

Секція: Технічні науки

ДЕМЧЕНКО ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА

*к.т.н., доцент кафедри машин та апаратів
хімічних виробництв Інституту хімічних технологій
Східноукраїнського національного університету
ім. В. Даля (м. Рубіжне)*

СИНТЕЗ ДИПЕНТАЕРИТРИТУ В РЕАКТОРІ ЗМІШЕННЯ З РЕЦИКЛОМ ПЕНТАЕРИТРИТУ

Модифікація умов синтезу дипентаеритриту конденсацією формальдегіду та ацетальдегіду в лужному розчині, що забезпечують високий вихід дипентаеритриту можлива тільки в реакторі змішення безперервної дії. Знайдені оптимальні умови синтезу по критерію – високий вихід дипентаеритриту: $T = 40-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\tau = 0,5-1,5$ годин, $C_{A(0)} = 1,2$ моль·л⁻¹, $M = 4,2$. У цих умовах вихід дипентаеритриту 44 %, загальний вихід продуктів 97 %.[1, 2].

Для подальшого збільшення виходу дипентаеритриту в реактор необхідно вносити додатково пентаеритрит – тобто організувати його рецикл.

З використанням математичної моделі [3], досліджували залежність виходу дипентаеритриту від умов синтезу в реакторі змішення при насиченій концентрації пентаеритриту (у центральній частині плану).

Для пошуку оптимального технологічного режиму використовували метод рототабельного композиційного планування другого порядку і метод крутого сходження [4]. При дослідженні варіювалися чотири фактори, при кількості натрій гідроксиду 1,3 моля на моль ацетальдегіду: температура (T); приведена концентрація ацетальдегіду ($C_{A(0)}$); мольне відношення формальдегіду і ацетальдегіду (M); середній час перебування реакційної суміші в реакторі (τ).

Залежності виходу дипентаеритриту від умов синтезу в центральній частині плану приведені на рис. 1.

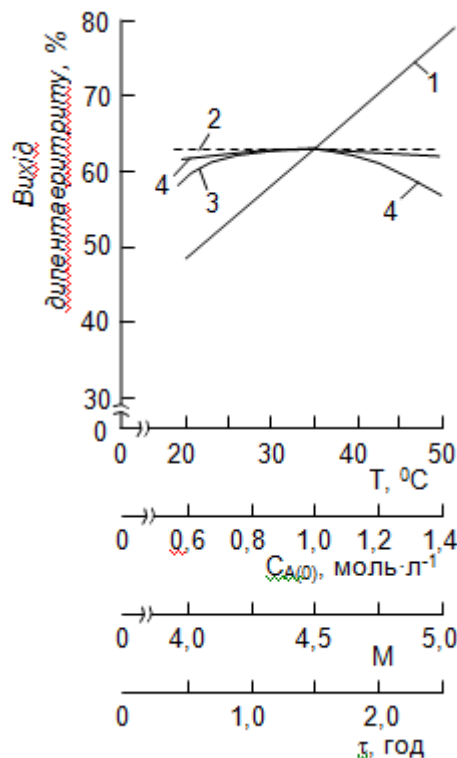


Рис. 1. Залежність виходу дипентаеритриту від умов синтезу в реакторі змішення при насиченій концентрації пентаеритриту (у центральній частині плану)

1 - від температури; 2 – від приведеної концентрації ацетальдегіду; 3 – від мольного відношення формальдегіду і ацетальдегіду; 4 - від середнього часу перебування реакційної суміші в реакторі.

Оптимальними по критерію – високий вихід дипентаеритриту, є умови: $M = 4,1-4,3$, $C_{A(0)} = 0,9-1,1$ моль·л⁻¹ при змінних значеннях часу перебування τ залежно від температури.

В технологічній системі, яка включає послідовно синтез в реакторі змішення, розділення пентаеритриту і дипентаеририу, виділення пентаеритриту і його повернення в реактор, в певних умовах автоматично встановлюється стаціонарний режим – при зростанні виходу дипентаеритриту знижується кількість пентаеритриту, синтезованого і

повертаємого в реактор, що приводить до зменшення виходу дипентаеритриту і підвищенню виходу синтезованого пентаеритриту. В результаті встановлюється баланс.

Стаціонарний режим - повний рецикл пентаеритриту з урахуванням його втрат при виділенні (5-10 %), досягається при мольному відношенні у вхідному потоці ацетальдегіду, формальдегіду, натрій гідроксиду і води 1:4,2:1,07:35; температурі 62-65 °С і часі перебування в реакторі $\tau = 60$ хв (рис. 2).

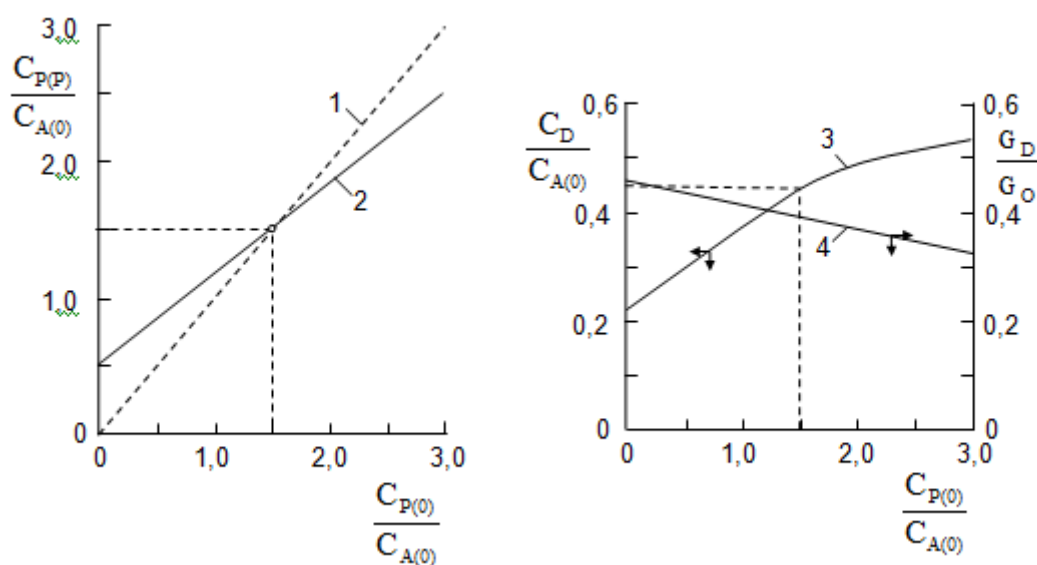


Рис. 2. Розрахункові характеристики синтезу в реакторі змішення з рециклом пентаеритриту

1 - баланс; 2 - залежність питомої концентрації пентаеритриту в реакторі від питомої концентрації пентаеритриту в потоці, що входить у реактор; 3 – питома концентрація дипентаеритриту в реакторі; 4 – масовий вміст дипентаеритриту в суміші синтезованих продуктів.

У цих умовах вихід дипентаеритриту 89-91 %, біспентаеритритформалю – 1,8-2,0 % в розрахунку на моль ацетальдегіду (табл. 1). Порівняння експериментальних і розрахункових результатів синтезу у прогнозованих оптимальних умовах показує їх незначну різницю, а також негативний вплив метанолу і утворення

трипентаеритриту, що математична модель не враховує. Розрахувати зниження виходу продуктів ΔP_O %(мас) у присутності метанолу можна за допомогою емпіричної залежності, виведеної на підставі експериментальних даних, приведених в літературі [5]

$$\Delta P_O = 2,5 G_{CH_3OH} \quad (1)$$

де G_{CH_3OH} - масова концентрація метанолу в реакційній суміші, %.

Для завершення процесу і подальшого видалення залишкових альдегідів у місткість, в яку поступає реакційна суміш з реактора, вноситься додаткова кількість натрій гідроксиду, щоб мольне відношення ацетальдегіду і всього натрій гідроксиду складало 1:1,3.

Таблиця 1

Синтез в реакторі змішення при повному рециклі пентаеритриту

Концентрація метанолу в формаліні, %(мас)	Концентрація в реакторі, моль·л ⁻¹		Вихід продуктів, %(мас)				
	C_{Al}	C_{NaOH}	P_P	P_D	P_B	P_T	P_O
Експеримент							
2	0,73	0,031	48,2	80,2(40,1)	1,2(0,6)	7,6(3,8)	92,7
Розрахунок							
0	0,71	0,030	49,2	90,1(45,0)	1,8(0,9)	-	95,1
Примітка – В дужках приведений умовний ступінь перетворення ацетальдегіду в дипентаеритрит, біспентаеритритформаль і трипентаеритрит							

Вихід готового продукту при отриманні дипентаеритриту з рециклом пентаеритриту в реакторі змішення 85-87 %. Готовий дипентаеритрит містить 89-90 % основної речовини, 6-9 % трипентаеритриту і 1-5 % пентаеритриту. Кольоровість продукту за шкалою АРНА 50-100.

При стаціонарному рециклі пентаеритриту випускається тільки дипентаеритрит, відносно зменшується об'єм реакторів і іншого устаткування на стадіях випаровування і фільтрування.

Метод отримання дипентаеритриту з рециклом пентаеритриту захищено патентом України [6]

Література:

1. Демченко О.О. Вибір умов синтезу і типу реактора для синтезу дипентаеритриту // Вісник СНУ ім. В. Даля. – 2014. - № 14(203). – С. 41-41.
2. Пат. 58613 Україна, МПК С 07 С 31/24. Спосіб одержання пентаеритриту і дипентаеритриту // О.О. Демченко, Д.І. Белкін (Україна). - № u201012655; Заявл. 25.10.2010; Опубл. 26.04.2011. Бюл. № 8.
3. Белкин Д. И. Кинетика конденсации формальдегида и ацетальдегида // Журн. прикладной химии. - 1990. - Т. 63. – С. 2312-2320.
4. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. – М.: Физматгиз, 1962. – С. 303-304
5. Даут В.А., Новокшенова А.М., Шуравенко А.А., Фирстова Н.И. Выбор оптимального режима стадии конденсации пентаэритрита // Пентаэритрит. Проблемы производства и потребления: Сб. науч. тр. - Черкассы: ОНТИИТЭХИМ. - 1989. – С. 59-62.
6. Пат. 69096 Україна, МПК С 07 С 31/24. Спосіб одержання дипентаеритриту // Д.І. Белкін, О.О. Демченко (Україна). - № u201109921; Заявл. 10.08.2011; Опубл. 25.04.2012. Бюл. № 8.