такими важными свойствами как термостабильность, прозрачность и механическая прочность, ПМК

находит широкое применение в различных областях, в частности, при производстве упаковочных материалов и в медицине [8-12].

Существующие промышленные технологии получения полилактида состоят из трех основных блоков: получение и выделение молочной кислоты (МК) из сахаросодержащего сырья, синтез лактида из МК и полимеризация лактида с получением ПМК. Анализ каждой стадии показал, что наибольшее негативное влияние на экономику всего процесса вносят первые два блока: около 50% приходится на синтез МК и примерно 30% на производство лактида [13]. Однако, если стадию получения и выделения МК и процесс полимеризации лактида интенсивно изучают в настоящее время, то публикации о синтезе лактида немногочисленны.

В свою очередь, использование МК в качестве сырья для производства лактида является не самым эффективным производством. Наличие большого количества технологических стадий, их сложность, а также огромное количество отходов производства, приводит к тому, что получаемый в настоящее время лактид является дорогим продуктом. К тому же такие производства содержат энерго- и ресурсоемкие технологии очистки лактида от воды и микропримесей МК, по которым имеются жесткие критерии чистоты (содержание МК не выше 10^{-6} моль/г, воды – не выше 100 ppm) [9, 14-15].

Образование значительных количеств отходов обусловлено промышленным способом получения и выделения МК, представленной схемой превращений на рисунке 2.

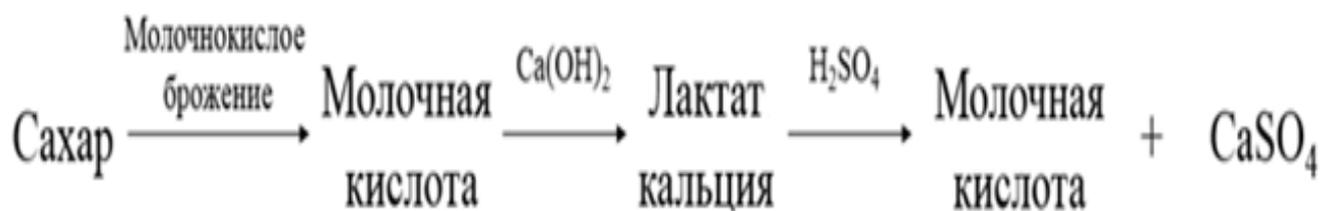


Рисунок 2 – Схема превращений промышленного способа получения МК

Данный способ подразумевает использование стадии раскисления соли МК (лактат кальция) сильными минеральными кислотами (серная кислота). Всё это приводит

в конечном счете к образованию практически эквимолярного по отношению к производимой МК количества отхода производства – сульфата кальция (более 1 тонны на тонну МК), которому, как правило, трудно найти квалифицированное применение из-за низкой чистоты. В связи с этим, затраты на выделение, очистку МК и утилизацию отходов достигают примерно 50% от общей себестоимости продукта [13, 16-18].

Альтернативным методом является прямая конверсия водных растворов лактата аммония в сложные эфиры молочной кислоты (СЭМК), что позволяет исключить из технологического процесса стадию раскисления и образование значительных количеств отходов производства [19-21]. Получаемые по этому способу СЭМК (алкиллактаты) могут быть использованы как исходное сырье для производства лактида. В этом случае синтез полилактида можно осуществить по цепочке превращений, изображенной на рисунке 3 [22].

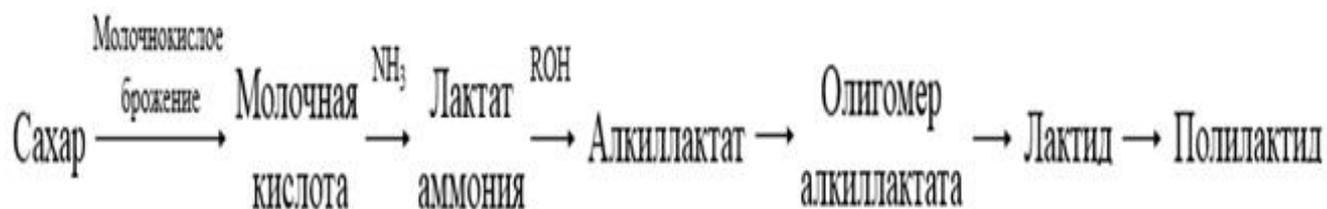


Рисунок 3 – Схема превращений альтернативного способа получения полилактида

Преимущества данного способа заключаются в следующем:

- Лактид содержит низкий уровень концентрации молочной кислоты и воды – нежелательных примесей при проведении процесса полимеризации с целью получения высококачественного полилактида (с молекулярной массой более 100 кДа);
- Аммиак, выделяющийся на стадии этерификации МК спиртом, может быть возвращен на стадию ферментации;
- Спирт, выделяющийся на стадии олигомеризации СЭМК, может быть рециркулирован на стадию этерификации.

В данной работе в качестве алкиллактата был выбран бутиловый эфир молочной кислоты (БЭМК, бутиллактат), так как его использование позволяет

снизить материальные и энергетические затраты на стадии этерификации (за счет образования гетерогенного азеотропа бутанола с водой и умеренной растворимости бутанола в воде). Также температура кипения бутиллактата позволяет проводить процесс олигомеризации при атмосферном давлении.

Технология получения лактида из бутиллактата находится лишь на уровне лабораторных исследований. Создание математического описания данного процесса может существенно ускорить процесс внедрения технологии, то есть может стать отправной точкой для создания промышленного процесса. Также с помощью адекватно созданной модели можно существенно повысить лабораторную и технологическую эффективность путем математической оптимизации данного процесса, что позволит существенно сократить время на исследования и внедрение.

В данной работе изучалась только первая стадия двухстадийной технологии получения лактида – олигомеризация бутиллактата, так как она является наиболее сложной с точки зрения моделирования и, соответственно, поставленные цели и задачи считаются трудоемкими.

Актуальность темы исследования

Анализируя выше сказанное можно сделать вывод, что изучение закономерностей и моделирование процесса олигомеризации бутиллактата является актуальной задачей в разработке принципиально новой технологии получения лактида, решение которой имеет важное значение в связи с недостатками существующих технологий и положительно быстрорастущей динамикой мирового рынка биополимеров, а также с отсутствием отечественных технологий в этой области. Немаловажным фактором является прогноз, сделанный на заседании 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» [23].

Конечно, можно пойти по пути прямой закупки действующих зарубежных технологий и лицензий на производство полилактида, однако, все без исключения

технологии характеризуются низкой удельной производительностью по целевому веществу, а также образованием большого количества трудно реализуемых отходов производства.

Степень разработанности темы исследования

Анализ современного состояния исследований по тематике работы показал, что к настоящему времени накопилось достаточное количество как фундаментальных, так и прикладных исследований в области получения лактида. Проведены кинетические исследования и смоделированы как стадия олигомеризации МК (Yogesh M. Harshe, Massimo Morbidelli и др.) [24], так и стадия деполимеризации олигомера (Sergey A. Mulyashov, Felix S. Sirovski и др.) [25]. Предложены различные варианты технологического оформления данного процесса, в том числе промышленно реализованного (Erwin T.H. Vink, David A. Glassner и пр.).

Над данной тематикой активно ведутся исследования и в России, в двух основных учебных заведениях: Российский химико-технологическом университет имени Д.И. Менделеева (Швец В.Ф., Козловский Р.А. и пр.) [26-27] и Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Новиков В.Т., Глотова В.Н. и пр.) [28-29].

Однако, исследования в области получения лактида из СЭМК немногочисленны, а информация по изучению кинетических закономерностей и составление математического описания таких процессов отсутствует.

Цель работы и задачи исследования

Целью данной работы является разработка математического описания процесса олигомеризации бутиллактата при катализе безводным тетрахлоридом олова. Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд задач:

- Изучить текущий уровень исследований по тематике работы и в смежных областях;

- Разработать и смонтировать лабораторную исследовательскую установку для проведения кинетических экспериментов;
- Установить обобщенные кинетические закономерности процесса;
- Предложить кинетическую схему и разработать математическое описание процесса.

Научная новизна темы исследования

1. Впервые проведено многофакторное исследование и установлены обобщенные кинетические закономерности процесса олигомеризации бутиллактата при катализе безводным тетрахлоридом олова;
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 системы и разработана кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные;
5. Показано, что в открытых условиях наблюдается образование побочного продукта – лактида;
6. Впервые предложена кинетическая схема процесса для открытой системы, включающая побочные реакции деструктивной циклизации олигомеров бутиллактата до лактида, и разработана кинетическая модель;
7. Впервые предложена математическая модель процесса для открытой системы, которая включает три основных фактора: кинетика процесса, составляющая массопереноса и составляющая изменения массы. Решением обратно-кинетической задачи определены основные параметры модели, обеспечивающие адекватное описание процесса.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в формировании нового рабочего кинетического подхода к описанию процессов олигомеризации сложных эфиров молочной кислоты, на примере бутиллактата. Данный подход можно будет применить и для схожих процессов, например, олигомеризация МК или поликонденсация дигликольтерефталата. Также в ходе работы были определены несколько потенциально интересных фундаментальных тем для дальнейших исследований, например, механизм катализа олигомеризации бутиллактата димерной формой тетрахлорида олова.

Практическая значимость работы заключается в разработке математической модели процесса олигомеризации бутиллактата, адекватно описывающая экспериментальные данные. Полученные результаты легли в основу исходных данных на проектирование пилотной установки.

Положения, выносимые на защиту

- Кинетические закономерности процесса олигомеризации бутиллактата в равновесных условиях;
- Кинетические закономерности процесса олигомеризации бутиллактата в условиях отвода бутанола из зоны реакции;
- Кинетическая схема и математическая модель процесса олигомеризации бутиллактата.

Методология и методы исследования

Проведение экспериментальной части и обработка полученного массива данных проводилось с применением современных доступных инструментов. Для максимального поддержания одинаковых условий проведения синтезов, эксперименты проводились в автоклаве, оборудованном настроенной автоматической системой управления технологическими параметрами. Для получения адекватных количественных значений использовались откалиброванные и апробированные физико-химические методы анализа. Особое

внимание при обработке экспериментальной части было сконцентрировано на анализе мольных и материальных балансов. Все эти факторы в комбинации с математическим моделированием позволили получить адекватные и согласующиеся результаты.

Степень достоверности

Высокая степень достоверности результатов работы подтверждается большим количеством экспериментов, использованием современных физико-химических методов исследования и глубиной исследования процесса. Для каждого поставленного эксперимента приводятся фактические данные, наглядно представленные в таблицах и рисунках. Кроме того, с целью подтверждения надежности и достоверности получаемых результатов были проведены дополнительные опыты при абсолютно одинаковых условиях с целью апробации методик проведения синтезов и физико-химических методов анализа. Подготовка, анализ и интерпретация результатов проведены с использованием современных методов обработки массивов данных.

Для решения обратного-кинетических задач была написана программа в математической среде MATLAB. В качестве численного интегрирования системы дифференциальных уравнений была выбрана функция «Ode45» – одношаговый явный метод Рунге-Кутты 4-го порядка. Для нахождения минимума функции многих переменных без ограничений была использована функция «Fminsearch» – решение задач безусловной оптимизации с использованием симплексного метода Нелдера-Мида [30].

Личный вклад

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии на всех этапах научной работы: анализ современного состояния исследований, создание установок, планирование и проведение экспериментов, обработка и анализ полученных результатов, составление моделей, обсуждения и подготовки научных публикаций.

Апробация результатов

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).

Публикации

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

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и четырех приложений. Структура и правила оформления работы основаны на межгосударственных и национальных стандартах [31-35].

Диссертация изложена на 226 страницах машинописного текста, основной текст содержит 130 рисунков и 28 таблиц, приложения – 66 рисунков и 25 таблиц.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной главе представлен литературный обзор, который является результатом всестороннего поиска, качественного анализа и адекватной переработки существующей информации по тематике работы на момент написания диссертации. Литературный обзор содержит в себе информацию из различных источников: патенты, статьи, монографии, справочники, учебные пособия, интернет-ресурсы и нормативные документы.

Стиль содержания литературного обзора – последовательно-дополняющий – от биоразлагаемых полимеров с акцентом на ПМК до примеров моделирования процессов олигомеризации. Рассматриваемый в данной работе процесс (олигомеризация 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 изучены схожие процессы.

1.1 Биополимеры

Биополимеры считают перспективным вектором развития полимерной промышленности. Полимеры с приставкой био – это весьма популярная и обширная в настоящее время тематика, в связи с чем возникает некоторая путаница в понятиях и определениях [36]. Поэтому вначале имеет смысл определиться с терминологией.

1.1.1 Терминология

Более 99% мирового объема производства полимеров получают из основных невозпроизводимых источников, таких как природный газ, нефть и уголь. Однако уже на протяжении некоторого времени возобновляемые материалы (древесина, полисахариды и прочие вещества биологического происхождения) по ряду как ресурсных, так и экологических причин рассматриваются в качестве альтернативного исходного сырья для производства полимеров с приставкой био. Но в связи с отсутствием единого регламентированного определения биополимерам, к этой группе также относят и полимеры, полученные из углеводородного сырья. Поэтому стоит различать номенклатуры, принятые в различных странах.

Биополимеры, согласно определению, принятому в «Комплексной программе развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года», – класс полимеров, встречающихся в природе в естественном виде, входящих в состав живых организмов: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды [37]. К таким веществам относятся коллаген, целлюлоза, крахмал, хитин, амилоид, полилактид и другие полимерные структуры, которые могут быть использованы как самостоятельно в качестве материалов, так и для производства более сложных материалов.

Более общее определение, принятое в западных исследованиях, заключается в том, что биополимеры – это материалы, которые «разлагаются микроорганизмами и получены из возобновляемых и невозобновляемых сырьевых источников, а также материалы, которые не разлагаются микроорганизмами, но получены из возобновляемых ресурсов» [38].

Сегментация мирового рынка биополимеров, как это принято в зарубежных прикладных исследованиях, происходит по двум основным критериям:

- по типу исходного материала для получения полимера (возобновляемое – биологическое/растительное, невозобновляемое – углеводородное);

- по уровню биоразлагаемости получаемого полимера (способности материалов разлагаться под воздействием микроорганизмов).

Таким образом, можно выделить три основные группы биополимеров (рисунок 4):

- неразлагаемые биополимеры, полученные путем переработки растительного сырья;
- биоразлагаемые биополимеры, произведенные из растительного сырья;
- биоразлагаемые полимеры из углеводородного сырья.

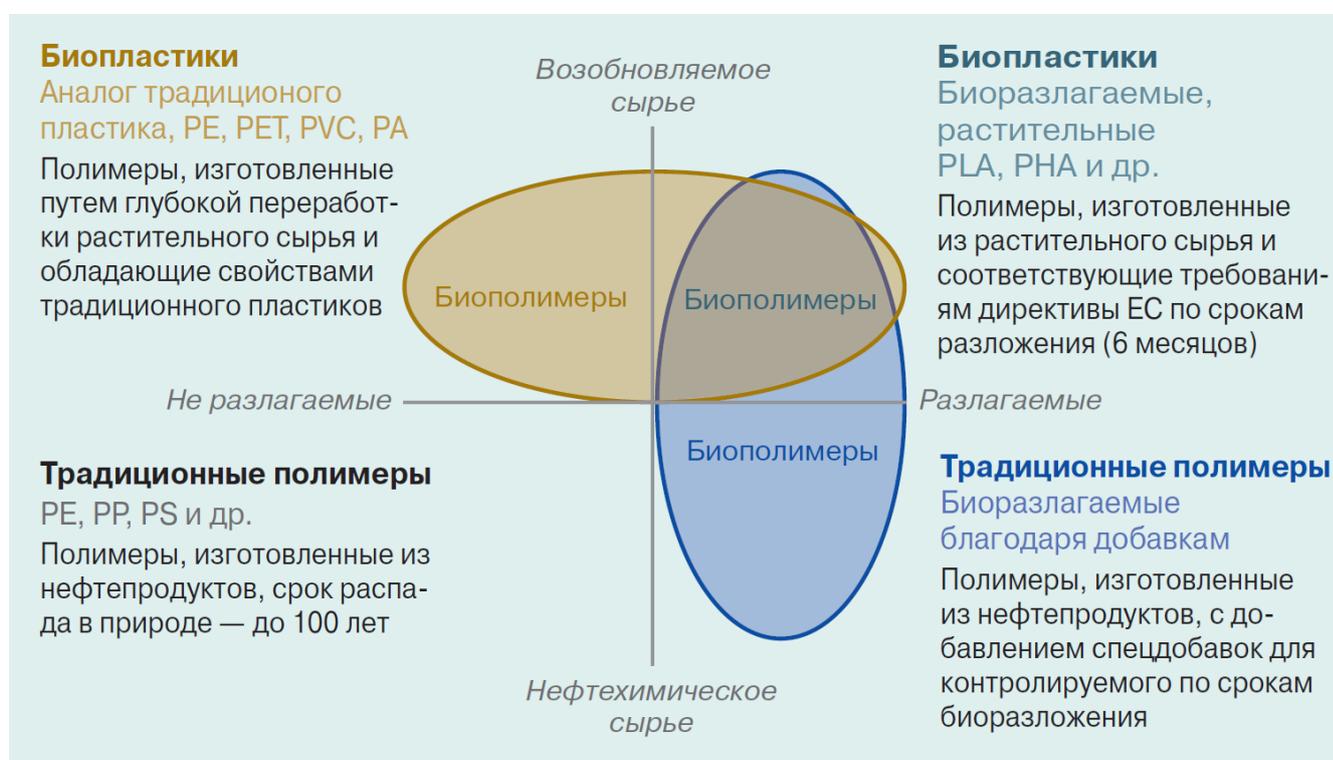


Рисунок 4 – Различные виды биополимеров

Данное деление не является абсолютно точным в силу особенностей производства полимеров и вариативности технологий их получения. Определенные полимеры могут быть получены при помощи различных технологий из различных материалов и обладать несколько отличными физико-химическими свойствами. Кроме того, зачастую полимеры получают из разных типов сырья, не только углеводородного или биологического, но и смешанного. Возможна

модификация полимеров с целью улучшения их способности к деградации, в том числе биоразложению. Кроме того, возможно создание композитных материалов.

Таким образом, схема деления биополимеров по приведенным трем группам не является абсолютно точной и носит условный характер, но она является общепринятой группировкой для международных прикладных исследований.

1.1.2 Мировой рынок биополимеров

Несмотря на то, что в настоящее время доля биополимеров на рынке мала, потенциал этого сегмента достаточно велик. Разработке новых технологий по получению биопластиков способствует законодательное ужесточение экологических требований в ряде стран. К примеру, Дания, первой из европейских стран, в 1994 году ввела экологический налог на пластик, далее Ирландия и Шотландия – в 2003 году. Ограничения на использование пластика ввели такие страны Азии, как Бангладеш и Бирма в 2000 году, Тайвань и Сингапур – в 2001-2003 годах. К данной стратегии присоединились Болгария, Германия, Бельгия и Нидерланды в 2011 году [39].

В Китае после ограничения применения пластиковой продукции в 2008 году количество полиэтиленовых пакетов снизилось с 720 миллиардов до 24 миллиардов штук (это равносильно экономии 500 миллионов тонн угля в год), в Италии – в 2 раза (с 20 миллиардов до 10 миллиардов штук) [41].

Мировой рынок биополимеров является одним из самых быстрорастущих в настоящее время промышленных рынков. Данная тенденция наглядно иллюстрирована на рисунке 5, где представлены совокупные данные за 2008-2013 года по производственным мощностям на рынке биополимеров. Видно, что объемы производственных мощностей демонстрируют высокую динамику: если в 2008 году их объем составлял не более 180 тыс. тонн в год, то к 2013 – более 1,5 млн. тонн в год [39-42].

В разрезе регионов производственные мощности распределены следующим образом: на Азию приходится более трети всех мощностей (36,2%), второй по объему производственных мощностей регион – Южная Америка (28,1%). В целом

производственные мощности распределены между регионами относительно равномерно (рисунок 6) [40-41].

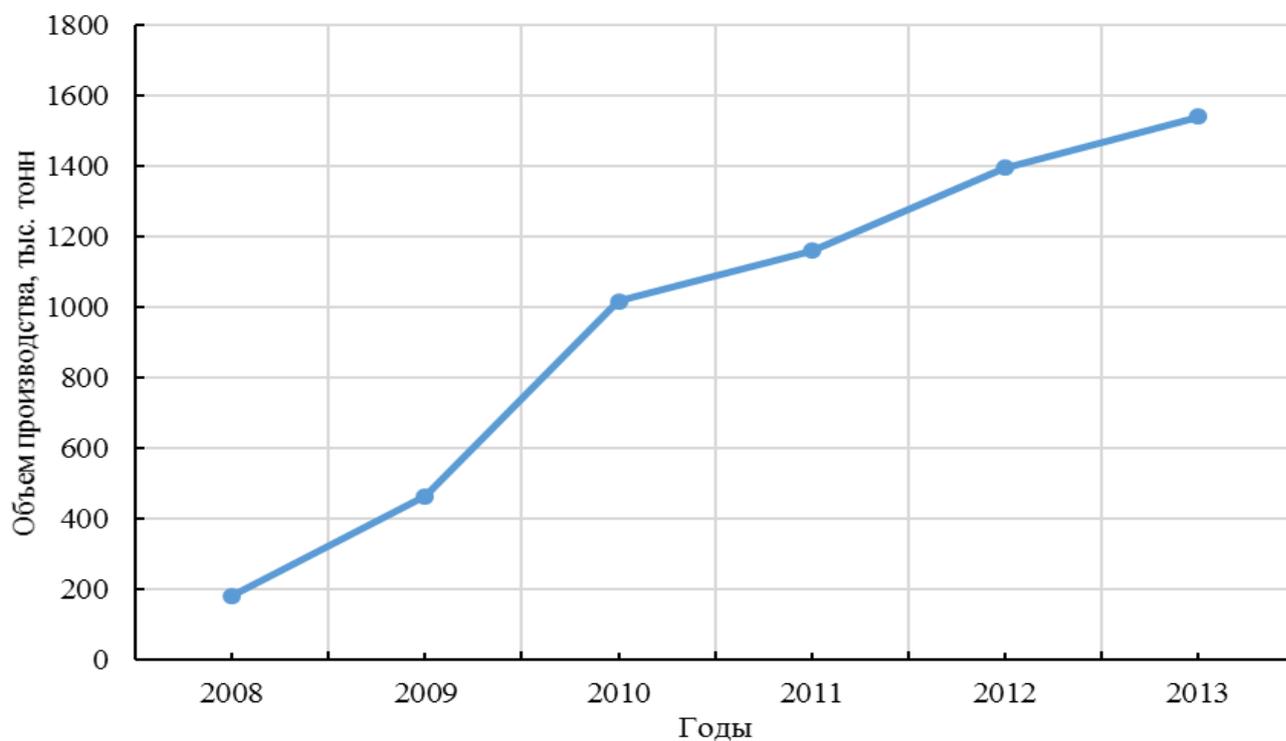


Рисунок 5 – Мировой объем производственных мощностей биополимеров

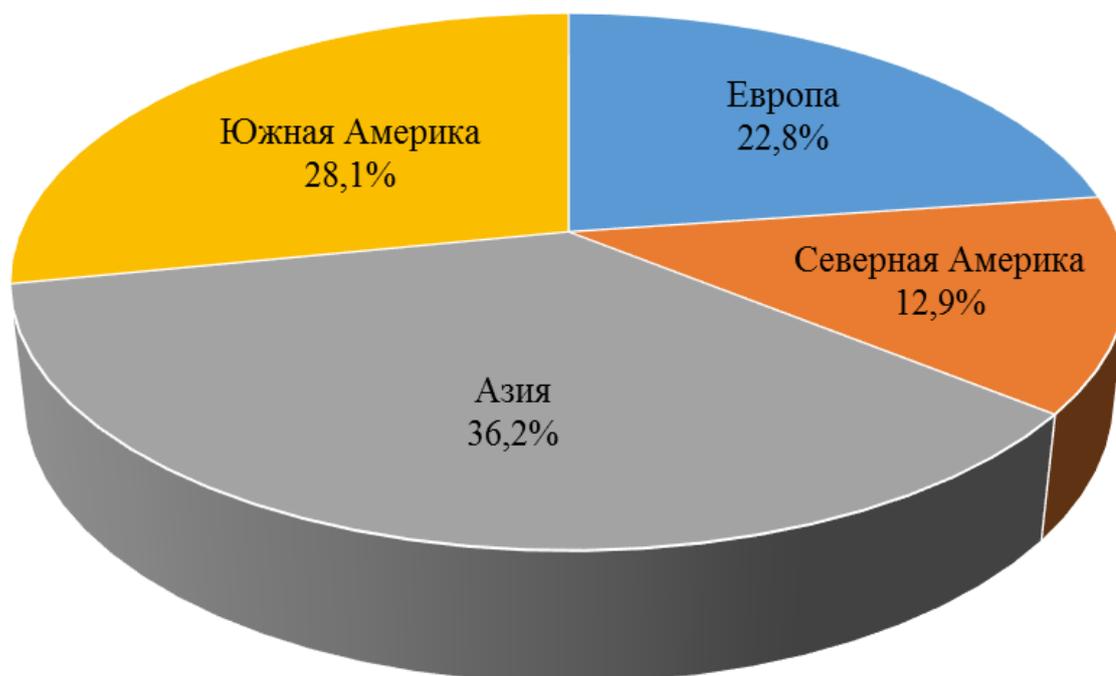


Рисунок 6 – Распределение производственных мощностей биополимеров по регионам

К крупным производителям биополимеров относятся следующие компании: Novamont (Италия), NatureWorks (США), BASF (Германия), Braskem S.A. (Бразилия), Limagrain (Франция), Innovia Films (Великобритания), Metabolix Inc. (США), Cereplast (США), Meredian (США), Tianan Biologic Materials (Китай), Tianjin Greenbio Materials (Китай), Showa Denko (Япония) и другие.

Общая структура потребления биополимеров на 2012 год отражена на рисунке 7. Видно, что основная часть биополимеров используется для производства различных упаковочных продуктов и материалов. Так, 36,5% всех биополимеров расходуется на создание различного вида упаковки, а еще 32,2% – на производство бутылок. Сегмент потребительских товаров составляет только 5,8% от общего объема потребления биополимеров [39-42]. Таким образом, биополимеры (а также биоразлагаемые углеводородные полимеры) используются фактически во всех сегментах рынка, где используются традиционные полимеры, и в большинстве случаев могут служить их заменителями.

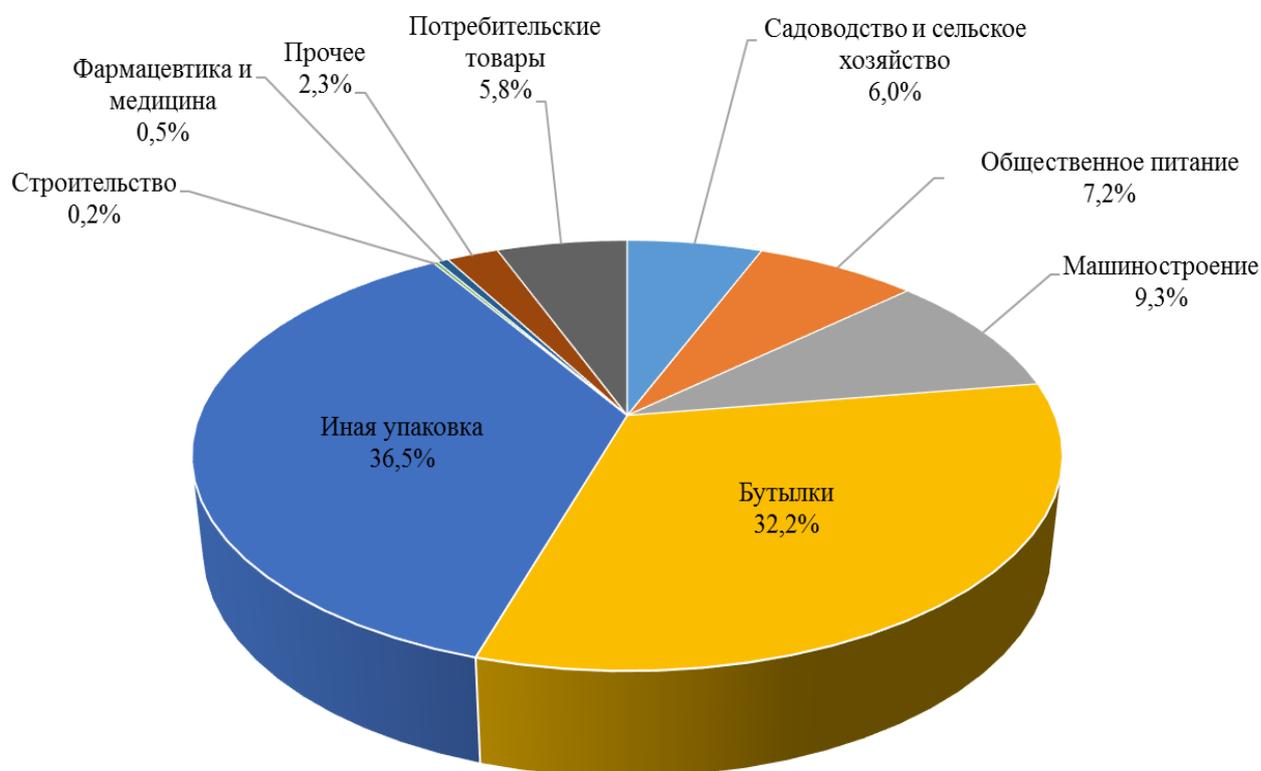


Рисунок 7 – Структура мирового потребления биополимеров на 2012 год

Очевидно, что рынок биополимеров является крайне перспективным. Несмотря на ряд препятствий для замещения традиционных полимеров биополимерами, ожидается значительное расширение этого рынка. По прогнозам к 2020 году доля биополимеров в объеме всех полимеров может достичь 5-6%.

1.1.3 Мировой рынок ПМК

Наибольший интерес среди биополимеров вызывает ПМК. Данный полимер является одним из наиболее экологичных видов полимеров и его производство характеризуется сравнительно высокой эффективностью.

По физико-химическим свойствам полилактид может быть близок к полистиролу и полиэтилентерефталату (ПЭТФ). Он может быть обработан при помощи термоформовки и литья, из него можно изготавливать тонкие пленки. Структура и область применения полилактида представлены в таблице 1 и на рисунке 8 [43-45].

Таблица 1. Области применения полилактида

Материал/процесс	Конечные продукты
Нетканые материалы, волокна	Средства личной гигиены, защитная одежда, фильтрация
Ориентированные пленки	Этикетки, лента
Экструзия	Посуда, упаковка для пищевых и иных продуктов, пленка для мульчирования
Получение эластичной пленки экструзией/раздувом	Пленка для заворачивания продуктов питания, мусорные мешки, термоусадочная пленка
Герметизирующие покрытия	Подносы/лотки для пищевых продуктов
Инжекционное формование	Жесткая тара, упаковка для молочных продуктов
Пена	Грейферы, лотки для мясных продуктов



Рисунок 8 – Структура потребления полилактида

Мировой рынок полилактида в 2013 году составил 360800 тонн и прогнозируется значительное увеличение объема как в натуральном, так и в денежном выражении. Объем рынка полилактида к 2025 году может вырасти более чем в три раза и будет составлять более 3 млрд. долл. со среднегодовым темпом приростом порядка 12%. В натуральном выражении среднегодовой темп прироста прогнозируется на уровне 14% и к концу прогнозируемого периода может составить порядка 1,7 млн. тонн (рисунок 9).

Основным крупными производителями полилактида на 2013 год являлись такие компании как NatureWorks (140 тыс. т/год), Pyramid Bioplastics (60 тыс. т/год), Purac (совместное предприятие с Sulzer и Synbra Holding, 50 тыс. т/год), BASF (15 тыс. т/год) и Stenelco Group (15 тыс. т/год), занимавшие практически 80% всего рынка.

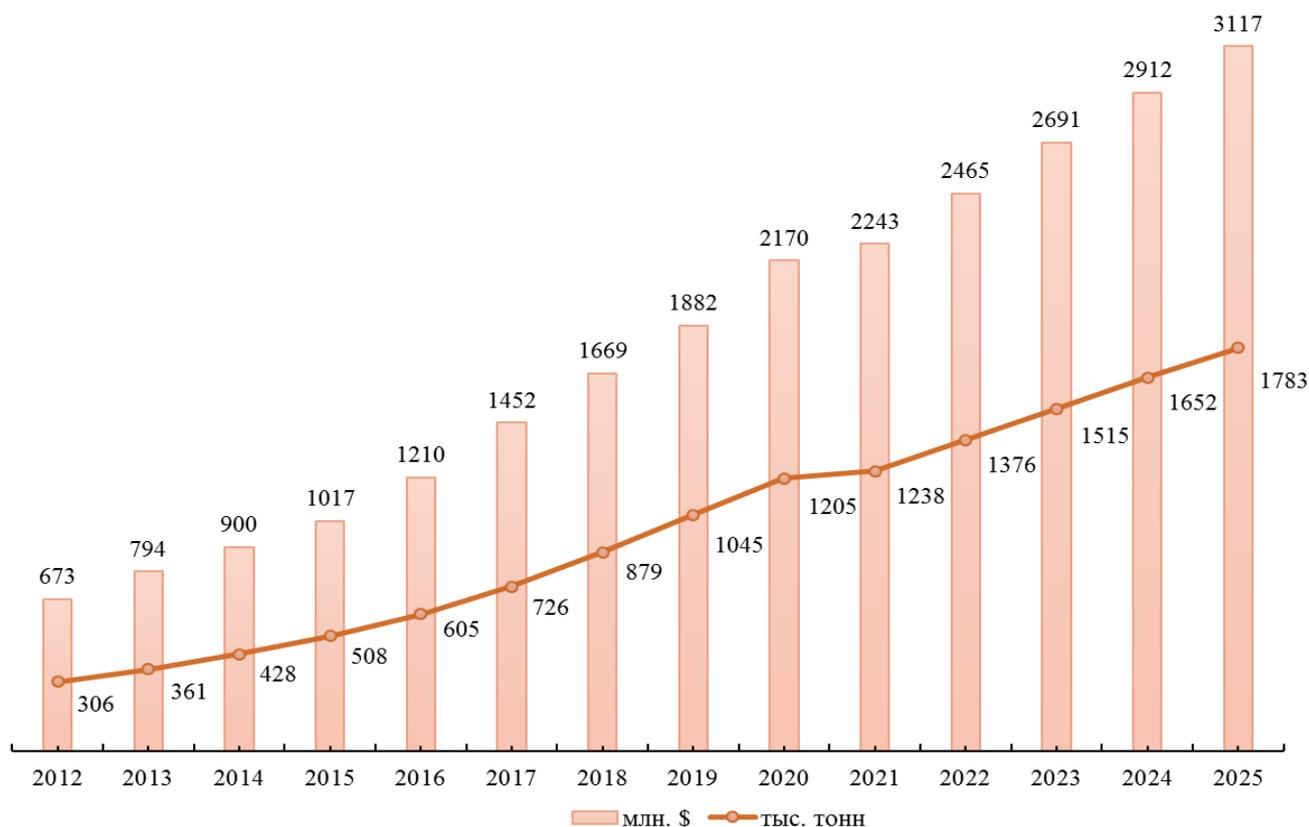


Рисунок 9 – Достигнутые мощности производства полилактида и прогноз развития мирового рынка до 2025 года

Промышленных установок по производству полилактида на территории Российской Федерации на данный момент нет, однако имеются несколько предприятий, которые используют ПМК в качестве сырья для получения конечных потребительских материалов (таблица 2).

Таблица 2. Российские потребители полилактида

Регион РФ	Производитель	Область применения
Нижний Новгород	ЗАО «НУК Пагода»	Упаковочная тара для салатов, тортов и холодных готовых обедов
Москва	ООО «Чек-Принт»	Контейнеры, миски, тарелки, чашки, лотки
Московская область	ООО «Лакор-Пластик»	Упаковочные полимеры

1.2 Способы получения ПМК

В данном разделе рассмотрены основные возможные пути синтеза полилактида: от промышленно-реализованных технологий до перспективных. В настоящее время ПМК в промышленном и полупромышленном масштабах получают из МК через стадию образования лактида. Альтернативным и перспективным вариантом является использование СЭМК как исходное сырье для синтеза лактида.

1.2.1 Краткий исторический очерк

ПМК впервые была синтезирована в 1833 году из МК. Несколько позже в 1845 году в результате поликонденсации МК с отгонкой воды, Теофиль-Жюль Пелуз (Pelouze) получил низкомолекулярную ПМК, при нагревании которой в отгоне образовались ярко выраженные кристаллы. После анализа кристаллов и выявления формулы, он дал название веществу – «лактид» [9]. Около 50 лет спустя, была предпринята первая попытка синтезировать ПМК из лактида, но эксперименты были безуспешные (Bischoff и Walden, 1894). В 1932 году удалось полимеризовать лактид, однако получаемый продукт был очень низкого качества и не мог рассматриваться для практического применения (Carothers и другие). Позже, в 1948 году Watson опубликовал небольшой обзор о возможности использования ПМК для покрытий и в качестве компонента смол. Таким образом, несмотря на то, что ПМК была известна на протяжении более 100 лет, ее полезность и коммерческая реализуемость не была воплощена. И лишь в 1986 году Lipinsky и Sinclair показали, что ПМК имеет большой потенциал в качестве товарного пластика.

В 1988 году компания Cargill Incorporated подключилась к исследованиям в этой области, в результате чего был сделан вывод, что ПМК является интересным продуктом, а ее производство является экономически целесообразным. Исследования не заставили себя ждать и уже в 1994 году была введена в эксплуатацию полупромышленная установка по производству полилактида

мощностью 4000 тонн в год. Далее в 1997 году была образована компания Cargill Dow LLC (совместный проект Cargill и Dow Chemical) для доведения технологии до промышленного масштаба [46-47].

1.2.2 Пути синтеза ПМК

В настоящее время можно выделить несколько принципиально разных способов получения полилактида (рисунок 10). Основой для получения ПМК является МК и ее эфиры. На данный момент единственной промышленно реализованной технологией является способ получения через лактид по следующей цепочке превращений: молочная кислота \rightarrow низкомолекулярный олигомер молочной кислоты \rightarrow лактид \rightarrow полилактид [48-49]. Данная технология подразумевает выделение МК из продуктов ферментации путем ее связывания в лактат кальция и последующего раскисления соли, что приводит к образованию значительных количеств отходов в виде гипса.

ПМК можно получить и прямой конверсией МК (молочная кислота \rightarrow полимолочная кислота), однако, качество получаемого продукта по данному способу находится на низком уровне [50]. Альтернативный вариант – получение полилактида по следующей цепочке превращений: молочная кислота \rightarrow лактид \rightarrow полилактид. Данный способ позволяет исключить из технологии стадию олигомеризации МК, однако, на данный момент процесс малоизучен [51-53].

Перспективной технологией является способ получения полилактида из СЭМК по следующей цепочке превращений: молочная кислота \rightarrow эфир молочной кислоты \rightarrow низкомолекулярный олигомер эфира молочной кислоты \rightarrow лактид \rightarrow полилактид [21, 27, 54]. Основным преимуществом данной технологии является исключение из технологии стадии раскисления, что приводит к уменьшению количеств отходов производства. Также возможен вариант осуществления процесса по следующей схеме: молочная кислота \rightarrow эфир молочной кислоты \rightarrow лактид \rightarrow полилактид [13, 55].

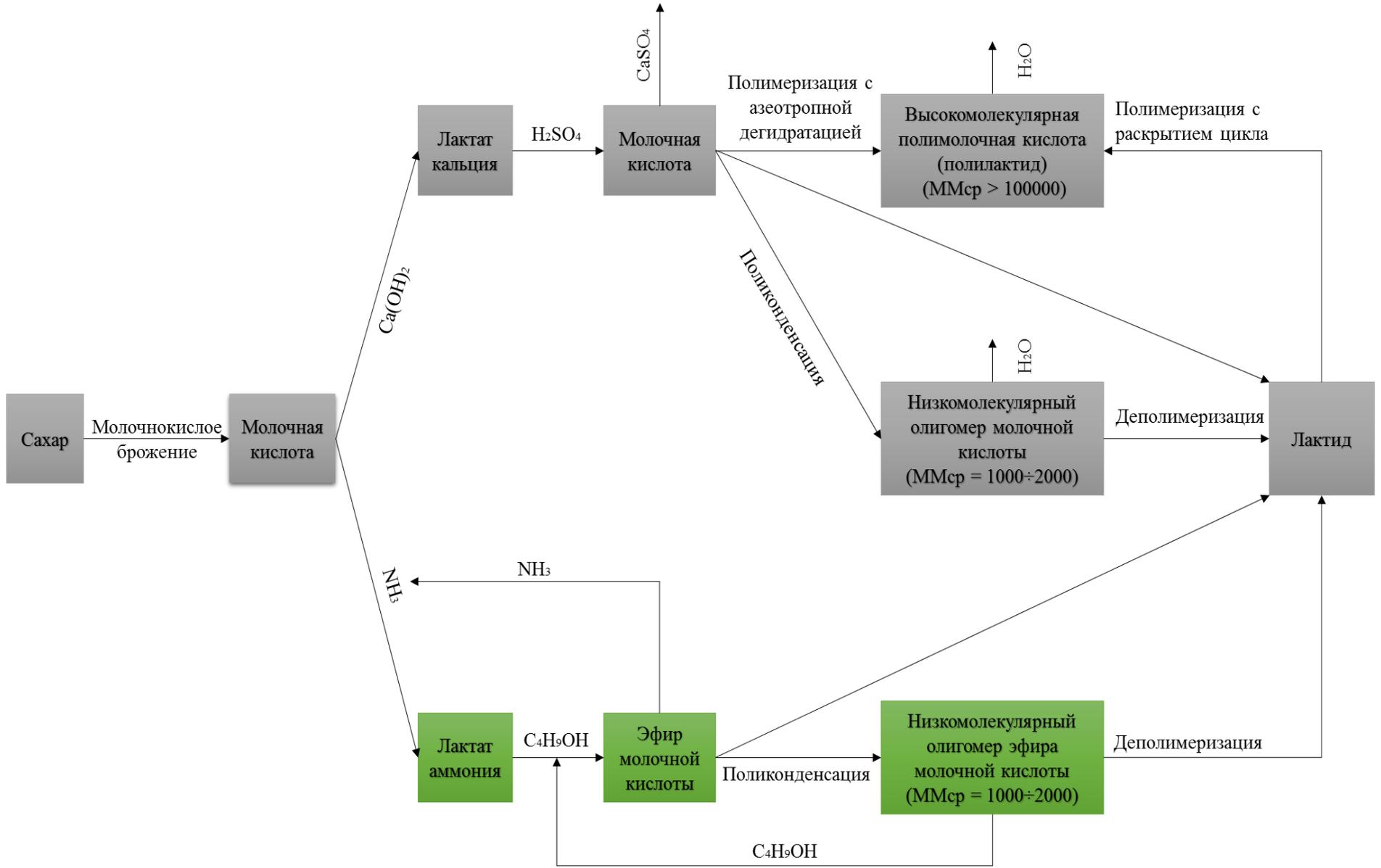


Рисунок 10 – Возможные пути синтеза ПМК

1.2.3 Промышленный способ получения ПМК

Рассмотрим технологию промышленного способа получения ПМК на примере наиболее крупного игрока – компании NatureWorks. NatureWorks – первая компания, которая разработала и реализовала технологию производства биоразлагаемых полимеров из полностью возобновляемых ресурсов, причем данная технология способна конкурировать с производствами на основе углеводородного сырья как по производительности, так и по себестоимости.

История NatureWorks началась еще в 1989 году как научно-исследовательский проект компании Cargill, в рамках которого осуществлялся поиск инновационных решений по использованию растительного сырья для получения полимерных материалов. Сегодня NatureWorks является независимой компанией, в которую инвестировали порядка 150 млн. долларов такие компании как Cargill и PTT Global Chemical.

На данный момент у NatureWorks имеется одна производственная площадка по производству полилактида (торговая марка Ingeo), которая расположена в США (город Блэр, штат Небраска). На данном производстве выпускают около 140 тыс. тонн в год полилактида. Также в планах компании имеется строительство еще одного завода в Тайланде мощностью 140 тыс. тонн в год [47].

Система производства полилактида по технологии NatureWorks состоит из 5 основных этапов [56-57]:

- 1) Производство кукурузы и ее транспортировка на узел хранения и обработки;
- 2) Обработка кукурузы с превращением крахмала в декстрозу;
- 3) Превращение декстрозы в молочную кислоту;
- 4) Синтез лактида из молочной кислоты (через низкомолекулярный олигомер);
- 5) Полимеризация лактида с получением полимолочной кислоты.

Таким образом, можно выделить 3 основных базовых превращений (гидролиз крахмала, ферментация декстрозы и трехстадийное химическое превращение молочной кислоты в ПМК), которые показаны на рисунке 11.

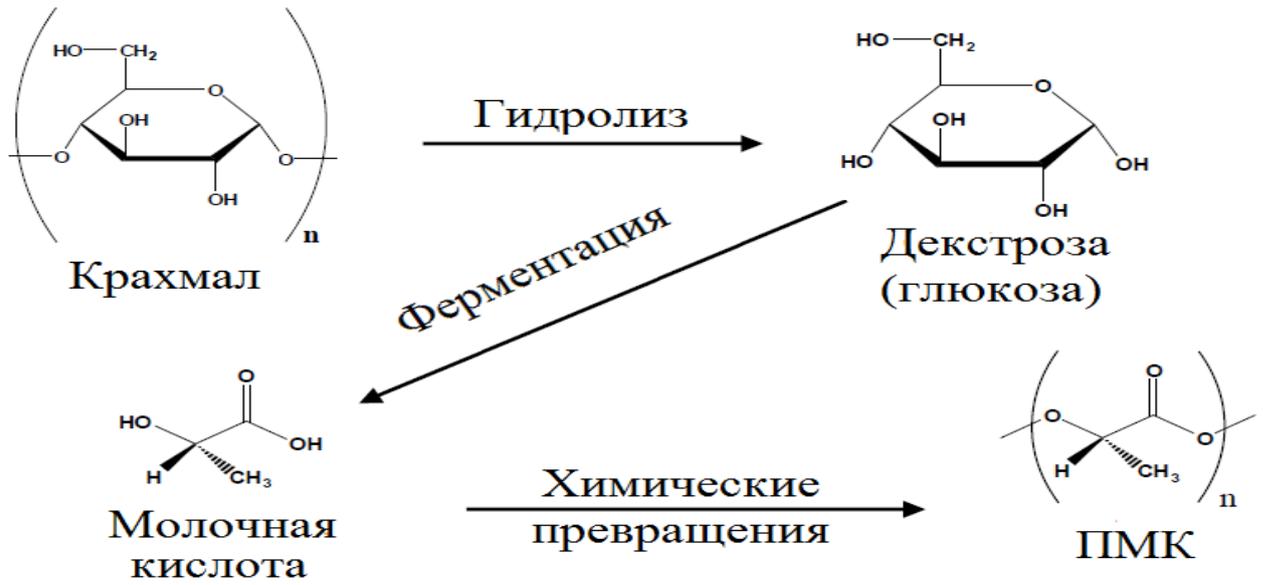


Рисунок 11 – Базовые превращения по технологии NatureWorks

Превращение МК в лактид – мономер для получения ПМК – является двухстадийным процессом, при котором протекают две основные химические реакции – олигомеризация МК и деполимеризация полученного олигомера молочной кислоты (рисунок 12).

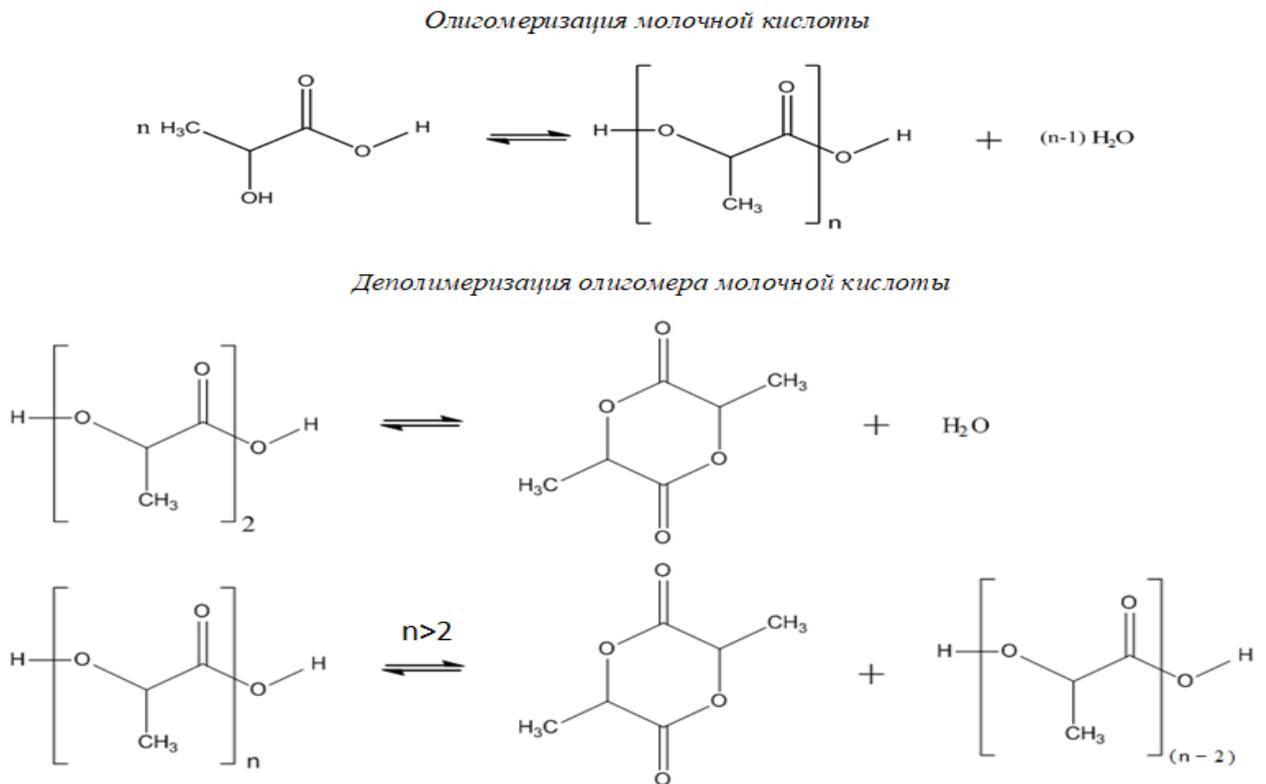


Рисунок 12 – Базовые химические реакции при получении лактида из МК

Жизненный цикл процесса производства полилактида начинается с выращивания кукурузы (рисунок 13). Для получения необходимого урожая в процесс вовлекают воду, удобрения, известняк, гербициды, инсектициды, электричество и топливо (природный газ, дизельное топливо, пропан и бензин).

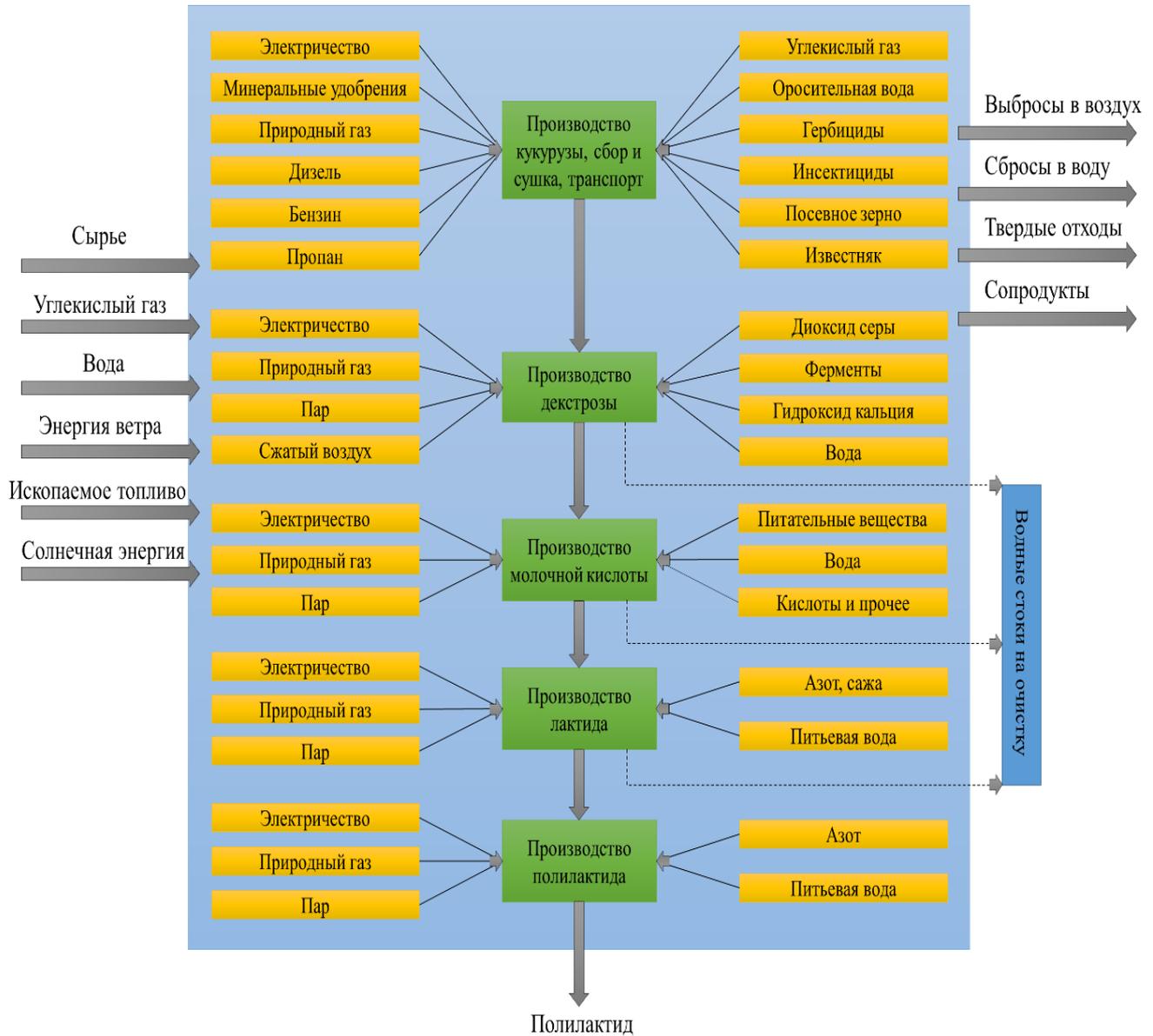


Рисунок 13 – Упрощенная блок-схема материальных и энергетических потоков в производстве полилактида компании NatureWorks

После сбора урожая, зерно кукурузы транспортируют к кукурузным мельницам, где крахмал отделяют от других компонентов (белки, жиры и прочее) и гидролизуют до декстрозы с помощью ферментов. Далее раствор декстрозы транспортируют на процесс ферментации (рисунок 14).

Процесс ферментации проводится при регламентированных показателях рН, поэтому в ферментер постоянно добавляется гидроксид кальция для поддержания кислотности в реакторе. В результате образуется соль молочной кислоты – лактат кальция. Для того, чтобы выделить молочную кислоту, реакционную массу подкисляют серной кислотой, что приводит к образованию гипса. Гипс удаляют с помощью фильтрования, а молочную кислоту концентрируют и очищают. При концентрировании молочной кислоты, образующийся поток конденсата, рециркулируют в ферментер. Процесс производства молочной кислоты является периодическим.

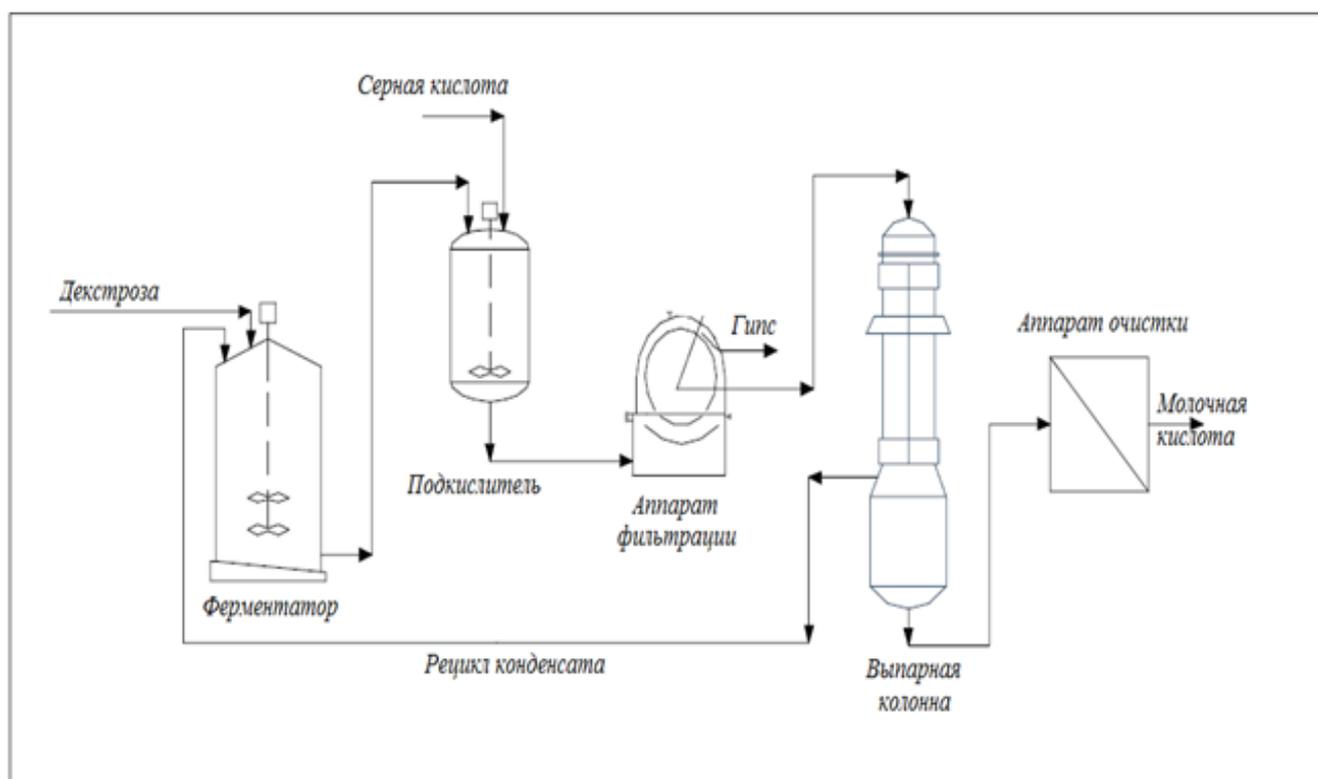


Рисунок 14 – Принципиальная технологическая схема производства МК по технологии NatureWorks

Далее раствор МК в воде направляют на узел получения лактида и полилактида (рисунок 15). На первом этапе получают низкомолекулярный олигомер МК путем поликонденсации МК с постоянным отводом воды. Затем олигомер МК деполимеризуют с образованием лактида. При этом побочные фракции рециркулируют на стадию олигомеризации. Далее расплав лактида

очищают на ректификационной колонне и отправляют в реактор полимеризации, где получают высокомолекулярную ПМК. Биополимер кристаллизуют и сушат, в результате чего образуются гранулы полилактида. На стадии полимеризации, непрореагировавший мономер рециркулируют на стадию деполимеризации.

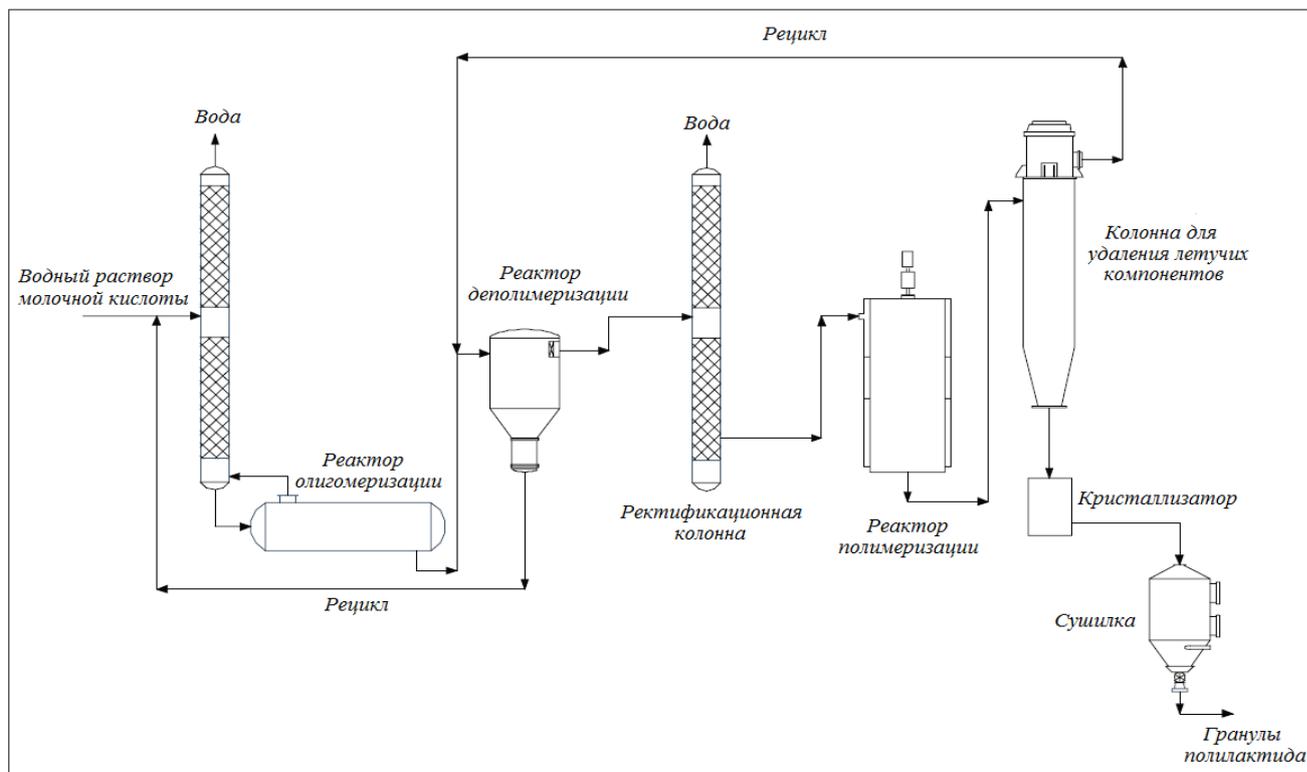


Рисунок 15 – Принципиальная технологическая схема производства ПМК по технологии NatureWorks

1.2.4 Перспективный способ получения ПМК

В качестве исходного сырья для получения ПМК можно применять не только МК, но и ее производные – алкиловые эфиры, такие как метиллактат, этиллактат, бутиллактат и пр. Данный способ является перспективным, так как позволяет решить основную проблему существующих технологий: уменьшить количество труднореализуемых отходов производства (гипса) за счет исключения стадии раскисления солей МК сильными минеральными кислотами (как правило, серной) путем прямого синтеза эфиров из водного раствора лактата аммония.

Способ получения ПМК из алкиллактатов является двухстадийным процессом, при этом протекают две основные химические реакции –

олигомеризация алкиллактида и деполимеризация полученного олигомера алкиллактида (рисунок 16).

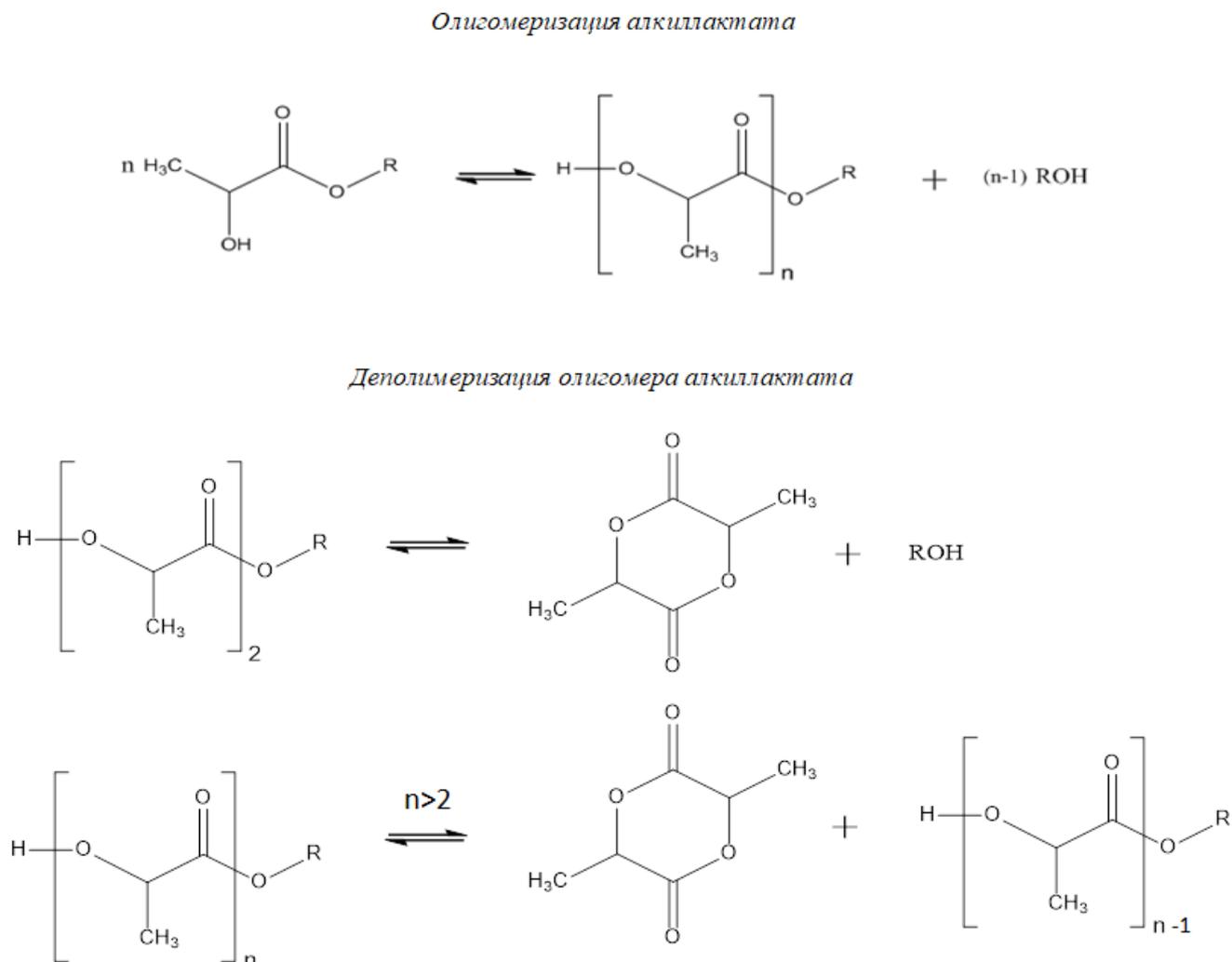


Рисунок 16 – Базовые химические реакции при получении лактида из алкиллактидов

Если при поликонденсации МК в качестве сопутствующего продукта образуется вода, то при олигомеризации алкиллактидов – соответствующий спирт. На второй стадии (деполимеризации) помимо спирта также образуются эфир молочной кислоты и его линейный димер. Стоит заметить, что на стадии крекинга олигомера алкиллактида наблюдается образование небольшого количества олигомеров более высокой молекулярной массы, чем исходный олигомер.

Способ синтеза лактида из СЭМК в настоящее время активно изучается. Было выяснено, что так как в исходных соединениях и образующихся продуктах

отсутствуют кислотные группы, то без катализаторов реакции олигомеризации и деполимеризации не идут. В патенте [58] приводится подтверждение этого факта – конверсия метиллактата после 3-х часов выдержки при температуре кипения и атмосферном давлении в токе азота составляла 0%.

В качестве катализаторов могут выступать любые соединения кислотного типа, то есть те, которые имеют кислотные группы. Катализируют данные процессы кислоты Льюиса, а также общепринятые катализаторы для процессов поликонденсации [59].

Исследования проводят на метиллактате [59], этиллактате [59-61], бутиллактате [59,62] с использованием таких катализаторов как: бутилолово (IV) трис-2-этилгексаноат (Fascat.RTM) [59-60], паратолуолсульфокислота [60], октоат олова [61], этилгексаноата олова [59] и другие.

В качестве алкиллактата наиболее предпочтительно использовать бутиловый эфир молочной кислоты (БЭМК), так как его использование позволяет снизить материальные и энергетические затраты на стадии этерификации МК спиртом (за счет образования гетерогенного азеотропа бутанола с водой и умеренной растворимости бутанола в воде). Также температура кипения бутиллактата позволяет проводить процесс олигомеризации при атмосферном давлении.

Разработка процесса получения L-лактида из бутиллактата приведена в работе [27]. В диссертации был подобран активный катализатор, который катализирует как олигомеризацию БЭМК, так и деполимеризацию образующегося олигомера бутиллактата – безводный тетрахлорид олова (SnCl_4). Лабораторным способом определены оптимальные конструкции реакторов и параметры проведения процессов. В результате проделанной работы была предложена принципиальная блок-схема осуществления процесса в промышленности (рисунок 17), которая состоит из следующих основных стадий:

- Синтез олигомера бутиллактата на установке олигомеризации;
- Синтез лактида на установке деполимеризации;
- Очистка лактида вакуумной дистилляцией;

- Очистка лактида методом контролируемого выплавления примесей.

В реакторы олигомеризации, работающие в периодическом режиме, загружают бутиллактат, раствор катализатора и рециркулируемые продукты. Процесс осуществляют от 170 до 210°C и атмосферном давлении в токе азота в реакторах типа РИС (с мешалками), которые снабжены рубашками для обогрева и барботерами для подачи азота. Количество азота регулируют таким образом, чтобы температура газообразных потоков, отводимых из реакторов, находилась в интервале 105±5°C.

Отводимые из реакторов газообразные потоки (смесь азота, бутанола и бутиллактата) направляют в ректификационную колонну, где происходит разделение бутанола и бутиллактата. Верхом колонны отбирают бутанол, а кубом – бутиллактат, который далее возвращают на стадию олигомеризации.

Полученный олигомер со средней степенью олигомеризации $n \sim 12$ после стадии олигомеризации направляют в реактор деполимеризации, где протекает процесс крекинга олигомера бутиллактата в лактид при катализе тетрахлоридом олова, который остался после стадии олигомеризации. Процесс деполимеризации осуществляют в пленочном реакторе под вакуумом 1-2 мм рт. ст. при температуре до 220°C. Верхом реактора отбирают пары лактида-сырца, содержащего L-лактид, бутанол, бутиллактат, мезо-лактид и линейный димер бутиллактата. Пары охлаждают до температуры 115±5°C и конденсируют в теплообменнике. Далее сконденсированный лактид-сырец направляют на стадию очистки и выделения товарного L-лактида. Куб реактора частично выводят из процесса на утилизацию, а остальную часть возвращают на стадию олигомеризации в виде рецикла.

Выделение товарного L-лактида осуществляют методами вакуумной дистилляции и контролируемого выплавления примесей. На стадии вакуумной дистилляции на первой колонне из лактида-сырца удаляют, главным образом, «легкие» примеси – бутиллактат и бутанол, а также частично мезо-лактид и димер бутиллактата, которые рециркулируют на стадию олигомеризации. На второй колонне отбирают дистиллят, содержащий, главным образом, L-лактид, а также

мезо-лактид, и димер бутиллактата, который направляют на узел контролируемого выплавления примесей. Кубом второй колонны отводят поток жидких продуктов, содержащий олигомер, который в полном объеме возвращают в реактор олигомеризации.

Узел контролируемого выплавления примесей состоит из нескольких кристаллизаторов, которые работают в 2 стадии. На первой стадии расплавом лактида заполняют трубное пространство кристаллизатора, и подают в межтрубное пространство холодный теплоноситель. На второй стадии, после застывания (кристаллизации) лактида в трубном пространстве кристаллизатора, подачу холодного теплоносителя отключают и начинают подачу горячего теплоносителя (с программируемым подъемом температуры), разделяя при этом весь поданный лактид-сырец на 3 фракции при соблюдении следующих режимов выплавления:

- 1-я фракция: подъем температуры теплоносителя от 60 до 90°C со скоростью 0,2°C/мин;
- 2-я фракция: подъем температуры теплоносителя от 90 до 97°C со скоростью 0,1°C/мин;
- 3-я фракция: подъем температуры теплоносителя до 99°C (целевая фракция L-лактида полимеризационной степени чистоты).

Нецелевые фракции после стадии контролируемого выплавления примесей в полном объеме возвращают на стадию олигомеризации.

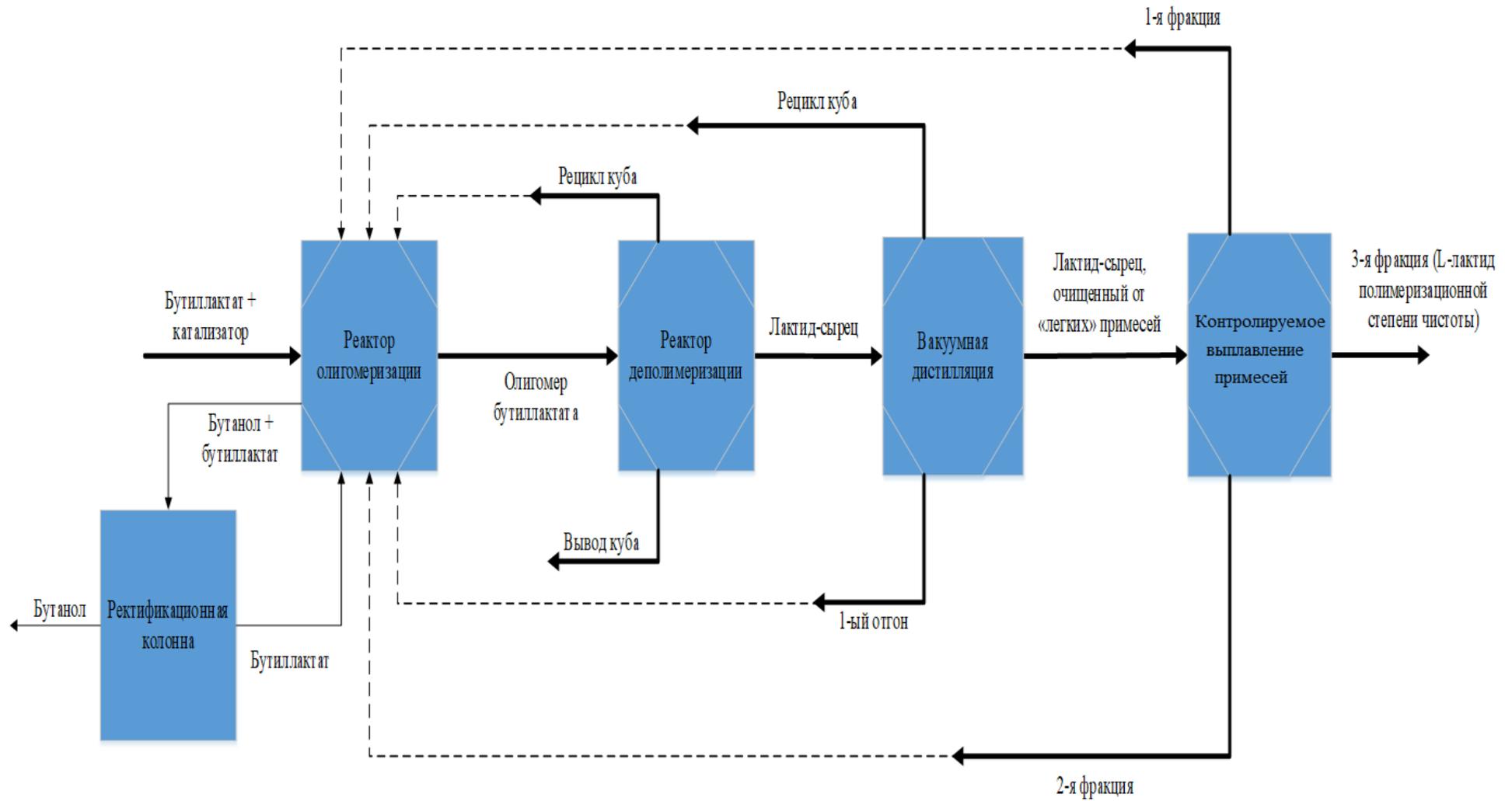


Рисунок 17 – Принципиальная блок-схема материальных потоков получения лактида из бутыллактата

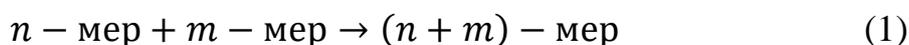
1.3 Моделирование процессов поликонденсации

Внедрение новых технологий в промышленность в настоящее время немислимо без применения методов математического моделирования с использованием широкого спектра систем автоматизированного проектирования (САПР). Сущность проектирования в САПР состоит в замене исходного объекта его «образом» – математической моделью и дальнейшим изучении модели с помощью реализуемых на компьютере вычислительно-логических алгоритмов.

1.3.1 Процесс поликонденсации

Синтез олигомера молочной кислоты или ее эфиров является типичным представителем реакции поликонденсации [63]. Поликонденсация – это процесс образования макромолекул из полифункциональных соединений путем взаимодействия друг с другом реакционных центров (функциональных групп) всех реагентов системы, и обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярных побочных продуктов [64]. Данный процесс является основным способом образования природных полимеров в естественных условиях.

Образование макромолекул при поликонденсации осуществляется ступенчато, в связи с чем данный процесс часто называют ступенчатой полимеризацией. Формирование длинноцепных молекул осуществляется за счет взаимодействия олигомерных молекул между собой:



Таким образом, поликонденсация – ступенчатый процесс, при котором мономеры, взаимодействуя друг с другом, исчерпываются на сравнительно ранней стадии реакции, а высокомолекулярный полимер обычно образуется в результате реакций ранее образовавшихся олигомеров и полимерных цепей при глубине превращения функциональных групп, близкой к 100%.

Мономером для получения олигомера бутилового эфира молочной кислоты является бутиллактат. Он содержит две функциональные группы: -ОН

(гидроксильная группа) и $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ (эфирная группа), то есть является бифункциональным мономером. При поликонденсации бутиллактата будет образовываться низкомолекулярный побочный продукт (бутанол) и сложный полиэфир (олигомер бутиллактата). При этом олигомер будет содержать повторяющуюся межзвенную связь, представленную на рисунке 18.

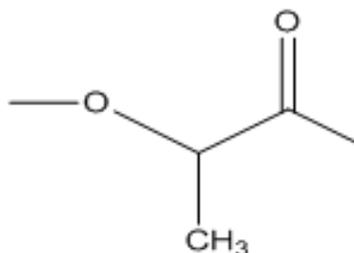


Рисунок 18 – Повторяющаяся межзвенная связь в олигомере бутиллактата

Так как мономер содержит две функциональные группы, то в результате реакции поликонденсации будет образовываться линейный олигомер (правило Кароцера) [64-65]. Бутиллактат относится к мономерам для гомополиконденсации, так как содержащиеся в молекуле функциональные группы способны к взаимодействию друг с другом, то есть в процессе поликонденсации участвует один мономер с различными функциональными группами. Данный процесс относится к равновесной или обратимой поликонденсации, при которой наблюдаются реакции, показанные на рисунке 19.

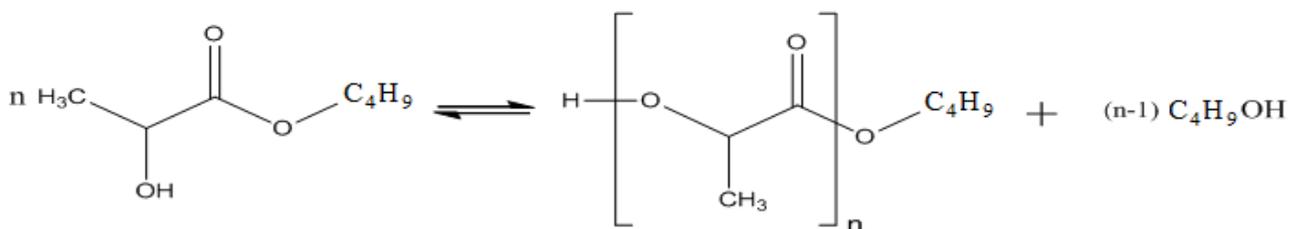


Рисунок 19 – Реакции поликонденсации бутиллактата

Наряду с основными реакциями функциональных групп мономеров и олигомеров, приводящими к увеличению длины цепи, при синтезе олигомера бутиллактата возможны и другие превращения функциональных групп (побочные реакции). К их числу относятся реакции деструктивной циклизации и обменные реакции.

Реакции деструктивной циклизации

При взаимодействии функциональных групп, принадлежащих одной и той же молекуле олигомера бутиллактиата, продуктом реакции окажется циклическое соединение – лактид. Причем при циклизации димера в качестве сопутствующего продукта побочной реакции будет бутанол, при превращении тримера – бутиллактиат, а при циклизации тетрамера и выше – олигомер с меньшей длиной цепи на два (рисунок 20).

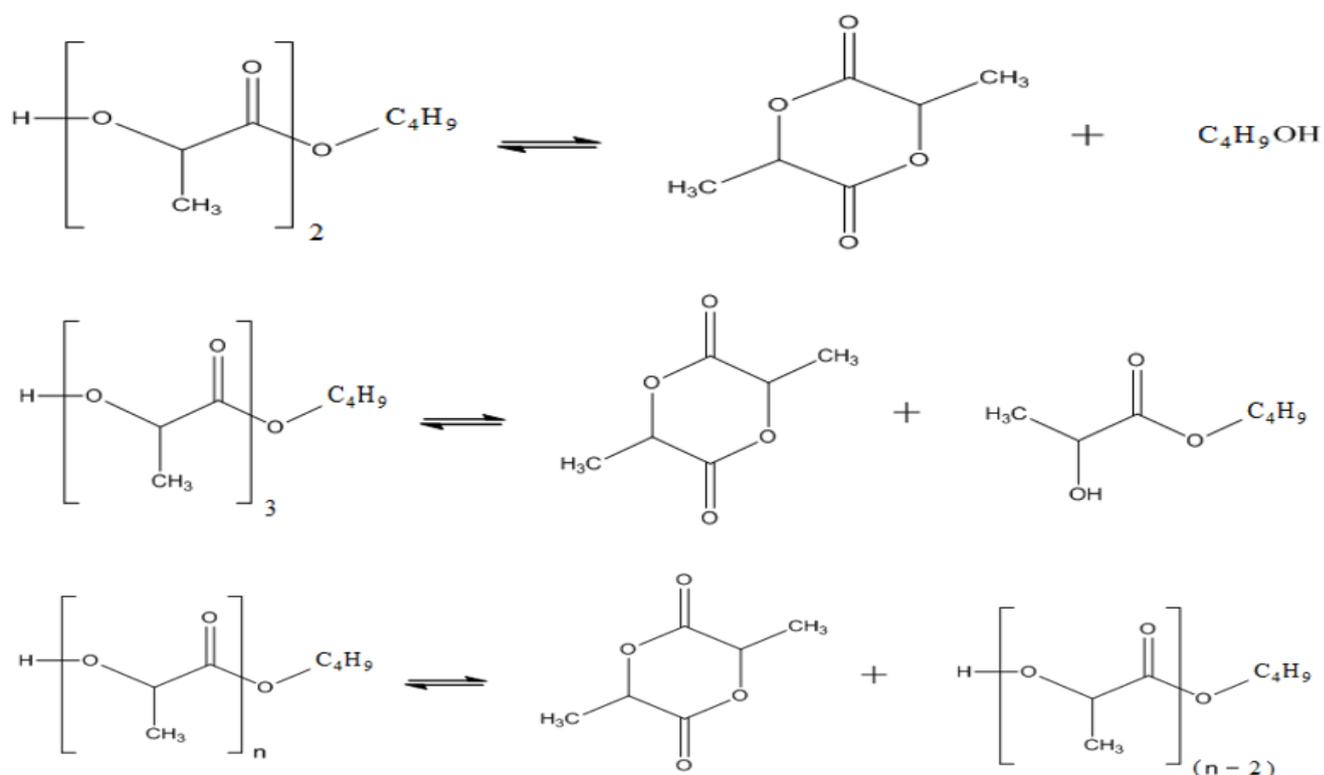


Рисунок 20 – Возможные побочные реакции циклизации при олигомеризации бутиллактиата

Повлиять на степень циклизации можно, как правило двумя основными кинетическими факторами: концентрацией и температурой. С повышением концентрации мономеров в системе преобладают межмолекулярные контакты и уменьшается вероятность циклизации и, наоборот, с увеличением разбавления межмолекулярные контакты уменьшаются и возрастает доля внутримолекулярных реакций циклизации. Так как энергия активации реакции циклизации, как правило, выше, чем энергия активации поликонденсации, то повышение температуры при

прочих равных условиях будет способствовать увеличению доли процессов циклизации [64].

Обменные реакции

В ходе обратимой поликонденсации происходит не только взаимодействие функциональных групп друг с другом, но и реакции этих групп с уже образовавшимися межзвенными связями олигомерных и полимерных молекул. При этом различают обменные реакции с участием концевых групп (ацидолиз, алкоголиз, аминализ) и обменные реакции без участия концевых групп непосредственно за счет взаимодействия межзвенных связей (переамидирование, переэтерификация). Характерной особенностью обменных реакций является то, что число цепей от такого взаимодействия не меняется: их двух образуется две, но меняется молекулярно-массовое распределение (ММР) [64]. Для реакции поликонденсации бутиллактата можно выделить две основные обменные реакции – межмолекулярный алкоголиз и переэтерификация (рисунок 21).

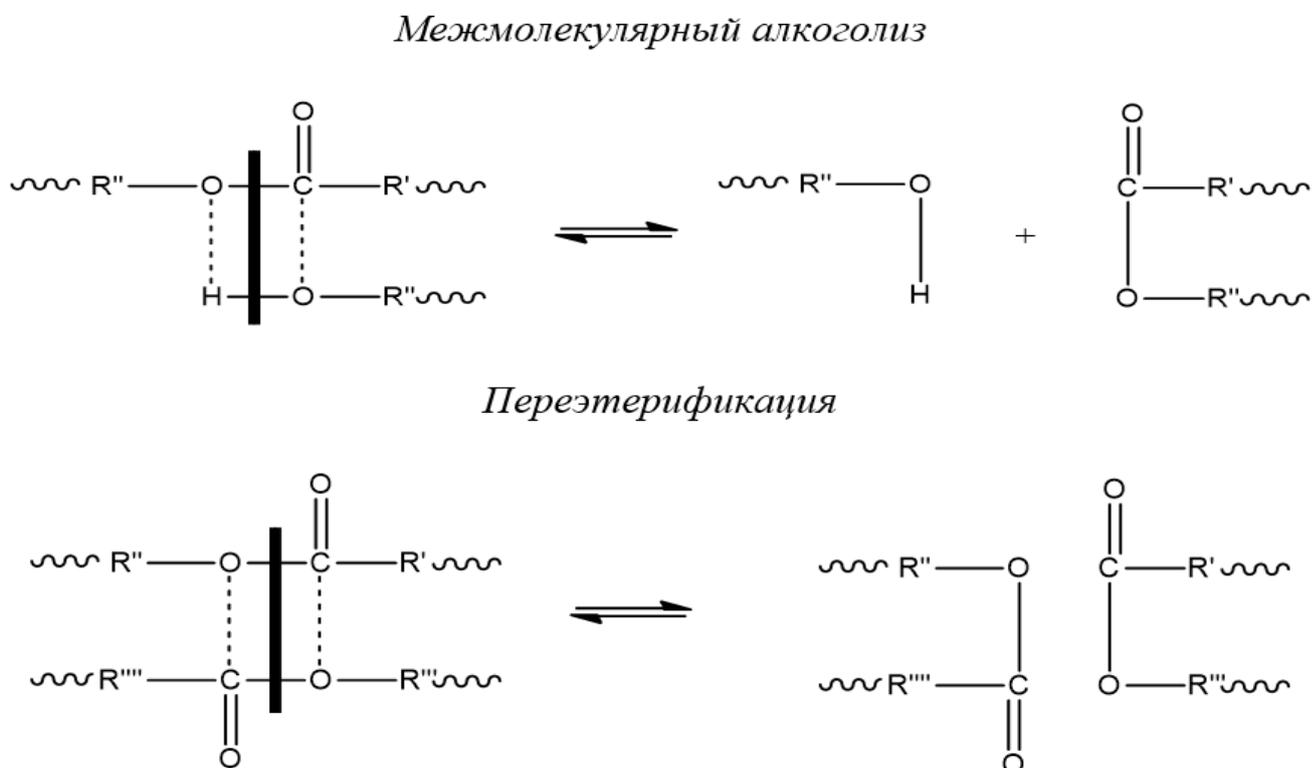


Рисунок 21 – Возможные побочные обменные реакции при олигомеризации бутиллактата

1.3.2 Механизм реакции поликонденсации

Как правило, в мономерах, которые применяются в реакциях поликонденсации, реакционные центры уже имеются в составе функциональных групп (например, атомы водорода в OH-, COOH- и H₂N- группах) и возможность их взаимодействия определяется лишь условиями проведения синтеза.

Процесс поликонденсации молочной кислоты и ее эфиров протекает по ионному механизму и относится к катионной поликонденсации (рисунок 22). При катализе протонами (их источниками может быть, как исходная карбоновая кислота, что очень характерно для поликонденсации молочной кислоты, так и специально вводимая органическая или неорганическая кислота) механизм реакции включает протонирование карбоксильной или эфирной группы (R = H – поликонденсация молочной кислоты, R = C_nH_(2n-1) – поликонденсация эфира молочной кислоты) и последующую атаку ионом карбония OH-группы. Далее оксониевый катион стабилизируется элюминированием протона, который присоединяясь к OR- группе, способствует последующему отщеплению ROH [66].

Рассмотренный механизм является общепринятым и доказанным, в частности, в статье [67] приводят доказательную базу корректности данного механизма для поликонденсации молочной кислоты в присутствии серной кислоты в качестве катализатора с помощью молекулярного моделирования.

Известно, что без использования катализаторов реакция поликонденсации эфиров молочной кислоты не идет. Для интенсификации процесса можно использовать протонные кислоты (например, серная кислота), однако их использование не желательно, так как они вступают в реакцию с OH-группой молекул, что приводит к образованию акриловой кислоты и ее эфиров, которые начинают полимеризоваться в присутствии этой же протонной кислоты. Поэтому более целесообразно использовать апротонные кислоты (кислоты Льюиса), у которых металлы имеют свободные орбитали, что дает им возможность выступать в роли координационных (или комплексообразовательных) соединений, то есть быть катализаторами реакции полиэтерификации.

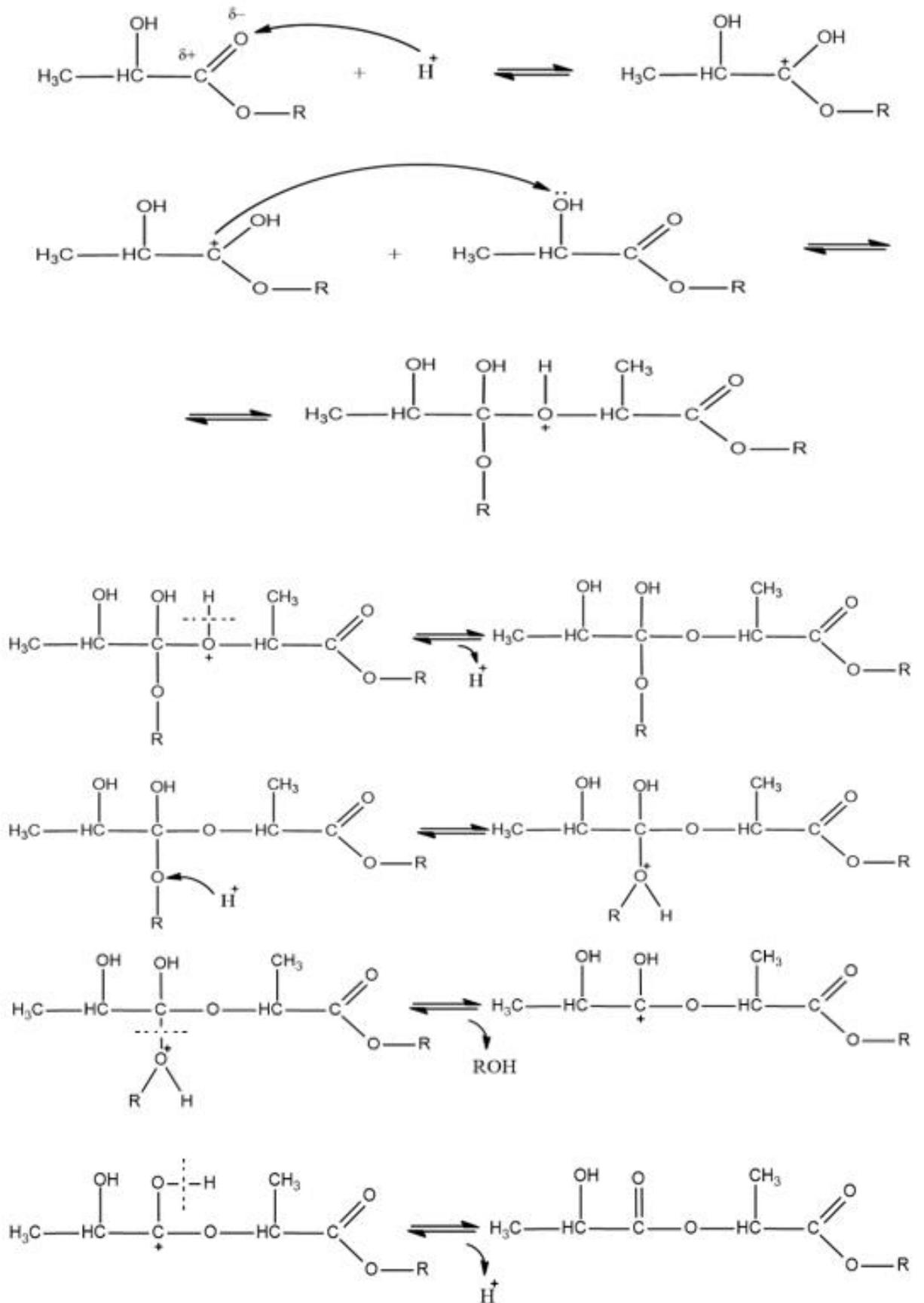


Рисунок 22 – Механизм катионной поликонденсации МК и ее эфиров (на примере только реакции димеризации)

Для поликонденсации БЭМК, при катализе SnCl_4 , можно предположить механизм (рисунок 23) на общепринятых подходах. Сначала происходит координация карбонильной группы бутиллактата со свободными орбиталями катализатора, с образованием координационного комплекса с набором резонансных структур. Ввиду сольватации катализатора, комплекс имеет катионный характер. В результате резонанса электронная плотность атома углерода уменьшается, делая его более восприимчивым к нуклеофильной атаке гидроксилсодержащими соединениями. В реакции олигомеризации – это OH-группа второй молекулы бутиллактата.

Отличительной особенностью реакций на стадии роста является их бимолекулярность: образование межзвенных связей протекает при взаимодействии двух любых (принадлежащих любым n-мерам) реакционных центров. То есть при поликонденсации в реакционной системе в любой момент времени протекает множество реакций, различающихся размером участвующих в них молекул.

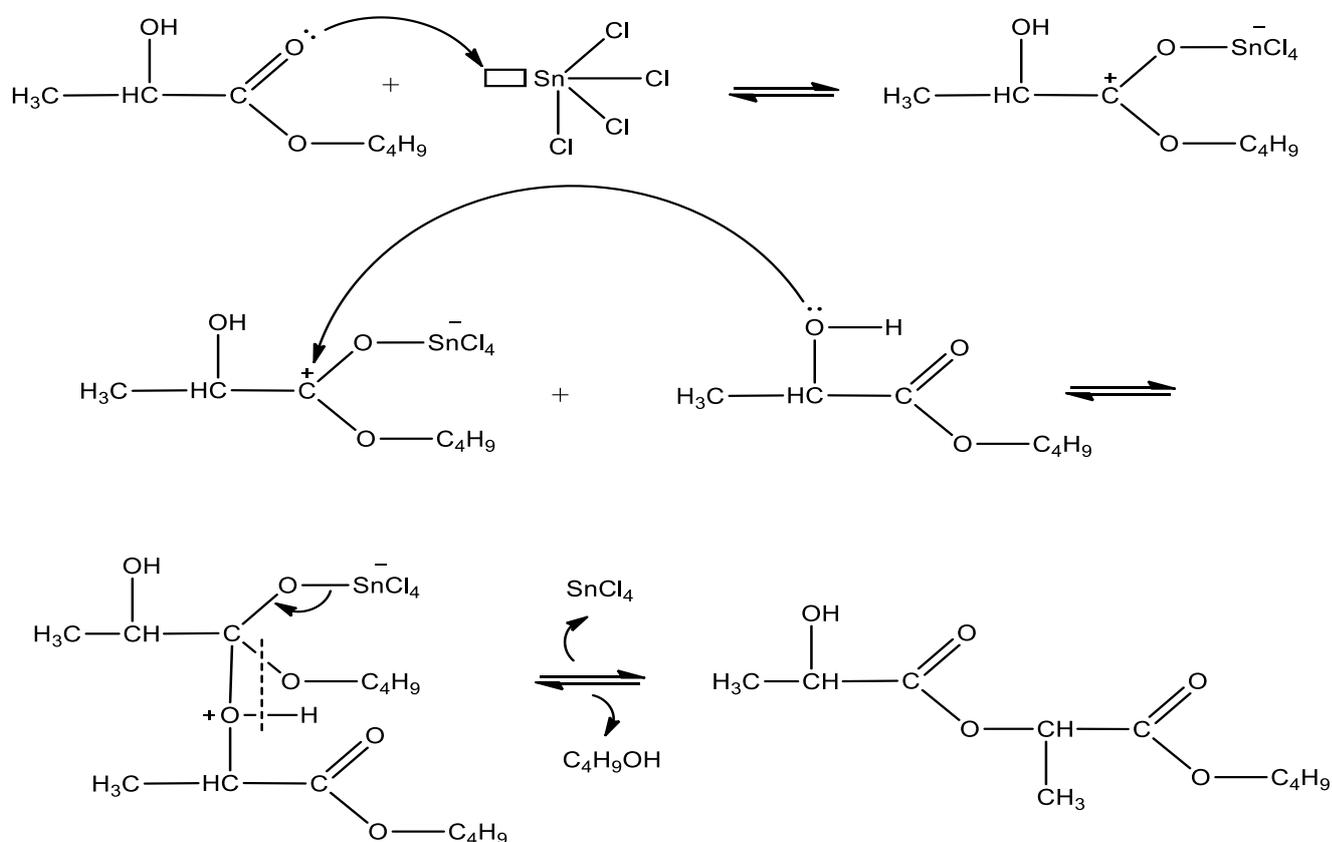


Рисунок 23 – Предполагаемый механизм реакции поликонденсации бутиллактата при катализе SnCl_4 (на примере только димеризации бутиллактата)

1.3.3 Описание процесса поликонденсации

Процесс поликонденсации может быть описан как одна обратимая химическая реакция – это когда реакционная способность всех реагентов (мономеров и олигомеров) одинакова (принцип Флори). Например, данный подход успешно применяют для процесса поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля в присутствии катализатора – *p*-толуолсульфокислоты [64, 68].

Для процессов поликонденсации молочной кислоты или ее эфиров такой способ описания, как правило, не применим, так как активность мономера и олигомеров различна, то есть константа скорости отдельных стадий зависит от длины цепи [69]. Однако, в некоторых источниках, например, в статьях [70,71] используют данный подход для описания процесса поликонденсации молочной кислоты в присутствии катализатора, имеющего название Maghnite-H+. Скорость реакции они описывали следующим образом:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k'[Cat][COOH][OH] \quad (2)$$

где $[COOH]$ – концентрация карбокси-групп,
 $[OH]$ – концентрация гидроксигрупп,
 $[Cat]$ – концентрация катализатора,
 k' – константа скорости реакции.

При этом концентрация катализатора не меняется во времени, тогда $k = k'[Cat]$, а также при условии $[COOH] = [OH]$ имеем:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k[COOH]^2 \quad (3)$$

где k – кажущуюся константа скорости реакции.

После интегрирования было получено следующее уравнение:

$$[COOH]_0 kt = \frac{1}{1-p} + C_2 \quad (4)$$

где $[COOH]_0$ – начальная концентрация карбокси-групп,

p – доля прореагировавших функциональных групп,

C_2 – константа интегрирования.

Было определено, что реакция поликонденсации идет по механизму, который предполагает второй порядок. Была рассчитана константа, которая равнялась $2,42 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. На рисунке 24 показано согласование экспериментальных данных с результатами моделирования.

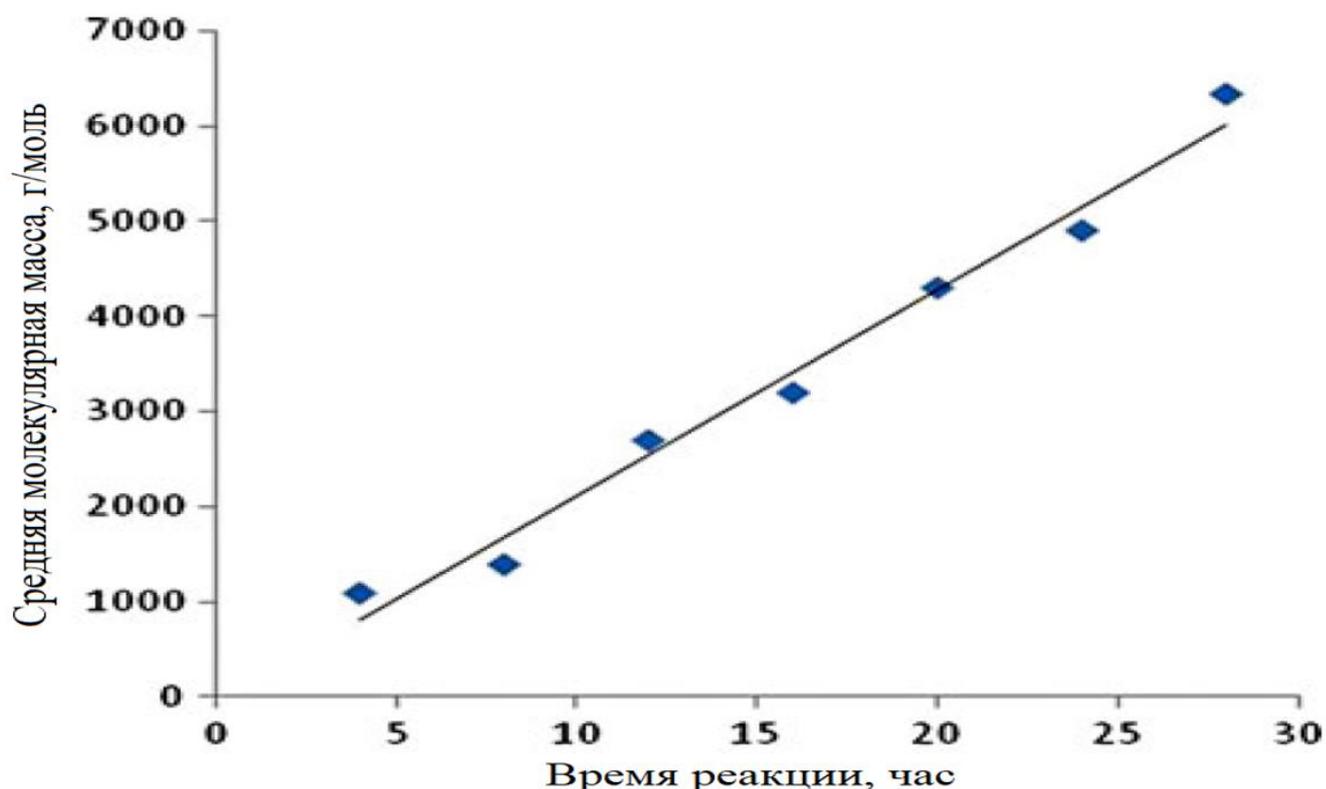
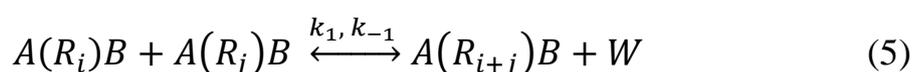


Рисунок 24 – Результаты моделирования (температура – 120°C, массовое отношение катализатора к мономеру – 0,1)

1.3.3.1 Поликонденсация молочной кислоты

В источниках [24,72] авторы исследуют кинетику процесса поликонденсации МК. Были проведены экспериментальные исследования для открытых и закрытых условий. Получив кинетические кривые, авторы приступают к моделированию данного процесса. В качестве первого приближения была принята одинаковая активность функциональных групп (принцип Флори) [73]:



где A и B – функциональные группы (карбоксы и гидроксиды),
 R – повторяющееся звено,
 i, j – длина цепи,
 W – низкомолекулярный продукт (вода).

Для составления математической модели было сделано еще ряд допущений:

1. реакция проводится в режиме идеального смешения, что говорит об отсутствии градиентов по температуре и концентрациям;
2. кислотная группа, присутствующая в молочной кислоте, не катализирует реакцию;
3. отсутствуют побочные реакции (транс-этерификация, циклизация и пр.);
4. летучесть мономера и полимера равняется нулю;
5. основное сопротивление для массопереноса находится в жидкой фазе;
6. расход азота считается достаточно большим, чтобы парциальное давление воды в газовой фазе равнялось нулю, но при этом унос прочих веществ не происходил.

В данной работе был использован подход для описания изменения концентрации полимера, описанный в работе [74]:

$$\frac{dP_i}{dt} = k_1 \sum_{j=1}^{i-1} P_{i-j} P_j + 2k_{-1}W \sum_{j=i+1}^{\infty} P_j - 2k_1 P_i \sum_{j=1}^{\infty} P_j - k_{-1}W(i-1)P_i \quad (6)$$

где k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакции, (л/мол*с),
 P_i и P_j – концентрации полимера с длиной цепи i и j (моль/л),
 W – концентрация воды (моль/л).

Для воды необходимо учитывать не только реакцию ее образования, но и процесс парообразования:

$$\frac{dW}{dt} = k_1 \sum_{i=1}^{\infty} P_i \sum_{j=1}^{\infty} P_j - k_{-1}W \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) P_i - R_{v,w} \quad (7)$$

где $R_{v,w}$ – скорость парообразования воды, который можно выразить произведением коэффициента массопереноса и линейной движущей силой:

$$R_{v,w} = K_{y,w}(y_w^* - y_w) \quad (8)$$

где $K_{y,w}$ – коэффициент массопереноса (моль/л*с),

y_w и y_w^* – мольные доли воды в газовой фазе и в равновесии с фактической концентрацией в жидкой фазе, соответственно.

Мольная доля воды в газовой фазе равняется нулю (допущение б), т.е. $y_w = 0$, тогда имеем:

$$R_{v,w} = K_{y,w}y_w^* \quad (9)$$

Используя закон Рауля, уравнение приобретает следующий вид:

$$R_{v,w} = K_{y,w}\left(\frac{P_w^*x_w}{P_t}\right) \quad (10)$$

где P_w^* – давление паров воды (Н/м²),

P_t – полное давление в реакторе (Н/м²),

x_w – мольная доля воды в жидкой фазе.

Данное уравнение можно использовать для оценки скорости удаления воды за счет парообразования. Если принять двухплёночную теорию, то общий коэффициент массопереноса для удаления воды может быть выражен в виде комбинации двух коэффициентов массопереноса: со стороны жидкости ($k_{l,w}$) и со стороны газа ($k_{g,w}$):

$$K_{y,w} = \left(\frac{m}{k_{l,w}} + \frac{1}{k_{g,w}}\right) \quad (11)$$

где

$$m = \frac{P_w^*}{P_t} \quad (12)$$

При высоких скоростях потока азота, транспортное сопротивление в газовой фазе становится незначительным, т.е. $k_{g,w} \rightarrow \infty$, тогда:

$$K_{y,w} \approx \frac{k_{l,w}}{m} \quad (13)$$

и после сокращений:

$$R_{v,w} = k_{l,w} x_w \quad (14)$$

Таким образом, скорость удаления воды стала независимой от давления паров воды и общего давления в реакторе, и является функцией от мольной доли воды в реакционной смеси.

Выходными параметрами в данной модели являются молекулярно-массовые распределения, которые описаны через моменты [75]. А именно, j -ый порядок момента равен следующему выражению:

$$\lambda_j = \sum_{i=1}^{\infty} i^j P_i \quad (15)$$

Следует отметить, что моменты первых двух порядков, λ_0 и λ_1 , представляют собой общее число цепей и мономерных звеньев, соответственно, тогда:

$$X = \frac{\lambda_{1,0} - \lambda_0}{\lambda_{1,0}} \quad (16)$$

$$\overline{DP}_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{\lambda_{1,0}}{\lambda_0} \quad (17)$$

где $\lambda_{1,0}$ – указывает на начальное значение момента первого порядка, т.е. общее количество мономерных звеньев на начальном этапе.

Связь между конверсией и средней степенью полимеризации имеет следующий вид:

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-X} \quad (18)$$

Материальный баланс по воде в терминах моментов запишется следующим образом:

$$\frac{dW}{dt} = k_1 \lambda_0^2 + k_{-1} W (\lambda_0 - \lambda_1) - K_{y,w} \left(\frac{P_w^*}{P_t} \right) x_w \quad (19)$$

Для оценки адекватности предложенной математической модели были сравнены результаты, которые получились в экспериментах и при моделировании (рисунок 25).

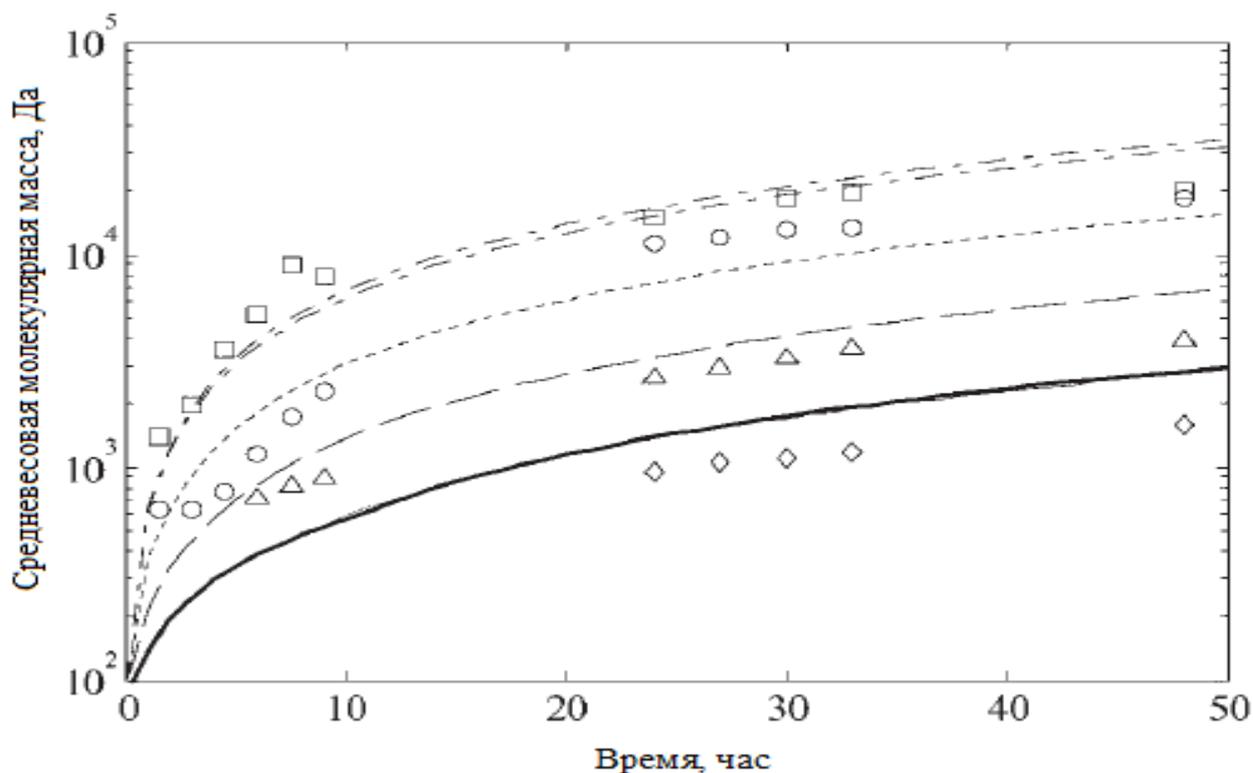


Рисунок 25 – Сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных (точки – эксперимент, линии – модель) для зависимости средневесового молекулярного веса от времени

В статьях [76-77] авторы приводят экспериментальные данные и результаты моделирования процесса обратимой олигомеризации молочной кислоты, катализируемой бинарной смесью водного тетраоксида олова и толуолсульфокислоты. Исследования ограничиваются закрытой системой.

Для составления кинетической модели в данной работе учитывают побочную реакцию при проведении процесса – циклизация до лактида (рисунок 26).

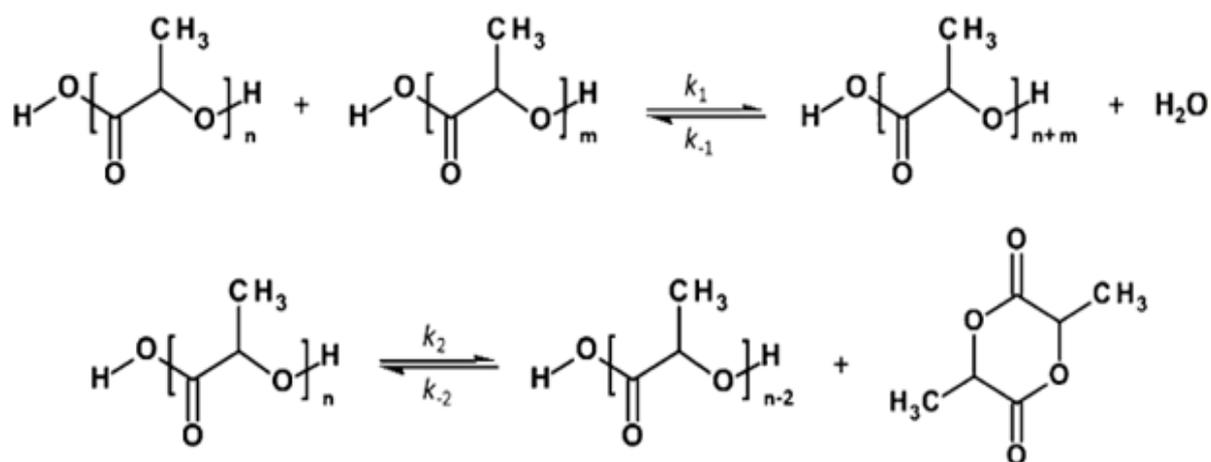
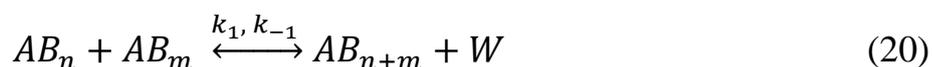
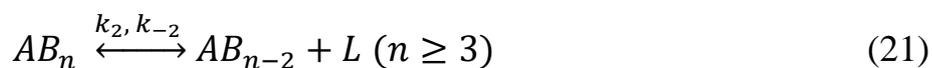


Рисунок 26 – Кинетическая схема, включающая побочные реакции

Растущую цепь можно записать следующим образом:



а для побочных реакций:



где AB_n – олигомер, содержащий n повторяющихся звеньев,

W – вода,

L – лактид.

Разработанная кинетическая модель представлена на рисунке 27. Дифференциальные уравнения были решены, используя ОДУ в программе Matlab (численный метод на основе Эйлера), для олигомеров, содержащих до 30 повторяющихся звеньев. Кинетические параметры (k_1 , k_{-1} , k_2 и k_{-2}) были найдены с помощью использования алгоритмов Nelder-Mead (функция Fminsearch в Matlab) [30].

Результаты моделирования приведены на рисунках 28-30 (точки – эксперимент, линии – модель, WC – с использованием катализатора, WOC – без катализатора). Видно, что есть некоторые расхождения модели от экспериментов, но в целом модель предсказывает результаты.

$$\frac{d([W])}{dt} = k_1[AB]^2 - k_{-1}[W][Z]$$

$$\frac{d([AB_1])}{dt} = -2k_1[AB_1][AB] + 2k_{-1}[W]([AB] - [AB_1]) + k_2[AB_3] - k_{-2}[AB_1][L]$$

$$\frac{d([AB_2])}{dt} = -2k_1[AB_2][AB] + k_1[AB_1]^2 + 2k_{-1}[W]([AB] - \sum_{m=1}^2[AB_m]) - k_{-1}[W][AB_2] + k_2[AB_4] - k_{-2}[AB_2][L]$$

$$\frac{d([AB_n])}{dt} = -2k_1[AB_n][AB] + k_1 \sum_{m=1}^{n-1} [AB_{n-m}][AB_m] + 2k_{-1}[W]([AB] - \sum_{m=1}^n [AB_m]) -$$

$$- k_{-1}[W](n-1)[AB_n] - k_2[AB_n] + k_2[AB_{n+2}] + k_{-2}[AB_{n-2}][L] - k_{-2}[AB_n][L] \quad (n = 3, 4, \dots, \infty)$$

$$\frac{d([L])}{dt} = k_2 \sum_{n=3}^{\infty} [AB_n] - k_{-2}[L] \sum_{n=1}^{\infty} [AB_n]$$

$$[AB] = \sum_{n=1}^{\infty} [AB_n]$$

$$[Z] = \sum_{n=1}^{\infty} [AB_n] (n-1)$$

Рисунок 27 – Кинетическая модель, включающая побочные реакции

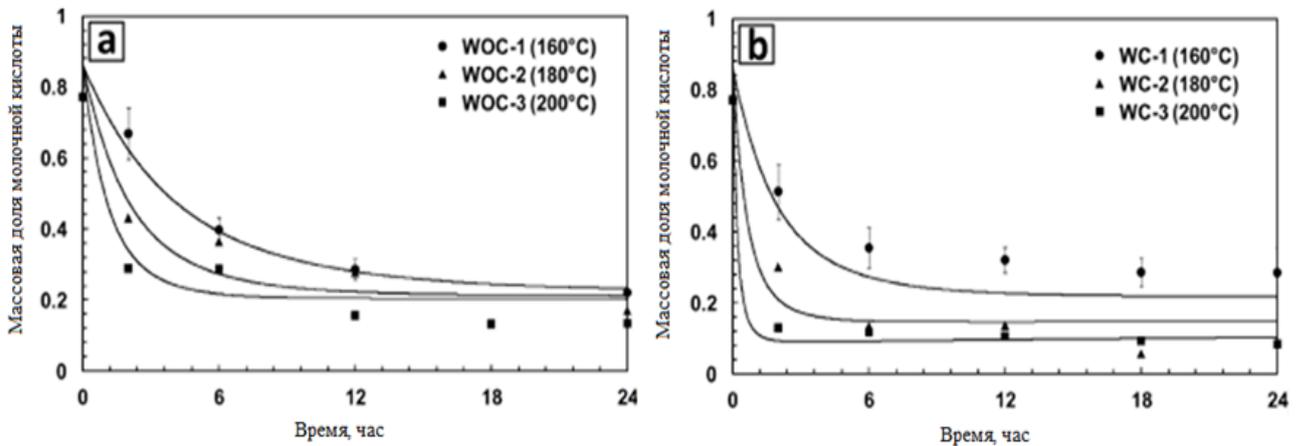


Рисунок 28 – Концентрационные изменения молочной кислоты во времени

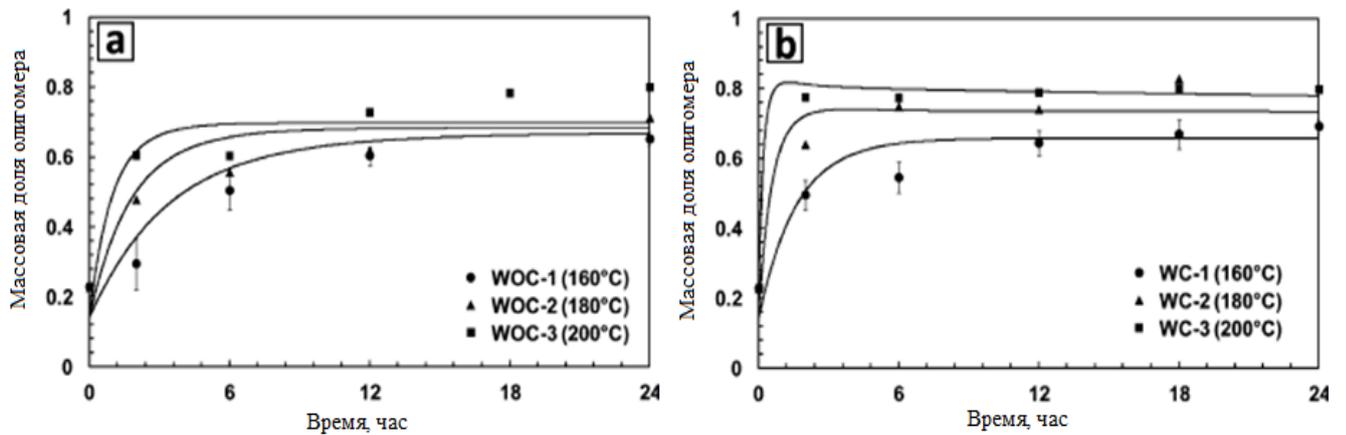


Рисунок 29 – Концентрационные изменения олигомера во времени

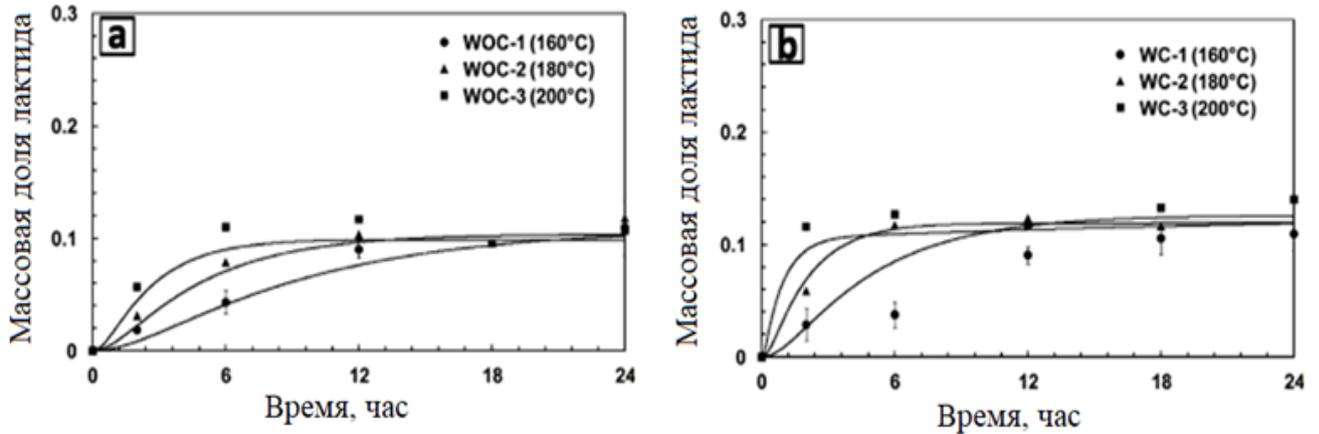


Рисунок 30 – Концентрационные изменения лактида во времени

В работе [57] разработана модель поликонденсации молочной кислоты. Для определения кинетической схемы, были введены допущения:

- 1) Мономер и олигомеры имеют различную реакционную способность;
- 2) Среди побочных реакций циклизации наблюдается только образование лактида (циклов больших размеров не наблюдается);
- 3) Прочие побочные реакции не рассматриваются;
- 4) Молекулярная диффузия не влияет на кинетику;
- 5) Вода, молочная кислота и лактид летучие вещества, олигомеры – нет;
- 6) Идеальное смешение, нет градиентов.

Принимая во внимание первое приближение, стоит различать 3 основные реакции:



Среди побочных (допущения 2 и 3):



где P_i – полимерная цепь с длиной цепи i ,

W – вода,

LT – лактид,

k_i – константа прямой реакции,

K_i – константа равновесия.

С учетом приведенной кинетической схемы была разработана кинетическая модель реакции олигомеризации молочной кислоты (рисунок 31).

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= -2k_a P_1^2 + 2\frac{k_a}{K_a} P_2 W - 2k_b P_1 (\lambda_0 + P_1) + 2\frac{k_b}{K_b} W \sum_{m=3}^{\infty} P_m + k_e P_3 - \frac{k_e}{K_e} LT P_1 - \frac{P_1}{V} \frac{dV}{dt} - R_{v,1} \\ \frac{dP_2}{dt} &= k_a P_1^2 - \frac{k_a}{K_a} P_2 W - 2k_b P_2 P_1 + 2\frac{k_b}{K_b} W P_3 - 2k_c P_2 (\lambda_0 - P_1) + 2\frac{k_c}{K_c} W \sum_{m=4}^{\infty} P_m - \\ &\quad - k_d P_2 + \frac{k_d}{K_d} LTW + k_e P_4 - \frac{k_e}{K_e} LT P_2 - \frac{P_2}{V} \frac{dV}{dt} - R_{v,2} \\ \frac{dP_n}{dt} &= -2k_b P_1 P_n + 2k_b P_1 P_{n-1} - 2\frac{k_b}{K_b} W P_n + 2\frac{k_b}{K_b} W P_{n+1} - 2k_c P_n (\lambda_0 - P_1) + \sum_{m=2}^{n-2} P_m P_{n-m} - \\ &\quad - \frac{k_c}{K_c} W (n-3) P_n + 2\frac{k_c}{K_c} W \sum_{m=4}^{\infty} P_m - k_e P_{n+2} - \frac{k_e}{K_e} LT P_n - \frac{P_n}{V} \frac{dV}{dt} - R_{v,n} \\ \frac{dW}{dt} &= k_a P_1^2 - \frac{k_a}{K_a} P_2 W + 2k_b P_1 \sum_{m=2}^{\infty} P_m - 2\frac{k_b}{K_b} W \sum_{m=3}^{\infty} P_m + k_c (\lambda_0 - P_1)^2 - \frac{k_c}{K_c} W \sum_{m=4}^{\infty} (m-3) P_m + \\ &\quad + k_d P_2 - \frac{k_d}{K_d} LTW - \frac{W}{V} \frac{dV}{dt} - R_{v,W} \\ \frac{dLT}{dt} &= k_d P_2 - \frac{k_d}{K_d} LTW + k_e \sum_{n=3}^{\infty} P_n - \frac{k_e}{K_e} LT \sum_{n=3}^{\infty} P_{n-2} - \frac{LT}{V} \frac{dV}{dt} - R_{v,LT} \\ \frac{dG_i}{dt} &= R_{v,i} \frac{V}{V_g} - \frac{Q_g}{V_g} y_i - \frac{G_i}{V_g} \frac{dV_g}{dt} \end{aligned}$$

Рисунок 31 – Математическая модель процесса олигомеризации МК (P_i , W и LT – мольная концентрация полимерных цепей i , воды и лактида в жидкой фазе, G_i – концентрация компонента i в газовой фазе, Q_g – общий расход газовой фазы, удаляемый вакуумом, V и V_g – объемы жидкой и газовой фазы, $R_{v,i}$ – транспорт веществ за счет испарения)

Математическая модель подразумевает изменение объема в процессе синтеза. Используя общий объем реакционной массы (V_{tot}):

$$V_g = V_{tot} - V \quad (27)$$

Можно оценить изменение объема газа:

$$\frac{dV_g}{dt} = - \frac{dV}{dt} \quad (28)$$

Используя правило аддитивности:

$$V = \sum_{i=1}^{NC} V_i = \sum_{i=1}^{NC} \rho_i MW_i C_i \quad (29)$$

Тогда:

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^{NC} \rho_i MW_i \frac{dC_i}{dt} \quad (30)$$

Для того, чтобы упростить модель, изменение объема не было рассчитано, а V и $\frac{dV}{dt}$ задавались как входные переменные.

Для каждого летучего компонента i , скорость удаления может быть определена следующим образом:

$$R_{v,i} = k_i^x a \rho (x_i - x_i^*) = k_i^y a \rho (y_i^* - y_i) \quad (31)$$

где k_i^x и k_i^y – коэффициенты переноса массы в жидкой и газовой фазах,
 x_i^* и y_i^* – равновесные мольные доли в жидкой и газовой фазах,
 a – удельная площадь переноса,
 ρ – плотность.

Удельная площадь на единицу объема жидкости определяется как:

$$a = \frac{A}{V} \quad (32)$$

где A – общая площадь поверхности раздела фаз.

Когда оценка межфазной области затруднена (например, при кипении), то часто используют модифицированный коэффициент массопереноса:

$$k_i' = A k_i^x \quad (33)$$

Так как реакция проводится в вакууме, то парциальное давление летучих компонентов в газовой фазе мало, в связи с чем сопротивлением и градиентом концентрации можно пренебречь, т.е.:

$$R_{v,i} = k_i^x a\rho(x_i - x_i^*) \quad (34)$$

Равновесную концентрацию на межфазной границе можно определить по закону Рауля-Дальтона:

$$R_{v,i} = k_i^x a\rho\left(x_i - \frac{y_i^* P}{P_i^0}\right) \quad (35)$$

где P – общее давление,

P_i^0 – давление паров i вещества при температуре реакции.

Давление паров можно оценить, используя уравнение Антуана:

$$P_i^0 = \exp\left(A - \frac{B}{T+C}\right) \quad (36)$$

Коэффициенты для летучих компонентов были определены. Они представлены в таблице 3.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения Антуана

	A	B	C	T, K
Вода	7,04	1636,9	-48,2	373,1 – 423,1
Молочная кислота	7,51	1965,7	-91,0	273,1 – 500,1
Димер молочной кислоты	7,53	2290,0	-136,0	300,1 – 600,1
Лактид	5,80	1605,4	-122,7	398,1 – 463,1

Если реакцию проводить в токе азота, то мольной долей i вещества в жидкой фазе можно пренебречь, т.е.:

$$R_{v,i} = k_i^x a\rho x_i \quad (37)$$

В этом случае оценка y_i^* и P_i^0 не требуется.

В данной работе коэффициент массопереноса считается постоянным на всем протяжении реакции. В литературе же выявлено, что он является функцией нескольких переменных, таких как молекулярная масса полимера, плотность и скорость перемешивания. Из-за низкой степени олигомеризации, в работе было принято, что коэффициент массопереноса постоянен.

К сожалению, в данной работе не приведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными.

1.3.3.2 Поликонденсация эфиров молочной кислоты

В статье [79] проводились исследования кинетических закономерностей реакции олигомеризации этилового эфира молочной кислоты с использованием октоата олова в качестве катализатора. Кинетические исследования проводились в закрытой и открытой системах.

В закрытой системе реакция олигомеризации этиллактата проводилась при следующих условиях:

- Без отвода низкомолекулярного продукта (этанола);
- Концентрация катализатора – 1% масс;
- Температура – 160°C;
- Давление – 1 атм;
- Расход азота – 20 мл/мин;
- Время синтеза – 9 часов.

При таких условиях концентрация этиллактата стремительно понижается в течение двух часов, после чего выходит на плато, что говорит о достижении системой состояния равновесия (рисунок 32).

Кроме того, анализ продуктов реакции показал, что в реакционной смеси не наблюдалось олигомеров с молекулярной массой выше 500 г/моль, а, следовательно, был сделан вывод, что в закрытой системе протекает преимущественно только реакция димеризации, являющаяся обратимой (рисунок 33).

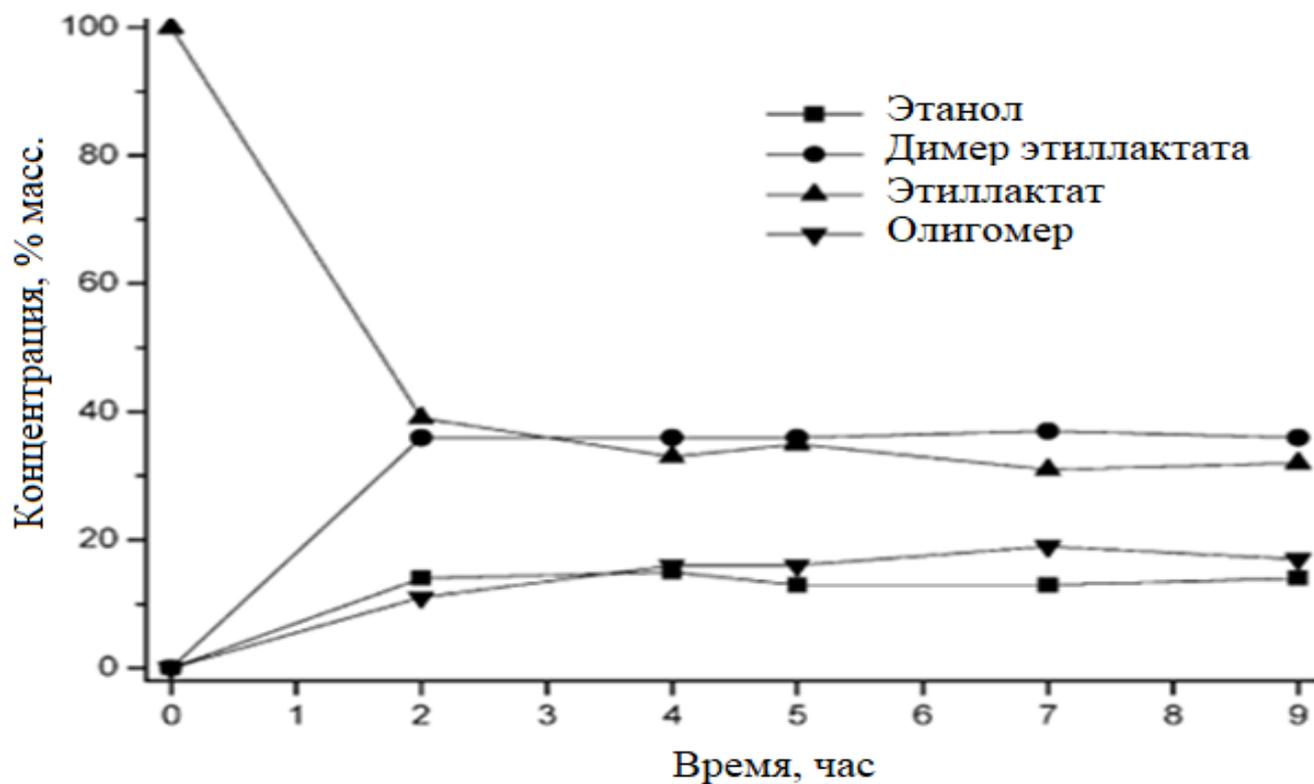


Рисунок 32 – Профиль концентраций исходных веществ и продуктов реакций при олигомеризации этиллактата в закрытых условиях

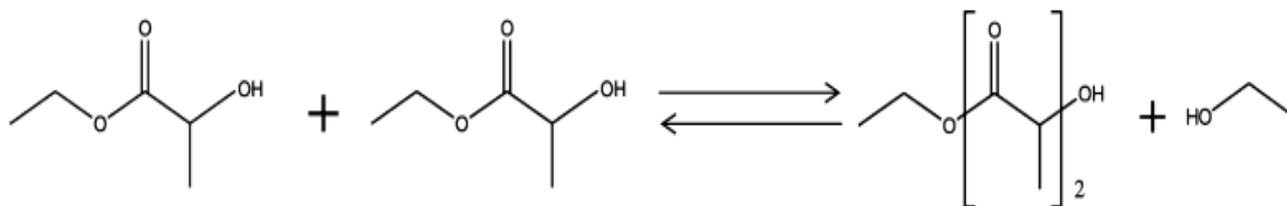


Рисунок 33 – Реакция димеризации этиллактата

Для получения более тяжелых олигомеров необходимо быстро выводить этанол из системы. В открытой системе реакцию олигомеризации этиллактата проводили при следующих условиях:

- 1) Постоянный отвод низкомолекулярного продукта (этанола);
- 2) Концентрация катализатора – 1% масс;
- 3) Температура – 160°C;
- 4) Давление – 1 атм;
- 5) Расход азота – 20 мл/мин;
- 6) Время синтеза – 11 часов.

При таких условиях, концентрация этиллактата непрерывно уменьшалась на протяжении всего времени синтеза, а через 9 часов конверсия достигла 100%. Концентрация этанола в реакторе поддерживалась на незначительном уровне за счет удаления его из реакционной массы. Следует отметить, что концентрация димера этиллактата сначала увеличивалась в течении 3 часов, а затем уменьшалась, что говорит о ступенчатом механизме поликонденсации (рисунок 34).

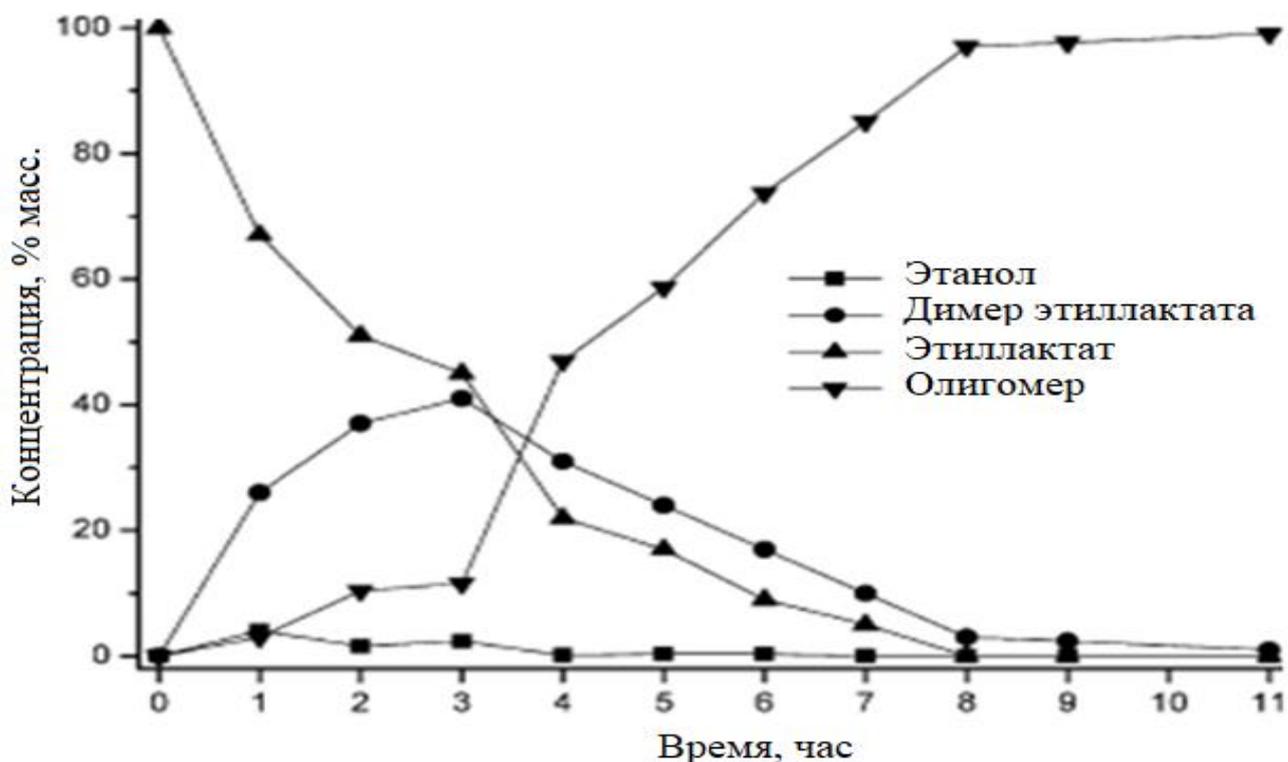


Рисунок 34 – Профиль концентраций исходных веществ и продуктов реакций при олигомеризации этиллактата в открытых условиях

К сожалению, в источнике приведены только кинетические исследования без попытки создания кинетической модели с выявлением соответствующих кинетических параметров.

1.3.3.3 Поликонденсация схожих веществ

В монографии [80] описана кинетика поликонденсации дигликольтерефталата. В ходе данного процесса выделяется этиленгликоль и образуется ПЭТФ по реакциям, которые показаны на рисунке 35.

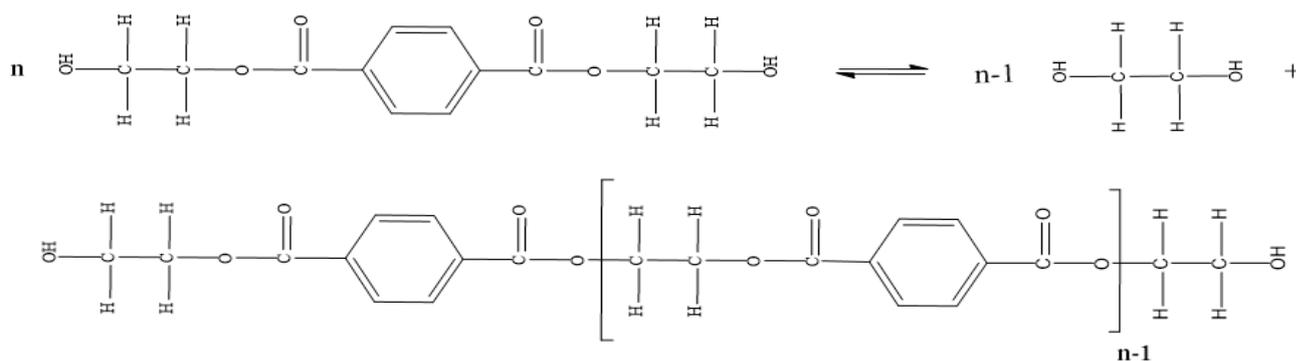


Рисунок 35 – Реакция поликонденсации дигликольтерефталата

Данный тип реакций относится к ступенчатой поликонденсации. Для таких реакций характерно постепенное статистическое наращивание длины макромолекулярной цепи. Статистический характер ступенчатого процесса поликонденсации проявляется в том, что величина молекулярной массы не является линейной функцией продолжительности реакции, в ходе которой наряду с процессом конденсации типа: мономер + мономер \rightarrow димер; димер + мономер \rightarrow тример и т.д., происходит и конденсация различных олигомеров друг с другом по закону случая. Поэтому особенно быстро молекулярная масса растет на поздней стадии поликонденсации, когда в основном реакция протекает между цепями уже значительного размера. Одновременно с прямой реакцией протекает и обратный процесс гидролиза, который иногда не учитывали некоторые исследователи.

При исследовании кинетики установления равновесия следует учитывать скорость прямых и обратных реакций, поскольку положение равновесия зависит от соотношения констант скоростей этих двух процессов. Кинетические закономерности усложняют также процессы диффузии, турбулентности системы и ряд других физических явлений.

Реакцию обмена схематически изображена на рисунке 36.

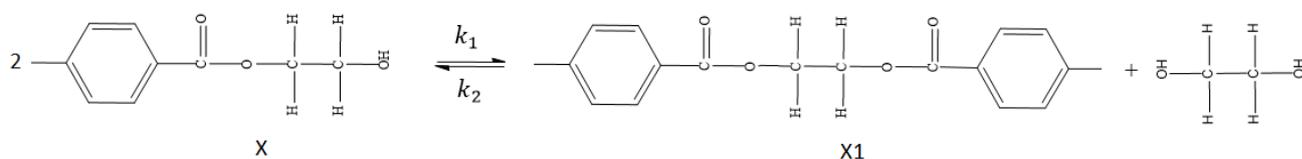


Рисунок 36 – Схема обменной реакции

Скорость поликонденсации, выражаемую через скорость образования этиленгликоля $\frac{d[G]}{dt}$, представляет собой разность скоростей прямой и обратной реакций:

$$R_p = \frac{d[G]}{dt} = k_1[M]^2 - 4k_2[P][G] \quad (38)$$

где $[M]$ – концентрация оксиэтилэфирной концевой группы,
 $[P]$ – концентрация этилендиэфирных групп X1,
 $[G]$ – концентрация этиленгликоля.

Коэффициентом 4 в данном уравнении учитывается статистическая вероятность протекания обратной реакции. Реакция между бифункциональной этилендиэфирной группой и этиленгликолем может идти по четырем эквивалентным направлениям, тогда как первая реакция между любой гидроксильной группой и сложноэфирной связью, находящейся у другой оксиэтилэфирной концевой группы, может идти только по одному пути.

Концентрацию различных соединений можно выразить через степень завершенности реакции p в данный момент времени:

$$[M] = 2(1 - p) [R]_0 \quad (39)$$

$$[P] = p[R]_0 \quad (40)$$

$$[G] = (q + p - p_0)[R]_0 \quad (41)$$

$$q = \frac{[G]_0}{[R]_0} \quad (42)$$

$$p = \frac{2[R]_0 - [M]}{2[R]_0} \quad (43)$$

где $[R]_0$ – начальная концентрация повторяющегося звена,
 $[G]_0$ – начальная концентрация этиленгликоля.

Если в начальной системе есть только дигликольтерефталат, тогда:

$$\frac{dp}{dt} = 4[R]_0[k_1(1 - p)^2 - k_2p(q + p - p_0)] \quad (44)$$

После интегрирования в пределах $t = 0$ ($p = 0$) и $t = t$ ($p = p$):

$$k_{1t} = \frac{K}{4B[R]_0} \ln \left[\frac{(p_0 - p_{\text{равн}})[(1-K)(p - p_{\text{равн}}) + B]}{(p - p_{\text{равн}})[(1-K)(p_0 - p_{\text{равн}}) + B]} \right] \quad (45)$$

где $p_{\text{равн}}$ – степень завершенности реакции при равновесии.

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (46)$$

$$B = [(2K + q - p_0)^2 - 4K(K - 1)]^{1/2} \quad (47)$$

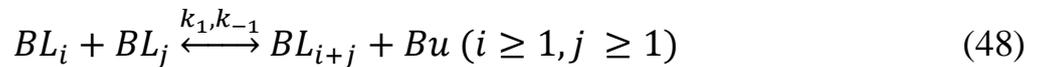
По мнению большинства исследователей, порядок реакции поликонденсации является вторым. Опять же при описании данного процесса было предположено, что скорость реакции не зависит от длины молекулярной цепи. И как показывает ряд исследований для данного процесса этот подход применим. Аналогичные подходы также применялись и в других работах [81-82].

1.4 Выводы из обзора литературы и постановка задач исследования

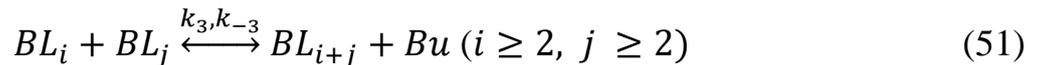
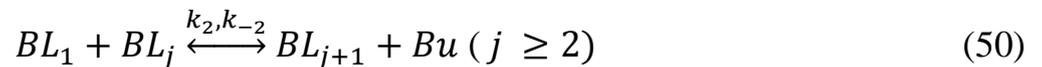
Анализируя литературный обзор, можно сделать несколько выводов:

1. В настоящее время, несмотря на активное изучение процессов получения лактида из молочной кислоты и ее эфиров, исследования, направленные на изучение кинетических закономерностей и построение математических моделей, малочисленны. Кроме того, все имеющиеся работы были направлены на изучение процесса получения лактида из молочной кислоты. Полноценных исследований кинетических закономерностей получения лактида из эфиров молочной кислоты нет;
2. При описании кинетики поликонденсации чаще всего принимают независимость реакционной способности функциональных групп от длины цепи, с которой они связаны (принцип Флори). Однако, реакционная способность мономера, как правило, отличается от активности получаемых олигомеров;

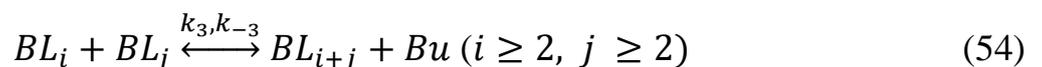
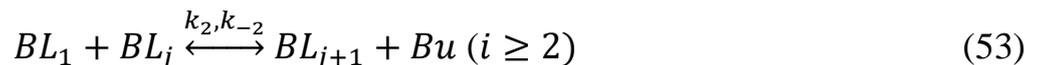
3. При моделировании часто не учитываются побочные реакции процесса (циклизация, транс-этерификация);
4. Описать процесс поликонденсации можно с помощью кинетических уравнений, а также с помощью вероятностного характера процесса;
5. Можно предположить несколько возможных кинетических схем для процесса олигомеризации бутиллактата. Наиболее простая модель – когда все реакции протекают с одной скоростью (соблюдение принципа Флори) и отсутствуют побочные реакции. Принимая данные допущения, кинетическая схема процесса будет выглядеть следующим образом:



6. Если предположить, что принцип Флори соблюдается только для олигомеров с $i \geq 2$ и $j \geq 2$, а также отсутствуют побочные реакции, тогда кинетическую схему можно представить следующим образом:



7. Данную кинетическую схему можно дополнить побочными реакциями образования лактида:



8. Кинетическую схему можно серьезно усложнить, если предположить, что все реакции в системе проходят с разными скоростями. Однако, данный подход в настоящее время не применяют, вероятно, из-за сложности решения обратнo-кинeтических задач. Также, кинетическую схему можно расширить, если учесть побочные обменные реакции, но до сих пор не известно о существовании такого рода реакций для рассматриваемого процесса.

На основании анализа современных исследований по тематике работы и в смежных областях, и в рамках поставленной цели научной работы были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать и смонтировать лабораторную исследовательскую установку для проведения кинетических экспериментов как в закрытых (равновесные условия), так и в открытых (с отводом бутанола из зоны реакции) условиях;
2. Разработать методики проведения экспериментов и анализов для получения надежных и достоверных согласующихся результатов;
3. Установить обобщенные кинетические закономерности процесса в равновесных условиях;
4. Установить обобщенные кинетические закономерности процесса в условиях отвода бутанола из зоны реакции;
5. Предложить кинетическую схему процесса олигомеризации бутиллактата;
6. Разработать математическое описание процесса.

2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ

В данной главе рассматриваются используемая в работе материально-техническая база (реактивы, лабораторно-исследовательская установка и аналитическое оборудование) и методики проведения экспериментов и анализов.

2.1 Характеристики исходного сырья, материалов и продуктов

Для проведения экспериментальных кинетических исследований процесса олигомеризации бутиллактата используются следующие вещества:

- Бутиллактат – исходный мономер для олигомеризации;
- Тетрахлорид олова – катализатор реакции олигомеризации бутиллактата;
- Диглим – разбавитель бутиллактата (серия по варьированию начальной концентрации бутиллактата);
- Бутанол – разбавитель бутиллактата (серия по варьированию начальной концентрации бутанола);
- Азот – инертный газ, используемый при барботировании реакционной массы.

Для проведения физико-химических анализов используются следующие вещества:

- Циклогексанол – внутренний стандарт при проведении ГЖХ;
- Изопропиловый спирт – растворитель при проведении ГЖХ;
- Ацетонитрил – растворитель и элюент при проведении ВЭЖХ.

В результате процесса олигомеризации бутиллактата образуются следующие вещества:

- Олигомер бутиллактата – основной продукт олигомеризации;
- Бутанол – низкомолекулярный продукт олигомеризации;
- Лактид – побочный продукт олигомеризации.

2.1.1 Вещества для экспериментов

Бутиллактат

- Химическое название по IUPAC – н-бутил 2-гидроксипропианат (n-butyl 2-hydroxypropionate);
- Тривиальное название – н-бутиллактат, н-бутиловый эфир молочной кислоты (n-butyl lactate, n-butyl ester of lactic acid);
- Брутто-формула – $C_7H_{14}O_3$;
- Молекулярная масса – 146,19 г/моль;
- Структурные формулы (2D и 3D) представлены на рисунке 37.

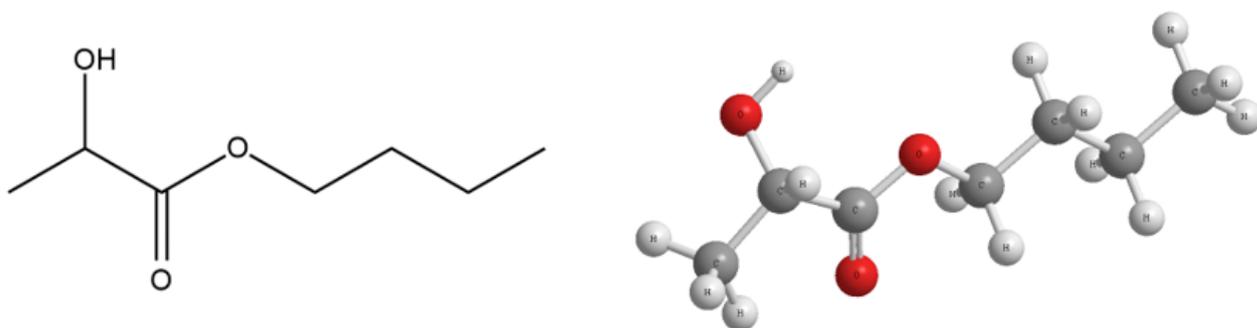


Рисунок 37 – Структурные формулы бутиллактата

Основное назначение бутиллактата – растворитель и химическое сырье. В данной работе используется бутиллактат компании Acros Organics (CAS: 138-22-7). Органолептические показатели бутиллактата приведены в таблице 4.

Таблица 4. Органолептические показатели бутиллактата

№	Наименование показателя	Характеристика
1	Внешний вид	Прозрачная вязкая жидкость
2	Цвет	Бесцветное вещество
3	Вкус и запах	Характерный

По основным физико-химическим показателям, бутиллактат фирмы Acros Organic должен соответствовать следующим требованиям:

- Плотность при 25°C – 980 кг/м³;
- Температура кипения – 185°C;
- Концентрация бутиллактата – не менее 99% масс.

Однако, в процессе хранения в бутиллактате накапливается основная примесь – бутилпируват, содержание которого может достигать 3% массовых.

Тетрахлорид олова (безводный)

- Химическое название по IUPAC – хлорид олова (IV) (tin (IV) chloride), тетрахлорид олова (tin tetrachloride);
- Тривиальное название – четыреххлористое олова (tetrachlorostannane);
- Брутто-формула – SnCl₄;
- Молекулярная масса – 260,5 г/моль;
- Структурные формулы (2D и 3D) представлены на рисунке 38.

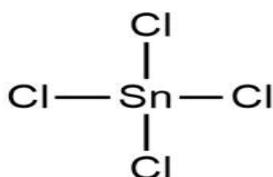


Рисунок 38 – Структурные формулы тетрахлорида олова

Основное назначение тетрахлорида олова – прекурсор для оловосодержащих соединений (катализаторы, полимерные стабилизаторы и пр.). В данной работе используется тетрахлорид олова компании Acros Organics (CAS: 7646-78-8). Органолептические показатели бутиллактата приведены в таблице 5.

Таблица 5. Органолептические показатели тетрахлорида олова

№	Наименование показателя	Характеристика
1	Внешний вид	Жидкость, которая дымит при контакте с воздухом
2	Цвет	Бесцветное или слегка желтоватое вещество
3	Вкус и запах	—

По основным физико-химическим показателям, тетрагидрид олова фирмы Acros Organic должен соответствовать следующим требованиям:

- Плотность при 25°C – 2217 кг/м³;
- Температура кипения – 114°C;
- Концентрация тетрагидрида олова – не менее 99% масс.

Диглим

- Химическое название по IUPAC – 1-метокси-2-(2-метоксиэтокси)этан (1-methoxy-2-(2-methoxyethoxy)ethane);
- Тривиальное название – диглим, 2-метоксиэтиловый эфир, диметиловый эфир диэтиленгликоля (diglyme, 2-methoxyethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether);
- Брутто-формула – C₆H₁₄O₃;
- Молекулярная масса – 134, 18 г/моль;
- Структурные формулы (2D и 3D) представлены на рисунке 39.

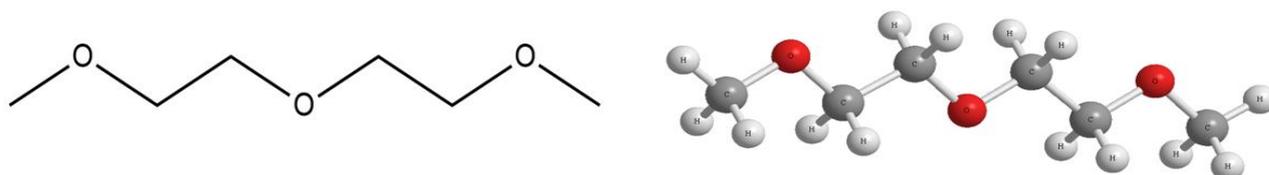


Рисунок 39 – Структурные формулы диглима

Основное назначение диглима – растворитель. В данной работе используется диглим компании Acros Organics (CAS: 111-96-6). Органолептические показатели диглима приведены в таблице 6.

Таблица 6. Органолептические показатели диглима

№	Наименование показателя	Характеристика
1	Внешний вид	Прозрачная жидкость
2	Цвет	Бесцветное вещество
3	Вкус и запах	Легкий запах эфира

По основным физико-химическим показателям, диглим фирмы Acros Organic должен соответствовать следующим требованиям:

- Плотность при 25°C – 937 кг/м³;
- Температура кипения – 162°C;
- Концентрация диглима – не менее 99% масс.

Бутанол

- Химическое название по IUPAC – бутан-1-ол (butan-1-ol);
- Тривиальное название – бутанол, 1-бутанол, н-бутанол, н-бутиловый спирт, (butanol, 1-butanol, n-butanol, n-butyl alcohol);
- Брутто-формула – C₄H₁₀O;
- Молекулярная масса – 74,12 г/моль;
- Структурные формулы (2D и 3D) представлены на рисунке 40.



Рисунок 40 – Структурные формулы бутанола

Основное назначение бутанола – растворитель и химическое сырье. В данной работе используется бутанол компании ЭКОС-1 (CAS: 71-36-3). Органолептические показатели бутанола приведены в таблице 7.

Таблица 7. Органолептические показатели бутанола

№	Наименование показателя	Характеристика
1	Внешний вид	Прозрачная вязкая жидкость
2	Цвет	Бесцветное вещество
3	Вкус и запах	Характерный (запах сивушных масел)

По основным физико-химическим показателям, бутанол фирмы ЭКОС-1 должен соответствовать следующим требованиям:

- Плотность при 20°C – 809÷810 кг/м³;
- Температура кипения – 117÷118,5°C (760 мм рт. ст.);
- Концентрация бутиллактата – не менее 99,8% масс.;
- Концентрация воды – не более 0,03% масс.

Азот газообразный

- Брутто-формула – N₂;
- Молекулярная масса – 28,01 г/моль;
- Структурные формулы (2D и 3D) представлены на рисунке 41.



Рисунок 41 – Структурные формулы азота

В данной работе используется газообразный азот особой степени чистоты (первый сорт). Согласно ГОСТ 9293-74, для такой нормы предъявляются следующие технические требования:

- Объемная доля азота – не менее 99,999%;
- Объемная доля кислорода – не более 0,0005%;
- Объемная доля водяного пара – не более 0,0007%;
- Объемная доля водорода – не более 0,0002%;
- Объемная доля суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на CH₄ – не более 0,0003%.

2.1.2 Вещества для анализов

Циклогексанол

- Химическое название по IUPAC – циклогексанол (cyclohexanol);
- Тривиальное название – гексалин, циклогексиловый спирт (hexalin, cyclohexyl alcohol);
- Брутто-формула – $C_6H_{12}O$;
- Молекулярная масса – 100, 16 г/моль;
- Структурные формулы (2D и 3D) представлены на рисунке 42.



Рисунок 42 – Структурные формулы циклогексанола

В данной работе используется циклогексанол чистый для анализа (ЧДА) фирмы Acros Organic (CAS 108-93-0). Согласно ТУ 6-09-09-1095-83, циклогексанол – маслянистая бесцветная жидкость или бесцветные кристаллы со слабым запахом камфоры. Основные физико-химические свойства следующие:

- Температура плавления – $25,4^{\circ}C$;
- Температура кипения – $160,8^{\circ}C$;
- Плотность при $25^{\circ}C$ – 962 кг/м^3 ;
- Растворимость в воде при $20^{\circ}C$ – 4 г/100 мл.

Изопропиловый спирт

- Химическое название по IUPAC – пропан-2-ол (propan-2-ol);
- Тривиальное название – 2-пропанол, изопропанол (2-propanol, isopropanol);
- Брутто-формула – C_3H_8O ;

- Молекулярная масса – 60,09 г/моль;
- Структурные формулы (2D и 3D) представлены на рисунке 43.

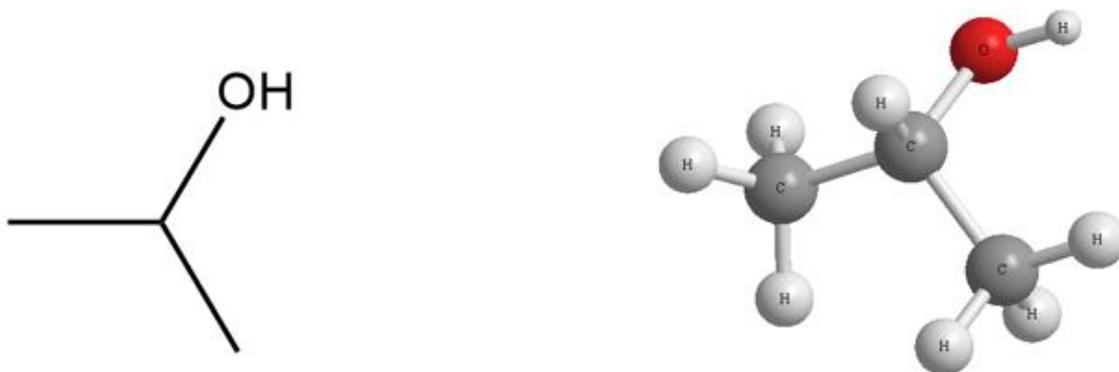


Рисунок 43 – Структурные формулы изопропанола

В данной работе используется изопропиловый спирт химически чистый (ХЧ) фирмы ХимМед (CAS 67-63-0). Согласно ТУ 2632-011-29483781-2009, изопропанол – прозрачная, бесцветная жидкость с резким запахом и горьким вкусом. Основные физико-химические свойства следующие:

- Температура кипения – 82,4°C;
- Плотность при 25°C – 785 кг/м³;
- Динамическая вязкость при 25°C – 2,43 мПа*с;
- Растворимость в воде – смешивается в любых соотношениях.

Ацетонитрил

- Химическое название по IUPAC – ацетонитрил, этаннитрил (acetonitrile, ethanenitrile);
- Тривиальное название – цианометан, метил цианид (cyanomethane, methyl cyanide);
- Брутто-формула – C₂H₃N;
- Молекулярная масса – 41,05 г/моль;
- Структурные формулы (2D и 3D) представлены на рисунке 44.



Рисунок 44 – Структурные формулы ацетонитрила

В данной работе используется ацетонитрил химически чистый (ХЧ) фирмы ЭКОС-1 (CAS 75-05-8). Согласно ТУ 2636-092-44493179-04, ацетонитрил – бесцветная жидкость со слабым эфирным запахом. Основные физико-химические свойства следующие:

- Температура кипения – 81,6°С;
- Плотность при 25°С – 787,5 кг/м³;
- Динамическая вязкость при 25°С – 0,35 мПа*с;
- Растворимость в воде – хорошо смешивается.

2.1.3 Вещества-продукты

Олигомер бутиллактиата

Структурная 2D формула олигомера бутиллактиата представлена на рисунке 45.

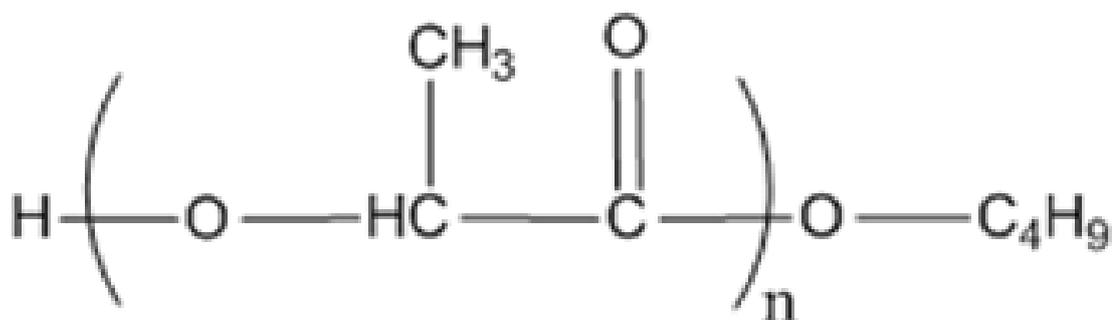


Рисунок 45 – Структурная формула олигомера бутиллактиата

Характеристика олигомера бутиллактата зависит от средней степени олигомеризации, что в свою очередь зависит от условий проведения экспериментов. При низких степенях олигомеризации – это подвижная жидкость светло-коричневого цвета, а при высоких – вязкое вещество темно-коричневого цвета (средняя молекулярная масса $800 \div 1200$ г/моль).

Лактид

Лактид (2,5-диметил-1,4-диоксан-3,6-дион) – циклический димер молочной кислоты – побочный продукт реакции циклизации олигомеров бутиллактата. В молекуле имеется два асимметрических атома углерода (рисунок 46).

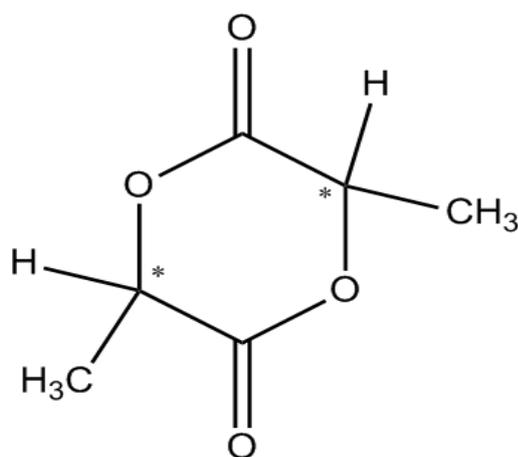


Рисунок 46 – Структурная формула лактида

Так как молекула содержит 2 хиральных центра, то лактид может существовать в трех различных формах, которые представлены на рисунке 47. В дополнении к этим трем структурам, также существует эквимолярная смесь D и L-лактида – рацемат (DL-лактид). Свойства этих изомерных веществ приведены в таблице 8 [9].

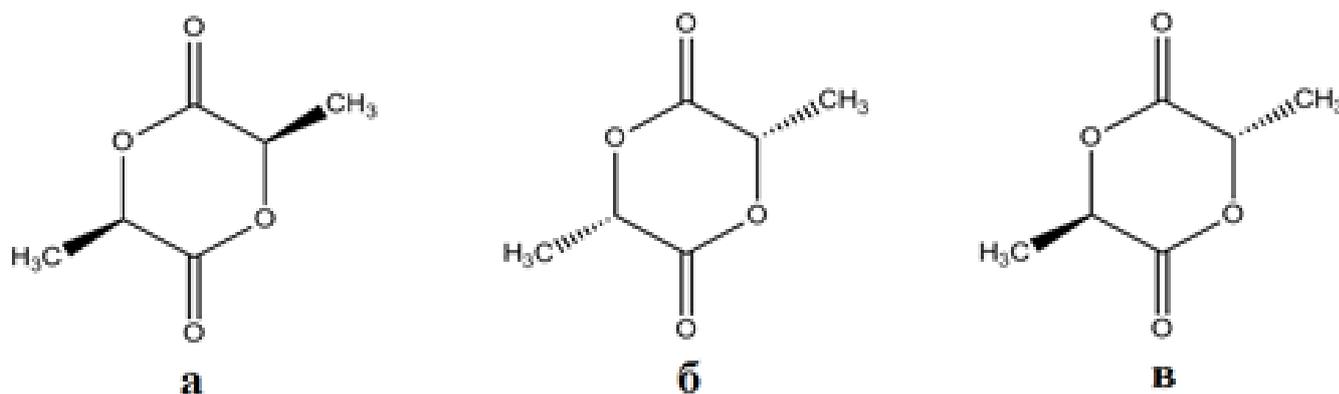


Рисунок 47 – Стерические формы лактида: а – (R, R)-лактид или D-лактид, б – (S, S)-лактид или L-лактид, в – (R, S)-лактид или meso-лактид

Таблица 8. Физические свойства лактидов

Параметр	Размерность	Значение			
		D-лактид	L-лактид	M-лактид	Рацемат
Молекулярная масса	г/моль	144,12	144,12	144,12	–
Температура кипения	°C	–	255 (1 бар), 150 (33 мбар)	–	142 (20 мбар)
Температура плавления	°C	96-97	96	53	125
Плотность	г/мл	–	1,32-1,38 (20°C)	1,32-1,38 (20°C)	–
Вязкость	мПа*с	–	2,71 (110°C), 2,23 (120°C), 1,88 (130°C)	–	–
Энтальпия плавления	Дж/г	–	146	118-128	185
Теплота парообразования	кДж/моль	–	63	–	–

2.2 Методики проведения экспериментов

В данной разделе описываются лабораторная исследовательская установка, на которой проводятся кинетические эксперименты синтеза олигомеров бутиллактата, и методики проведения опытов в закрытой и открытой системах.

2.2.1 Научно-исследовательская установка

Экспериментальные исследования процесса олигомеризации бутиллактата проводятся на установке, которая схематично изображена на рисунке 48. Аппарат (10) представляет собой реактор типа идеального смешения (РИС) объемом 300 мл (настольный миниреактор с фиксированной крышкой компании Parr серии 4560, выполненный из нержавеющей стали T316SS и рассчитанный на максимальное рабочее давление в 124 бар). Для обеспечения необходимого температурного режима в реакторе, он снабжен высокотемпературным кожухом на электрическом контуре обогрева (L1) и охлаждающим контуром (L2) с линией подачи обратной воды в змеевик.

Перемешивание реакционной массы осуществляется с помощью механического вала мешалки (7), магнитного привода (6) и якорной лопасти (9). Регистрация текущей температуры осуществляется с помощью термопары (A472E, тип J, длина 19 см), расположенной в термокармане (8), с диапазоном измерения до 500°C. Регистрация текущего абсолютного давления осуществляется с помощью манометра (5) с диапазоном измерения до 15 бар. Для сброса давления в реакторе имеется соответствующая линия (L7).

Для впрыска катализаторного раствора в реактор из емкости (4), а также для создания необходимого избыточного давления имеется нагнетательная азотная линия (L5). Азот подается из баллона (2). Для барботажа инертного газа в реактор имеется расходная азотная линия (L4). Азот подается из баллона (1) через термомассовый измеритель и регулятор расхода (3) Smart-Trak серии 100 фирмы Sierra, откалиброванный по азоту. Две эти линии подсоединены к общей погружной

трубке, на которой также имеется устройство для отбора жидких проб из реакционной массы (L3).

Для вывода низкомолекулярных продуктов из зоны реакции реактор снабжен дистилляционной линией (L6), на которой расположены теплообменник-холодильник (11) типа труба в трубе, охлаждаемый оборотной водой, и емкость для сбора отгона (12). Для предотвращения уноса паровой фазы из емкости на линии контакта с атмосферой установлен обратный холодильник (13), охлаждаемый оборотной водой. Для предотвращения чрезмерного испарения, емкость охлаждается с помощью бани (14) смесью льда, воды и соли. С помощью линии (L8) осуществляется отбор проб из отгона.

Для поддержания параметров проведения процесса реактор снабжен контроллером (15) компании Parq серии 4848. Контроллер содержит:

- TCM – модуль индикации температуры;
- TDM – модуль индикации числа оборотов мешалки;
- SVM2 – модуль соленоидного клапана охлаждающего контура.

Для облегчения задания уставок и поддержания заданных параметров контроллер (15) и измеритель и регулятор расхода (3) подсоединены к компьютеру (16).

Различают два режима работы установки: закрытая система (без отвода бутанола из зоны реакции с целью оценки констант равновесия) и открытая система (с отводом бутанола из зоны реакции с целью изучения кинетических закономерностей при более высоких степенях конверсии).

Так как процесс синтеза олигомера бутиллактата осуществляют периодически, то выделяют следующие основные режимы работы установки: подготовительный этап, режим загрузки (включая выход на заданные параметры), стадия синтеза и режим выгрузки. На подготовительном этапе все аппараты и трубопроводы продувают азотом в течение 20 минут.

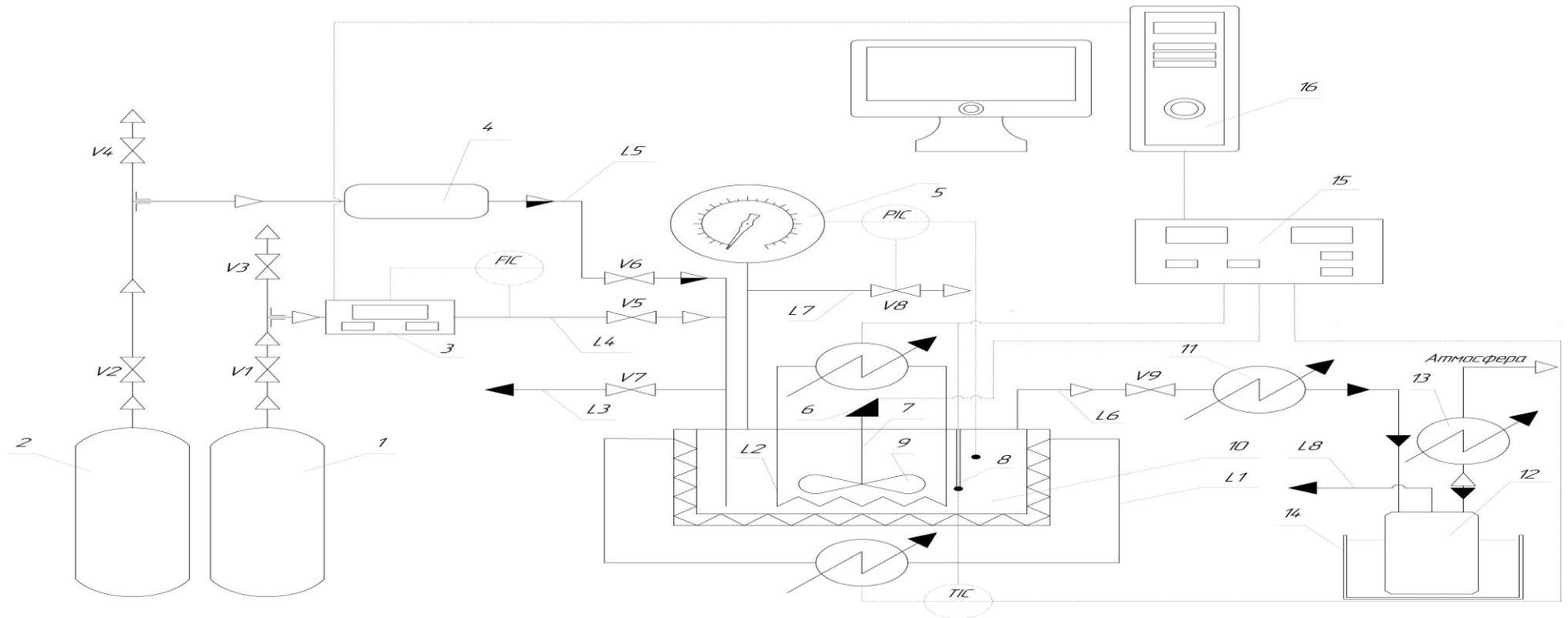


Рисунок 48 – Схема лабораторной исследовательской установки: 1,2 – газовые баллоны с азотом, 3 – термомассовый измеритель и регулятор расхода, 4 – емкость катализаторного раствора, 5 – манометр, 6 – магнитный привод, 7 – вал мешалки, 8 – термокарман, 9 – якорная лопасть, 10 – реактор олигомеризации, 11 – конденсатор, 12 – емкость приема отгона, 13 – обратный холодильник, 14 – охлаждающая баня, 15 – контроллер, 16 – компьютер, L1 – контур нагрева, L2 – охлаждающий контур (одна петля), L3, L8 – пробоотборники, L4 – расходная азотная линия, L5 – нагнетательная азотная линия, L6 – дистилляционная линия, L7 – линия сброса давления, V1-V9 – вентили, FIC – контроль расхода, PIC – контроль давления, TIC – контроль температуры

2.2.2 Закрытая система

Режим загрузки

1. После подготовительного этапа реакционный стакан демонтируют с настольного станда и загружают в него необходимое количество бутиллактата (общая степень заполненности реактора не более 80%);
2. Реакционный стакан монтируют к настольному станду (вентили V1-V9 закрыты);
3. В ёмкость (4) загружают раствор катализатора (безводный тетрахлорид олова) в бутиллактате через приемный штуцер;
4. Включают перемешивающее устройство с заданной частотой оборотов;
5. Осуществляют нагрев реакционной массы до заданной температуры;
6. Открывают вентиль V2 для создания необходимого давления на линии (L5);
7. Открывают вентиль V6 для впрыска катализаторного раствора в реакционную массу и создания необходимого давления в реакторе (момент подачи катализатора считается началом реакции). После достижения нужного давления вентиль V6 перекрывается. При этом линия L5 находится под давлением для того, чтобы поддерживать снижающееся давление в реакторе за счет отбора проб (с помощью вентилей V6);

Стадия синтеза

8. Проводят реакцию с отбором проб по времени;
9. Для отбора проб из жидкой реакционной массы открывают вентиль V7 на линии L3 (после чего его перекрывают). Перед каждым отбором проб часть реакционной массы сливается в следствии наличия застойной зоны (объем сливаемой жидкости равен 3-х кратному избытку объема погружной трубки);

Режим выгрузки

10. После завершения синтеза реакционную массу охлаждают (полностью открывается клапан линии охлаждения);
11. После охлаждения сбрасывают давление (открывают вентиль V8);
12. Отключают перемешивание;
13. Сбрасывают давление на линии L5 с помощью клапана V4 (клапан V2 закрыт);
14. Демонтируют реакционный стакан и выгружают полученный олигомер бутиллактата;
15. Реакционный стакан очищают и монтируют на стенд.

2.2.3 Открытая система

Режим загрузки

1. После подготовительного этапа реакционный стакан демонтируют с настольного стенда и загружают в него необходимое количество бутиллактата (общая степень заполненности реактора не более 80%);
2. Реакционный стакан монтируют к настольному стенду (вентили V1-V9 закрыты);
3. В ёмкость (4) загружают раствор катализатора (безводный тетрагидрохлорид олова) в бутиллактате через приемный штуцер;
4. Подают хладагент (оборотная вода) в теплообменники (11) и (13);
5. В баню помещают охлаждающую смесь;
6. Включают перемешивающее устройство с заданной частотой оборотов;
7. Открывают клапан V9 и осуществляют нагрев реакционной массы до заданной температуры;
8. Открывают вентиль V2 для создания необходимого давления на линии (L5);
9. Открывают вентиль V6 для впрыска катализаторного раствора в реакционную массу (момент подачи катализатора считается началом реакции). После перемещения катализаторного раствора в реактор вентиль V6

перекрывается. При этом линия L5 находится под давлением для того, чтобы создавать избыточное давление в момент отбора проб (с помощью вентиля V6);

10. Открывают последовательно вентили V1 и V5 для барботажа азотом реакционной массы (на регуляторе и измерителе расхода (3) устанавливают заданную уставку);

Стадия синтеза

11. Проводят реакцию с отбором проб по времени. Отбор проб осуществляется из реакционной массы в реакторе и из приемной емкости (12).

12. Для отбора проб из жидкой реакционной массы в реакторе перекрывают вентили V5 и V9, а на регуляторе и измерителе расхода (3) задают положение клапана «полностью закрыт». Далее открывают вентиль V6 для создания небольшого избыточного давления в реакторе (после чего его перекрывают). Отбор проб осуществляется с помощью вентиля V7 на линии L3 (после чего его перекрывают). Перед каждым отбором проб часть реакционной массы сливается в следствие наличия застойной зоны (объем сливаемой жидкости равен 3-х кратному избытку объема погружной трубки);

13. Для отбора проб из приемной емкости (14) используют пробоотборник на линии L8;

14. После взятия проб давление в реакторе сбрасывается с помощью вентиля V8. Далее открываются вентили V9 и V5 (положение клапана регулятора и измерителя расхода (3) возвращается в заданной положение в зависимости от расхода азота) и продолжают эксперимент;

Режим выгрузки

15. После завершения синтеза реакционную массу охлаждают (полностью открывается клапан линии охлаждения);

16. Отключают перемешивание;

17. Сбрасывают давление на линии L5 с помощью клапана V4 (клапан V2 закрыт);

18. Перекрывают вентиль V5, выставляют положение клапана регулятора и измерителя расхода (3) на «полностью закрыт» и сбрасывают давление на линии L4 с помощью вентиля V3 (клапан V1 закрыт);

19. Демонтируют реакционный стакан и приемную колбу и выгружают полученные вещества;

20. Реакционный стакан и приемную колбу очищают и монтируют на стенд.

2.3 Методики проведения анализов

В данной разделе описаются аналитическое оборудование и методики проведения анализов. В работе используются два основных метода анализа – газо-жидкостная хроматография и высокоэффективная жидкостная хроматография.

2.3.1 ГЖХ

Из всех методов по определению содержания основного вещества в органических жидкостях наиболее точным и удобным является хроматографический метод. Для анализа отгона (смесь бутиллактата и бутанола) используется метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Исследования проводятся на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл 2000М» фирмы Хроматэк в комплекте с компрессором воздуха, генератором водорода, генератором азота и персональным компьютером.

Для исследований был выбран насадочный тип колонки для оперативности рутинного анализа проб с селективной насадкой «5% FFAP» (длина колонки – 3 м, диаметр колонки – 3 мм). В качестве детектора был выбран пламенно-ионизационный детектор (ПИД), так как он обладает более высокой чувствительностью по сравнению с детектором по теплопроводности (катарометр).

С целью обеспечить минимальное время анализа с сохранением достаточной селективности разделения были проведены исследования по варьированию температурного режима термостата колонки, в результате чего был выбран следующий программируемый режим:

- 80°C – выдержка в течении двух минут;

- нагрев до 200°C со скоростью 15°C в минуту;
- 200°C – выдержка в течении двух минут.

Остальные параметры работы хроматографа следующие (выбраны на основе свойств бутиллактата, бутанола и насадки):

- время анализа – 12 минут;
- объем пробы – 1 мкл;
- расход газа-носителя (азота) – 20 мл/мин;
- расход водорода – 30 мл/мин;
- расход воздуха – 300 мл/мин;
- температура испарителя – 200°C;
- температура детектора – 200°C.

В качестве метода количественного определения состава анализируемых смесей был выбран метод внутреннего стандарта, как наиболее точный. В качестве внутреннего стандарта выбран циклогексанол, растворитель – изопропанол (10% по массе раствор циклогексанола). Данные вещества не вступают в химическое взаимодействие с компонентами анализируемой смеси в условиях анализа, а их сигналы селективно разделяются с сигналами бутиллактата и бутанола.

Рекомендации по калибровке прибора базируются на общеизвестных подходах для количественных определений методом внутреннего стандарта. Для получения достоверных результатов проводят несколько параллельных измерений одной пробы в одинаковых условиях до сходимости 3-х результатов анализа. Типичная хроматограмма приведена на рисунке 49.

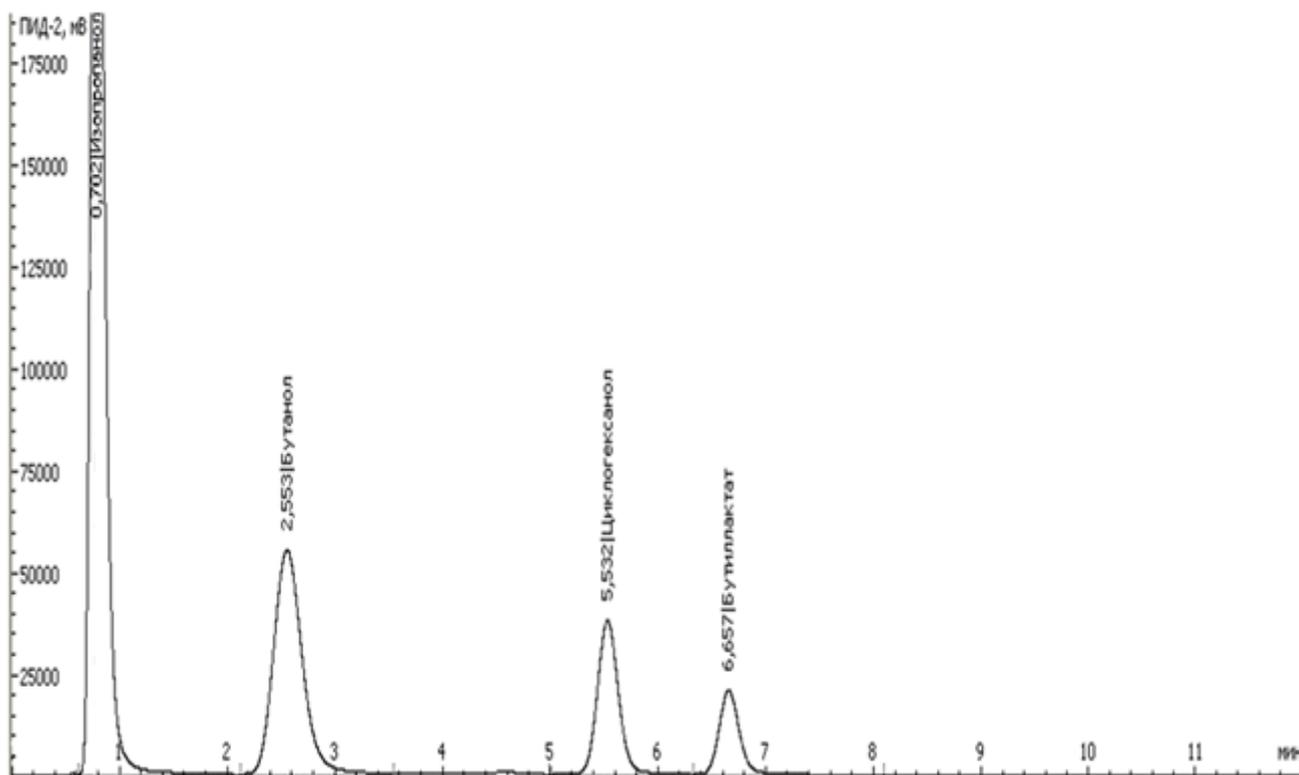


Рисунок 49 – Типичная хроматограмма при анализе отгона синтеза олигомера
бутиллактата

2.3.2 ВЭЖХ

Среднюю молекулярную массу олигомера бутиллактата и покомпонентное содержание веществ определяют с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Это наиболее широко применяемый и известный способ определения молекулярных масс органических полимеров и олигомеров методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

В данной работе используется ВЭЖХ фирмы Bischoff с RI-детектором (рефрактометрический) и насосом для анализа реакционной массы при синтезе олигомера бутиллактата. Для исследований была использована колонка ReproSil 50 SEC со следующими характеристиками:

- Длина – 300 мм;
- Ширина – 8 мм;
- Средний диаметр зерна сорбента – 5 мкм;
- Размер пор – 50 Å.

Данная колонка является наиболее оптимальной для исследований образцов олигомеров бутиллактата с мономерной длиной цепи от 1 до 15 среди таких протестированных колонок как:

- Shodex Rspak DE-413 (250×4,6 мм, 5 мкм, 25 Å);
- Repromer GPC 100 (300×8 мм, 5 мкм, 100 Å);
- Luna C18-2 (250×4,6 мм, 5 мкм, 100 Å);
- Shodex ODP2 HP-4E (250×4,6 мм, 5 мкм, 40 Å).

В качестве стандартного элюента был выбран ацетонитрил, который является прекрасным растворителем для разбавления олигомеров бутиллактата с различной длиной цепи. Скорость подачи элюента – 1,5 мл/мин.

Типичные хроматограммы для низко- и высокомолекулярного олигомеров представлены на рисунках 50 и 51, соответственно.

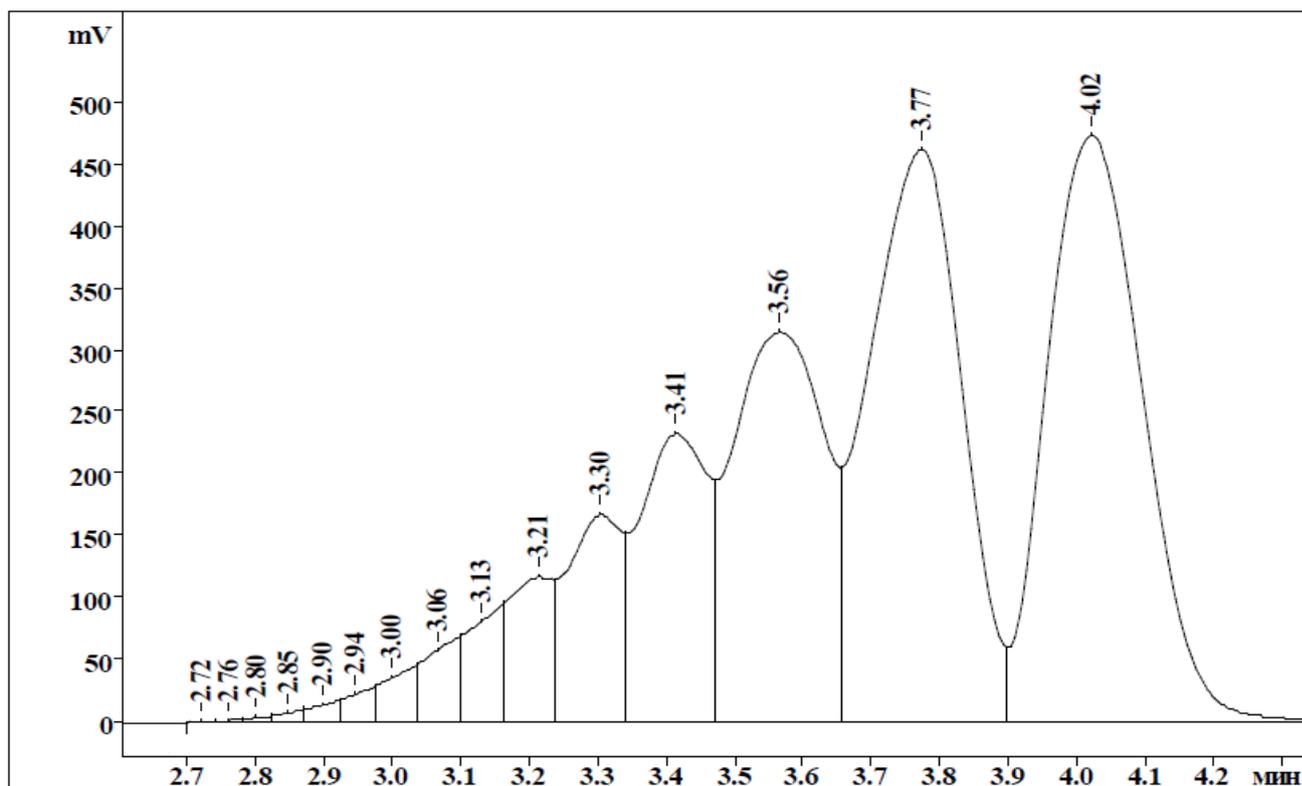


Рисунок 50 – Типичная хроматограмма низкомолекулярного образца олигомера бутиллактата

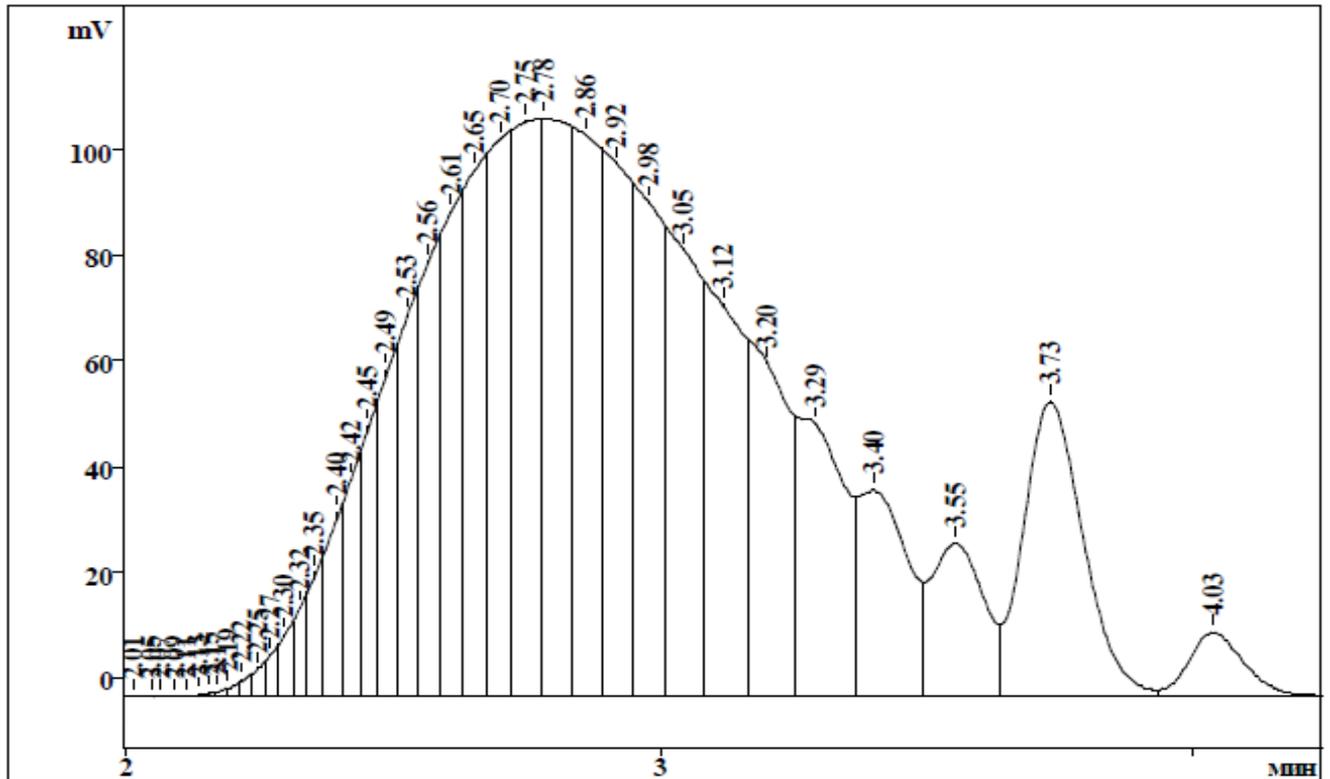


Рисунок 51 – Типичная хроматограмма высокомолекулярного образца олигомера бутиллактата

Обработку результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение, входящее в комплект хроматографа, в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Для получения достоверных результатов проводят два параллельных измерения одной пробы в одинаковых условиях.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Построение математической модели любого химического процесса требует решения двух основных фундаментальных задач: экспериментальное исследование объекта и математическая обработка полученных данных. Данная глава посвящена первой задаче.

Прежде чем приступить к изучению кинетических закономерностей процесса был проведен опыт в закрытых условиях без катализатора при температуре 200°C в течение 8 часов. Анализ реакционной массы показал, что реакция без катализатора не идет и присутствующие примеси в бутиллактате не катализируют процесс. В качестве основной примеси выступает бутилпируват, содержание которого не превышает 3% массовых.

Помимо этого, было проведено три эксперимента в абсолютно одинаковых условиях с целью оценки надежности и достоверности получаемых результатов (рисунок 52). Получено, что отклонения основных параметров от среднего в параллельных опытах не превышают 2% относительных, что говорит о надежности полученных данных и соответствующих методик проведения синтезов и анализов.

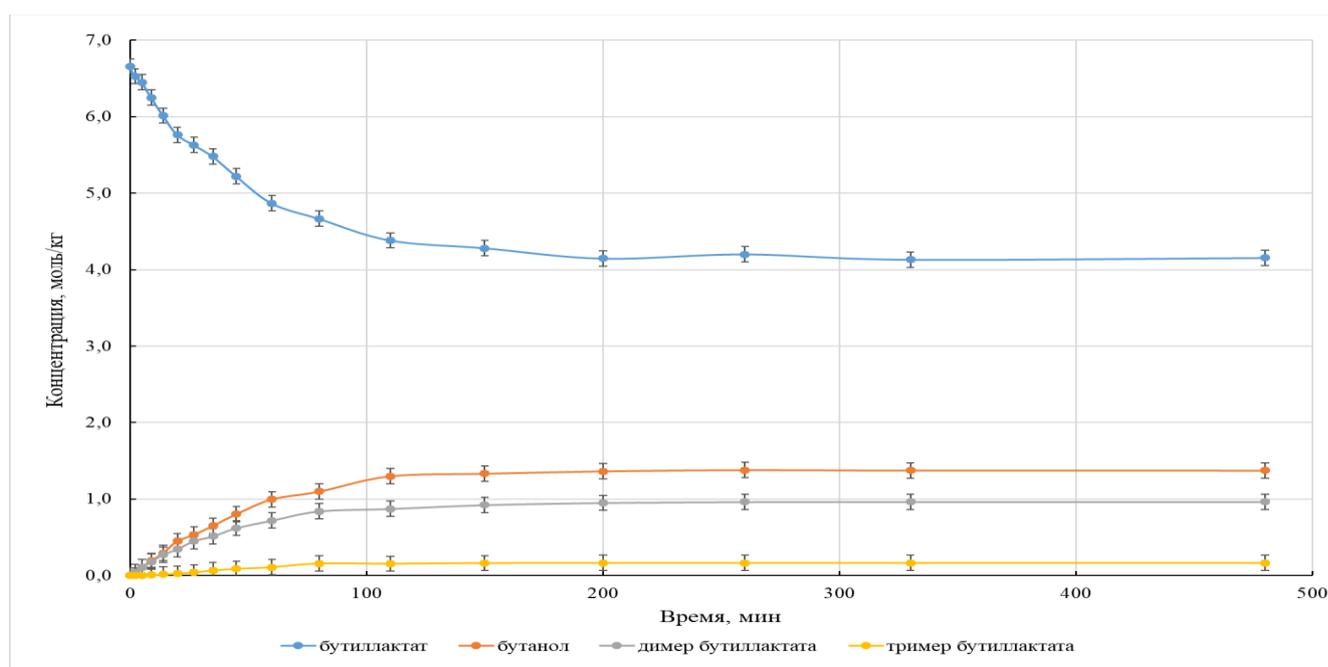


Рисунок 52 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для трех параллельных опытов, проводимых в одинаковых условиях

3.1 Исследование процесса в закрытой системе

На первом этапе исследовано поведение системы в закрытых условиях, то есть без отвода каких-либо веществ из зоны реакции. Для этого было проведено четыре серии экспериментов:

- Опыты по варьированию начальной концентрации катализатора;
- Опыты по варьированию температуры процесса;
- Опыты по варьированию начальной концентрации бутиллактата;
- Опыты по варьированию начальной концентрации бутанола.

Эксперименты проводились согласно методике, описанной в п. 2.2.2 настоящей работы. Анализ реакционной массы осуществлялся по методике, описанной в п. 2.3.2.

3.1.1 Влияние начальной концентрации катализатора

При проведении данной серии экспериментов поддерживались следующие постоянные параметры процесса:

- Время синтеза – 8 часов;
- Температура реакционной массы – $179,5 \div 180,5^\circ\text{C}$;
- Давление – $10 \div 12$ бар изб.;
- Скорость перемешивания – $195 \div 205$ об/мин;
- Общая загрузка веществ в реактор – 200 г (концентрация катализатора рассчитывалась в массовых процентах от общей массы).

Полученные результаты по данной серии для каждого эксперимента представлены в приложении А. На рисунках 53-56 приведены концентрационные зависимости основных веществ во времени при различных начальных концентрациях катализатора.

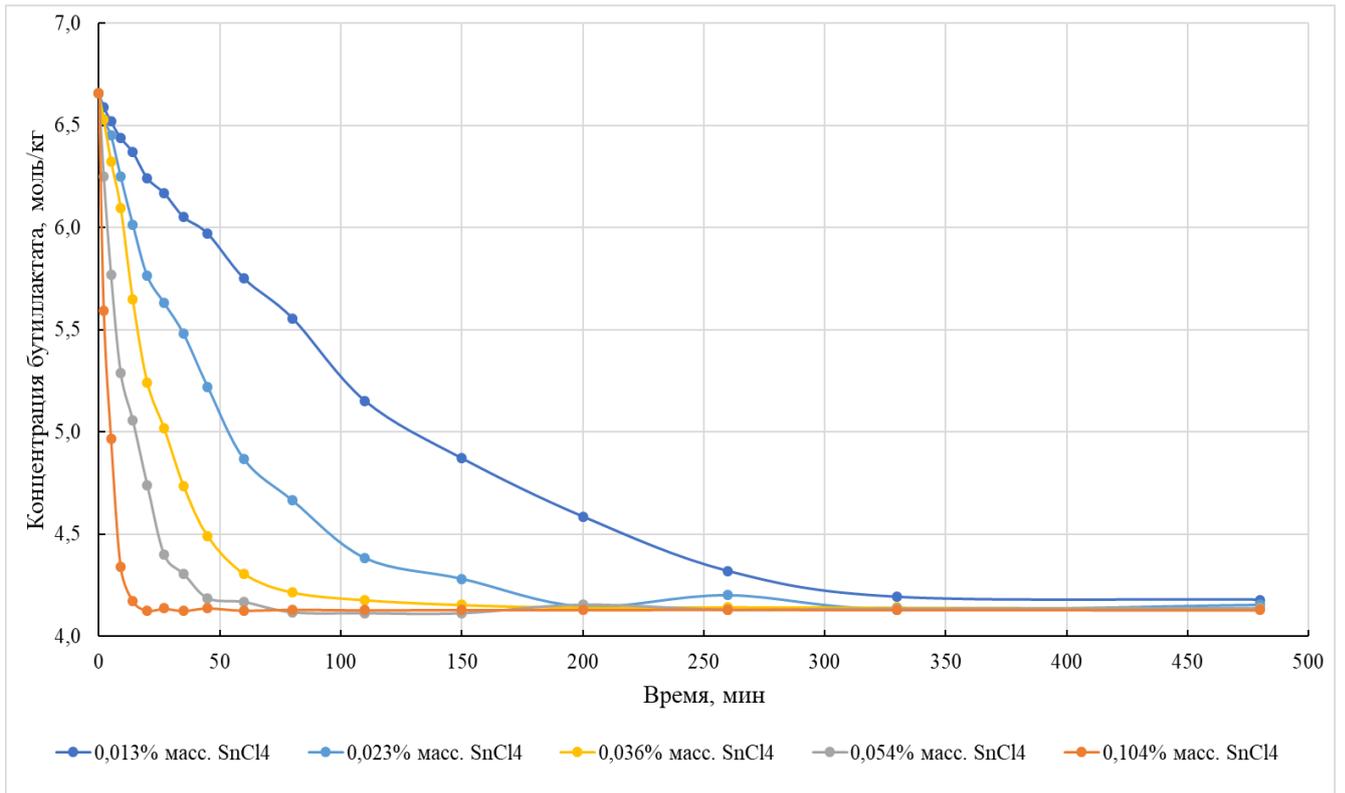


Рисунок 53 – Динамика изменения концентраций бутиллактида во времени при различных начальных концентрациях катализатора

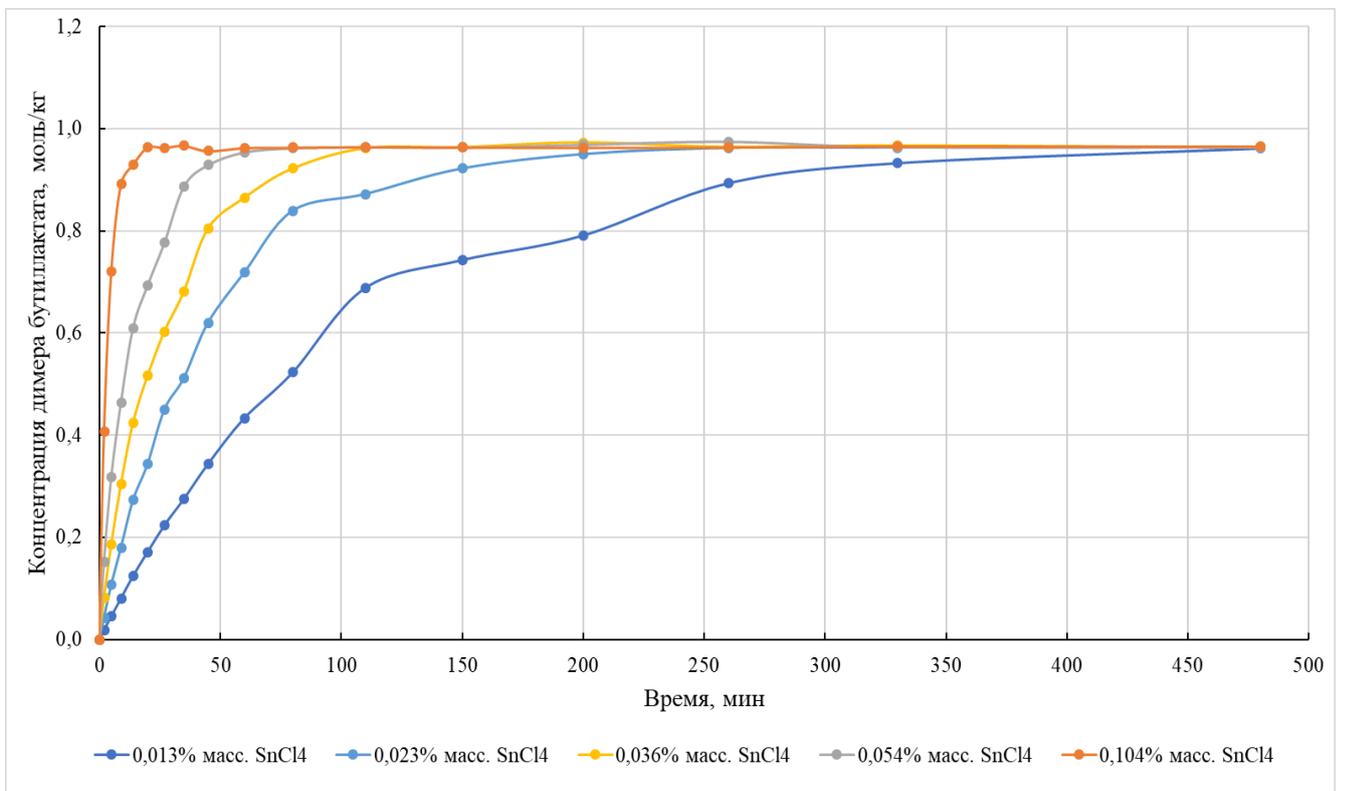


Рисунок 54 – Динамика изменения концентраций димера бутиллактида во времени при различных начальных концентрациях катализатора

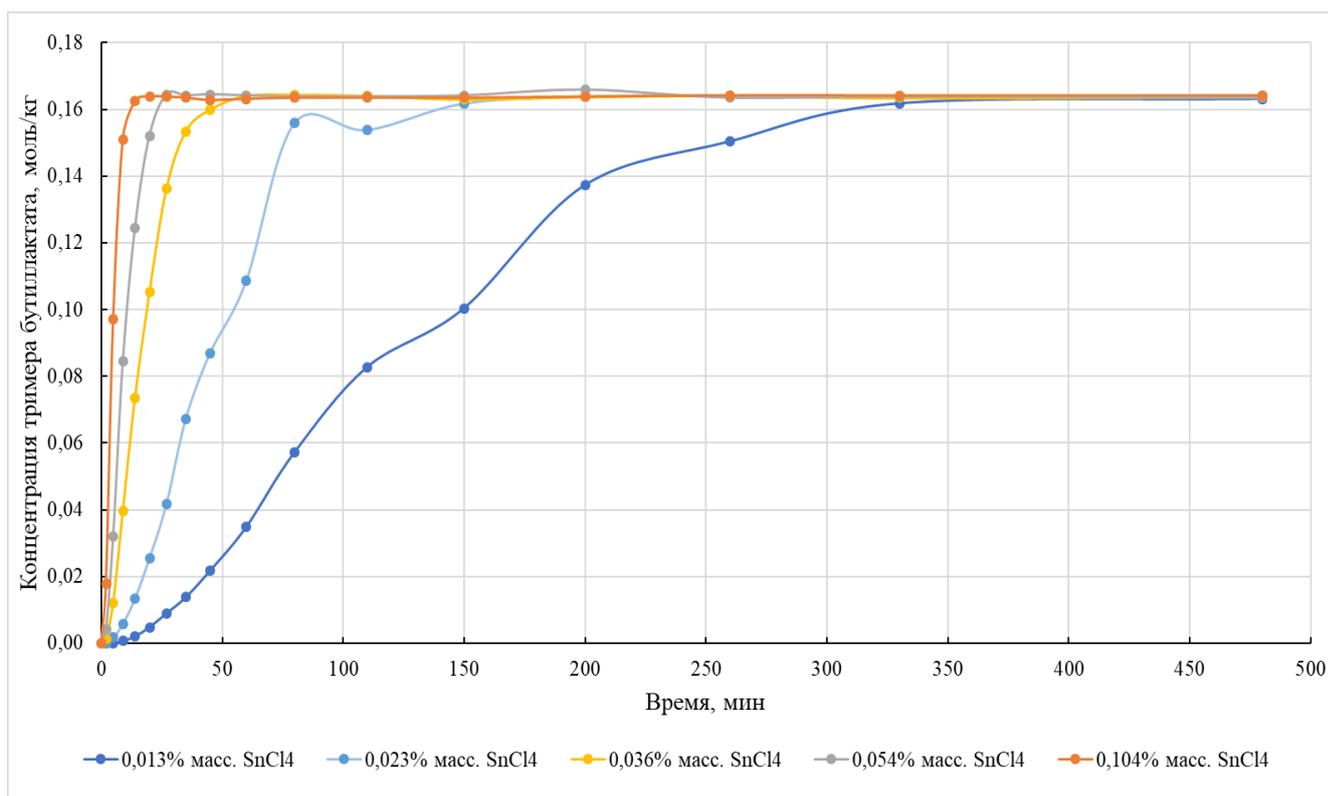


Рисунок 55 – Динамика изменения концентраций тримера бутиллактата во времени при различных начальных концентрациях катализатора

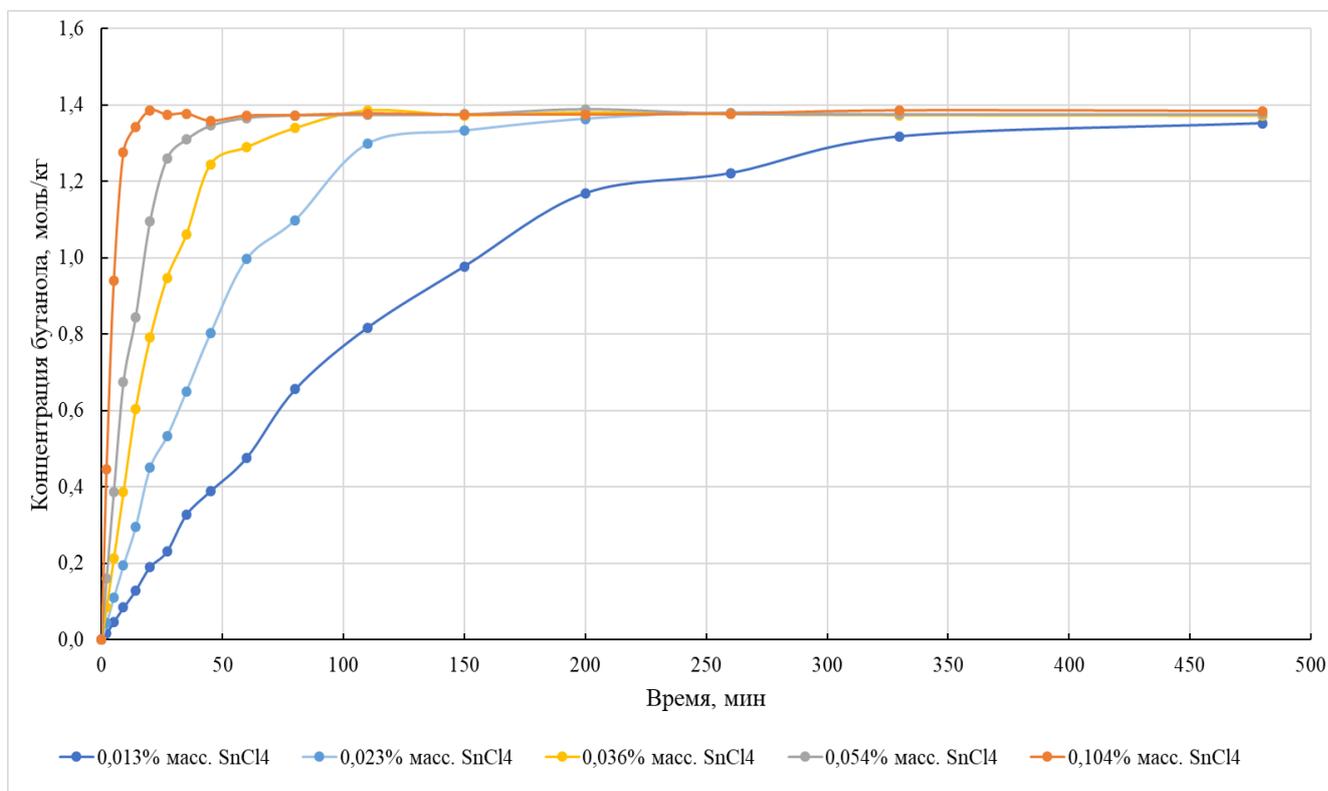


Рисунок 56 – Динамика изменения концентраций бутанола во времени при различных начальных концентрациях катализатора

3.1.2 Влияние температуры

При проведении данной серии экспериментов поддерживались следующие постоянные параметры процесса:

- Время синтеза – 8 часов;
- Концентрация катализатора – $0,0225 \div 0,0235\%$ масс.;
- Давление – $10 \div 12$ бар изб.;
- Скорость перемешивания – $195 \div 205$ об/мин;
- Общая загрузка веществ в реактор – 200 г (концентрация катализатора рассчитывалась в массовых процентах от общей массы).

Полученные результаты по данной серии для каждого эксперимента представлены в приложении А. На рисунках 57-60 приведены концентрационные зависимости основных веществ во времени при различных температурах проведения процесса.

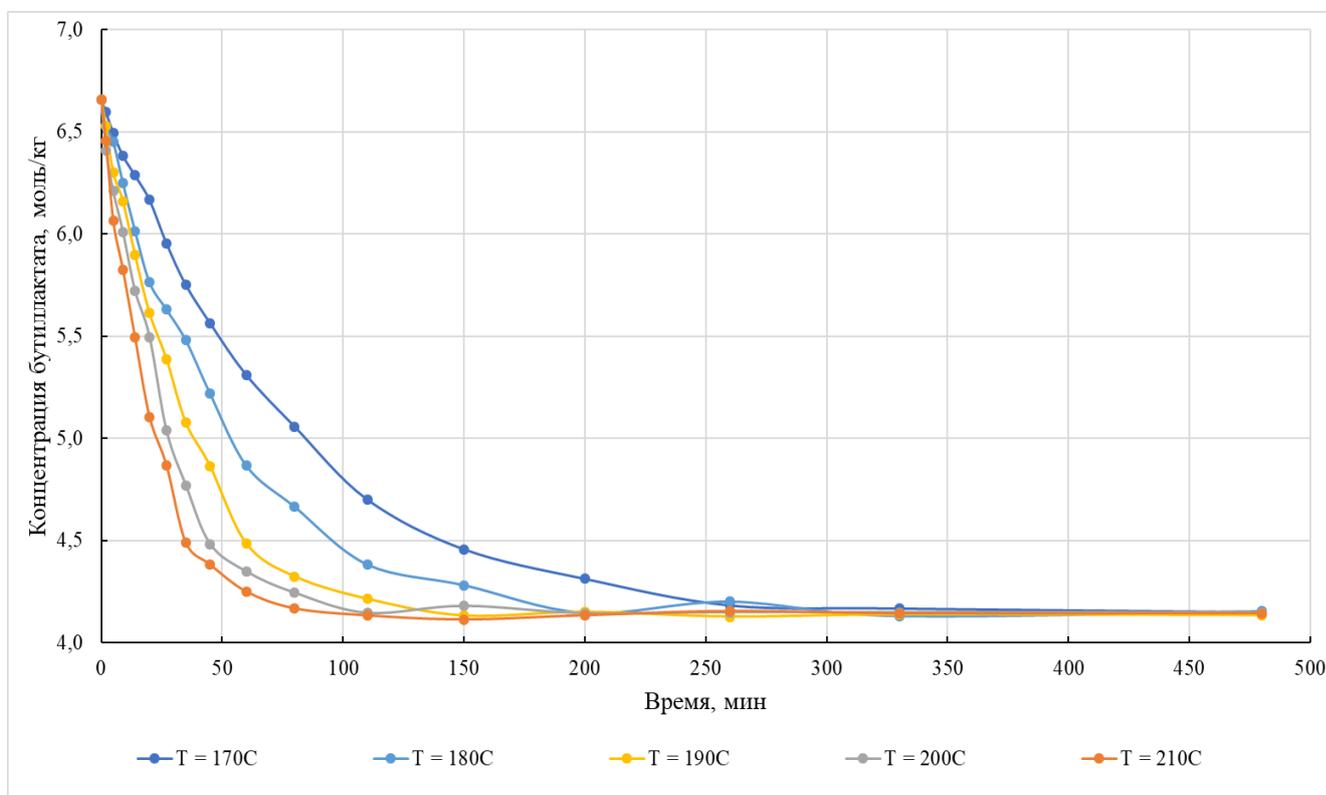


Рисунок 57 – Динамика изменения концентраций бутиллактата во времени при различных температурах

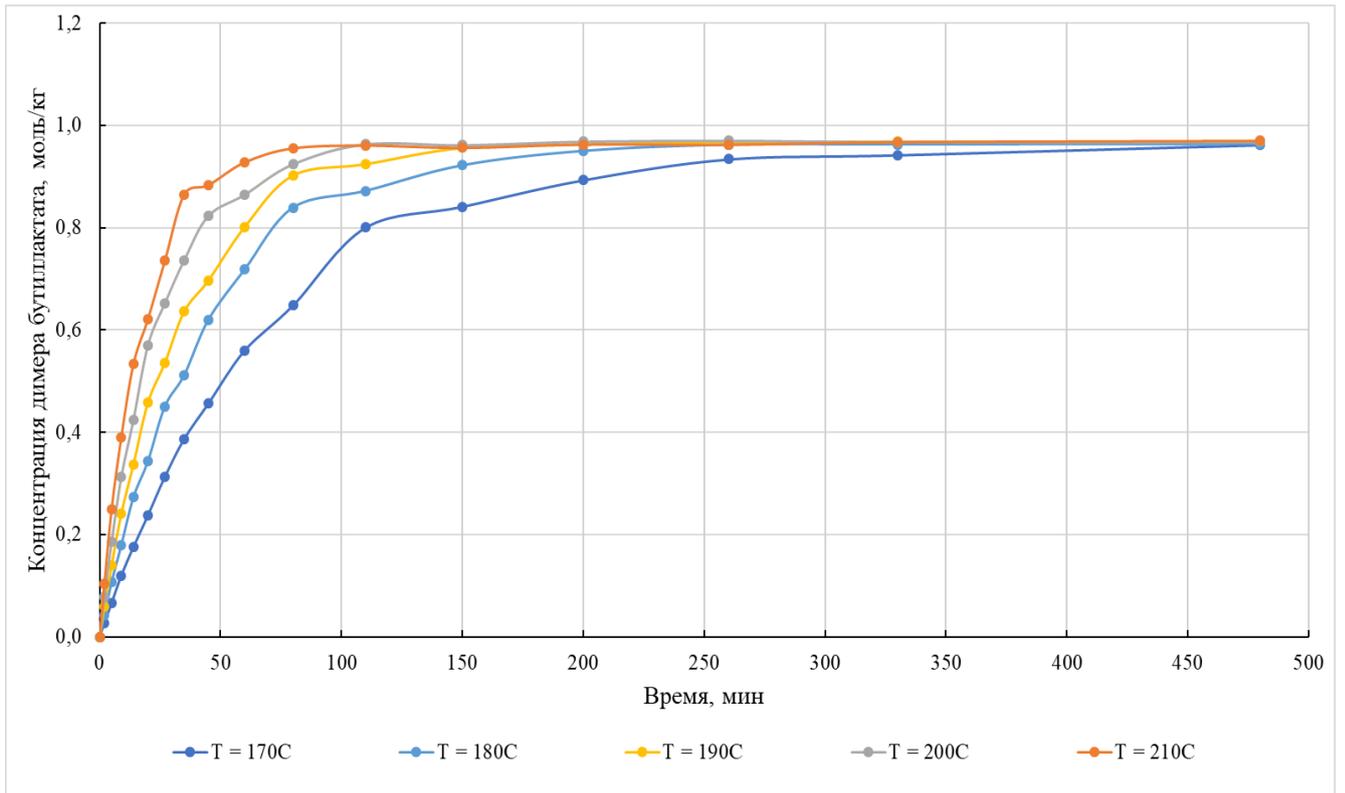


Рисунок 58 – Динамика изменения концентраций димера бутиллактата во времени при различных температурах

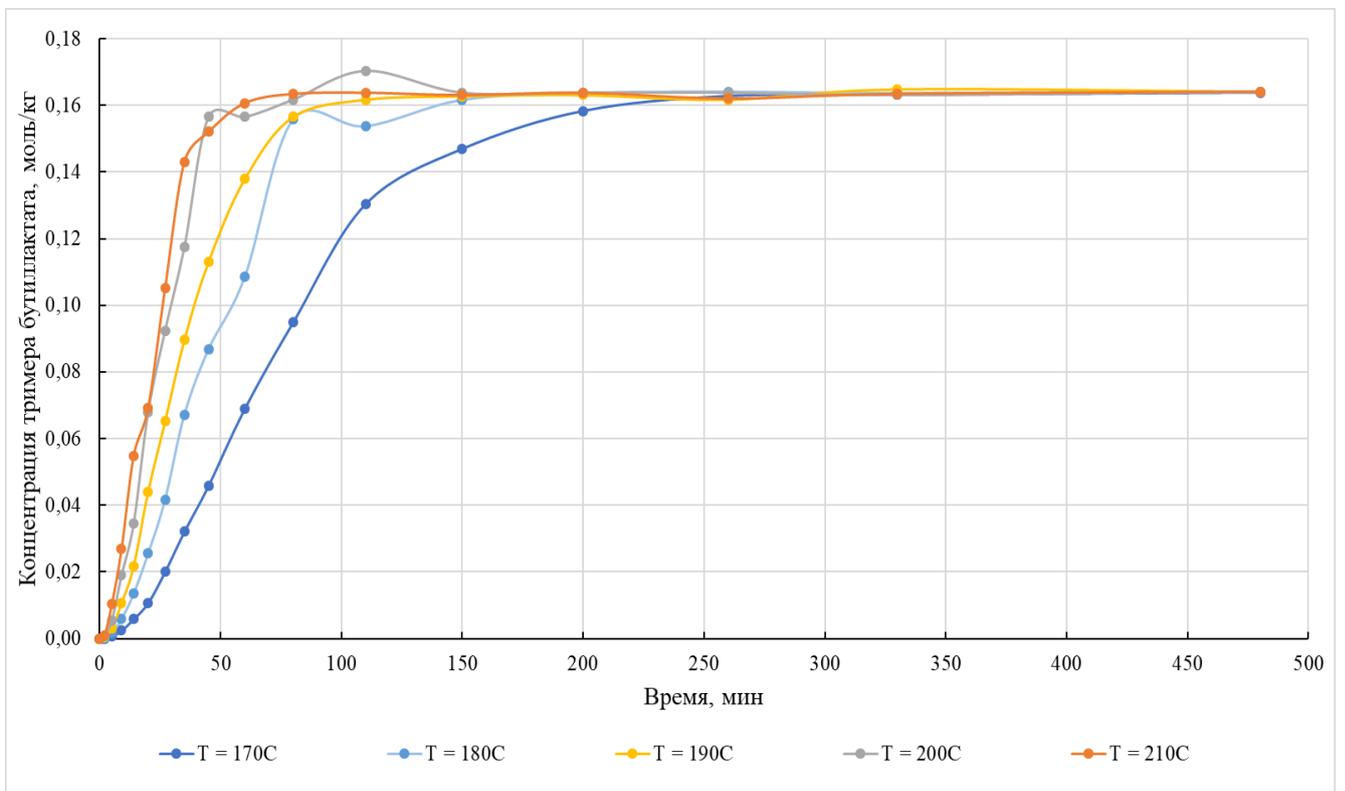


Рисунок 59 – Динамика изменения концентраций тримера бутиллактата во времени при различных температурах

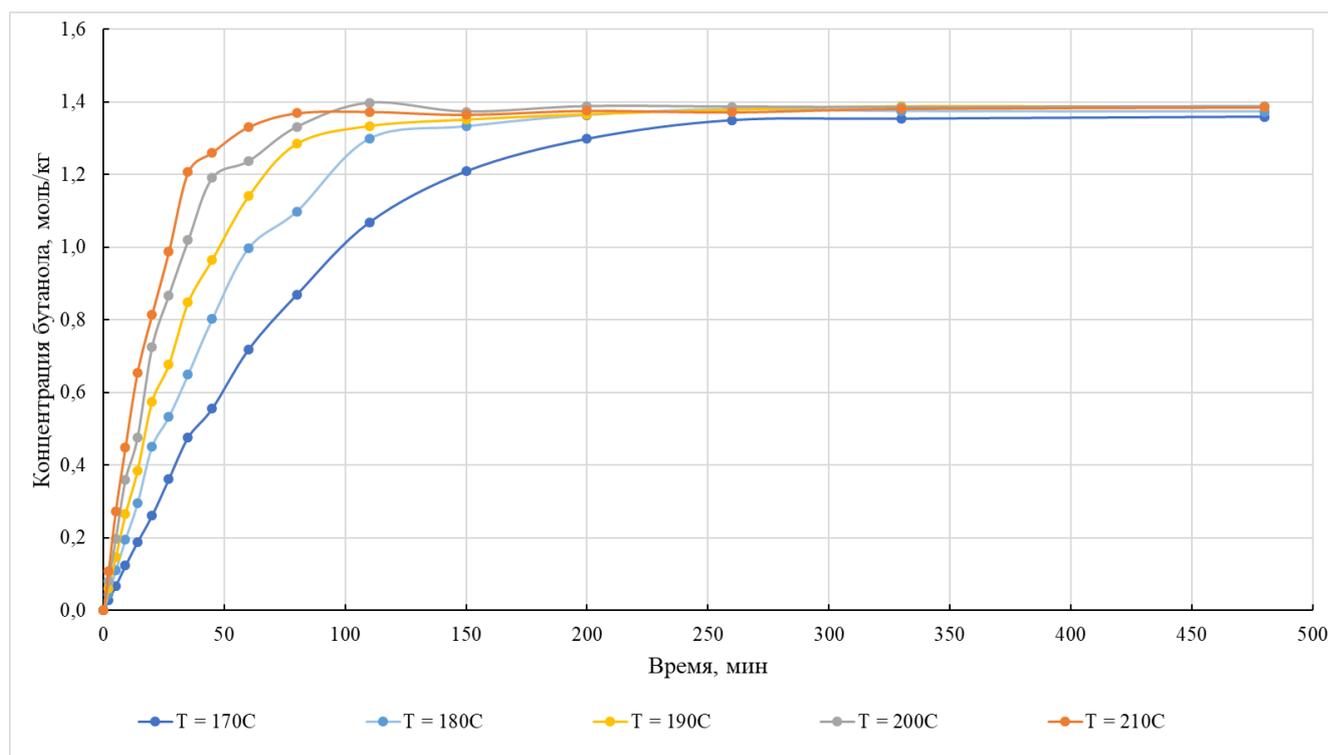


Рисунок 60 – Динамика изменения концентраций бутанола во времени при различных температурах

3.1.3 Влияние начальной концентрации бутиллактата

При проведении данной серии экспериментов поддерживались следующие постоянные параметры процесса:

- Время синтеза – 8 часов;
- Концентрация катализатора – $0,0225 \div 0,0235\%$ масс.;
- Температура реакционной массы – $179,5 \div 180,5^\circ\text{C}$;
- Давление – $10 \div 12$ бар изб.;
- Скорость перемешивания – $195 \div 205$ об/мин;
- Общая загрузка веществ в реактор – 200 г (концентрация катализатора рассчитывалась в массовых процентах от общей массы);
- Разбавитель – диглим.

Полученные результаты по данной серии для каждого эксперимента представлены в приложении А. На рисунках 61-64 приведены концентрационные

зависимости основных веществ во времени при различных начальных концентрациях бутиллактата.

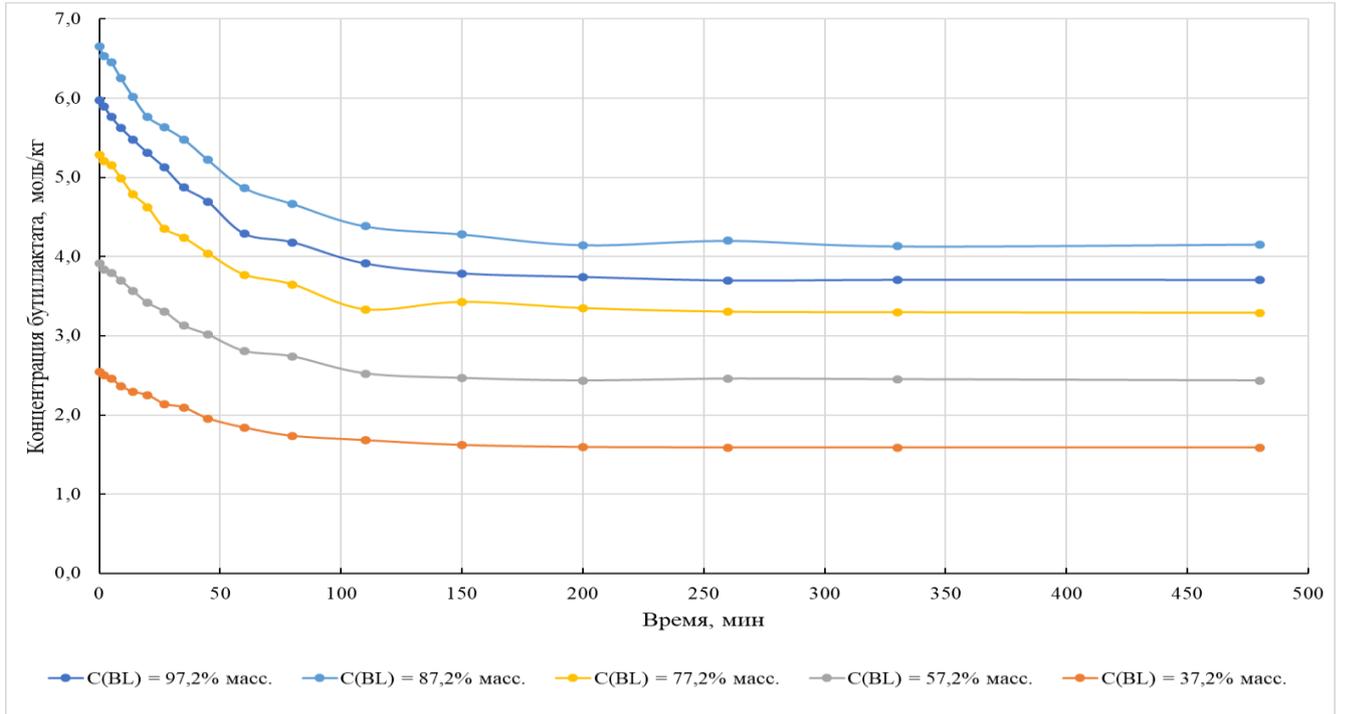


Рисунок 61 – Динамика изменения концентраций бутиллактата во времени для различных начальных концентраций бутиллактата

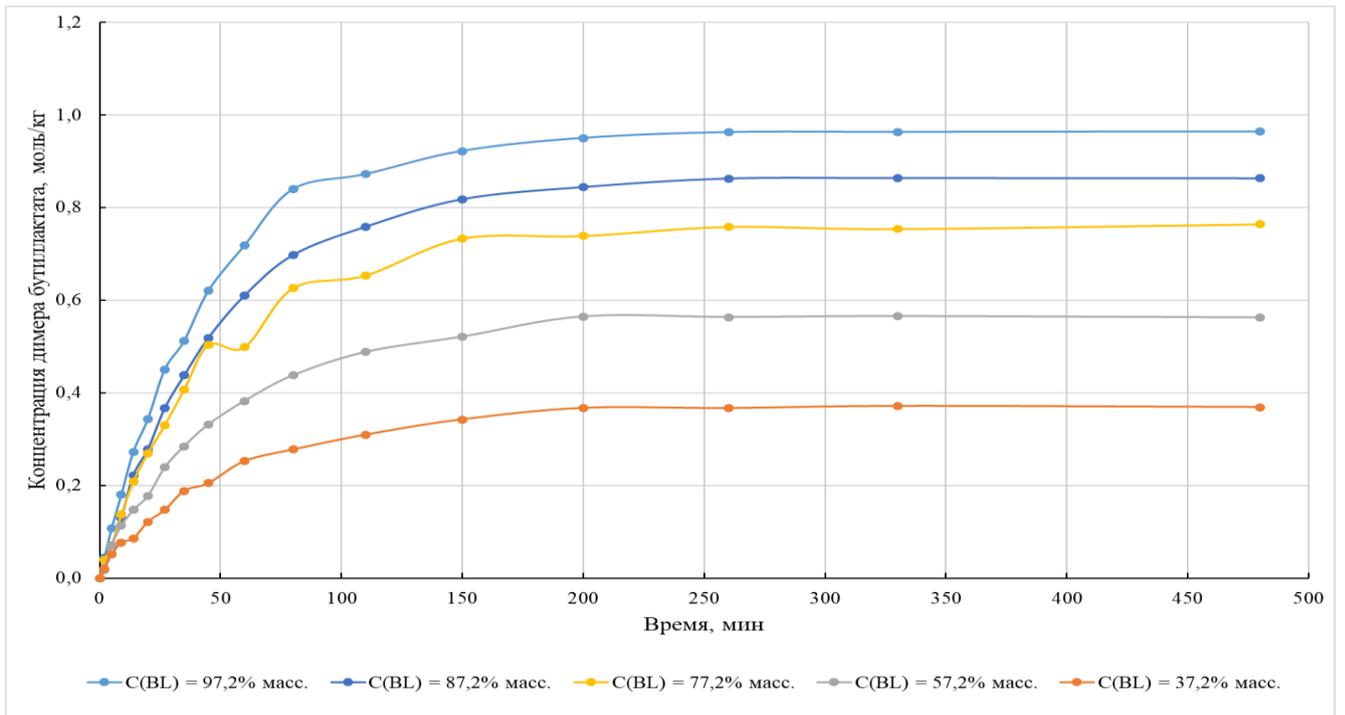


Рисунок 62 – Динамика изменения концентраций димера бутиллактата во времени для различных начальных концентраций бутиллактата

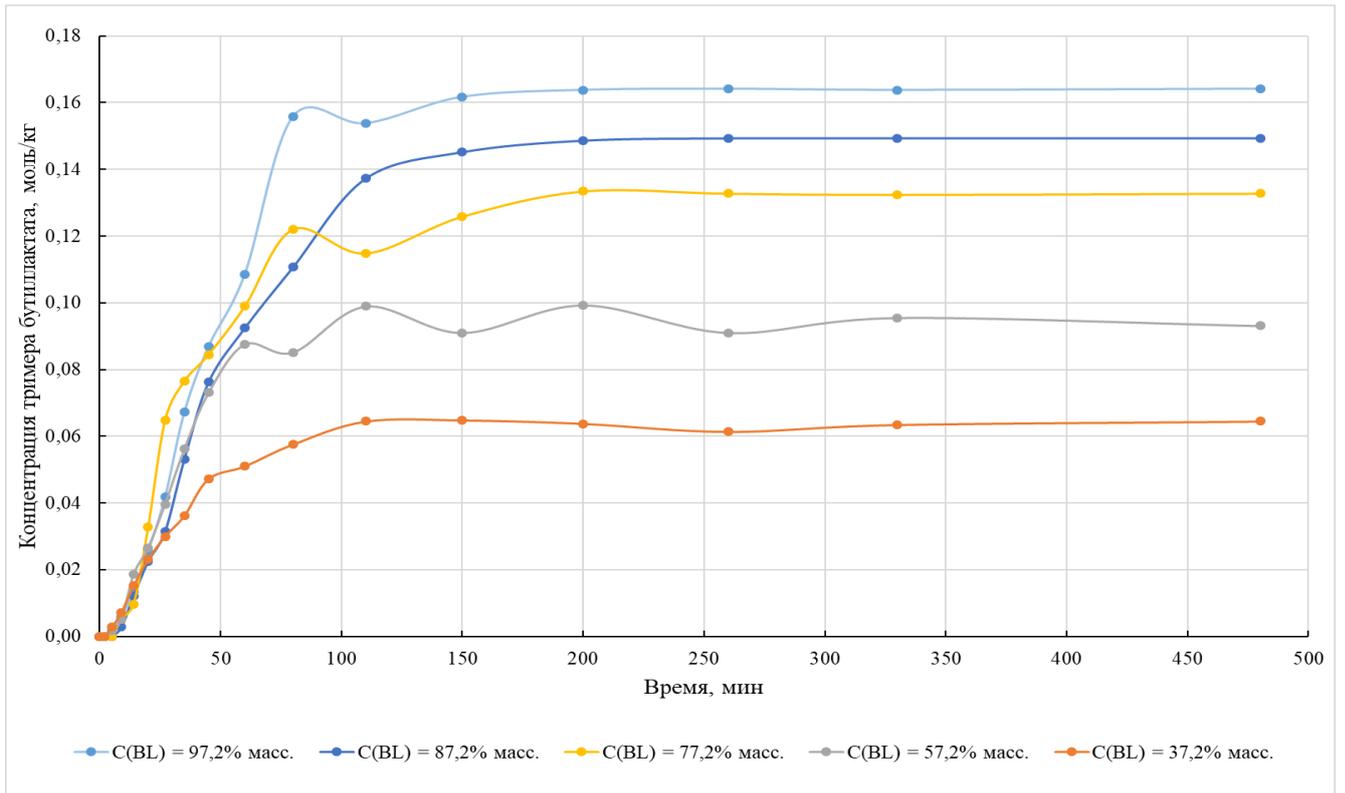


Рисунок 63 – Динамика изменения концентраций тримера бутил락тата во времени для различных начальных концентраций бутил락тата

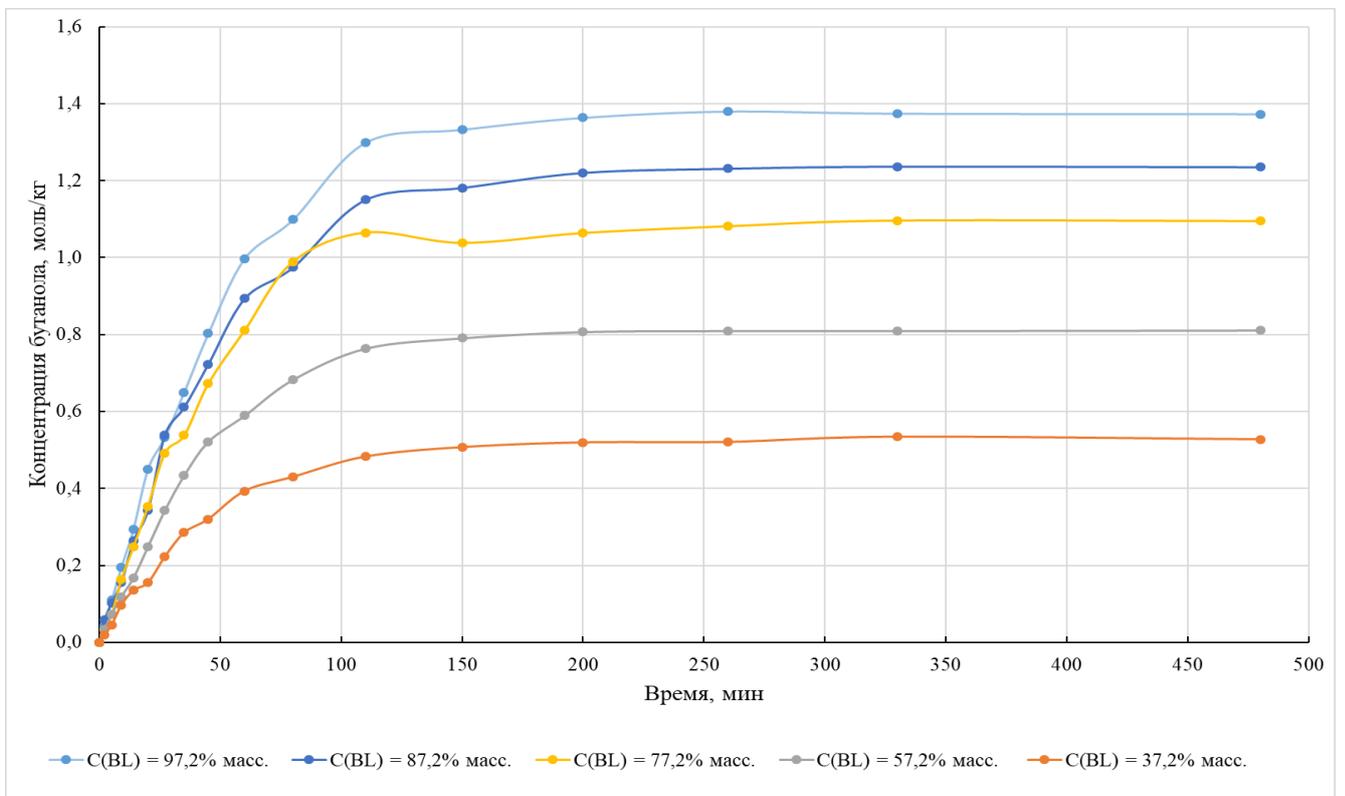


Рисунок 64 – Динамика изменения концентраций бутанола во времени для различных начальных концентраций бутил락тата

3.1.4 Влияние начальной концентрации бутанола

При проведении данной серии экспериментов поддерживались следующие постоянные параметры процесса:

- Время синтеза – 8 часов;
- Концентрация катализатора – $0,0225 \div 0,0235\%$ масс.;
- Температура реакционной массы – $179,5 \div 180,5^\circ\text{C}$;
- Давление – $10 \div 12$ бар изб.;
- Скорость перемешивания – $195 \div 205$ об/мин;
- Общая загрузка веществ в реактор – 200 г (концентрация катализатора рассчитывалась в массовых процентах от общей массы).

Полученные результаты по данной серии для каждого эксперимента представлены в приложении А. На рисунках 65-68 приведены концентрационные зависимости основных веществ во времени при различных начальных концентрациях бутанола.

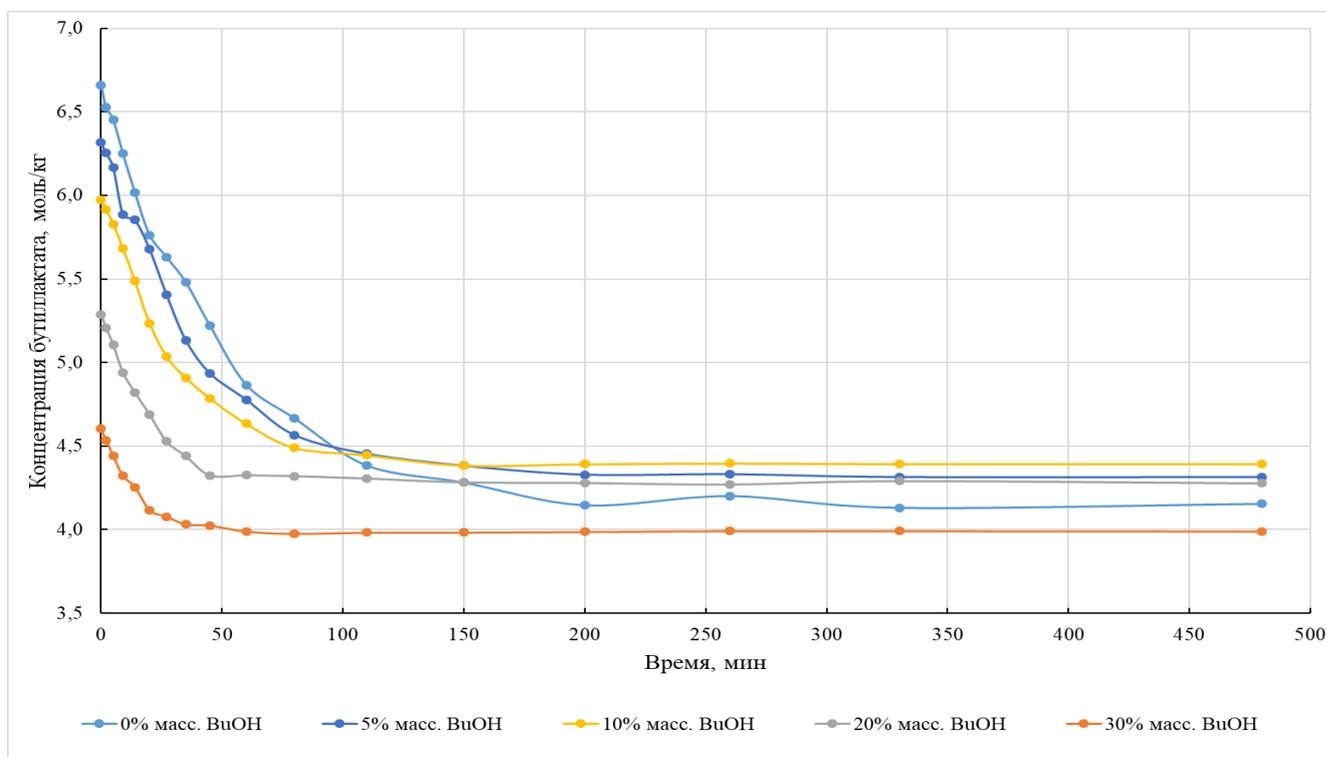


Рисунок 65 – Динамика изменения концентраций бутиллактиата во времени для различных начальных концентраций бутанола

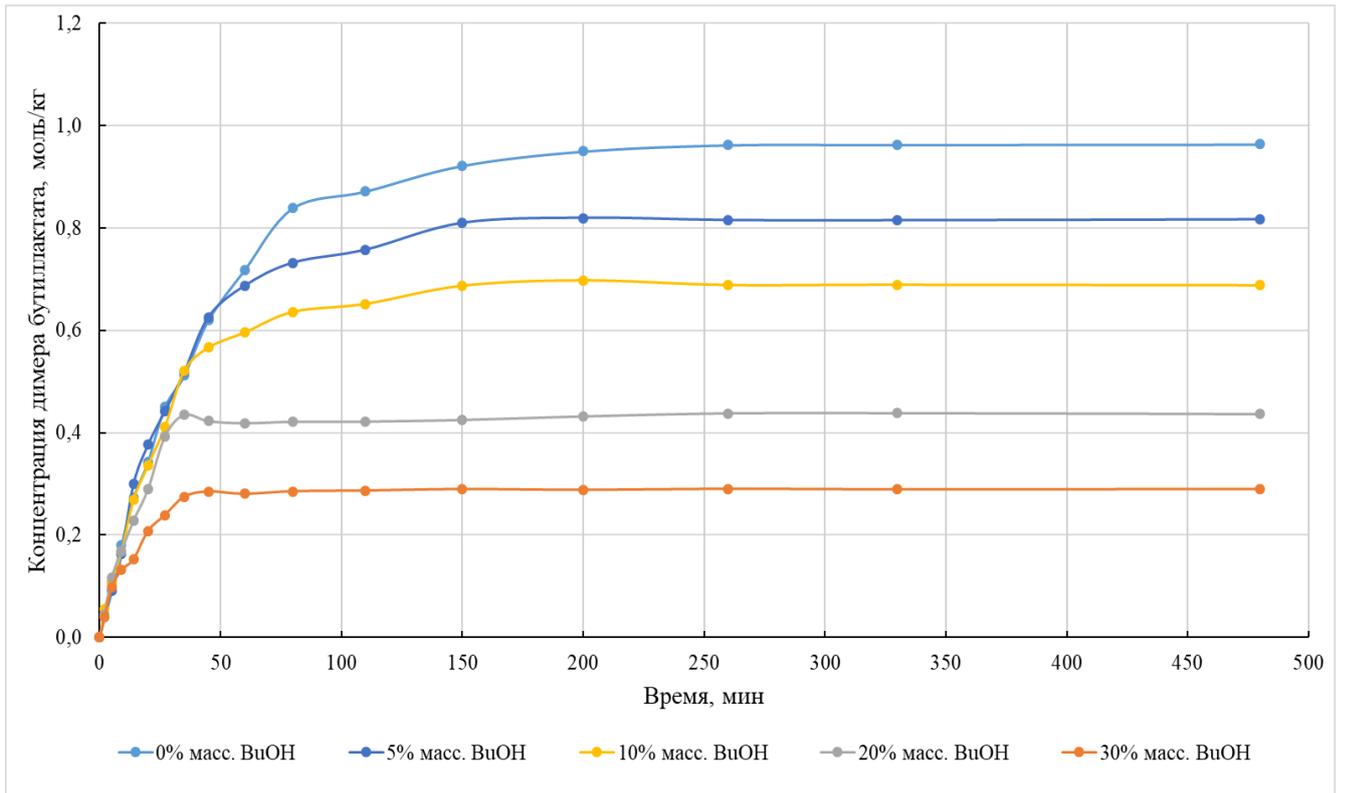


Рисунок 66 – Динамика изменения концентраций димера бутиллактида во времени для различных начальных концентраций бутанола

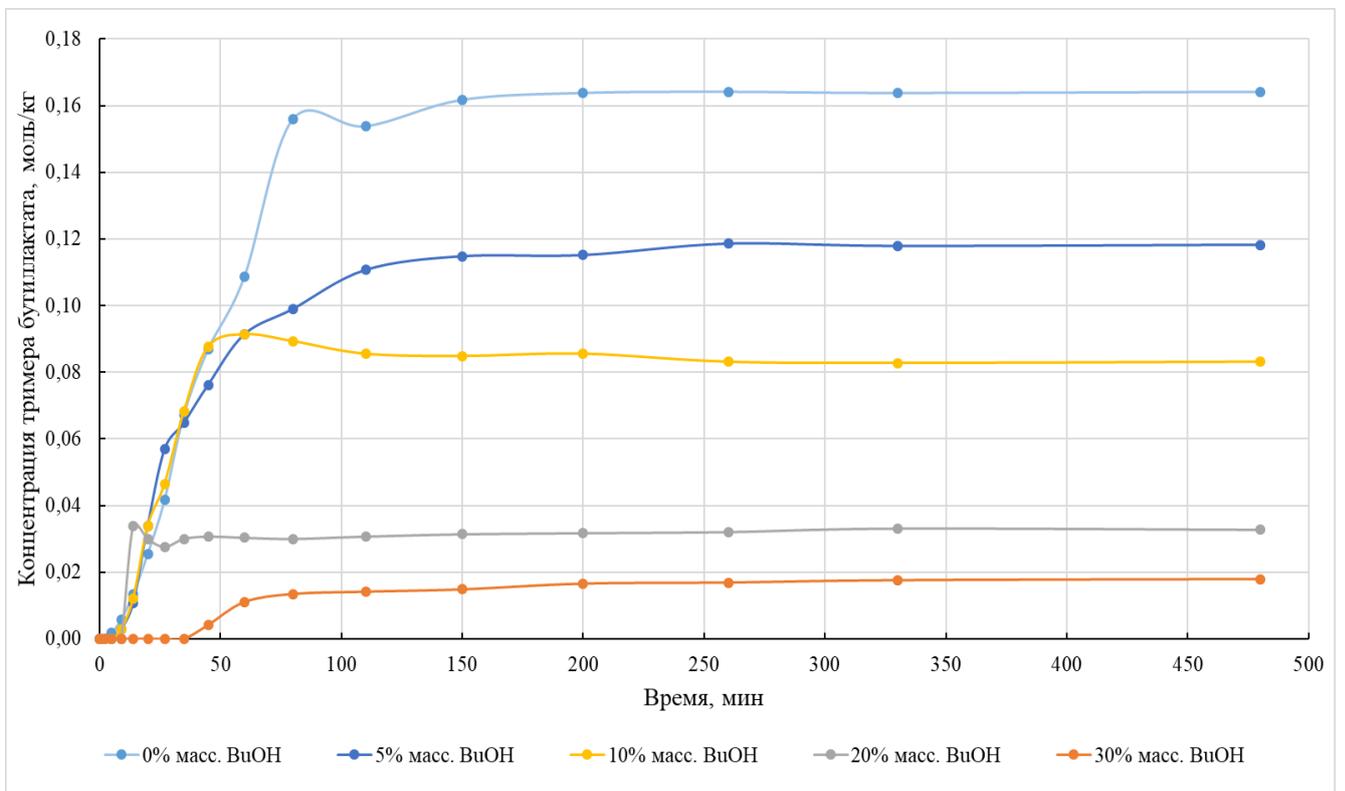


Рисунок 67 – Динамика изменения концентраций тримера бутиллактида во времени для различных начальных концентраций бутанола

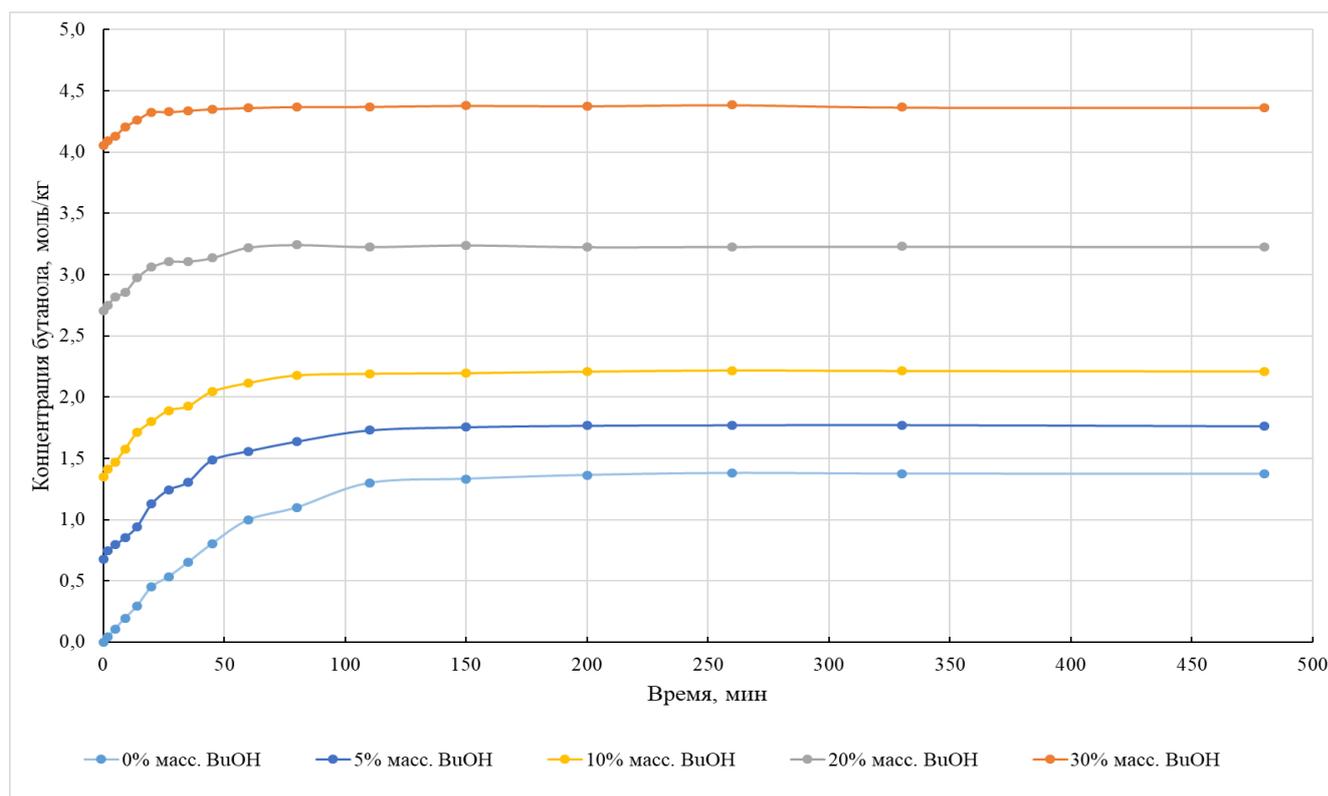


Рисунок 68 – Динамика изменения концентраций бутанола во времени для различных начальных концентраций бутанола

3.2 Исследование процесса в открытой системе

На втором этапе исследовано поведение системы в открытых условиях, то есть с отводом бутанола из зоны реакции. Для этого было проведено три серии экспериментов:

- Опыты по варьированию скорости перемешивания;
- Опыты по варьированию расхода азота;
- Опыт по достижению полной конверсии бутиллактата.

Эксперименты проводились согласно методике, описанной в п. 2.2.3 настоящей работы. Анализ реакционной массы осуществлялся по методике, описанной в п. 2.3.2, а анализ отгона согласно методике, описанной в п. 2.3.1.

3.2.1 Влияние скорости перемешивания

При проведении данной серии экспериментов поддерживались следующие постоянные параметры процесса:

- Время синтеза – 5 часов;
- Концентрация катализатора – $0,0355 \div 0,0365\%$ масс.;
- Температура реакционной массы – $179,5 \div 180,5^\circ\text{C}$;
- Давление – атмосферное;
- Инертный газ – азот не барботируется через реакционную среду;
- Общая загрузка веществ в реактор – 200 г (концентрация катализатора рассчитывалась в массовых процентах от общей массы).

Полученные результаты по данной серии для каждого эксперимента представлены в приложении В. На рисунках 69-75 приведены концентрационные зависимости основных веществ во времени при различных скоростях перемешивания.

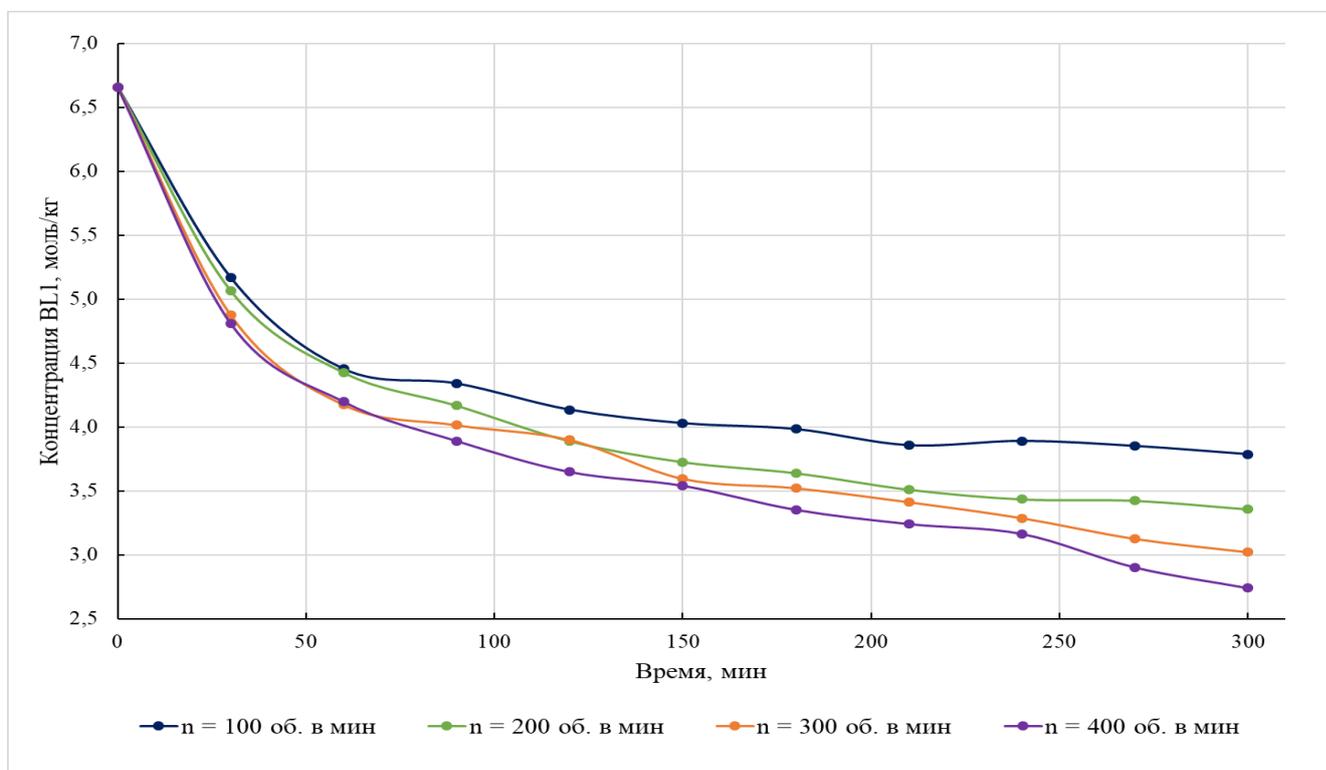


Рисунок 69 – Динамика изменения концентраций бутиллактата во времени при различных скоростях перемешивания

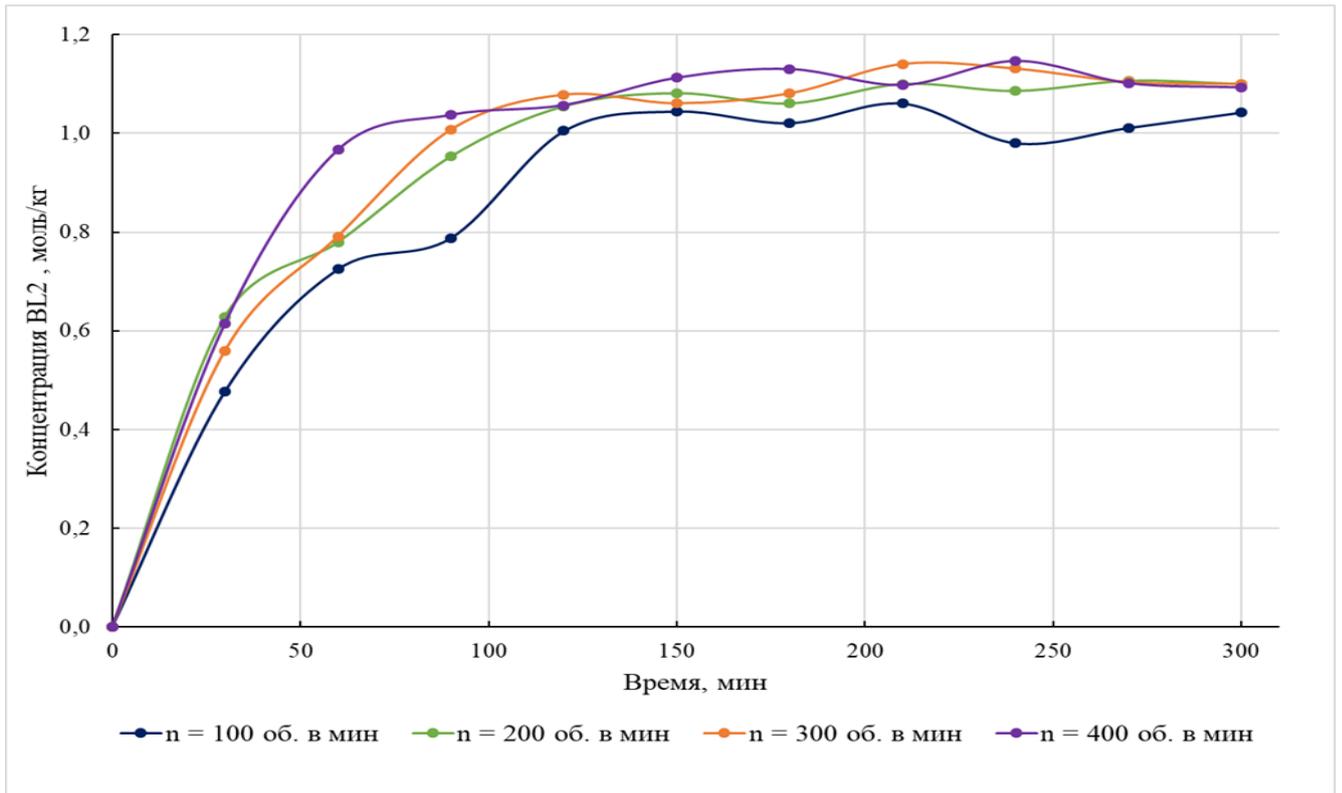


Рисунок 70 – Динамика изменения концентраций димера бутиллактата во времени при различных скоростях перемешивания

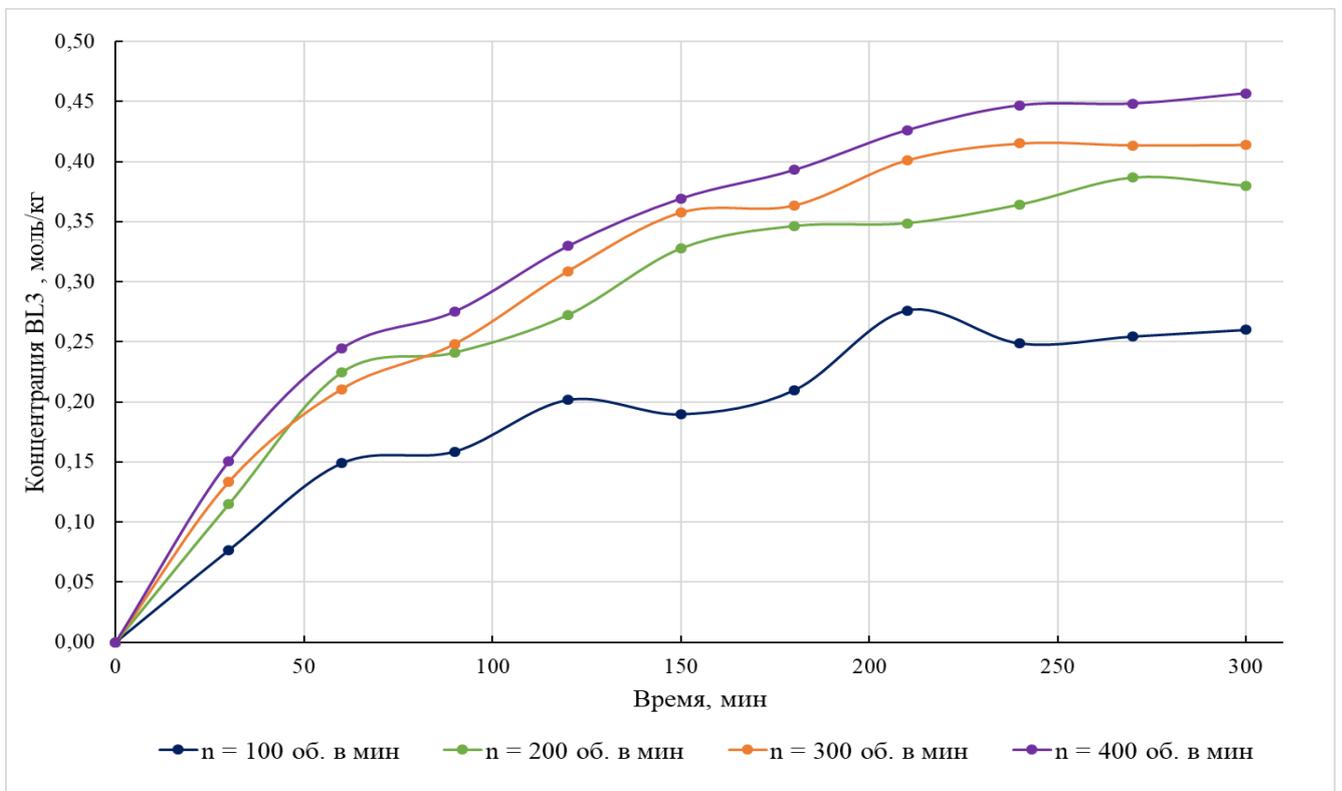


Рисунок 71 – Динамика изменения концентраций тримера бутиллактата во времени при различных скоростях перемешивания

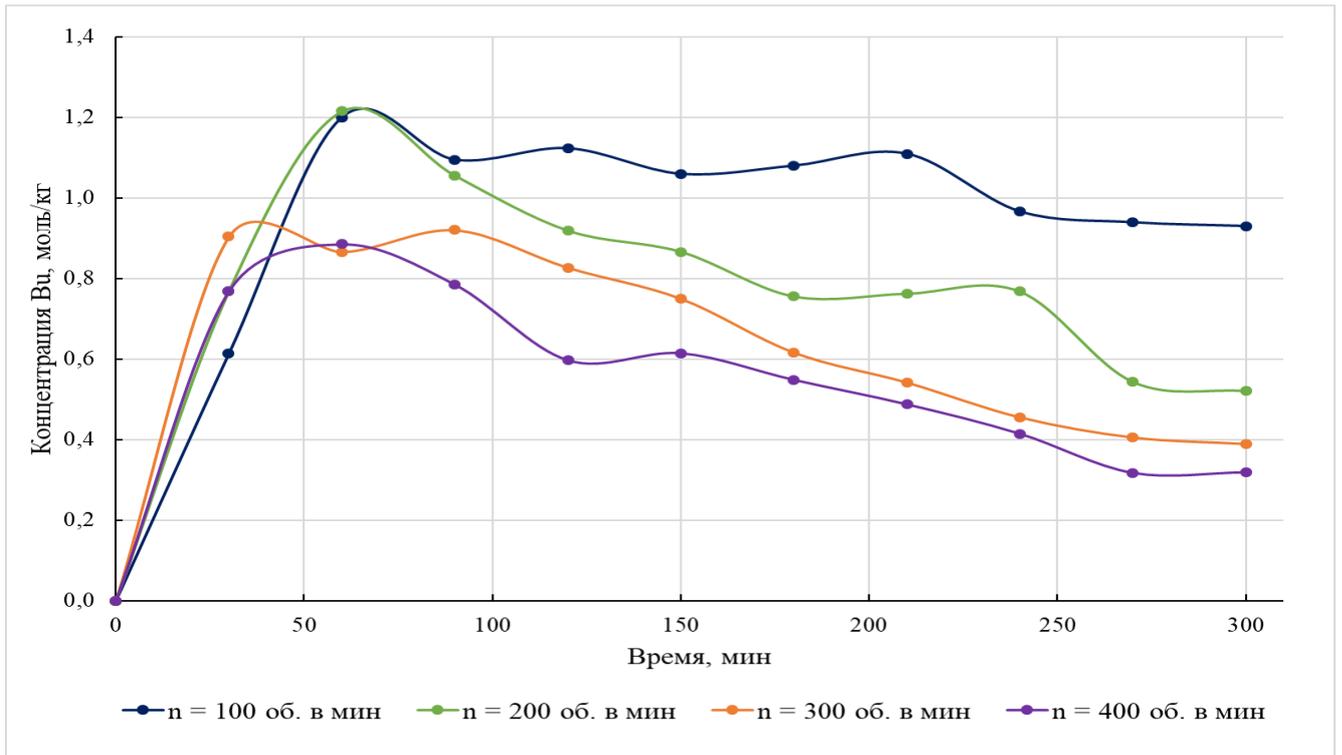


Рисунок 72 – Динамика изменения концентраций бутанола во времени при различных скоростях перемешивания

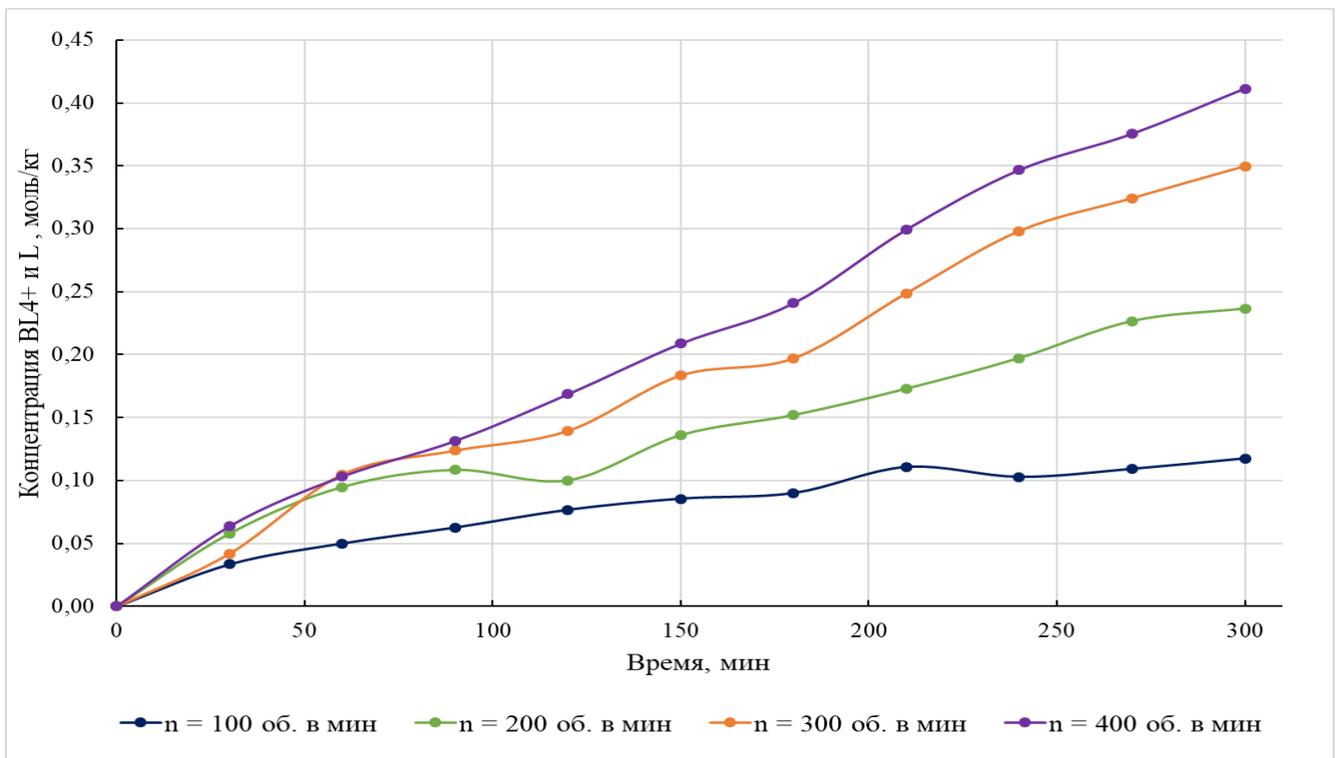


Рисунок 73 – Динамика изменения суммарных концентраций олигомеров бутиллактата со степенью олигомеризации выше четырех и лактида во времени при различных скоростях перемешивания

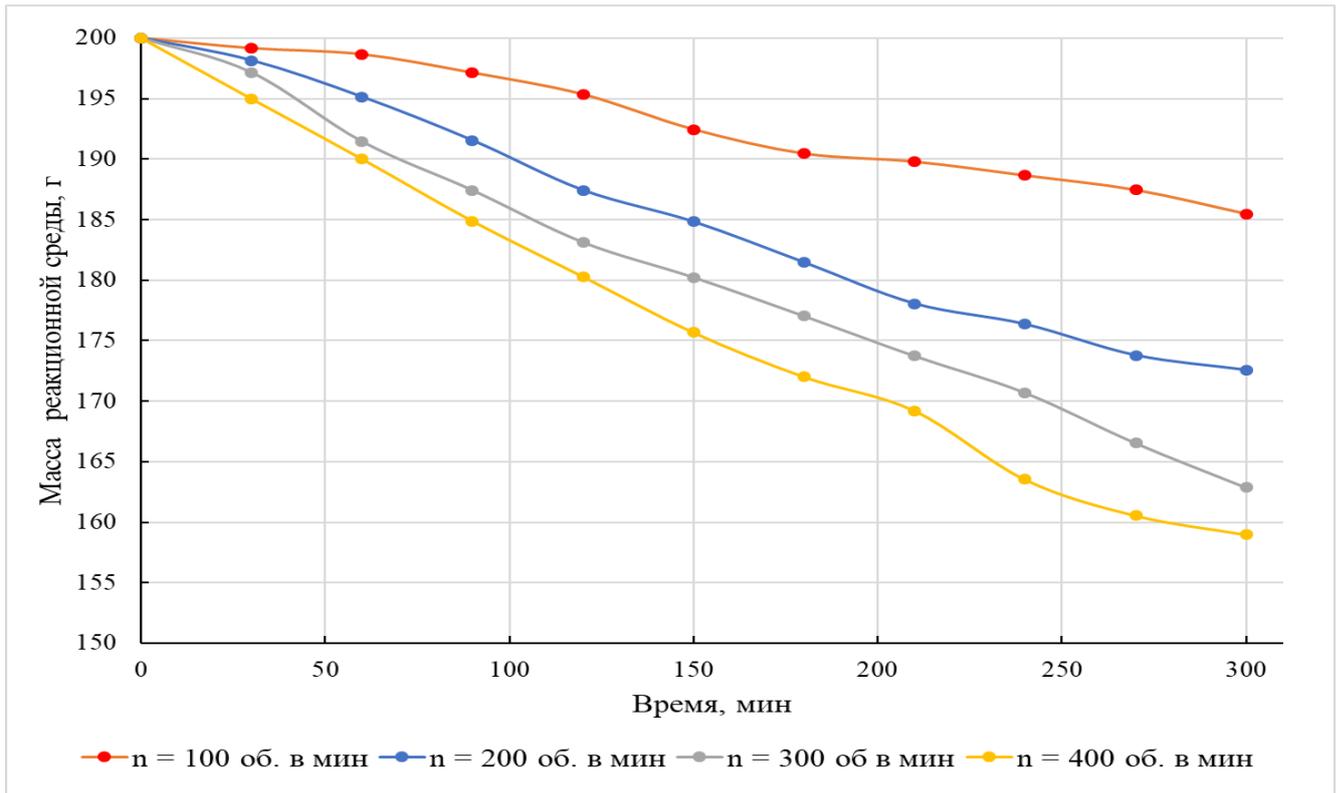


Рисунок 74 – Динамика изменения массы реакционной среды при различных скоростях перемешивания

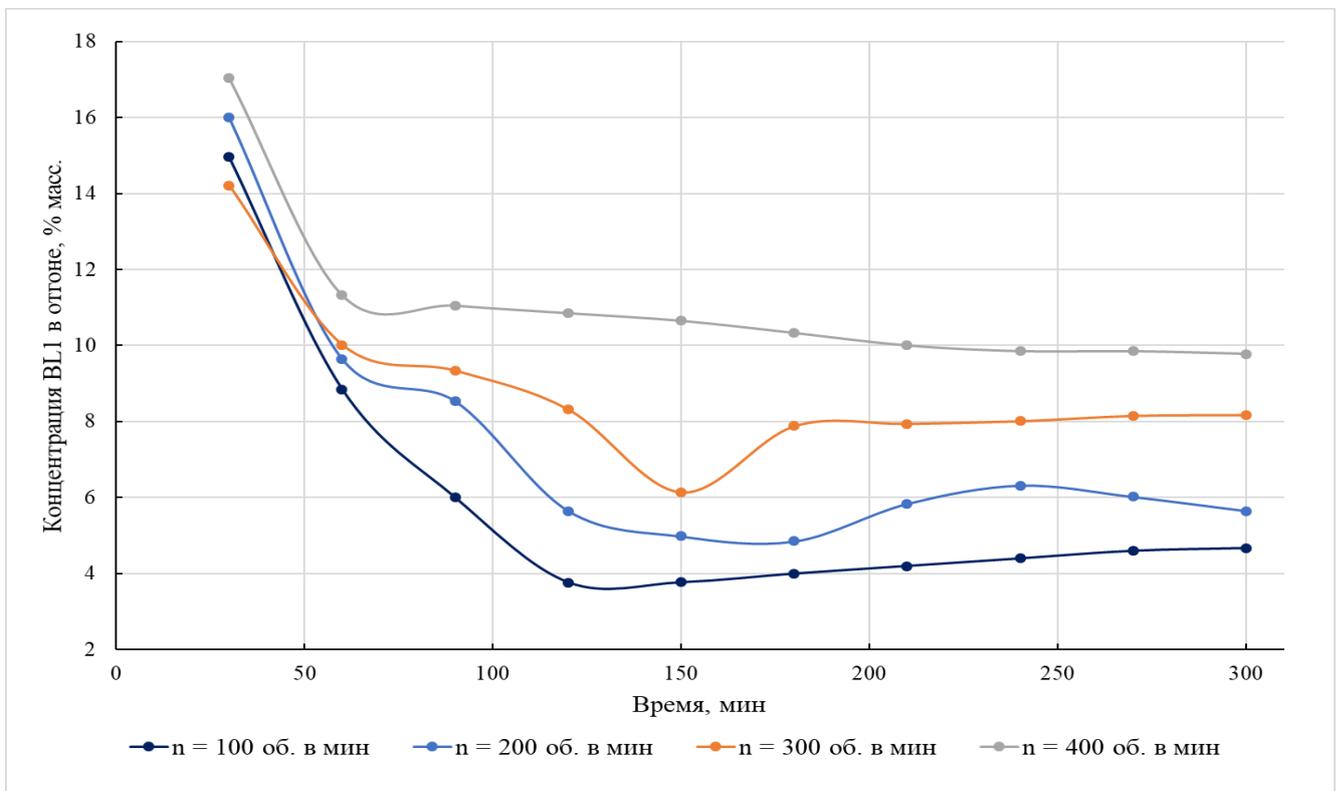


Рисунок 75 – Динамика изменения концентрации бутиллата в отгоне при различных скоростях перемешивания

3.2.2 Влияние расхода азота

При проведении данной серии экспериментов поддерживались следующие постоянные параметры процесса:

- Время синтеза – 5 часов;
- Концентрация катализатора – $0,0355 \div 0,0365\%$ масс.;
- Температура реакционной массы – $179,5 \div 180,5^\circ\text{C}$;
- Давление – атмосферное;
- Скорость перемешивания – $395 \div 405$ об/мин;
- Общая загрузка веществ в реактор – 200 г (концентрация катализатора рассчитывалась в массовых процентах от общей массы).

Полученные результаты по данной серии для каждого эксперимента представлены в приложении В. На рисунках 76-82 приведены концентрационные зависимости основных веществ во времени при различных расходах азота.

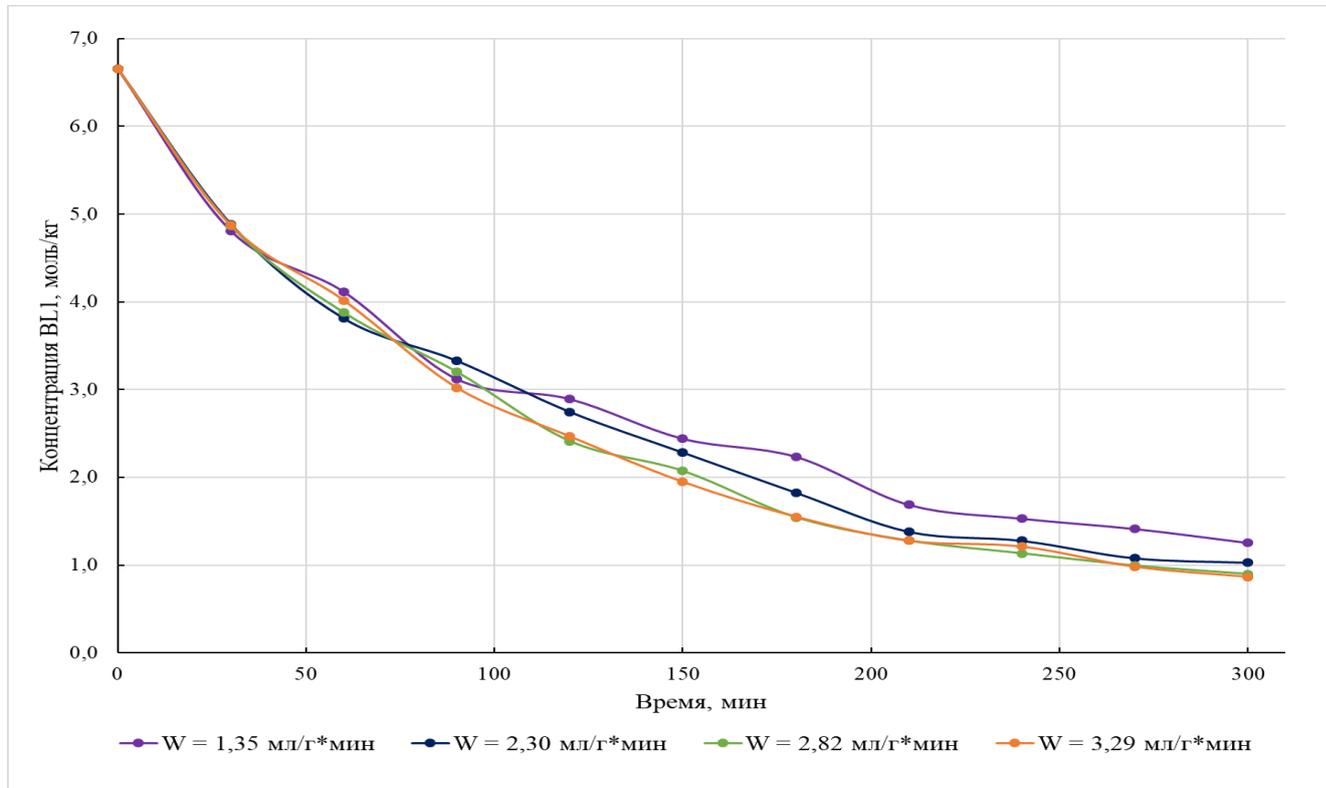


Рисунок 76 – Динамика изменения концентраций бутиллактата во времени при различных расходах азота

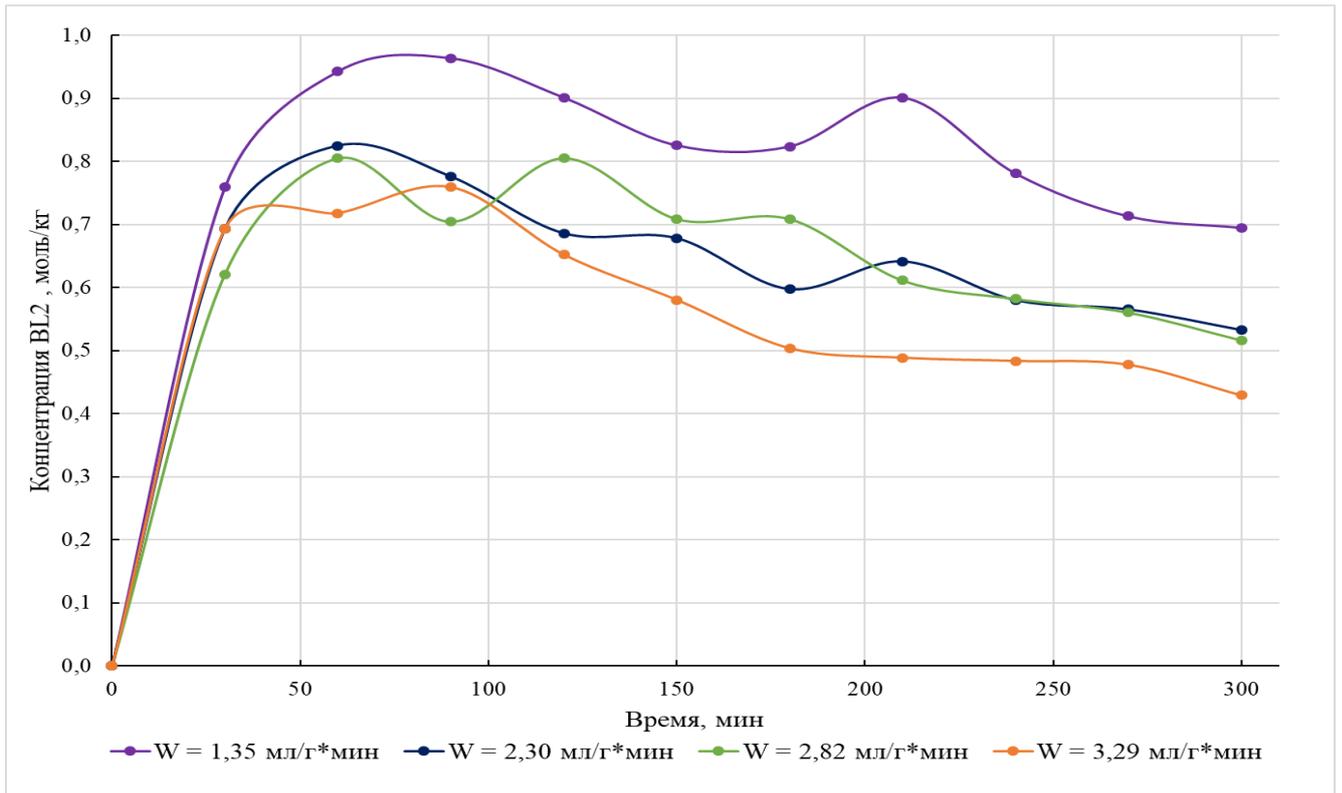


Рисунок 77 – Динамика изменения концентраций димера бутиллактата во времени при различных расходах азота

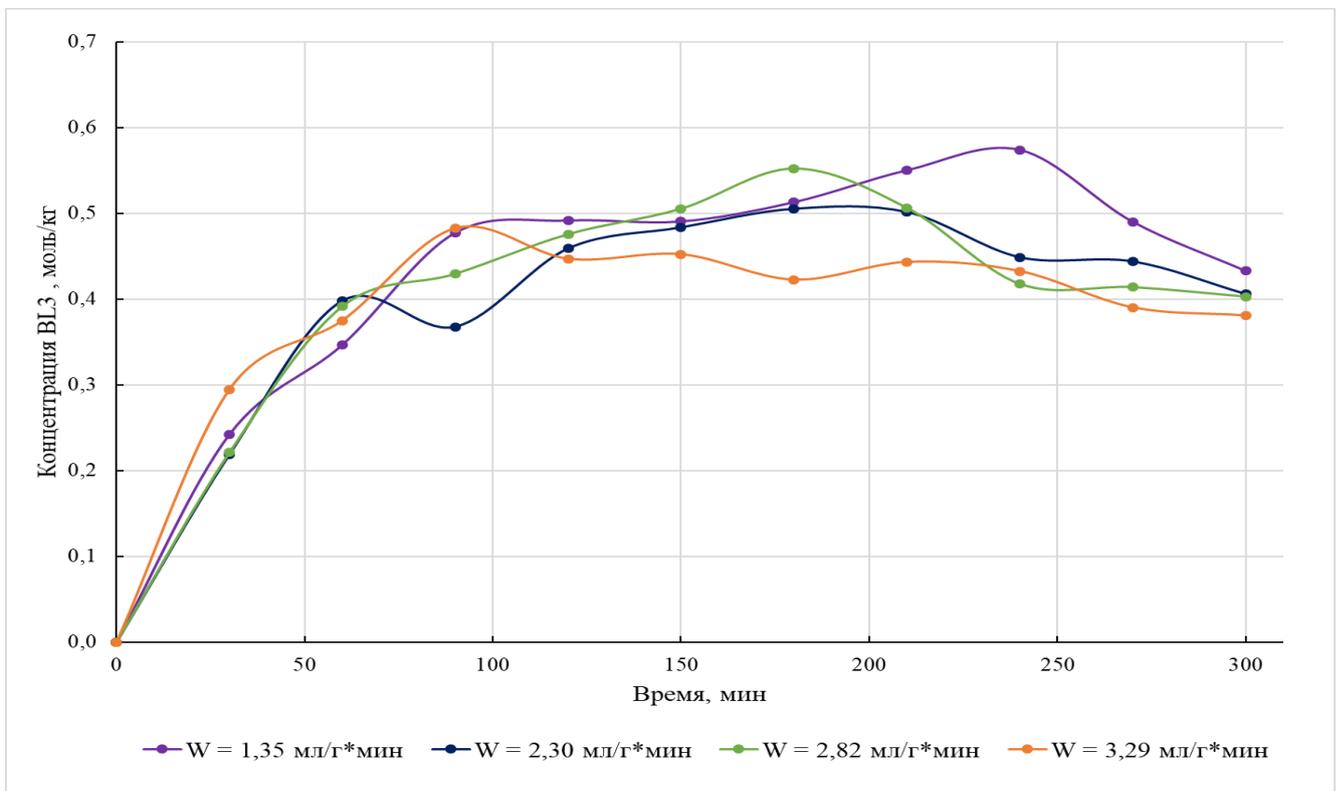


Рисунок 78 – Динамика изменения концентраций тримера бутиллактата во времени при различных расходах азота

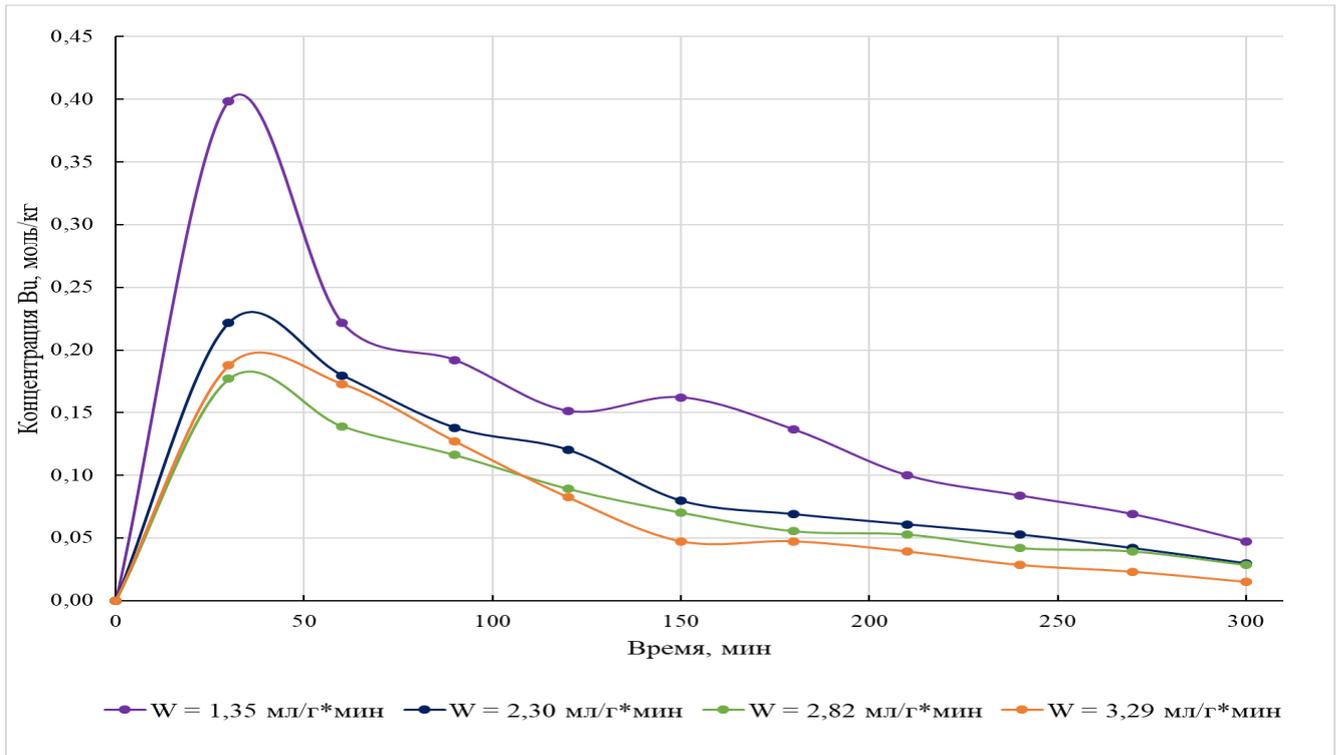


Рисунок 79 – Динамика изменения концентраций бутанола во времени при различных расходах азота

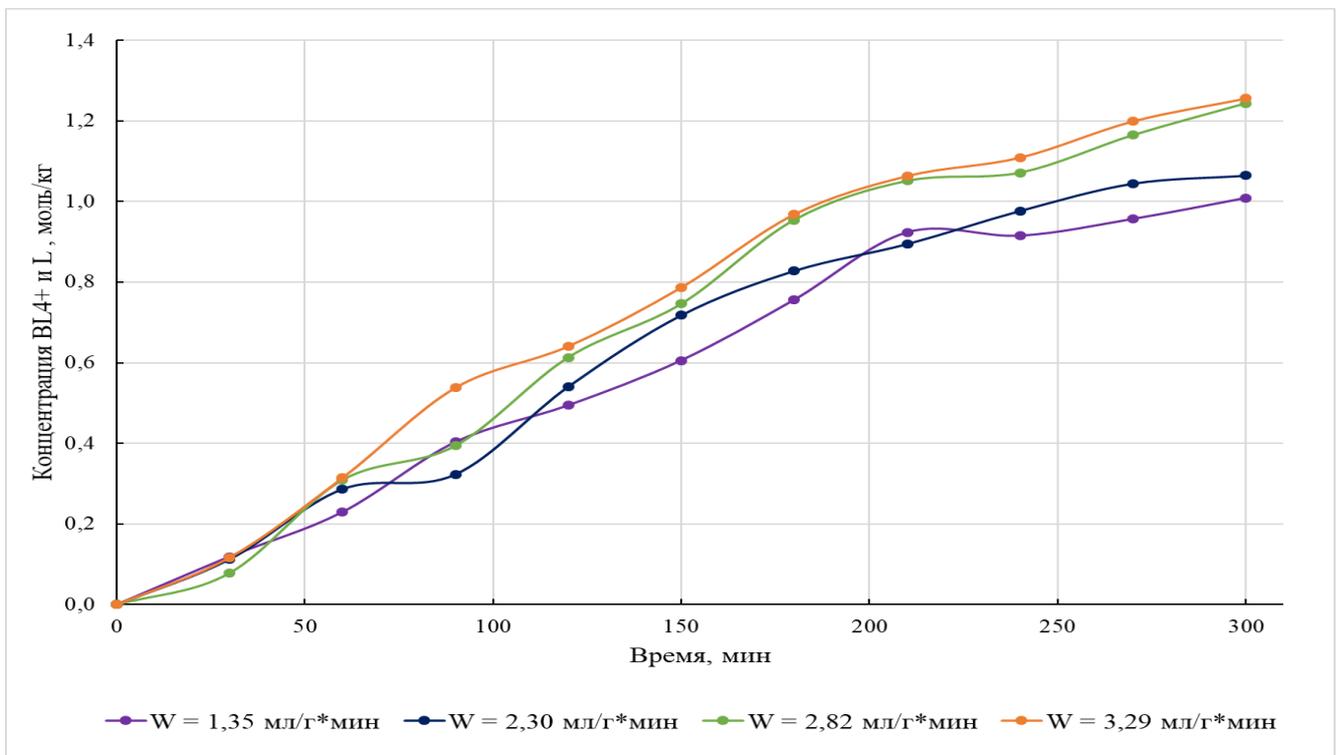


Рисунок 80 – Динамика изменения суммарных концентраций олигомеров бутиллактата со степенью олигомеризации выше четырех и лактида во времени при различных расходах азота

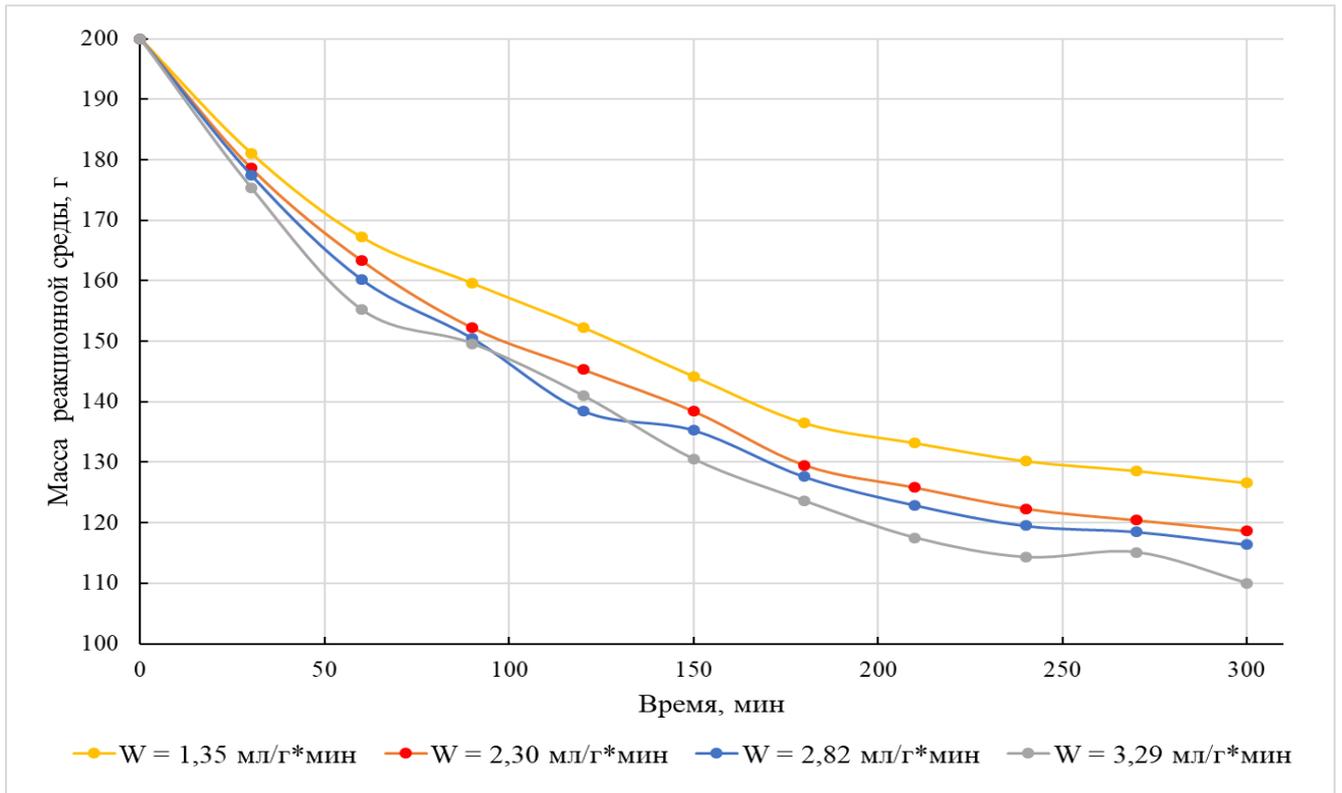


Рисунок 81 – Динамика изменения массы реакционной среды при различных расходах азота

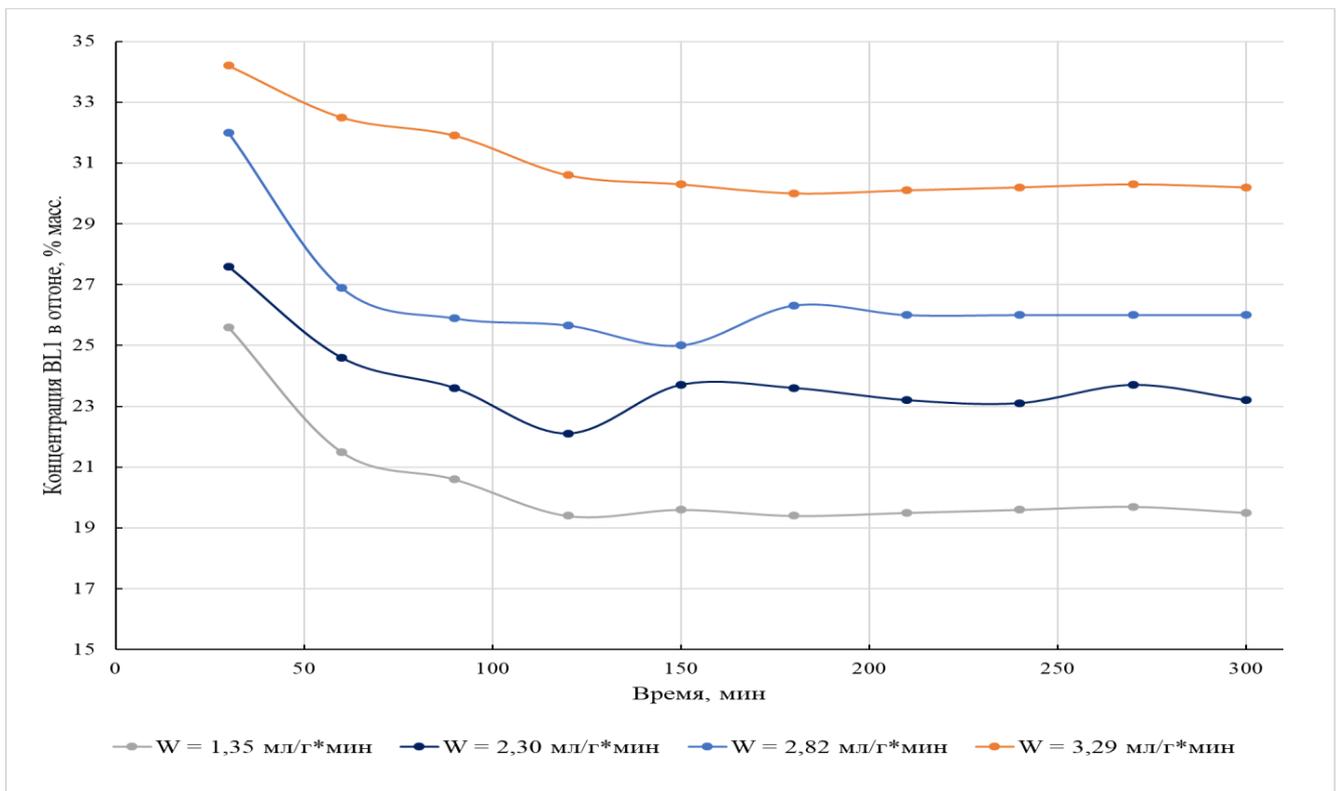


Рисунок 82 – Динамика изменения концентрации бутиллактата в отгоне при различных расходах азота

3.2.3 Достижение полной конверсии бутиллактата

При проведении данного эксперимента поддерживались следующие параметры процесса:

- Время синтеза – 8 часов;
- Концентрация катализатора – 0,0359% масс.;
- Давление – атмосферное;
- Скорость перемешивания – 395÷405 об/мин;
- Расход азота – 3,30 мл/г*мин;
- Температура реакционной массы: 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;
- Общая загрузка веществ в реактор – 200 г (концентрация катализатора рассчитывалась в массовых процентах от общей массы).

На рисунках 83-84 и таблицах 9-10 приведены концентрационные зависимости веществ во времени, в таблице 11 и на рисунке 85 показано изменение массы реакционной среды и массы веществ в отгоне.

Таблица 9. Динамика изменения концентраций веществ во времени (% масс.)

Время, мин	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420	450	480	
Концентрация, % масс.	BL1	97,2	70,7	58,1	42,4	34,0	30,1	24,6	18,9	17,3	12,7	12,2	10,2	7,63	6,38	5,27	4,23	1,02
	BL2	0,00	15,4	16,0	17,3	16,5	14,5	13,3	12,8	11,0	10,7	9,25	8,17	7,77	6,21	5,01	3,78	3,55
	BL3	0,00	6,88	10,1	14,6	15,6	14,4	14,1	13,8	13,4	12,9	11,8	9,72	9,33	8,01	5,78	5,01	3,64
	BL4	0,00	3,11	5,68	8,02	9,88	11,4	11,4	11,6	11,2	10,1	9,65	9,12	8,67	7,87	6,43	5,35	4,15
	BL5	0,00	0,87	2,65	5,43	6,95	7,32	8,32	9,41	9,35	9,33	9,01	8,55	8,12	8,01	6,75	5,47	5,04
	BL6	0,00	0,21	1,56	2,45	4,01	5,22	6,78	7,67	7,99	8,12	7,89	7,77	7,69	7,01	6,64	6,12	5,61
	BL7	0,00	0,25	0,68	1,12	2,21	3,58	4,78	5,68	5,97	6,01	6,87	6,90	7,15	6,87	6,14	5,65	5,00
	BL8	0,00	0,04	0,21	1,39	1,97	2,88	3,67	4,58	4,98	5,32	5,81	6,02	6,54	6,75	6,69	6,21	5,48
	BL9	0,00	0,02	0,15	0,59	1,35	1,94	2,41	2,88	3,33	3,99	4,75	5,22	5,55	5,69	5,54	5,35	5,04
	BL10	0,00	0,00	0,03	0,36	0,75	0,82	1,22	2,21	2,97	3,64	3,98	4,24	4,88	5,10	5,35	5,47	5,38
	BL11	0,00	0,00	0,00	0,16	0,68	0,88	1,32	1,54	2,54	2,68	2,97	3,14	3,41	3,87	4,94	5,12	5,64
	BL12	0,00	0,00	0,00	0,05	0,36	0,54	1,02	1,65	1,78	2,36	2,68	2,95	3,25	3,99	4,69	5,33	5,72
	BL13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,35	0,64	0,78	1,39	1,73	2,02	2,31	2,41	2,68	3,41	3,87	4,30
	BL14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,25	0,39	0,87	1,06	1,25	1,36	1,66	2,02	2,57	3,22	3,68	4,11
	BL15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,25	0,47	0,68	0,74	0,95	1,05	1,54	1,94	2,57	3,25	4,37	4,83
	BL16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,33	0,58	0,66	0,51	0,87	1,65	1,89	2,25	2,96	3,94	4,79
	BL17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,08	0,13	0,21	0,32	0,62	0,98	1,46	1,77	2,02	2,69	3,69
	BL18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,09	0,21	0,35	0,36	0,45	0,68	1,02	1,35	1,77	2,45	3,28
	BL19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,09	0,22	0,33	0,45	0,65	0,81	1,02	1,48	2,14	3,25
	BL20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,09	0,14	0,21	0,45	0,78	1,22	1,65	2,22	3,35
Bu	0,00	1,30	0,99	0,73	0,61	0,45	0,25	0,23	0,21	0,19	0,25	0,19	0,16	0,10	0,08	0,06	0,02	
L	0,00	0,18	0,48	0,55	0,87	1,22	1,54	1,68	1,78	1,87	2,00	2,15	2,32	2,58	3,14	3,15	3,28	

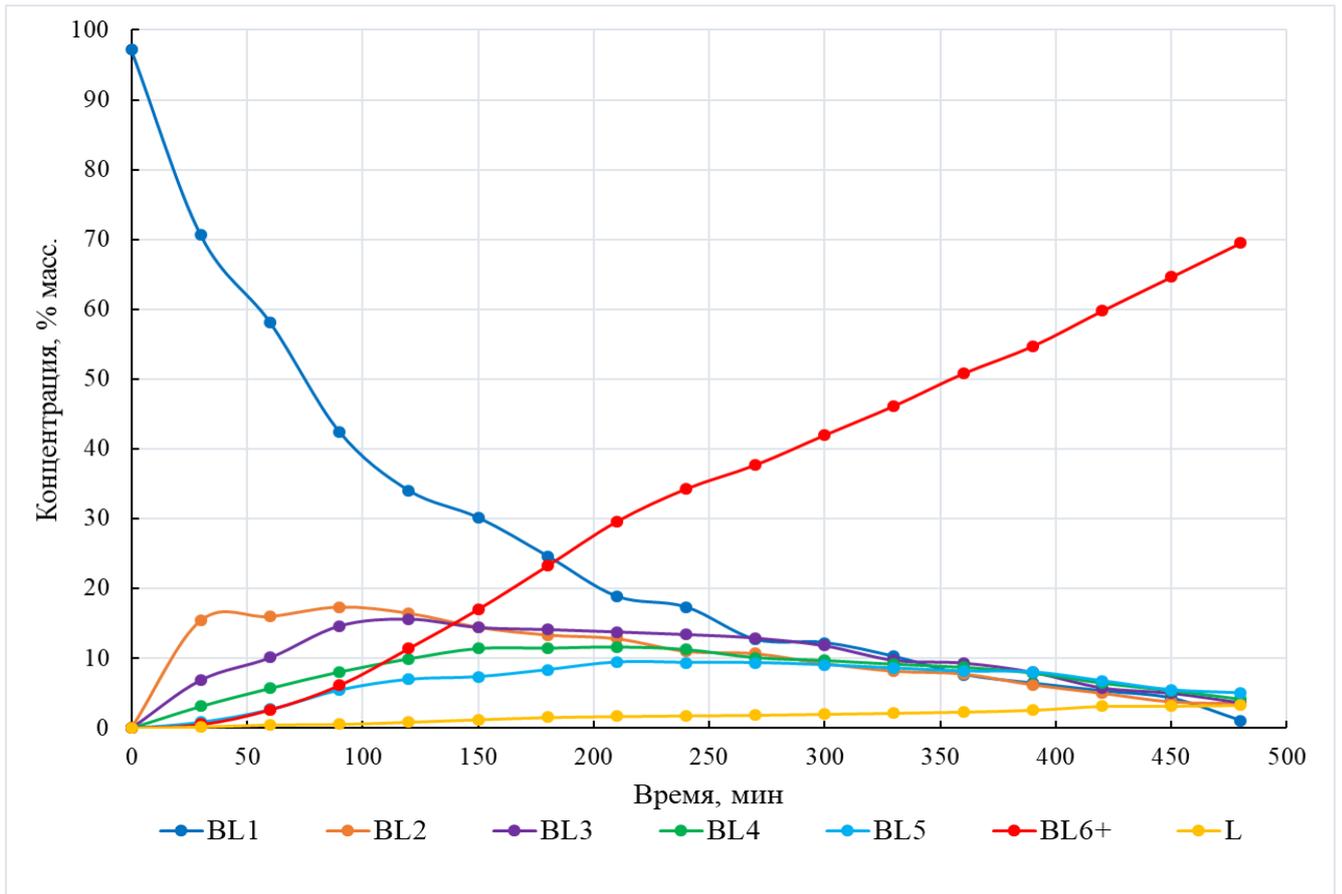


Рисунок 83 – Динамика изменения концентраций веществ во времени (% масс.)

Таблица 10. Динамика изменения концентраций веществ во времени (моль/кг)

Время, мин	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420	450	480
BL1	6,658	4,839	3,982	2,907	2,330	2,064	1,687	1,291	1,186	0,868	0,836	0,700	0,523	0,437	0,361	0,290	0,070
BL2	0,000	0,707	0,733	0,795	0,755	0,663	0,612	0,588	0,505	0,489	0,424	0,375	0,356	0,285	0,230	0,173	0,163
BL3	0,000	0,237	0,348	0,505	0,539	0,497	0,487	0,475	0,462	0,445	0,407	0,335	0,322	0,276	0,199	0,173	0,126
BL4	0,000	0,086	0,157	0,222	0,273	0,314	0,315	0,320	0,310	0,278	0,267	0,252	0,240	0,217	0,178	0,148	0,115
BL5	0,000	0,020	0,061	0,125	0,160	0,169	0,192	0,217	0,215	0,215	0,208	0,197	0,187	0,185	0,156	0,126	0,116
BL6	0,000	0,004	0,031	0,048	0,079	0,103	0,134	0,152	0,158	0,160	0,156	0,154	0,152	0,139	0,131	0,121	0,111
BL7	0,000	0,004	0,012	0,019	0,038	0,062	0,083	0,098	0,103	0,104	0,119	0,119	0,124	0,119	0,106	0,098	0,087
BL8	0,000	0,001	0,003	0,021	0,030	0,044	0,056	0,070	0,077	0,082	0,089	0,093	0,101	0,104	0,103	0,096	0,084
BL9	0,000	0,000	0,002	0,008	0,019	0,027	0,033	0,040	0,046	0,055	0,066	0,072	0,077	0,079	0,077	0,074	0,070
BL10	0,000	0,000	0,000	0,005	0,009	0,010	0,015	0,028	0,037	0,046	0,050	0,053	0,061	0,064	0,067	0,069	0,068
BL11	0,000	0,000	0,000	0,002	0,008	0,010	0,015	0,018	0,029	0,031	0,034	0,036	0,039	0,045	0,057	0,059	0,065
BL12	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,006	0,011	0,018	0,019	0,025	0,029	0,031	0,035	0,043	0,050	0,057	0,061
BL13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,006	0,008	0,014	0,017	0,020	0,023	0,024	0,027	0,034	0,038	0,043
BL14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004	0,008	0,010	0,012	0,013	0,015	0,019	0,024	0,030	0,034	0,038
BL15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004	0,006	0,006	0,008	0,009	0,013	0,017	0,022	0,028	0,038	0,042
BL16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003	0,005	0,005	0,004	0,007	0,013	0,015	0,018	0,024	0,032	0,039
BL17	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,005	0,008	0,011	0,014	0,016	0,021	0,028
BL18	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,003	0,003	0,005	0,007	0,010	0,013	0,018	0,024
BL19	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002	0,003	0,005	0,006	0,007	0,010	0,015	0,023
BL20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,003	0,005	0,008	0,011	0,015	0,022
Bu	0,000	0,176	0,134	0,099	0,082	0,061	0,034	0,031	0,028	0,026	0,034	0,026	0,022	0,014	0,011	0,008	0,003
L	0,000	0,013	0,033	0,038	0,060	0,085	0,107	0,117	0,124	0,130	0,139	0,149	0,161	0,179	0,218	0,219	0,228

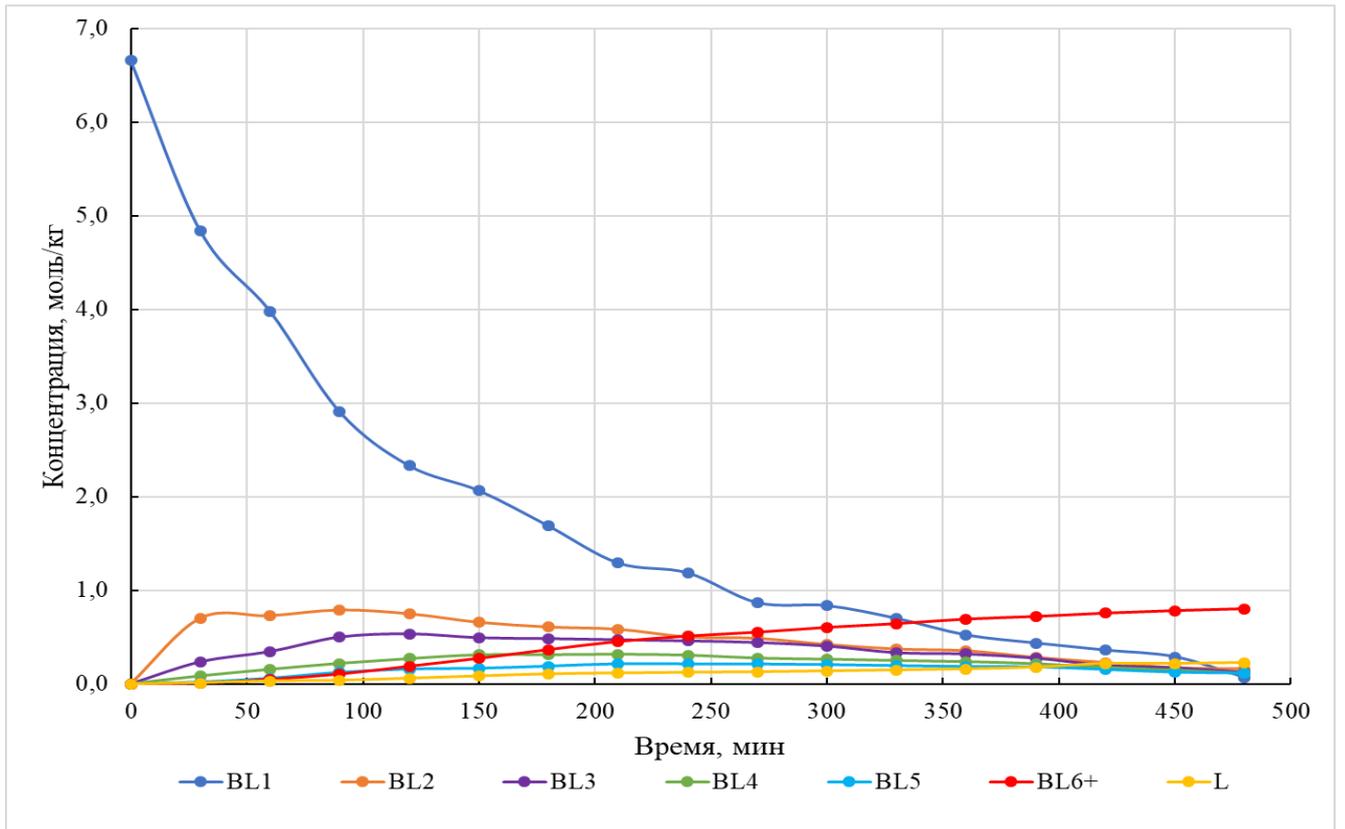


Рисунок 84 – Динамика изменения концентраций веществ во времени (моль/кг)

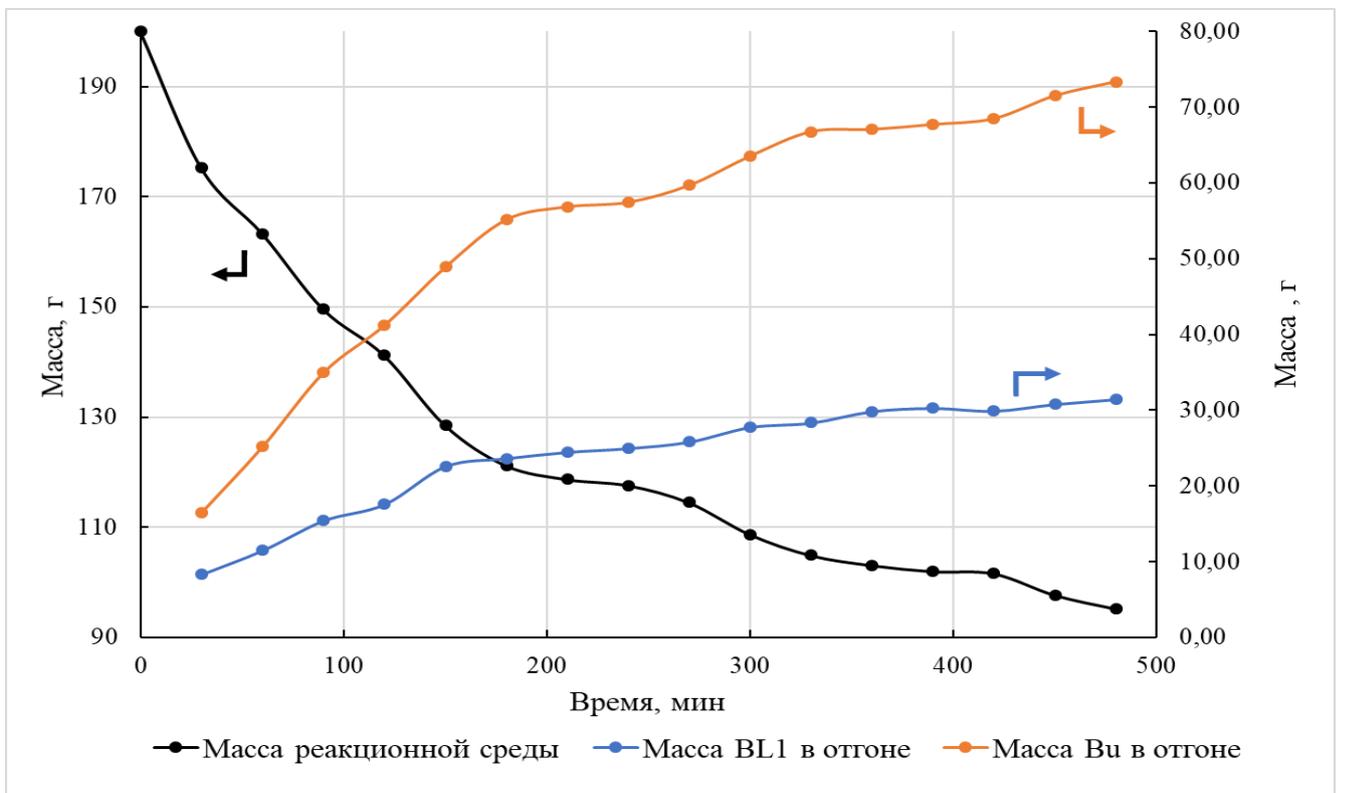


Рисунок 85 – Динамика изменения массы реакционной среды и массы веществ в отгоне во времени

Таблица 11. Динамика изменения массы реакционной среды и массы веществ в отгоне во времени

Время, мин	0	30	60	90	120	150	180	210	240
Реакционная масса, г	200,0	175,2	163,3	149,6	141,2	128,5	121,2	118,7	117,6
Концентрация в отгоне, % масс.	ВL1	33,5	31,3	30,6	29,9	31,6	30,0	30,1	30,3
	Вu	66,5	68,7	69,4	70,1	68,4	70,0	69,9	69,7
Время, мин	270	300	330	360	390	420	450	480	
Реакционная масса, г	114,5	108,7	104,9	103,1	102,0	101,6	97,7	95,2	
Концентрация в отгоне, % масс.	30,2	30,4	29,8	30,8	30,9	30,4	30,1	30,0	
	69,8	69,6	70,2	69,2	69,1	69,6	69,9	70,0	

4 ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Решение обратно-кинетической задачи, то есть процедура нахождения основных кинетических параметров на основе экспериментальных данных, является важной задачей и позволяет моделировать химико-технологические процессы. Анализ кинетических кривых дает возможность понять является ли процесс кинетически простым или сложным, позволяет оценить константы скорости и понять механизмы реакций.

В настоящее время выделяют три основных метода анализа кинетических кривых [83]. Первый подход основан на анализе дифференциального уравнения скорости, выражающее скорость реакции как функцию концентрации:

$$\text{Скорость} = f(\text{концентрация}) \quad (57)$$

Второй метод оперирует интегральным уравнением скорости, представляющее концентрацию как функцию времени:

$$\text{Концентрация} = f(\text{время}) \quad (58)$$

Третий менее известный, но в ряде случаев очень удобный подход – метод трансформации. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки, однако наиболее удобным для предварительного анализа сложных реакций является метод трансформации. Несмотря на то, что этот метод не дает численные значения констант, этот подход позволяет определить некоторые основные закономерности – ключ к виду уравнения скорости [84].

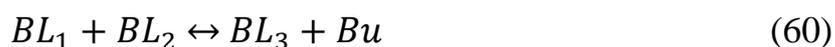
4.1 Первичная обработка экспериментальных данных

Целью первичной обработки экспериментальных данных является определение вида кинетического уравнения для рассматриваемого процесса. Анализ полученных экспериментальных данных будет проводиться для закрытой и открытой систем отдельно.

4.1.1 Закрытая система

Первый и очень важный этап обработки экспериментальных данных – это анализ балансов. Закон сохранения массы гласит, что масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции. Анализ материальных балансов каждого эксперимента показал незначительный разбаланс между загрузкой и выгрузкой (не более 3% масс.), что является приемлемым уровнем для лабораторной практики.

Другим важным моментом является анализ мольных балансов, что позволит нам определиться с кинетической схемой процесса. Процесс поликонденсации бутиллактата относится к кинетически сложным и включает как последовательные, так и параллельные реакции:



...

где BL_1 – бутиллактат;

BL_2 – димер бутиллактата (бутилдилактилат);

BL_3 – тример бутиллактата (бутилтрилактилат);

BL_4 – тетрамер бутиллактата (бутилтетралактилат);

Bu – бутанол.

Помимо этого, возможны и побочные реакции, например, образование лактида:



...

где L – лактид.

Анализ хроматограмм ВЭЖХ показал, что в закрытых условиях лактид не образуется, а олигомеров с длиной цепи более трех незначительное количество. Тогда, предполагаемую упрощенную кинетическую схему процесса для закрытой системы можно представить следующим образом:



Учитывая вышеприведенную кинетическую схему процесса, можно составить баланс по бутанолу:

$$\xi_{Bu} = C_{Bu, t=0} + C_{Bu, t=\tau} - C_{BL_2, t=\tau} - 2C_{BL_3, t=\tau} = 0 \quad (67)$$

и по повторяющемуся звену (условно считаем баланс по бутиллактату):

$$\xi_{BL_1} = C_{BL_1, t=0} - C_{BL_1, t=\tau} - 2C_{BL_2, t=\tau} - 3C_{BL_3, t=\tau} = 0 \quad (68)$$

где C_{Bu} – концентрация бутанола, моль/кг,

C_{BL_1} – концентрация бутиллактата, моль/кг,

C_{BL_2} – концентрация димера бутиллактата, моль/кг,

C_{BL_3} – концентрация тримера бутиллактата, моль/кг.

В каждом эксперименте наблюдались незначительные мольные разбалансы (не более 5% мол.), что может быть связано со стандартной погрешностью аналитических приборов, а также с не учетом образования других олигомеров.

Для большей наглядности уйдем от понятия времени и представим мольный баланс через количества образовавшихся олигомеров и прореагировавшего исходного бутиллактата, то есть оценим селективность:

$$\frac{\frac{dC_{BL_2}}{dt}}{\frac{dC_{BL_1}}{dt}} = \frac{dC_{BL_2}}{dC_{BL_1}} \approx \frac{\Delta C_{BL_2}}{\Delta C_{BL_1}} = \frac{C_{BL_2, t=\tau} - C_{BL_2, t=0}}{C_{BL_1, t=\tau} - C_{BL_1, t=0}} = \frac{v_{BL_2} \Phi_{BL_2}}{v_{BL_1}} \quad (69)$$

$$\frac{\frac{dC_{BL_3}}{dt}}{\frac{dC_{BL_1}}{dt}} = \frac{dC_{BL_3}}{dC_{BL_1}} \approx \frac{\Delta C_{BL_3}}{\Delta C_{BL_1}} = \frac{C_{BL_3, t=\tau} - C_{BL_3, t=0}}{C_{BL_1, t=\tau} - C_{BL_1, t=0}} = \frac{v_{BL_3} \Phi_{BL_3}}{v_{BL_1}} \quad (70)$$

где $v_{BL_1} = 1$, $v_{BL_2} = 2$, $v_{BL_3} = 3$ – стехиометрические коэффициенты

и рассмотрим зависимости вида: $\Delta C_{BL_2} = f(\Delta C_{BL_1})$ и $\Delta C_{BL_3} = f(\Delta C_{BL_1})$ для экспериментов из каждой серии, например, № 2, 6, 10 и 14 (рисунки 86-89).

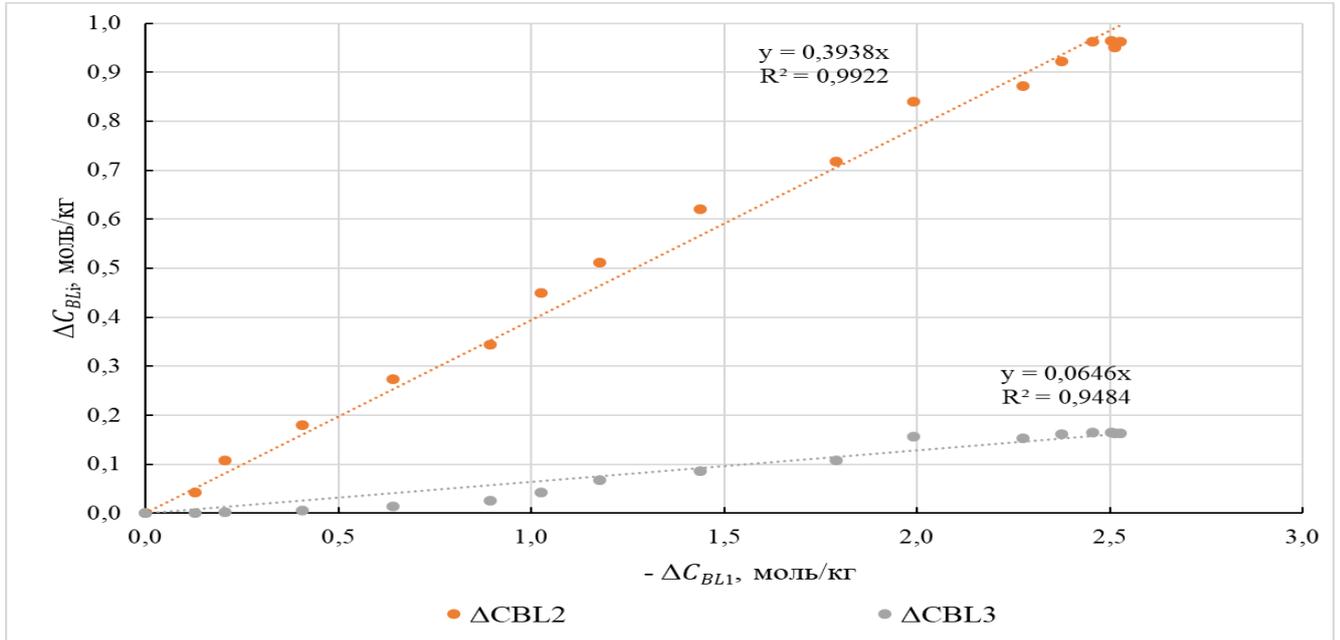


Рисунок 86 – График зависимости изменения разности концентрации димера (ΔC_{BL_2}) и тримера (ΔC_{BL_3}) бутиллактата от изменения разности концентрации бутиллактата (ΔC_{BL_1}) для эксперимента №2

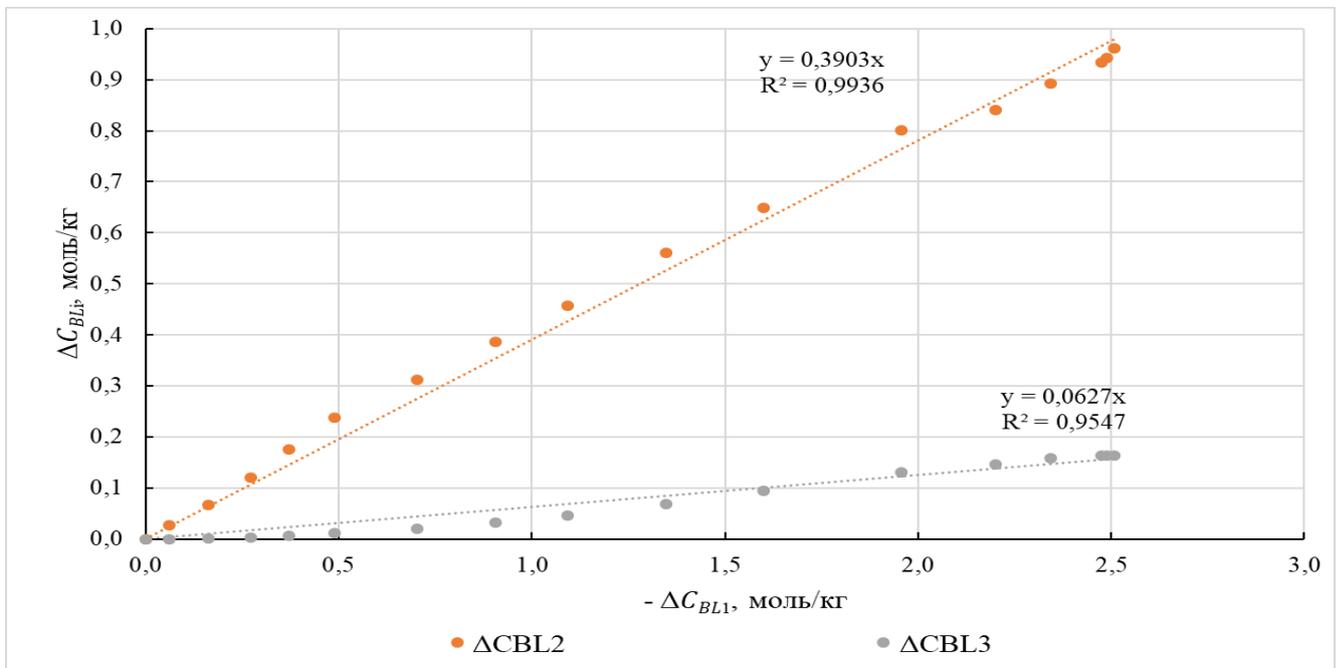


Рисунок 87 – График зависимости изменения разности концентрации димера (ΔC_{BL_2}) и тримера (ΔC_{BL_3}) бутиллактата от изменения разности концентрации бутиллактата (ΔC_{BL_1}) для эксперимента №6

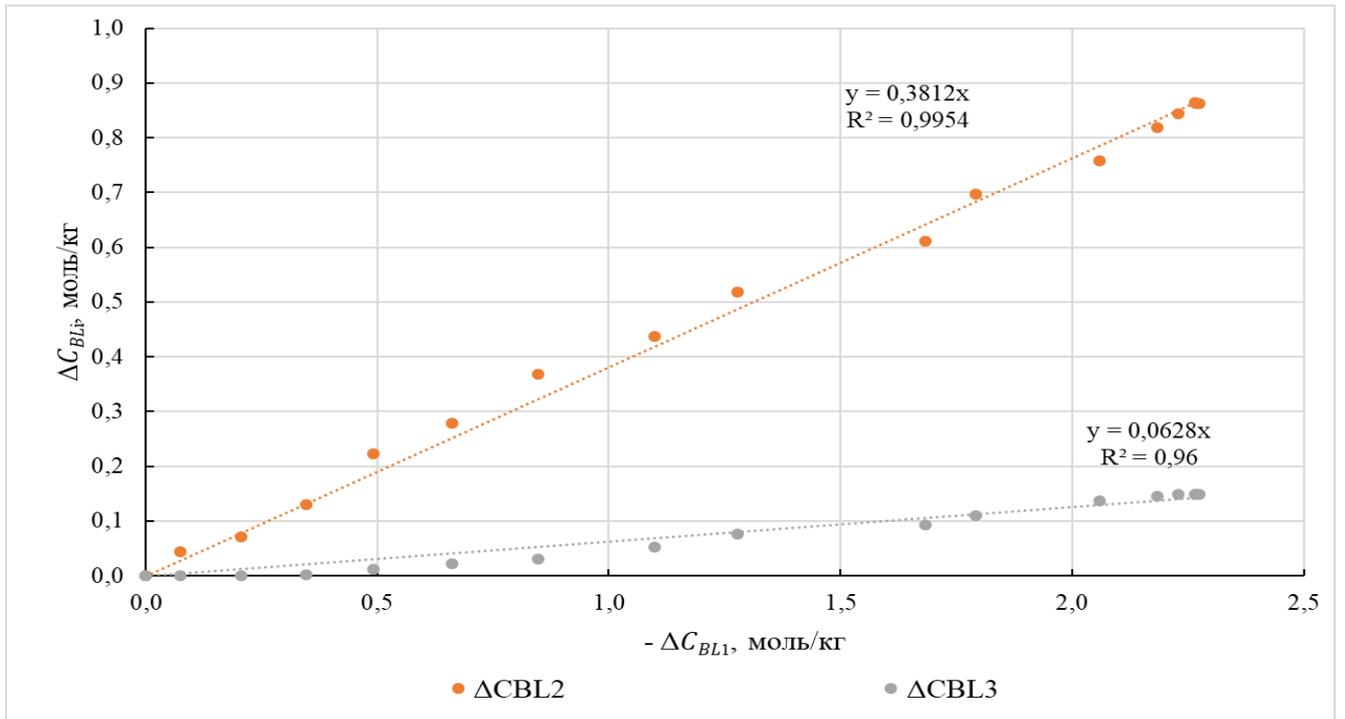


Рисунок 88 – График зависимости изменения разности концентрации димера (ΔC_{BL_2}) и тримера (ΔC_{BL_3}) бутиллактата от изменения разности концентрации бутиллактата (ΔC_{BL_1}) для эксперимента №10

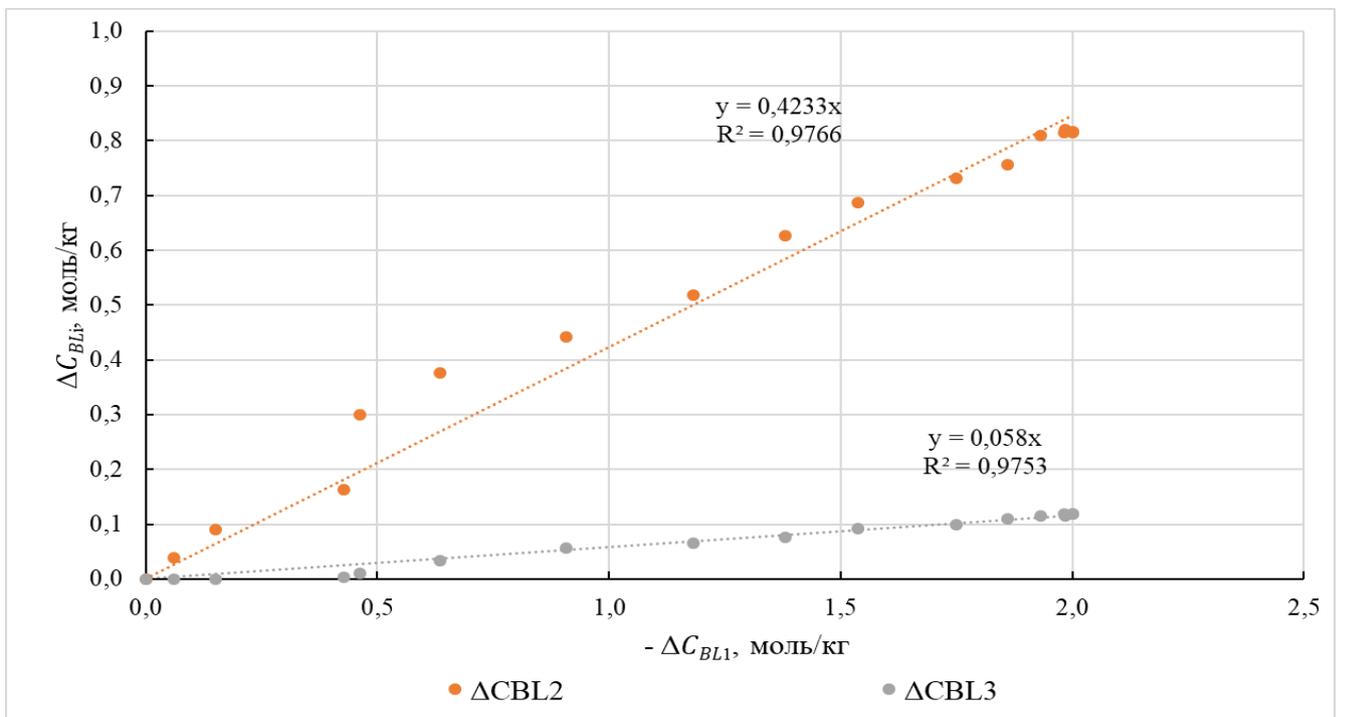


Рисунок 89 – График зависимости изменения разности концентрации димера (ΔC_{BL_2}) и тримера (ΔC_{BL_3}) бутиллактата от изменения разности концентрации бутиллактата (ΔC_{BL_1}) для эксперимента №14

Тангенсы углов наклона прямых на данных графиках показывают селективность образования димера и тримера бутиллактата. Проанализируем их сумму с учетом соответствующих коэффициентов:

$$0,3938 * 2 + 0,0646 * 3 = 0,981 \quad (71)$$

$$0,3903 * 2 + 0,0627 * 3 = 0,969 \quad (72)$$

$$0,3812 * 2 + 0,0628 * 3 = 0,951 \quad (73)$$

$$0,4233 * 2 + 0,0580 * 3 = 1,021 \quad (74)$$

Линейный характер зависимостей говорит нам об отсутствии побочных реакций (присутствуют только последовательно-параллельные реакции), а суммы коэффициентов близки к единице, что говорит о минимальном расхождении в мольном балансе.

4.1.1.1 Анализ серии по варьированию концентрации катализатора

Для качественного определения порядка по катализатору воспользуемся методом трансформации. Суть метода заключается в следующем. Сначала выбираются так называемые стандартные кривые, а затем определяются соотношения ординат или абсцисс остальных кривых в данной серии опытов, которые должны совместиться со стандартной кривой. Это соотношение называется коэффициентом трансформации – η (рисунок 90). Далее кинетические кривые совмещают со стандартной кривой путем подходящего изменения масштаба этих кривых по соответствующей оси – оси абсцисс. Такое изменение обычно называют отображением по данной оси, а соотношения – коэффициентами отображения. Таким образом, коэффициент отображения показывает, на сколько нужно умножить координату преобразуемой кривой, чтобы эта кривая совместилась со стандартной кривой [84].

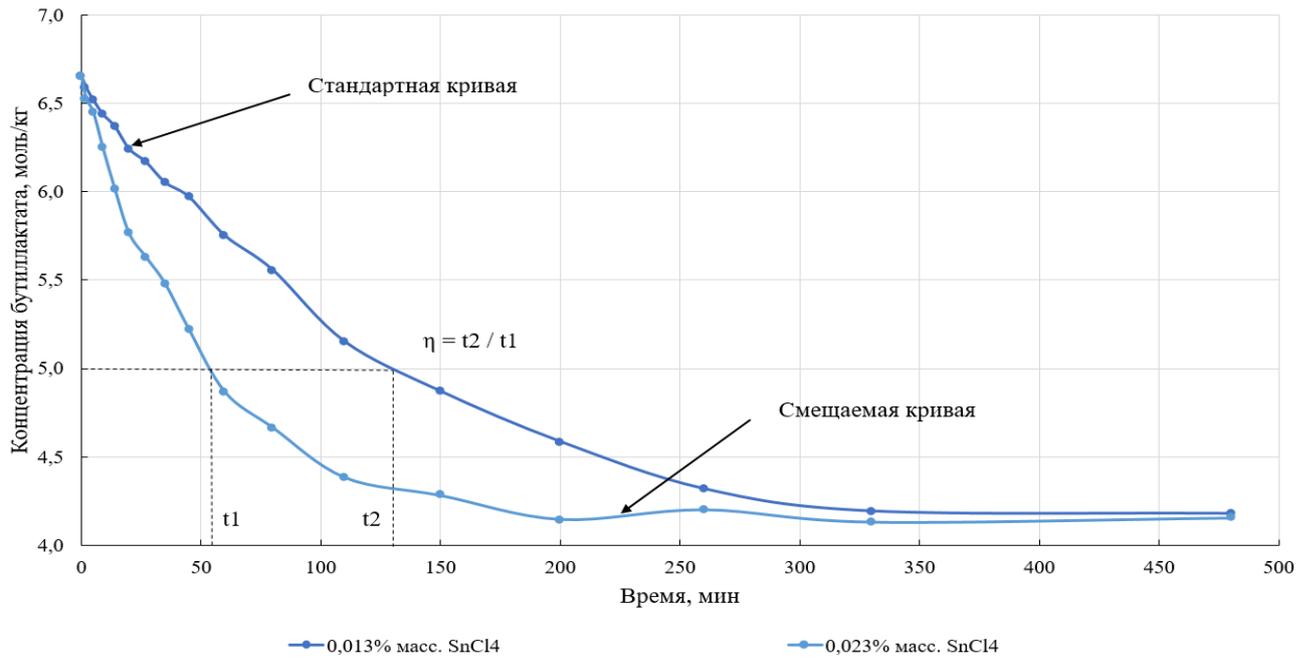


Рисунок 90 – Суть метода трансформации на примере изменения концентрации бутиллактата экспериментов №1–2

На рисунках 91-94 представлены результаты совмещения кинетических кривых со стандартной кривой путем подбора соответствующих коэффициентов для каждого анализируемого вещества.

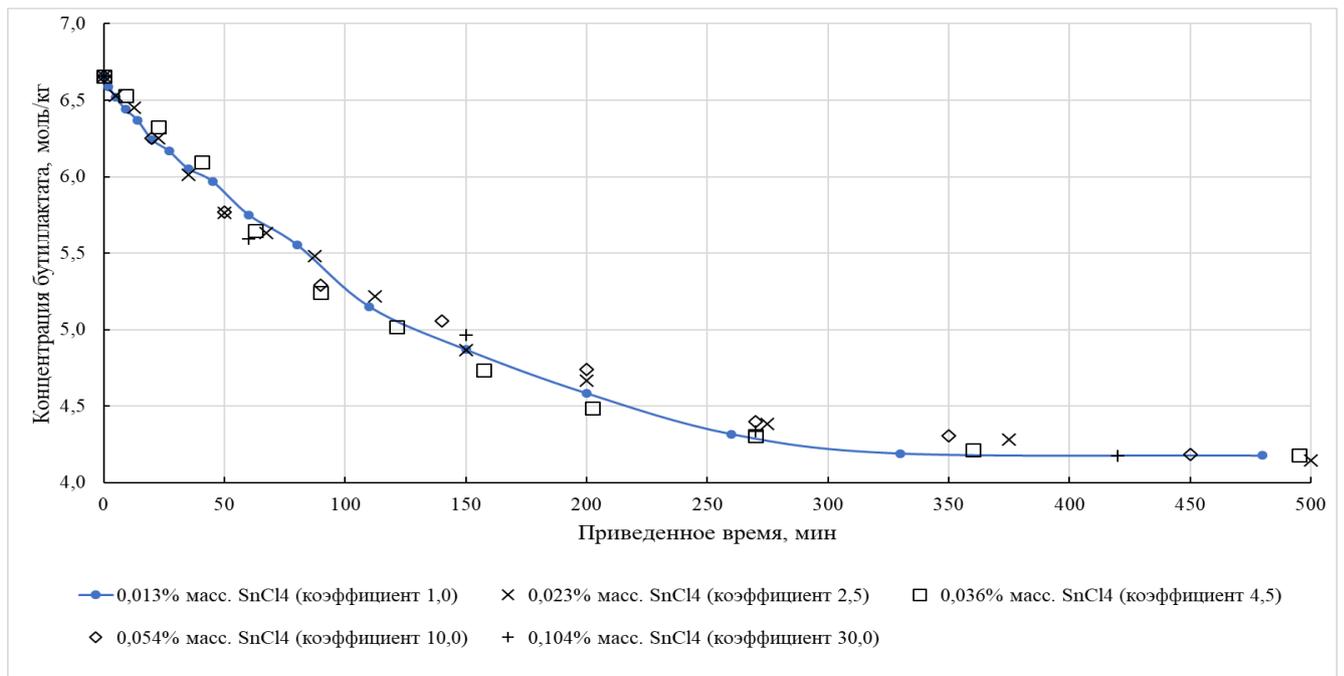


Рисунок 91 – Совмещение кинетических кривых изменения концентрации бутиллактата

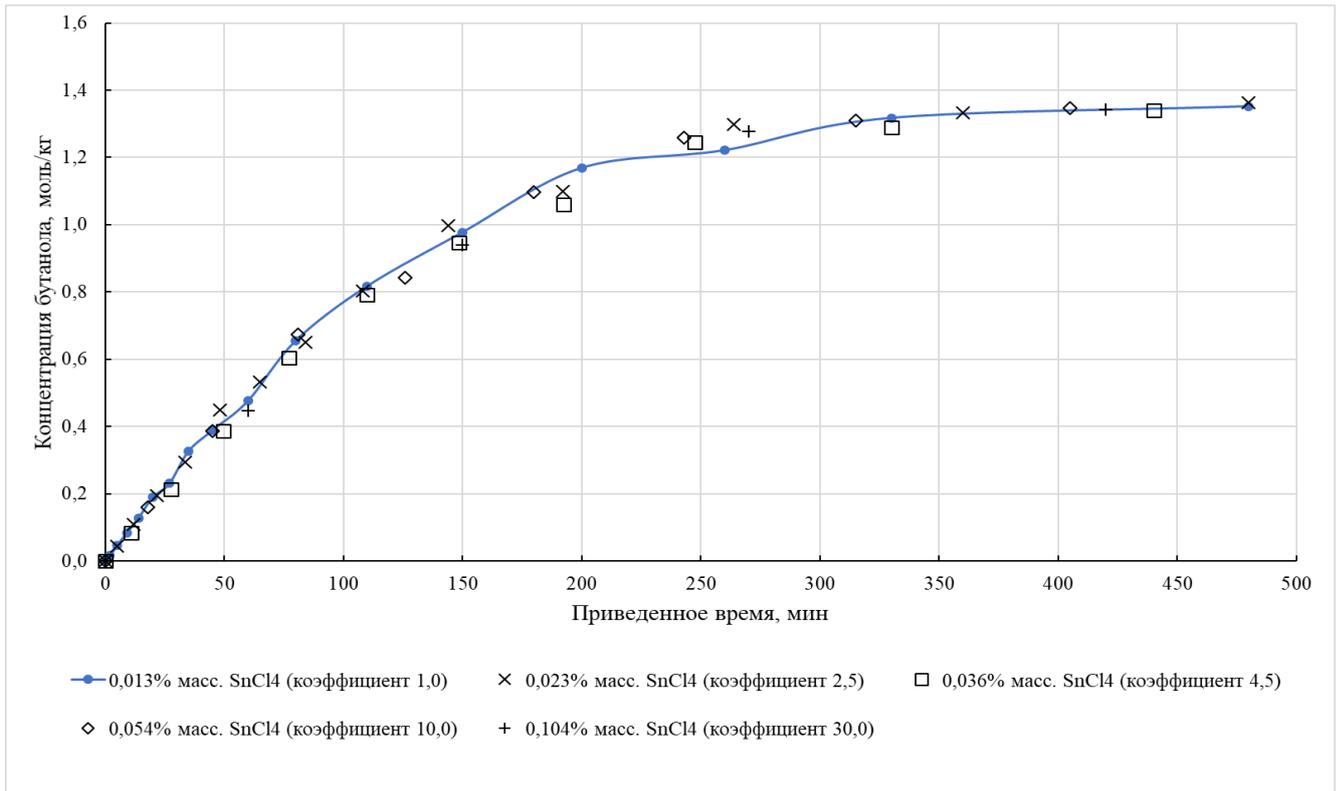


Рисунок 92 – Совмещение кинетических кривых изменения концентрации бутанола

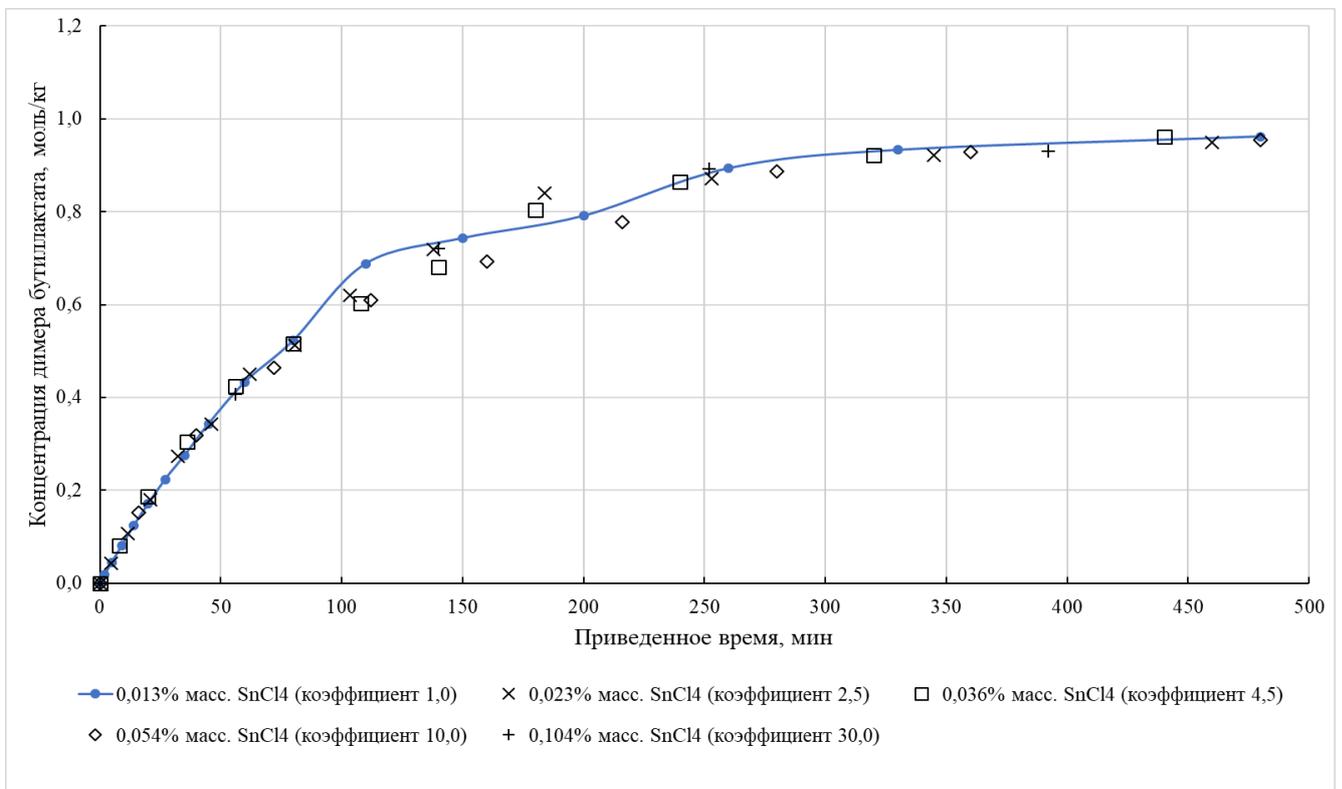


Рисунок 93 – Совмещение кинетических кривых изменения концентрации димера бутиллактата

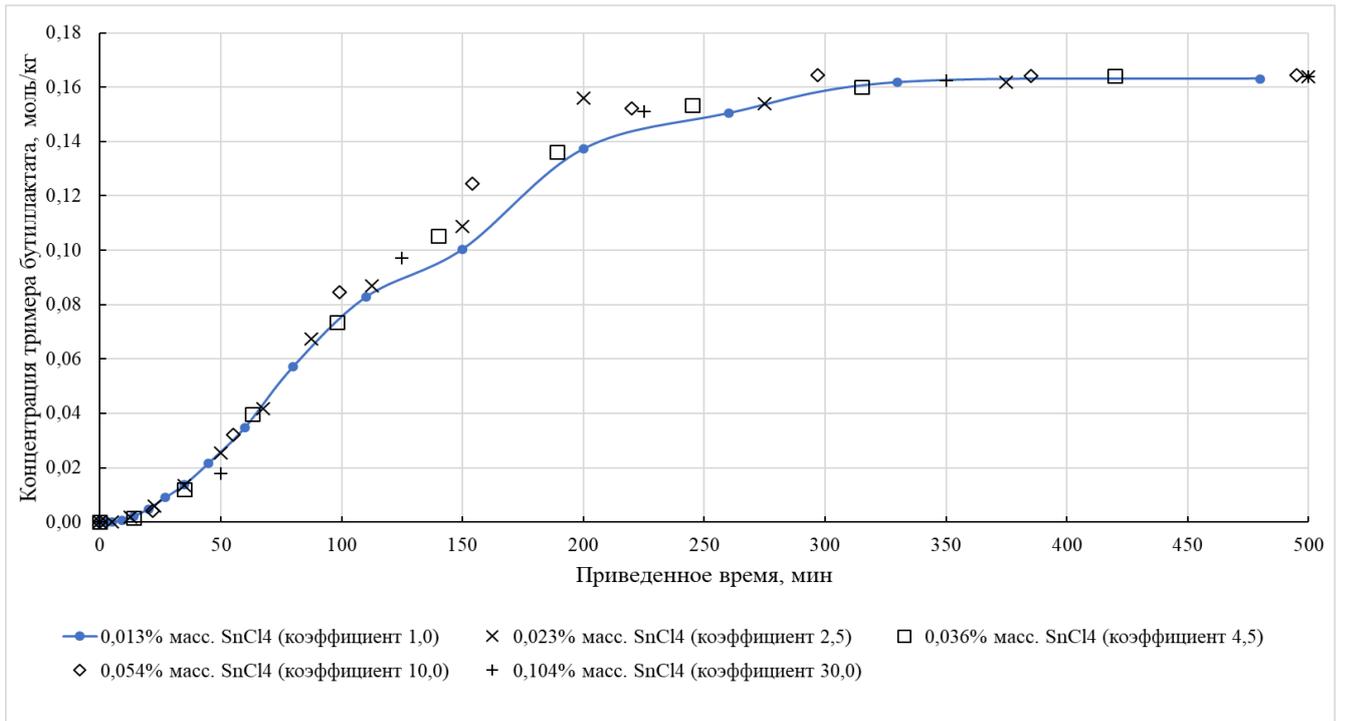


Рисунок 94 – Совмещение кинетических кривых изменения концентрации тримера бутиллактата

Установим соотношение между коэффициентами трансформации и начальными концентрациями катализатора (рисунок 95).

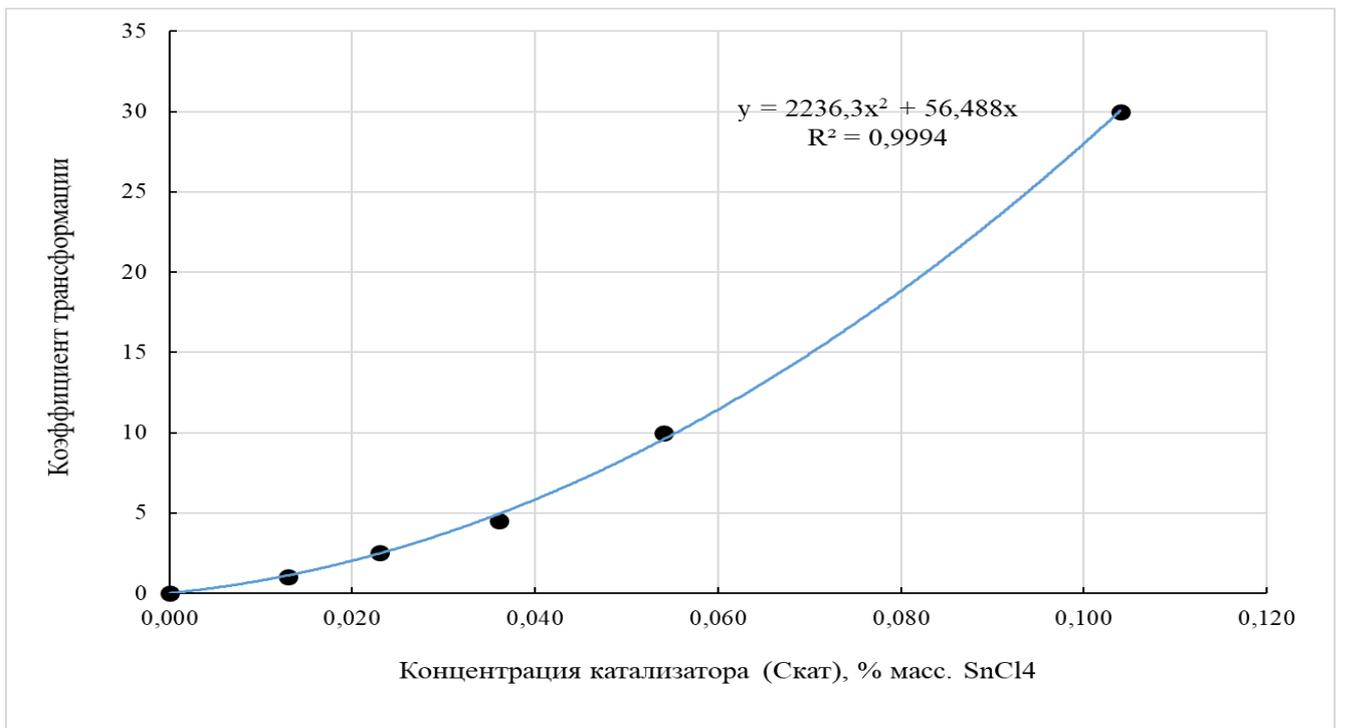


Рисунок 95 – Зависимость коэффициента трансформации от концентрации катализатора

Анализ данных зависимостей говорит нам о нелинейной природе изменения коэффициентов отображения от концентрации катализатора, что в свою очередь говорит нам о сложном порядке по катализатору. Для определения формального численного значения переберем значения порядков от 1,1 до 1,9. На рисунке 96 представлены полученные результаты для порядка, наилучшим образом описывающий данный процесс ($n = 1,7$).

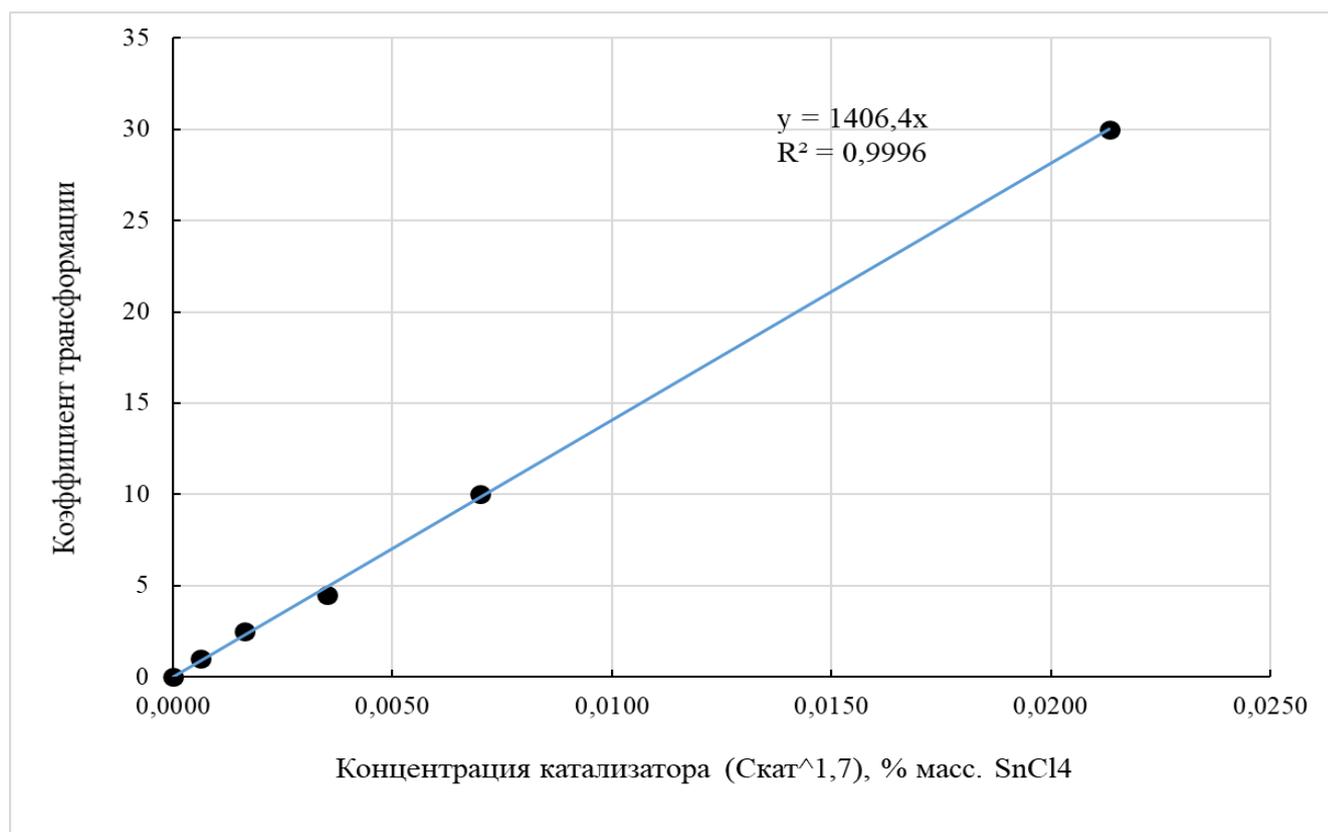


Рисунок 96 – Зависимость коэффициента отображения от концентрации катализатора, возведенной в степень 1,7

Формальный суммарный порядок по катализатору равен 1,7. Но так как зависимость коэффициентов трансформации от концентрации катализатора описывается полиномиальной зависимостью 2-го порядка (рисунок 95), следовательно, можно предположить, что в процессе помимо мономерной формы катализатора, участвует димерная форма, находящиеся 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.

Если принять равновесную концентрацию димерной формы за X (моль/кг), то равновесная концентрация мономерной формы – $C_0 - 2 \cdot X$ (C_0 – начальная концентрация катализатора, моль/кг). Тогда константа равновесия равна:

$$K_{p,kt} = \frac{X}{(C_0 - 2 \cdot X)^2} \quad (77)$$

Преобразуя данное выражение, получим квадратное уравнение вида:

$$X^2 - \left(C_0 + \frac{K_{p,kt}^{-1}}{4} \right) \cdot X + \frac{C_0^2}{4} = 0 \quad (78)$$

Корни данного уравнения:

$$X_{1,2} = \frac{\left(C_0 + \frac{K_{p,kt}^{-1}}{4} \right)}{2} \pm \frac{\sqrt{\left(C_0 + \frac{K_{p,kt}^{-1}}{4} \right)^2 - C_0^2}}{2} \quad (79)$$

Была найдена константа равновесия $K_{p,kt} = 50$, для которой характерна линейная зависимость коэффициентов трансформации от концентрации димерной формы катализатора, что на самом деле не только подтверждает вклад димерной формы катализатора в процесс олигомеризации бутиллактата, а говорит о катализе процесса преимущественно димерной формой (рисунок 97). При такой константе равновесия катализаторных форм наблюдается распределение концентраций мономерной и димерной форм катализатора, представленное на рисунке 98.

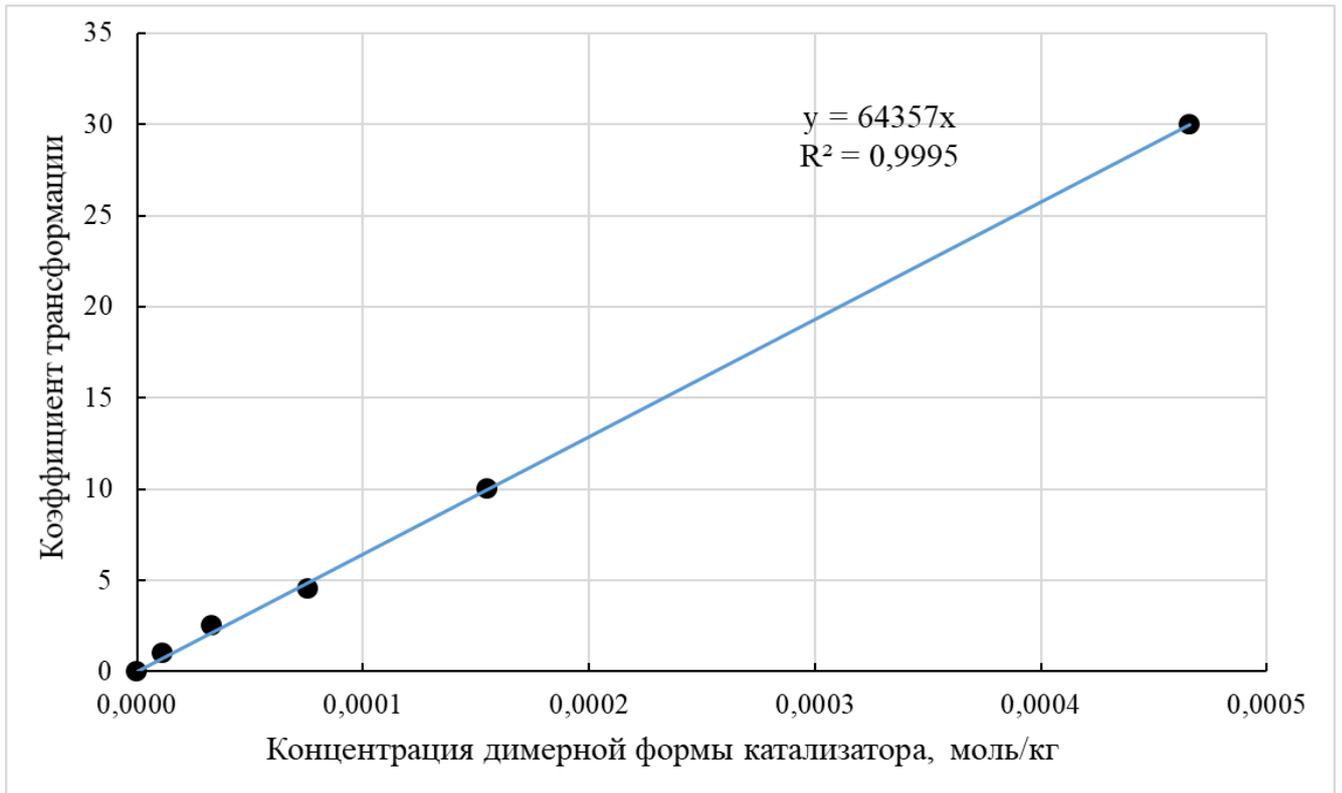


Рисунок 97 – Зависимость коэффициента трансформации от концентрации димерной формы катализатора ($K_{p,kt} = 50$)

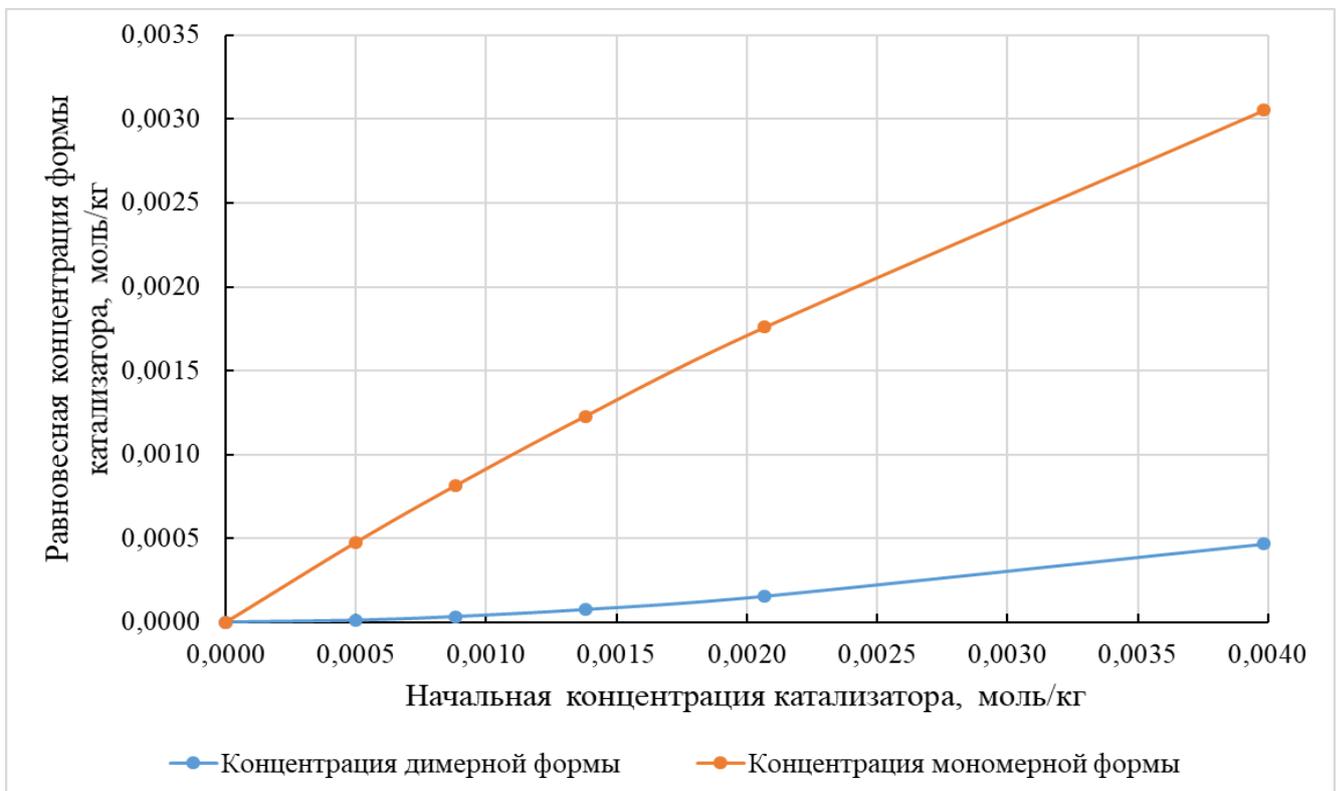


Рисунок 98 – Зависимость равновесных концентраций мономерной и димерной форм катализатора от начальной концентрации катализатора

Существование димерных форм солей переходных металлов, которые участвуют в конкурирующем катализе с мономерными структурами описано в литературе [85-86]. Интересным продолжением данной работы должно стать исследование катализа процесса димерной формой тетрахлорида олова.

На основе полученных результатов, а также принимая во внимание научную публикацию об изучении реакции взаимодействия тетрахлорида олова с диэтилглютаратом [87], можно предположить структуру каталитического комплекса, представленной на рисунке 99.

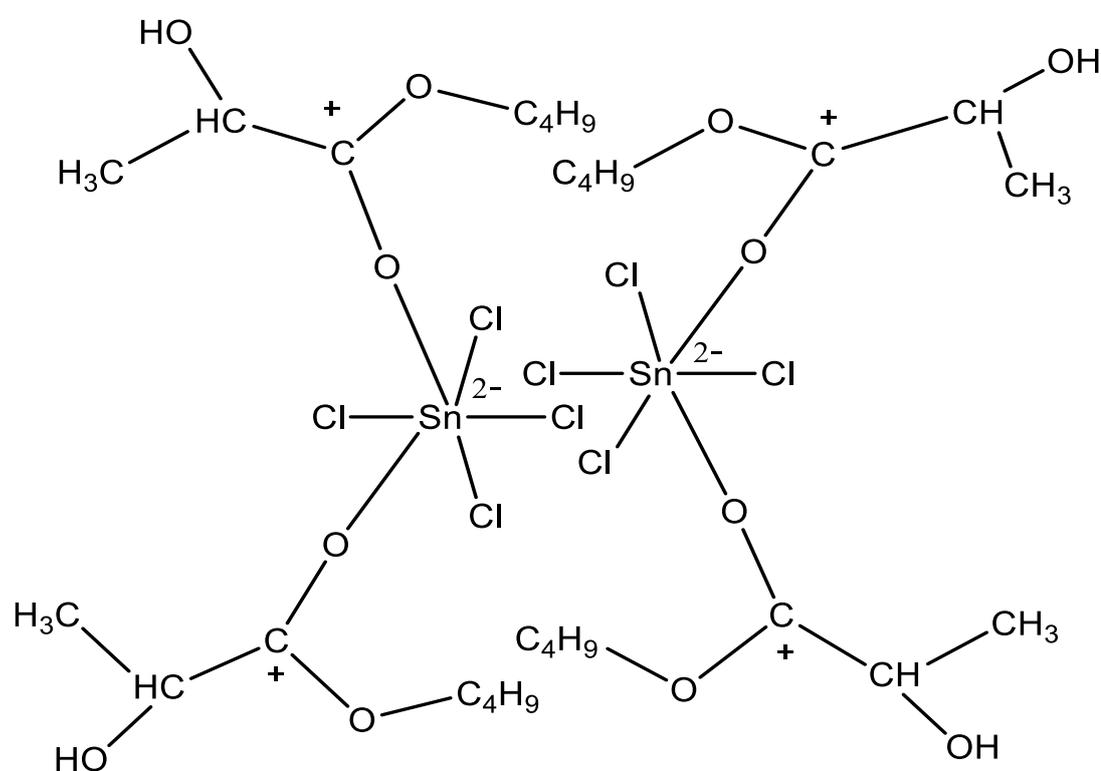


Рисунок 99 – Предполагаемый каталитический комплекс

4.1.1.2 Анализ серии по варьированию температуры

Для определения зависимости скорости реакции от температуры воспользуемся методом трансформации. На рисунках 100-103 представлены результаты совмещения кинетических кривых со стандартной кривой путем подбора соответствующих коэффициентов для каждого анализируемого вещества.

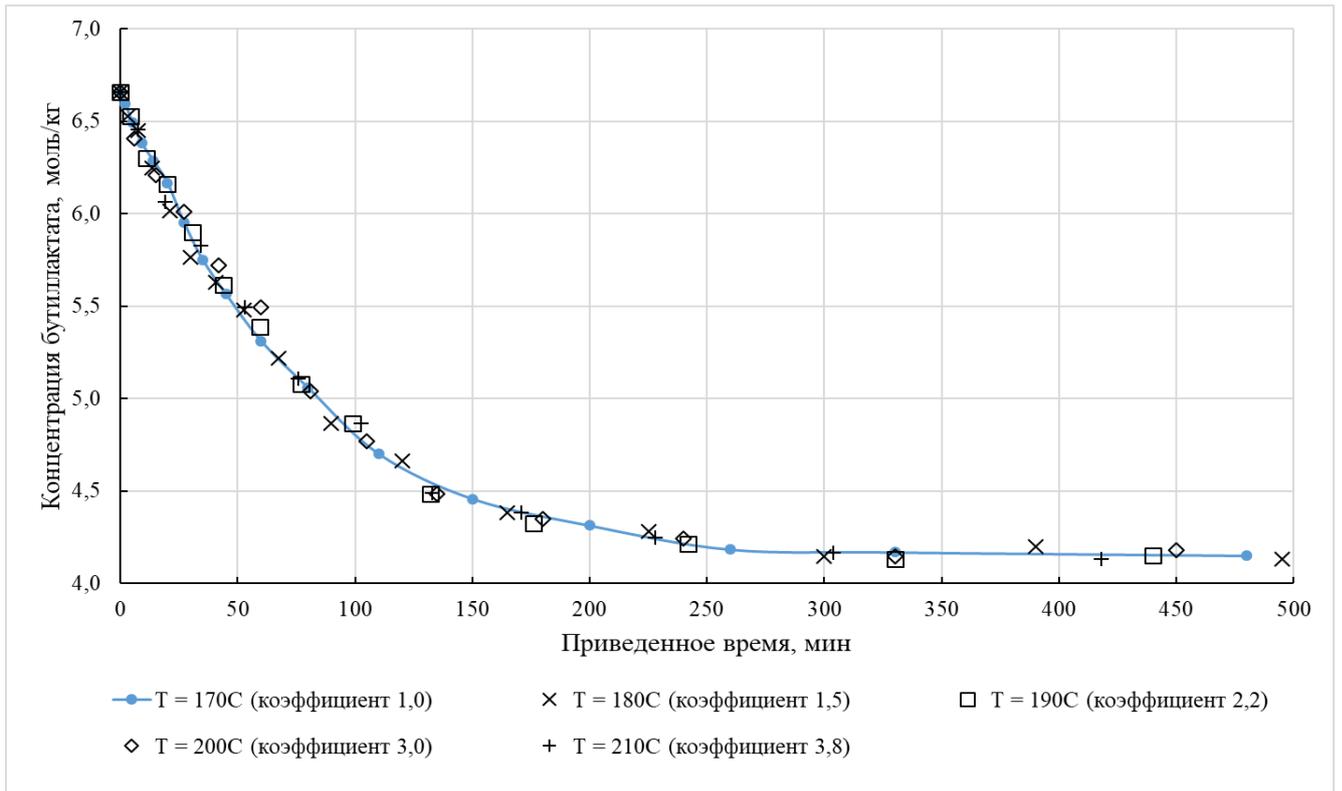


Рисунок 100 – Совмещение кинетических кривых изменения концентрации
бутиллактиата

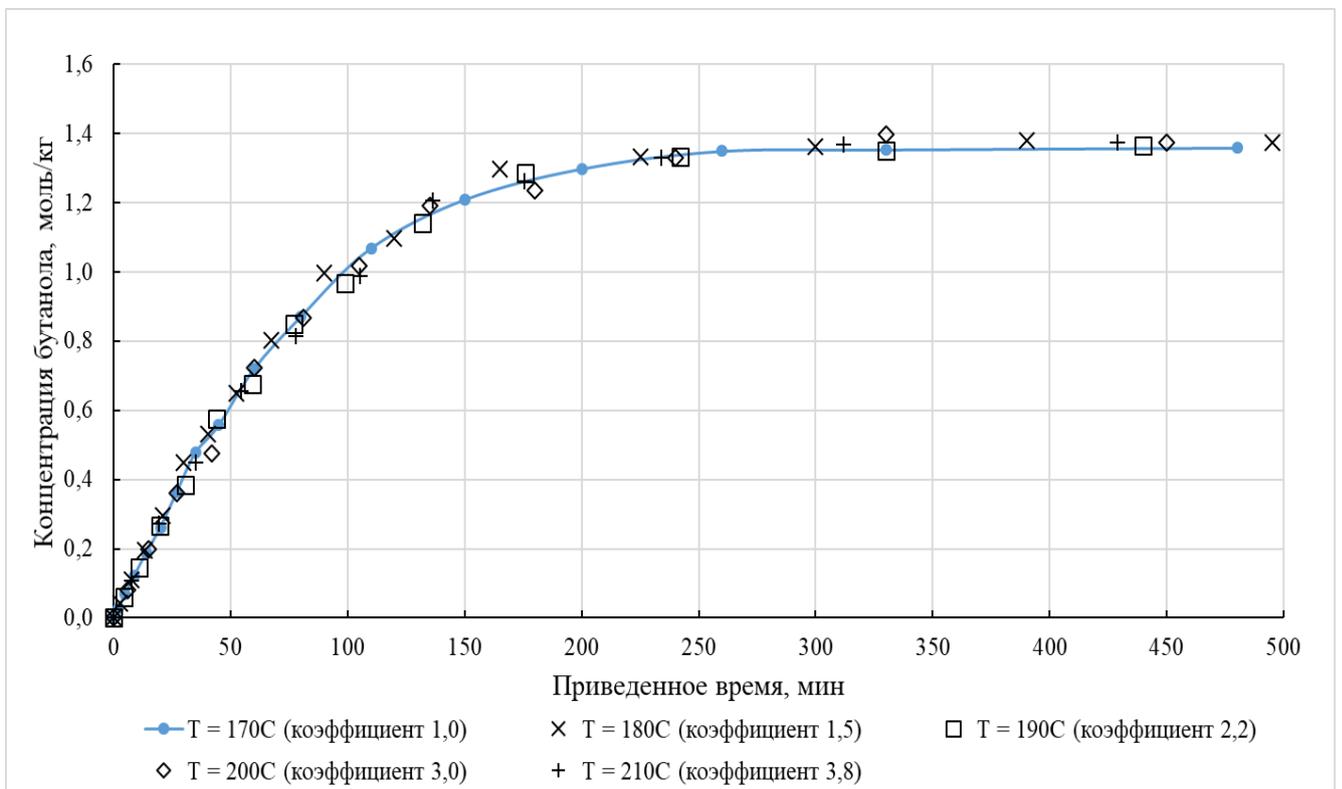


Рисунок 101 – Совмещение кинетических кривых изменения концентрации
бутанола

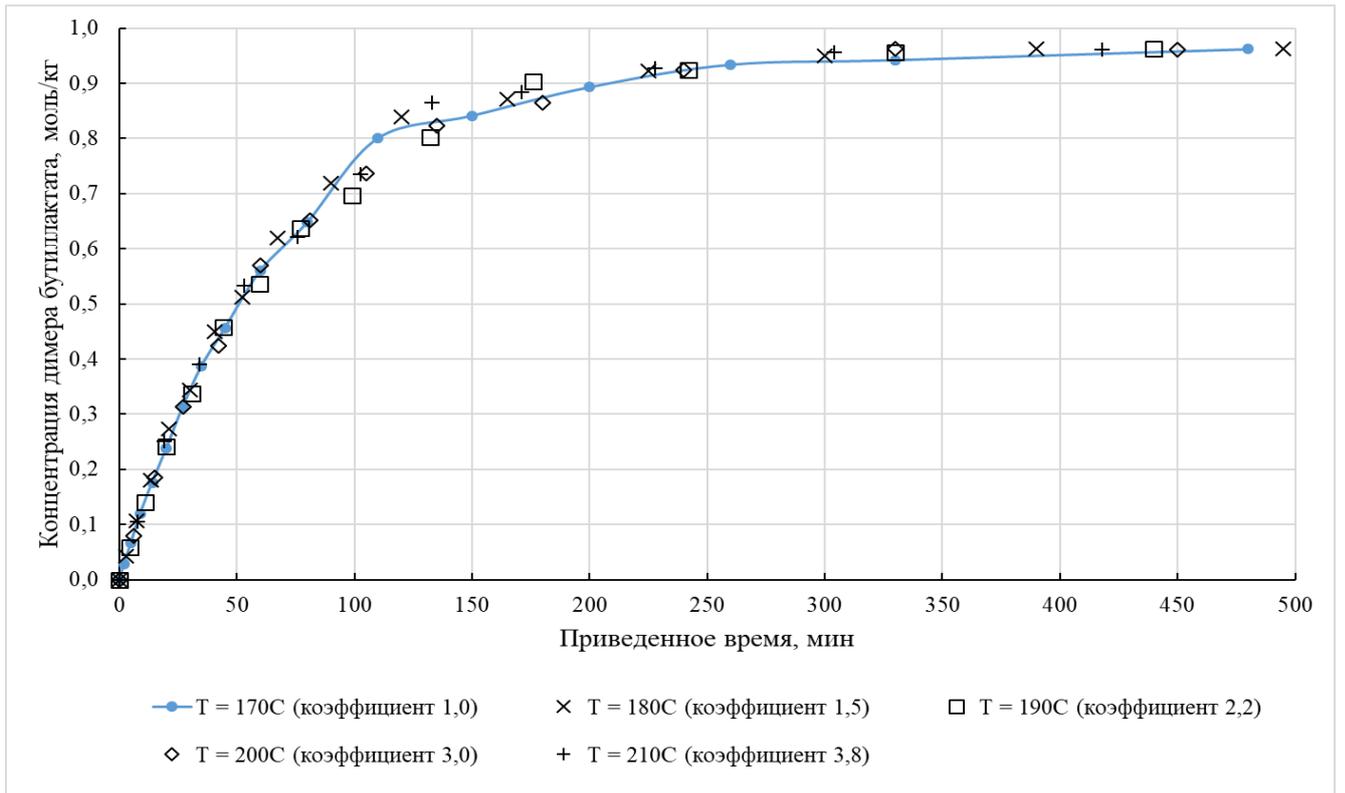


Рисунок 102 – Совмещение кинетических кривых изменения концентрации димера бутиллата

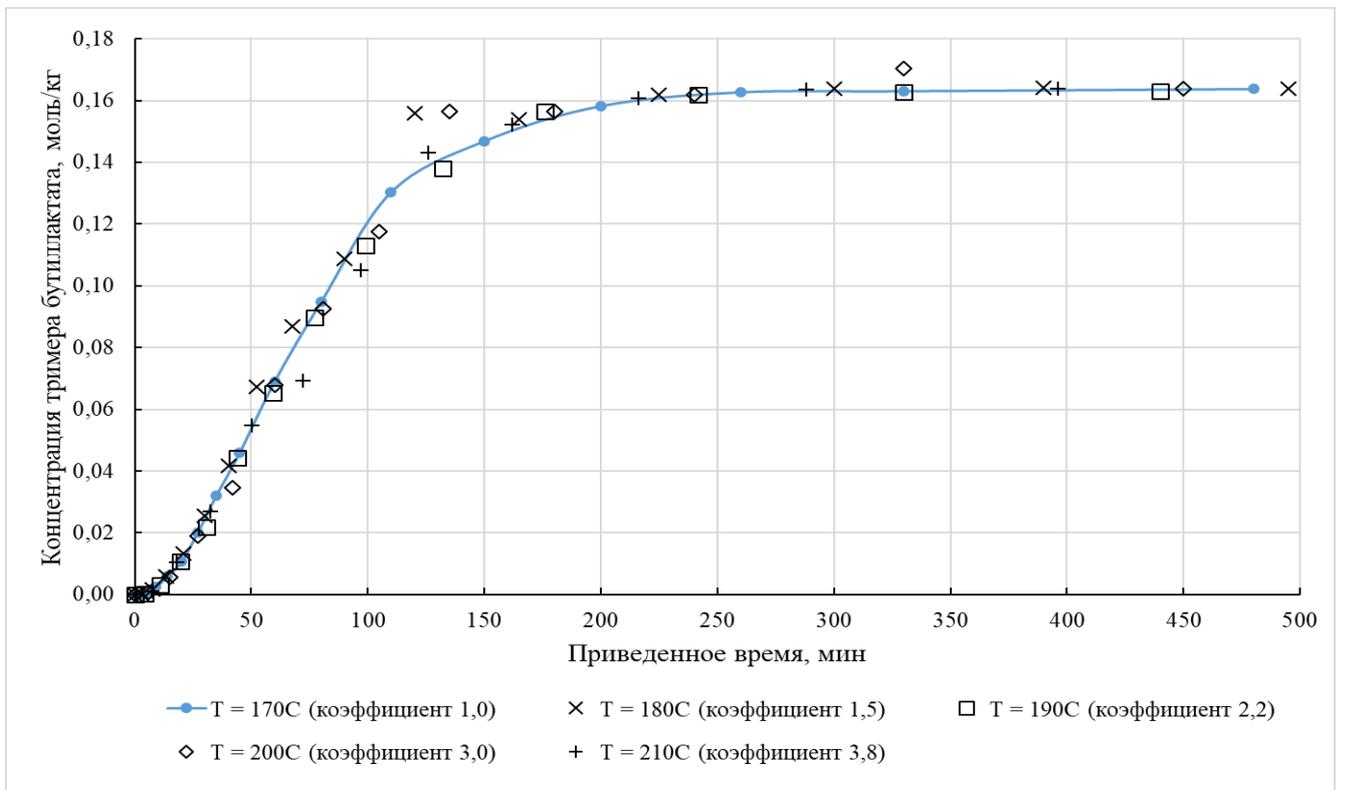


Рисунок 103 – Смещение кинетических кривых изменения концентрации тримера бутиллата

Воспользуемся классическим графическим методом определения энергии активации на основании уравнения Аррениуса [83, 88]:

$$k = A * e^{-\frac{E}{R*T}} \quad (80)$$

где k – константа скорости,

A – предэкспоненциальный множитель,

E – энергия активации, Дж/моль,

R – универсальная газовая постоянная ($R \sim 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} * \text{К}}$),

T – температура, К.

Прологарифмировав данное уравнение, получим:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R*T} \quad (81)$$

Данное уравнение является уравнением прямой в координатах $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Тогда коэффициенту a в уравнении прямой вида $y = a * x + b$ будет соответствовать выражение $\frac{E}{R}$, а коэффициенту b величина $\ln A$.

В нашем случае вместо констант скоростей будут использоваться коэффициенты трансформации, тогда уравнение выглядит следующим образом [84]:

$$\ln \eta = \ln A_{\Sigma} - \frac{E_{\Sigma}}{R*T} \quad (82)$$

где η – коэффициент трансформации,

A_{Σ} – наблюдаемый предэкспоненциальный множитель,

E_{Σ} – наблюдаемая энергия активации.

В таблице 12 представлены необходимые данные для построения графика $\ln \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$, а на рисунке 104 изображен соответствующий график. Получили уравнение прямой вида $y = -7212,3 * x + 16,317$. Отсюда:

$$E_{\Sigma} \approx 59963 \pm 2400 \text{ Дж/моль} \quad (83)$$

$$A_{\Sigma} \approx 12,2 * 10^6 \pm 4,9 * 10^5 \quad (84)$$

Таблица 12. Данные для построения графика в Аррениусовских координатах

№ эксперимента	1/T, 1/К	ln(η,Bl)
6	0,00226	0,00000
2	0,00221	0,40547
7	0,00216	0,78846
8	0,00211	1,09861
9	0,00207	1,33500

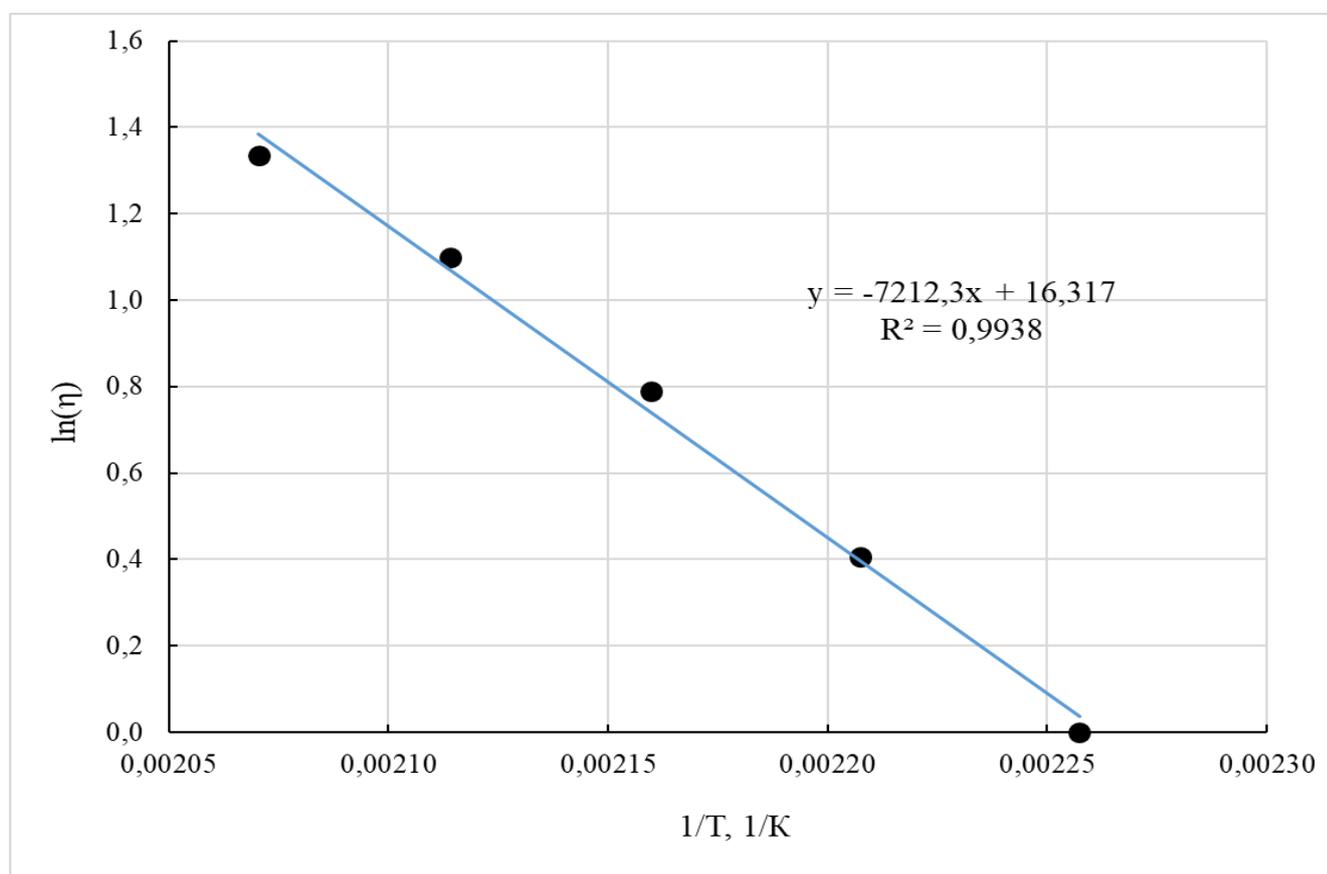


Рисунок 104 – Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя графическим методом

4.1.1.3 Анализ серии по варьированию концентрации бутиллактата

На рисунке 105 видно, что конверсия бутиллактата во всех экспериментах серии оставалась неизменной, что говорит нам об отсутствии влияния концентрации исходного вещества на ход процесса.

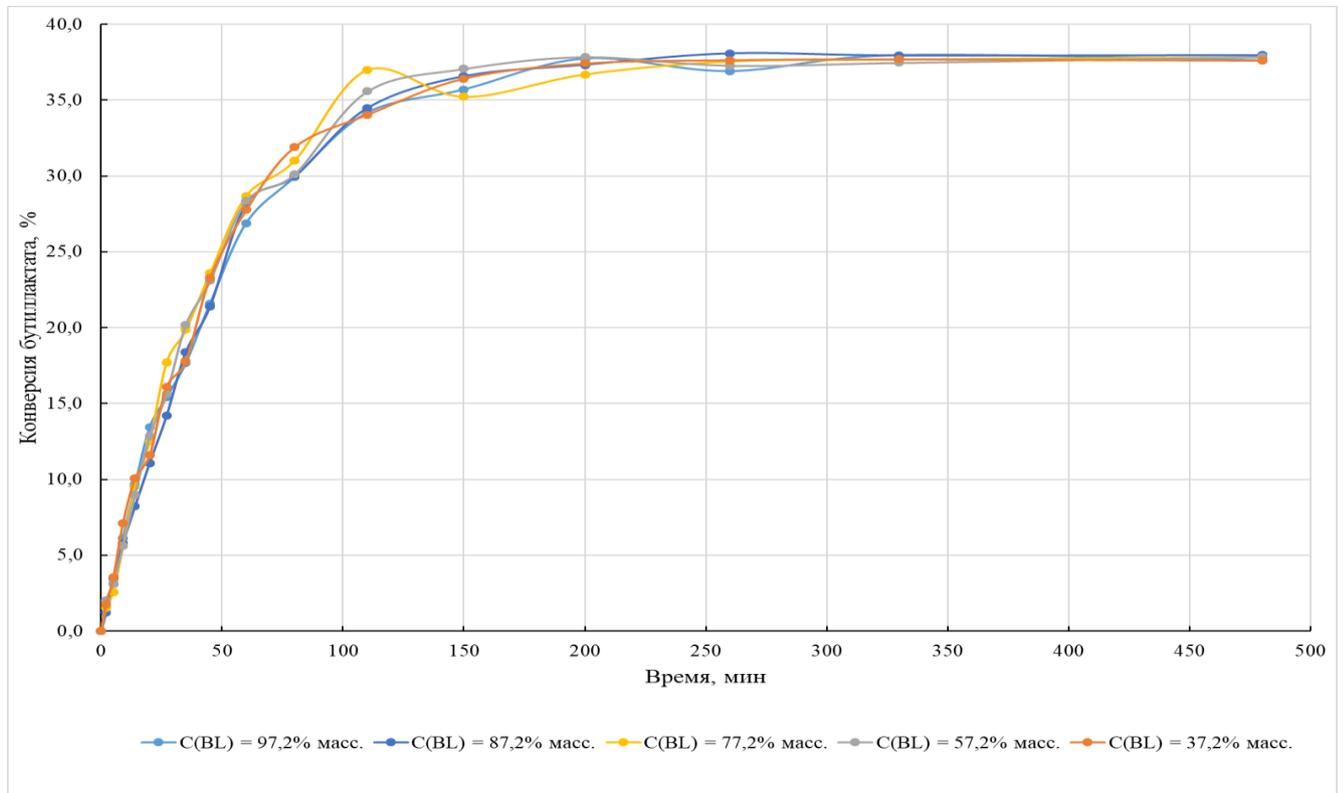


Рисунок 105 – Динамика изменения конверсии бутиллактата во времени для различных начальных концентраций бутиллактата

4.1.1.4 Анализ серии по варьированию концентрации бутанола

Результаты данной серии представлены на рисунке 106, на котором видно, что начальные участки кривых накладываются друг на друга, следовательно, начальные скорости во всех экспериментах равны и бутанол участвует только в обратных реакциях алкоголиза олигомеров и его добавление в систему влияет только на смещение равновесия.

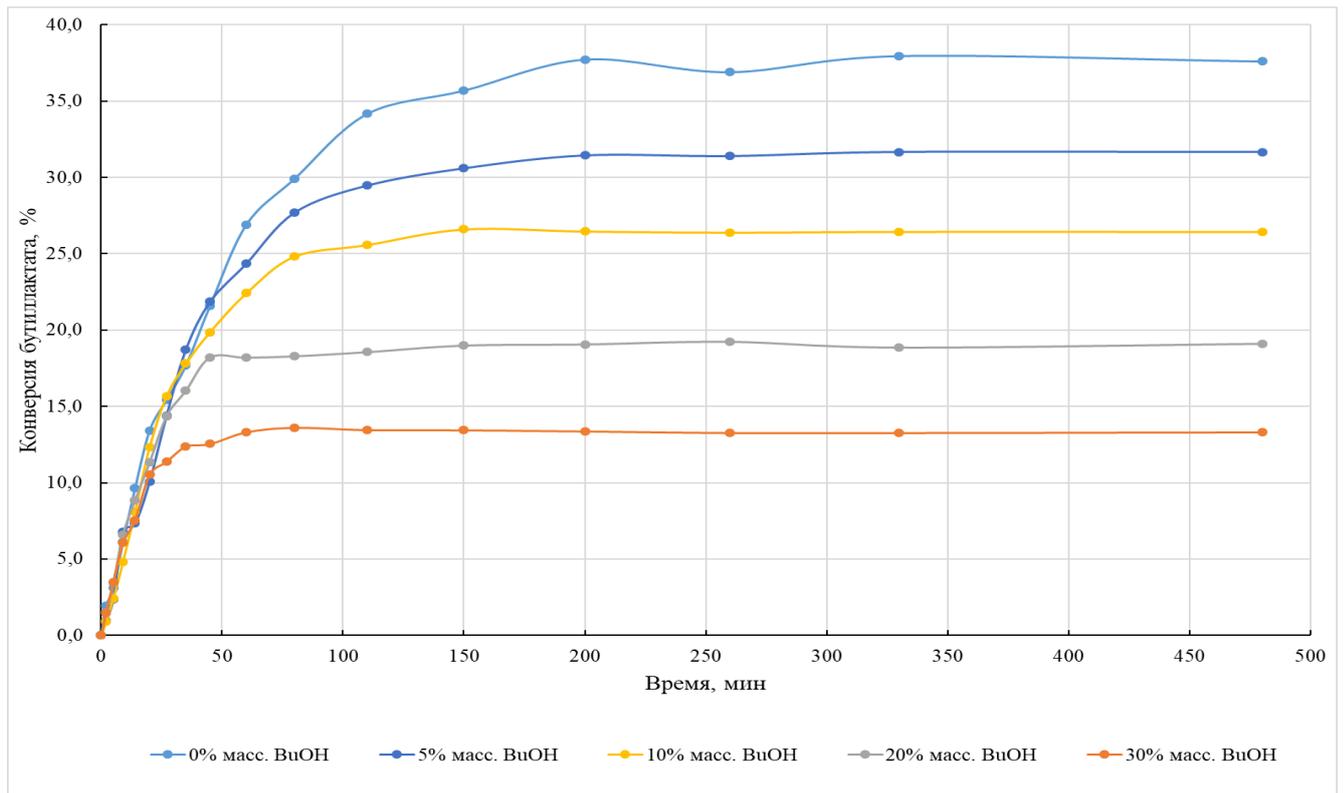


Рисунок 106 – Динамика изменения конверсии бутиллактида во времени для различных начальных концентраций бутанола

4.1.1.5 Анализ констант равновесия

Анализируя концентрации веществ, находящихся в равновесии, для экспериментов №1-5, определим константы равновесия для реакций образования димера и тримера бутиллактида. Для реакции димеризации бутиллактида константа равновесия будет рассчитываться следующим образом [83, 88]:

$$K_{p,1} = \frac{C_{Bu}^* \cdot C_{BL_2}^*}{C_{BL_1}^{2*}} \quad (85)$$

где C_{Bu}^* – концентрация бутанола в состоянии равновесия, моль/кг,

$C_{BL_2}^*$ – концентрация димера бутиллактида в состоянии равновесия, моль/кг,

$C_{BL_1}^*$ – концентрация бутиллактида в состоянии равновесия, моль/кг.

Для реакции образования тримера бутиллактида константа равновесия имеет следующий вид:

$$K_{p,2} = \frac{C_{Bu}^* C_{BL_3}^*}{C_{BL_1}^* C_{BL_2}^*} \quad (86)$$

где $C_{BL_3}^*$ – концентрация тримера бутиллактата в состоянии равновесия моль/кг.

В таблице 13 представлены сводные данные по расчету констант равновесия.

Таблица 13. Определение констант равновесия для реакций образования димера и тримера бутиллактата в серии № 1

	Эксперимент №1	Эксперимент №2	Эксперимент №3	Эксперимент №4	Эксперимент №5
Средняя(BL*), моль/кг	4,185	4,158	4,143	4,129	4,133
Средняя(BuOH*), моль/кг	1,335	1,373	1,375	1,377	1,373
Средняя(DBL*), моль/кг	0,947	0,960	0,966	0,966	0,961
Средняя(TBL*), моль/кг	0,162	0,164	0,164	0,164	0,164
$K_{p,1}$	0,0722	0,0762	0,0774	0,0780	0,0772
$K_{p,1}$ средняя	0,0762				
$K_{p,2}$	0,0547	0,0564	0,0562	0,0567	0,0565
$K_{p,2}$ средняя	0,0561				

Аналогичным образом, определим константы равновесия для серии №2 (таблица № 14), №3 (таблица № 15) и №4 (таблица № 16).

Таблица 14. Определение констант равновесия для реакций образования димера и тримера бутиллактата в серии № 2

	Эксперимент №2	Эксперимент №6	Эксперимент №7	Эксперимент №8	Эксперимент №9
Средняя(BL*), моль/кг	4,158	4,167	4,136	4,151	4,137
Средняя(BuOH*), моль/кг	1,373	1,355	1,374	1,386	1,375
Средняя(DBL*), моль/кг	0,960	0,946	0,965	0,967	0,963
Средняя(TBL*), моль/кг	0,164	0,163	0,163	0,165	0,163
$K_{p,1}$	0,0762	0,0738	0,0775	0,0778	0,0774
$K_{p,1}$ средняя	0,0765				
$K_{p,2}$	0,0564	0,0561	0,0562	0,0569	0,0564
$K_{p,2}$ средняя	0,0564				

Таблица 15. Определение констант равновесия для реакций образования димера и тримера бутиллактата в серии № 3

	Эксперимент №2	Эксперимент №10	Эксперимент №11	Эксперимент №12	Эксперимент №13
Средняя(BL*), моль/кг	4,158	3,714	3,308	2,449	1,590
Средняя(BuOH*), моль/кг	1,373	1,231	1,084	0,805	0,525
Средняя(DBL*), моль/кг	0,960	0,859	0,754	0,555	0,369
Средняя(TBL*), моль/кг	0,164	0,149	0,133	0,094	0,063
$K_{p,1}$	0,0762	0,0766	0,0747	0,0746	0,0766
$K_{p,1}$ средняя	0,0757				
$K_{p,2}$	0,0564	0,0576	0,0577	0,0557	0,0566
$K_{p,2}$ средняя	0,0568				

Таблица 16. Определение констант равновесия для реакций образования димера и тримера бутиллактата в серии № 4

	Эксперимент №2	Эксперимент №14	Эксперимент №15	Эксперимент №16	Эксперимент №17
Средняя(BL*), моль/кг	4,158	4,323	4,392	4,294	3,986
Средняя(BuOH*), моль/кг	1,373	1,769	2,209	3,230	4,373
Средняя(DBL*), моль/кг	0,960	0,817	0,690	0,429	0,288
Средняя(TBL*), моль/кг	0,164	0,118	0,084	0,032	0,016
$K_{p,1}$	0,0762	0,0773	0,0790	0,0751	0,0793
$K_{p,1}$ средняя	0,0774				
$K_{p,2}$	0,0564	0,0589	0,0611	0,0553	0,0606
$K_{p,2}$ средняя	0,0585				

В таблице 17 приведены сводные данные для всех серий опытов.

Таблица 17. Определение итоговых констант равновесия для реакций образования димера и тримера бутиллактата

	Серия №1	Серия №2	Серия №3	Серия №4
$K_{p,1}$ средняя	0,0762	0,0765	0,0757	0,0774
$K_{p,2}$ средняя	0,0561	0,0564	0,0568	0,0585
$K_{p,1}$ итоговая	0,0765			
$K_{p,2}$ итоговая	0,0570			

Таким образом, константы равновесия не зависят от начальной концентрации катализатора, температуры, начальной концентрации бутиллактата и бутанола. Средняя константа равновесия для реакции образования димера бутиллактата $K_{p,1} = 0,0765$, тримера $K_{p,2} = 0,0570$.

4.1.2 Открытая система

В первую очередь проанализируем материальный и мольный балансы для одного из экспериментов. Материальный баланс приведен в таблице 18 (массой катализатора пренебрегаем в связи с малым его значением). Потери для данного эксперимента составили 5,62 г или 2,8% масс., и эта масса была прибавлена к отгону.

Таблица 18. Материальный баланс для одного из экспериментов в открытой системе

Вещество	Приход		Расход	
	м, г	w, % масс	м, г	w, % масс
Бутиллактат	194,4	97,2	-	-
Бутилпируват	5,60	2,80	-	-
Олигомер	-	-	126,6	63,3
Отгон в т.ч.:	-	-	73,4	36,7
Бутанол	-	-	59,1	80,5
Бутиллактат	-	-	14,3	19,5
Итого	200,0		200,0	

Так как в процессе синтеза изменяется масса реакционной среды, рассмотрим баланс по молям для системы после завершения синтеза, а не по концентрациям. Анализ хроматограмм ВЭЖХ показал, что в открытых условиях помимо образования высокомолекулярных олигомеров, наблюдается также некоторое содержание лактида, тогда балансы по бутанолу и повторяющемуся звену (условно считаем баланс по бутиллактату) можно представить следующим образом:

$$\xi_{Bu} = N_{Bu,t=0} + N_{Bu \text{ в олигомере},t=\tau} + N_{Bu \text{ в отгоне},t=\tau} - N_{L \text{ в олигомере},t=\tau} - \sum_{i=2} (i - 1) * N_{BL_i \text{ в олигомере},t=\tau} = 0 \quad (87)$$

$$\xi_{BL_1} = N_{BL_1,t=0} - N_{BL_1 \text{ в олигомере},t=\tau} - N_{BL_1 \text{ в отгоне},t=\tau} - 2 * N_{L \text{ в олигомере},t=\tau} - \sum_{i=2} i * N_{BL_i \text{ в олигомере},t=\tau} = 0 \quad (88)$$

где N_i – количество вещества i -го компонента, моль.

Исходная загрузка бутиллактата составляет:

$$N_{BL_1,t=0} = \frac{m_{BL_1,t=0}}{Mr_{BL_1}} = \frac{194,4}{146} = 1,3315 \text{ моль} \quad (89)$$

где Mr_i – молекулярная масса i -го компонента, г/моль.

Количество молей веществ в отгоне после завершения синтеза будет вычисляться следующим образом:

$$N_{BL_1 \text{ в отгоне, } \tau=300} = \frac{m_{BL_1 \text{ в отгоне, } \tau=300}}{Mr_{BL_1}} = \frac{14,3}{146} = 0,0980 \text{ моль} \quad (90)$$

$$N_{Bu \text{ в отгоне, } t=300} = \frac{m_{Bu \text{ в отгоне, } t=300}}{Mr_{Bu}} = \frac{59,1}{74} = 0,7985 \text{ моль} \quad (91)$$

Количество молей веществ в реакционной среде можно рассчитать с помощью таблиц в приложении В путем умножения конечных концентраций веществ на конечную массу реакционной среды ($\tau = 300$ мин). Для данного эксперимента мольный разбаланс составил:

$$\xi_{Bu} = 0,0709 \quad (92)$$

$$\xi_{BL_1} = 0,0729 \quad (93)$$

Видим, что мольные разбалансы незначительны, соответственно, предложенная кинетическая схема процесса с реакциями образования лактида в качестве побочных имеет место быть для процесса олигомеризации бутиллактата в открытых условиях.

4.1.2.1 Анализ серии по варьированию скорости перемешивания

Оценим влияние скорости перемешивания на процесс олигомеризации бутиллактата путем анализа конечной средней молекулярной массы олигомера (рисунок 107) для каждого эксперимента. Для вычисления средней молекулярной массы была использована классическая формула (без учета лактида и бутанола) [89]:

$$Mr_{\text{смеси}} = \sum_i x_i * Mr_i \quad (94)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в реакционной среде,

Видно, что с увеличением скорости перемешивания реакционной массы увеличивается средняя молекулярная масса. Это связано прежде всего с тем, что в реакционной массе уменьшается концентрация бутанола (рисунок 72) и, соответственно, происходит смещение равновесия в сторону образования более высокомолекулярных олигомеров бутиллактата.

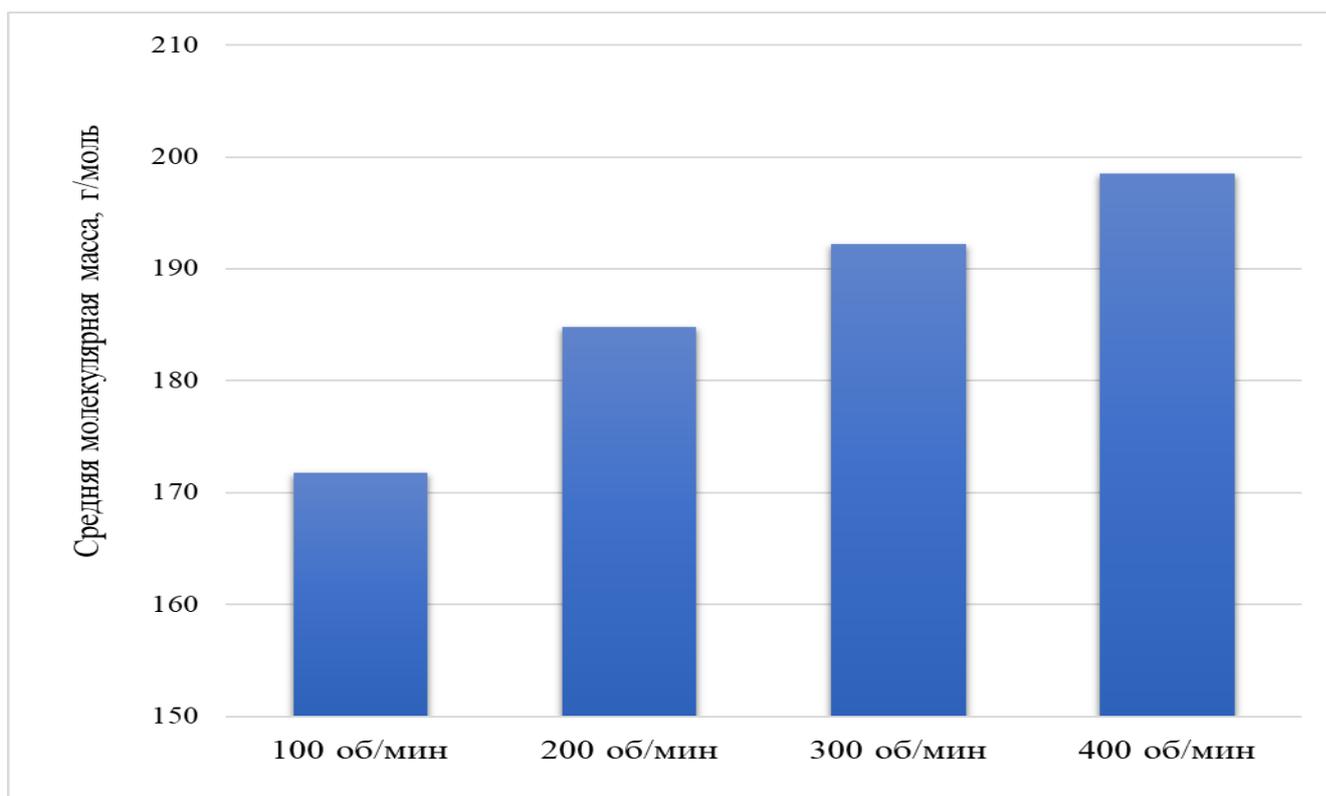


Рисунок 107 – Гистограмма изменения средней молекулярной массы олигомера бутиллактата в зависимости от скорости перемешивания ($\tau = 300$ мин)

4.1.2.2 Анализ серии по варьированию расхода азота

Аналогичная ситуация, но с большим эффектом наблюдается для серии по варьированию расхода азота (рисунки 108 и 79). Для двух этих серий характерно сначала возрастание концентрации бутанола в реакционной среде, а затем стремительное падение. Это связано с тем, что концентрация бутанола в жидкой фазе определяется соотношением скорости его образования и скорости уноса из реакционной среды. В начальный период времени 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.

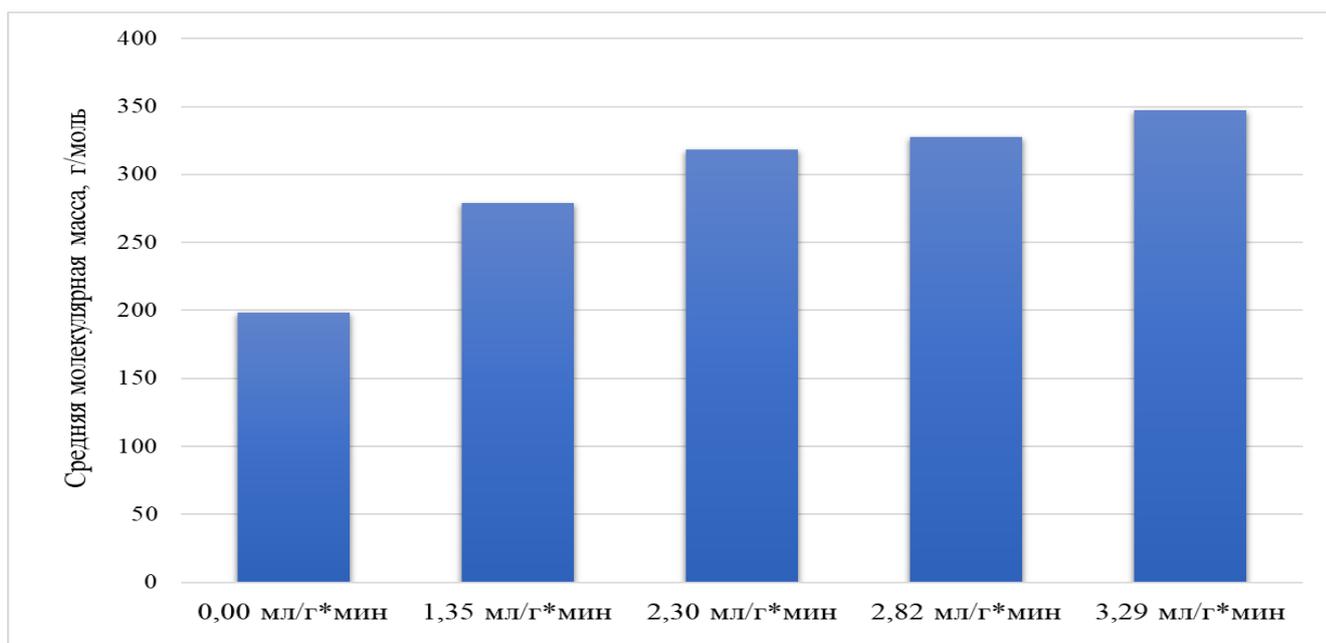


Рисунок 108 – Гистограмма изменения средней молекулярной массы олигомера бутиллактата в зависимости от расхода азота ($\tau = 300$ мин)

4.1.2.3 Анализ опыта по достижению полной конверсии бутиллактата

На рисунке 109 представлен график зависимости конверсии бутиллактата от времени. Видно, что практически полная конверсия достигается за 8 часов синтеза, однако, для достижения таких показателей требуется ступенчатое увеличение температуры проведения процесса (рисунок 110).

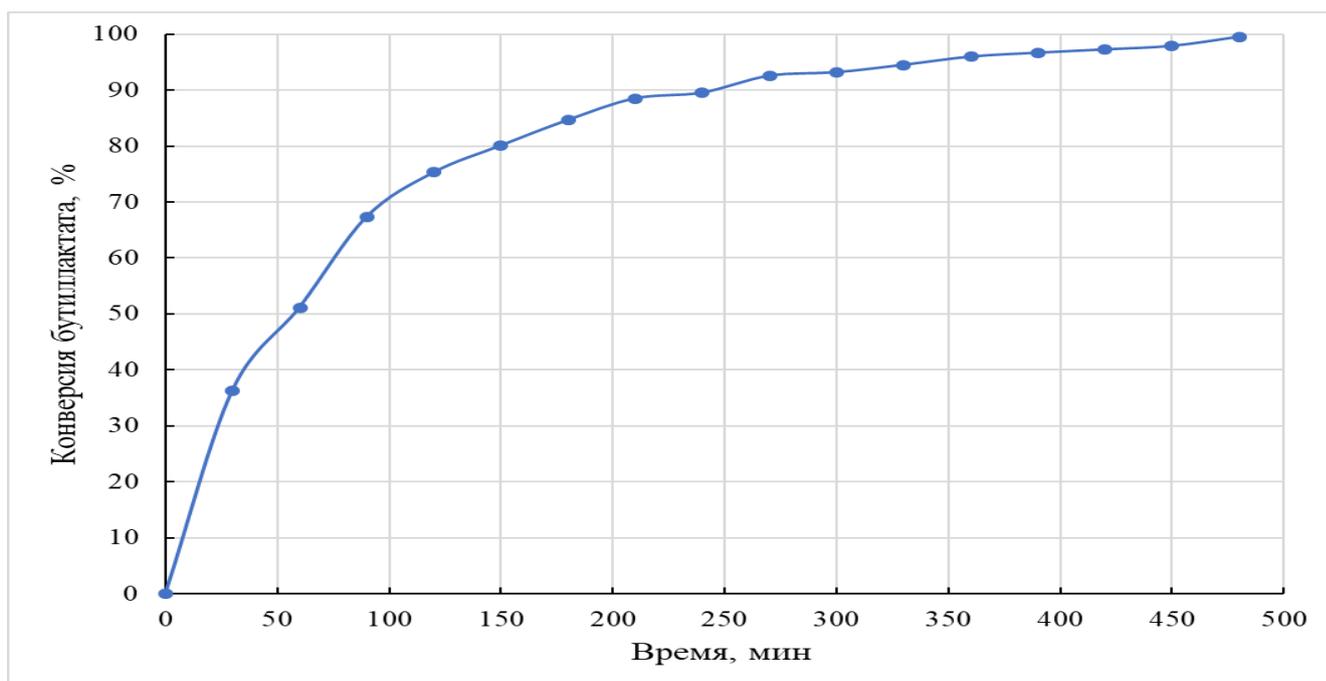


Рисунок 109 – Динамика изменения конверсии бутиллактата во времени

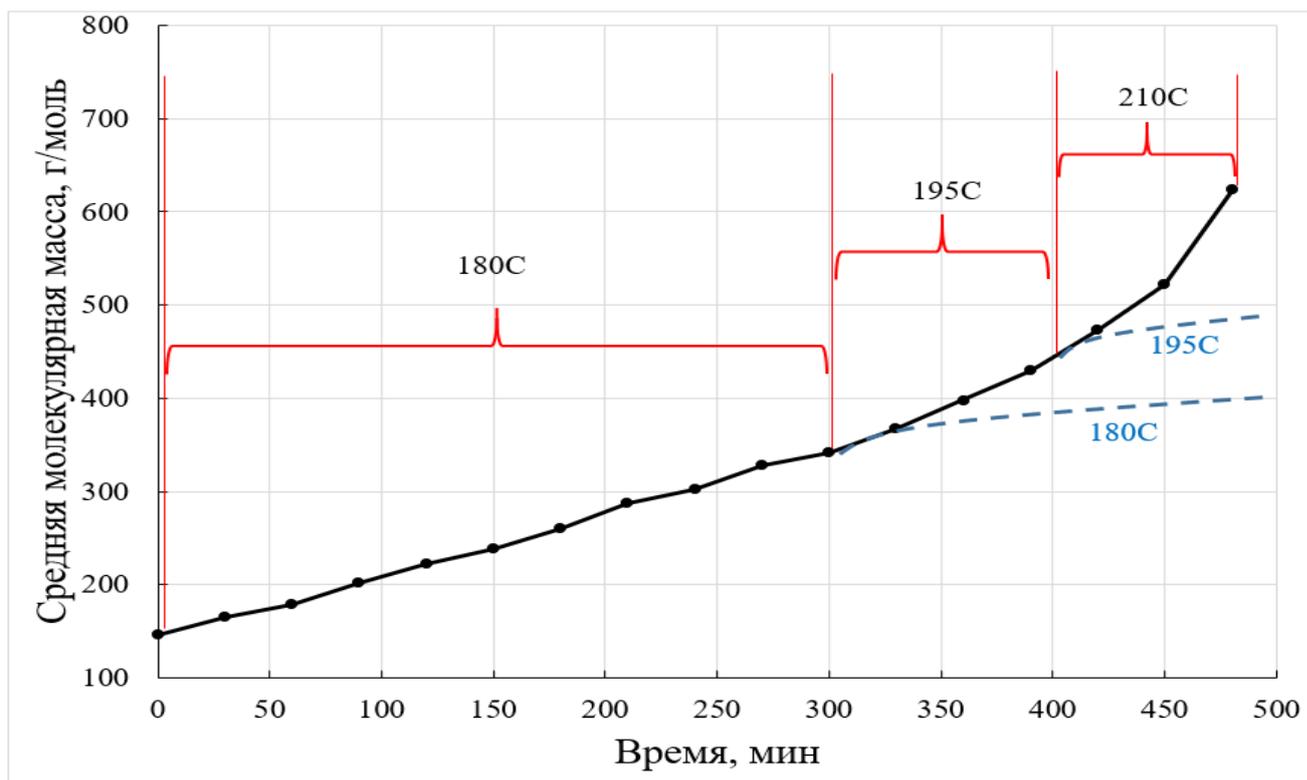


Рисунок 110 – Динамика изменения средней молекулярной массы

При значительных конверсиях бутиллактата и низких температурах проведения процесса наблюдалось повышение содержания бутанола в реакционной среде и, соответственно, замедление процесса олигомеризации. Видимо, это связано с возрастающей вязкостью реакционной среды, что препятствует переходу бутанола из жидкой фазы в паровую. К сожалению, в данной работе не измерялась вязкость реакционной среды – тема для дальнейших исследований.

4.2 Вторичная обработка результатов

Целью вторичной обработки экспериментальных данных является получение кинетической и математической моделей процесса, которые бы адекватно описывали поведение реальной системы. Анализ литературы показал, что протекание поликонденсации во времени может быть выражено изменением количества или концентрацией реагентов – функциональных групп или мономеров, а также изменением во времени степени полимеризации образующихся макромолекул. При моделировании процессов поликонденсации могут быть

применимы два подхода – вероятностный, основанный на хаотичной особенности механизма роста цепи и детерминированный, основанный на кинетических уравнениях.

Наиболее простой случай – это когда реакционная способность всех реагентов (мономеров и олигомеров) одинакова (принцип независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи, с которой они связаны – принцип Флори), тогда поликонденсацию можно рассматривать как две химические реакции (прямая и обратная). Для олигомеризации бутиллактата уравнение реакции представлено на рисунке 111.

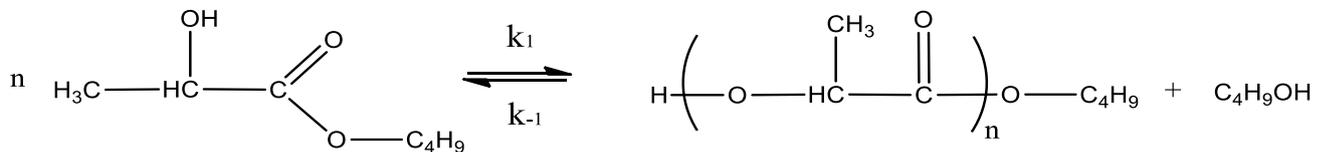


Рисунок 111 – Уравнение олигомеризации бутиллактата

Обозначив концентрацию функциональных групп в мономере и олигомерах через $[a]$ (поскольку концентрация $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ и $-\text{OH}$ одинакова), тогда скорость расходования функциональных групп можно описать простым кинетическим уравнением:

$$-\frac{da}{dt} = k_1 a^2 - k_{-1} ab \quad (95)$$

где a – концентрация функциональных групп в бутиллактате и его олигомерах,

b – концентрация бутанола,

k_1 – константа скорости прямой реакции,

k_{-1} – константа скорости обратной реакции.

Если пренебречь обратимостью данной реакции на начальной стадии процесса (а также в случаях с мгновенным уносом бутанола из зоны реакции), то имеем следующее кинетическое уравнение второго порядка:

$$-\frac{da}{dt} = k_1 a^2 \quad (96)$$

После интегрирования данного уравнения в форме ($\frac{da}{a^2} = -k_1 dt$) и замены текущей концентрации функциональных групп на начальную [$a = a_0(1 - p)$] получим:

$$\frac{1}{a_0(1-p)} = k_1 t \quad (97)$$

где a_0 – начальная концентрация функциональных групп,

p – степень завершенности процесса (глубина превращения по реакционным центрам).

Для любого ступенчатого процесса образования линейного полимера справедливо соотношение:

$$n = \frac{\text{общее число исходных молекул мономера}}{\text{общее число образовавшихся макромолекул}} = \frac{m_0}{a} \quad (98)$$

где n – средняя степень олигомеризации (полимеризации).

Число образовавшихся линейных макромолекул при поликонденсации бифункционального мономера равно числу концевых групп, деленному на два:

$$a = \frac{N_t}{2} \quad (99)$$

где N_t – текущее число реакционных (концевых) центров.

Текущее число реакционных центров можно выразить через долю прореагировавших реакционных центров:

$$N_t = N_0(1 - p) \quad (100)$$

где N_0 – исходное число реакционных (концевых) центров.

Тогда общее число образовавшихся макромолекул:

$$a = \frac{N_0*(1-p)}{2} \quad (101)$$

Подставляя уравнение (101) в уравнение (98) получим следующее выражение для средней степени полимеризации:

$$n = \frac{2m_0}{N_0*(1-p)} \quad (102)$$

Но поскольку для бифункционального мономера $N_0 = 2m_0$, то окончательно имеем (уравнение Карозерса):

$$n = \frac{1}{(1-p)} \quad (103)$$

где глубину превращения по реакционным центрам p можно рассчитать следующим образом:

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad (104)$$

Будем считать, что реакционным центром является –ОН группа, тогда уравнение (104) можно переписать следующим образом:

$$p = \frac{N_{Bl_0} - (N_{Bl_t} + \sum N_{Bl_i})}{N_{Bl_0}} \quad (105)$$

где N_{Bl_0} – исходное число молей бутиллактата,

N_{Bl_t} – текущее число молей бутиллактата,

N_{Bl_i} – текущее число молей всех олигомеров.

Используя вероятностный подход Флори, можно описать такие характеристики как молекулярно-массовое (W_x) и молекулярно-мольное (P_x) распределения по следующим формулам:

$$W_x = xp^{x-1}(1-p)^2 \quad (106)$$

$$P_x = p^{x-1}(1-p) \quad (107)$$

Также, можно оценить такие показатели как: средневесовая M_w и среднечисловая M_n молекулярные массы и индекс полидисперности (PDI):

$$M_w = M_0 \frac{1+p}{(1-p)} + M_{BuOH} \quad (108)$$

$$M_n = M_0 \frac{1}{(1-p)} + M_{BuOH} \quad (109)$$

$$PDI = 1 + p \quad (110)$$

где M_0 – молекулярная масса повторяющегося фрагмента ($M_0 = 72$ г/моль),
 M_{BuOH} – молекулярная масса бутанола ($M_0 = 74$ г/моль),
 x – число молекул с x структурными звеньями.

Таким образом, если для процесса поликонденсации бутиллактата будет применен принцип Флори, тогда кривая молекулярно-массового распределения будут выглядеть как на рисунке 112.

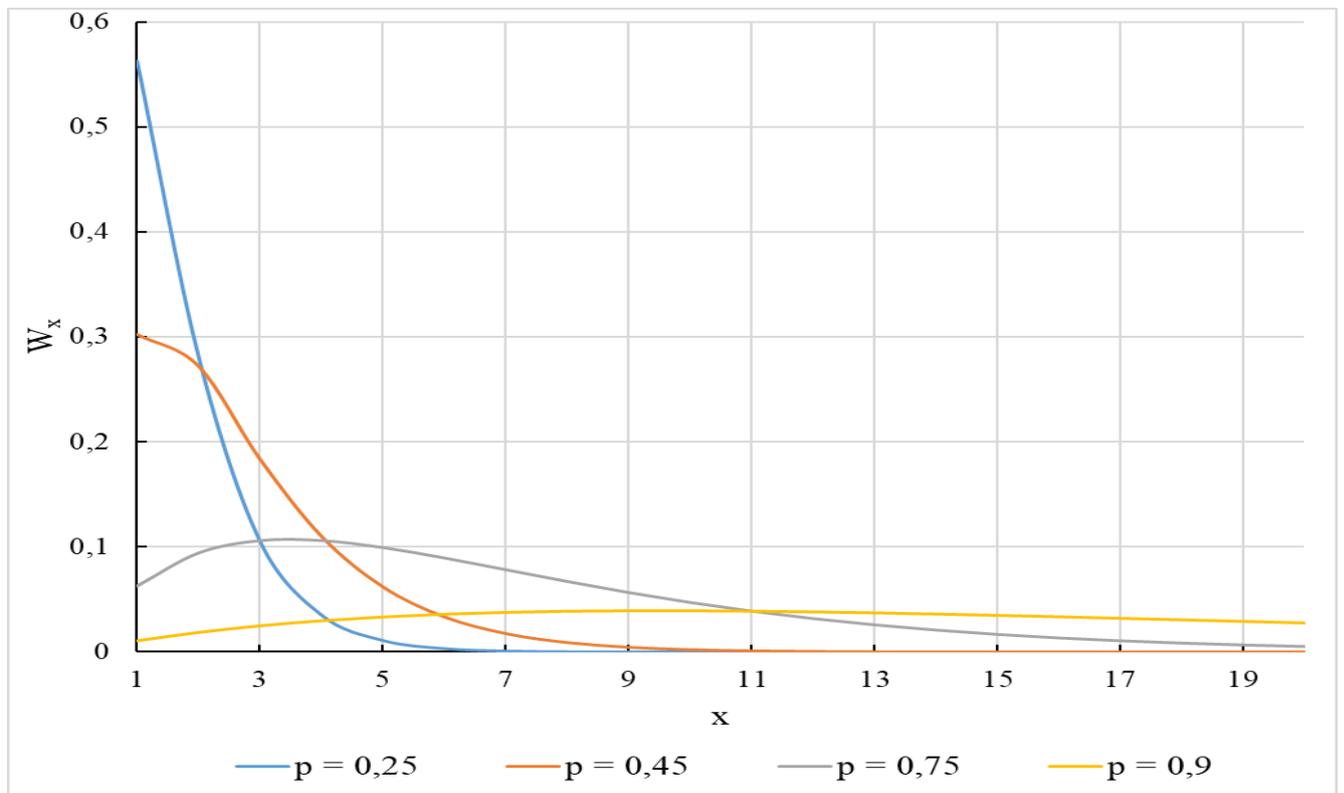


Рисунок 112 – Молекулярно-массовое распределение полимеров для различных степеней завершения процесса

Данный подход был применен для последнего эксперимента (опыт по достижению полной конверсии бутиллактата), результаты представлены на рисунках 113-115.

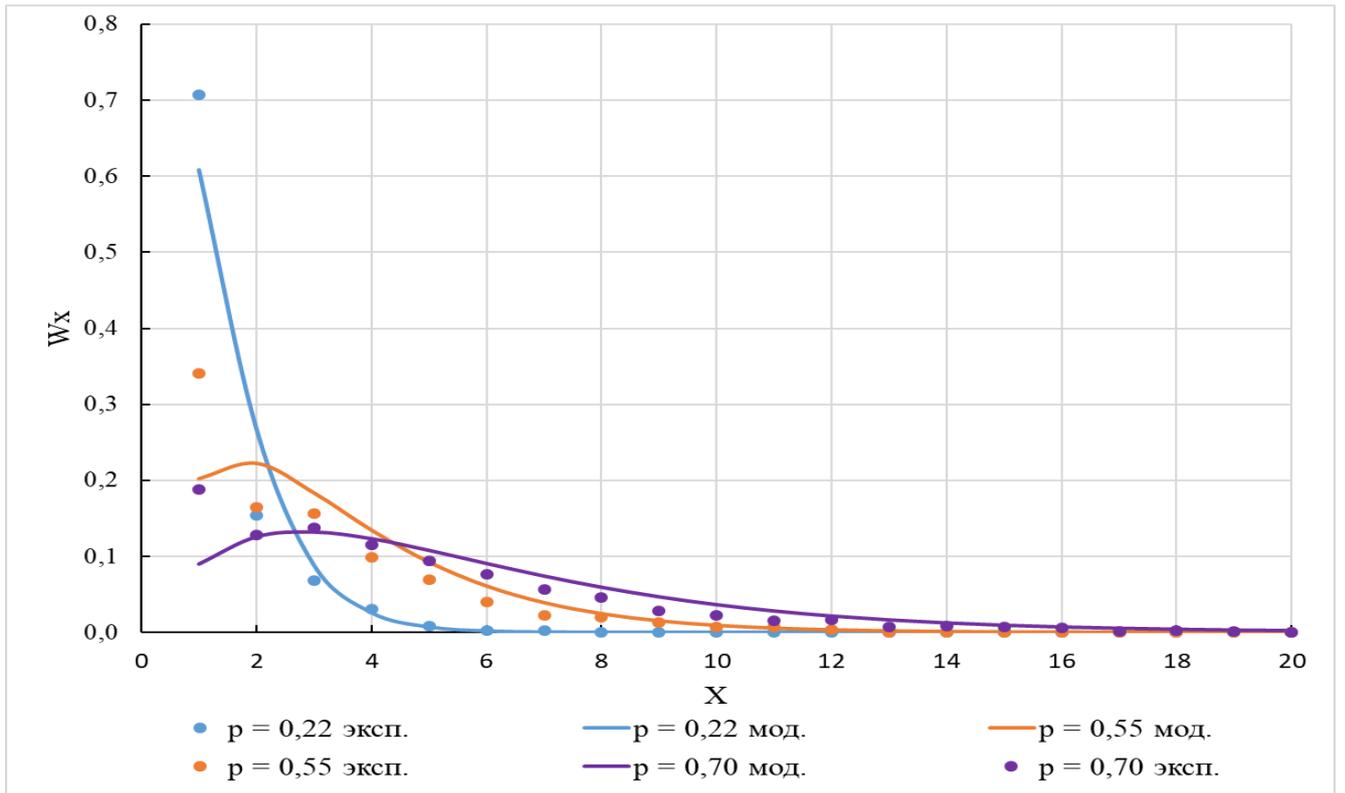


Рисунок 113 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными (молекулярно-массовое распределение при низких значениях p)

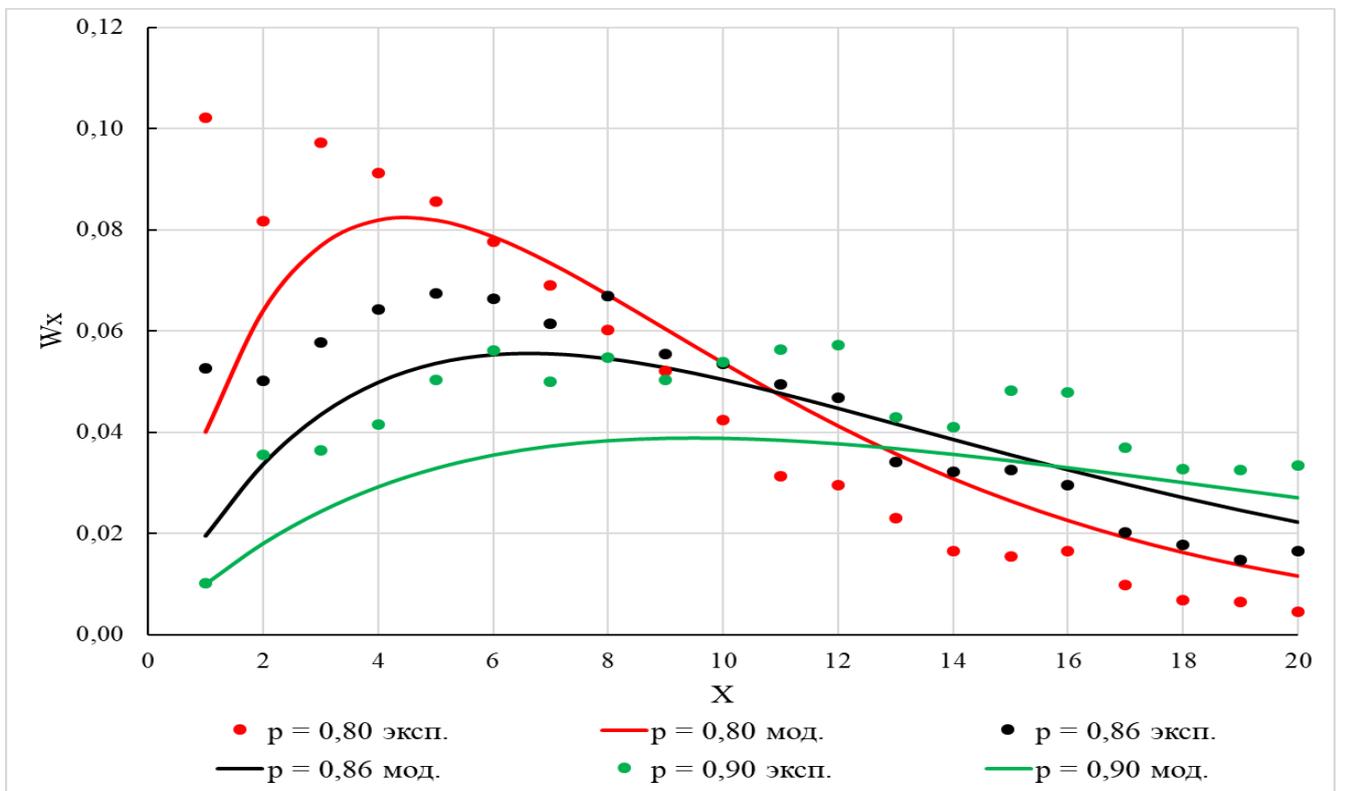


Рисунок 114 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными (молекулярно-массовое распределение при высоких значениях p)

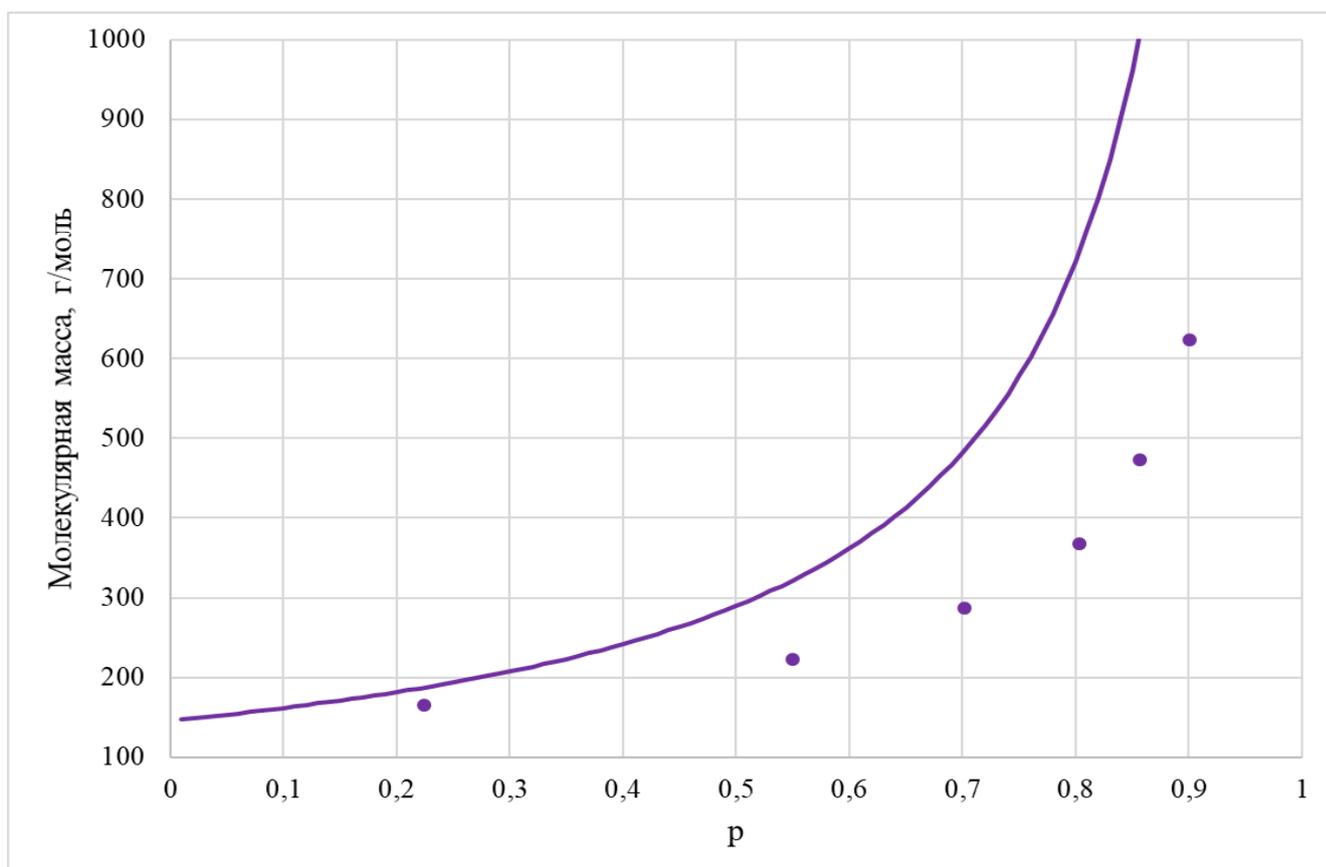
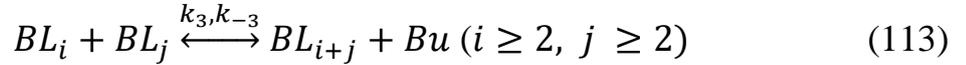
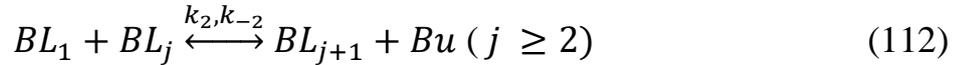


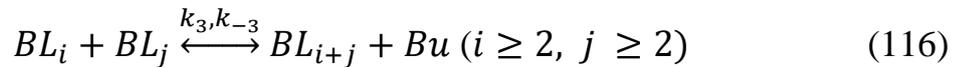
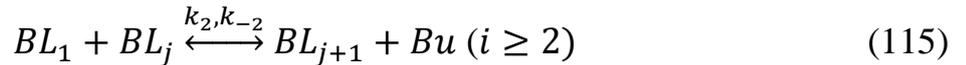
Рисунок 115 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными (изменение молекулярной массы от степени завершенности процесса)

Анализируя данные графики, можно сделать вывод, что модель Флори достаточно хорошо описывает поведение системы на начальных этапах синтеза, что вполне логично, так как на ранних стадиях преимущественно протекает только реакция димеризации бутиллактата. Однако, на поздних этапах наблюдаются значительные отклонения, что и говорит нам о неравенстве констант скоростей отдельных превращений.

Таким образом, применимость данного подхода для рассматриваемого процесса маловероятно, в связи чем необходимо проанализировать кинетический метод. Анализ литературы позволил предположить некоторые возможные кинетические схемы для процесса олигомеризации бутиллактата, которые описаны в выводах к настоящему литературному обзору. Проанализируем два варианта и выведем системы дифференциальных уравнений.

Кинетическая схема №1

Данная кинетическая схема подразумевает отсутствие побочных реакций, а также соблюдение принципа Флори только для олигомеров с $i \geq 2$ и $j \geq 2$. На рисунках 116 и 117 представлены вывод дифференциальных уравнений по каждому компоненту и обобщенная система дифференциальных уравнений.

Кинетическая схема №2

где BL_i, BL_j – олигомер бутиллактата с длиной цепи i и j , соответственно;

k_1, k_{-1} – константы прямой и обратной реакций для схемы (114);

k_2, k_{-2} – константы прямой и обратной реакций для схемы (115);

k_3, k_{-3} – константы прямой и обратной реакций для схемы (116);

k_4, k_{-4} – константы прямой и обратной реакций для схемы (117);

k_5, k_{-5} – константы прямой и обратной реакций для схемы (118).

Данная кинетическая схема подразумевает присутствие побочных реакций образования лактида, а также соблюдение принципа Флори только для олигомеров с $i \geq 2$ и $j \geq 2$. На рисунках 118 и 119 представлены вывод дифференциальных уравнений по каждому компоненту и обобщенная система дифференциальных уравнений, соответственно.

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{dC_{BL_1}}{dt} = -2k_1 C_{BL_1}^2 + 2k_{-1} C_{BL_2} C_{Bu} - k_2 C_{BL_1} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-2} C_{Bu} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_{j+1}} \\
\frac{dC_{BL_2}}{dt} = k_1 C_{BL_1}^2 - k_{-1} C_{BL_2} C_{Bu} - k_2 C_{BL_1} C_{BL_2} + k_{-2} C_{Bu} C_{BL_3} - 2k_3 C_{BL_2}^2 + 2k_{-3} C_{Bu} C_{BL_4} - k_3 C_{BL_2} \sum_{j=3}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=3}^{\infty} C_{BL_{j+2}} \\
\frac{dC_{BL_3}}{dt} = k_2 C_{BL_1} C_{BL_2} - k_{-2} C_{Bu} C_{BL_3} - k_2 C_{BL_1} C_{BL_3} + k_{-2} C_{Bu} C_{BL_4} - k_3 C_{BL_3} C_{BL_2} + k_{-3} C_{Bu} C_{BL_5} - 2k_3 C_{BL_3}^2 + 2k_{-3} C_{Bu} C_{BL_6} - \\
\quad - k_3 C_{BL_3} \sum_{j=4}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=4}^{\infty} C_{BL_{j+3}} \\
\frac{dC_{BL_4}}{dt} = k_2 C_{BL_1} C_{BL_3} - k_{-2} C_{Bu} C_{BL_4} - k_2 C_{BL_1} C_{BL_4} + k_{-2} C_{Bu} C_{BL_5} + k_3 C_{BL_2}^2 - k_{-3} C_{Bu} C_{BL_4} - k_3 C_{BL_4} C_{BL_2} + k_{-3} C_{Bu} C_{BL_6} - k_3 C_{BL_4} C_{BL_3} + \\
\quad + k_{-3} C_{Bu} C_{BL_7} - 2k_3 C_{BL_4}^2 + 2k_{-3} C_{Bu} C_{BL_8} - k_3 C_{BL_4} \sum_{j=5}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=5}^{\infty} C_{BL_{j+4}} \\
\frac{dC_{BL_5}}{dt} = k_2 C_{BL_1} C_{BL_4} - k_{-2} C_{Bu} C_{BL_5} - k_2 C_{BL_1} C_{BL_5} + k_{-2} C_{Bu} C_{BL_6} + k_3 C_{BL_2} C_{BL_3} - k_{-3} C_{Bu} C_{BL_5} - k_3 C_{BL_5} C_{BL_2} + k_{-3} C_{Bu} C_{BL_7} - k_3 C_{BL_5} C_{BL_3} + \\
\quad + k_{-3} C_{Bu} C_{BL_8} - k_3 C_{BL_5} C_{BL_4} + k_{-3} C_{Bu} C_{BL_9} - 2k_3 C_{BL_5}^2 + 2k_{-3} C_{Bu} C_{BL_{10}} - k_3 C_{BL_5} \sum_{j=6}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=6}^{\infty} C_{BL_{j+4}} \\
\quad \dots \\
\quad \dots \\
\quad \dots \\
\frac{dC_{Bu}}{dt} = k_1 C_{BL_1}^2 - k_{-1} C_{BL_2} C_{Bu} + k_2 C_{BL_1} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_j} - k_{-2} C_{Bu} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_{j+1}} + k_3 \sum_{i=2}^{\infty} C_{BL_i} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_j} - k_{-3} C_{Bu} \sum_{i=2}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_{i+j}}
\end{array} \right.$$

Рисунок 116 – Система дифференциальных уравнений для кинетической схемы №1 по каждому компоненту

$$\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}} \\
\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=2}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_{j+2}} \\
\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} - \\
\quad - k_3 C_{BL_3} \sum_{j=4}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3} C_{Bu} \sum_{j=4}^{\infty} C_{BL_{j+3}} \\
\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} - \\
\quad - 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} \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} - \\
\quad - 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} \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}}
\end{array} \right.$$

Рисунок 117 – Обобщенная система дифференциальных уравнений для кинетической схемы №1

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{BL_1}}{dt} &= -2k_1C_{BL_1}^2 + 2k_{-1}C_{BL_2}C_{Bu} - k_2C_{BL_1} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-2}C_{Bu} \sum_{j=2}^{\infty} C_{BL_{j+1}} + k_5C_{BL_3} - k_{-5}C_{BL_1}C_L \\
\frac{dC_{BL_2}}{dt} &= k_1C_{BL_1}^2 - k_{-1}C_{BL_2}C_{Bu} - k_2C_{BL_1}C_{BL_2} + k_{-2}C_{Bu}C_{BL_3} - 2k_3C_{BL_2}^2 + 2k_{-3}C_{Bu}C_{BL_4} - k_3C_{BL_2} \sum_{j=3}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3}C_{Bu} \sum_{j=3}^{\infty} C_{BL_{j+2}} - \\
&\quad - k_4C_{BL_2} + k_{-4}C_{Bu}C_L + k_5C_{BL_4} - k_{-5}C_{BL_2}C_L \\
\frac{dC_{BL_3}}{dt} &= k_2C_{BL_1}C_{BL_2} - k_{-2}C_{Bu}C_{BL_3} - k_2C_{BL_1}C_{BL_3} + k_{-2}C_{Bu}C_{BL_4} - k_3C_{BL_3}C_{BL_2} + k_{-3}C_{Bu}C_{BL_5} - 2k_3C_{BL_3}^2 + 2k_{-3}C_{Bu}C_{BL_6} - \\
&\quad - k_3C_{BL_3} \sum_{j=4}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3}C_{Bu} \sum_{j=4}^{\infty} C_{BL_{j+3}} - k_5C_{BL_3} + k_{-5}C_{BL_1}C_L + k_5C_{BL_5} - k_{-5}C_{BL_3}C_L \\
\frac{dC_{BL_4}}{dt} &= k_2C_{BL_1}C_{BL_3} - k_{-2}C_{Bu}C_{BL_4} - k_2C_{BL_1}C_{BL_4} + k_{-2}C_{Bu}C_{BL_5} + k_3C_{BL_2}^2 - k_{-3}C_{Bu}C_{BL_4} - k_3C_{BL_4}C_{BL_2} + k_{-3}C_{Bu}C_{BL_6} - k_3C_{BL_4}C_{BL_3} + \\
&\quad + k_{-3}C_{Bu}C_{BL_7} - 2k_3C_{BL_4}^2 + 2k_{-3}C_{Bu}C_{BL_8} - k_3C_{BL_4} \sum_{j=5}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3}C_{Bu} \sum_{j=5}^{\infty} C_{BL_{j+4}} - k_5C_{BL_4} + k_{-5}C_{BL_2}C_L + k_5C_{BL_6} - k_{-5}C_{BL_4}C_L \\
\frac{dC_{BL_5}}{dt} &= k_2C_{BL_1}C_{BL_4} - k_{-2}C_{Bu}C_{BL_5} - k_2C_{BL_1}C_{BL_5} + k_{-2}C_{Bu}C_{BL_6} + k_3C_{BL_2}C_{BL_3} - k_{-3}C_{Bu}C_{BL_5} - k_3C_{BL_5}C_{BL_2} + k_{-3}C_{Bu}C_{BL_7} - k_3C_{BL_5}C_{BL_3} + \\
&\quad + k_{-3}C_{Bu}C_{BL_8} - k_3C_{BL_5}C_{BL_4} + k_{-3}C_{Bu}C_{BL_9} - 2k_3C_{BL_5}^2 + 2k_{-3}C_{Bu}C_{BL_{10}} - k_3C_{BL_5} \sum_{j=6}^{\infty} C_{BL_j} + k_{-3}C_{Bu} \sum_{j=6}^{\infty} C_{BL_{j+4}} - k_5C_{BL_5} + k_{-5}C_{BL_3}C_L + k_5C_{BL_7} - k_{-5}C_{BL_5}C_L \\
&\quad \dots \\
&\quad \dots \\
&\quad \dots \\
\frac{dC_{Bu}}{dt} &= k_1C_{BL_1}^2 - k_{-1}C_{BL_2}C_{Bu} + k_2C_{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_4C_{BL_2} - k_{-4}C_{Bu}C_L \\
\frac{dC_L}{dt} &= k_4C_{BL_2} - k_{-4}C_LC_{Bu} + k_5 \sum_{i=3}^{\infty} C_{BL_i} - k_{-5}C_L \sum_{i=3}^{\infty} C_{BL_{i-2}}
\end{aligned}$$

Рисунок 118 – Система дифференциальных уравнений для кинетической схемы №2 по каждому компоненту

$$\left. \begin{aligned}
\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}} - \\
&\quad - 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} - \\
&\quad - 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} - \\
&\quad - 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} - \\
&\quad - 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} - \\
&\quad - 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} - \\
&\quad - 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{aligned} \right\}$$

Рисунок 119 – Обобщенная система дифференциальных уравнений для кинетической схемы №2

4.2.1 Закрытая система

Анализ мольных балансов каждого эксперимента в закрытой системе показал, что в этих условиях образуется преимущественно только димер и тример бутиллактата. В связи с этим решать обратнo-кинетические задачи будем для следующей схемы превращений:



Для данной кинетической схемы справедлива система дифференциальных уравнений, которая представлена на рисунке 120.

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

Рисунок 120 – Кинетическая модель для закрытой системы

Для расчета данной системы дифференциальных уравнений в рамках решения обратнo-кинетической задачи были использованы следующие начальные условия:

- $C_{BL_{1,0}} = 6,658 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №1-9;
- $C_{BL_{1,0}} = 5,973 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №10 и 15;
- $C_{BL_{1,0}} = 5,288 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №11 и 16;
- $C_{BL_{1,0}} = 3,918 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №12;
- $C_{BL_{1,0}} = 2,548 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №13;

- $C_{BL_{1,0}} = 6,315 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №14;
- $C_{BL_{1,0}} = 4,603 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №17;
- $C_{Bu_0} = 0,000 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №1-13;
- $C_{Bu_0} = 0,676 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №14;
- $C_{Bu_0} = 1,351 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №15;
- $C_{Bu_0} = 2,703 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №16;
- $C_{Bu_0} = 4,054 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №17;
- $C_{BL_{2,0}} = 0,000 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №1-17;
- $C_{BL_{3,0}} = 0,000 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$ – эксперименты №1-17;
- $K_{p,1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 0,0765$ – эксперименты №1-17;
- $K_{p,2} = \frac{k_2}{k_{-2}} = 0,0570$ – эксперименты №1-17;
- $k_1 = k_2 = 0,0010 \frac{\text{КГ}}{(\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН})}$ – эксперименты №1-17.

Подбор констант k_1 и k_2 проводился таким образом, чтобы модель адекватно описывала экспериментальные точки. В качестве критерия адекватности выбрана минимизация суммы квадратов отклонений экспериментальных точек от модельной кривой (использован метод наименьших квадратов). Полученные результаты по каждому эксперименту приведены в приложении Б. В таблицах 19-22 приведены сводные данные для каждой серии, отражающие полученные константы скорости.

Таблица 19. Полученные константы скорости для серии № 1

кг/моль*мин	Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3	Эксперимент № 4	Эксперимент № 5
k_1	0,00021	0,00049	0,00091	0,00184	0,00528
k_{-1}	0,00275	0,00641	0,01190	0,02405	0,06902
k_2	0,00055	0,00133	0,00502	0,00811	0,01270
k_{-2}	0,00965	0,02333	0,08807	0,14228	0,22281

Таблица 20. Полученные константы скорости для серии № 2

кг/моль*мин	Эксперимент № 6	Эксперимент № 2	Эксперимент № 7	Эксперимент № 8	Эксперимент № 9
k_1	0,00033	0,00049	0,00067	0,00091	0,00111
k_{-1}	0,00431	0,00641	0,00876	0,01190	0,01451
k_2	0,00085	0,00133	0,00172	0,00229	0,00280
k_{-2}	0,01491	0,02333	0,03018	0,04018	0,04912

Таблица 21. Полученные константы скорости для серии № 3

кг/моль*мин	Эксперимент № 2	Эксперимент № 10	Эксперимент № 11	Эксперимент № 12	Эксперимент № 13
k_1	0,00049	0,00055	0,00068	0,00080	0,00122
k_{-1}	0,00641	0,00719	0,00889	0,01046	0,01595
k_2	0,00133	0,00217	0,00286	0,00401	0,00714
k_{-2}	0,02333	0,03807	0,05018	0,07035	0,12526

Таблица 22. Полученные константы скорости для серии № 4

кг/моль*мин	Эксперимент № 2	Эксперимент № 14	Эксперимент № 15	Эксперимент № 16	Эксперимент № 17
k_1	0,00049	0,00054	0,00061	0,00075	0,00101
k_{-1}	0,00641	0,00706	0,00797	0,00980	0,01320
k_2	0,00133	0,00145	0,00172	0,00205	0,00241
k_{-2}	0,02333	0,02544	0,03018	0,03596	0,04228

4.2.2 Открытая система

Первичная обработка экспериментальных данных показала, что изменение концентрации компонентов в открытой реакционной системе будет зависеть от трех факторов: кинетика процесса, массоперенос и изменение массы. Тогда материальный баланс для жидкой фазы можно изобразить следующим образом:

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i - M_i - \Theta \quad (121)$$

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

R_i – составляющая кинетики, моль/кг*мин,

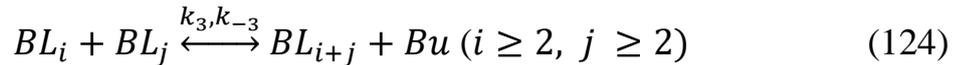
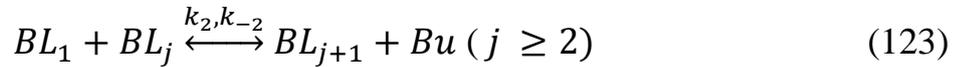
M_i – составляющая массопереноса, моль/кг*мин,

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

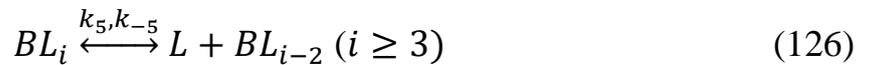
Составляющая кинетики (кинетическая модель) для данной системы показана на рисунке 119. При этом были приняты два основных допущения:

- Так как в открытых условиях образуются целый спектр олигомеров бутыллактата, то примем, что реакционная способность только мономера

(бутиллактата) отличается от олигомеров бутиллактата. Данное допущение позволяет выделить следующую кинетическую схему процесса с тремя константами равновесия:



- Среди побочных процессов присутствуют только реакции образования лактида (анализ реакционных масс подтверждает присутствию небольшого количества лактида). Побочные обменные реакции отсутствуют. Тогда, к кинетической схеме прибавляется еще два типа реакций с двумя константами равновесия:



Составляющую изменения массы можно вывести из кинетического уравнения скорости химической реакции:

$$\frac{d\left(\frac{N_i}{V_{CM}}\right)}{dt} = \frac{dN_i V_{CM} - dV_{CM} N_i}{V_{CM}^2 dt} = \frac{1}{V_{CM}} \frac{dN_i}{dt} - \frac{N_i}{V_{CM}} \frac{dV_{CM}}{dt} \quad (127)$$

Чтобы перейти к концентрациям моль/кг, введем еще 2 допущения. Так как нет достоверных данных о плотностях индивидуальных олигомеров бутиллактата, примем, что они равны между собой и эквиваленты плотности бутиллактата:

$$\rho_{BL_1} = \rho_{BL_2} = \dots = \rho_{BL_i} \quad (128)$$

Такое приближение о равенстве плотностей олигомеров в независимости от длины цепи уже успешно применялось в работе по моделированию процесса олигомеризации молочной кислоты [90]. Второе допущение – плотности бутанола и лактида равны между собой и эквиваленты бутиллактату:

$$\rho_{BL_1} = \rho_L = \rho_{Bu} \quad (129)$$

Несмотря на то, что плотности бутанола ($\rho_{Bu}[20^\circ\text{C}] = 810 \text{ кг/м}^3$) и лактида ($\rho_L[20^\circ\text{C}] = 1350 \text{ кг/м}^3$) сильно отличаются от плотности бутиллактата ($\rho_{BL_1}[25^\circ\text{C}] = 980 \text{ кг/м}^3$), их концентрации в реакционной среде находятся на низком уровне. Таким образом, плотность реакционной среды остается постоянной в течение всего синтеза:

$$\frac{\rho_{\text{см}}}{m_{\text{см}}} \frac{d(N_i)}{dt} = \rho_{\text{см}} \frac{1}{m_{\text{см}}} \frac{dN_i}{dt} - \rho_{\text{см}} \frac{N_i}{m_{\text{см}}^2} \frac{dm_{\text{см}}}{dt} \quad (130)$$

тогда левую и правую часть уравнения скорости химической реакции можно разделить на плотность смеси:

$$\frac{d(N_i/m_{\text{см}})}{dt} = \frac{1}{m_{\text{см}}} \frac{dN_i}{dt} - \frac{N_i}{m_{\text{см}}^2} \frac{dm_{\text{см}}}{dt} = R_i - \frac{C_i}{m_{\text{см}}} \frac{dm_{\text{см}}}{dt} \quad (131)$$

В данном случае первое слагаемое будет соответствовать скорости химической реакции, а второе – отражать изменение массы реакционной среды в ходе реакции.

Для учета составляющей массопереноса (переход веществ между фазами) введем несколько допущений:

- Летучими веществами являются только исходный мономер (бутиллактат) и низкомолекулярный продукт (бутанол), что также подтверждает анализ отгона;
- Основное сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе;
- Парциальное давление компонентов в газовой фазе равно нулю.

Процесс перехода вещества из одной фазы в другую происходит путем молекулярной диффузии и турбулентной диффузии (конвекцией). Этот процесс состоит из нескольких последовательных стадий и является достаточно сложным с точки зрения его математического описания. В связи с этим предложены некоторые упрощенные гипотетические модели, одна из которых – двухпленочная модель Льюиса и Уитмена – наиболее ранняя и весьма наглядная теория. Согласно этой

модели по обе стороны межфазной поверхности образуются пограничные пленки контактирующих фаз (жидкость – жидкость, жидкость – газ), создающие основное сопротивление переходу вещества из одной фазы в другую. При этом на самой межфазной поверхности достигается равновесие обеих фаз [91-92].

Конечно, теория обладает рядом известных недостатков (например, невозможность непосредственного измерения толщин пограничных пленок), но, оперируя эмпирическими и полуэмпирическими выражениями, зачастую удается достаточно точно описать происходящие процессы. В связи с этим данная теория была применена для описания массопереноса в процессе синтеза олигомера бутиллактата.

Для нахождения скорости перехода вещества из одной фазы к межфазной поверхности и от последней во вторую фазу в рамках двухпленочной теории воспользуемся следующим уравнением (наглядная иллюстрация представлена на рисунке 121):

$$M_i = K_{x,i}^{\Pi}(C_i - C_i^*)F = K_{y,i}^{\Pi}(G_i^* - G_i)F \quad (132)$$

где $K_{x,i}^{\Pi}$ – коэффициент массоотдачи i -го компонента для жидкой фазы, $\frac{1}{\text{мин} \cdot \text{м}^2}$,

$K_{y,i}^{\Pi}$ – коэффициент массоотдачи i -го компонента для газовой фазы, $\frac{1}{\text{мин} \cdot \text{м}^2}$,

C_i – концентрации i -го компонента в жидкой фазе, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$,

G_i – концентрации i -го компонента в газовой фазе, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$,

C_i^* и G_i^* – равновесные концентрации i -го компонента на межфазных поверхностях, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$,

F – межфазная поверхность, м^2 .

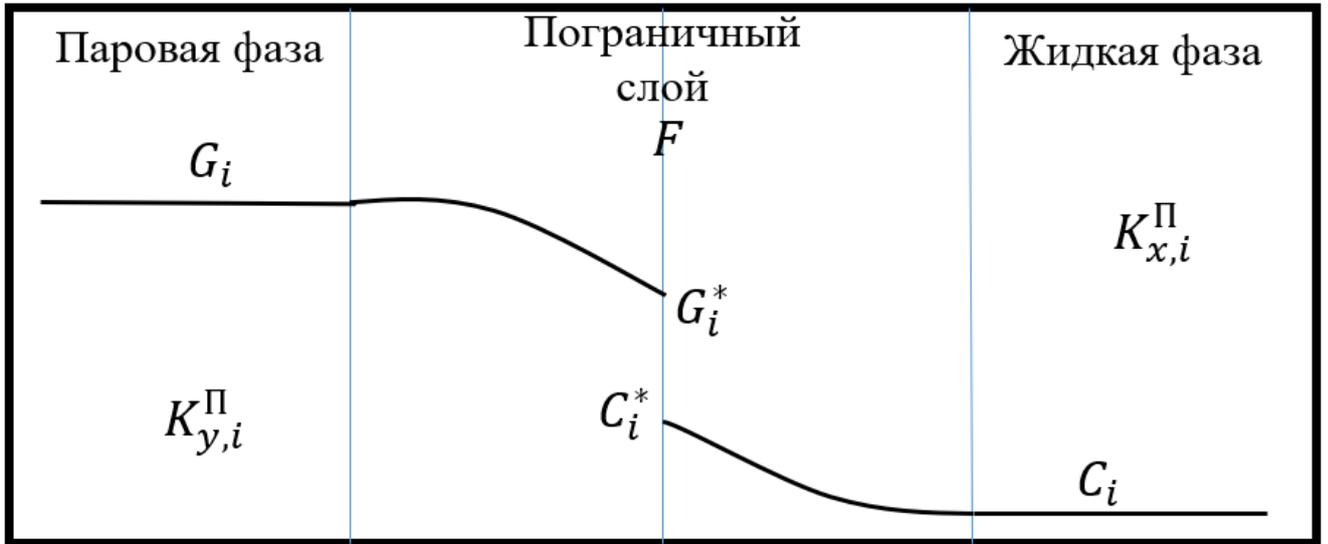


Рисунок 121 – Иллюстрация к двухпленочной теории Льюиса и Уитмена

Так как основное сопротивление массопереносу находится в жидкой фазе (стоит ожидать высокие коэффициенты диффузии в газовой фазе, в связи с чем данную фазу можно считать однородной, а значения концентраций равным значениям на границе раздела фаз – движущая сила процесса массопереноса будет равна нулю), тогда правой частью уравнения можно пренебречь:

$$M_i = K_{x,i}^{\text{П}}(C_i - C_i^*)F \quad (133)$$

С учетом введённых допущений можно предположить, что равновесная концентрация летучих компонентов на межфазной границе жидкость-жидкость равна нулю, тогда уравнения упрощается до следующего:

$$M_i = K_{x,i}^{\text{П}}C_iF \quad (134)$$

Оценка межфазной поверхности весьма затруднена из-за кипения реакционной массы, в связи с чем этот параметр был внесён в коэффициент массоотдачи:

$$M_i = K_{x,i}^{\text{П}' }C_i \quad (135)$$

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

Таким образом, для открытой системы можно предложить систему дифференциальных уравнений (математическая модель), представленной на рисунке 122. При составлении данной модели концентрация катализатора была внесена в наблюдаемые константы скорости, что не совсем правильно, так как в процессе синтеза изменяется реакционная масса и, соответственно, меняется концентрация катализатора. Однако, такое допущение (неизменность концентрации катализатор) было принято и далее будет показано, что модель достаточно хорошо описывает поведения реальной системы (с учетом всех прочих допущений). Дальнейшие исследования по разработке математической модели процесса должны учитывать этот фактор.

Для расчета данной системы дифференциальных уравнений в рамках решения обратно-кинетической задачи были использованы следующие начальные условия:

- $C_{BL_{1,0}} = 6,658 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$;
- $C_{Bu_0} = 0,000 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$;
- $K_{p,1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 0,0765$;
- $K_{p,2} = \frac{k_2}{k_{-2}} = 0,0570$;
- $K_{p3} = \frac{k_3}{k_{-3}} = 0,0500$;
- $K_{p4} = \frac{k_4}{k_{-4}} = 0,0500$;
- $K_{p5} = \frac{k_5}{k_{-5}} = 0,0500$;
- $k_1 = 0,00091 \frac{\text{КГ}}{(\text{МОЛЬ*МИН})}$;
- $k_2 = 0,00502 \frac{\text{КГ}}{(\text{МОЛЬ*МИН})}$;
- $k_3 = 0,00100 \frac{\text{КГ}}{(\text{МОЛЬ*МИН})}$;
- $k_4 = 0,00100 \frac{\text{КГ}}{(\text{МОЛЬ*МИН})}$;
- $k_5 = 0,00100 \frac{\text{КГ}}{(\text{МОЛЬ*МИН})}$;

$$\begin{aligned}
\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 - K_{BL_1}^{IV} C_{BL_1} - \frac{C_{BL_1}}{m_{CM}} \frac{dm_{CM}}{dt} \\
\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{C_{BL_2}}{m_{CM}} \frac{dm_{CM}}{dt} \\
\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} + \\
&\quad + k_{-5} C_{BL_1} C_L + k_5 C_{BL_5} - k_{-5} C_{BL_3} C_L - \frac{C_{BL_3}}{m_{CM}} \frac{dm_{CM}}{dt} \\
\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}} - \\
&\quad - 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 - \frac{C_{BL_i}}{m_{CM}} \frac{dm_{CM}}{dt} \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}} - \\
&\quad - 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 - \frac{C_{BL_i}}{m_{CM}} \frac{dm_{CM}}{dt} \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 - K_{Bu}^{IV} C_{Bu} - \frac{C_{Bu}}{m_{CM}} \frac{dm_{CM}}{dt} \\
\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}} - \frac{C_L}{m_{CM}} \frac{dm_{CM}}{dt} \\
\frac{dm_{CM}}{dt} &= (K_{BL_1}^{IV} C_{BL_1} Mr_{BL_1} + K_{Bu}^{IV} C_{Bu} Mr_{Bu}) m_{CM}
\end{aligned}$$

Рисунок 122 – Обобщенная система дифференциальных уравнений для открытой системы

- $K_{BL_1}^{\Pi'} = 0,00010 \frac{1}{\text{моль}}$;
- $K_{Bu}^{\Pi'} = 0,00100 \frac{1}{\text{моль}}$.

Полученные результаты по каждому эксперименту приведены в приложении Г. В таблицах 23-24 приведены сводные данные для каждой серии, отражающие полученные константы скорости.

Таблица 23. Полученные константы скорости для серии по варьированию скорости перемешивания

	Эксперимент №18	Эксперимент №19	Эксперимент №20	Эксперимент №21
Константа скорости, кг/моль*мин				
k_1	0,00080	0,00084	0,00092	0,00090
k_{-1}	0,01143	0,01169	0,01255	0,01254
k_2	0,00515	0,00482	0,00520	0,00539
k_{-2}	0,08113	0,08158	0,09600	0,09234
k_3	0,00330	0,00319	0,00301	0,00305
k_{-3}	0,03686	0,03960	0,03330	0,03822
k_4	0,00014	0,00008	0,00012	0,00013
k_{-4}	0,00107	0,00075	0,00099	0,00099
k_5	0,00107	0,00128	0,00129	0,00130
k_{-5}	0,03739	0,04409	0,04009	0,03905
Константа равновесия				
K_{p1}	0,07010	0,07200	0,07310	0,07180
K_{p2}	0,06350	0,05910	0,05421	0,05840
K_{p3}	0,08960	0,08050	0,09050	0,07985
K_{p4}	0,12900	0,11178	0,12540	0,13540
K_{p5}	0,02870	0,02910	0,03210	0,03340
Коэффициент массоотдачи, 1/мин				
$K_{BL_1}^{\Pi'}$	0,00002	0,00006	0,00011	0,00014
$K_{Bu}^{\Pi'}$	0,00311	0,00904	0,01313	0,01608

Таблица 24. Полученные константы скорости для серии по варьированию расхода азота

	Эксперимент №22	Эксперимент №23	Эксперимент №24	Эксперимент №25
Константа скорости, кг/моль*мин				
k_1	0,00091	0,00088	0,00098	0,00080
k_{-1}	0,01240	0,01216	0,01341	0,01114
k_2	0,00452	0,00487	0,00486	0,00554
k_{-2}	0,09041	0,08184	0,09681	0,10037
k_3	0,00339	0,00294	0,00370	0,00417
k_{-3}	0,03922	0,03099	0,04708	0,04659
k_4	0,00010	0,00013	0,00008	0,00011
k_{-4}	0,00079	0,00100	0,00070	0,00093
k_5	0,00126	0,00119	0,00120	0,00119
k_{-5}	0,04063	0,04449	0,04649	0,03550
Константа равновесия				
K_{p1}	0,07350	0,07240	0,07290	0,07210
K_{p2}	0,04999	0,05950	0,05020	0,05520
K_{p3}	0,08650	0,09500	0,07850	0,08950
K_{p4}	0,12110	0,12800	0,11600	0,12310
K_{p5}	0,03110	0,02670	0,02580	0,03340
Коэффициент массоотдачи, 1/мин				
K_{BL1}^{Γ}	0,00072	0,00105	0,00124	0,00155
K_{Bu}^{Γ}	0,10505	0,18512	0,21301	0,26822

Последний опыт по достижению полной конверсии бутиллактата был показан более подробно. На рисунках 123-127 приведено сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными. В таблице 25 приведены полученные в ходе решения обратного-кинетической задачи константы скорости и константы уноса летучих компонентов.

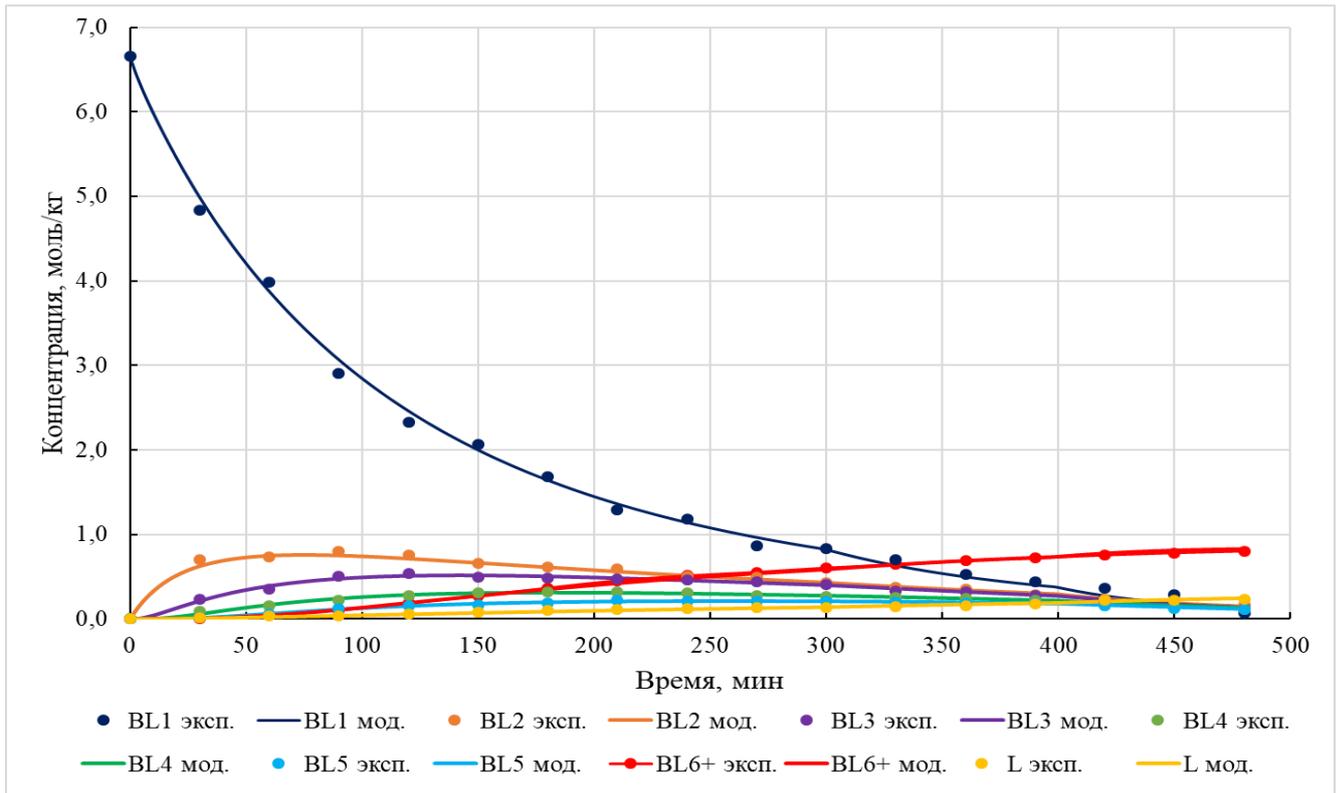


Рисунок 123 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными (концентрации основных веществ в реакционной среде)

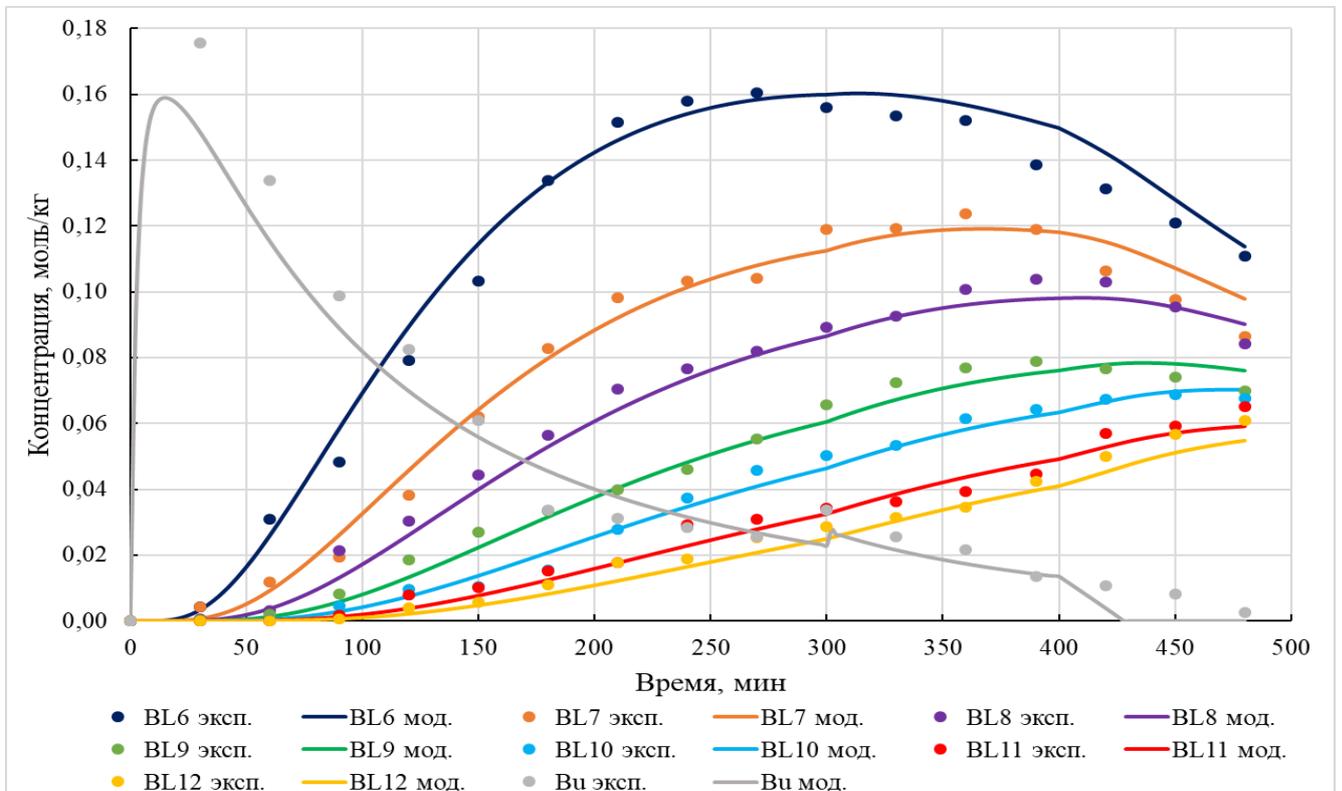


Рисунок 124 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными (концентрации основных веществ в реакционной среде)

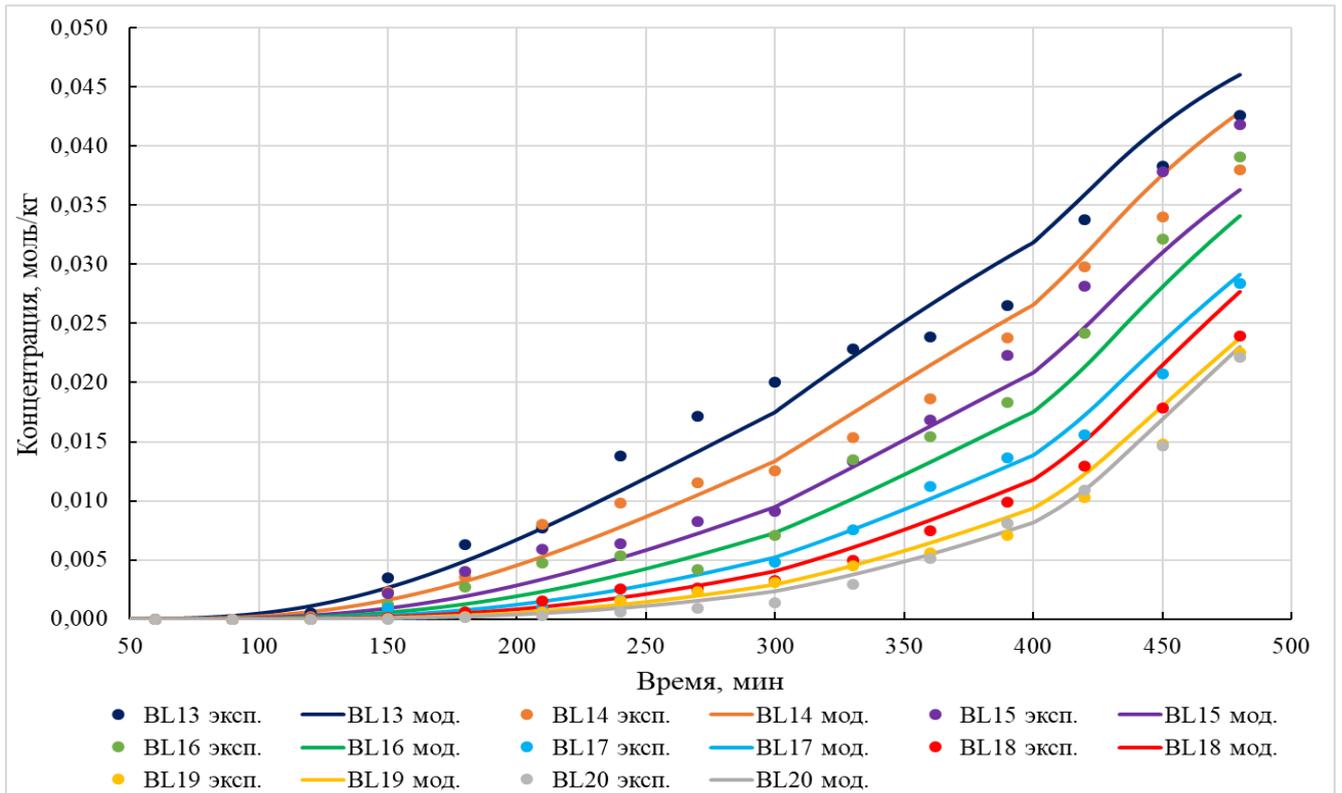


Рисунок 125 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными (концентрации основных веществ в реакционной среде)

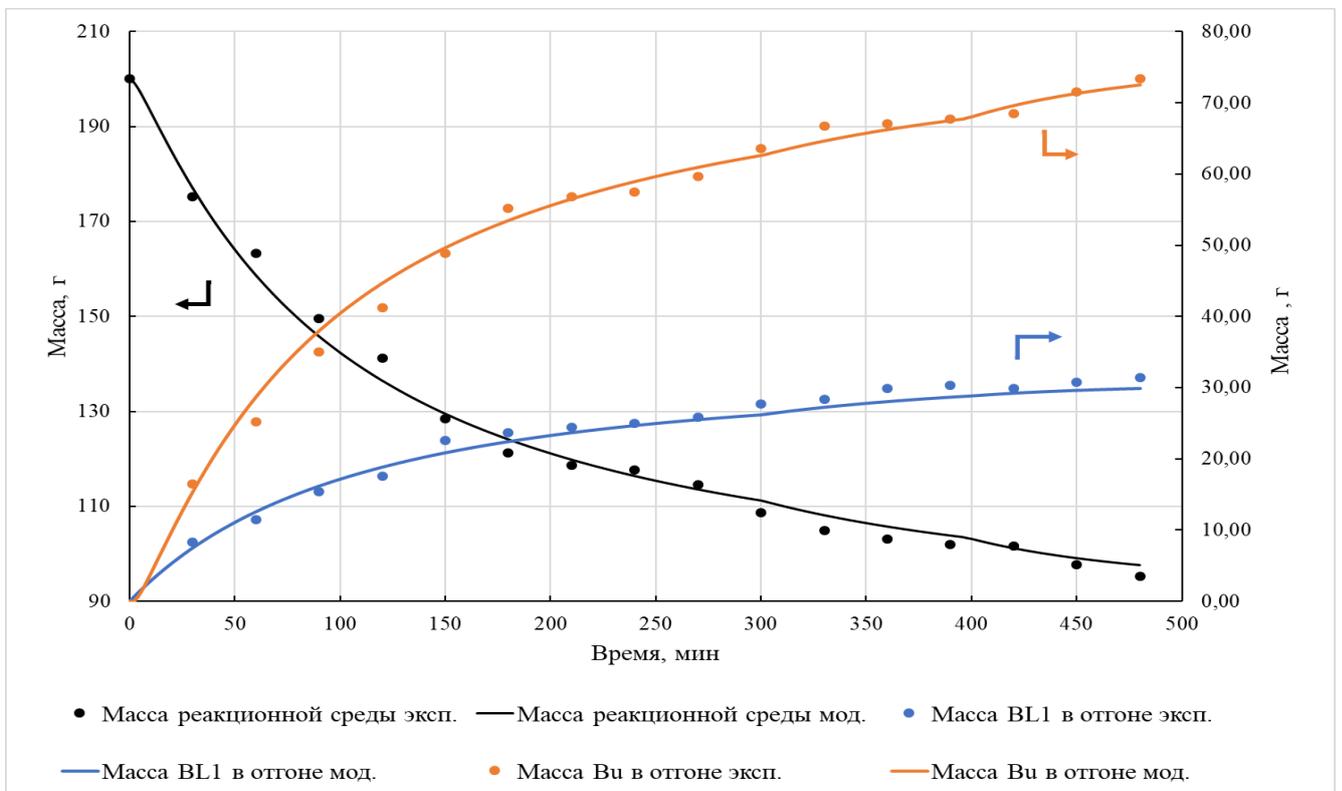


Рисунок 126 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными (масса реакционной среды и масса веществ в отгоне)

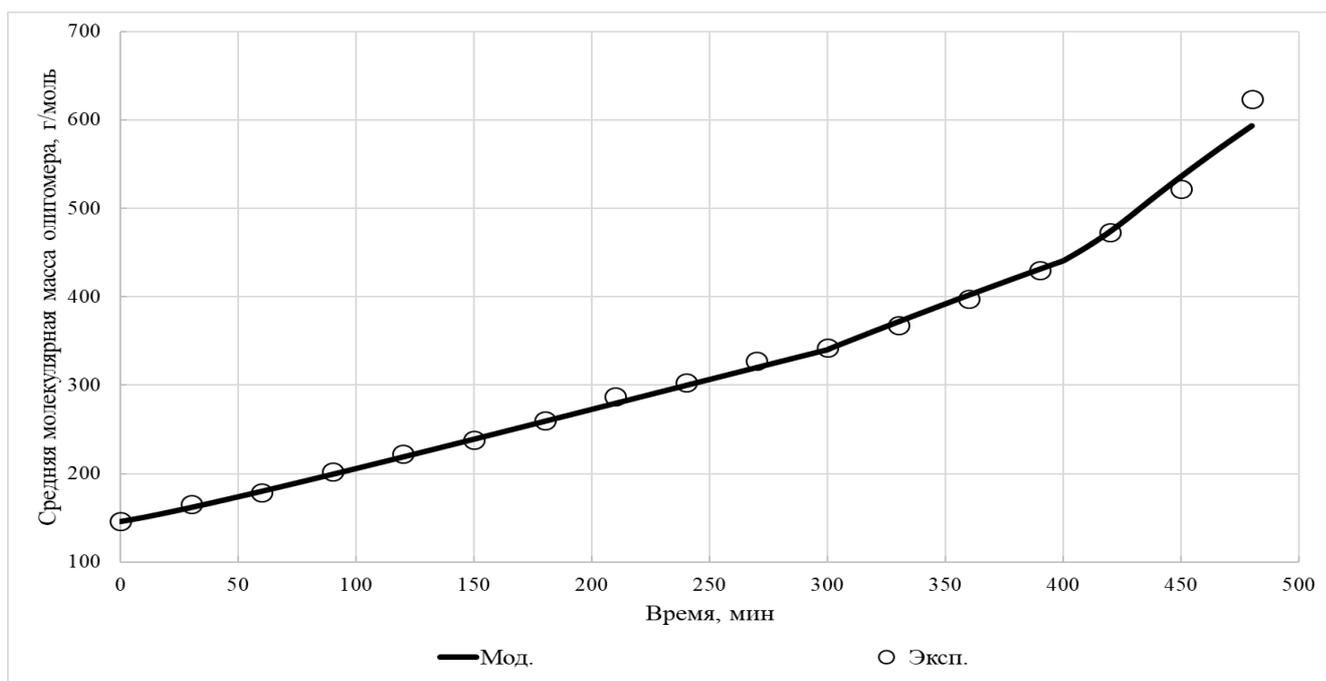


Рисунок 127 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными (средняя молекулярная масса олигомера)

Таблица 25. Полученные константы в ходе решения обратного-кинетической задачи

	Эксперимент №26		
	T = 180°C	T = 195°C	T = 210°C
	Константа скорости, кг/моль*мин		
k_1	0,00089	0,0013	0,0024
k_{-1}	0,012	0,018	0,033
k_2	0,0049	0,010	0,014
k_{-2}	0,092	0,19	0,27
k_3	0,0035	0,0050	0,0083
k_{-3}	0,041	0,057	0,095
k_4	0,00010	0,00017	0,00031
k_{-4}	0,00086	0,0013	0,0026
k_5	0,0012	0,0018	0,0034
k_{-5}	0,042	0,062	0,12
Константа равновесия			
K_{p1}	0,073	0,072	0,072
K_{p2}	0,054	0,053	0,053
K_{p3}	0,087	0,088	0,087
K_{p4}	0,12	0,13	0,12
K_{p5}	0,029	0,029	0,029
Коэффициент массоотдачи, 1/мин			
K_{BL1}^{II}	0,0016	0,0025	0,0040
K_{Bu}^{II}	0,27	0,35	0,45

Все представленные результаты относятся к однократному решению обратно-кинетической задачи. Однако, известно, что основная возникающая сложность при решении обратно-кинетических задач является неоднозначность процедуры минимизации функционалов, так как существует несколько различных наборов оптимизируемых параметров, которые одинаково удовлетворительно описывают экспериментальные данные [93]. В связи с чем, необходимо проводить многократные решения обратно-кинетической задачи, при этом каждый раз меняя исходные начальные условия. Для оценки получаемых значений для последнего эксперимента проводился 20-кратный вычислительный эксперимент.

Границы доверительных интервалов можно определить по распределению Стьюдента для объема выборки 20 и уровня надежности 0,95 [94, 95]:

$$\bar{k}_i - \frac{t_\alpha S}{\sqrt{n}} < k_i < \bar{k}_i + \frac{t_\alpha S}{\sqrt{n}} \quad (136)$$

где \bar{k}_i – среднее значение i -ой константы в объеме выборки $n = 20$,

t_α – значение коэффициента Стьюдента (табличное значение при объеме $n = 20$ и уровне надежности $\alpha = 0,95$),

S – исправленное среднеквадратичное отклонение, которое рассчитывается по формуле:

$$S = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n (k_i - \bar{k}_i)^2\right) / (n - 1)} \quad (137)$$

Результаты статистической обработки 20 вычислительных экспериментов по определению границ доверительных интервалов представлены в таблице 26. Полученные интервалы с доверительной надежностью 95% покрывают расчетные данные по значениям констант.

Таблица 26. Доверительные интервалы для констант, полученные при решении обратно-кинетической задачи

Эксперимент №26			
	T = 180°C	T = 195°C	T = 210°C
Константа скорости, кг/моль*мин			
k ₁	0,00091±0,00003	0,0015±0,0002	0,0021±0,0004
k ₋₁	0,010±0,002	0,019±0,004	0,032±0,002
k ₂	0,0045±0,0012	0,010±0,004	0,018±0,005
k ₋₂	0,094±0,009	0,18±0,03	0,25±0,02
k ₃	0,0039±0,0010	0,0047±0,0012	0,0079±0,0009
k ₋₃	0,036±0,005	0,059±0,006	0,095±0,004
k ₄	0,00012±0,00011	0,00015±0,00005	0,00033±0,00012
k ₋₄	0,00075±0,00020	0,0014±0,0004	0,0029±0,0008
k ₅	0,0014±0,0007	0,0018±0,0007	0,0033±0,0004
k ₋₅	0,038±0,009	0,067±0,003	0,13±0,02
Коэффициент массоотдачи, 1/мин			
K _{BL1} ^П	0,0016±0,0008	0,0025±0,0009	0,0040±0,0006
K _{Bu} ^П	0,27±0,01	0,35±0,03	0,45±0,03

Другой важный момент – адекватность предложенной модели. Наиболее простой способ – рассмотреть относительные погрешности результатов моделирования от экспериментальных данных (в %):

$$\varepsilon_{x,i} = \left| \frac{X_i^{\text{эксп}} - X_i^{\text{мод}}}{X_i^{\text{эксп}}} \right| * 100 \quad (138)$$

где $\varepsilon_{x,i}$ – относительная погрешность для i-го измерения параметра x,
 $X_i^{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение параметра x i-го измерения,
 $X_i^{\text{мод}}$ – результат моделирования для параметра x i-го измерения.

Для удобства оценим средние значения погрешностей для всех концентраций и изменений масс. Однако, оказалось, что полученные значения по погрешностям сильно отклоняются от нормального распределения, что наглядно иллюстрировано на рисунке 128 (на примере относительных погрешностей для изменения концентраций бутиллактата).

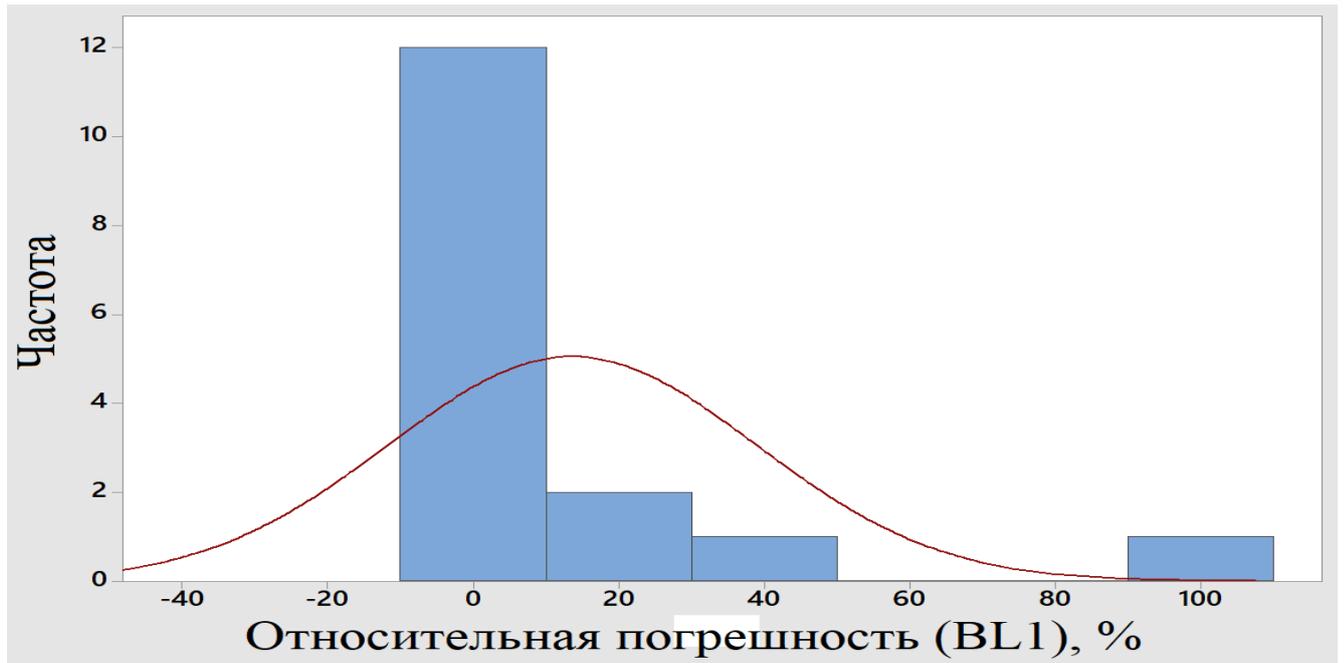


Рисунок 128 – Гистограмма распределения частот относительных погрешностей для параметра концентрации бутиллата

Проведем тест Колмогорова-Смирнова для подтверждения отклонения от нормального распределения Гаусса (рисунок 129). Полученное значение p меньше 0,01, что подтверждает значительные отклонения от нормальности [95, 96].

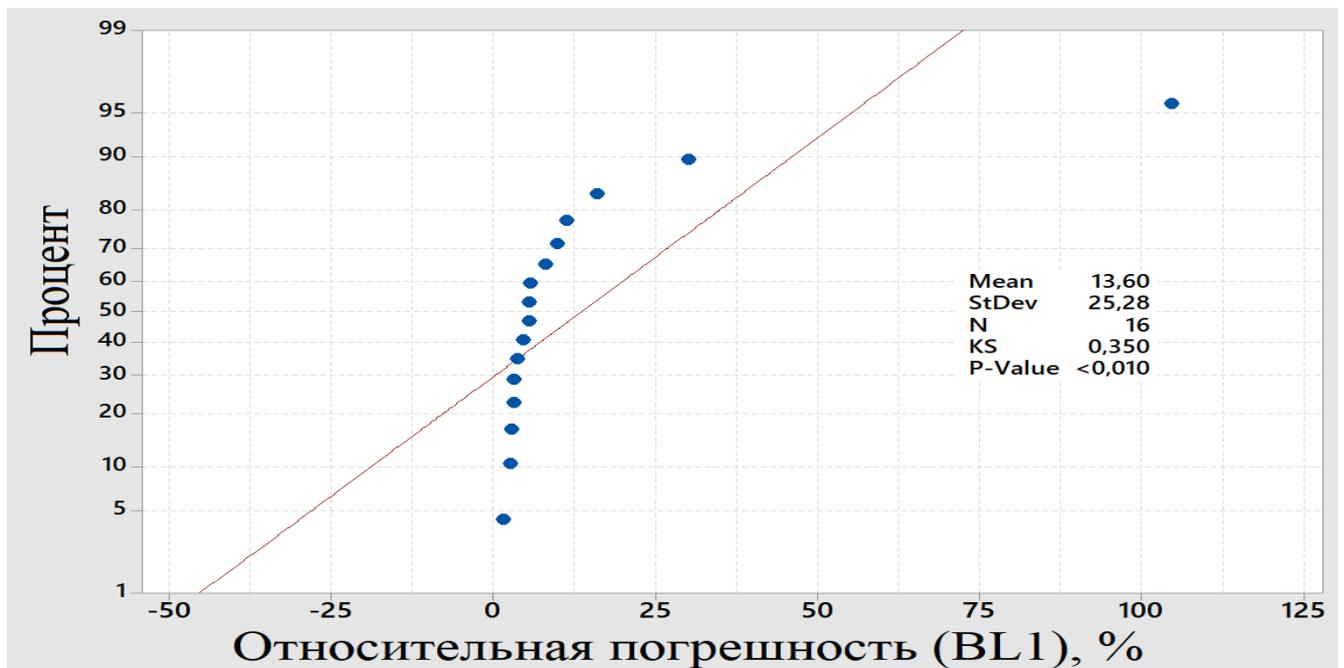


Рисунок 129 – Тест Колмогорова-Смирнова для оценки нормальности распределения

В таких случаях использовать среднее значение в качестве меры центральной тенденции не рекомендуется, так этот оно является очень чувствительным параметров к так называем «выбросам» (наглядно видно на рисунке 128). В этом случае для характеристики центральной тенденции будем применять другой параметр – медиану. Медиана – это значение признака, справа и слева от которого находится равное число наблюдений (по 50%). Этот параметр (в отличие от среднего значения) устойчив к «выбросам». В таблице 27 представлены результаты расчетов средних относительных погрешностей. Средняя общая погрешность (медиана) для всех параметров составляет 6,9%. Таким образом, результаты моделирования достаточно хорошо описывают экспериментальные данные.

Таблица 27. Рассчитанные средние погрешности

Параметр	Средняя погрешность, %	Параметр	Средняя погрешность, %
Концентрация BL1	5,52	Концентрация BL13	12,5
Концентрация BL2	3,88	Концентрация BL14	12,9
Концентрация BL3	4,45	Концентрация BL15	13,3
Концентрация BL4	3,91	Концентрация BL16	13,9
Концентрация BL5	4,03	Концентрация BL17	12,0
Концентрация BL6	4,98	Концентрация BL18	14,0
Концентрация BL7	5,77	Концентрация BL19	14,7
Концентрация BL8	6,01	Концентрация BL20	11,4
Концентрация BL9	6,58	Концентрация В _и	14,5
Концентрация BL10	7,12	Концентрация L	6,68
Концентрация BL11	9,55	Реакционная масса	2,01
Концентрация BL12	12,9	Масса бутанола в отгоне	1,86

Так как в процессе синтеза изменяется температура, более наглядно будет представить константы скорости в Аррениусовских формах (опять же считается, что концентрация катализатора не изменяется в процессе синтеза). В таблице 28 представлены необходимые данные для построения графика $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, а на рисунке 130 изображен соответствующий график.

Таблица 28. Данные для построения графика в Аррениусовских координатах

1/T, 1/K	ln(k1)	ln(k2)	ln(k3)	ln(k4)	ln(k5)
0,00221	-7,020	-5,309	-5,641	-9,162	-6,718
0,00214	-6,645	-4,582	-5,293	-8,751	-6,319
0,00207	-6,051	-4,235	-4,799	-8,160	-5,695

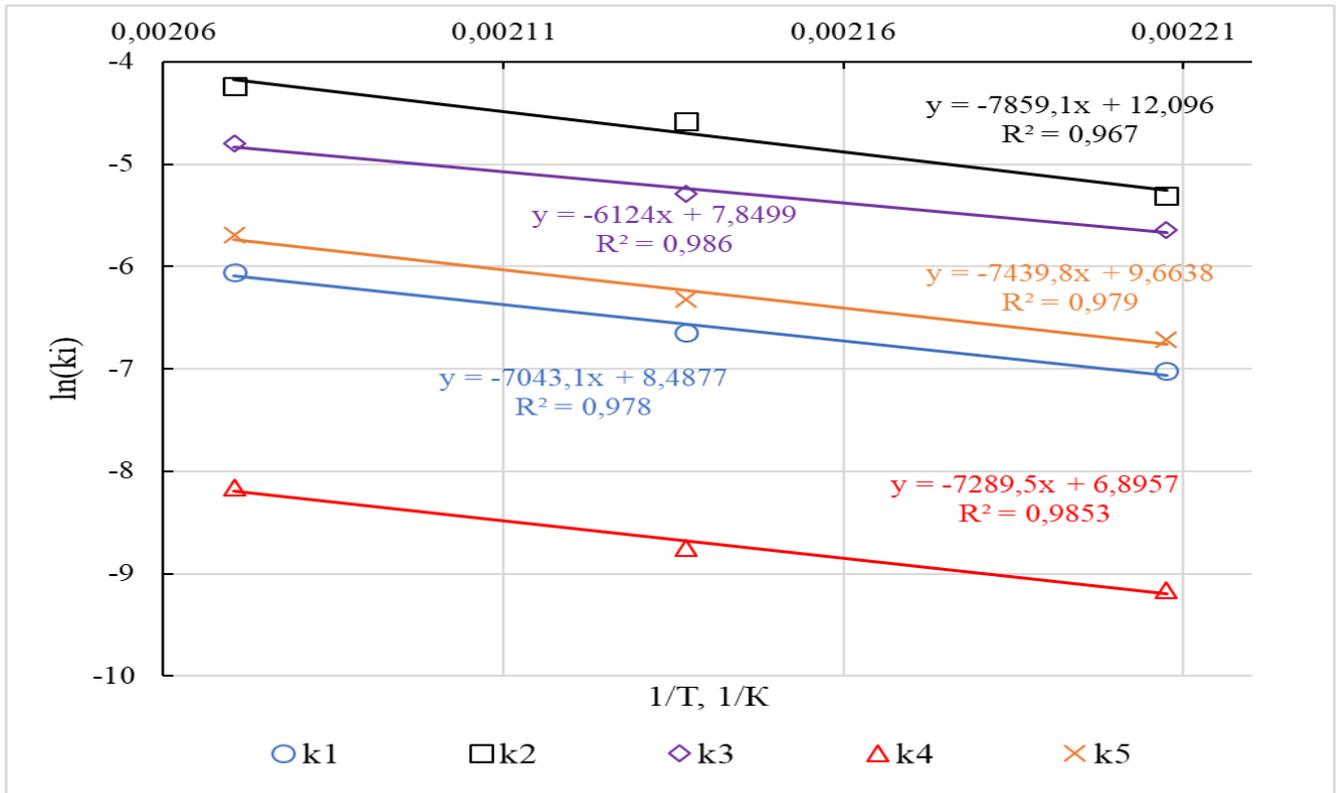


Рисунок 130 – Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя графическим методом

$$k_1 = 4855 * e^{-\frac{7043}{T}} \quad (139)$$

$$k_2 = 17,9 * 10^4 * e^{-\frac{7859}{T}} \quad (140)$$

$$k_3 = 2565 * e^{-\frac{6124}{T}} \quad (141)$$

$$k_4 = 988 * e^{-\frac{7289}{T}} \quad (142)$$

$$k_5 = 15737 * e^{-\frac{7440}{T}} \quad (143)$$

Таким образом, для последнего эксперимента решать прямую кинетическую задачу с помощью системы дифференциальных уравнений, изображенной на рисунке 122, следует с учетом зависимости наблюдаемых констант скоростей от температуры проведения процесса.

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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

№	Сокращение или условное обозначение	Расшифровка
1	МК	молочная кислота
2	ПМК	полимолочная кислота (полилактид)
3	ГЖХ	газо-жидкостная хроматография
4	СЭМК	сложный эфир молочной кислоты
5	ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
6	БЭМК, BL_1	бутиловый эфир молочной кислоты (бутиллактат)
7	ПЭТФ	полиэтилентерефталат
8	BL_2	олигомер бутиллактата с длиной цепи 2 (димер бутиллактата, бутиловый эфир димера молочной кислоты, бутилдилактилат)
9	BL_i ($i > 2$)	олигомер бутиллактата с длиной цепи i (i -мер бутиллактата, бутиловый эфир i -мера молочной кислоты, бутил(i)лактилат)
10	Bu	бутанол (н-бутанол)
11	L	лактид
12	C_i	концентрация i -компонента, моль/кг
13	k_i	константа прямой реакции i -го превращения, кг/моль*мин
14	k_{-i}	константа обратной реакции i -го превращения, кг/моль*мин
15	$K_{p,i}$	константа равновесия i -го превращения
16	$K_{x,i}^{П'}$	модифицированный коэффициент массоотдачи i -го компонента в жидкой фазе, $\frac{1}{\text{мин}}$
17	$m_{см}$	масса реакционной смеси, кг
18	Mr_i	молекулярная масса i -го компонента, кг/моль

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Wróblewska-Krepsztul J., Rydzkowski T., Borowski G. Recent progress in biodegradable polymers and nanocomposites based packaging materials for sustainable environment // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2018. – V. 23. – N. 4. – PP. 383-395
- [2] Luckachan G.E. Biodegradable Polymers – A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2011. – V. 19. – N. 3. – PP. 637-676
- [3] Kumar N, Kaur P, Bhatia S. Advances in bio-nanocomposite materials for food packaging: a review // *Nutrition & Food Science*. – 2017. – V. 47. – N. 4. – PP. 591–606
- [4] Gandini A., Lacerda T.M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances // *Progress in Polymer Science*. – 2015. – V. 48. – PP. 1-39
- [5] Gunatillake P., Mayadunne R., Adhikari R. Recent developments in biodegradable synthetic polymers // *Biotechnology Annual Review*. – 2006. – V. 12. – PP. 301-347
- [6] Belgacem M.N., Gandini A. Monomers, polymers and composites from renewable resources. Amsterdam: Elsevier Ltd. – 2008. – PP. 560
- [7] Razza F., Innocenti F.D., Dobon A. Environmental profile of a bio-based and biodegradable foamed packaging prototype in comparison with the current benchmark // *Journal of Cleaner Production*. – 2015. – V. 102. – PP. 493-500
- [8] Ren J. Biodegradable Poly (Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications. – Tsinghua University Press: Beijing and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – PP. 302
- [9] Auras R., Lim L., Selke S., Tsuji H. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2010. – PP. 499
- [10] Hamad K., Kaseem M., Yang H.W. Properties and medical applications of polylactic acid: A review // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2015. – V. 9. – N. 5. – PP. 435-455
- [11] Rahmayetty, Sukerno, Prasetya B. Synthesis and Characterization of L-Lactide and Polylactic Acid (PLA) from L-Lactic Acid for Biomedical Applications // *Biomedical*

Engineering's Recent Progress in Biomaterials, Drugs Development, and Medical Devices, 2017. – AIP Conference Proceedings 1817, 020009

[12] Cosate de Andrade M.F., Souza P.M.S., Cavalett O. Life cycle assessment of Poly(Lactic acid) (PLA): comparison between chemical recycling, mechanical recycling and composting // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2016. – V. 24. – N. 4. – PP. 372–384

[13] Pieter Van Wouwe, Michiel Dusselier, Evelien Vanleeuw, Bert Sels. Lactide Synthesis and Chirality Control for Polylactic acid Production // *ChemSusChem*. – 2016. – V. 9. – PP. 907-921

[14] Pat. US 5675021 (publ. 1997). Method to produce and purify cyclic esters

[15] Wang G., Tang S., Cao F. Preparation of High Purity Lactide Using a High-Boiling-Point Alcohol Immobilization Method // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 57. – N. 22. – PP. 7711-7716

[16] Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – PP. 2411-2502

[17] Pat. US 5786185 (publ. 1998). Process for producing and recovering lactic acid

[18] Ghaffar T., Irshad M., Anwar Z. Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification // *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. – 2014. – V. 7. – N. 2. – PP. 222-229

[19] Pat. EP 0614983 (publ. 1994). Method for the production of lactic acid and lactic esters

[20] Pat. US 5071754 (publ. 1991). Production of esters of lactic acid, esters of acrylic acid, lactic acid, and acrylic acid

[21] Poryvaeva E.A., Egiazaryan T.A., Makarov V.M. Synthesis of Lactide from Lactic Acid and Its Esters in the Presence of Rare-Earth Compounds // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – V. 53. – N. 3. – PP. 344-350

[22] Pat. US 7488783 (publ. 2006). Method for the production of polylactide from a solution of lactic acid or one of the derivatives thereof

- [23] О развитии инновационных технологий с использованием возобновляемых источников энергии и сырья // Сайт Правительства России. URL: <http://government.ru/news/10228/> (дата обращения: 26.09.2014)
- [24] Yogesh M. Harshe, Giuseppe Storti, Massimo Morbidelli, Simone Gelosa, Davide Moscatelli. Polycondensation kinetics of lactic acid // Macromolecular reaction engineering. – 2007. – V. 1. – PP. 611-621
- [25] Sergey A. Mulyashov, Felix S. Sirovski, Sergey G. Beksaev. Depolymerisation of oligolactic acid: Simulation and pilot plant trial // Chemical Engineering Journal. – 2011. – N. 176-177. – PP. 225-230
- [26] А.В. Прохоров, Е.В. Варламова, Ю.П. Сучков, Р.А. Козловский, В.Ф. Швец. Разработка технологии получения лактида // Успехи в химии и химической технологии. – 2006. – Том XIX. – №7. – С. 12-16
- [27] Д.С. Хлопов. Разработка процесса получения L-лактида. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва 2011
- [28] А.В. Яркова, А.А. Шкарин, Я.С. Боровикова. XV Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва. Секция 8. Химическая технология полимерных материалов. С. 312-313
- [29] В.Н. Глотова. Усовершенствование технологии синтеза и очистки лактида. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск 2016
- [30] Holly Moore. MATLAB for Engineers. Pearson, 2015. – PP. 654
- [31] ГОСТ Р 7.0.11-2011. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления
- [32] ГОСТ Р 7.0.4-2006. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Издания. Выходные сведения. Общие требования и правила оформления
- [33] ГОСТ Р 7.0.5-2008. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила оформления

- [34] ГОСТ Р 1.5-2004. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила построения, изложения и обозначения
- [35] ГОСТ 2.105-95. Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам
- [36] Кржан Андрей. Биоразлагаемые полимеры и пластики. Plastice «Innovative Value Chain Development for Sustainable Plastics in Central Europe». Интернет-ресурс: www.plastice.org
- [37] ВП-П8-2322. Комплексная программа развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года. Утверждено Правительством РФ 24.04.2012 № 1853п-П8
- [38] Балов А., Ашпина О. Мировой рынок биополимеров // The Chemical Journal. – 2012. – № 3. – С. 48-53
- [39] Tan Kee Liew, Lim Soo King, Chan Jiun Haur, Low Chong Yu. Overview of poly(lactic acid) production with oil palm biomass as potential feedstock // International Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2014. – V. 5. – № 4. – PP. 1-10
- [40] Lactic Acid and Poly Lactic Acid (PLA) Market Analysis and Segment Forecasts to 2020. Grand View Research – Market Research & Consulting, 2014
- [41] From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals. Final report for the European Commission Directorate-General Energy. № ENER/C2/423-2012/SI2.673791. April 2015. – V. 1.4
- [42] K. Madhavan Nampoothiri, Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappu John. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research // Bioresource Technology. – 2010. – № 101. – PP. 8493-8501
- [43] Плетнев М.Ю. Новости упаковки. Биополимеры как материал для экологичной упаковки: в фокусе – полилактаты. SÖFW-Journal (Russian version). – 2004. – № 1. – С. 64-68
- [44] В.Ф. Фомин, С.А. Завражнов. Состояние и направления развития работ по получению биоразлагаемых полимеров из молочной кислоты // Пластические массы. – 2012. – № 3 переработка. – С. 56-64

- [45] R. Auras, B. Harte, S. Selke. An overview of polylactides as packaging materials // *Macromolecular Bioscience*. – 2004. – № 4. – PP. 835-864
- [46] Patrick Gruber, Micheal O'Brien. Polylactides «NatureWorks™ PLA» // Cargill Dow LLC. – С. 237
- [47] Интернет-ресурс (официальный сайт) компании NatureWorks: <http://www.natureworkslc.com/>
- [48] Avinc O., Khoddami A. Overview of poly(lactic acid) (PLA) fibre // *Fibre Chemistry*. – 2009. – V. 41. – N. 6. – PP. 391-401
- [49] Castro-Aguirre E., Iñiguez-Franco F., Samsudin H. Poly(lactic acid) – Mass production, processing, industrial applications, and end of life // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2016. – V. 107. – PP. 333-366
- [50] Hu Y., Daoud W. A., Cheuk K. K. L. Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid) // *Materials*. – 2016. – V. 9. – N. 3
- [51] Laonuadn P., Chaiyut N., Ksapabutr B. Poly(lactic acid) preparation by polycondensation method // *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*. – 2010. – V. 4. – N. 8. – PP. 1200-1202
- [52] Hoelderich W.F., Venschott M. Environmentally Friendly Heterogeneously Catalyzed Production of Lactide: 2nd Generation of PLA Process // *Catalysis Society of Japan*. – 2008. – V. 3. – PP. 22-24
- [53] Upare P.P., Yoon J.W., Hwan D.W. Design of a heterogeneous catalytic process for continuous and direct synthesis of lactide from lactic acid // *The Royal Society of Chemistry*. – 2016 *Green Chemistry*. – V. 18. – PP. 5978-5983
- [54] Khlopov D., Shvets V., Kozlovskiy R. Synthesis of L-Lactide from Butyl Lactate: Selection of Catalyst // *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2012. – V. 6. – PP. 263-267
- [55] Upare P.P., Lee M., Hwang D. W. New heterogeneous Pb oxide catalysts for lactide production from an azeotropic mixture of ethyl lactate and water // *Catalysis Communications*. – 2014. – V. 56. – PP. 179-183

- [56] Erwin T.H. Vink, David A. Glassner, Jeffrey J. Kolstad, Robert J. Wooley, Ryan P. O'Connor. The eco-profiles for current and near-future NatureWorks[®] polylactide (PLA) production. *Industrial biotechnology*, 2007, V. 3. – N. 1
- [57] Erwin T.H. Vink, Steve Davies, Jeffrey J. Kolstad. The eco-profile for current Ingeo[®] polylactide production. *Industrial biotechnology*, 2010. V. 6. – N. 4
- [58] US 6326458, C08G63/06. Continuous process for the manufacture of lactide and lactide polymers. Gruber Patrick, Hall Eric Stanley, Kolstad Jeffrey, Iwen Matthew, Benson Richard, Borchardt Ronald, 2001
- [59] US 5247059, C08G63/06. Continuous process for the manufacture of a purified lactide from esters of lactic acid. Gruber Patrick, Hall Eric, Kolstad Jeffrey, Iwen Matthew, Benson Richard, Borchardt Ronald, 1993
- [60] US 7488783, C08G63/08. Method for the production of polylactide from a solution of lactic acid or one of the derivatives thereof. Coszach Philippe, Bogaert Jean-Christophe, Van Gansberghe Frederic, 2006
- [61] US 6569989, C07D319/12. Process for producing lactide and process for producing polylactic acid from fermented lactic acid employed as starting material. Ohara Hitomi, Ito Masahiro, Sawa Seji, Toyota Jidosha, Kabushiki Kaisha, 2002
- [62] JP 7304763, C07D319/12. Production of lactide. Ito Takeshi, Kimura Kunio, Aoyama Tomohiro, Hotta Seshi, Yuuchi Minako, Uno Keiichi, 1995
- [63] George Odian. *Principles of polymerization* (fourth edition). Wiley-Interscience, 2004. – PP. 812
- [64] В.В. Киреев. *Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов по спец. "Хим. технол. высокомолекуляр. соединений"*. – М.: Высш. шк., 1992. – С. 512
- [65] Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. *Химия и физика полимеров: Учебное пособие*. Издательство ТПУ, Томск 2003, С. 208
- [66] Bamford C.H., Tipper C.F.H. *Non-Radical Polymerization. Chemical Kinetics. Volume 15*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1976, PP. 660
- [67] Ashok Khanna, Yamini S. Sudha, Sandeep Pillai, Swagat S. Rath. *Molecular modeling studies of poly lactic acid initiation mechanisms // J Mol Model.* – 2008. – V. 14. – PP. 367–374

- [68] Lin C.C., Hsieh K.H. The kinetics of polyesterification. Adipic Acid and Ethylene Glycol // Journal of Applied Polymer Science. – 1977. – V. 21. – PP. 2711-2719
- [69] Kumar A., Rajora P., Agarwalla N. L. Reversible polycondensation characterized by unequal reactivities of functional groups // Polymer. – 1982. – V. 23. – PP. 222-228
- [70] Harrane, M.A. Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir. Bulk polycondensation of lactic acid by Maghnite-H⁺ a non-toxic catalyst // J Polym Res. – 2012. – V. 19. – P. 9785
- [71] Ping Lan, Jia Lv. Study on Synthesis and Mechanism of Melt Polymerization of L-lactic Acid // Journal of Fiber Bioengineering and Informatics. – 2008. – V. 1. – N. 1.
- [72] Kinetic Study of the Effect of Catalyst in the Polycondensation of Lactic Acid to Produce Low Molecular Weight Polymers. Davide Moscatelli, Simone Gelosa, Harshe Yogesh and Giuseppe Storti Dept. di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “G. Natta” Politecnico di Milano Via Mancinelli 7 – 20131 Milano, Italy
- [73] Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Cornell university press. Ithaca, New York, 1953, P. 672
- [74] Neil A. Dotson, Rafael Galvan, Robert L. Laurence, Matthew Tirrell. Polymerization process modeling, VCH Publishers Inc., 1996, P. 371
- [75] Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации на основе метода моментов // Информатика, вычислительная техника и управление. Вестник Воронежского государственного технического университета 2015. – С. 6
- [76] In Hak Baick, Carla V. Luciani, Seung Young Park, Taehoon Lim, Kyu Yong Choi. Kinetics of reversible oligomerization of L-lactic Acid with a SnCl₂·2H₂O/p-toluenesulfonic acid catalyst // Industrial & engineering chemistry research. – 2012. – V. 51. – PP. 16617-16625
- [77] Yoo D. K., Kim D. Reaction Kinetics for the Synthesis of Oligomeric Poly(lactic acid) // Macromolecular Research. – 2005. – V. 13. – N. 1. – PP 68-72
- [78] Ana Marta Moniz Xavier. Study of lactic acid polycondensation and lactide production. Developed for the dissertation project realized in Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2010

- [79] Pravin P. Upare, Young Kyu Hwang, Jong-San Chang, Dong Won Hwang. Synthesis of Lactide from Alkyl Lactate via a Prepolymer Route // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2012. – V. 51. – PP. 4837-4842
- [80] Б.В. Петухов. Полиэфирные волокна. М.: «Химия», 1976. – С. 272
- [81] Duh, B., Reaction kinetics for solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate) // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – V. 81. – PP. 1748-1761
- [82] Schaffer, M.A., et al., Experimental study and modeling of nylon polycondensation in the melt phase // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – V. 42. – PP. 2946-2959
- [83] Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. 2-е изд. Перераб. – М.: Химия, 1984 – С. 376
- [84] Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. Москва «Мир» 1985, С. 264
- [85] Dirk Steinborn. *Fundamentals of Organometallic Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. P. 472
- [86] Erling Rytter, Steinar Kvisle. Spectral evidence for dimerization of titanium tetrachloride at cryogenic temperatures // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – V. 24. – PP. 639-640
- [87] Sobota P., Szafert S., Glowiak T. Reactions of tin tetrachloride with diethyl glutarate // *Journal of the Chemical Society*. – 1996. – PP. 439-442
- [88] Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия учебник М.: Химия, 2012. – С. 840
- [89] Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов – 10-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – С. 576
- [90] Witzke, D. R., *Introduction to Properties, Engineering, and Prospects of Polylactide Polymers.*, 1997, Michigan State University: East Lansing, MI
- [91] Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. В двух книгах. – С. 812

- [92] Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М. Химия, 1995. С. 368
- [93] Гиззатова Э. Р. Обратные задачи химической кинетики для кинетически неоднородных реакций полимеризации. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Уфа 2015
- [94] Бронштейн, И. Н. Справочник по математике для инженеров и учащихся вузов / И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев. – М.: Наука, 1981. – С. 544
- [95] Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Пер. с англ. – Л.: Химия, 1989 – С. 272
- [96] Интернет-ресурс: <http://www.minitab.com/en-us/>. Getting Started with Minitab 18. 2017

ПРИЛОЖЕНИЕ А

В приложении А приведены все экспериментально полученные данные для закрытой системы (без отвода бутанола из зоны реакции). Серия опытов по варьированию начальной концентрации катализатора отражена в экспериментах № 1–5 (таблицы № А1–А5, рисунки № А1–А5), варьирование температуры проведения процесса – эксперименты № 6–9 (таблицы № А6–А9, рисунки № А6–А9), варьирование начальной концентрации бутиллактата – эксперименты № 10–13 (таблицы № А10–А13, рисунки № А10–А13) и варьирование начальной концентрации бутанола – эксперименты №14–17 (таблицы № А14–А17, рисунки № А14–А17).

Таблица А1. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 1 (концентрация катализатора – 0,013% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	97,20	6,658	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	96,22	6,590	0,40	0,018	0,00	0,000	0,12	0,016
5	95,20	6,521	0,99	0,045	0,00	0,000	0,34	0,046
9	94,02	6,440	1,75	0,080	0,02	0,001	0,62	0,084
14	93,00	6,370	2,71	0,124	0,06	0,002	0,95	0,128
20	91,14	6,242	3,73	0,171	0,14	0,005	1,41	0,191
27	90,06	6,169	4,88	0,224	0,26	0,009	1,71	0,231
35	88,37	6,053	6,00	0,275	0,40	0,014	2,42	0,327
45	87,17	5,971	7,49	0,344	0,63	0,022	2,88	0,389
60	83,97	5,752	9,45	0,433	1,01	0,035	3,53	0,477
80	81,13	5,557	11,40	0,523	1,66	0,057	4,85	0,655
110	75,21	5,151	15,01	0,689	2,40	0,083	6,05	0,818
150	71,11	4,871	16,20	0,743	2,91	0,100	7,24	0,978
200	66,94	4,585	17,25	0,791	3,98	0,137	8,65	1,169
260	63,05	4,318	19,48	0,894	4,36	0,150	9,04	1,222
330	61,20	4,192	20,34	0,933	4,69	0,162	9,75	1,318
480	61,00	4,178	20,97	0,962	4,73	0,163	10,01	1,352

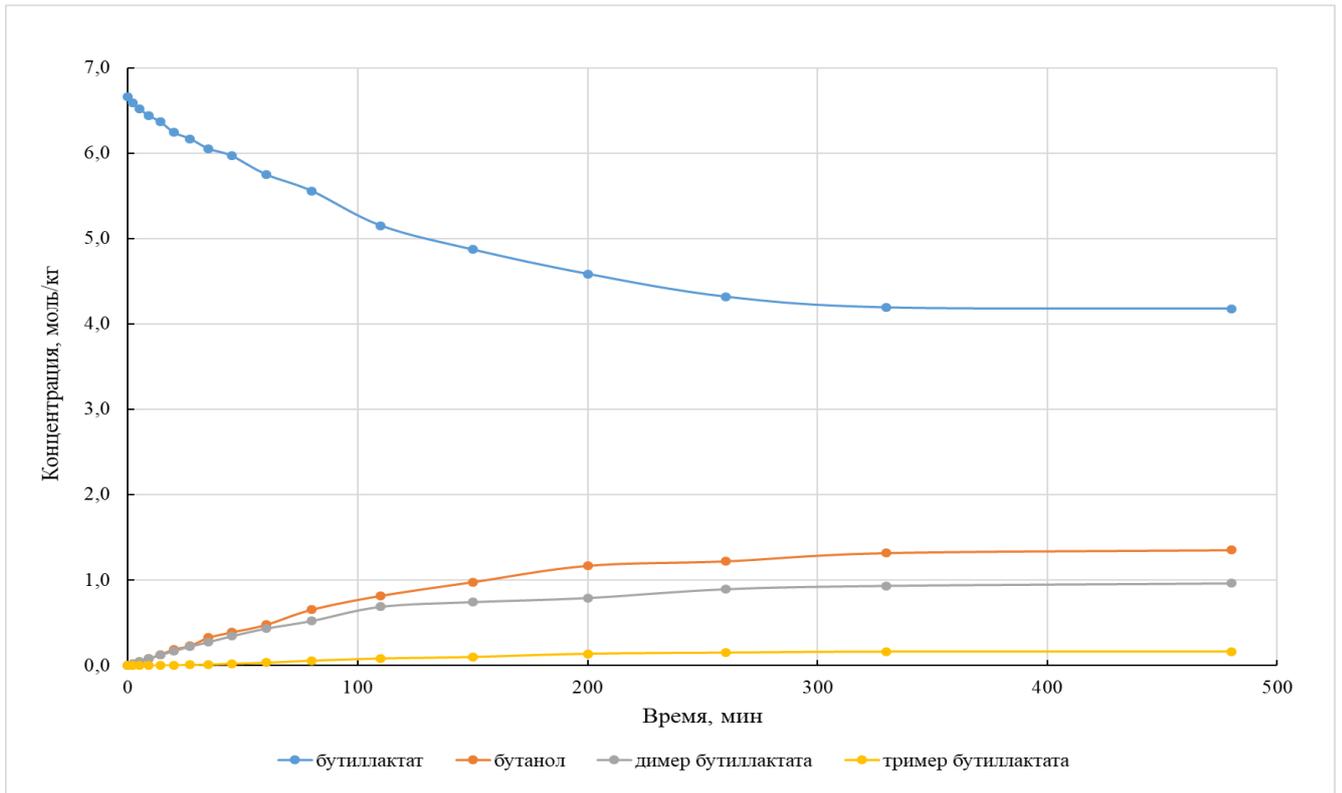


Рисунок А1 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 1 (концентрация катализатора – 0,013% масс.)

Таблица А2. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 2 (концентрация катализатора – 0,023% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	97,20	6,658	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	95,32	6,529	0,94	0,043	0,00	0,000	0,32	0,043
5	94,19	6,451	2,34	0,107	0,05	0,002	0,81	0,109
9	91,25	6,250	3,92	0,180	0,17	0,006	1,44	0,195
14	87,82	6,015	5,95	0,273	0,39	0,013	2,18	0,295
20	84,15	5,764	7,49	0,344	0,74	0,026	3,33	0,450
27	82,21	5,631	9,82	0,450	1,21	0,042	3,94	0,532
35	80,01	5,480	11,16	0,512	1,95	0,067	4,81	0,650
45	76,21	5,220	13,52	0,620	2,52	0,087	5,94	0,803
60	71,05	4,866	15,66	0,718	3,15	0,109	7,38	0,997
80	68,11	4,665	18,30	0,839	4,52	0,156	8,13	1,099
110	63,99	4,383	19,01	0,872	4,46	0,154	9,61	1,299
150	62,51	4,282	20,10	0,922	4,69	0,162	9,86	1,332
200	60,53	4,146	20,71	0,950	4,75	0,164	10,09	1,364
260	61,34	4,201	20,98	0,962	4,76	0,164	10,21	1,380
330	60,31	4,131	20,99	0,963	4,75	0,164	10,17	1,374
480	60,65	4,154	21,01	0,964	4,76	0,164	10,16	1,373

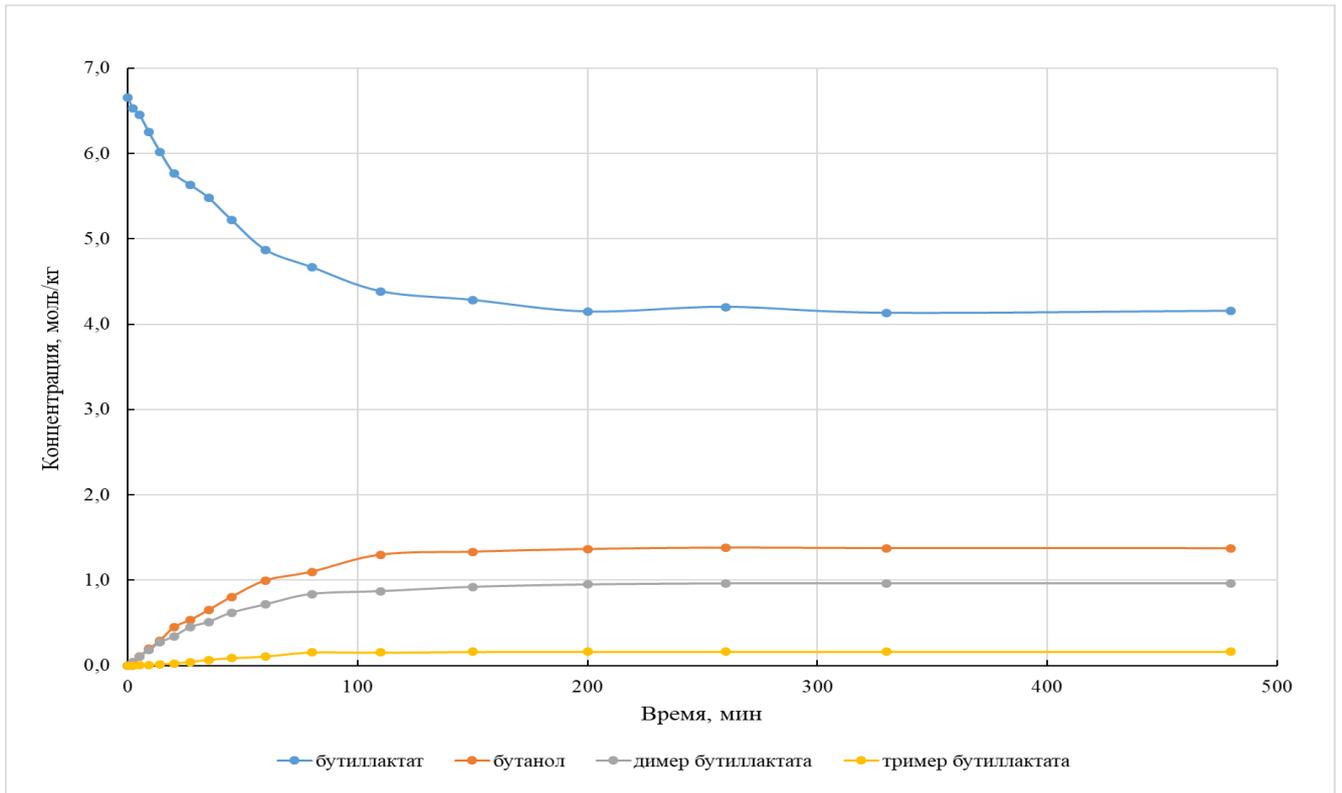


Рисунок А2 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 2 (концентрация катализатора – 0,023% масс.)

Таблица А3. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 3 (концентрация катализатора – 0,036% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	97,20	6,658	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	95,32	6,529	1,78	0,082	0,04	0,001	0,62	0,084
5	92,35	6,325	4,07	0,187	0,35	0,012	1,57	0,212
9	89,01	6,097	6,64	0,305	1,15	0,040	2,86	0,386
14	82,45	5,647	9,25	0,424	2,13	0,073	4,47	0,604
20	76,54	5,242	11,26	0,517	3,05	0,105	5,85	0,791
27	73,25	5,017	13,15	0,603	3,95	0,136	7,01	0,947
35	69,15	4,736	14,85	0,681	4,45	0,153	7,85	1,061
45	65,54	4,489	17,54	0,805	4,64	0,160	9,21	1,245
60	62,87	4,306	18,85	0,865	4,76	0,164	9,54	1,289
80	61,54	4,215	20,10	0,922	4,77	0,164	9,91	1,339
110	60,99	4,177	20,96	0,961	4,76	0,164	10,25	1,385
150	60,64	4,153	21,01	0,964	4,73	0,163	10,16	1,373
200	60,45	4,140	21,21	0,973	4,75	0,164	10,21	1,380
260	60,48	4,142	21,02	0,964	4,76	0,164	10,18	1,376
330	60,45	4,140	21,08	0,967	4,74	0,163	10,16	1,373
480	60,40	4,137	21,00	0,963	4,75	0,164	10,15	1,372

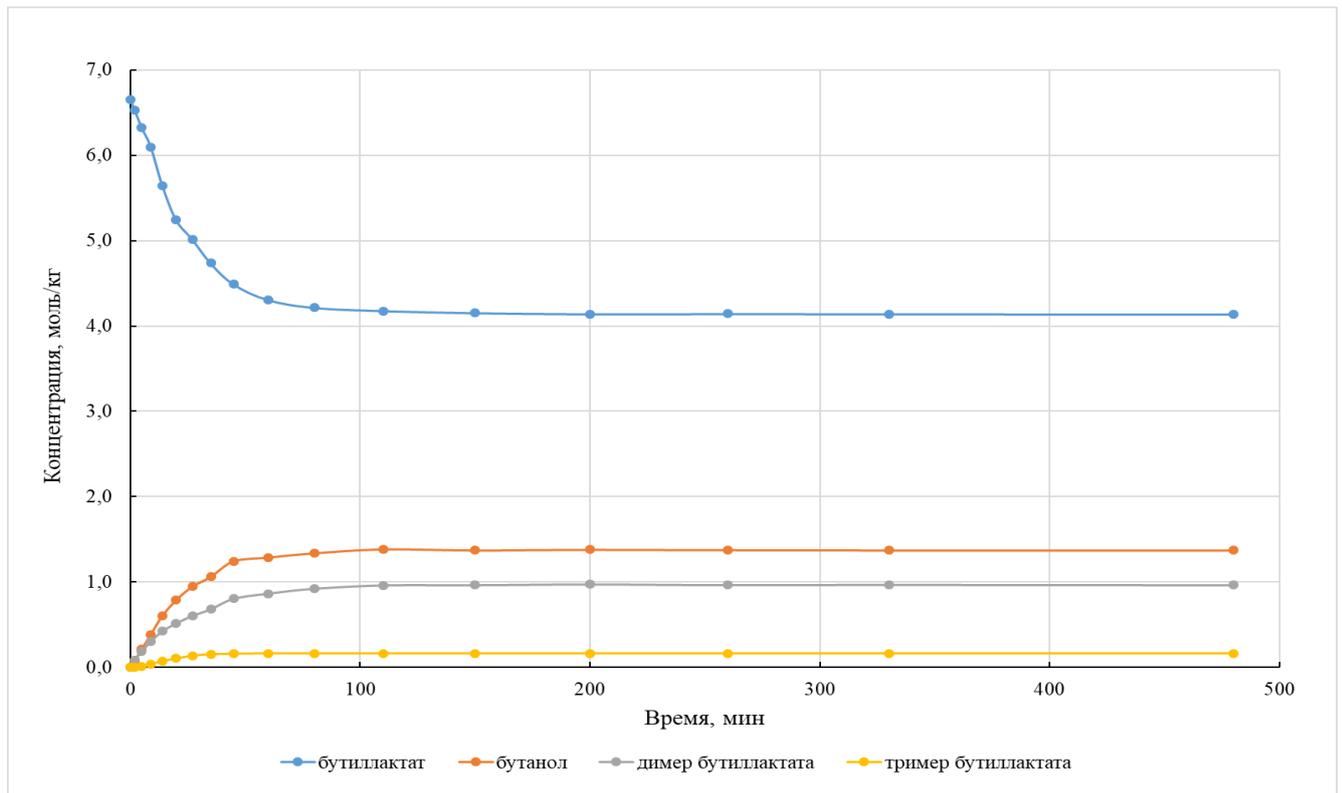


Рисунок А3 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 3 (концентрация катализатора – 0,036% масс.)

Таблица А4. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 4 (концентрация катализатора – 0,054% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	97,20	6,658	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	91,25	6,250	3,33	0,153	0,12	0,004	1,18	0,159
5	84,23	5,769	6,95	0,319	0,93	0,032	2,86	0,386
9	77,24	5,290	10,12	0,464	2,45	0,084	4,99	0,674
14	73,83	5,057	13,30	0,610	3,61	0,124	6,24	0,843
20	69,19	4,739	15,11	0,693	4,41	0,152	8,11	1,096
27	64,21	4,398	16,94	0,777	4,77	0,164	9,32	1,259
35	62,87	4,306	19,33	0,887	4,76	0,164	9,69	1,309
45	61,12	4,186	20,25	0,929	4,77	0,164	9,96	1,346
60	60,85	4,168	20,79	0,954	4,76	0,164	10,11	1,366
80	60,12	4,118	20,97	0,962	4,75	0,164	10,16	1,373
110	60,05	4,113	21,01	0,964	4,75	0,164	10,17	1,374
150	60,05	4,113	21,00	0,963	4,76	0,164	10,18	1,376
200	60,66	4,155	21,12	0,969	4,81	0,166	10,28	1,389
260	60,30	4,130	21,25	0,975	4,74	0,163	10,19	1,377
330	60,38	4,136	21,02	0,964	4,75	0,164	10,18	1,376
480	60,41	4,138	21,01	0,964	4,74	0,163	10,18	1,376

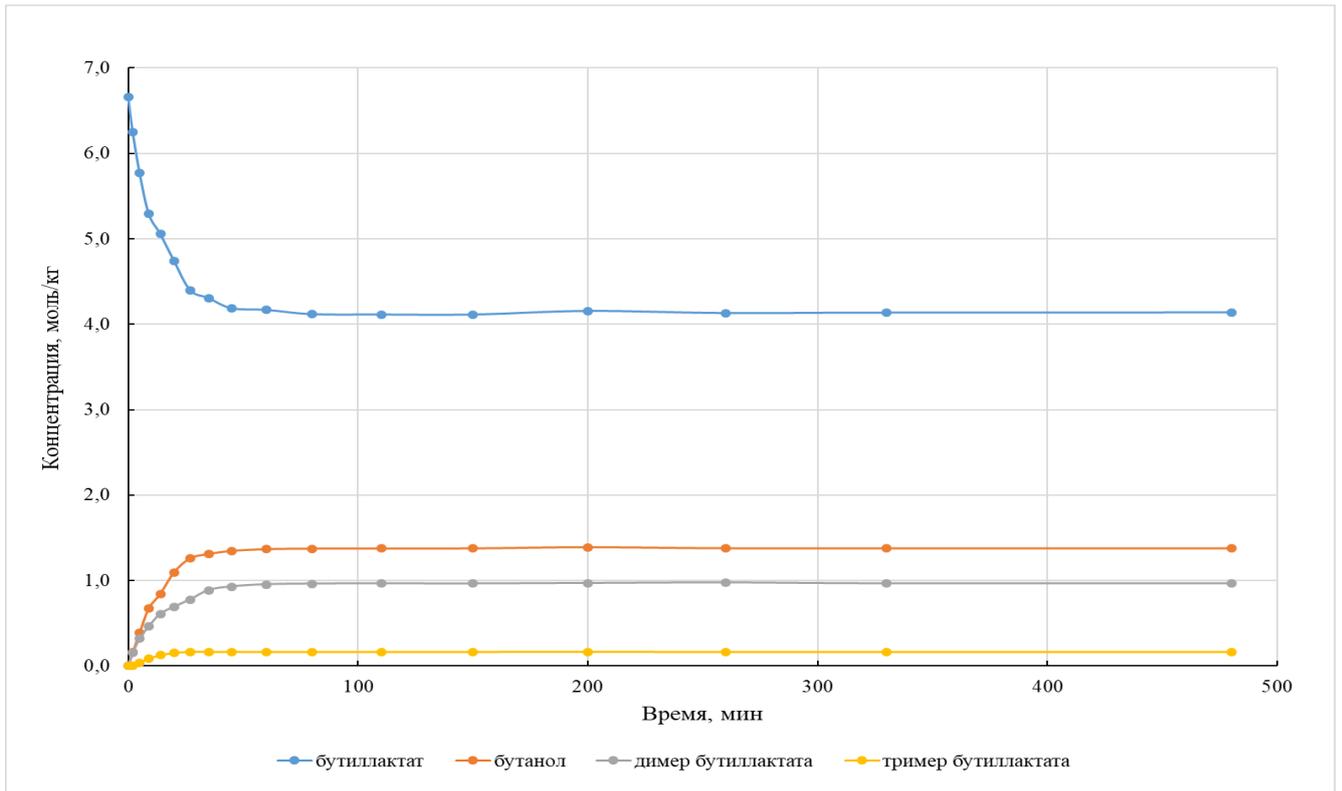


Рисунок А4 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 4 (концентрация катализатора – 0,054% масс.)

Таблица А5. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 5 (концентрация катализатора – 0,104% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	97,20	6,658	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	81,66	5,593	8,88	0,407	0,52	0,018	3,31	0,447
5	72,52	4,967	15,70	0,720	2,82	0,097	6,96	0,941
9	63,33	4,338	19,44	0,892	4,38	0,151	9,45	1,277
14	60,93	4,173	20,27	0,930	4,71	0,162	9,93	1,342
20	60,25	4,127	21,00	0,963	4,75	0,164	10,25	1,385
27	60,38	4,136	20,99	0,963	4,75	0,164	10,17	1,374
35	60,23	4,125	21,08	0,967	4,74	0,163	10,19	1,377
45	60,41	4,138	20,85	0,956	4,72	0,163	10,05	1,358
60	60,25	4,127	20,98	0,962	4,73	0,163	10,15	1,372
80	60,31	4,131	21,00	0,963	4,74	0,163	10,16	1,373
110	60,28	4,129	21,02	0,964	4,74	0,163	10,19	1,377
150	60,29	4,129	21,01	0,964	4,74	0,163	10,17	1,374
200	60,29	4,129	20,99	0,963	4,75	0,164	10,17	1,374
260	60,31	4,131	21,01	0,964	4,76	0,164	10,19	1,377
330	60,29	4,129	21,05	0,966	4,76	0,164	10,25	1,385
480	60,28	4,129	21,05	0,966	4,76	0,164	10,24	1,384

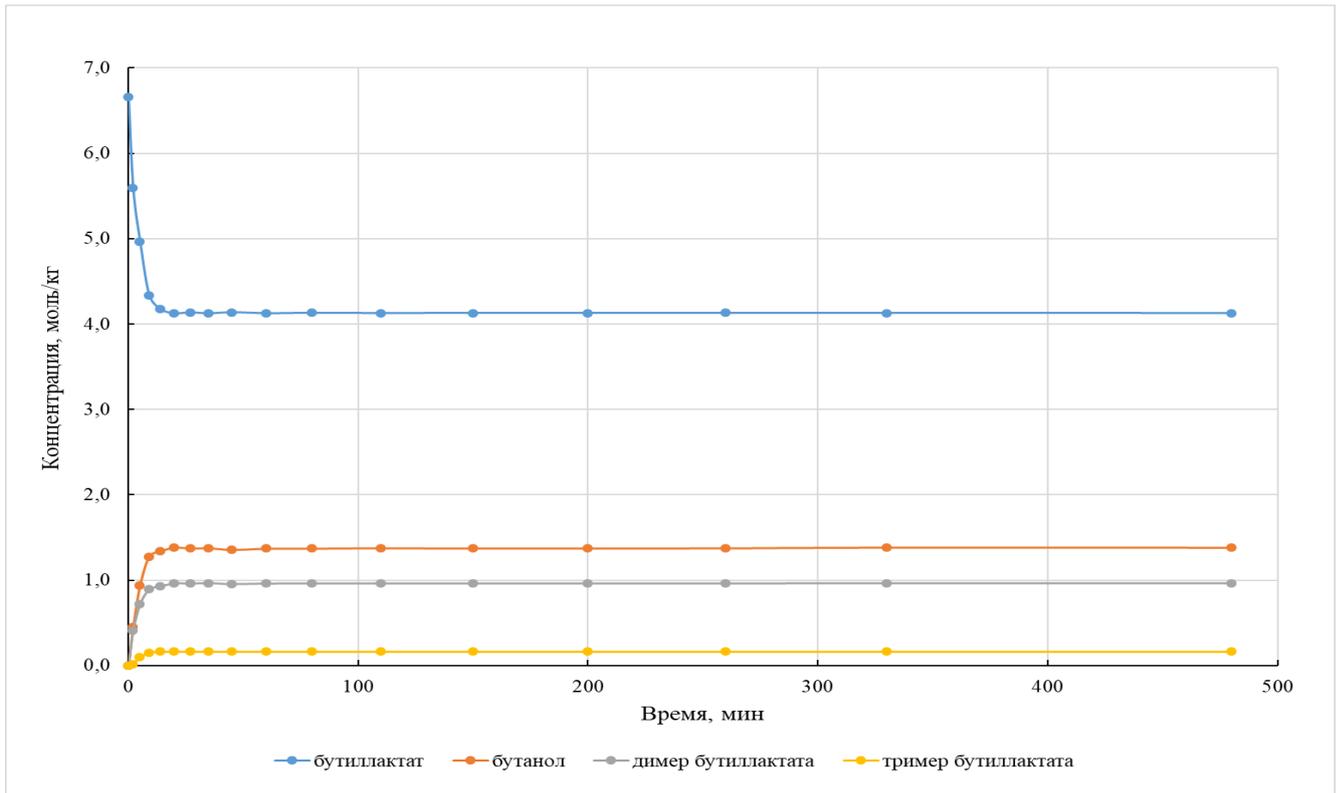


Рисунок А5 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 5 (концентрация катализатора – 0,104% масс.)

Таблица А6. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 6 (температура – 170°C)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	97,20	6,658	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	96,31	6,597	0,60	0,028	0,00	0,000	0,21	0,028
5	94,83	6,495	1,45	0,067	0,02	0,001	0,50	0,068
9	93,21	6,384	2,62	0,120	0,07	0,002	0,91	0,123
14	91,80	6,288	3,83	0,176	0,17	0,006	1,39	0,188
20	90,04	6,167	5,18	0,238	0,31	0,011	1,93	0,261
27	86,94	5,955	6,82	0,313	0,58	0,020	2,68	0,362
35	83,98	5,752	8,44	0,387	0,93	0,032	3,53	0,477
45	81,25	5,565	9,95	0,456	1,33	0,046	4,12	0,557
60	77,54	5,311	12,21	0,560	2,00	0,069	5,32	0,719
80	73,85	5,058	14,13	0,648	2,75	0,095	6,44	0,870
110	68,64	4,701	17,45	0,800	3,78	0,130	7,91	1,069
150	65,08	4,458	18,34	0,841	4,26	0,147	8,95	1,209
200	62,97	4,313	19,47	0,893	4,59	0,158	9,61	1,299
260	61,07	4,183	20,36	0,934	4,72	0,163	9,99	1,350
330	60,85	4,168	20,54	0,942	4,73	0,163	10,02	1,354
480	60,58	4,149	20,97	0,962	4,75	0,164	10,06	1,359

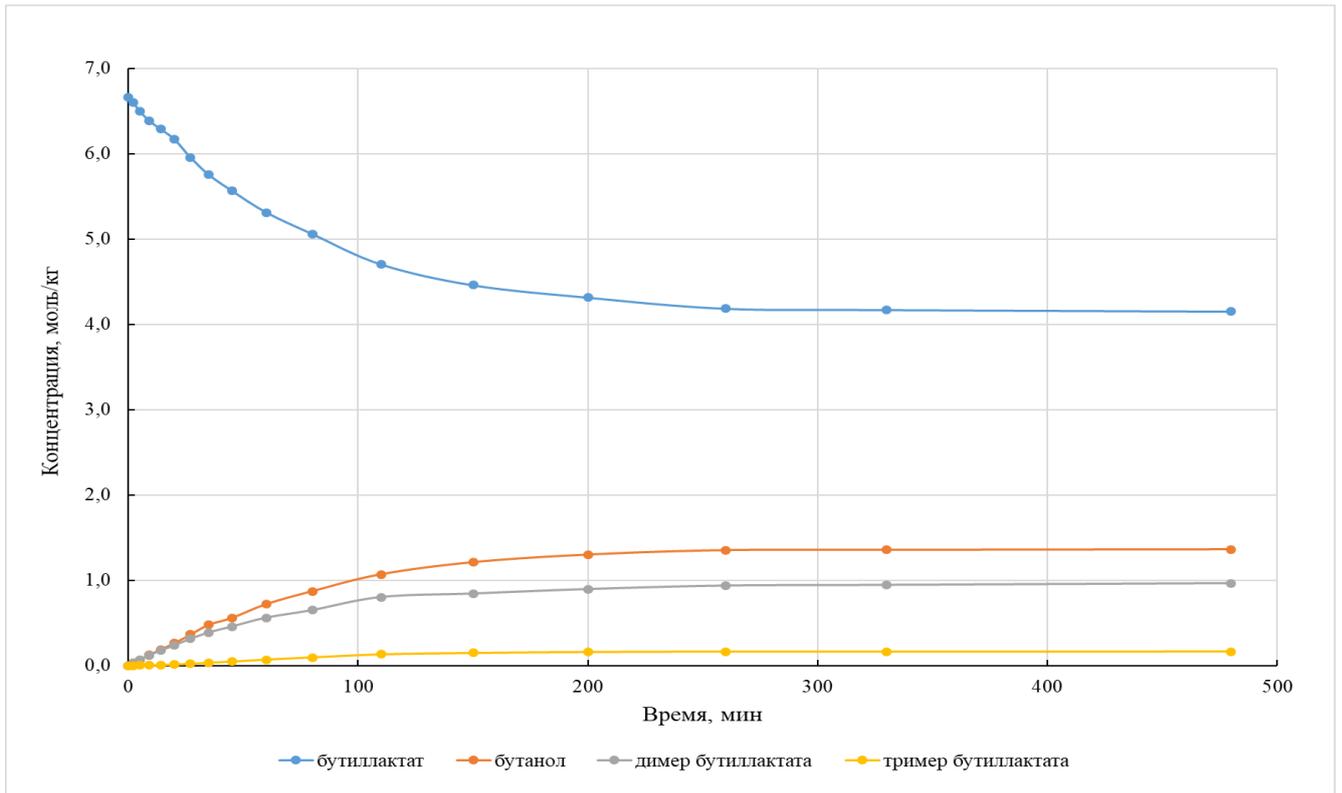


Рисунок А6 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 6 (температура – 170°C)

Таблица А7. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 7 (температура – 190°C)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	97,20	6,658	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	95,32	6,529	1,28	0,059	0,01	0,000	0,44	0,059
5	92,00	6,301	3,05	0,140	0,09	0,003	1,08	0,146
9	89,95	6,161	5,26	0,241	0,31	0,011	1,96	0,265
14	86,11	5,898	7,35	0,337	0,63	0,022	2,85	0,385
20	81,95	5,613	9,99	0,458	1,28	0,044	4,25	0,574
27	78,66	5,388	11,68	0,536	1,89	0,065	5,01	0,677
35	74,12	5,077	13,88	0,637	2,60	0,090	6,28	0,849
45	71,02	4,864	15,20	0,697	3,28	0,113	7,15	0,966
60	65,47	4,484	17,48	0,802	4,00	0,138	8,44	1,141
80	63,12	4,323	19,68	0,903	4,54	0,157	9,51	1,285
110	61,52	4,214	20,16	0,925	4,69	0,162	9,87	1,334
150	60,32	4,132	20,85	0,956	4,72	0,163	10,00	1,351
200	60,58	4,149	21,00	0,963	4,73	0,163	10,11	1,366
260	60,25	4,127	21,10	0,968	4,69	0,162	10,20	1,378
330	60,40	4,137	21,11	0,968	4,78	0,165	10,27	1,388
480	60,35	4,134	21,11	0,968	4,76	0,164	10,26	1,386

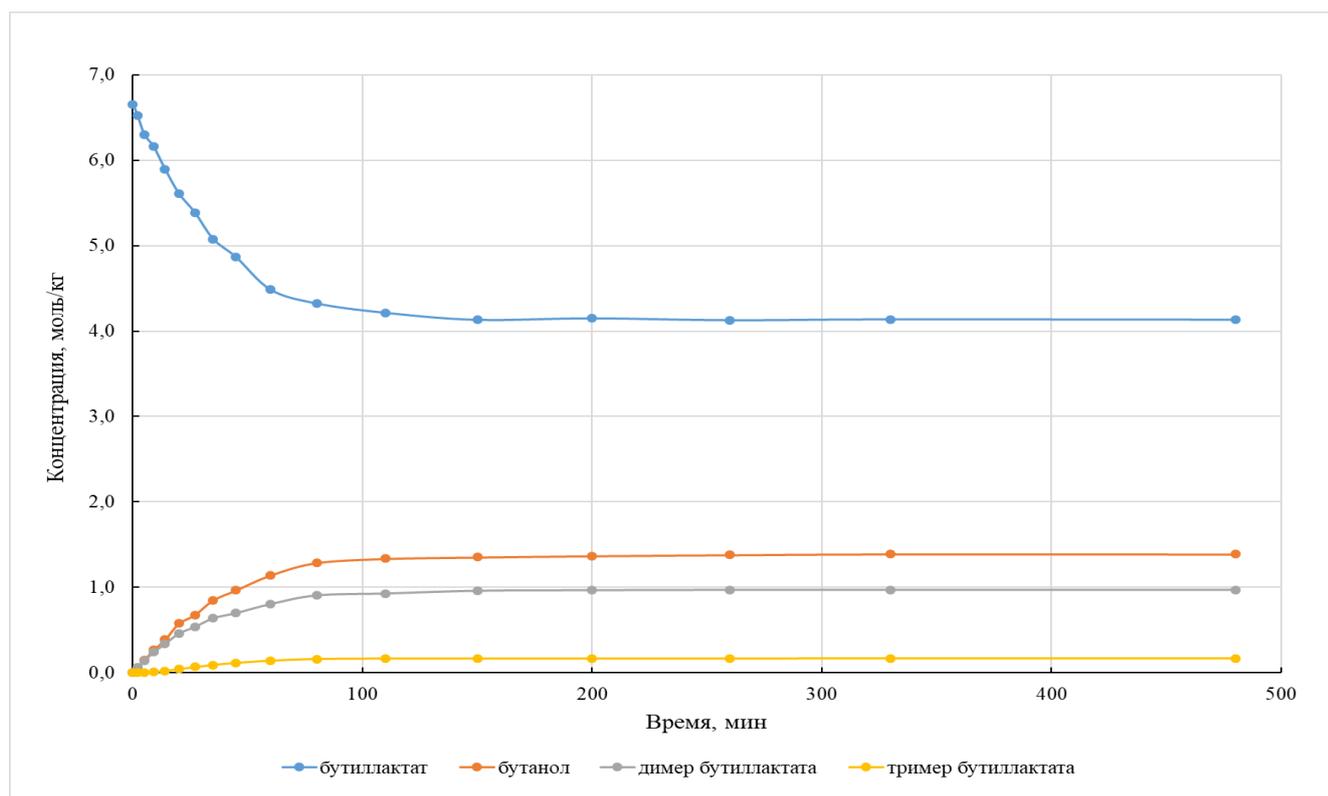


Рисунок А7 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 7 (температура – 190°C)

Таблица А8. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 8 (температура – 200°C)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	97,20	6,658	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	93,56	6,408	1,72	0,079	0,02	0,001	0,59	0,080
5	90,66	6,210	4,05	0,186	0,16	0,006	1,46	0,197
9	87,76	6,011	6,82	0,313	0,55	0,019	2,66	0,359
14	83,56	5,723	9,25	0,424	1,00	0,034	3,52	0,476
20	80,25	5,497	12,43	0,570	1,97	0,068	5,36	0,724
27	73,56	5,038	14,22	0,652	2,68	0,092	6,42	0,868
35	69,65	4,771	16,06	0,737	3,41	0,118	7,54	1,019
45	65,45	4,483	17,95	0,823	4,54	0,157	8,81	1,191
60	63,47	4,347	18,85	0,865	4,54	0,157	9,15	1,236
80	61,95	4,243	20,15	0,924	4,69	0,162	9,85	1,331
110	60,51	4,145	21,00	0,963	4,94	0,170	10,34	1,397
150	61,01	4,179	20,96	0,961	4,75	0,164	10,16	1,373
200	60,48	4,142	21,11	0,968	4,75	0,164	10,27	1,388
260	60,56	4,148	21,15	0,970	4,75	0,164	10,26	1,386
330	60,55	4,147	21,10	0,968	4,73	0,163	10,25	1,385
480	60,55	4,147	21,11	0,968	4,76	0,164	10,27	1,388

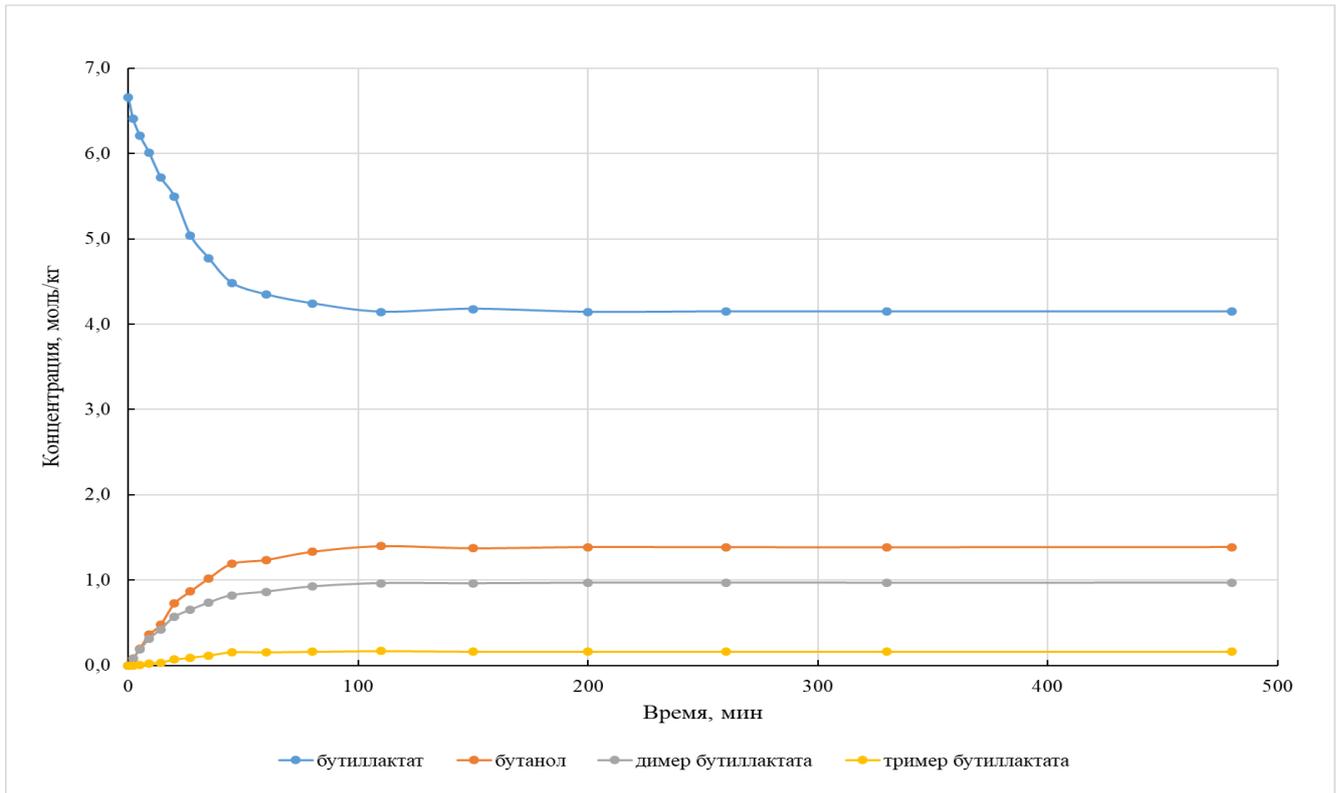


Рисунок А8 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 8 (температура – 200°C)

Таблица А9. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 9 (температура – 210°C)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	97,20	6,658	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	94,25	6,455	2,28	0,105	0,03	0,001	0,79	0,107
5	88,56	6,066	5,46	0,250	0,30	0,010	2,02	0,273
9	85,06	5,826	8,52	0,391	0,78	0,027	3,32	0,449
14	80,21	5,494	11,63	0,533	1,59	0,055	4,84	0,654
20	74,54	5,105	13,55	0,622	2,01	0,069	6,02	0,814
27	71,06	4,867	16,03	0,735	3,05	0,105	7,31	0,988
35	65,54	4,489	18,86	0,865	4,15	0,143	8,93	1,207
45	63,98	4,382	19,26	0,883	4,41	0,152	9,33	1,261
60	62,04	4,249	20,23	0,928	4,66	0,161	9,85	1,331
80	60,84	4,167	20,83	0,956	4,74	0,163	10,13	1,369
110	60,34	4,133	20,95	0,961	4,75	0,164	10,16	1,373
150	60,05	4,113	20,85	0,956	4,73	0,163	10,10	1,365
200	60,35	4,134	20,99	0,963	4,75	0,164	10,18	1,376
260	60,65	4,154	20,98	0,962	4,70	0,162	10,15	1,372
330	60,50	4,144	21,09	0,967	4,74	0,163	10,22	1,381
480	60,49	4,143	21,15	0,970	4,76	0,164	10,25	1,385

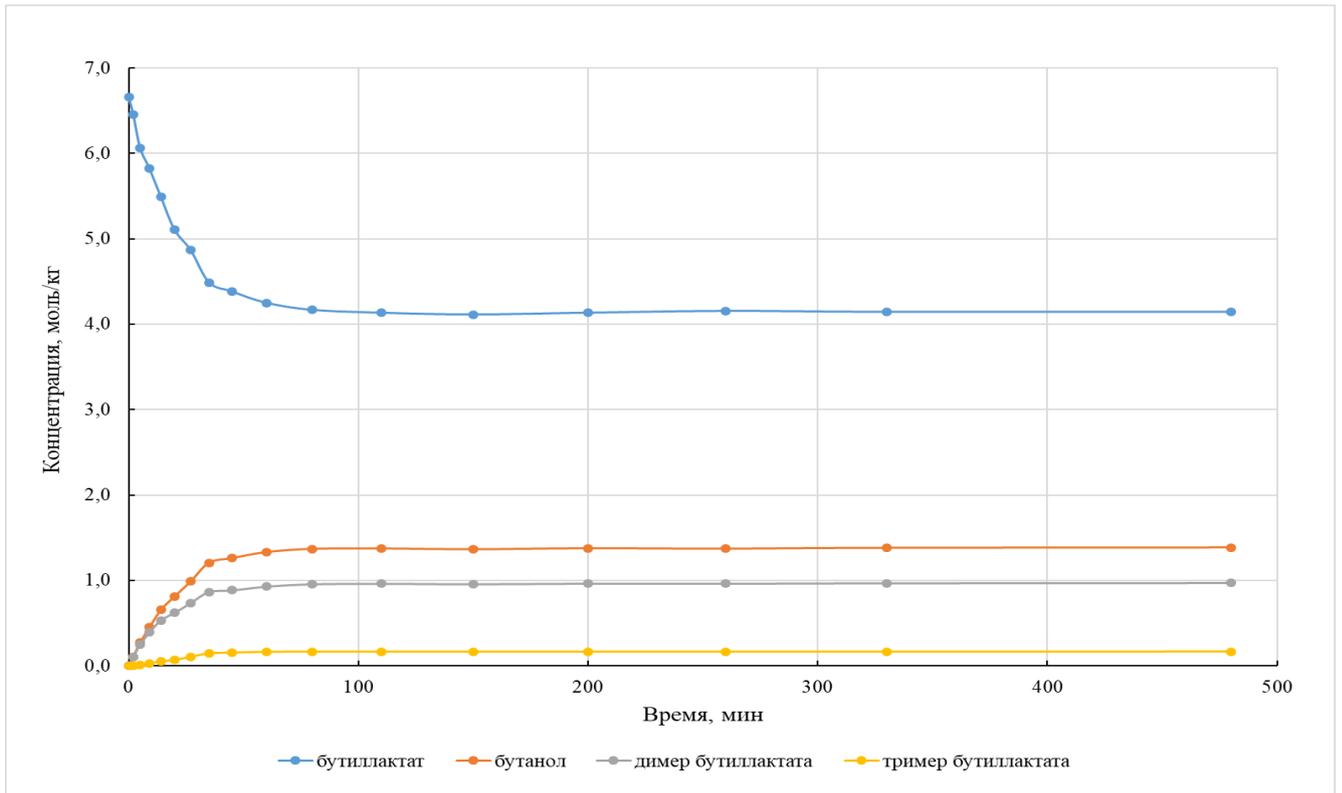


Рисунок А9 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 9 (температура – 210°C)

Таблица А10. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 10 (концентрация диглима – 10% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	87,20	5,973	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	86,12	5,899	0,95	0,044	0,00	0,000	0,43	0,058
5	84,19	5,766	1,54	0,071	0,00	0,000	0,76	0,103
9	82,14	5,626	2,84	0,130	0,08	0,003	1,15	0,156
14	80,01	5,480	4,85	0,222	0,35	0,012	1,95	0,264
20	77,54	5,311	6,07	0,278	0,65	0,022	2,54	0,343
27	74,82	5,125	8,01	0,367	0,91	0,031	3,99	0,539
35	71,15	4,873	9,54	0,438	1,54	0,053	4,52	0,611
45	68,54	4,695	11,31	0,519	2,21	0,076	5,35	0,723
60	62,63	4,290	13,31	0,611	2,68	0,092	6,61	0,893
80	61,05	4,182	15,21	0,698	3,21	0,111	7,21	0,974
110	57,14	3,914	16,54	0,759	3,98	0,137	8,51	1,150
150	55,31	3,788	17,84	0,818	4,21	0,145	8,74	1,181
200	54,65	3,743	18,41	0,844	4,31	0,149	9,03	1,220
260	54,00	3,699	18,81	0,863	4,33	0,149	9,11	1,231
330	54,12	3,707	18,83	0,864	4,33	0,149	9,15	1,236
480	54,10	3,705	18,82	0,863	4,33	0,149	9,14	1,235

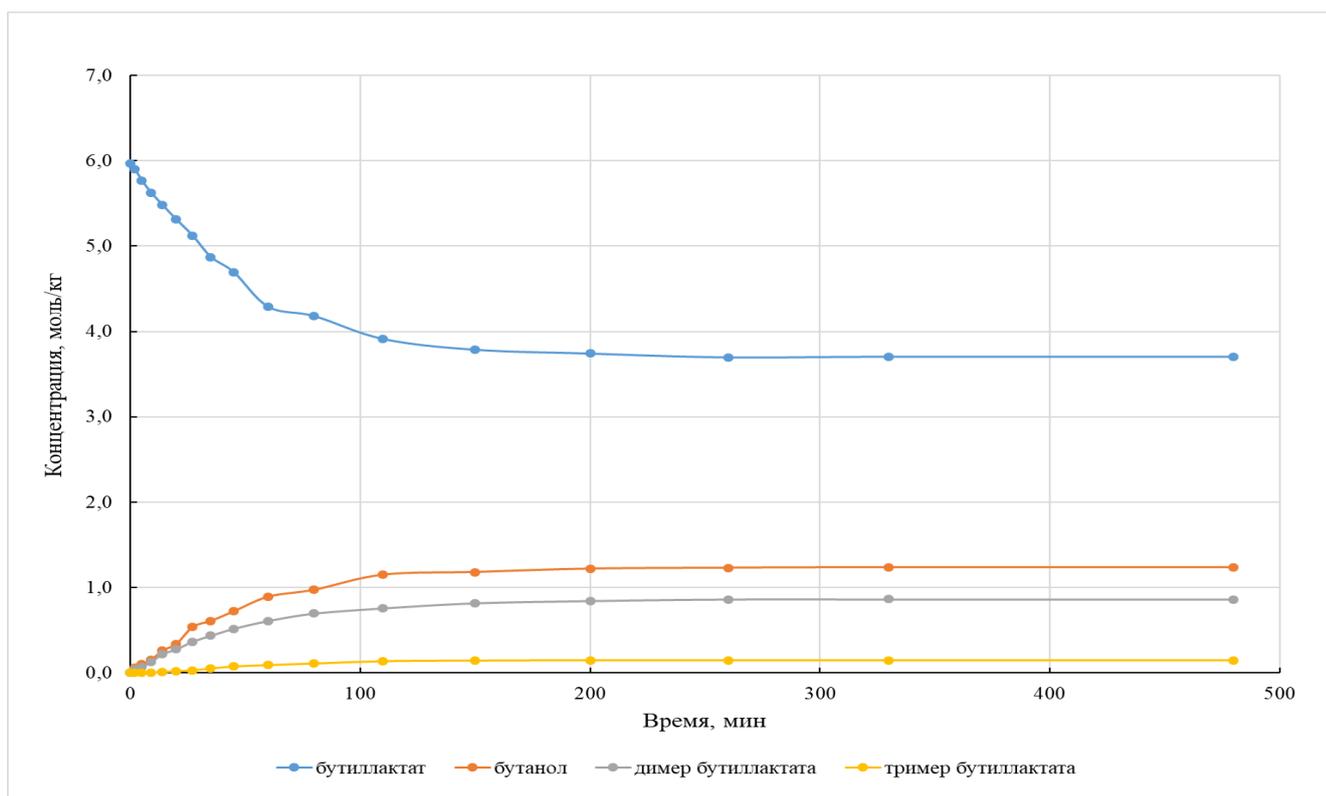


Рисунок А10 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 10 (концентрация диглима – 10% масс.)

Таблица А11. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 11 (концентрация диглима – 20% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	77,20	5,288	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	76,00	5,205	0,85	0,039	0,00	0,000	0,24	0,032
5	75,21	5,151	1,54	0,071	0,00	0,000	0,54	0,073
9	72,87	4,991	2,99	0,137	0,15	0,005	1,21	0,164
14	69,85	4,784	4,54	0,208	0,28	0,010	1,84	0,249
20	67,54	4,626	5,88	0,270	0,95	0,033	2,62	0,354
27	63,53	4,351	7,21	0,331	1,88	0,065	3,64	0,492
35	61,87	4,238	8,88	0,407	2,22	0,077	3,98	0,538
45	58,99	4,040	10,98	0,504	2,45	0,084	4,98	0,673
60	55,05	3,771	10,88	0,499	2,87	0,099	6,00	0,811
80	53,25	3,647	13,65	0,626	3,54	0,122	7,32	0,989
110	48,65	3,332	14,25	0,654	3,33	0,115	7,88	1,065
150	50,01	3,425	15,99	0,733	3,65	0,126	7,68	1,038
200	48,87	3,347	16,11	0,739	3,87	0,133	7,87	1,064
260	48,21	3,302	16,54	0,759	3,85	0,133	8,00	1,081
330	48,11	3,295	16,44	0,754	3,84	0,132	8,11	1,096
480	48,00	3,288	16,66	0,764	3,85	0,133	8,10	1,095

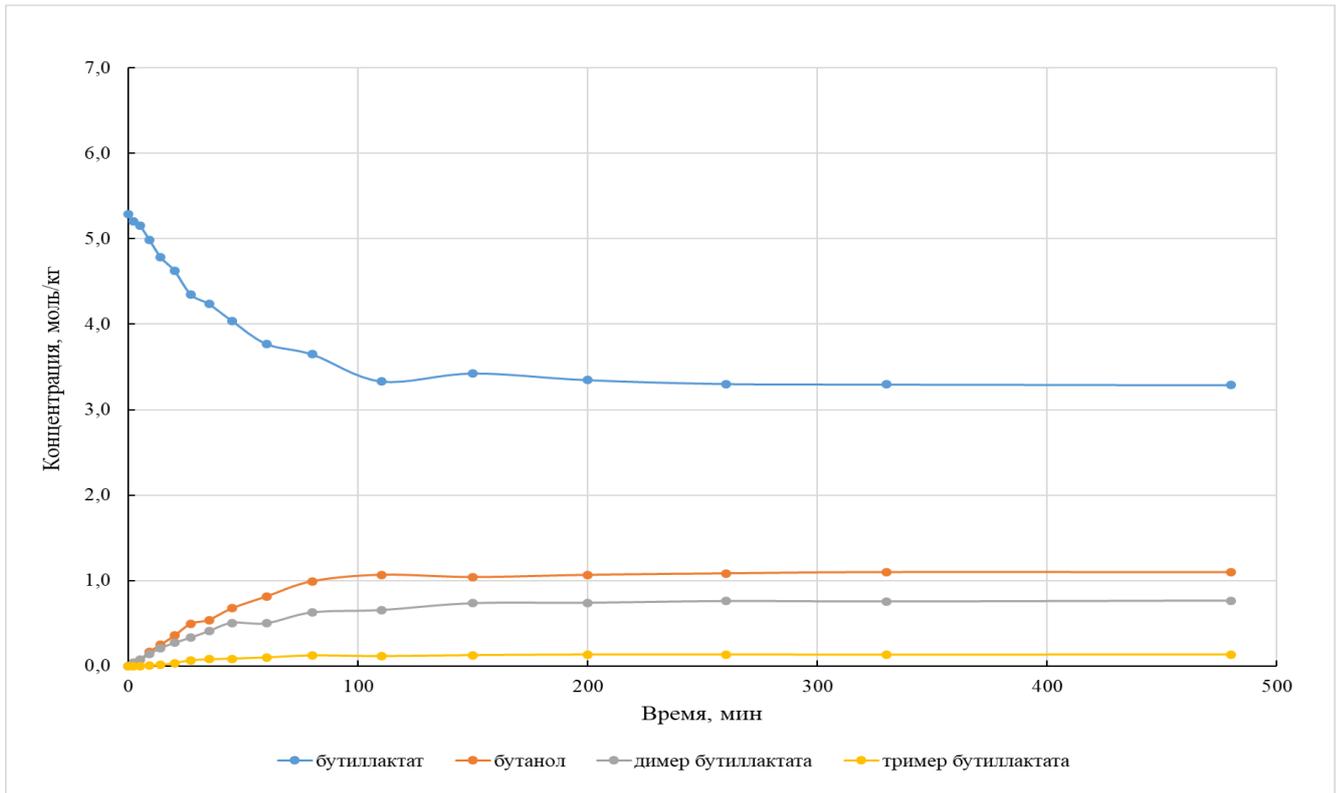


Рисунок А11 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 11 (концентрация диглима – 20% масс.)

Таблица А12. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 12 (концентрация диглима – 40% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	57,20	3,918	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	56,05	3,839	0,39	0,018	0,00	0,000	0,25	0,034
5	55,39	3,794	1,54	0,071	0,05	0,002	0,54	0,073
9	53,98	3,697	2,47	0,113	0,15	0,005	0,88	0,119
14	52,05	3,565	3,21	0,147	0,54	0,019	1,24	0,168
20	49,85	3,414	3,87	0,178	0,77	0,027	1,84	0,249
27	48,25	3,305	5,21	0,239	1,15	0,040	2,54	0,343
35	45,65	3,127	6,21	0,285	1,63	0,056	3,21	0,434
45	43,99	3,013	7,23	0,332	2,12	0,073	3,86	0,522
60	40,98	2,807	8,34	0,383	2,54	0,088	4,36	0,589
80	39,97	2,738	9,54	0,438	2,47	0,085	5,05	0,682
110	36,85	2,524	10,64	0,488	2,87	0,099	5,65	0,764
150	36,00	2,466	11,36	0,521	2,64	0,091	5,85	0,791
200	35,55	2,435	12,31	0,565	2,88	0,099	5,97	0,807
260	35,87	2,457	12,28	0,563	2,64	0,091	5,99	0,809
330	35,77	2,450	12,32	0,565	2,77	0,096	5,99	0,809
480	35,55	2,435	12,26	0,562	2,70	0,093	6,00	0,811

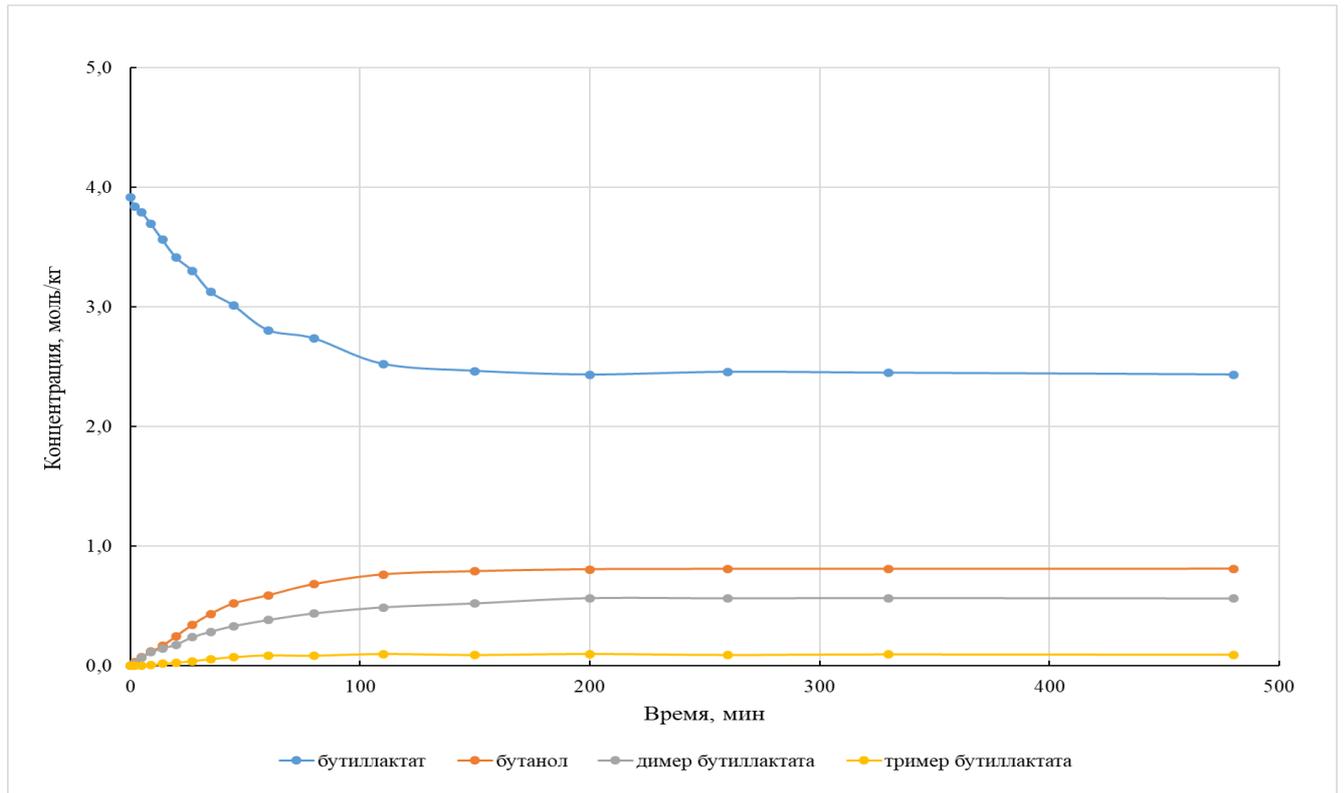


Рисунок А12 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 12 (концентрация диглима – 40% масс.)

Таблица А13. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 13 (концентрация диглима – 60% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	37,20	2,548	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
2	36,54	2,503	0,45	0,021	0,00	0,000	0,15	0,020
5	35,87	2,457	1,11	0,051	0,08	0,003	0,34	0,046
9	34,55	2,366	1,68	0,077	0,21	0,007	0,72	0,097
14	33,45	2,291	1,87	0,086	0,44	0,015	1,00	0,135
20	32,89	2,253	2,65	0,122	0,67	0,023	1,15	0,155
27	31,21	2,138	3,21	0,147	0,87	0,030	1,65	0,223
35	30,58	2,095	4,11	0,189	1,05	0,036	2,11	0,285
45	28,54	1,955	4,47	0,205	1,37	0,047	2,37	0,320
60	26,87	1,840	5,51	0,253	1,48	0,051	2,91	0,393
80	25,33	1,735	6,05	0,278	1,67	0,058	3,18	0,430
110	24,54	1,681	6,75	0,310	1,87	0,064	3,57	0,482
150	23,65	1,620	7,47	0,343	1,88	0,065	3,75	0,507
200	23,28	1,595	8,01	0,367	1,85	0,064	3,84	0,519
260	23,20	1,589	8,00	0,367	1,78	0,061	3,85	0,520
330	23,18	1,588	8,10	0,372	1,84	0,063	3,95	0,534
480	23,21	1,590	8,05	0,369	1,87	0,064	3,90	0,527

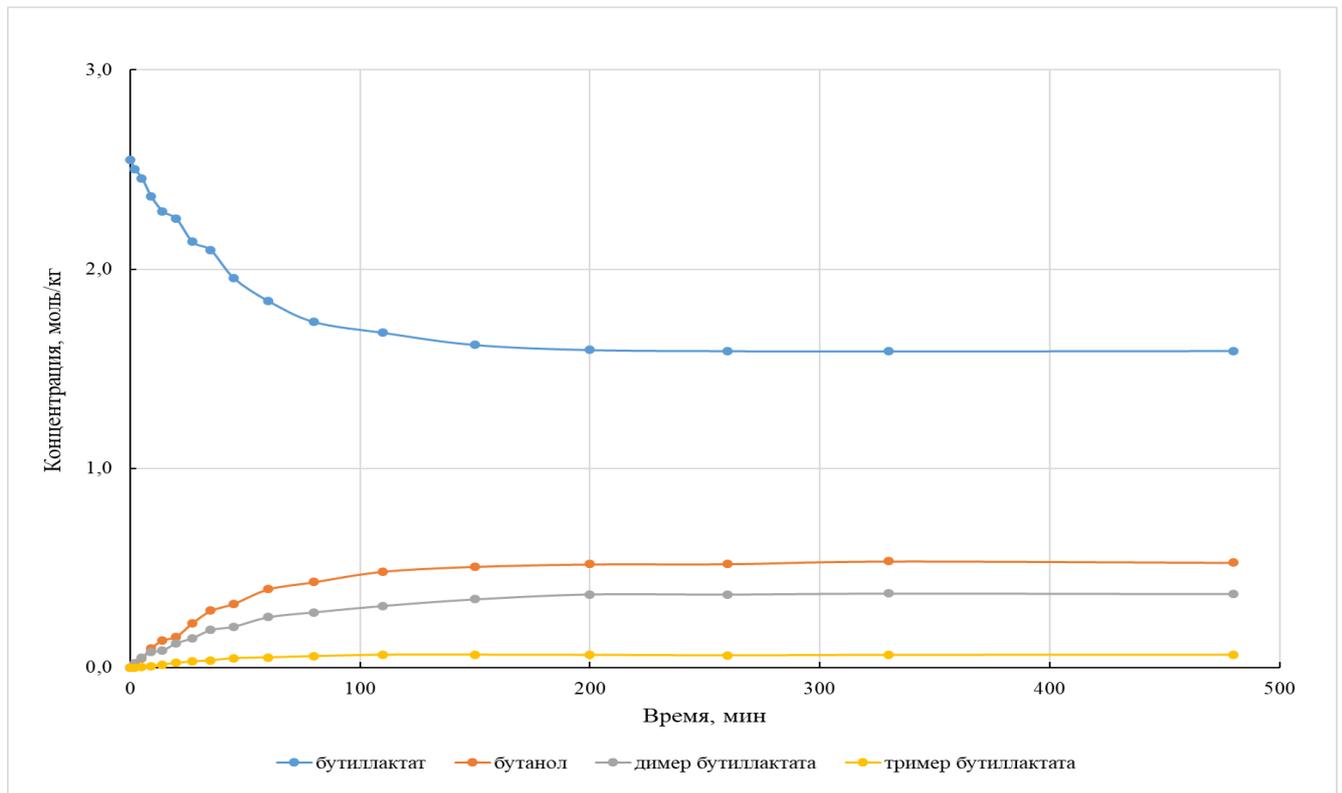


Рисунок А13 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 13 (концентрация диглима – 60% масс.)

Таблица А14. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 14 (концентрация бутанола – 5% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	92,20	6,315	0,00	0,000	0,00	0,000	5,00	0,676
2	91,32	6,255	0,85	0,039	0,00	0,000	5,54	0,749
5	90,01	6,165	1,97	0,090	0,00	0,000	5,88	0,795
9	85,95	5,887	3,54	0,162	0,08	0,003	6,32	0,854
14	85,44	5,852	6,54	0,300	0,31	0,011	6,98	0,943
20	82,91	5,679	8,21	0,377	0,98	0,034	8,35	1,128
27	78,94	5,407	9,64	0,442	1,65	0,057	9,21	1,245
35	74,94	5,133	11,31	0,519	1,88	0,065	9,67	1,307
45	72,05	4,935	13,65	0,626	2,21	0,076	11,00	1,486
60	69,75	4,777	14,98	0,687	2,65	0,091	11,54	1,559
80	66,66	4,566	15,96	0,732	2,87	0,099	12,12	1,638
110	65,03	4,454	16,51	0,757	3,21	0,111	12,80	1,730
150	63,99	4,383	17,65	0,810	3,33	0,115	12,99	1,755
200	63,21	4,329	17,87	0,820	3,34	0,115	13,08	1,768
260	63,25	4,332	17,77	0,815	3,44	0,119	13,11	1,772
330	63,00	4,315	17,76	0,815	3,42	0,118	13,12	1,773
480	63,00	4,315	17,80	0,817	3,43	0,118	13,05	1,764

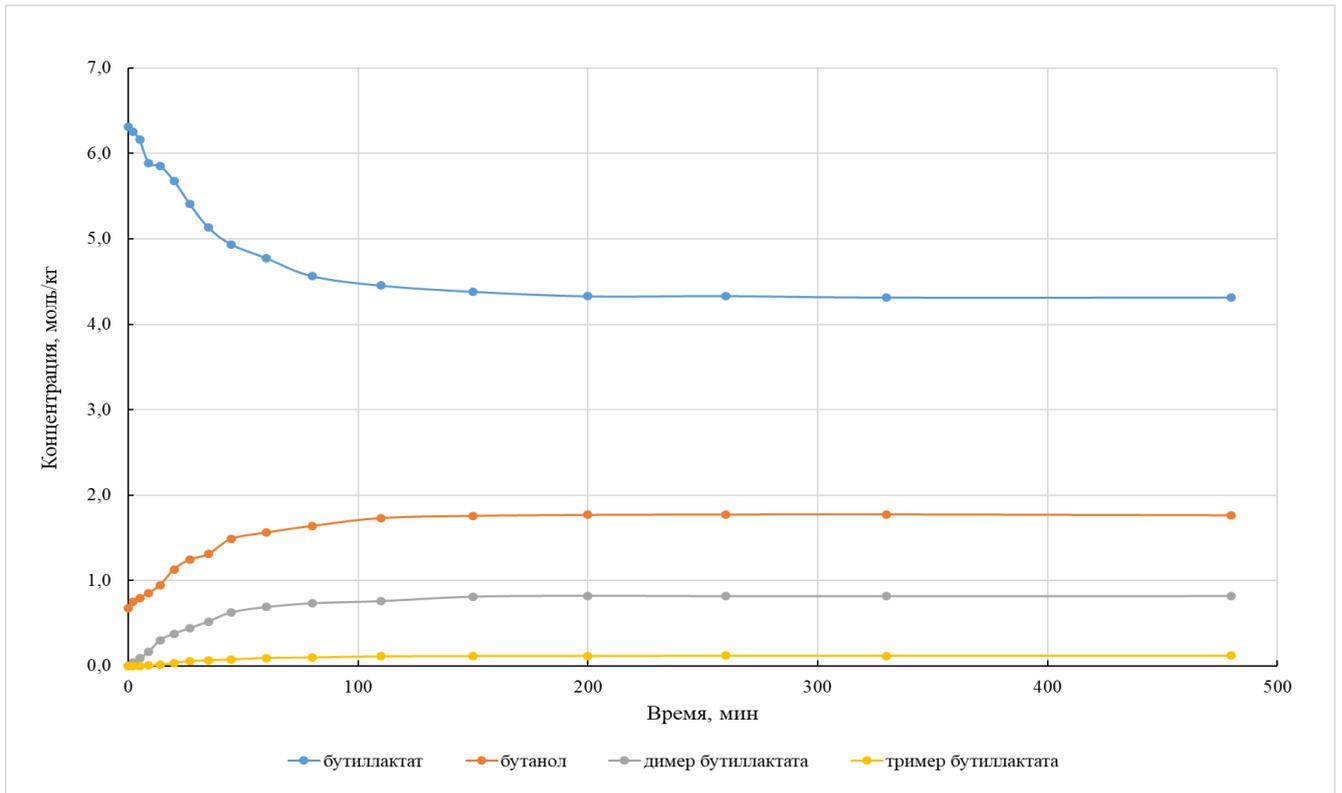


Рисунок А14 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 14 (концентрация бутанола – 5% масс.)

Таблица А15 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 15 (концентрация бутанола – 10% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	87,20	5,973	0,00	0,000	0,00	0,000	10,00	1,351
2	86,40	5,918	1,21	0,056	0,00	0,000	10,44	1,411
5	85,10	5,829	2,32	0,106	0,00	0,000	10,87	1,469
9	82,99	5,684	3,65	0,167	0,08	0,003	11,65	1,574
14	80,12	5,488	5,87	0,269	0,35	0,012	12,66	1,711
20	76,44	5,236	7,34	0,337	0,98	0,034	13,31	1,799
27	73,54	5,037	8,98	0,412	1,35	0,047	14,00	1,892
35	71,67	4,909	11,35	0,521	1,98	0,068	14,24	1,924
45	69,87	4,786	12,35	0,567	2,54	0,088	15,13	2,045
60	67,65	4,634	12,99	0,596	2,65	0,091	15,65	2,115
80	65,55	4,490	13,87	0,636	2,59	0,089	16,11	2,177
110	64,89	4,445	14,21	0,652	2,48	0,086	16,21	2,191
150	64,00	4,384	14,98	0,687	2,46	0,085	16,25	2,196
200	64,12	4,392	15,21	0,698	2,48	0,086	16,34	2,208
260	64,18	4,396	15,01	0,689	2,41	0,083	16,41	2,218
330	64,14	4,393	15,02	0,689	2,40	0,083	16,38	2,214
480	64,14	4,393	15,00	0,688	2,41	0,083	16,35	2,209

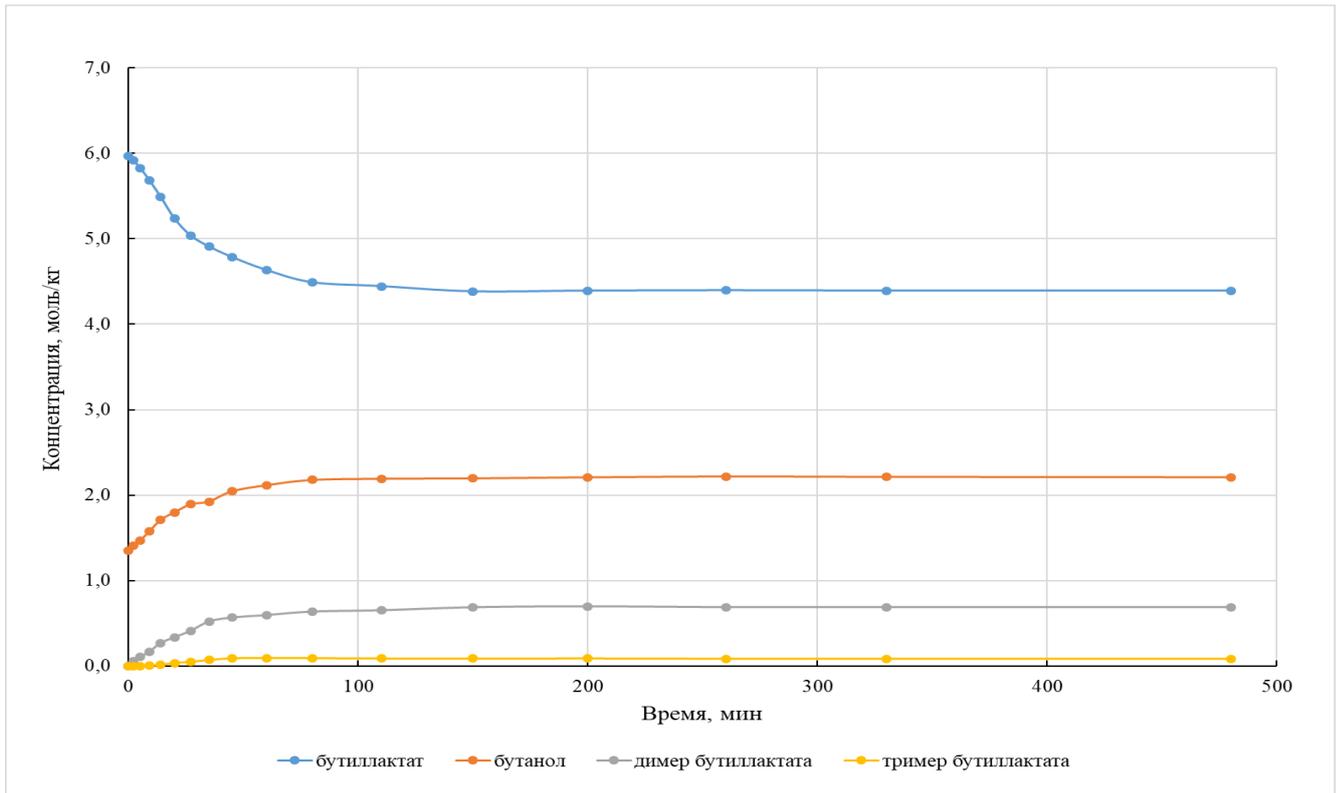


Рисунок А15 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 15 (концентрация бутанола – 10% масс.)

Таблица А16. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 16 (концентрация бутанола – 20% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	77,20	5,288	0,00	0,000	0,00	0,000	20,00	2,703
2	76,02	5,207	0,98	0,045	0,00	0,000	20,35	2,750
5	74,54	5,105	2,56	0,117	0,00	0,000	20,87	2,820
9	72,11	4,939	3,68	0,169	0,00	0,000	21,12	2,854
14	70,36	4,819	4,98	0,228	0,98	0,034	22,01	2,974
20	68,45	4,688	6,32	0,290	0,87	0,030	22,65	3,061
27	66,11	4,528	8,56	0,393	0,80	0,028	22,98	3,105
35	64,82	4,440	9,47	0,434	0,87	0,030	23,00	3,108
45	63,14	4,325	9,21	0,422	0,89	0,031	23,21	3,136
60	63,15	4,325	9,12	0,418	0,88	0,030	23,84	3,222
80	63,08	4,321	9,18	0,421	0,87	0,030	24,00	3,243
110	62,87	4,306	9,19	0,422	0,89	0,031	23,88	3,227
150	62,54	4,284	9,26	0,425	0,91	0,031	23,98	3,241
200	62,48	4,279	9,41	0,432	0,92	0,032	23,87	3,226
260	62,35	4,271	9,54	0,438	0,93	0,032	23,89	3,228
330	62,64	4,290	9,55	0,438	0,96	0,033	23,90	3,230
480	62,45	4,277	9,51	0,436	0,95	0,033	23,88	3,227

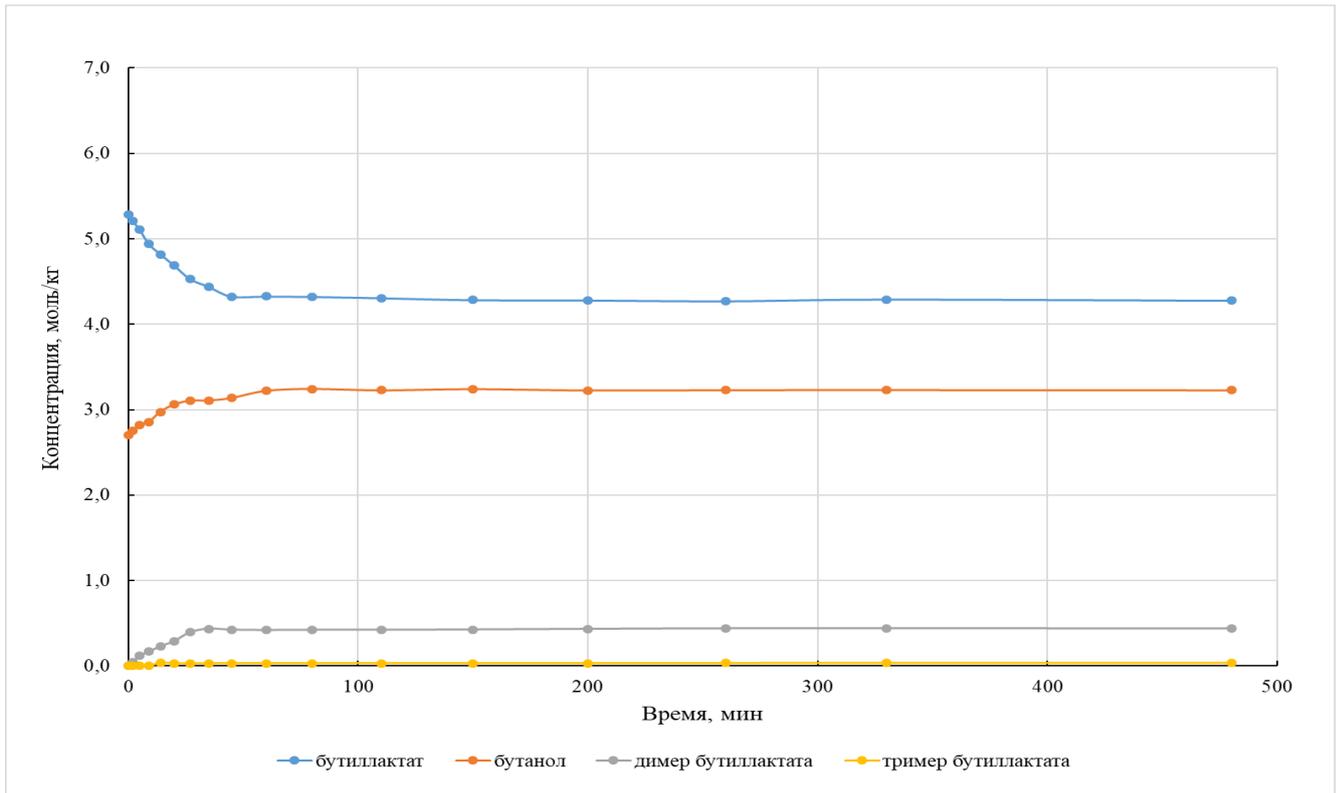


Рисунок А16 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 16 (концентрация бутанола – 20% масс.)

Таблица А17. Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 17 (концентрация бутанола – 30% масс.)

Время, мин	Бутиллактат		Димер бутиллактата		Тример бутиллактата		Бутанол	
	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг	С, % масс.	С, моль/кг
0	67,20	4,603	0,00	0,000	0,00	0,000	30,00	4,054
2	66,21	4,535	0,85	0,039	0,00	0,000	30,31	4,096
5	64,85	4,442	2,13	0,098	0,00	0,000	30,58	4,132
9	63,12	4,323	2,88	0,132	0,00	0,000	31,12	4,205
14	62,12	4,255	3,34	0,153	0,00	0,000	31,54	4,262
20	60,12	4,118	4,54	0,208	0,00	0,000	32,02	4,327
27	59,55	4,079	5,21	0,239	0,00	0,000	32,03	4,328
35	58,88	4,033	5,99	0,275	0,00	0,000	32,11	4,339
45	58,77	4,025	6,21	0,285	0,12	0,004	32,21	4,353
60	58,25	3,990	6,11	0,280	0,32	0,011	32,28	4,362
80	58,05	3,976	6,22	0,285	0,39	0,013	32,34	4,370
110	58,15	3,983	6,25	0,287	0,41	0,014	32,35	4,372
150	58,16	3,984	6,31	0,289	0,43	0,015	32,41	4,380
200	58,21	3,987	6,28	0,288	0,48	0,017	32,39	4,377
260	58,28	3,992	6,32	0,290	0,49	0,017	32,45	4,385
330	58,28	3,992	6,30	0,289	0,51	0,018	32,31	4,366
480	58,25	3,990	6,31	0,289	0,52	0,018	32,29	4,364

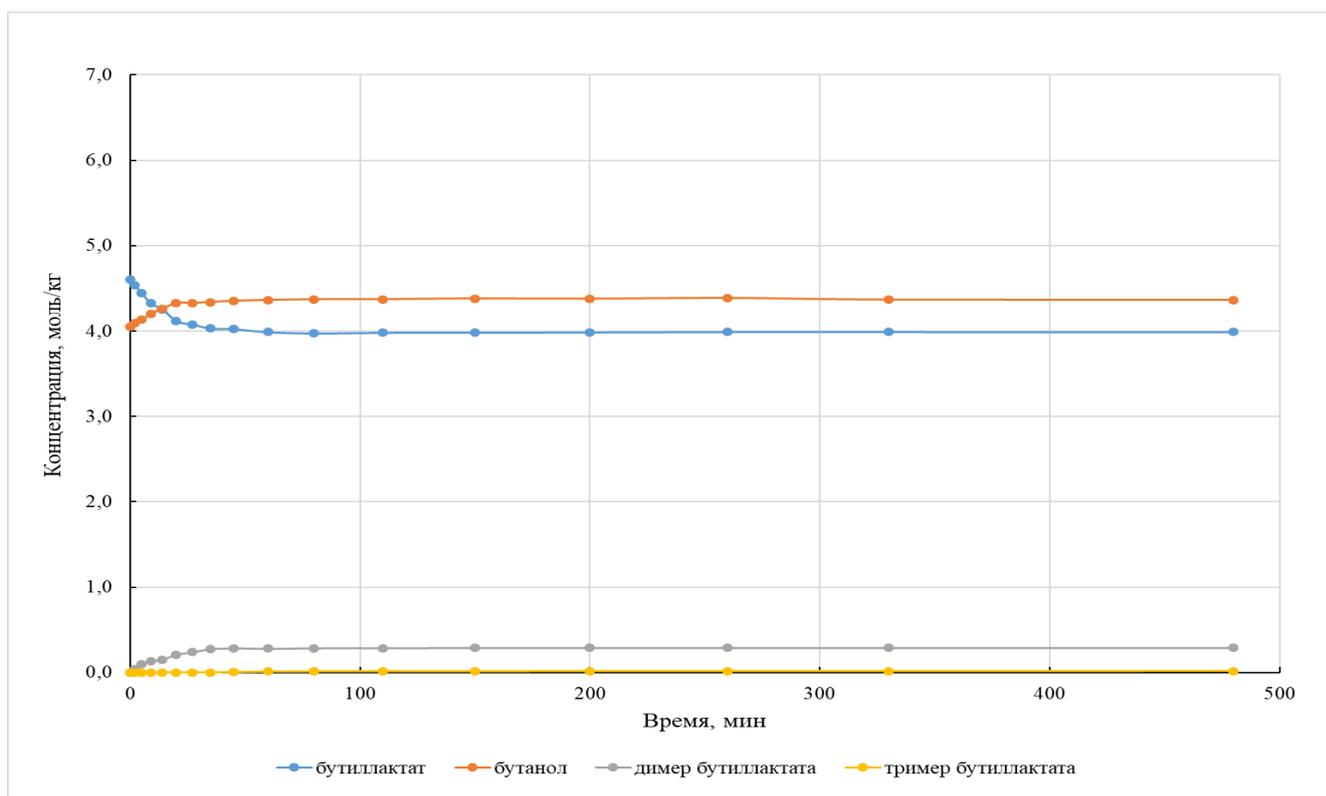
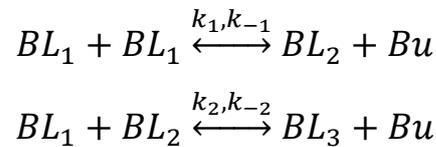


Рисунок А17 – Динамика изменения концентраций основных веществ во времени для эксперимента № 17 (концентрация бутанола – 30% масс.)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

В приложении Б приведена вторичная обработка каждого эксперимента для закрытой системы (эксперименты № 1–17). Под вторичной обработкой понимается процесс нахождения констант скоростей для предложенной кинетической схемы, с помощью которых удается адекватно описать экспериментальные данные (решение обратнo-кинетической задачи). Для закрытой системы была предложена следующая кинетическая схема процесса олигомеризации бутиллактата:



На рисунках № Б1–Б17 приведено сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования. В описаниях к рисункам отражены полученные значения констант прямых реакций, которые имеют размерность $\frac{\text{кг}}{(\text{моль} \cdot \text{мин})}$ (средние значения констант равновесия: $k_{p1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 0,0765$, $k_{p2} = \frac{k_2}{k_{-2}} = 0,0570$). На каждом рисунке точками отражены экспериментальные данные, а линиями – результаты моделирования.

Серия опытов по варьированию начальной концентрации катализатора отражена в экспериментах № 1–5 (рисунки № Б1–Б5), варьирование температуры проведения процесса – эксперименты № 6–9 (рисунки № Б6–Б9), варьирование начальной концентрации бутиллактата – эксперименты № 10–13 (рисунки № Б10–Б13) и варьирование начальной концентрации бутанола – эксперименты № 14–17 (рисунки № Б14–Б17).

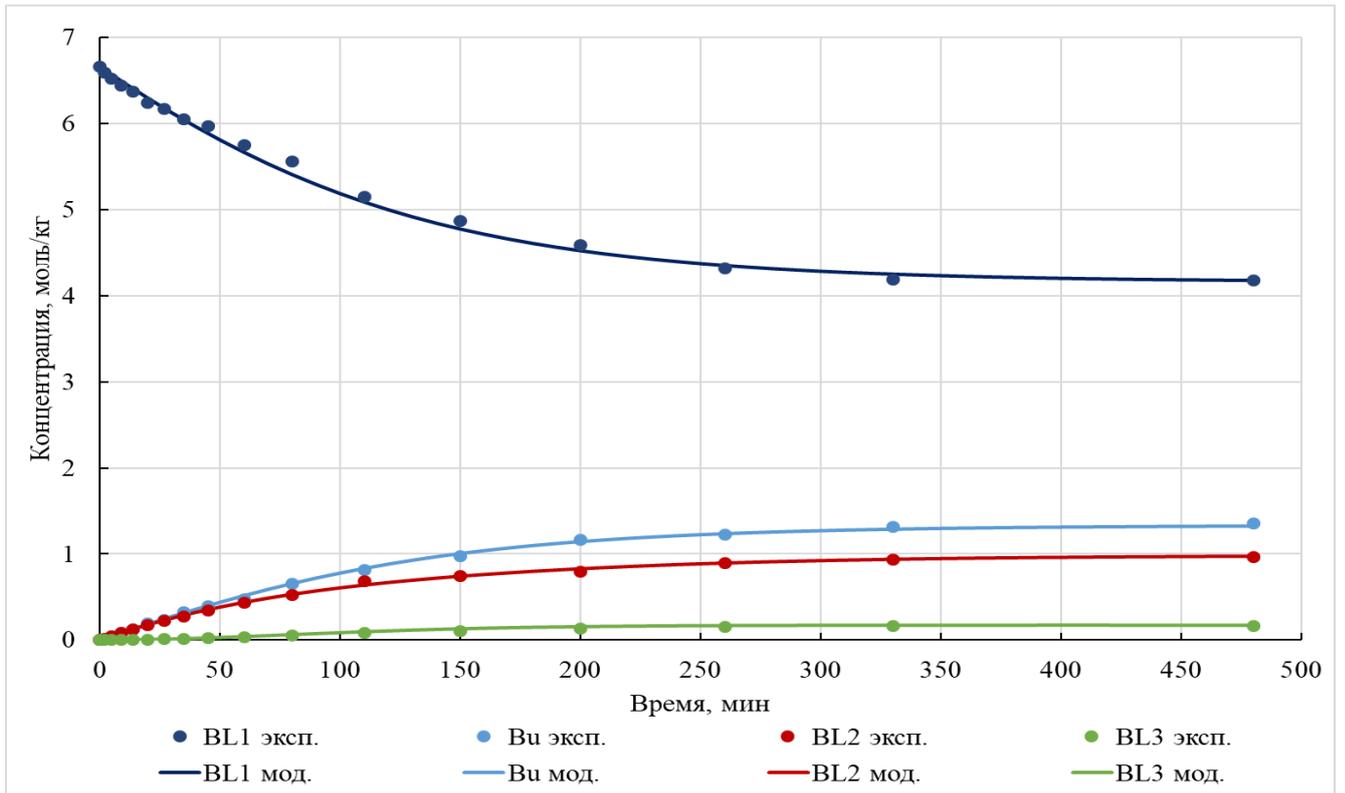


Рисунок Б1 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 1 ($k_1 = 0,00021$, $k_2 = 0,00055$)

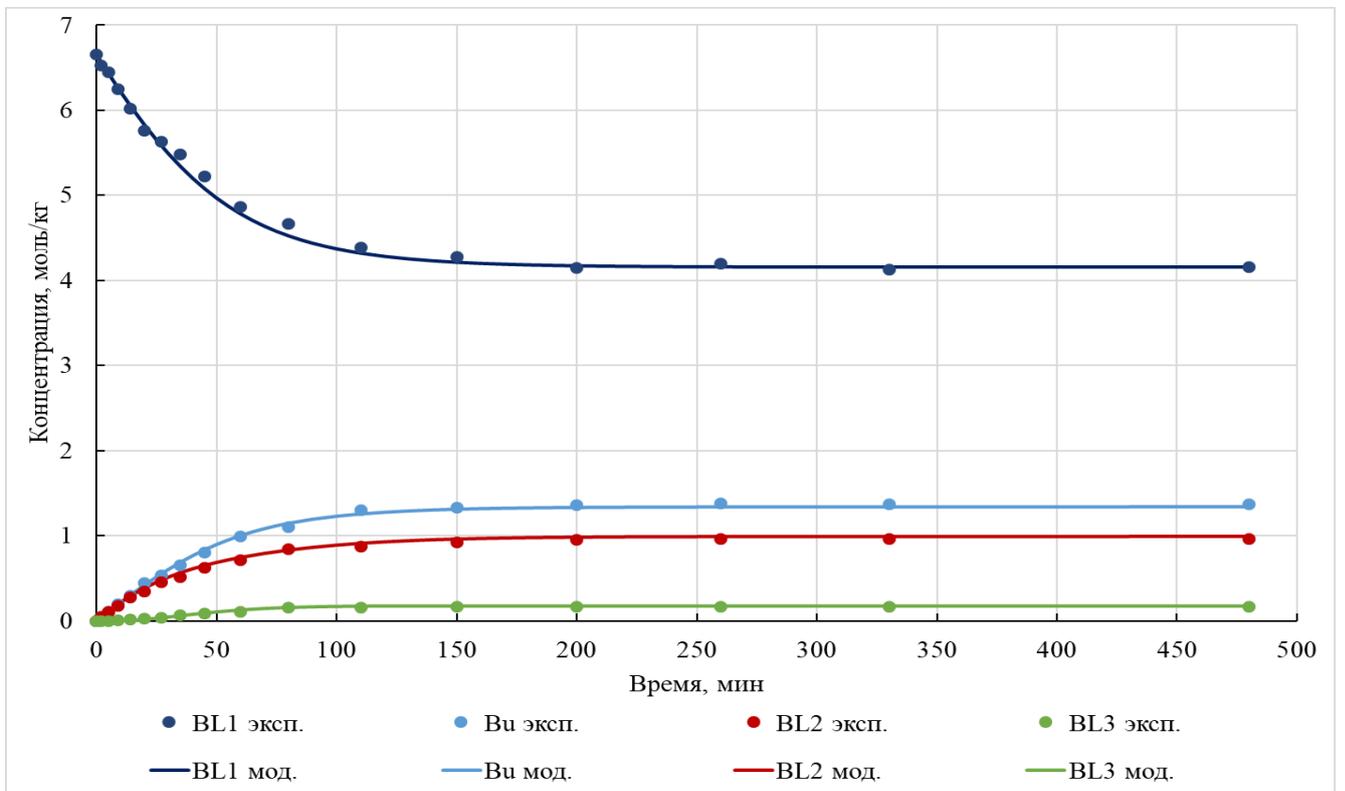


Рисунок Б2 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 2 ($k_1 = 0,00049$, $k_2 = 0,00133$)

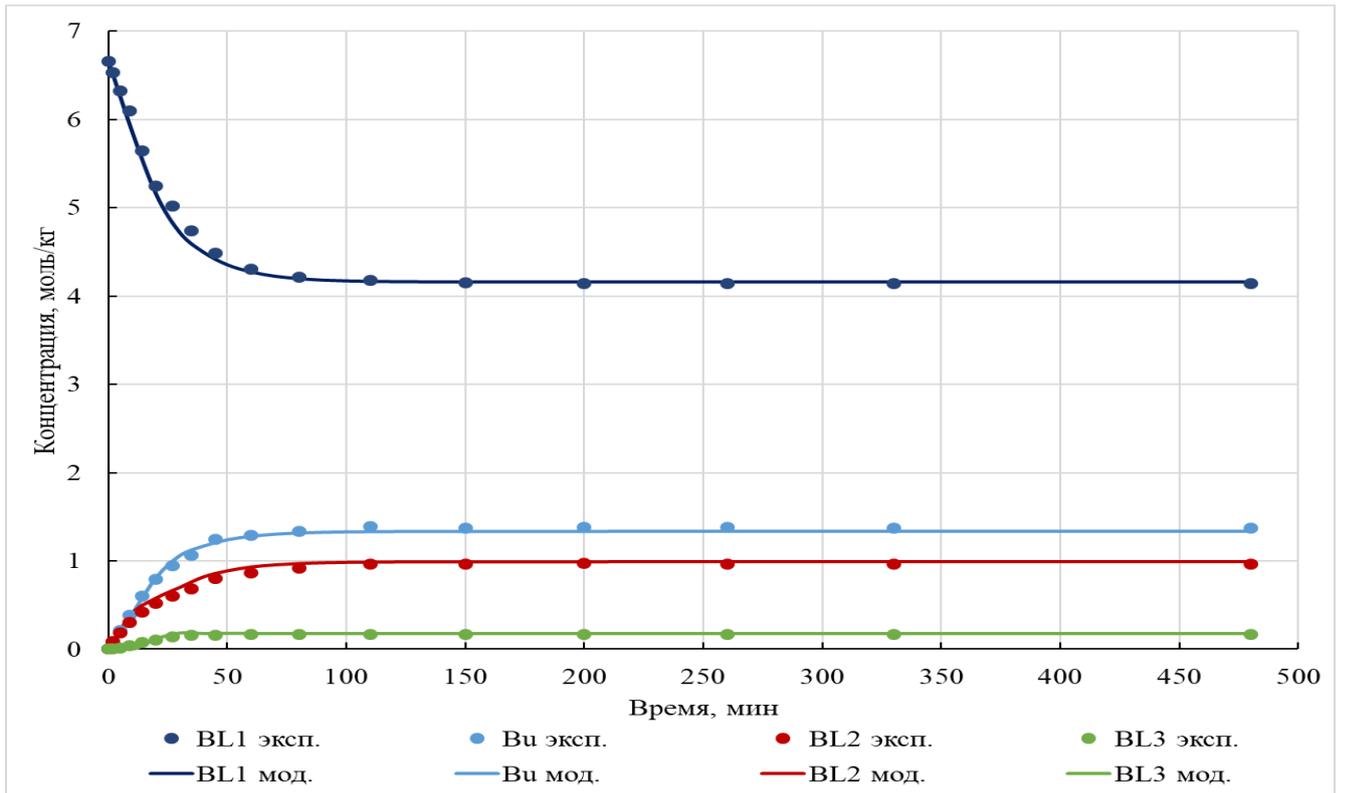


Рисунок Б3 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 3 ($k_1 = 0,00091$, $k_2 = 0,00502$)

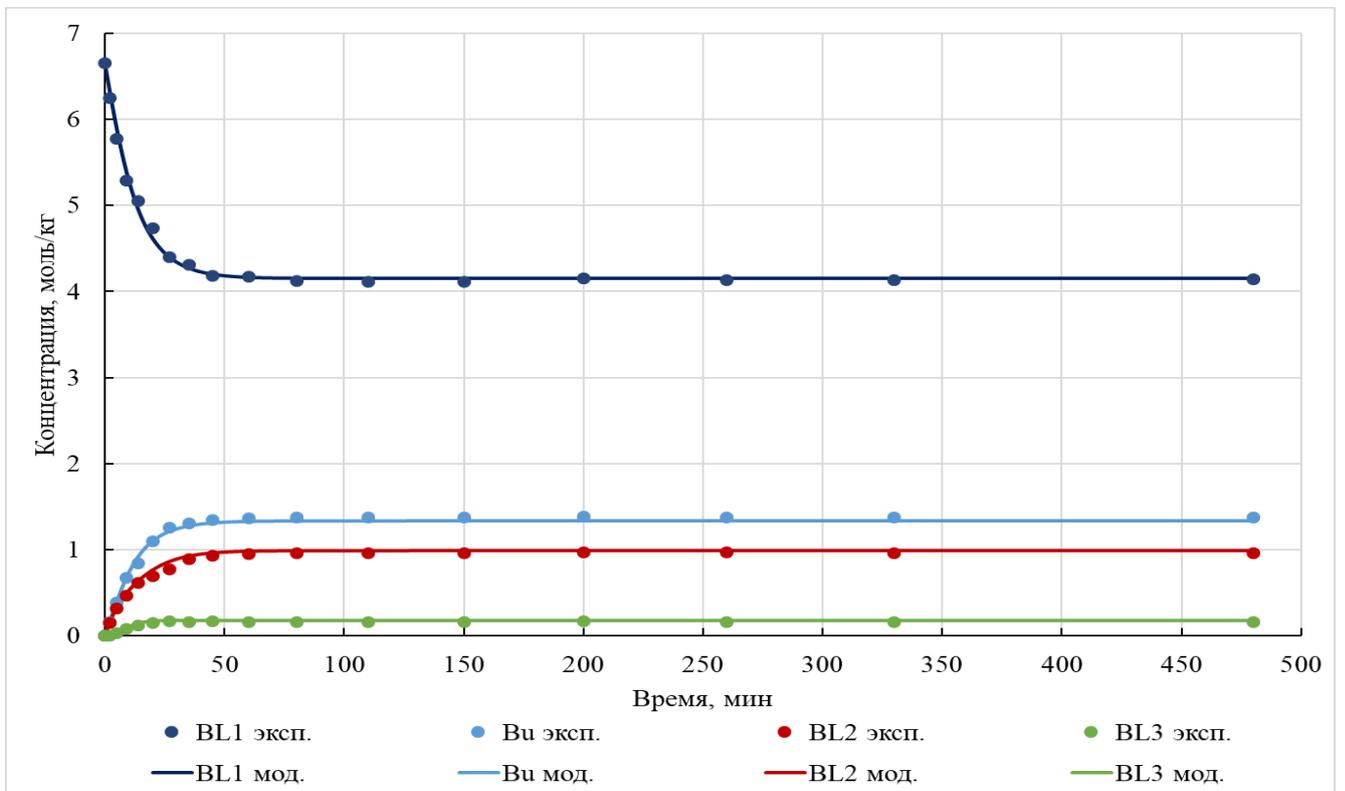


Рисунок Б4 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 4 ($k_1 = 0,00184$, $k_2 = 0,00811$)

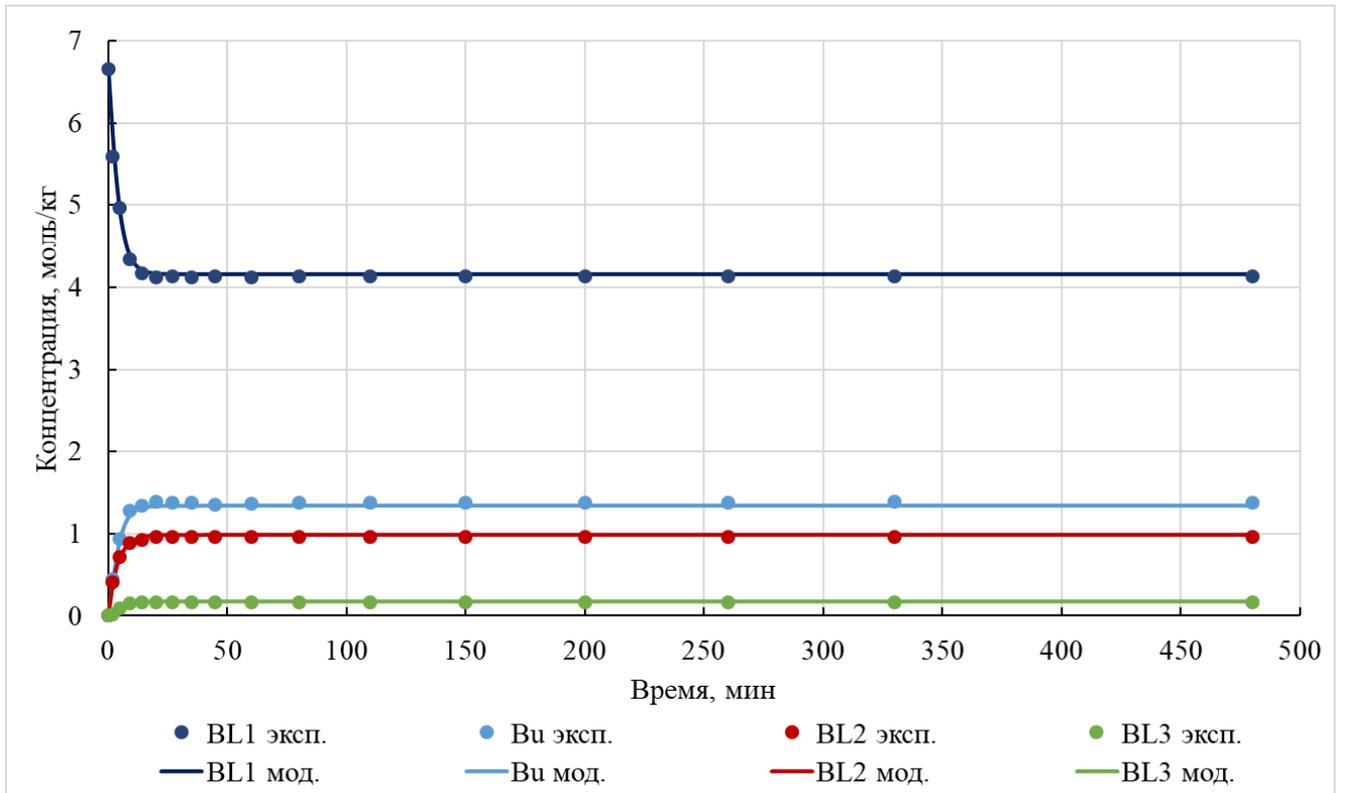


Рисунок Б5 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 5 ($k_1 = 0,00528, k_2 = 0,01270$)

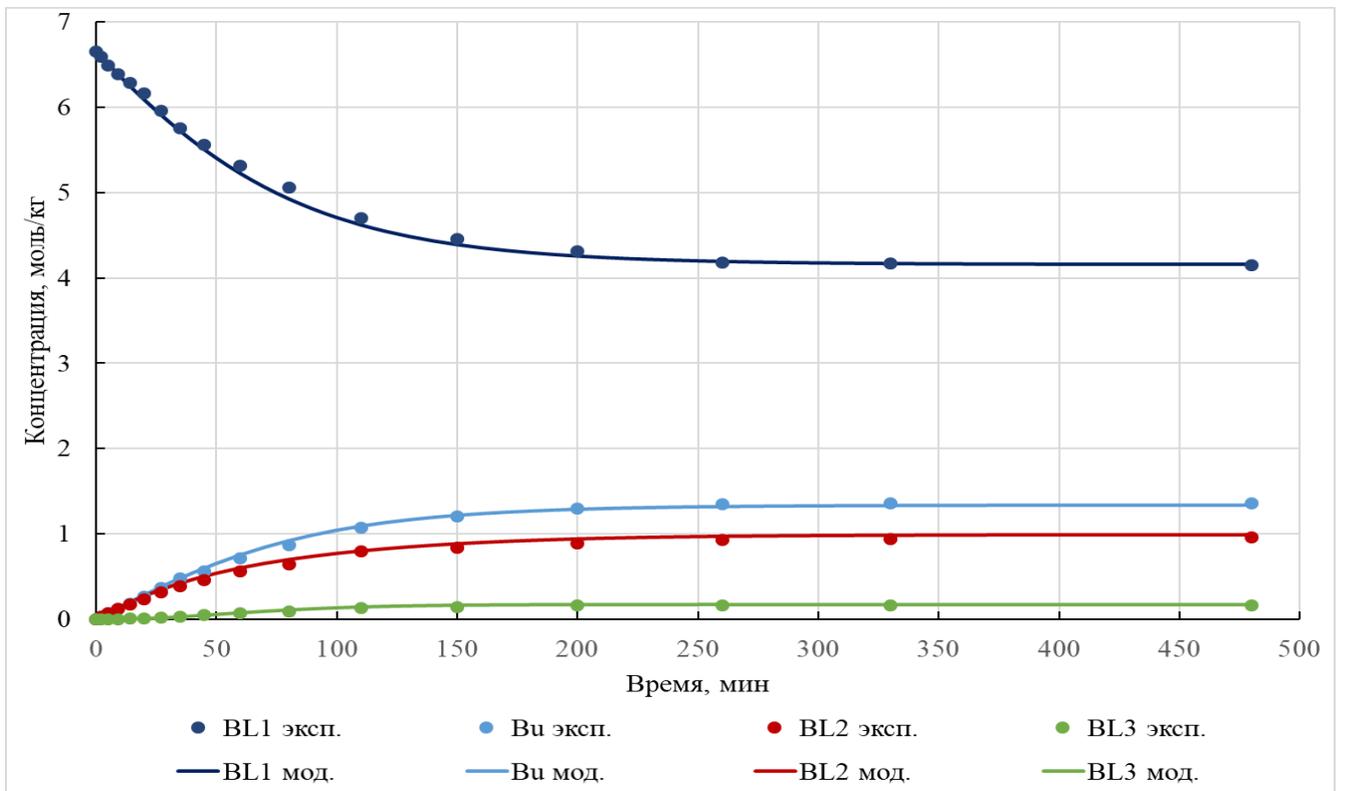


Рисунок Б6 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 6 ($k_1 = 0,00033, k_2 = 0,00085$)

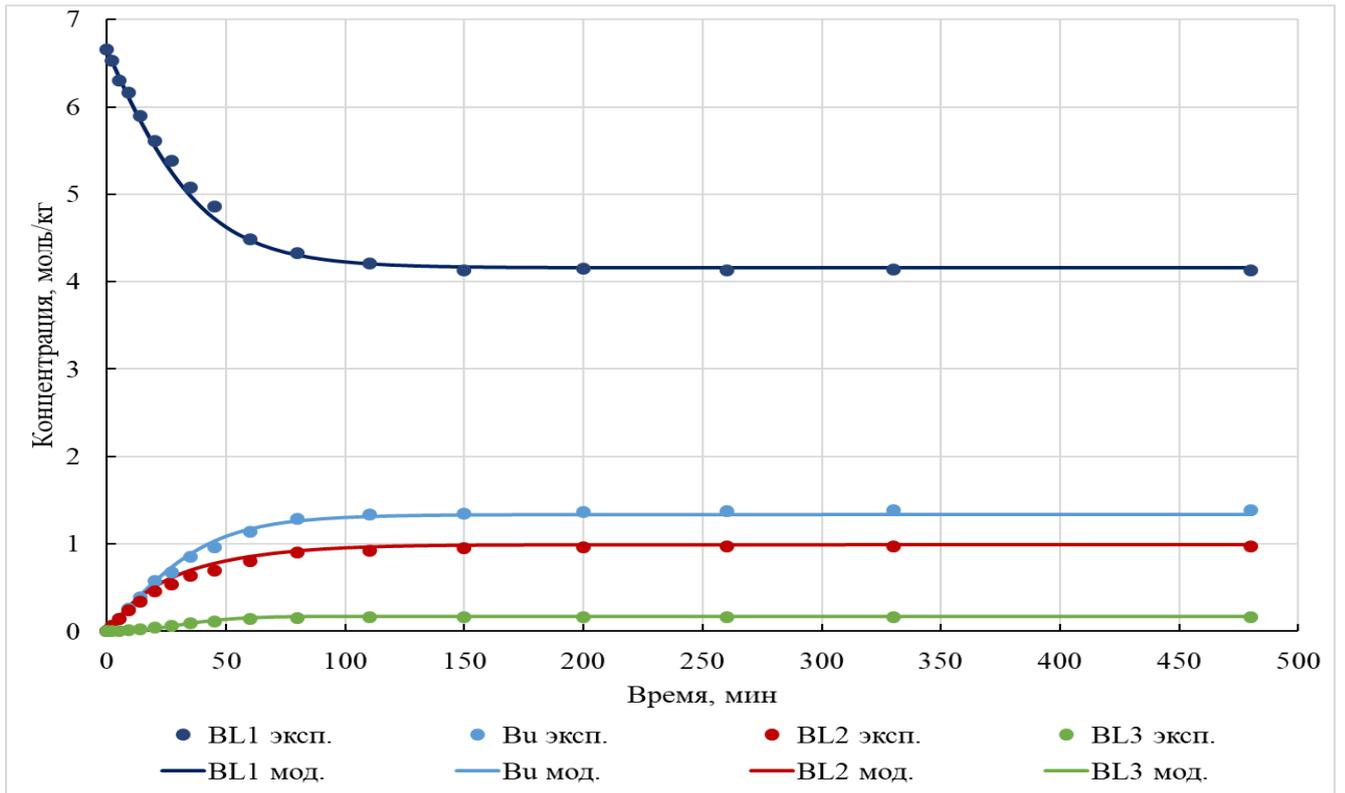


Рисунок Б7 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 7 ($k_1 = 0,00067, k_2 = 0,00172$)

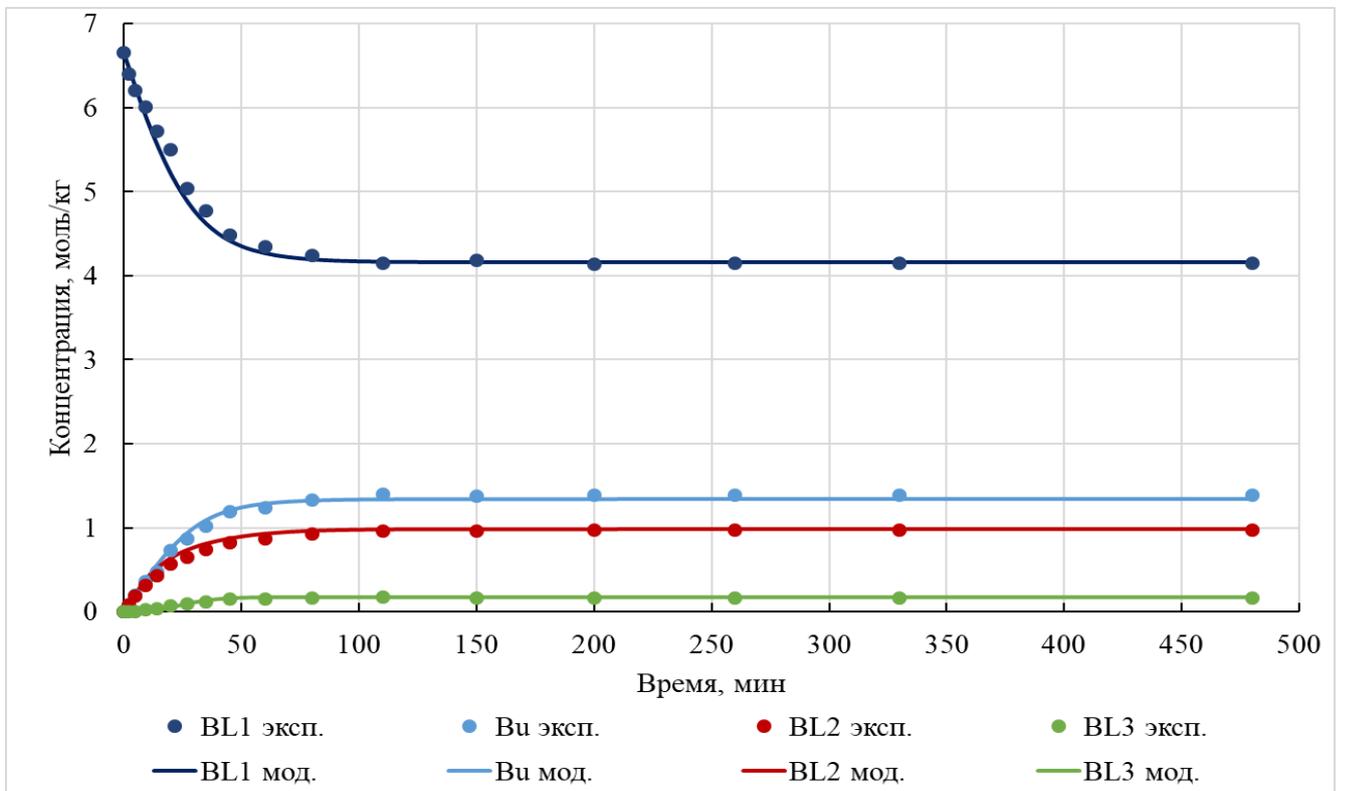


Рисунок Б8 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 8 ($k_1 = 0,00091, k_2 = 0,00229$)

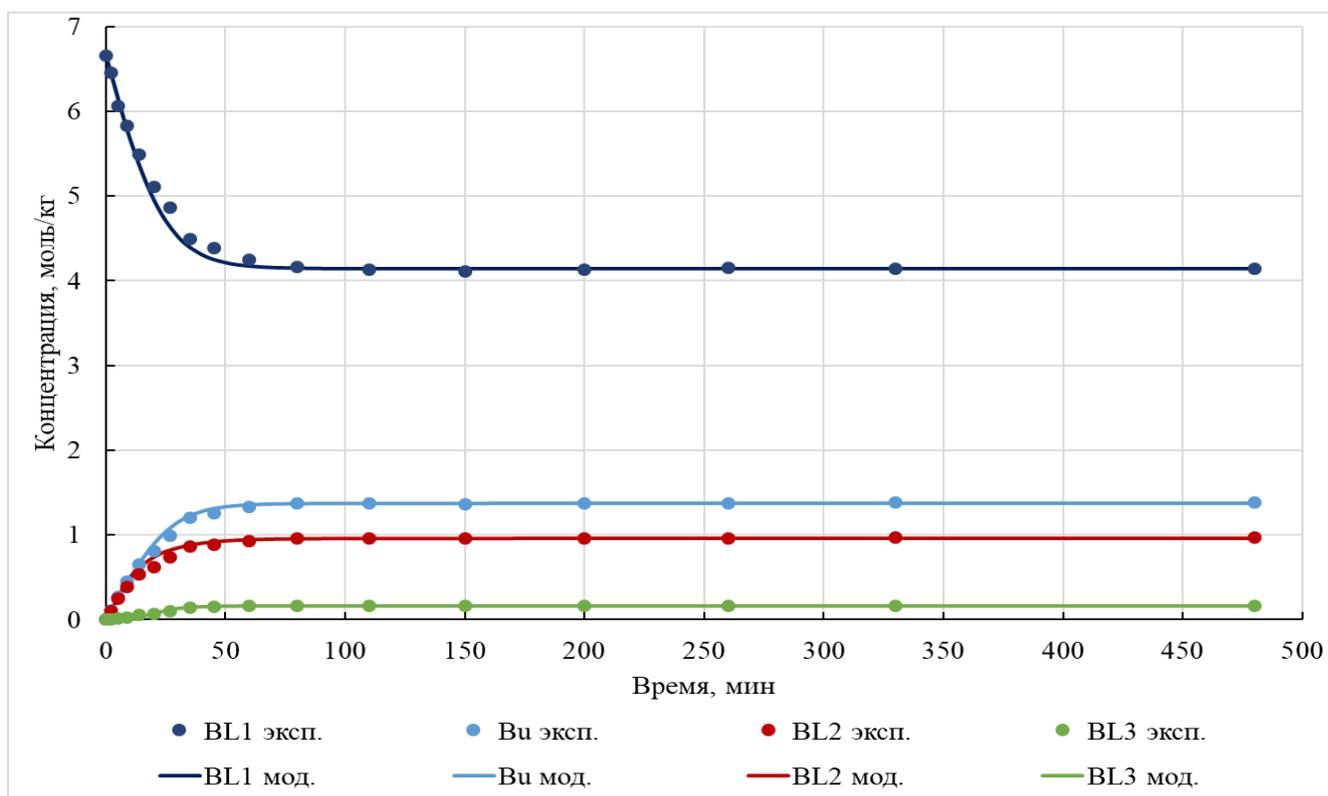


Рисунок Б9 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 9 ($k_1 = 0,00111, k_2 = 0,00280$)

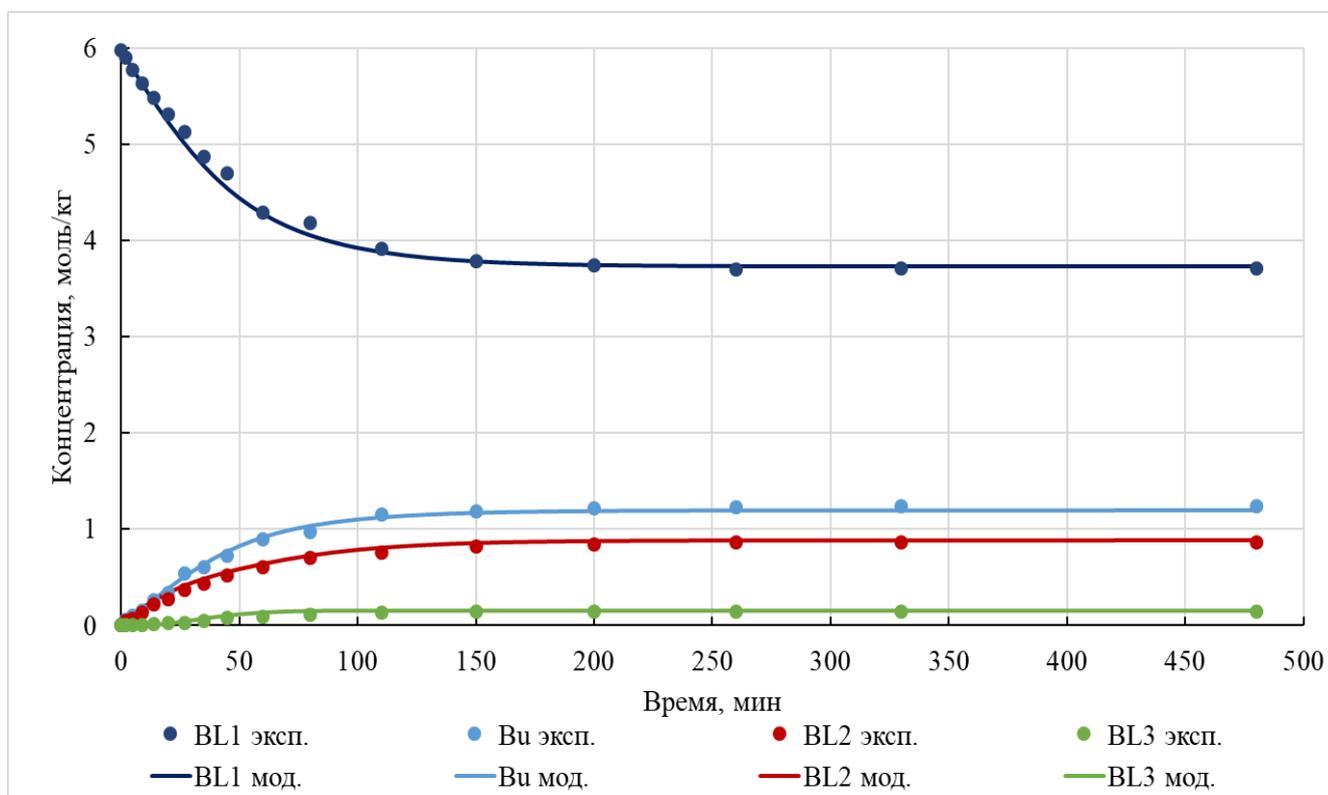


Рисунок Б10 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 10 ($k_1 = 0,00055, k_2 = 0,00217$)

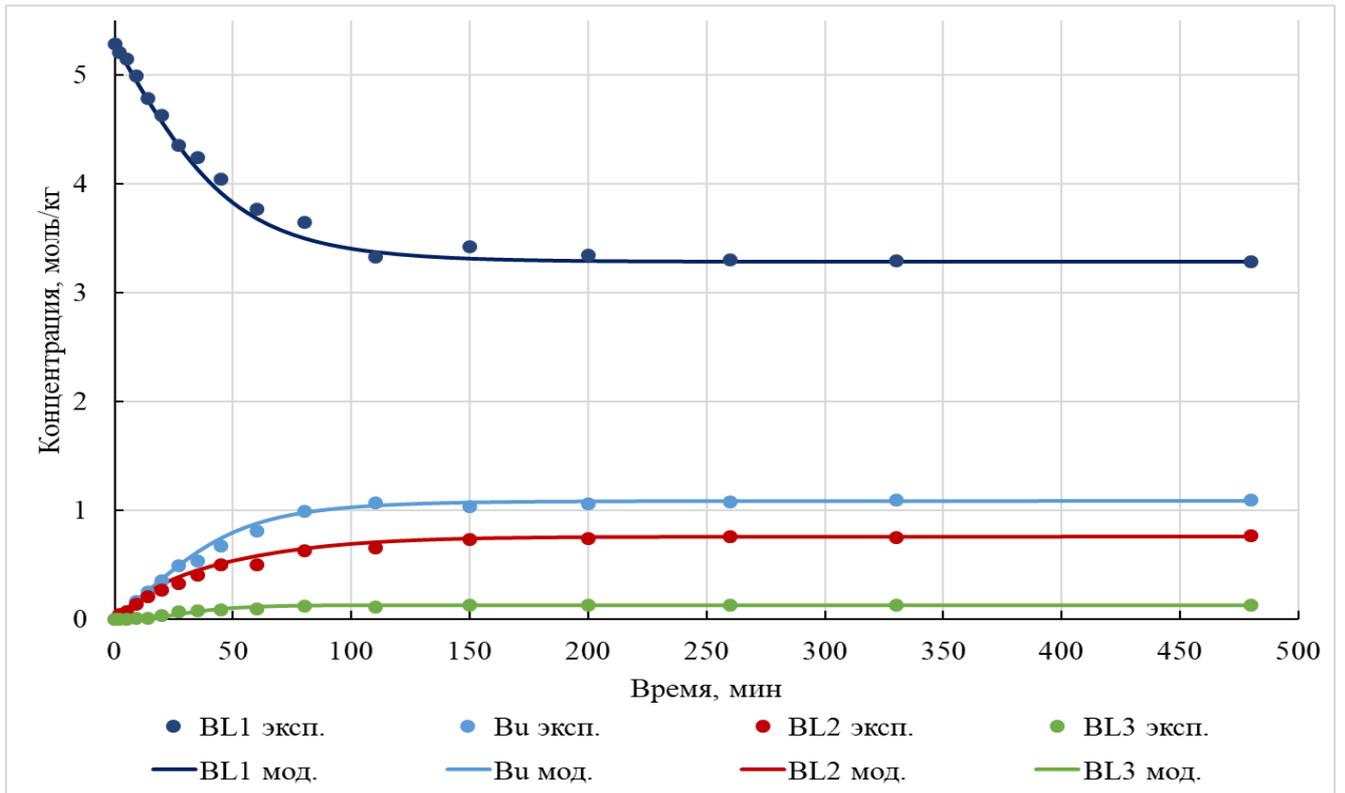


Рисунок Б11 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 11 ($k_1 = 0,00068, k_2 = 0,00286$)

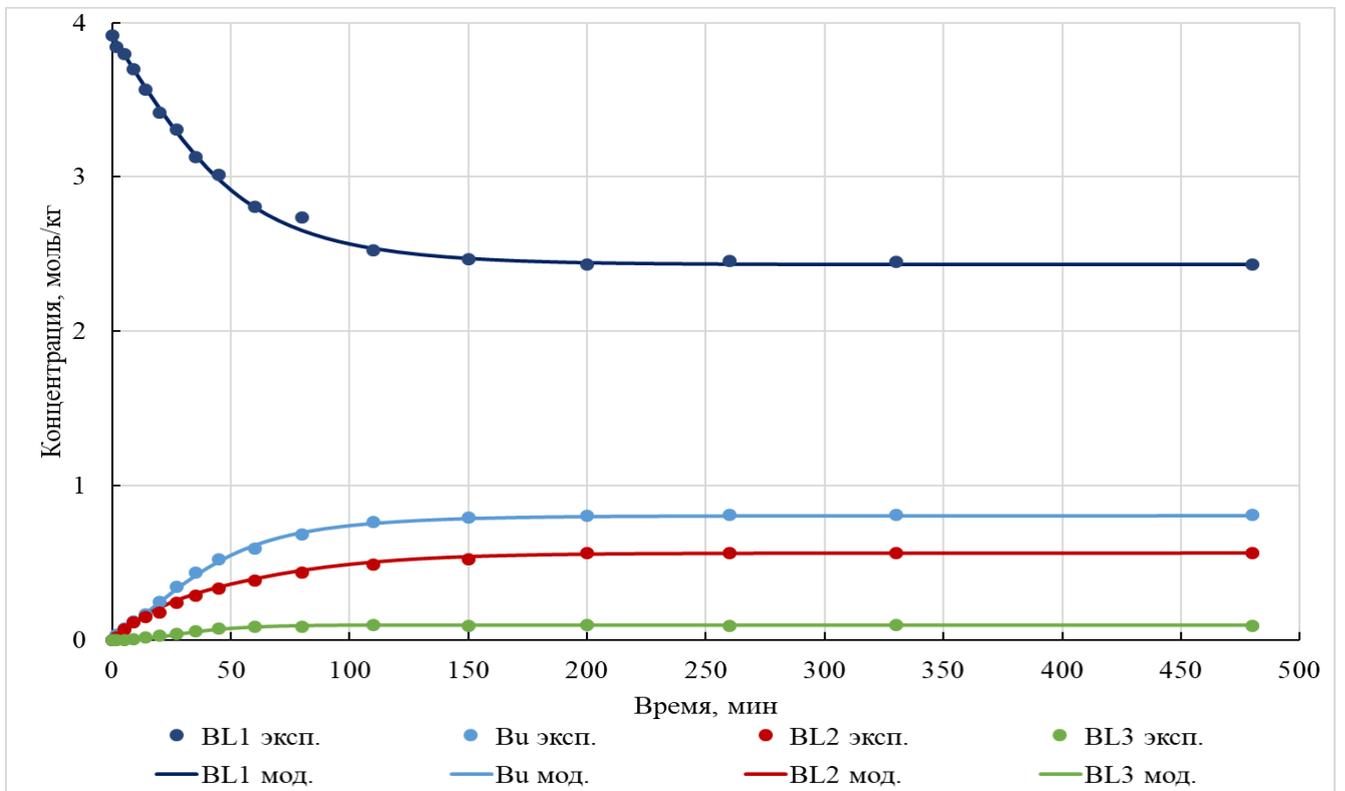


Рисунок Б12 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 12 ($k_1 = 0,00080, k_2 = 0,00401$)

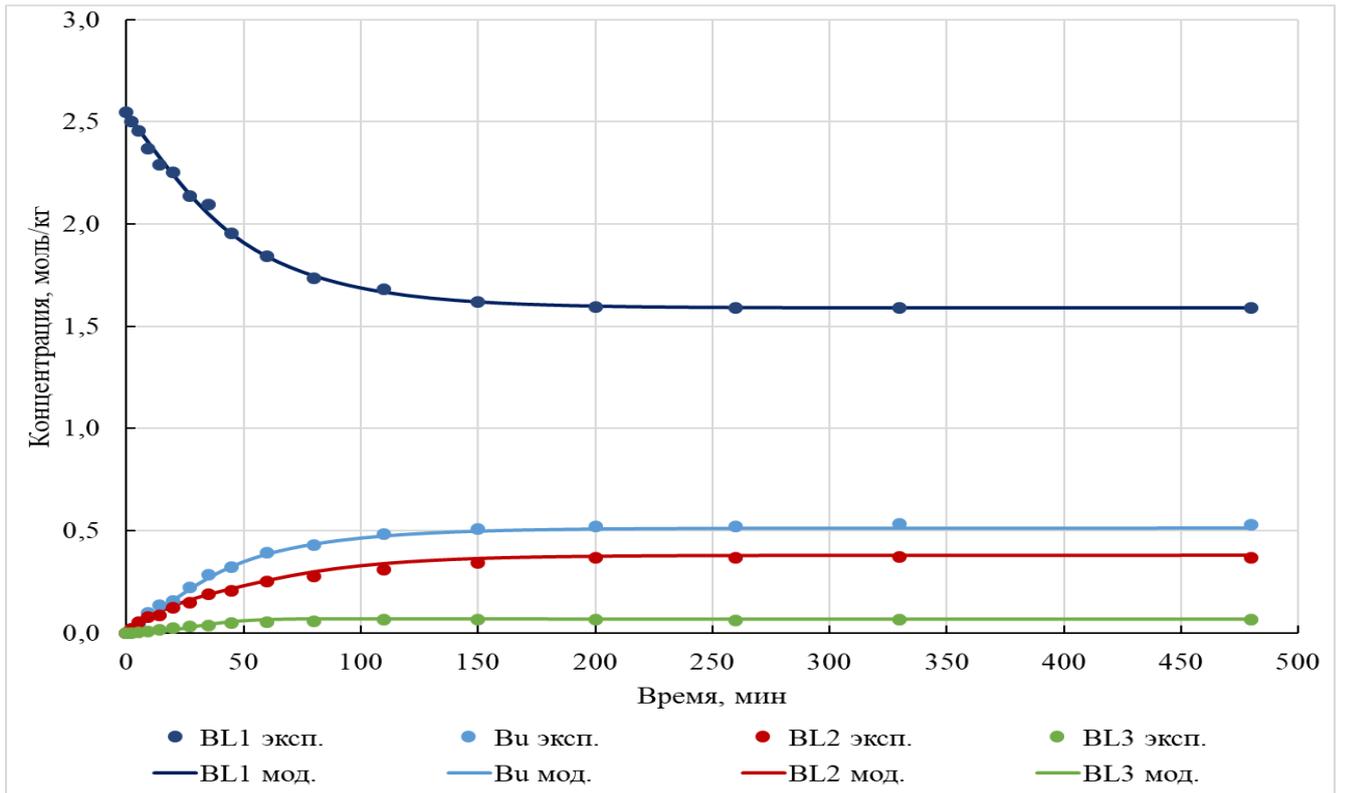


Рисунок Б13 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 13 ($k_1 = 0,00122, k_2 = 0,00714$)

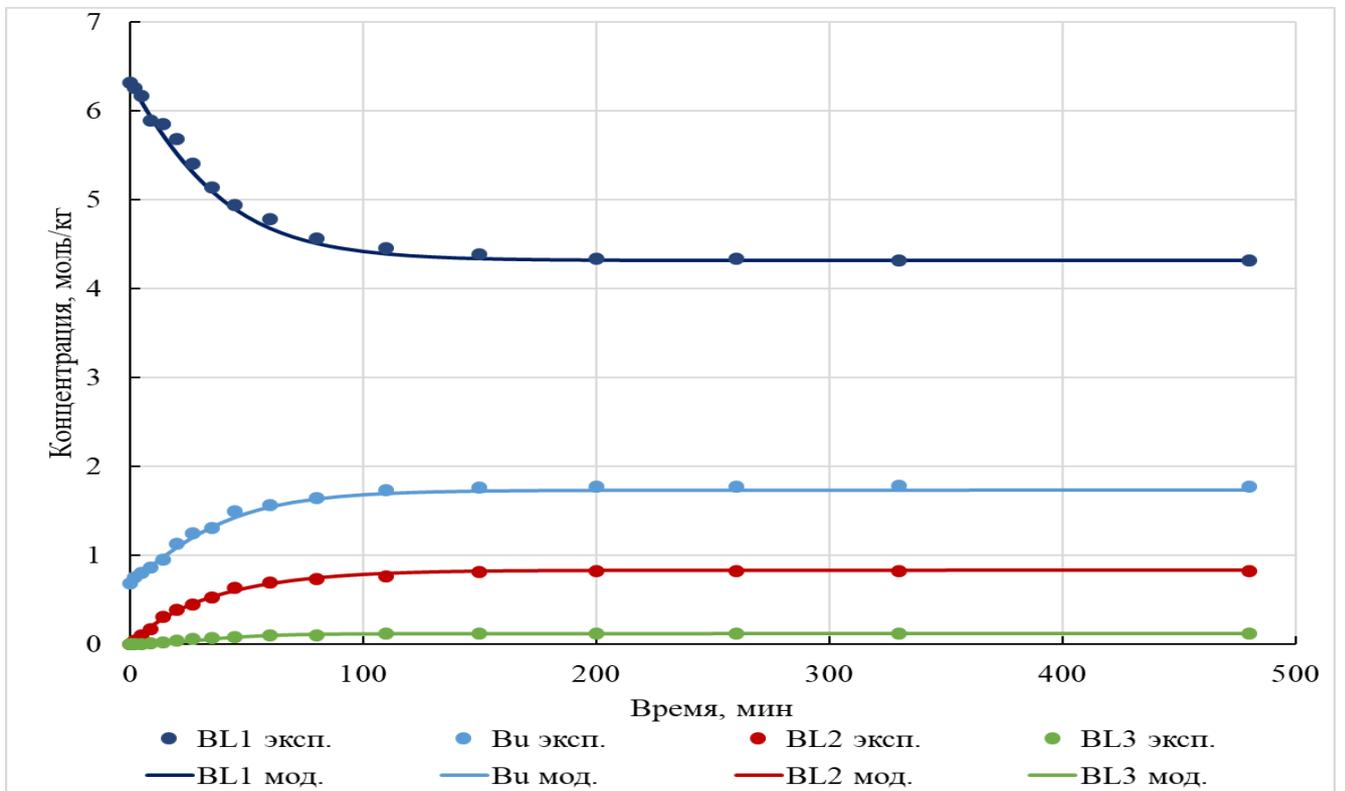


Рисунок Б14 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 14 ($k_1 = 0,00054, k_2 = 0,00145$)

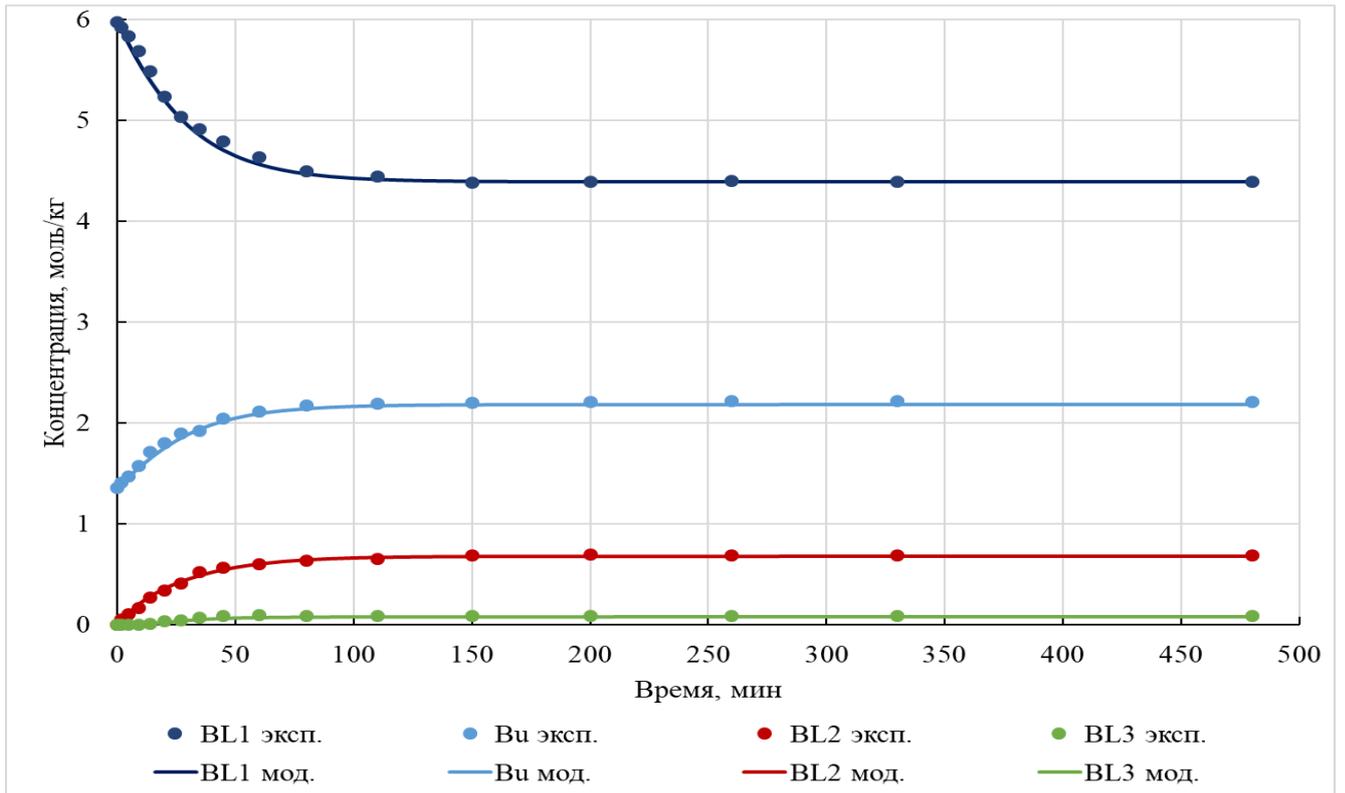


Рисунок Б15 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 15 ($k_1 = 0,00061, k_2 = 0,00172$)

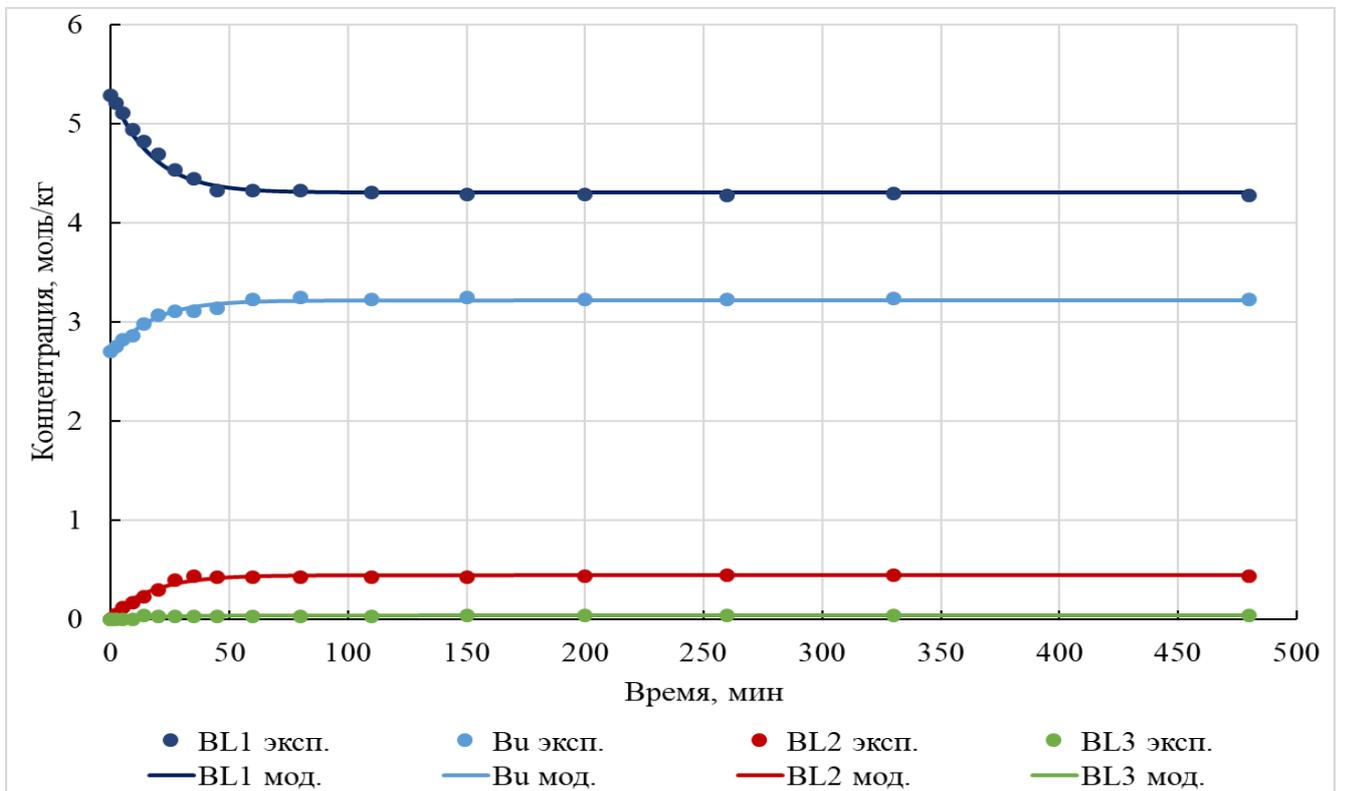


Рисунок Б16 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 16 ($k_1 = 0,00075, k_2 = 0,00205$)

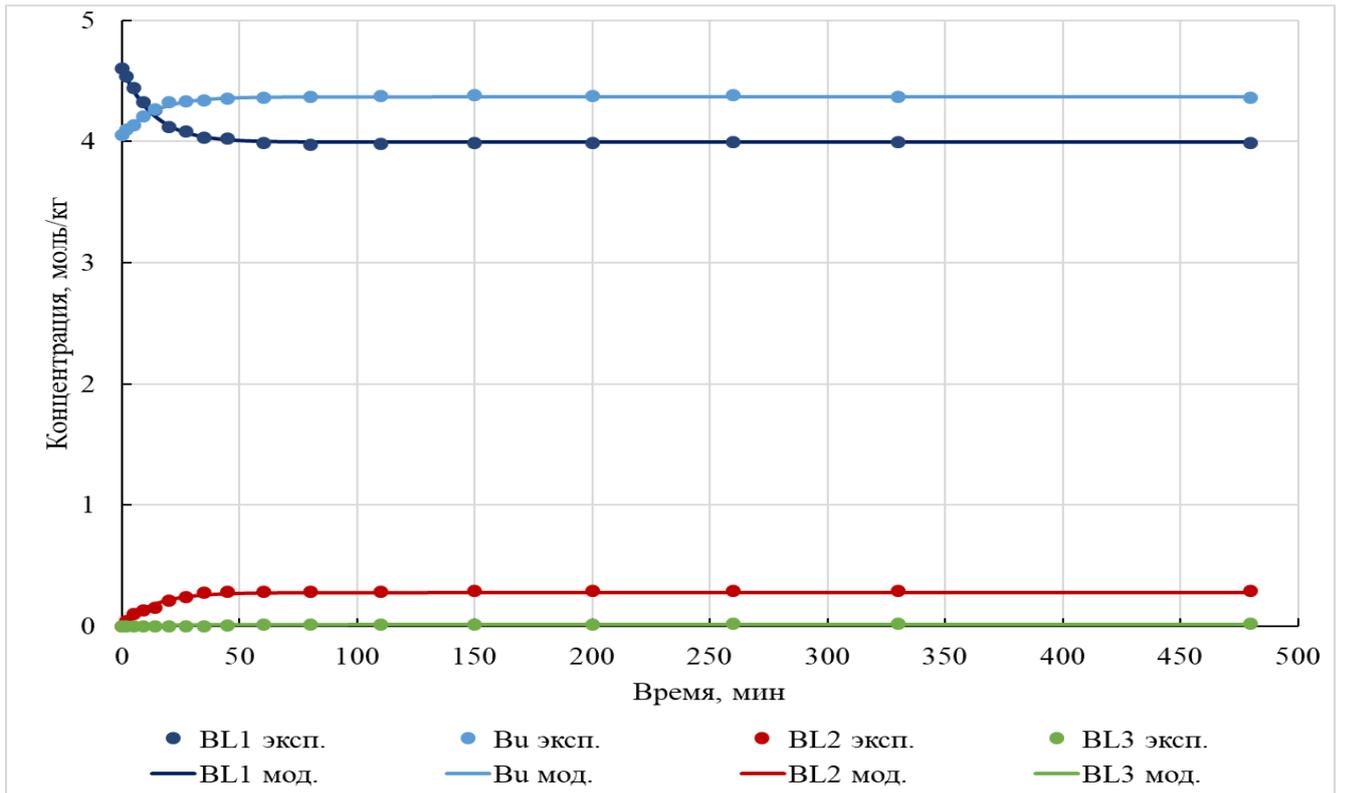


Рисунок Б17 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 17 ($k_1 = 0,00101$, $k_2 = 0,00241$)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

В приложении В приведены экспериментально полученные данные для открытой системы (отвод бутанола из зоны реакции). Серия опытов по варьированию скорости перемешивания реакционной массы отражена в экспериментах № 18–21 (таблицы № В1–В4, рисунки № В1–В8), а варьирование расхода инертного газа – эксперименты № 22–25 (таблицы № В5–В8, рисунки № В9–В16). Экспериментальные данные для опыта по достижению полной конверсии бутиллактата представлены в основном тексте диссертационной работы.

Таблица В1. Экспериментальные данные для эксперимента № 18 (скорость перемешивания – 100 об/мин)

Время, мин		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Концентрация в реакционной массе, моль/кг	ВL1	6,658	5,168	4,454	4,340	4,136	4,030	3,984	3,858	3,892	3,852	3,788
	ВL2	0,000	0,478	0,725	0,788	1,005	1,045	1,021	1,061	0,980	1,011	1,042
	ВL3	0,000	0,077	0,149	0,159	0,202	0,190	0,210	0,276	0,249	0,254	0,260
	ВL4	0,000	0,020	0,029	0,038	0,049	0,056	0,059	0,070	0,068	0,073	0,075
	ВL5	0,000	0,008	0,009	0,011	0,013	0,013	0,014	0,020	0,016	0,017	0,021
	ВL6	0,000	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,004	0,007	0,005	0,005	0,005
	ВL7	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	Bu	0,000	0,614	1,200	1,095	1,123	1,059	1,080	1,109	0,966	0,939	0,930
	L	0,000	0,003	0,009	0,010	0,010	0,011	0,012	0,013	0,013	0,013	0,014
Реакционная масса, г		200,0	199,2	198,7	197,1	195,4	192,5	190,5	189,8	188,7	187,5	185,5
Концентрация в отгоне, % масс.		ВL1	15,0	8,85	6,14	3,77	3,78	4,00	4,22	4,41	4,60	4,67
		Bu	85,0	91,2	94,0	96,2	96,2	96,0	95,8	95,6	95,4	95,3

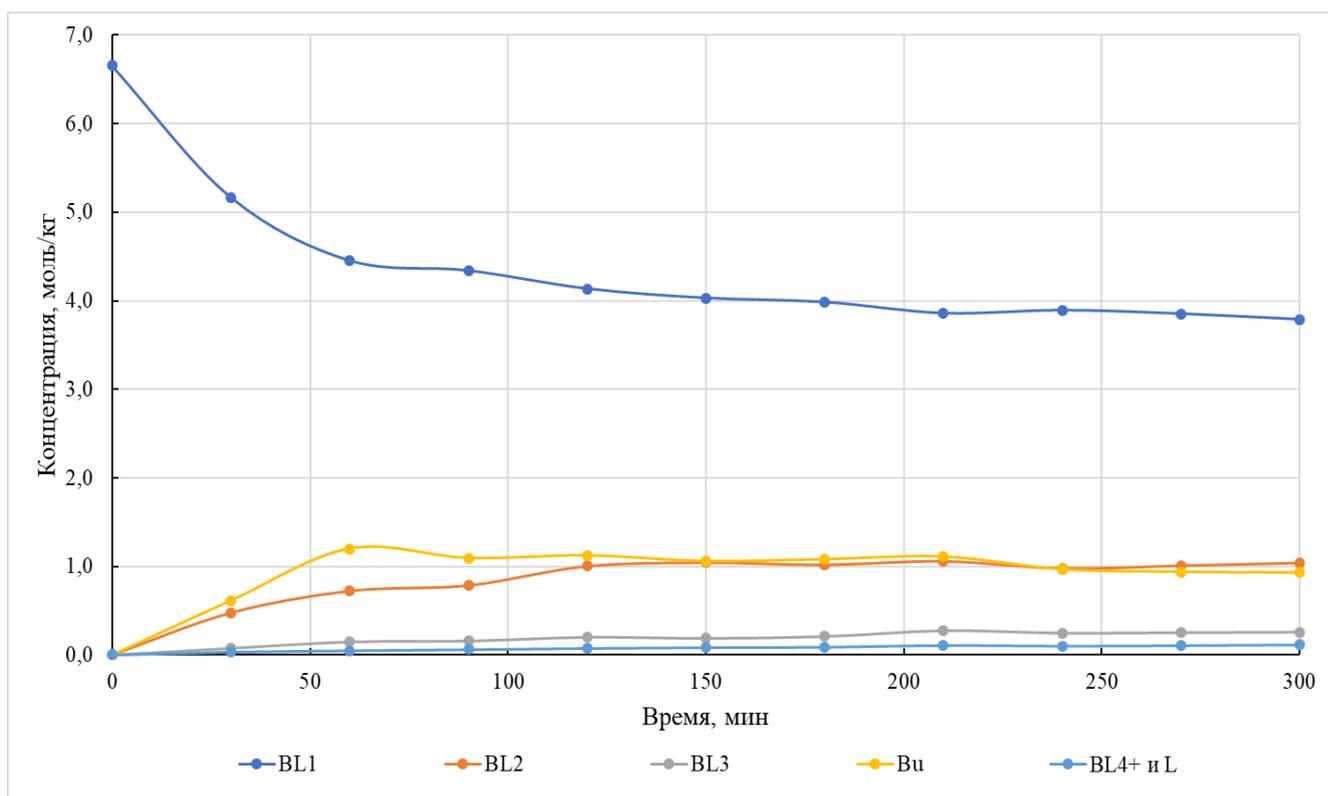


Рисунок В1 – Динамика изменения концентраций основных веществ в реакционной среде во времени для эксперимента № 18 (скорость перемешивания – 100 об/мин)

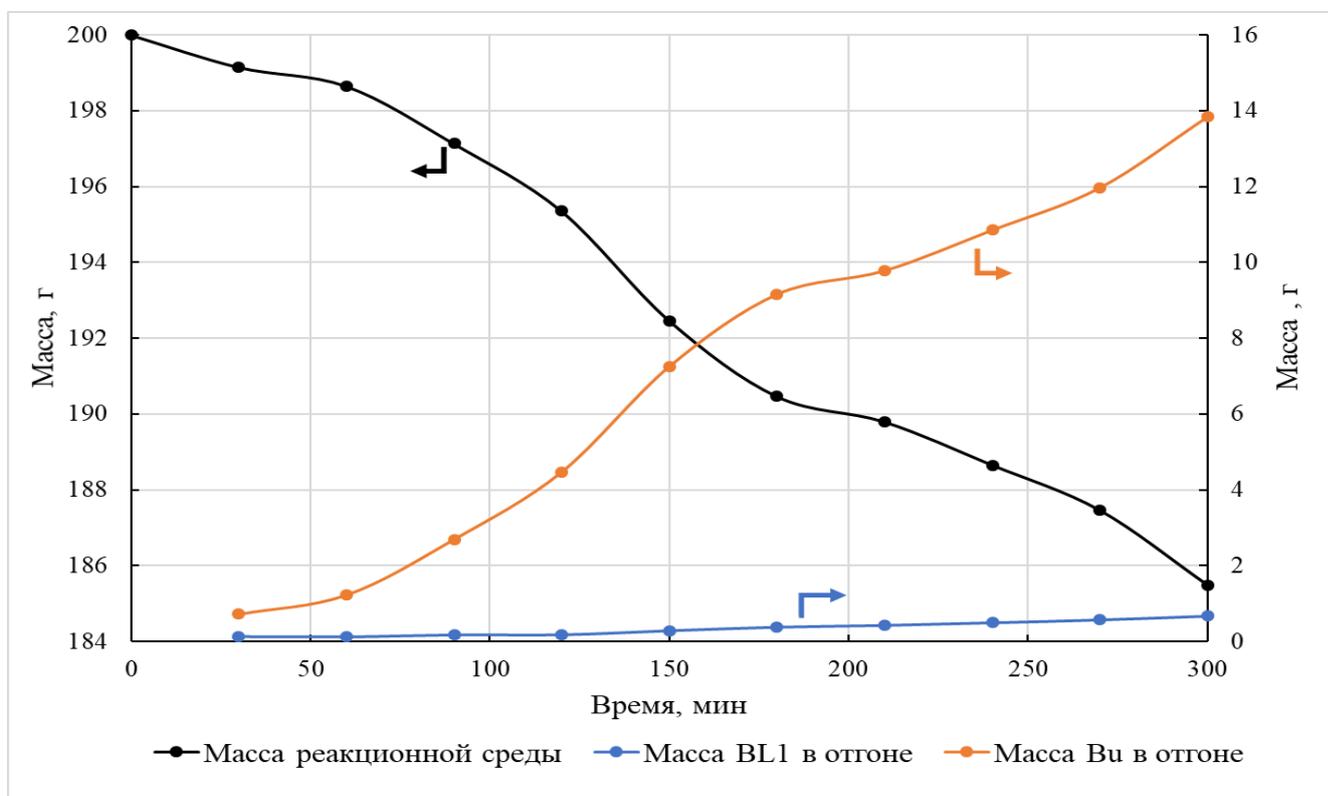


Рисунок В2 – Динамика изменения массы реакционной среды и массы веществ в отгоне во времени для эксперимента № 18 (скорость перемешивания – 100 об/мин)

Таблица В2. Экспериментальные данные для эксперимента № 19 (скорость перемешивания – 200 об/мин)

Время, мин		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Концентрация в реакционной массе, моль/кг	BL1	6,658	5,066	4,427	4,168	3,891	3,728	3,641	3,513	3,437	3,426	3,359
	BL2	0,000	0,629	0,779	0,953	1,055	1,081	1,061	1,100	1,086	1,106	1,100
	BL3	0,000	0,115	0,225	0,241	0,272	0,328	0,346	0,349	0,364	0,387	0,380
	BL4	0,000	0,045	0,074	0,076	0,062	0,092	0,098	0,106	0,113	0,135	0,128
	BL5	0,000	0,008	0,011	0,016	0,018	0,021	0,026	0,031	0,043	0,045	0,054
	BL6	0,000	0,001	0,003	0,005	0,006	0,007	0,009	0,011	0,013	0,016	0,019
	BL7	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,007
	BL8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003
	Bu	0,000	0,769	1,215	1,055	0,919	0,866	0,755	0,762	0,768	0,543	0,520
	L	0,000	0,004	0,006	0,010	0,013	0,013	0,016	0,019	0,022	0,022	0,024
Реакционная масса, г		200,0	198,2	195,2	191,6	187,4	184,8	181,5	178,1	176,4	173,8	172,6
Концентрация в отгоне, % масс.		BL1	16,0	9,65	8,54	5,65	4,98	4,85	5,84	6,32	6,02	5,65
		Bu	84,0	90,4	91,5	94,4	95,0	95,2	94,2	93,7	94,0	94,4

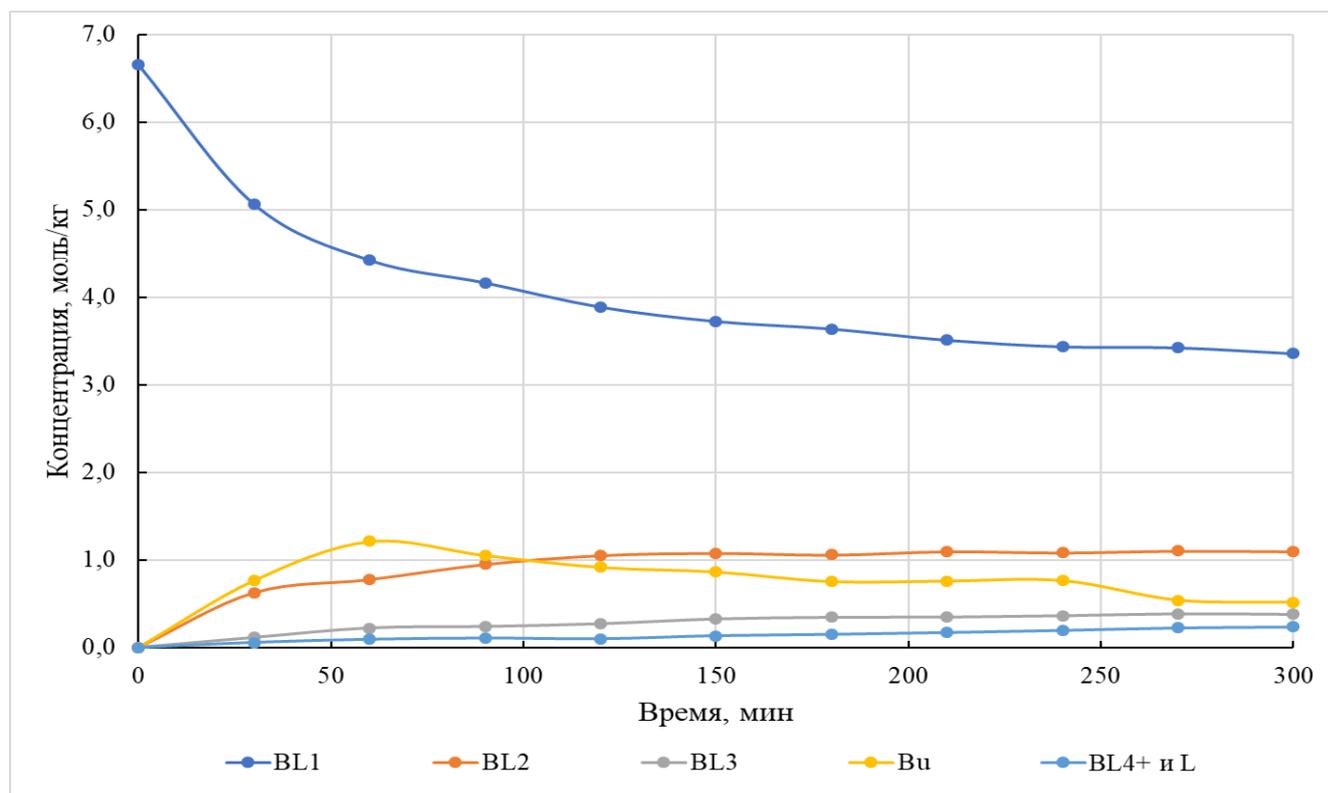


Рисунок В3 – Динамика изменения концентраций основных веществ в реакционной среде во времени для эксперимента № 19 (скорость перемешивания – 200 об/мин)

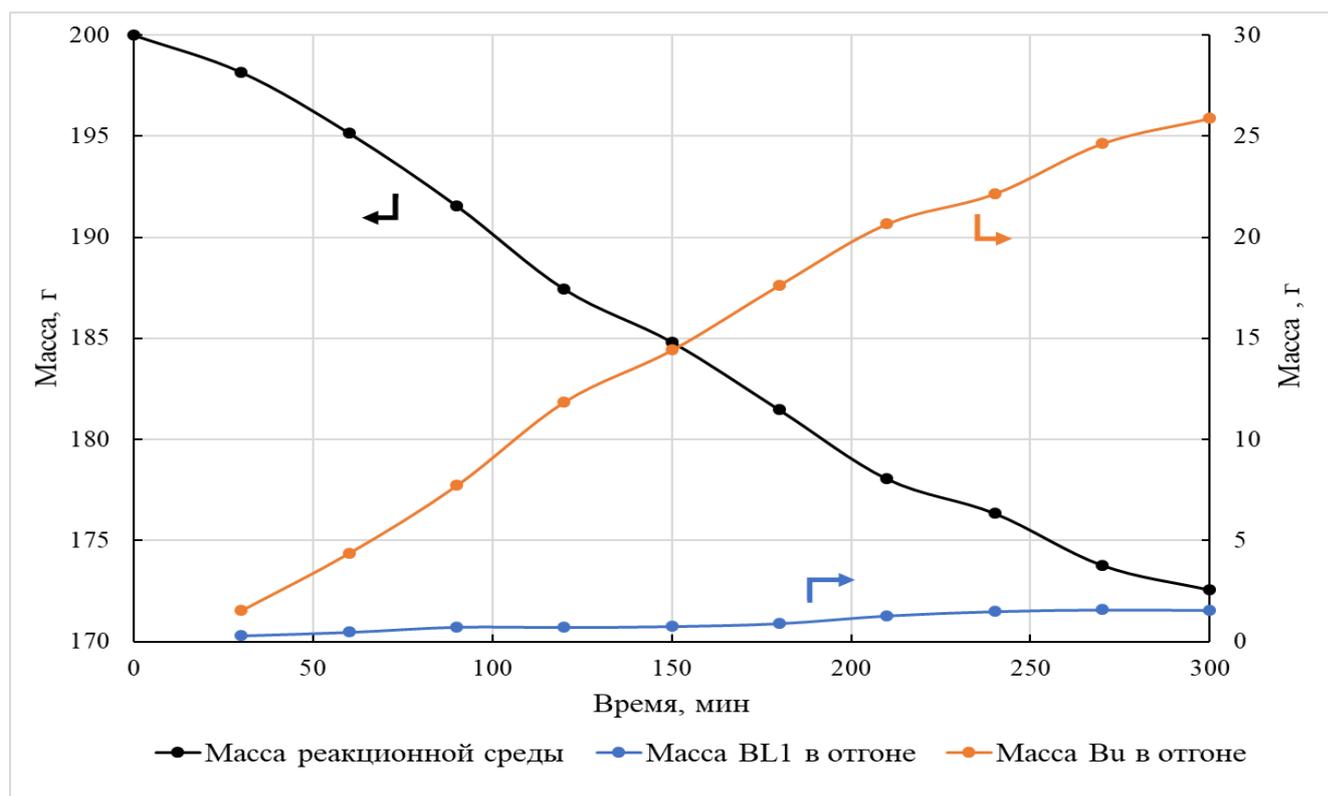


Рисунок В4 – Динамика изменения массы реакционной среды и массы веществ в отгоне во времени для эксперимента № 19 (скорость перемешивания – 200 об/мин)

Таблица В3. Экспериментальные данные для эксперимента № 20 (скорость перемешивания – 300 об/мин)

Время, мин	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	
Концентрация в реакционной массе, моль/кг	BL1	6,658	4,874	4,173	4,014	3,899	3,596	3,523	3,413	3,288	3,127	3,022
	BL2	0,000	0,560	0,792	1,007	1,078	1,061	1,081	1,140	1,131	1,104	1,100
	BL3	0,000	0,133	0,211	0,248	0,309	0,358	0,363	0,401	0,415	0,413	0,414
	BL4	0,000	0,031	0,068	0,073	0,080	0,105	0,113	0,135	0,165	0,175	0,189
	BL5	0,000	0,003	0,018	0,022	0,031	0,046	0,043	0,061	0,070	0,070	0,074
	BL6	0,000	0,001	0,003	0,008	0,008	0,009	0,012	0,017	0,021	0,029	0,029
	BL7	0,000	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,011	0,014
	BL8	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,004	0,004	0,005	0,005
	BL9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
	Bu	0,000	0,904	0,866	0,920	0,827	0,750	0,616	0,542	0,455	0,405	0,389
L	0,000	0,006	0,013	0,017	0,015	0,017	0,022	0,025	0,028	0,031	0,035	
Реакционная масса, г	200,0	197,2	191,5	187,4	183,1	180,2	177,0	173,7	170,7	166,5	162,9	
Концентрация в отгоне, % масс.	BL1		14,2	10,0	9,34	8,32	6,14	7,88	7,94	8,01	8,15	8,17
	Bu		85,8	90,0	90,7	91,7	93,9	92,1	92,1	92,0	91,9	91,8

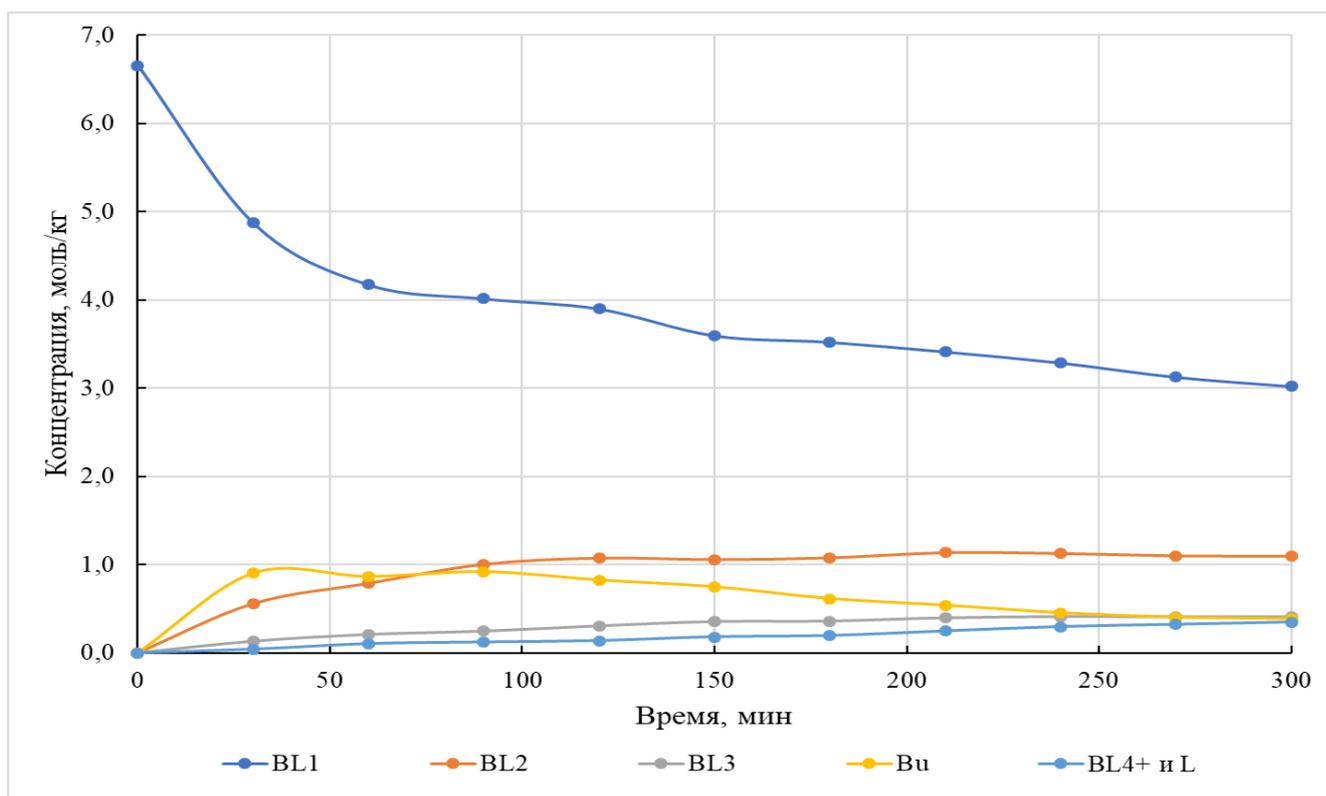


Рисунок В5 – Динамика изменения концентраций основных веществ в реакционной среде во времени для эксперимента № 20 (скорость перемешивания – 300 об/мин)

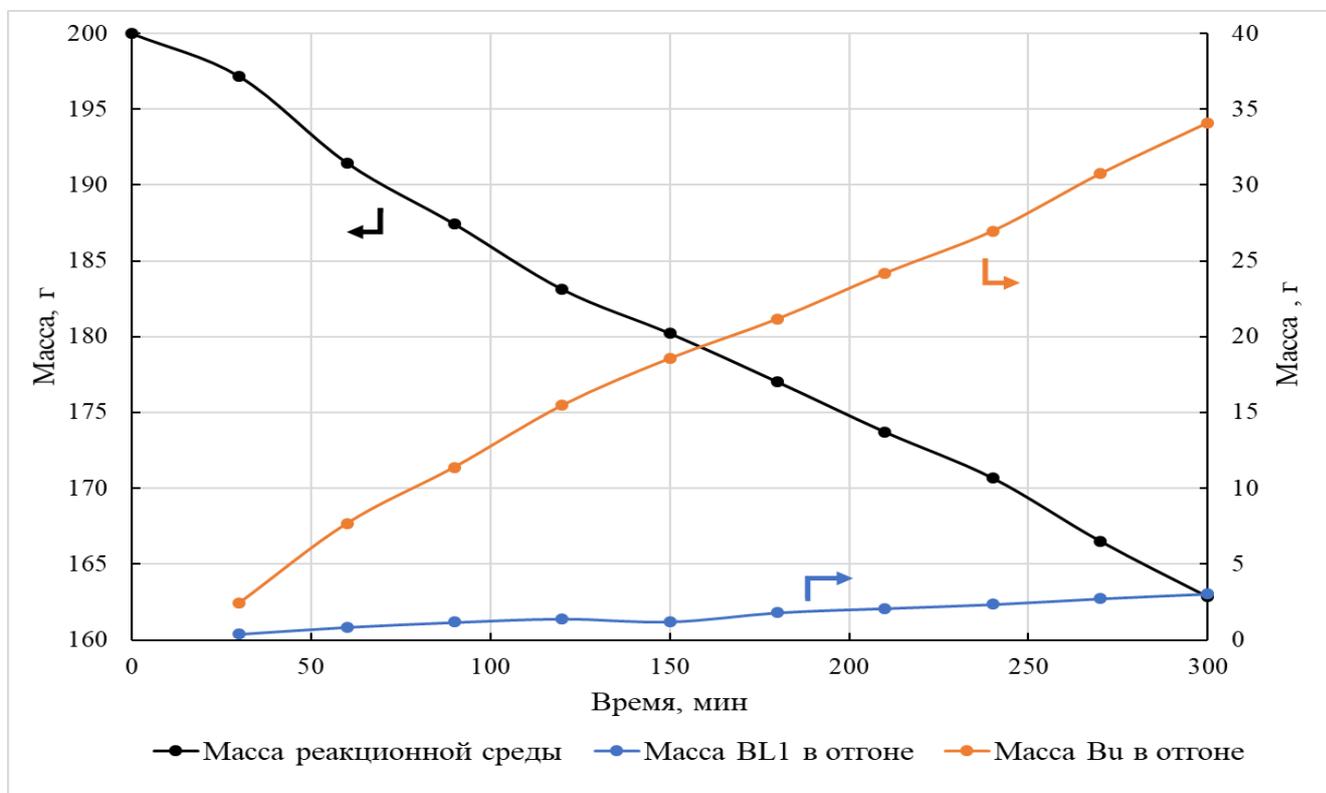


Рисунок В6 – Динамика изменения массы реакционной среды и массы веществ в отгоне во времени для эксперимента № 20 (скорость перемешивания – 300 об/мин)

Таблица В4. Экспериментальные данные для эксперимента № 21 (скорость перемешивания – 400 об/мин)

Время, мин		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Концентрация в реакционной массе, моль/кг	BL1	6,658	4,809	4,197	3,891	3,649	3,542	3,353	3,243	3,165	2,903	2,742
	BL2	0,000	0,615	0,966	1,037	1,057	1,112	1,130	1,097	1,146	1,101	1,092
	BL3	0,000	0,151	0,244	0,275	0,330	0,369	0,393	0,426	0,447	0,448	0,457
	BL4	0,000	0,050	0,074	0,081	0,106	0,128	0,140	0,165	0,189	0,193	0,211
	BL5	0,000	0,006	0,017	0,026	0,029	0,038	0,047	0,059	0,069	0,076	0,079
	BL6	0,000	0,002	0,005	0,009	0,010	0,013	0,017	0,026	0,033	0,040	0,044
	BL7	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004	0,006	0,008	0,012	0,015	0,021
	BL8	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004	0,006	0,006	0,007
	BL9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004
	BL10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002
	Bu	0,000	0,769	0,885	0,785	0,597	0,615	0,549	0,488	0,415	0,318	0,319
L	0,000	0,005	0,006	0,013	0,018	0,023	0,027	0,034	0,035	0,040	0,042	
Реакционная масса, г		200,0	195,0	190,0	184,9	180,3	175,7	172,0	169,2	163,5	160,6	159,0
Концентрация в отгоне, % масс.		BL1	17,0	11,3	11,1	10,9	10,7	10,3	10,0	9,85	9,85	9,78
		Bu	83,0	88,7	88,7	89,0	89,2	89,4	89,7	90,0	90,2	90,2

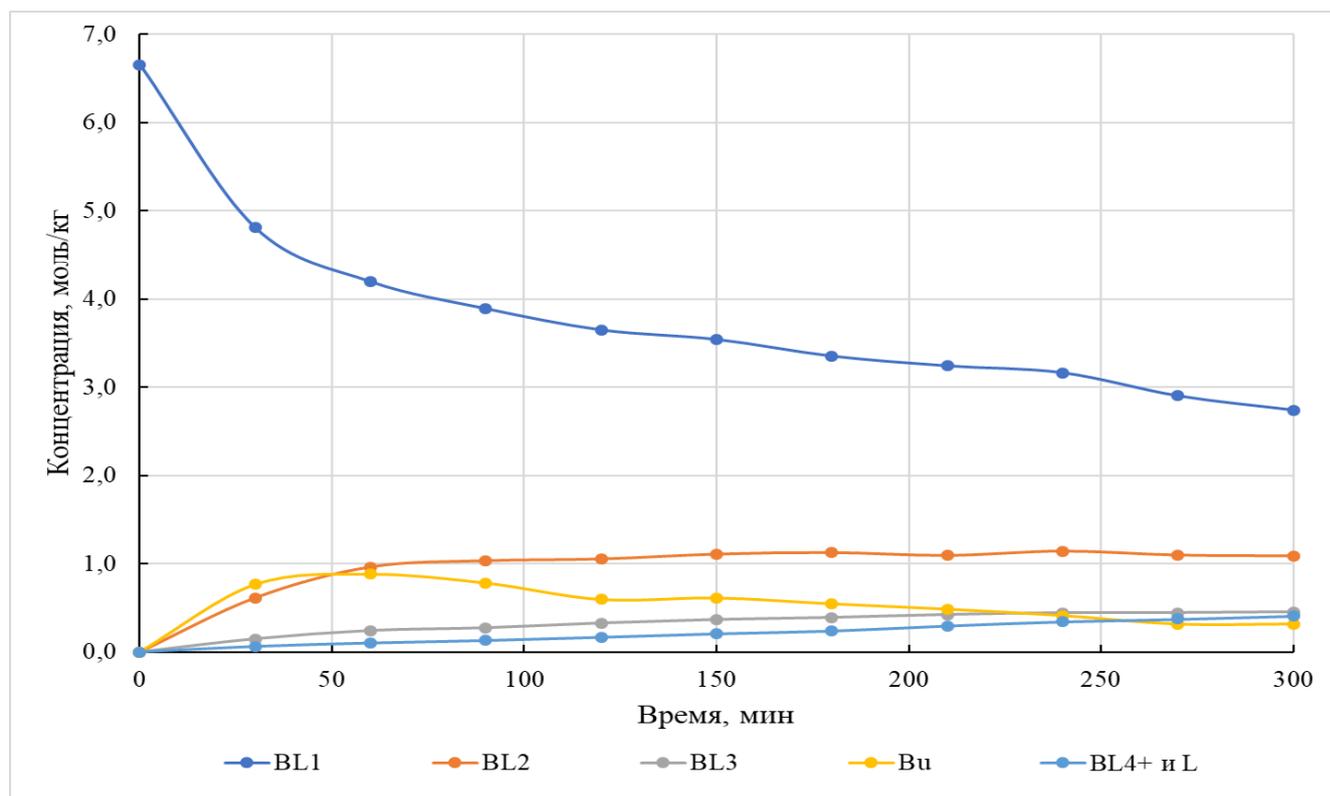


Рисунок В7 – Динамика изменения концентраций основных веществ в реакционной среде во времени для эксперимента № 21 (скорость перемешивания – 400 об/мин)

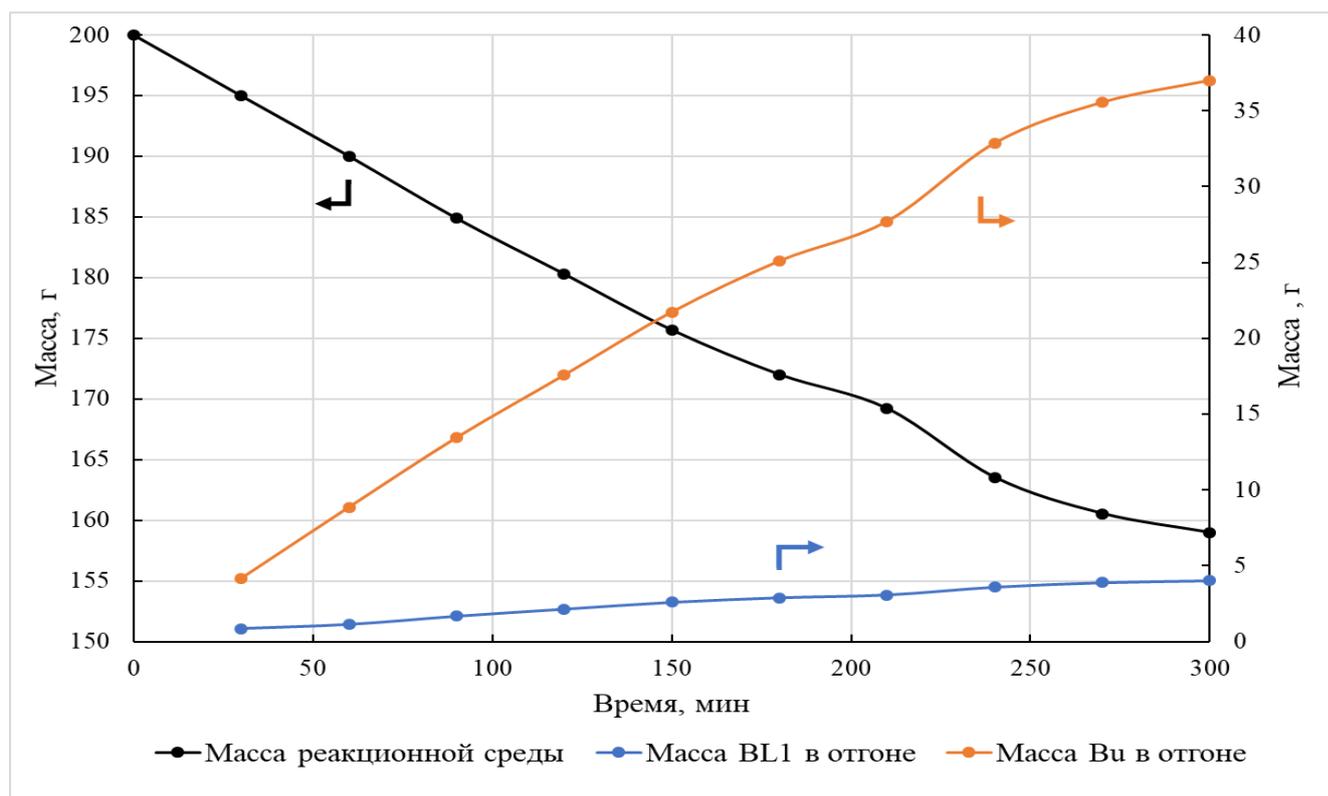


Рисунок В8 – Динамика изменения массы реакционной среды и массы веществ в отгоне во времени для эксперимента № 21 (скорость перемешивания – 400 об/мин)

Таблица В5. Экспериментальные данные для эксперимента № 22 (расход азота – 1,35 мл/г*мин)

Время, мин		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Концентрация в реакционной массе, моль/кг	BL1	6,658	4,812	4,115	3,122	2,894	2,441	2,236	1,689	1,532	1,414	1,255
	BL2	0,000	0,759	0,942	0,963	0,901	0,825	0,823	0,901	0,781	0,713	0,694
	BL3	0,000	0,242	0,347	0,477	0,491	0,490	0,513	0,550	0,574	0,490	0,433
	BL4	0,000	0,098	0,156	0,267	0,248	0,280	0,337	0,357	0,338	0,322	0,325
	BL5	0,000	0,008	0,036	0,059	0,100	0,126	0,161	0,199	0,184	0,189	0,194
	BL6	0,000	0,002	0,013	0,031	0,047	0,059	0,077	0,119	0,116	0,125	0,132
	BL7	0,000	0,000	0,004	0,011	0,028	0,045	0,048	0,058	0,069	0,079	0,094
	BL8	0,000	0,000	0,001	0,004	0,013	0,019	0,030	0,039	0,046	0,056	0,058
	BL9	0,000	0,000	0,001	0,003	0,005	0,008	0,014	0,021	0,028	0,031	0,033
	BL10	0,000	0,000	0,001	0,002	0,004	0,005	0,007	0,011	0,017	0,022	0,024
	BL11	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,005	0,006	0,009	0,011	0,017
	BL12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,008	0,010
		Vu	0,000	0,399	0,222	0,192	0,151	0,162	0,136	0,100	0,084	0,069
	L	0,000	0,010	0,017	0,024	0,046	0,058	0,071	0,101	0,092	0,098	0,105
Реакционная масса, г		200,0	181,1	167,2	159,6	152,3	144,2	136,5	133,2	130,2	128,6	126,6
Концентрация в отгоне, % масс.		BL1	25,6	21,5	20,6	19,4	19,6	19,4	19,5	19,6	19,7	19,5
		Vu	74,4	78,5	79,4	80,6	80,4	80,6	80,5	80,4	80,3	80,5

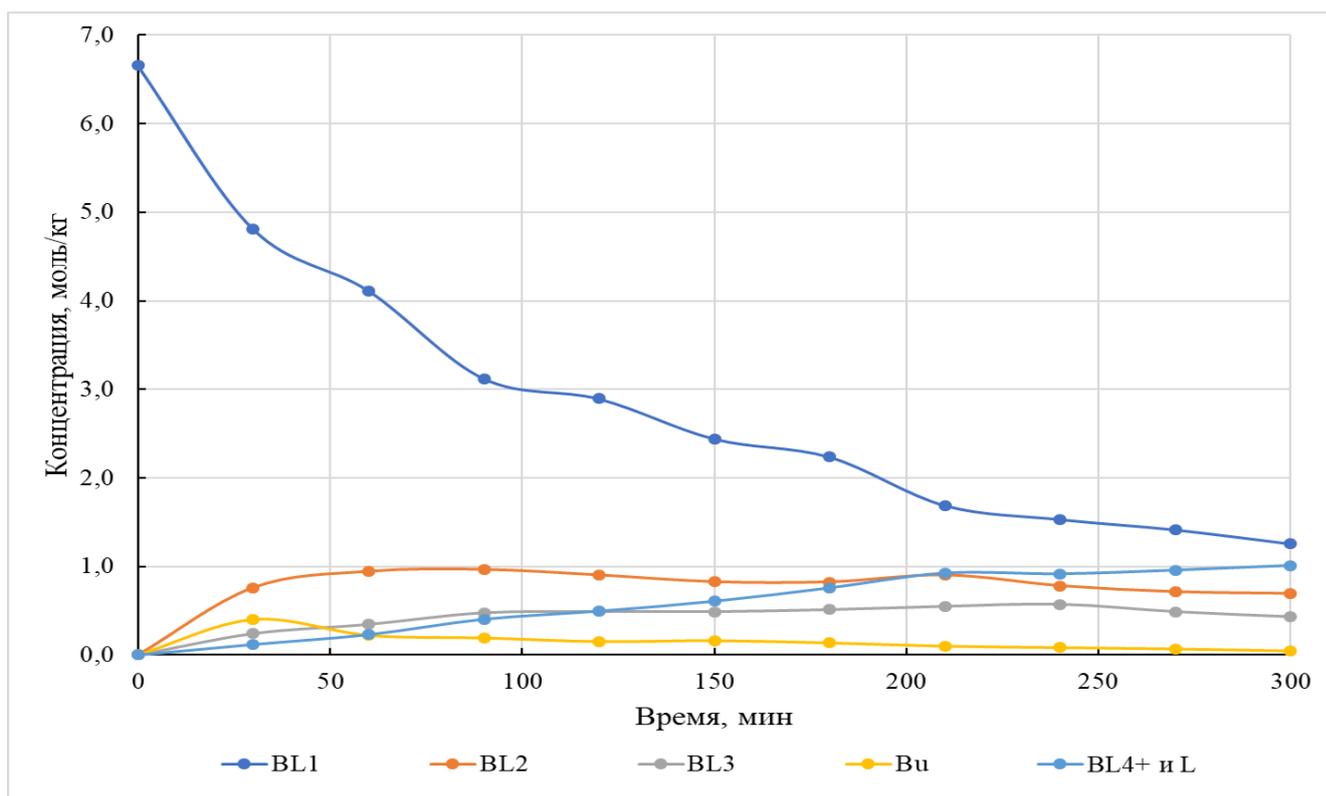


Рисунок В9 – Динамика изменения концентраций основных веществ в реакционной среде во времени для эксперимента № 22 (расход азота – 1,35 мл/г*мин)

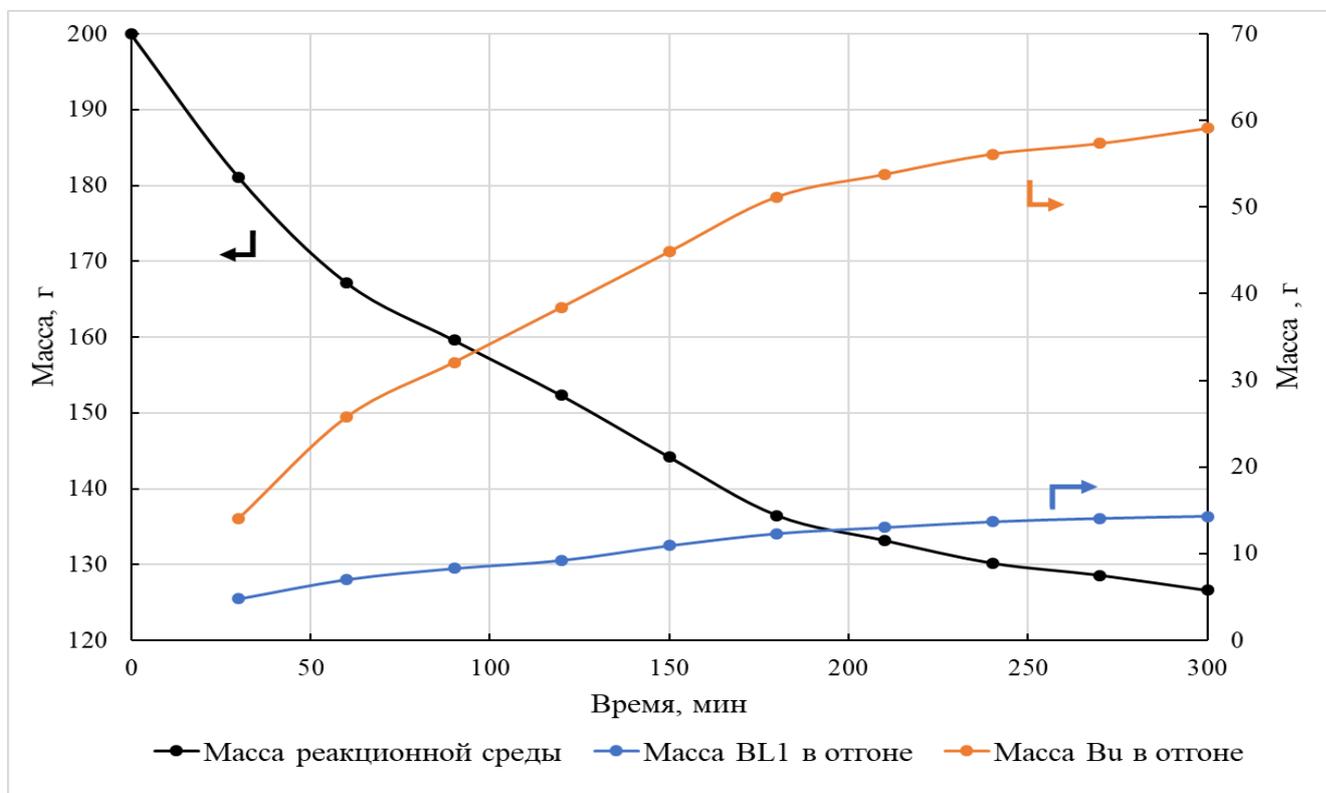


Рисунок В10 – Динамика изменения массы реакционной среды и массы веществ в отгоне во времени для эксперимента № 22 (расход азота – 1,35 мл/г*мин)

Таблица В6. Экспериментальные данные для эксперимента № 23 (расход азота – 2,30 мл/г*мин)

Время, мин		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Концентрация в реакционной массе, моль/кг	BL1	6,658	4,887	3,812	3,329	2,747	2,283	1,825	1,379	1,277	1,078	1,027
	BL2	0,000	0,693	0,825	0,776	0,686	0,678	0,597	0,641	0,580	0,565	0,533
	BL3	0,000	0,219	0,398	0,368	0,459	0,483	0,505	0,501	0,449	0,444	0,406
	BL4	0,000	0,080	0,175	0,184	0,244	0,294	0,307	0,300	0,319	0,322	0,291
	BL5	0,000	0,016	0,053	0,056	0,108	0,151	0,176	0,185	0,195	0,198	0,201
	BL6	0,000	0,005	0,020	0,026	0,062	0,099	0,116	0,121	0,132	0,141	0,145
	BL7	0,000	0,001	0,009	0,010	0,033	0,048	0,063	0,074	0,081	0,093	0,099
	BL8	0,000	0,000	0,004	0,008	0,021	0,030	0,041	0,050	0,058	0,066	0,068
	BL9	0,000	0,000	0,002	0,004	0,008	0,015	0,021	0,028	0,035	0,042	0,045
	BL10	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004	0,009	0,014	0,020	0,024	0,029	0,034
	BL11	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003	0,005	0,008	0,012	0,015	0,019	0,023
	BL12	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004	0,007	0,011	0,014	0,017
	BL13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,005	0,006	0,009	0,011
	BL14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004	0,006	0,008
	Bu	0,000	0,222	0,180	0,138	0,120	0,080	0,069	0,061	0,053	0,042	0,030
L	0,000	0,010	0,023	0,031	0,054	0,059	0,071	0,085	0,089	0,094	0,105	
Реакционная масса, г		200,0	178,6	163,3	152,2	145,3	138,4	129,5	125,8	122,3	120,4	118,6
Концентрация в отгоне, % масс.	BL1		27,6	24,6	23,6	22,1	23,7	23,6	23,2	23,1	23,7	23,2
	Bu		72,4	75,4	76,4	77,9	76,3	76,4	76,8	76,9	76,3	76,8

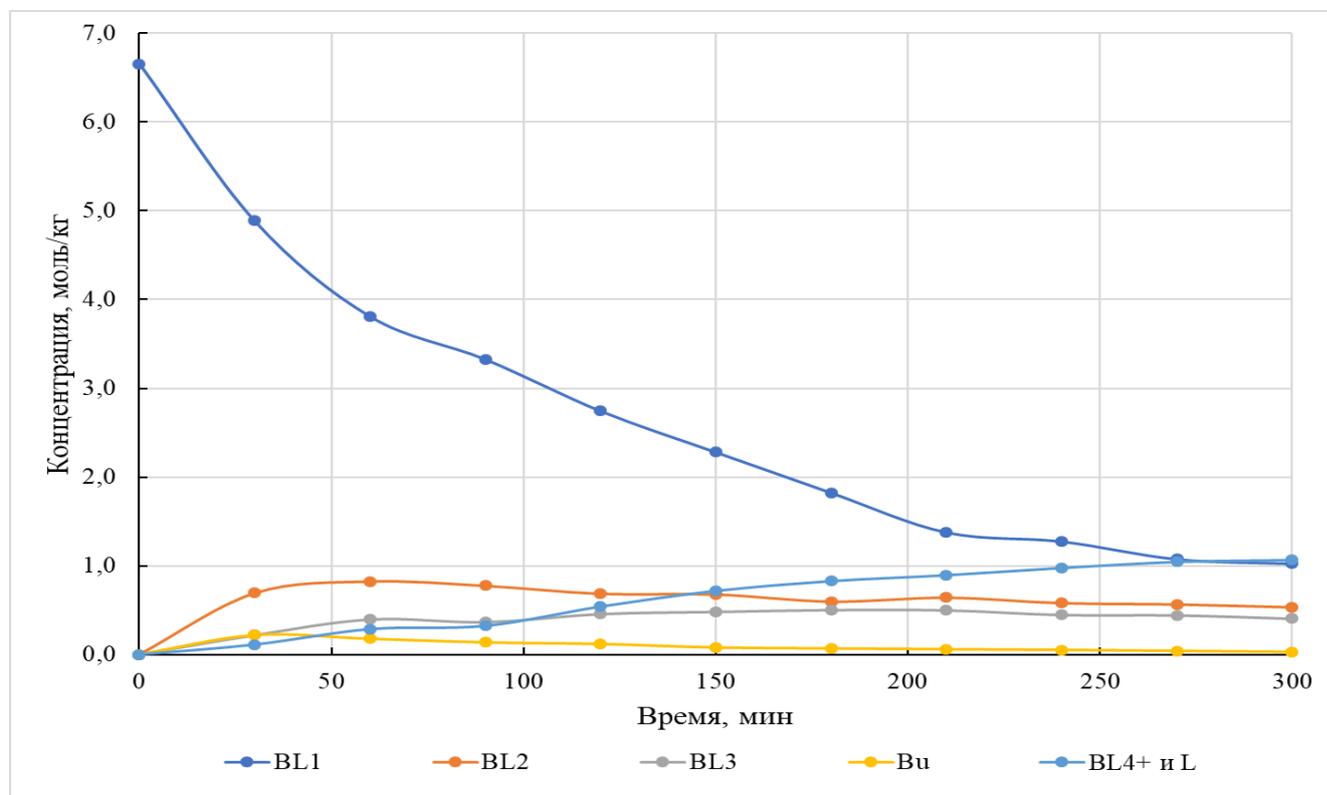


Рисунок В11 – Динамика изменения концентраций основных веществ в реакционной среде во времени для эксперимента № 23 (расход азота – 2,30 мл/г*мин)

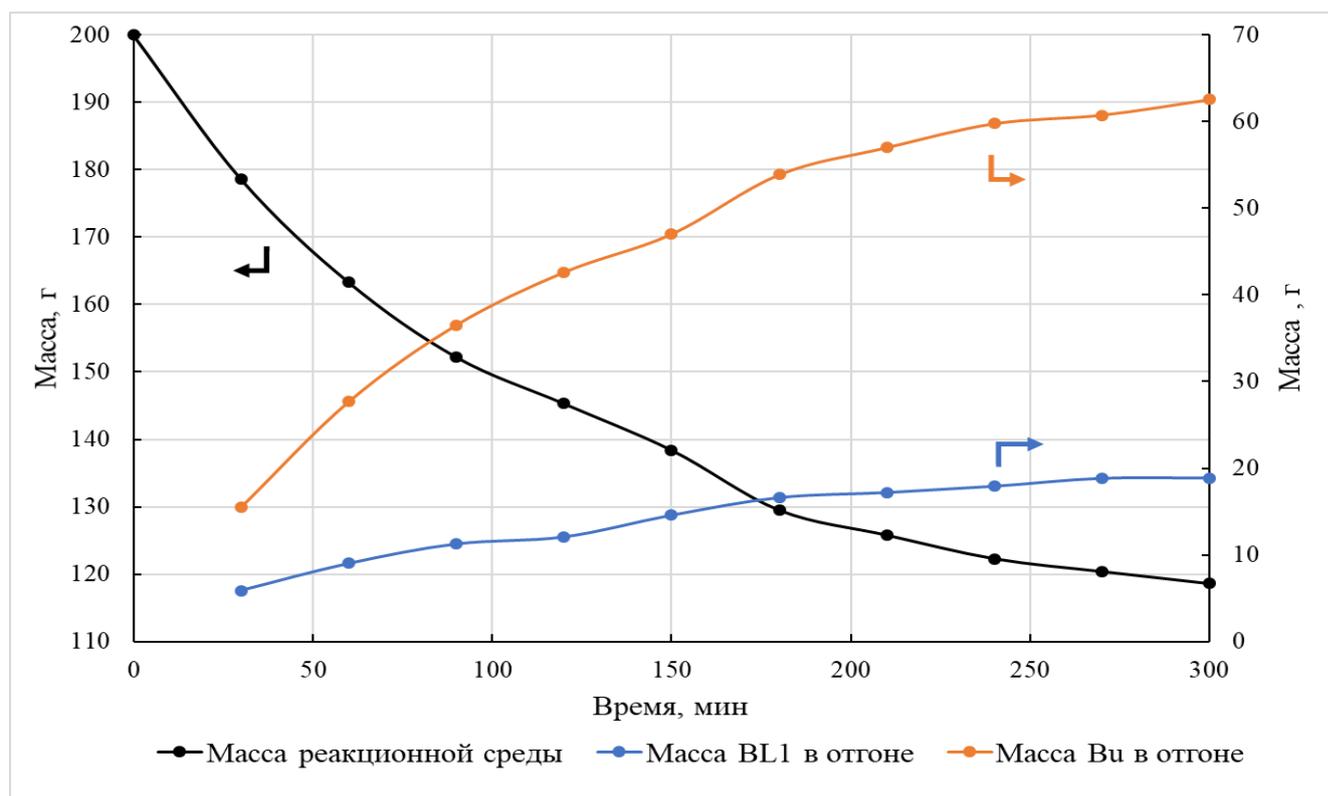


Рисунок В12 – Динамика изменения массы реакционной среды и массы веществ в отгоне во времени для эксперимента № 23 (расход азота – 2,30 мл/г*мин)

Таблица В7. Экспериментальные данные для эксперимента № 24 (расход азота – 2,82 мл/г*мин)

Время, мин		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Концентрация в реакционной массе, моль/кг	BL1	6,658	4,871	3,877	3,201	2,412	2,072	1,544	1,277	1,133	0,993	0,897
	BL2	0,000	0,621	0,805	0,704	0,805	0,708	0,708	0,611	0,582	0,560	0,516
	BL3	0,000	0,221	0,391	0,429	0,476	0,505	0,552	0,506	0,418	0,414	0,403
	BL4	0,000	0,065	0,190	0,225	0,282	0,304	0,349	0,353	0,319	0,319	0,324
	BL5	0,000	0,008	0,050	0,067	0,129	0,163	0,206	0,202	0,203	0,207	0,221
	BL6	0,000	0,001	0,020	0,030	0,078	0,099	0,155	0,165	0,152	0,160	0,161
	BL7	0,000	0,000	0,006	0,019	0,035	0,052	0,068	0,106	0,101	0,109	0,113
	BL8	0,000	0,000	0,005	0,008	0,019	0,031	0,044	0,053	0,072	0,082	0,087
	BL9	0,000	0,000	0,000	0,004	0,010	0,017	0,026	0,032	0,041	0,057	0,062
	BL10	0,000	0,000	0,000	0,003	0,006	0,012	0,024	0,033	0,039	0,043	0,048
	BL11	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003	0,006	0,008	0,013	0,017	0,023	0,031
	BL12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,003	0,006	0,008	0,012	0,016	0,020
	BL13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,005	0,008	0,012	0,015
	BL14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,005	0,009	0,011
	BL15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004	0,008
	Bu	0,000	0,177	0,139	0,116	0,089	0,070	0,055	0,053	0,042	0,039	0,028
	L	0,000	0,004	0,038	0,038	0,048	0,055	0,060	0,073	0,094	0,115	0,128
Реакционная масса, г		200,0	177,5	160,2	150,5	138,5	135,3	127,6	122,9	119,5	118,5	116,4
Концентрация в отгоне, % масс.		BL1	32,0	26,9	25,9	25,7	25,0	26,3	26,0	25,9	25,9	26,0
		Bu	68,0	73,1	74,1	74,3	75,0	73,7	74,0	74,1	74,1	74,0

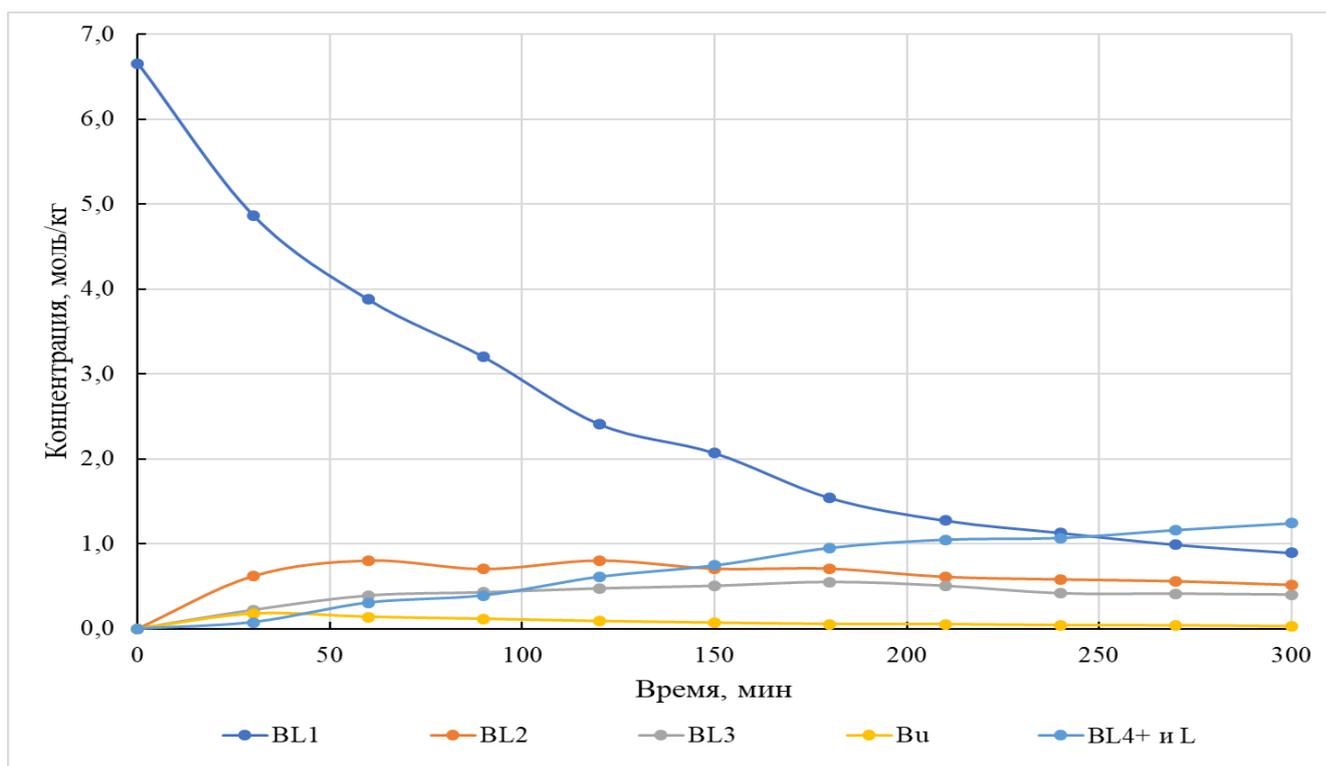


Рисунок В13 – Динамика изменения концентраций основных веществ в реакционной среде во времени для эксперимента № 24 (расход азота – 2,82 мл/г*мин)

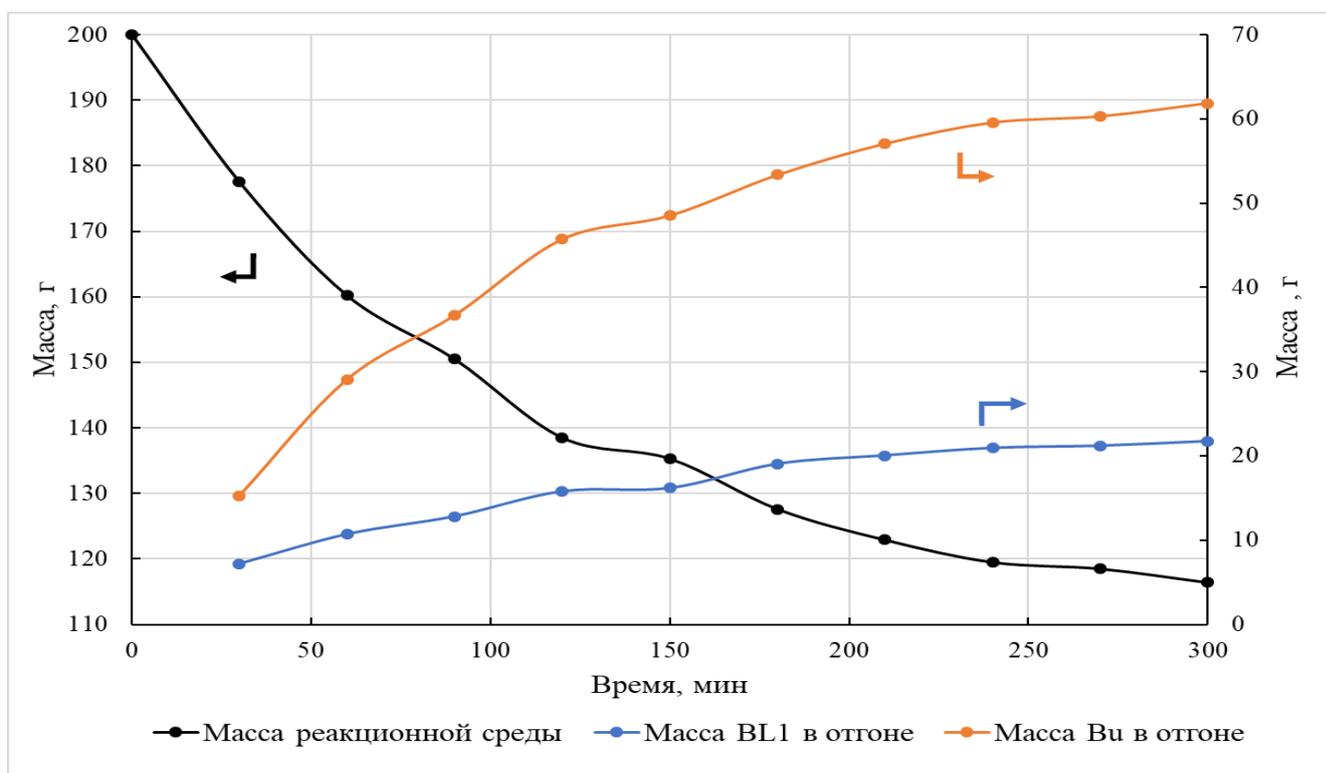


Рисунок В14 – Экспериментальные данные для эксперимента № 24 (расход азота – 2,82 мл/г*мин)

Таблица В8. Экспериментальные данные для эксперимента № 25 (расход азота – 3,29 мл/г*мин)

Время, мин		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	
Концентрация в реакционной массе, моль/кг	BL1	6,658	4,874	4,017	3,022	2,467	1,949	1,551	1,277	1,211	0,981	0,866	
	BL2	0,000	0,693	0,717	0,759	0,652	0,580	0,504	0,489	0,483	0,478	0,429	
	BL3	0,000	0,294	0,375	0,482	0,447	0,452	0,422	0,443	0,432	0,390	0,381	
	BL4	0,000	0,101	0,190	0,273	0,267	0,298	0,328	0,319	0,295	0,294	0,290	
	BL5	0,000	0,008	0,055	0,106	0,139	0,166	0,196	0,216	0,207	0,219	0,196	
	BL6	0,000	0,001	0,020	0,054	0,079	0,103	0,138	0,150	0,158	0,151	0,164	
	BL7	0,000	0,001	0,008	0,024	0,039	0,058	0,086	0,085	0,105	0,114	0,118	
	BL8	0,000	0,000	0,001	0,013	0,022	0,034	0,046	0,063	0,075	0,086	0,092	
	BL9	0,000	0,000	0,001	0,005	0,010	0,019	0,039	0,046	0,044	0,060	0,060	
	BL10	0,000	0,000	0,000	0,003	0,006	0,011	0,016	0,022	0,022	0,029	0,037	0,046
	BL11	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003	0,006	0,010	0,010	0,019	0,023	0,024	0,032
	BL12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004	0,007	0,010	0,010	0,018	0,021	0,025
	BL13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,004	0,004	0,006	0,008	0,014	0,016
	BL14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,004	0,004	0,008	0,013	0,018
	BL15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,004	0,004	0,006	0,008	0,010
	BL16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002	0,003	0,005	0,008
	BL17	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,004	0,007
	Bu	0,000	0,188	0,173	0,127	0,082	0,047	0,047	0,039	0,028	0,023	0,015	
L	0,000	0,006	0,039	0,059	0,072	0,084	0,094	0,117	0,124	0,140	0,161		
Реакционная масса, г		200,0	175,4	155,2	149,6	141,0	130,5	123,6	117,5	114,3	115,1	110,0	
Концентрация в отгоне, % масс.	BL1		34,2	32,5	31,9	30,6	30,3	30,0	30,1	30,2	30,3	30,2	
	Bu		65,8	67,5	68,1	69,4	69,7	70,0	69,9	69,8	69,7	69,8	

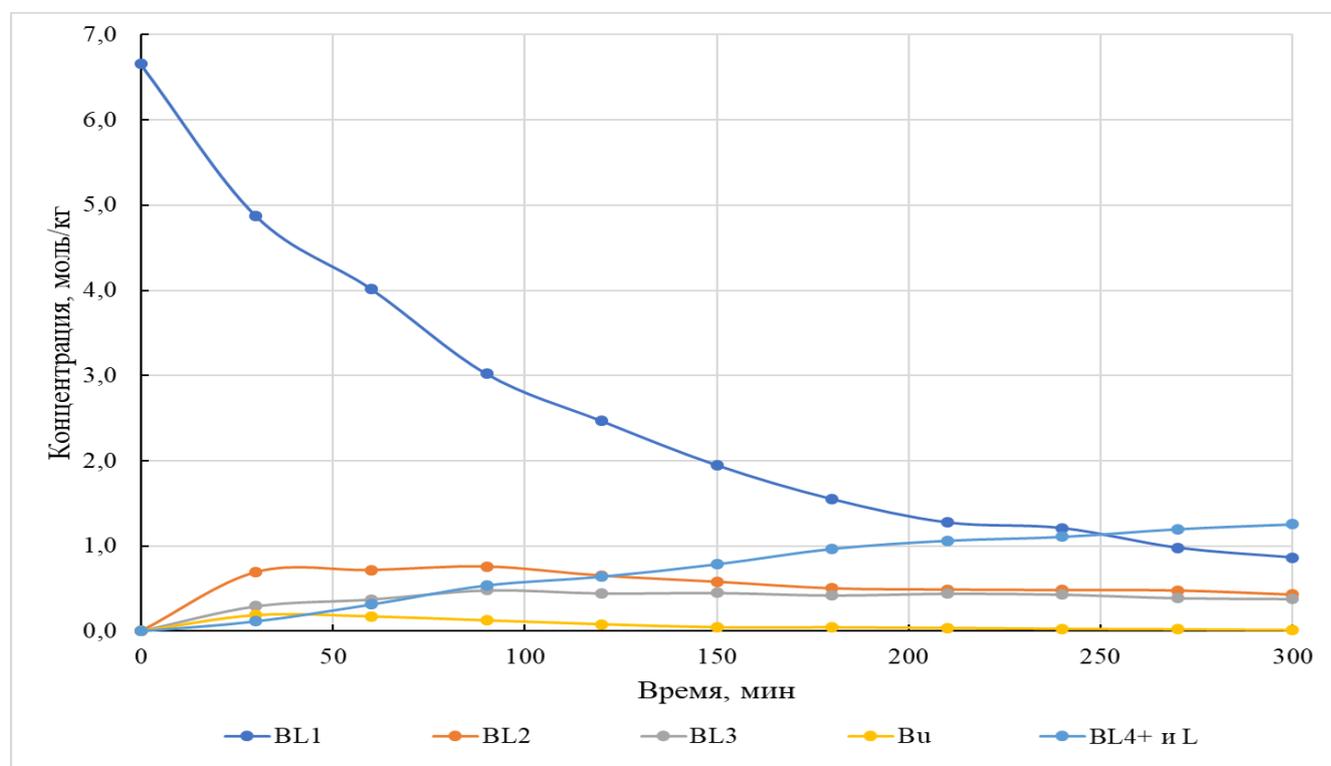


Рисунок В15 – Динамика изменения концентраций основных веществ в реакционной среде во времени для эксперимента № 25 (расход азота – 3,29 мл/г*мин)

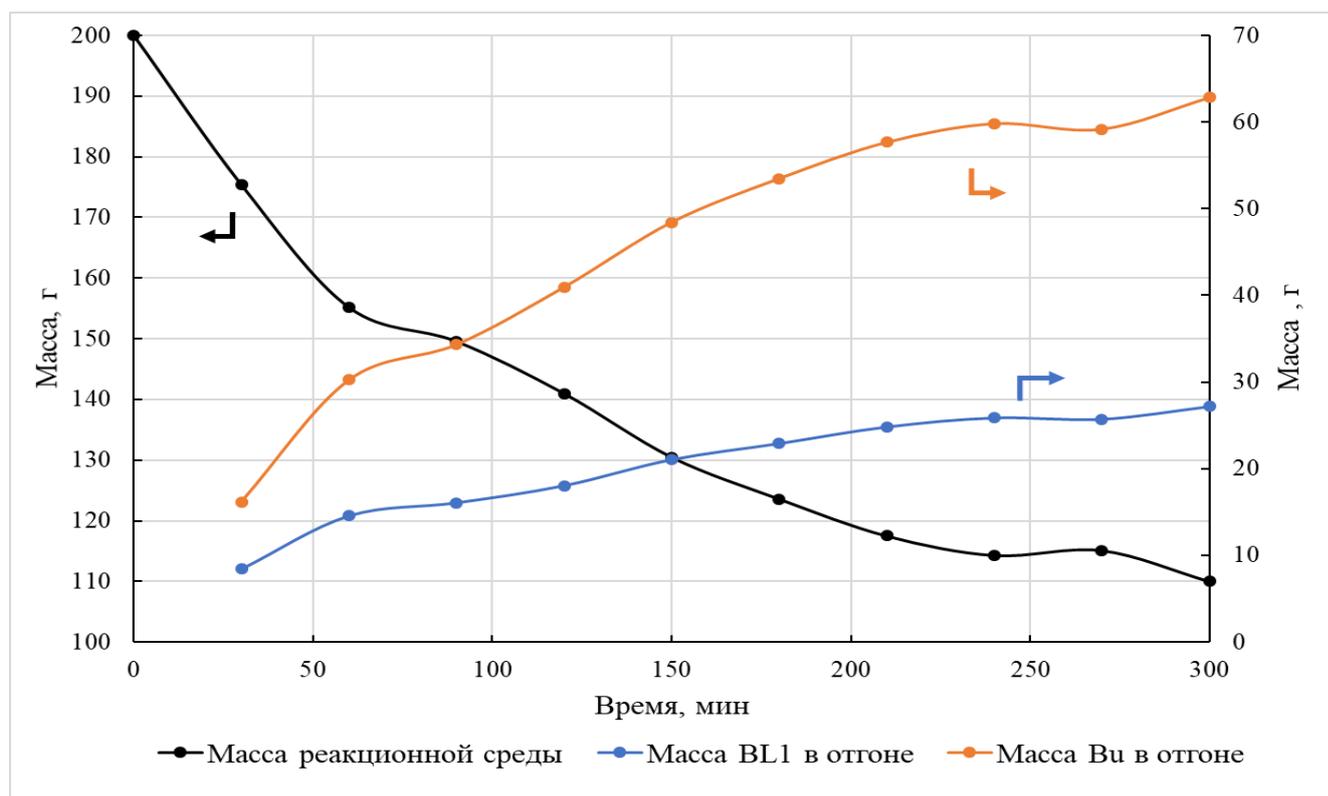
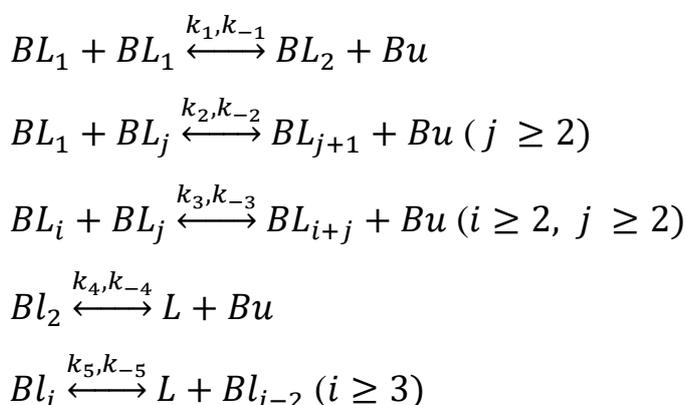


Рисунок В16 – Динамика изменения массы реакционной среды и массы веществ в отгоне во времени для эксперимента № 25 (расход азота – 3,29 мл/г*мин)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

В приложении Г приведена вторичная обработка экспериментов для открытой системы (эксперименты № 18–25). Под вторичной обработкой понимается процесс нахождения констант скоростей для предложенной кинетической схемы, с помощью которых удается адекватно описать экспериментальные данные (решение обратнo-кинетической задачи). Для открытой системы была предложена следующая кинетическая схема процесса олигомеризации бутиллактата:



На рисунках № Г1–Г16 приведено сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования. В описаниях к рисункам отражены полученные коэффициенты массоотдачи с размерностью $\frac{1}{\text{мин}}$ (средние значения констант равновесия: $k_{p1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 0,07224$, $k_{p2} = \frac{k_2}{k_{-2}} = 0,05626$, $k_{p3} = \frac{k_3}{k_{-3}} = 0,08624$, $k_{p4} = \frac{k_4}{k_{-4}} = 0,12372$, $k_{p5} = \frac{k_5}{k_{-5}} = 0,03004$; средние значения констант прямых реакций: $k_1 = 0,00088 \frac{\text{кг}}{(\text{моль} \cdot \text{мин})}$, $k_2 = 0,00504 \frac{\text{кг}}{(\text{моль} \cdot \text{мин})}$, $k_3 = 0,00334 \frac{\text{кг}}{(\text{моль} \cdot \text{мин})}$, $k_4 = 0,00011 \frac{\text{кг}}{(\text{моль} \cdot \text{мин})}$, $k_5 = 0,00122 \frac{\text{кг}}{(\text{моль} \cdot \text{мин})}$). На каждом рисунке точками отражены экспериментальные данные, а линиями – результаты моделирования.

Серия опытов по варьированию скорости перемешивания отражена в экспериментах № 18–21 (рисунки № Г1–Г8), варьирование расхода азота – эксперименты № 22–25 (рисунки № Г9–Г16).

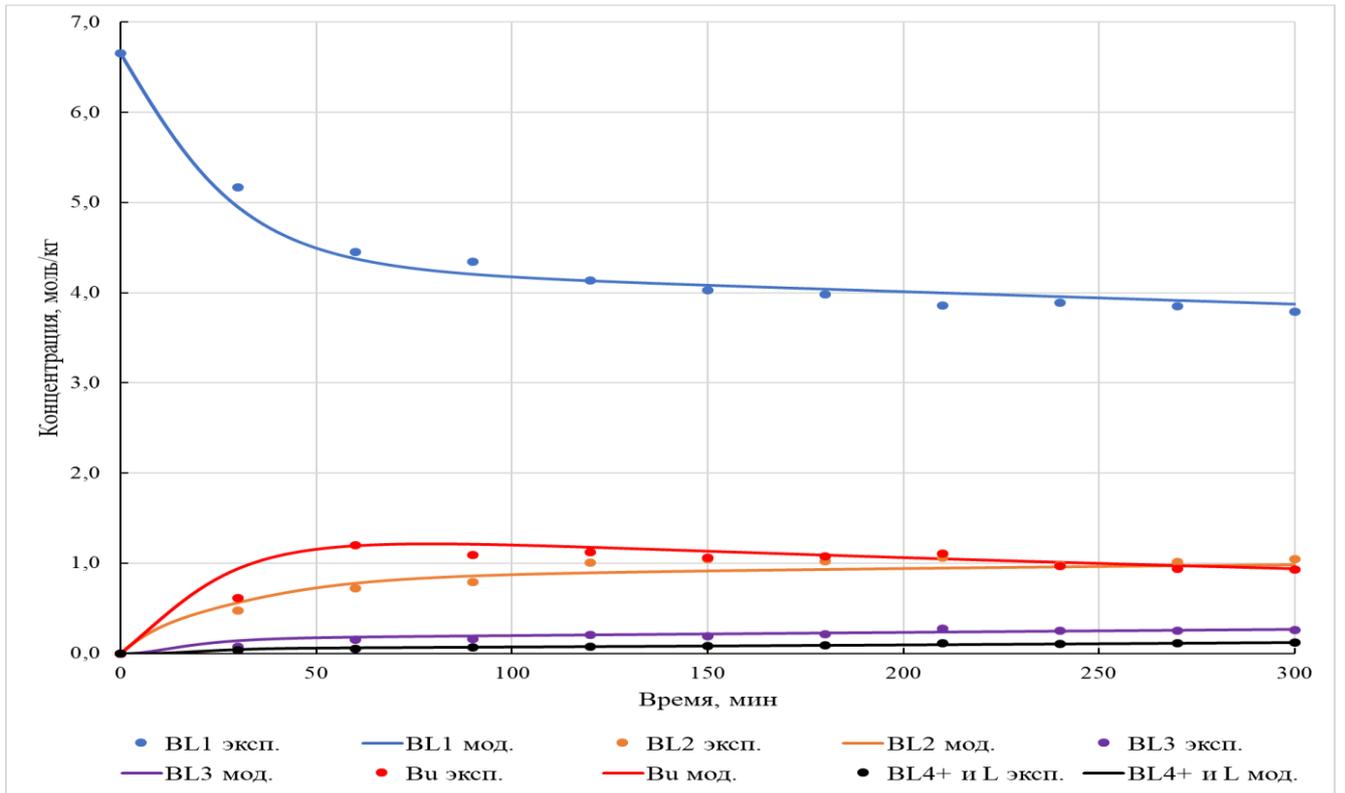


Рисунок Г1 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 18 ($K_{BL_1}^{П'} = 0,00002$, $K_{Vu}^{П'} = 0,00311$)

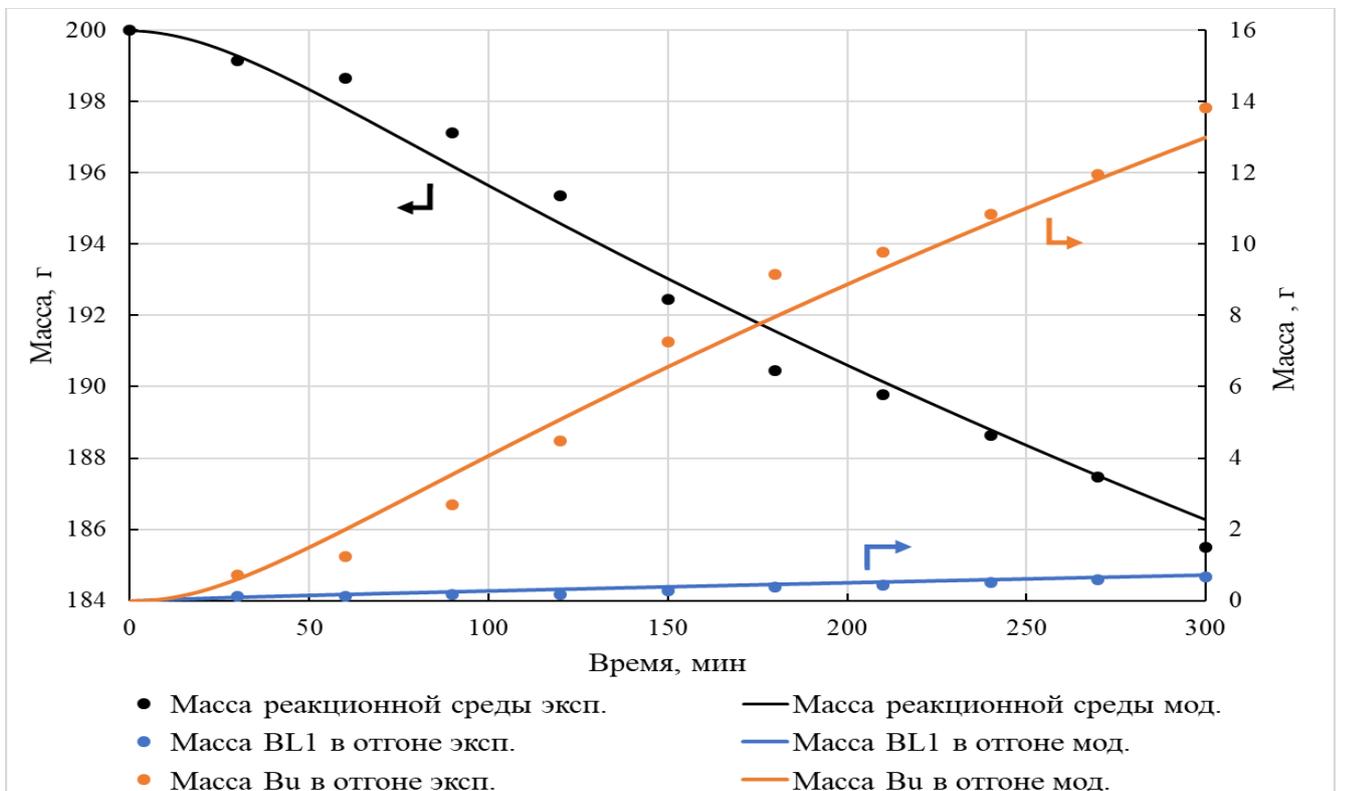


Рисунок Г2 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 18

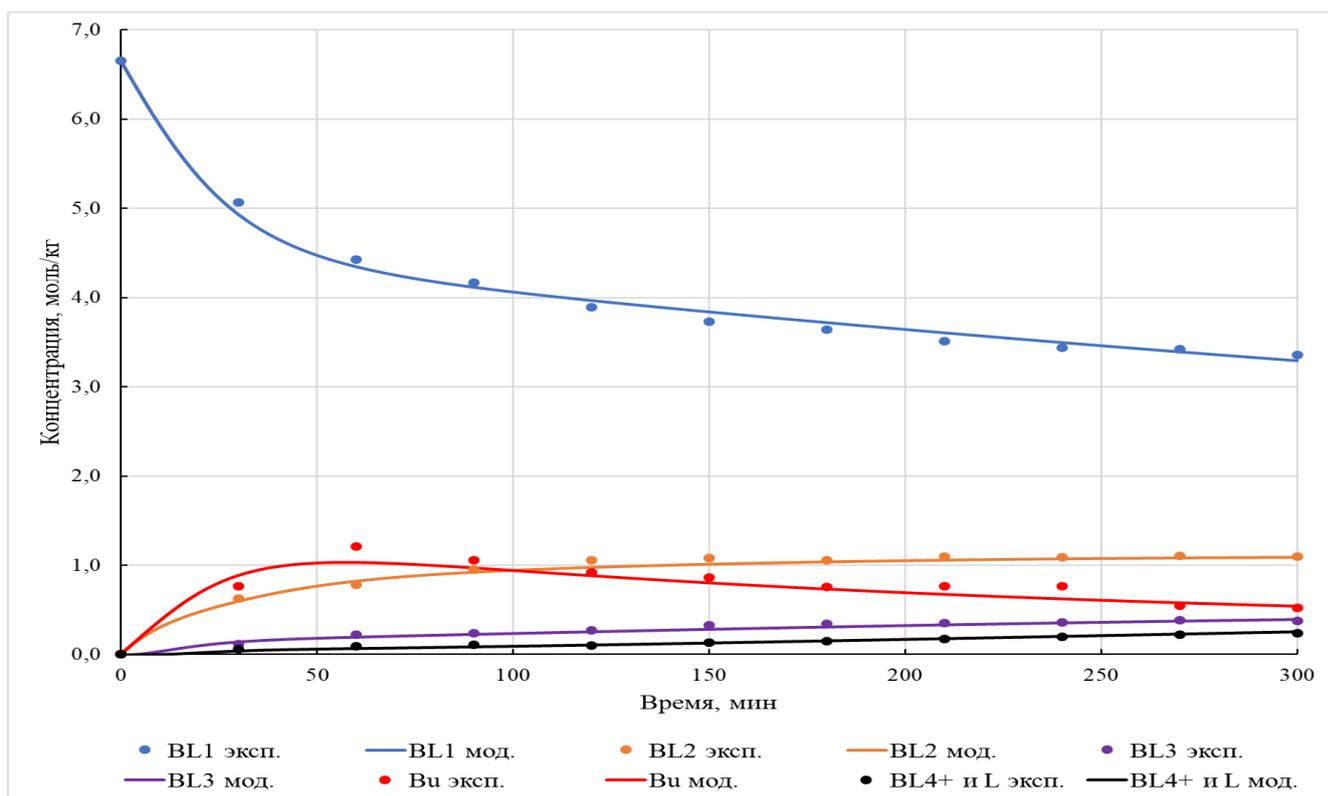


Рисунок Г3 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 19 ($K_{BL_1}^{II'} = 0,00006$, $K_{Bu}^{II'} = 0,00904$)

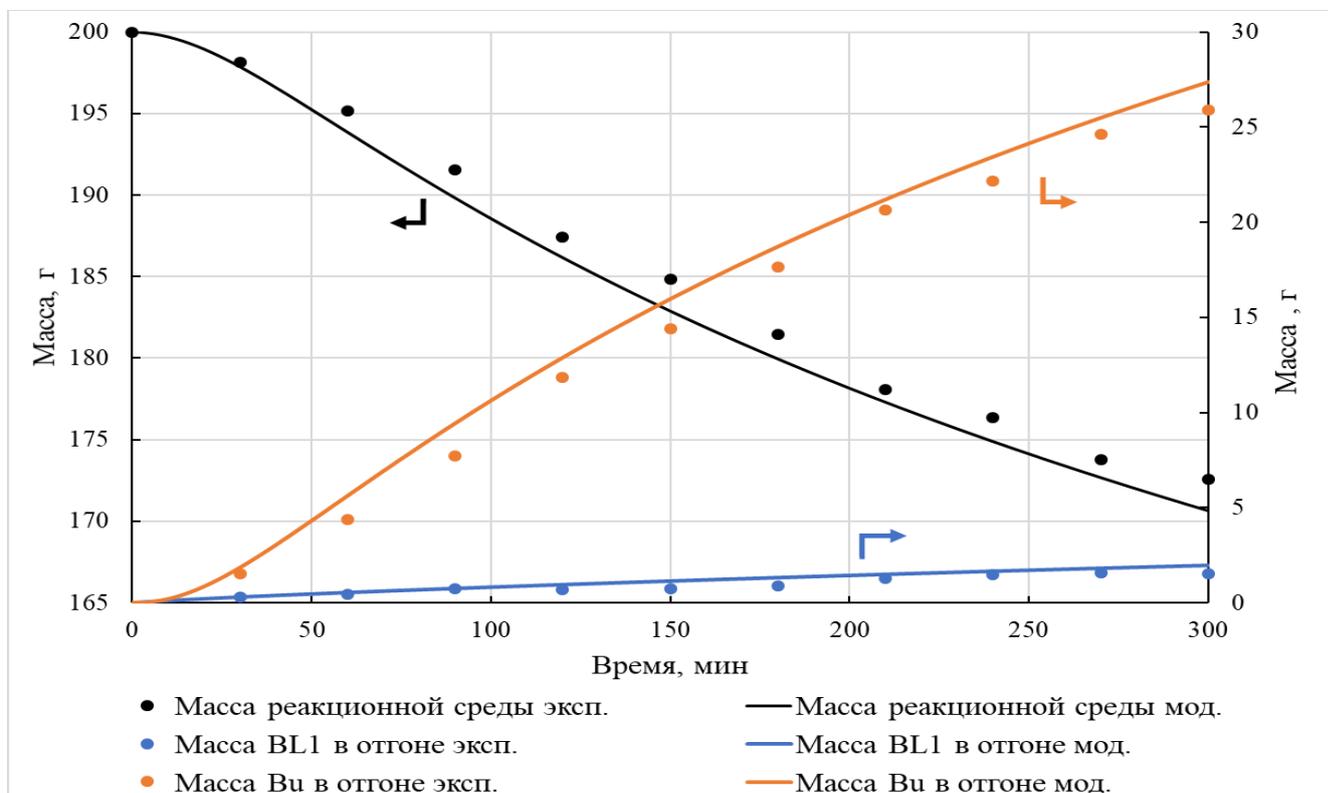


Рисунок Г4 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 19

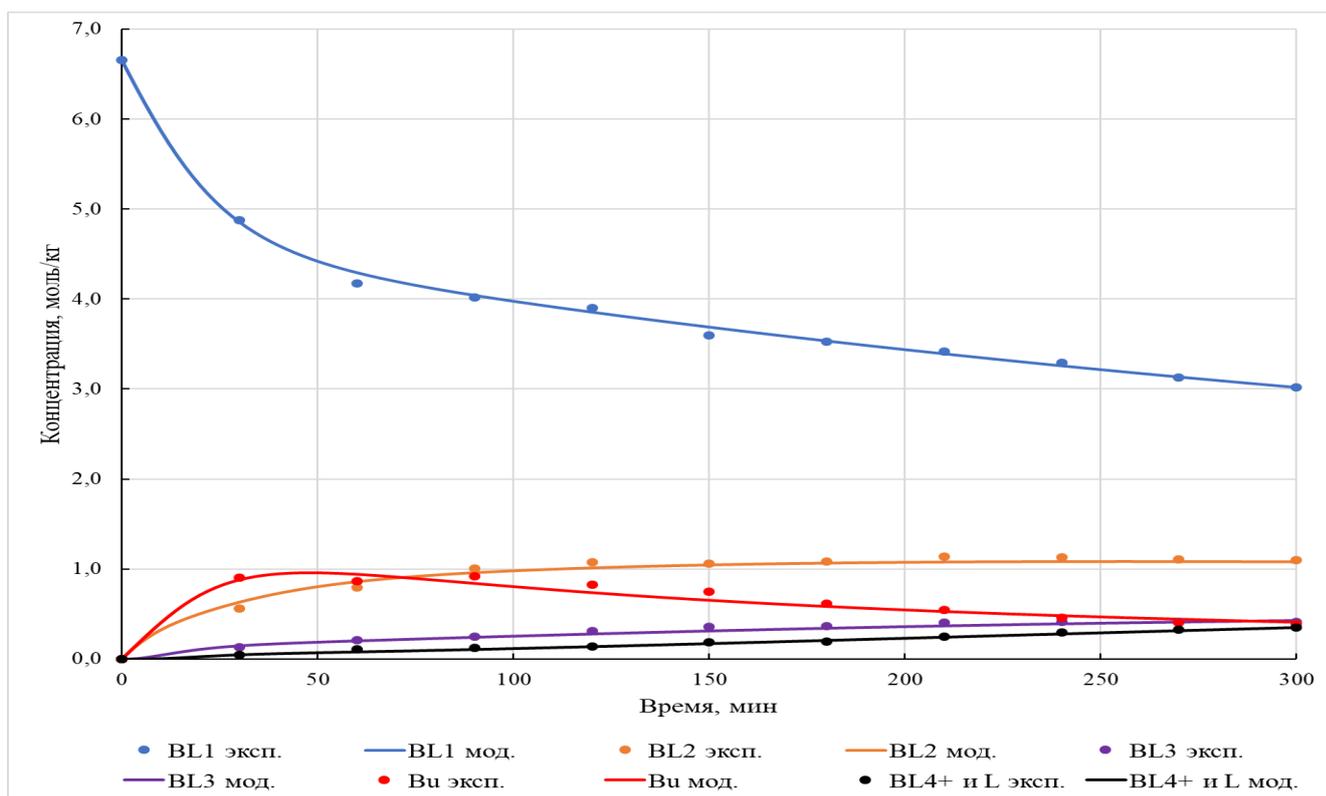


Рисунок Г5 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 20 ($K_{BL_1}^{II'} = 0,00011$, $K_{Bu}^{II'} = 0,01313$)

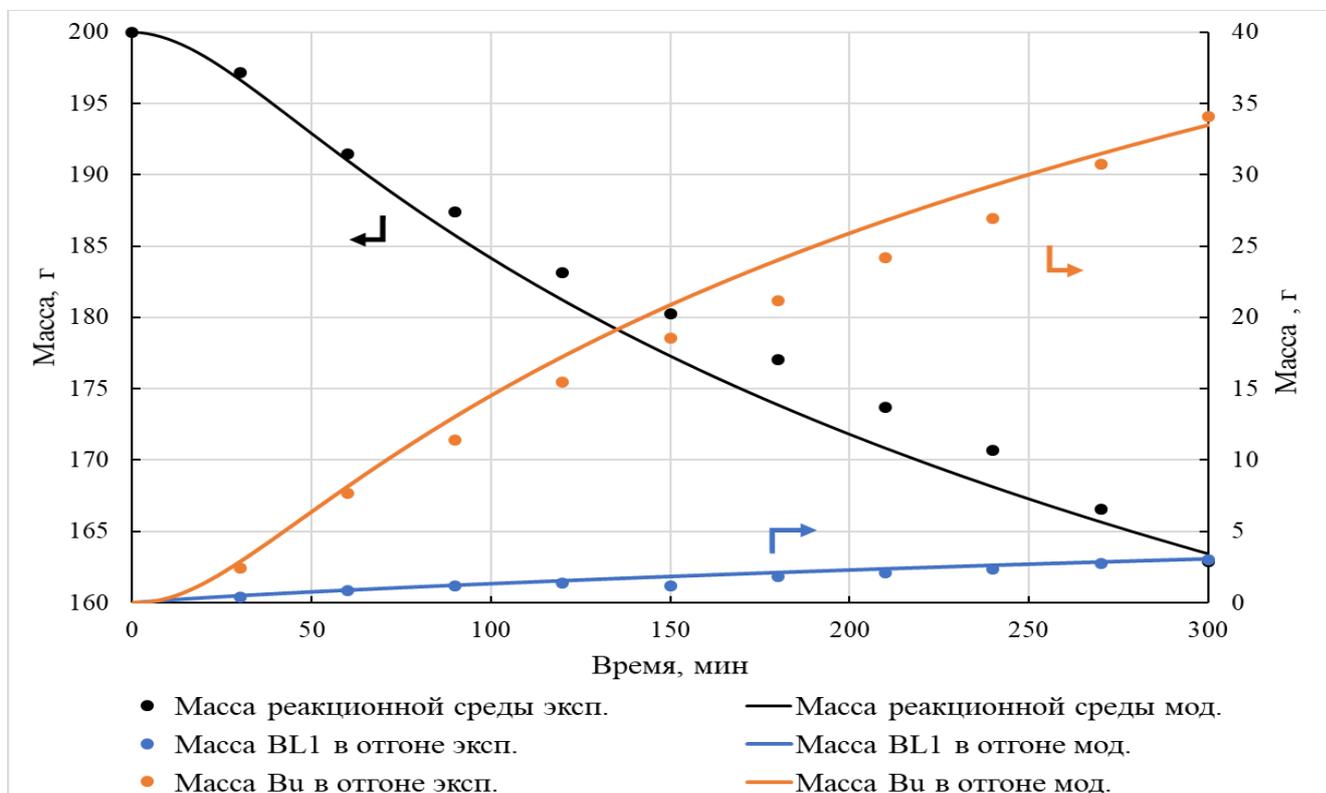


Рисунок Г6 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 20

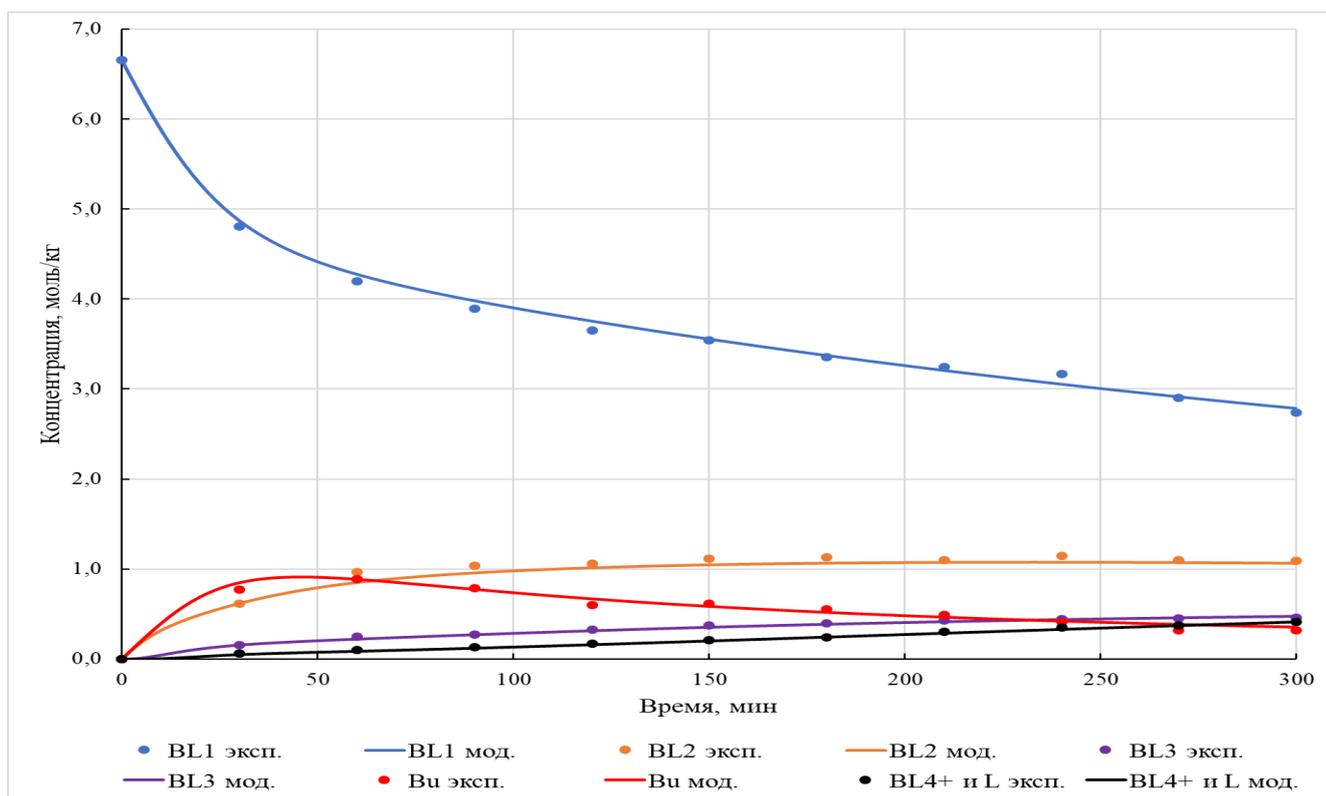


Рисунок Г7 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 21 ($K_{BL_1}^{II'} = 0,00014$, $K_{Bu}^{II'} = 0,01608$)

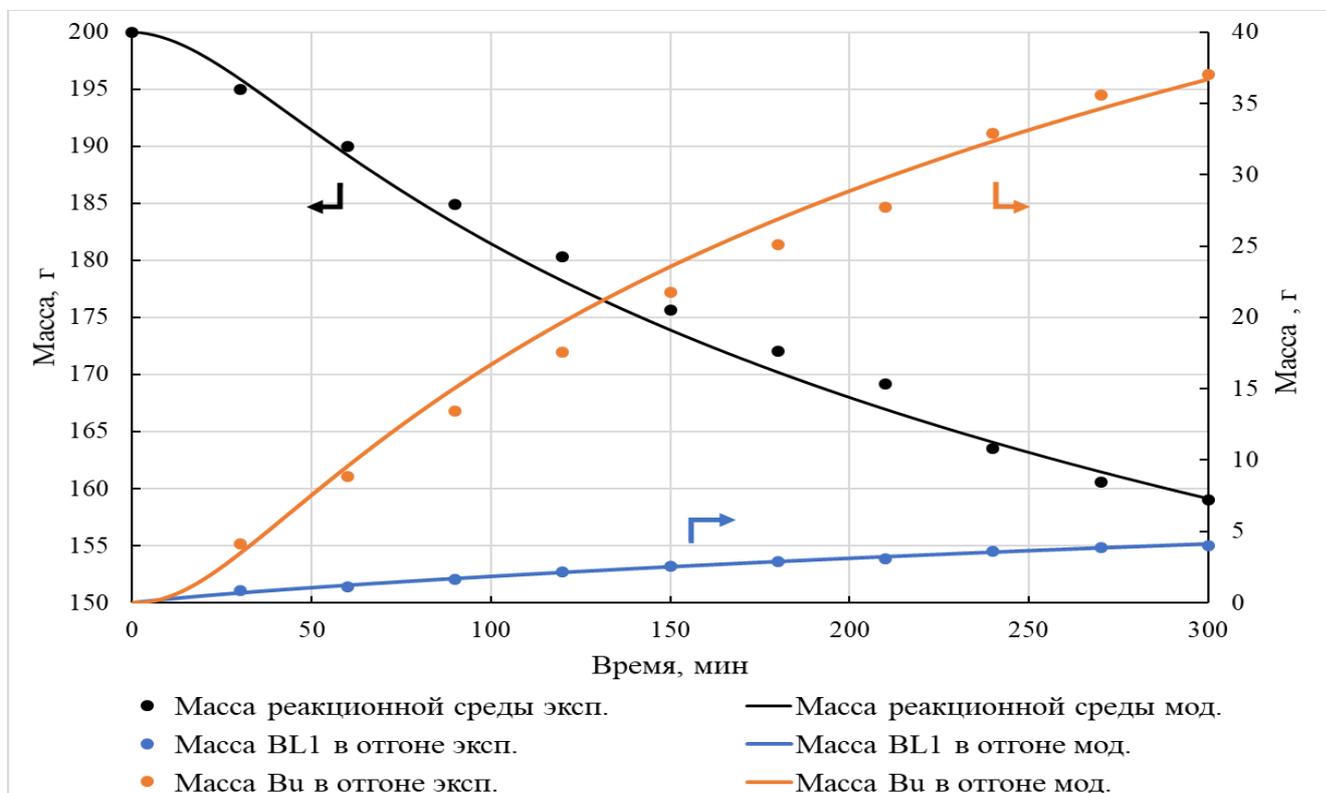


Рисунок Г8 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 21

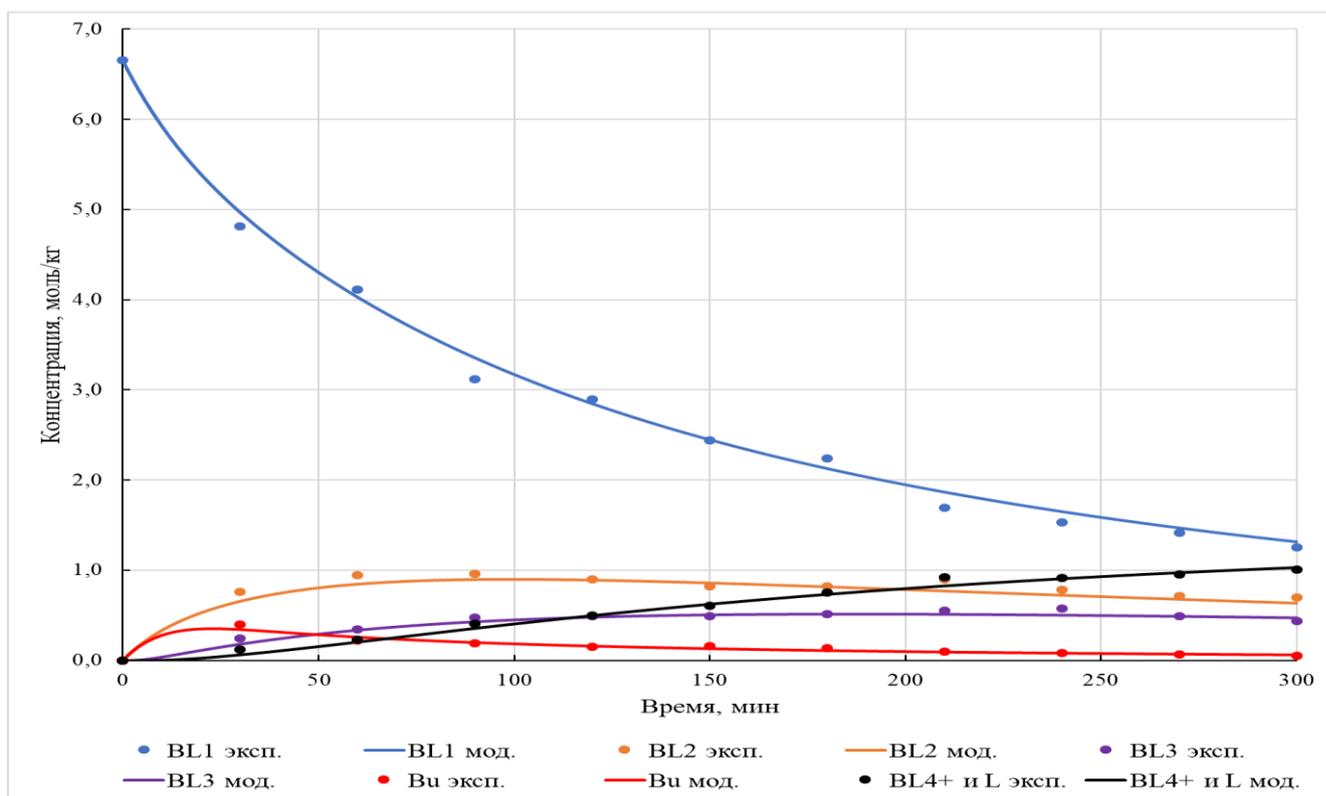


Рисунок Г9 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 22 ($K_{BL_1}^{II'} = 0,00072$, $K_{Vu}^{II'} = 0,10505$)

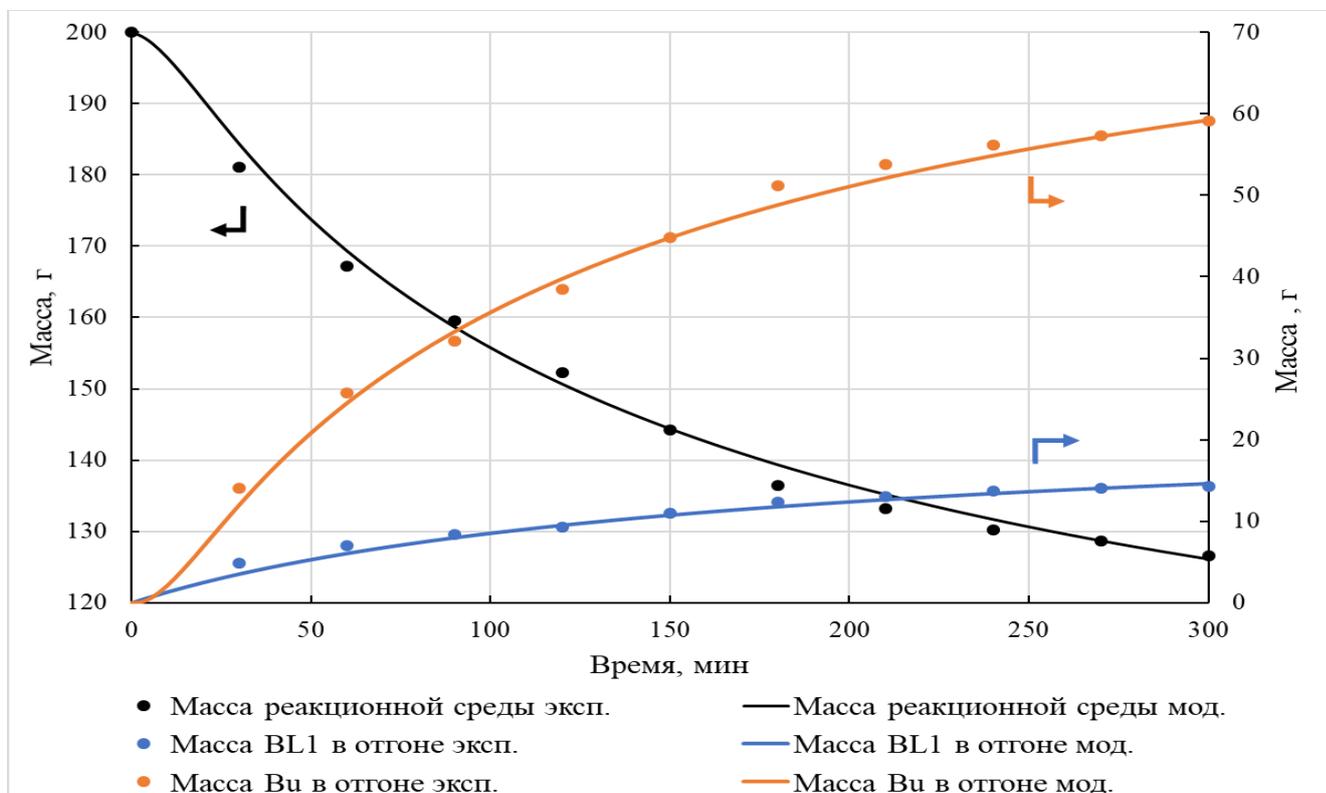


Рисунок Г10 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 22

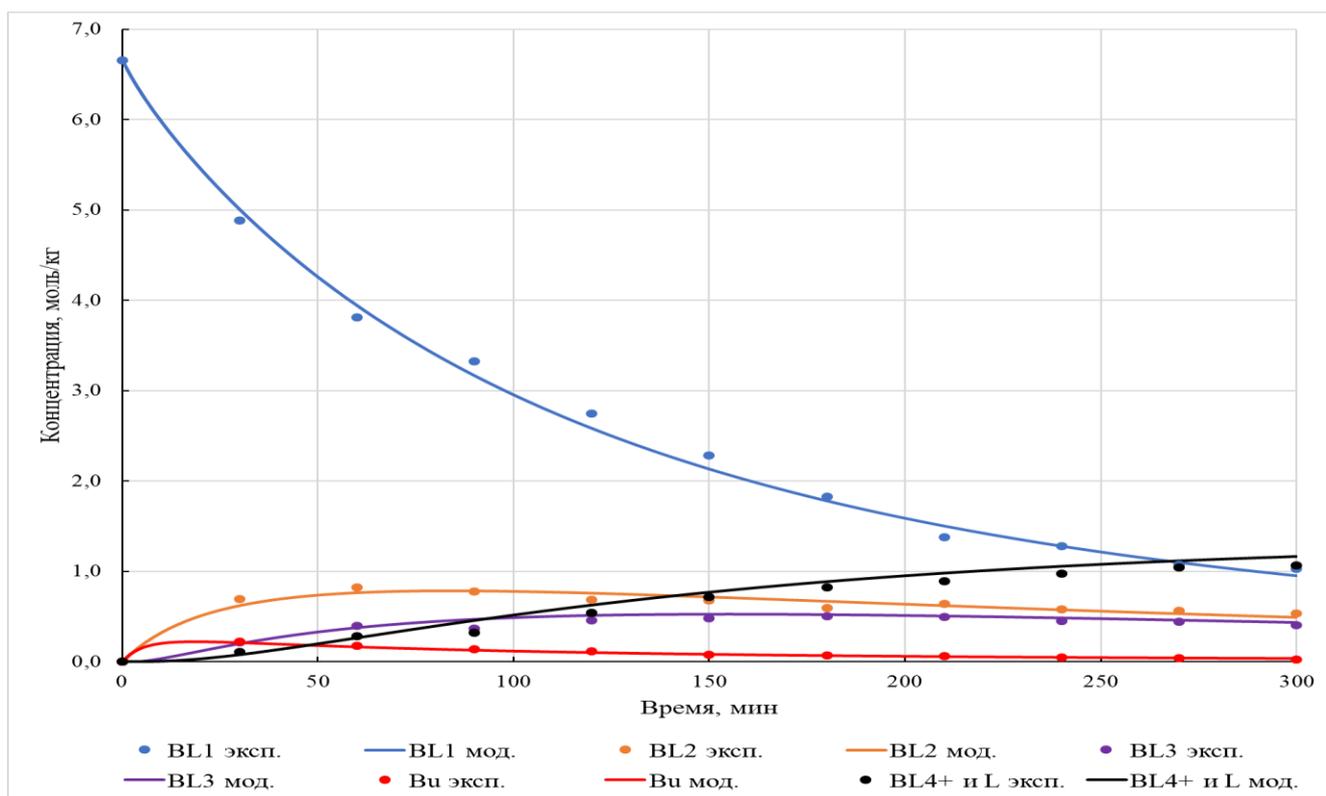


Рисунок Г11 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 23 ($K_{BL_1}^{II'} = 0,00105$, $K_{Bu}^{II'} = 0,18512$)

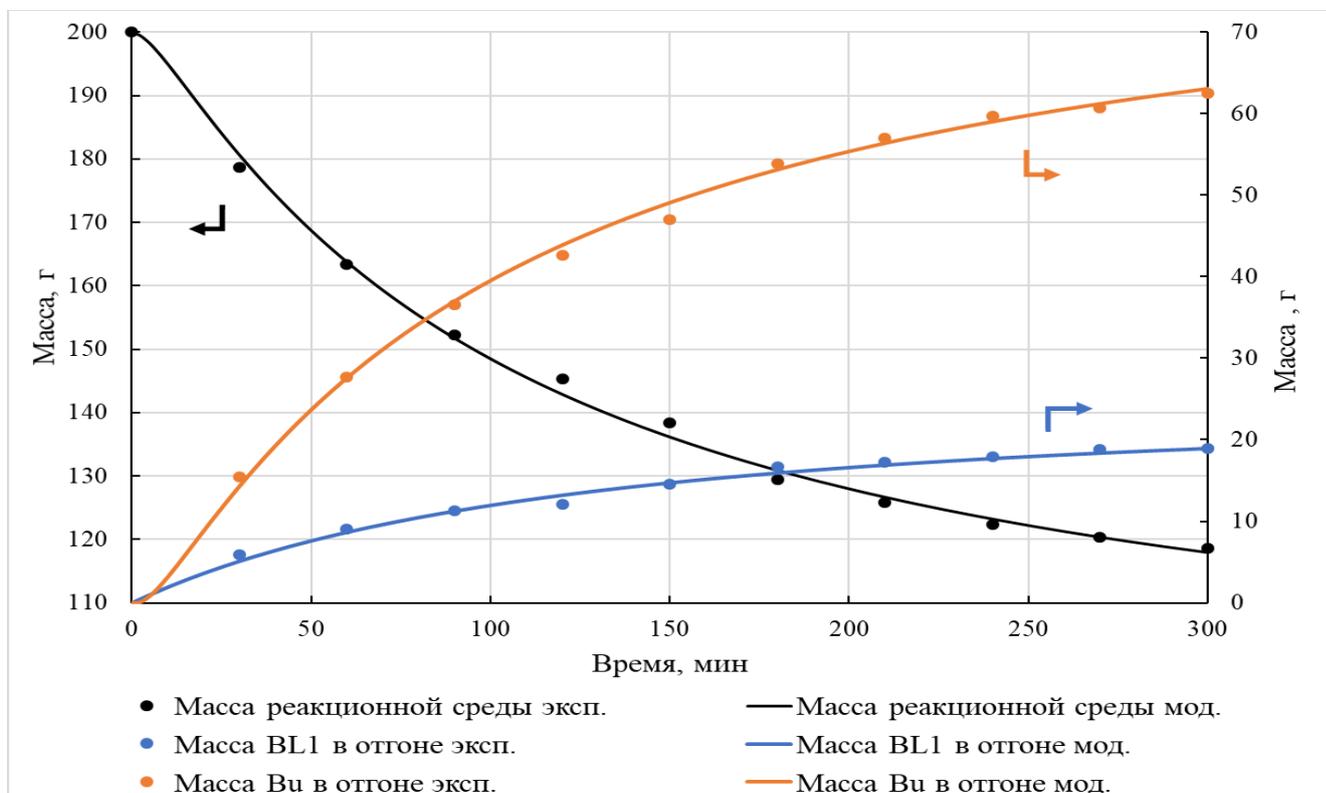


Рисунок Г12 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 23

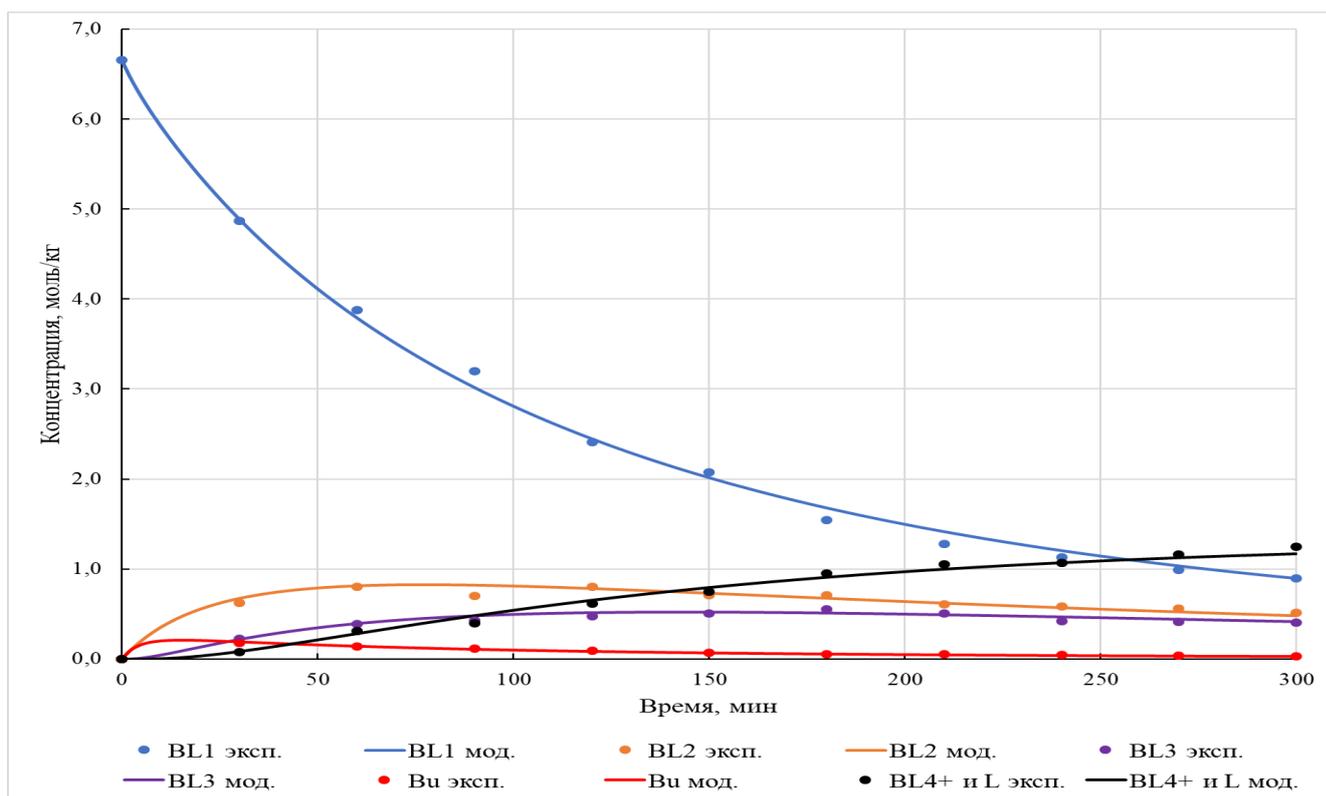


Рисунок Г13 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 24 ($K_{BL_1}^{II'} = 0,00124$, $K_{Vu}^{II'} = 0,21301$)

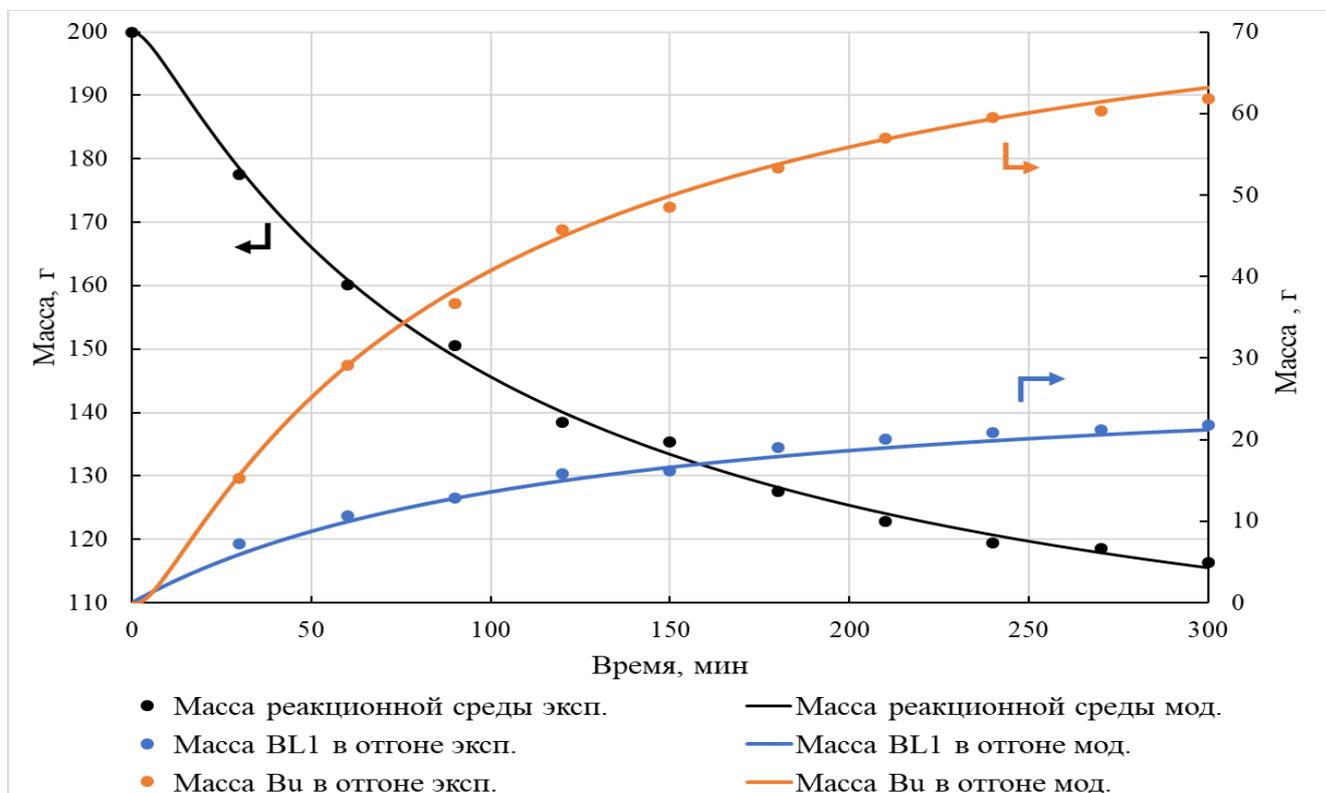


Рисунок Г14 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 24

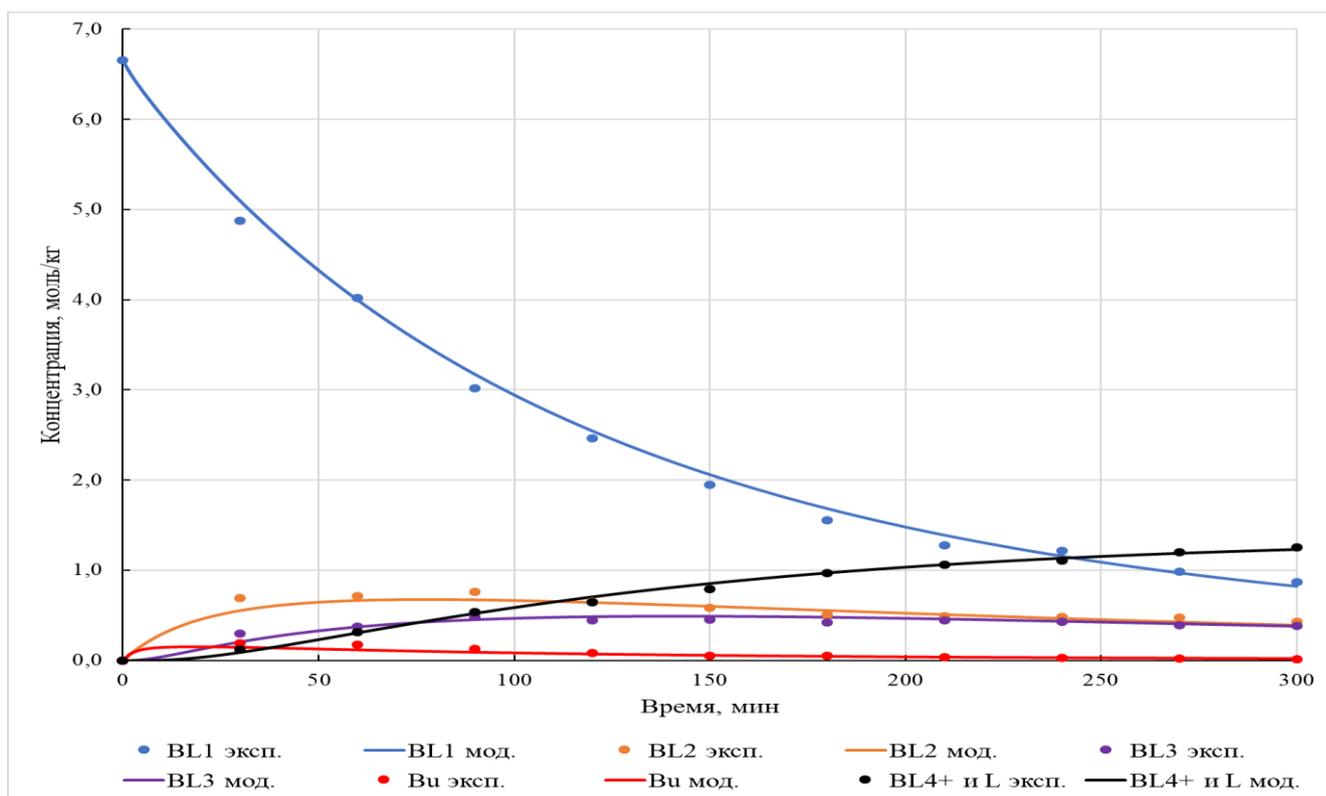


Рисунок Г15 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 25 ($K_{BL_1}^{II'} = 0,00155$, $K_{Vu}^{II'} = 0,26822$)

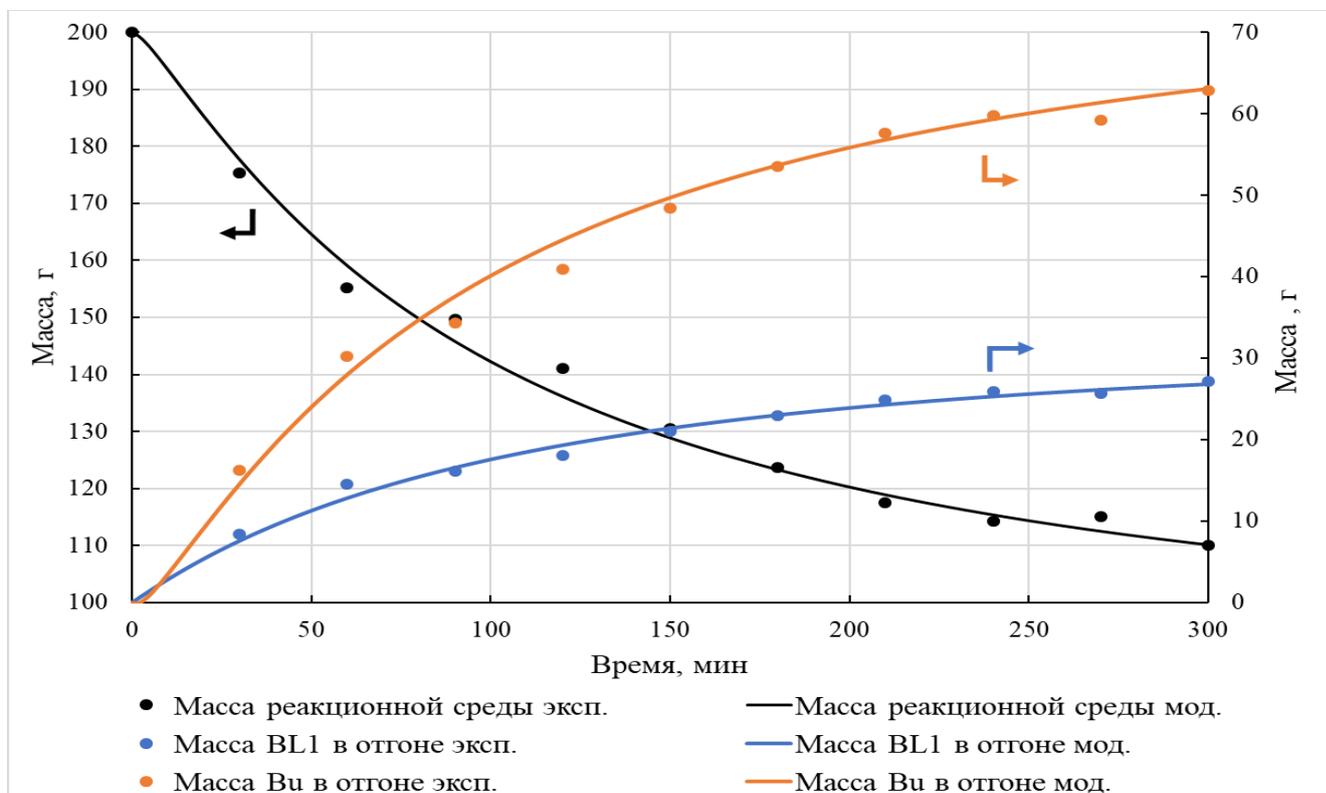


Рисунок Г16 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для эксперимента № 25