

DOI: 10.15593/2224-9400/2017.1.06

УДК 547.427.15-125

И.Г. Колпащиков, Н.П. УглевПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**В.М. Дик**

ПАО «Метафракс», Губаха, Россия

ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ СИНТЕЗА ПЕНТАЭРИТРИТА

Продукты на основе пентаэритрита широко используются в промышленности для получения пластмасс, красок и лаков алкидных смол, синтетических смазочных масел, нитропродуктов пентаэритрита. Спрос на пентаэритрит с каждым годом возрастает, а также возрастают требования к его чистоте и качеству, в связи с чем изучение и усовершенствование стадии синтеза имеет важное значение для производства.

Одним из способов улучшения производства является составление математической модели процесса, учитывающей как можно больше параметров, оптимизация которых позволит в какой-то степени приблизиться к поставленной цели. Однако этого можно добиться только на адекватной модели, точно описывающей все главные особенности процесса синтеза и его результаты. Учитывая наличие большого количества побочных процессов, проблему адекватности можно решить, в первую очередь, правильным выбором ограниченного количества химических реакций, описывающих синтез. С точки зрения технологии предпочтение при этом необходимо отдавать реакциям, приводящим к получению основных продуктов процесса.

Ключевые слова: пентаэритрит, дипентаэритрит, кинетика реакции получения пентаэритрита, математическая модель.

I.G. Kolpashchikov, N.P. Uglev

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

V.M. Dik

PAO «Metafrax», Gubaha, Russian Federation

STUDY THE STEPS IN THE SYNTHESIS OF PENTAERYTHRITOL

Products based on the pentaerythritol is widely used in industry to produce plastics, paints and varnishes alkyd resins, synthetic lubri-

cants, obtaining Microproducts of pentaerythritol. The demand for pentaerythritol is increasing every year and increasing demands on its purity and quality, in connection with the study and improvement of the stage of synthesis is important to production.

One way to improve production is a compilation of mathematical model of the process, taking into account as many parameters as possible, the optimization of which will allow to some extent to get closer to the goal. However, this can only be achieved on an adequate model that accurately describes all the main features of the synthesis process and its results. Given the large number of side processes, the problem of adequacy in the first place, is solved by the right choice of a limited number of chemical reactions describing the synthesis. From the technology point of view, preference must be given to the reactions that leads to the production of the main products of the process.

Keywords: pentaerythritol, dipentaerythritol, the kinetics of the reaction for producing pentaerythritol, mathematical model.

Введение

Пентаэритрит образуется при взаимодействии непредельных органических соединений, одним из главных химических свойств которых является способность к полимеризации за счет раскрытия двойных связей [10]. Эта особенность приводит к возможности продолжения реакции в сторону образования более сложных линейных и циклических соединений, являющихся побочными продуктами синтеза, которые достаточно трудно выделить в чистом виде. Кроме того, эти соединения при высокой себестоимости их выделения не имеют широкого применения, в связи с чем они просто уничтожаются во избежание нанесения экологического ущерба окружающей природной среде. Однако в связи с тем, что доля образующихся побочных продуктов достаточно высока, любое усовершенствование процесса, приводящее к снижению выхода побочных соединений, может вызвать интерес производителей [1–6].

Механизм процесса исследован неоднократно. Одна из схем протекающих реакций приведена на рис. 1 [7].

Очевидно, что воспользоваться предложенной схемой химических реакций практически невозможно из-за отсутствия значений констант скоростей реакций, протекающих по данной схеме. Упрощение механизма, безусловно, приводит к уменьшению степени адекватности модели, поэтому при ее разработке необходимо выдержать определенный баланс между желаемой точностью описания процесса и погрешностью вычисления концентраций основных продуктов синтеза.

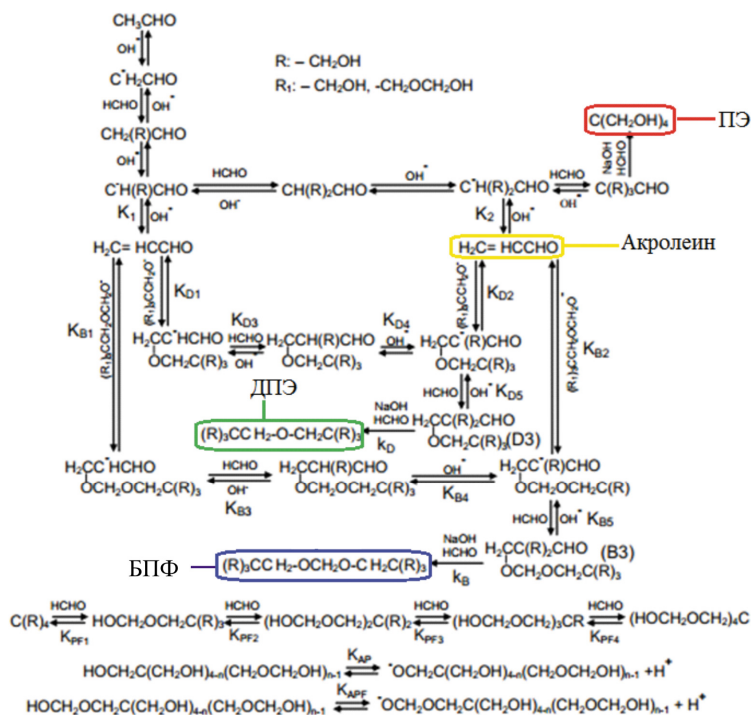


Рис. 1. Механизм взаимодействия формальдегида с ацетальдегидом на щелочном катализаторе

По нашему мнению, достаточной точности модели синтеза можно добиться, применяя метод групповых компонентов [8, 9].

Математическая модель

Настройка математической модели может проводиться только на основании экспериментальных данных. Для этой цели на предприятии на ПАО «Метафракс» совместно с кафедрой химических технологий ПНИПУ проведены промышленные испытания процесса, в которых определены изменения концентрации компонентов как в течение одного цикла циркуляции реагентов через реактор синтеза, так и в течение всего производственного цикла синтеза до исчерпания ввода ацетальдегида, включающего 5–6 полных циркуляций раствора через реактор (рис. 2).

Как видно из графиков, концентрация формиата натрия возрастет, а пентаэритрита падает, что согласуется с данными работы [7], в которой экспериментально установлено, что в начальный момент времени до 10 мин от времени ввода ацетальдегида концентрация пентаэритрита уменьшается. Данный результат связан с тем, что в процессе

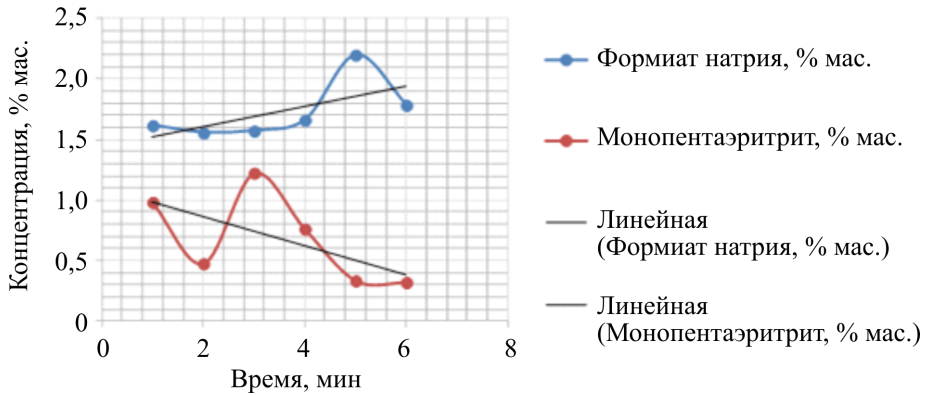
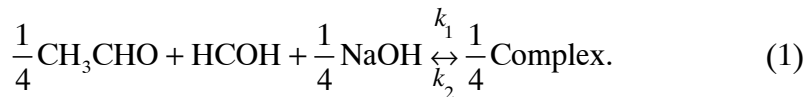
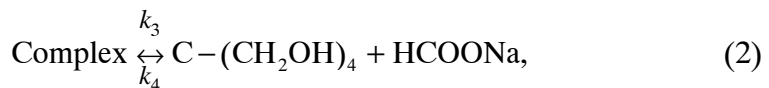


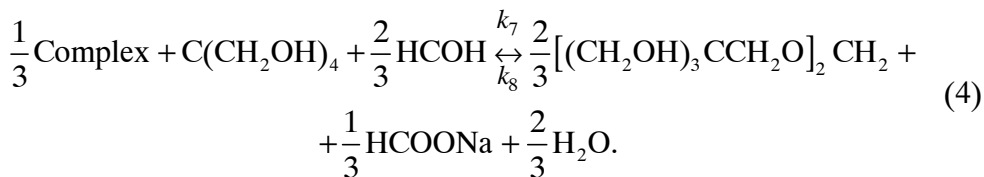
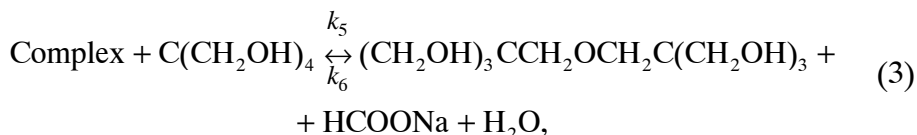
Рис. 2. Изменение концентрации пентаэритрита и формиата натрия в одном циркуляционном цикле работы реактора синтеза пентаэритрита

реакции конденсации кроме пентаэритрита образуется дипентаэритрит и циклические моноформали. Так как предшественниками формалей могут быть только полуацетали пентаэритрита, в начальный момент процесса с ненасыщенными альдегидами взаимодействует и пентаэритрит, и полуацетали, а экстремальные участки являются результирующими этих реакций – при определении концентрации пентаэритрита полуацетали распадаются и определить их концентрацию не удастся. Основным выводом, следующим из этих результатов, является решение о нецелесообразности разработки сложной модели, описывающей тонкий механизм синтеза производных пентаэритрита. Поэтому нами предложен более простой механизм, основанный на представлении об образовании сложного молекулярного комплекса, являющегося носителем основных реакций синтеза:



Далее, процессы внутренних перестроек этого комплекса приводят к образованию пентаэритрита, а также при взаимодействии его с различными продуктами реакции последовательно получают остальные органические соединения:





Обрыв цепочки протекающих реакций установлен нами искусственно на реакции (4), конечным продуктом которой является биспентаэритритформаль (БПФ). Поскольку концентрации еще более высокомолекулярных побочных продуктов достаточно мала, такой обрыв цепи реакций не должен внести большой погрешности в результаты моделирования.

Кинетическая модель процесса, записанная в виде матрицы дифференциальных уравнений для стандартной процедуры Рунге–Кутты в системе Mathcad, выглядит следующим образом:

$$F(t, y) = \begin{bmatrix} -k_1 \cdot y_1 \cdot (y_2)^4 \cdot y_3 + k_2 \cdot y_4, \\ -4k_1 \cdot y_1 \cdot (y_2)^4 \cdot y_3 + 4k_2 \cdot (y_4) - 2k_7 \cdot (y_5)^3 \cdot y_4 \cdot (y_2)^2 + 2k_8 \cdot (y_8)^2 \cdot y_6 \cdot (y_9)^2, \\ -k_1 \cdot y_1 \cdot (y_2)^4 \cdot y_3 + k_2 \cdot y_4, \\ k_1 \cdot y_1 \cdot (y_2)^4 \cdot y_3 - k_2 \cdot y_4 - k_3 \cdot y_4 + k_4 \cdot y_5 \cdot y_6 - k_5 \cdot y_5 \cdot y_4 + k_6 \cdot y_7 \cdot y_6 \cdot y_9 - k_7 \cdot (y_5)^3 \cdot y_4 \cdot (y_2)^2 + k_8 \cdot (y_8)^2 \cdot y_6 \cdot (y_9)^2, \\ k_3 \cdot (y_4) - k_4 \cdot (y_5) \cdot (y_6) - k_5 \cdot y_5 \cdot y_4 + k_6 \cdot y_7 \cdot y_6 \cdot y_9 - 3k_7 \cdot (y_5)^3 \cdot y_4 \cdot (y_2)^2 + 3k_8 \cdot (y_8)^2 \cdot y_6 \cdot (y_9)^2, \\ k_3 \cdot (y_4) - k_4 \cdot (y_5) \cdot (y_6) + k_5 \cdot y_5 \cdot y_4 - k_6 \cdot y_7 \cdot y_6 \cdot y_9 + k_7 \cdot (y_5)^3 \cdot y_4 \cdot (y_2)^2 - k_8 \cdot (y_8)^2 \cdot y_6 \cdot (y_9)^2, \\ k_5 \cdot y_5 \cdot y_4 - k_6 \cdot y_7 \cdot y_6 \cdot y_9, \\ 2k_7 \cdot (y_5)^3 \cdot y_4 \cdot (y_2)^2 - 2k_8 \cdot (y_8)^2 \cdot y_6 \cdot (y_9)^2, \\ k_5 \cdot y_5 \cdot y_4 - k_6 \cdot y_7 \cdot y_6 \cdot y_9 + 2k_7 \cdot (y_5)^3 \cdot y_4 \cdot (y_2)^2 - 2k_8 \cdot (y_8)^2 \cdot y_6 \cdot (y_9)^2. \end{bmatrix}$$

Начальными условиями для интегрирования системы являются исходные концентрации реагентов: формальдегида, ацетальдегида и гидроокиси натрия, являющейся катализатором процесса.

Константы скоростей k_1 – k_8 находили подбором по принципу минимального уклонения расчетных данных от экспериментальных концентраций компонентов, определенных при вышеуказанных промышленных испытаниях (рис. 3).

Эти значения позволили определить характер изменения концентрации остальных компонентов и продуктов реакции синтеза в течение целого производственного цикла (рис. 4).

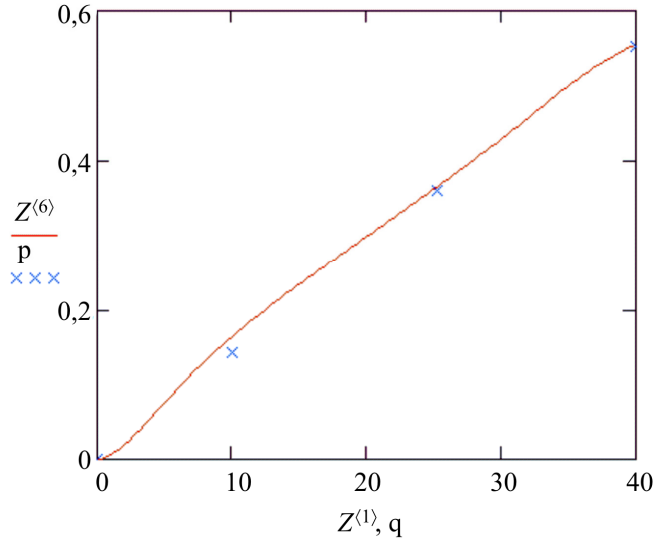


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных (крестики) и расчетных (линия) концентраций пентаэритрита, вычисленных на основании предложенной модели процесса

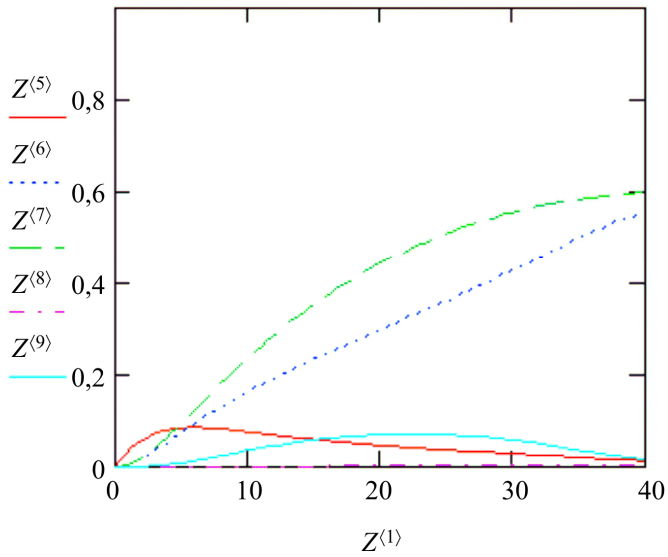


Рис. 4. Изменение концентрации компонентов реакции синтеза пентаэритрита в течение производственного цикла (Z^5 – комплекс, Z^6 – пентаэритрит, Z^7 – формиат натрия, Z^8 – дипентаэритрит, Z^9 – биспентаэритритформаль)

Заключение

Вычисленные концентрации всех компонентов реакции демонстрируют удовлетворительное совпадение с экспериментальными значениями, в связи с чем можно считать предложенную математическую модель процесса достаточно адекватной для проведения вычислительного эксперимента по оптимизации процесса.

Список литературы

1. Способ получения пентаэритрита: пат. 2053215 Рос. Федерация: МПК С07С31/24 / Загидуллин С.Х., Майер В.В., Ожегов А.И., Даут В.А., Кожухов Е.Е. – № 95102636/04; заявл. 11.11.1992; опубл. 20.05.1995.
2. Способ получения пентаэритрита: пат. 1809593 Рос. Федерация: МПК С07С31/24 / Шарыкин В.Г., Меньшиков В.В., Газизулин В.М. – № 4938199/04; заявл. 21.05.1991; опубл. 27.03.1996.
3. Способ получения пентаэритрита: пат. 2181353 Рос. Федерация: МПК С07С31/24 / Накрохин В.Б., Кабакова З.И., Тайлаков С.Н. – № 2000110022/04; опубл. 20.04.2002.
4. Способ получения пентаэритрита: пат. 2445303 Рос. Федерация: МПК С07С31/24/ Самохвалов И.И., Авраменко Э.В., Бибакова Т.А. – № 2010134562/04; заявл. 18.08.2010; опубл. 20.03.2012.
5. Способ получения пентаэритрита с использованием параформальдегида: пат. 2440324 Рос. Федерация: МПК С07С31/24, С07С29/38/ Самохвалов И.И., Авраменко Э.В., Бибакова Т.А. – № 2010137090/04; заявл. 06.09.2010; опубл. 20.01.2012.
6. Способ увеличения выхода монопентаэритрита: пат. 98112744 Китай / Чунхуа Щанг; Хуи Чен; Енг Танг; Моу Щанг. – № 102432431; заявл. 07.11.2011; опубл. 05.02.2012.
7. Демченко О.А., Белкин Д.И. Кинетика и механизм реакций образования дипентаэритрита и биспентаэритритформалья при конденсации формальдегида и ацетальдегида в щелочных растворах // Вестник Восточноукраинского национального университета им. Владимира Даля. – 2011. – № 10 (164), ч. 2. – С. 42–49.
8. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. – М.: Химия, 1978. – 376 с.
9. Огородников С.К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
10. Берлоу Э., Барт Р., Сноу Д. Пентаэритриты: пер. с англ. – М.: Иностранная литература, 1963. – Ч. 1. – 262 с.

References

1. Zagidullin S.Kh., Maier V.V., Ozhegov A.I., Daut V.A., Kozhukhov E.E. Sposob polucheniia pentaeritrita [A method of producing pentaerythritol]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2053215 (1995).
2. Sharykin V.G., Men'shikov V.V., Gazizulin V.M. Sposob polucheniia pentaeritrita [A method of producing pentaerythritol]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 1809593 (1996).
3. Nakrokkhin V.B., Kabakova Z.I., Tailakov S.N. Sposob polucheniia pentaeritrita [Method of preparing pentaerythritol]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2181353 (2002).
4. Samokhvalov I.I., Avramenko E.V., Bibakova T.A. Sposob polucheniia pentaeritrita [Method of preparing pentaerythritol]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2445303 (2012).
5. Samokhvalov I.I., Avramenko E.V., Bibakova T.A. Sposob polucheniia pentaeritrita s ispol'zovaniem paraformal'degida [A method of producing pentaerythritol with the use of paraformaldehyde]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2440324 (2012).
6. Chunhua Wang; Hui Chen; Yong Tang; Mou Wang. Method for increasing yield of monopentaerythritol. Patent China no. 98112744 (2012).
7. Demchenko O.A., Belkin D.I. Kinetika i mekhanizm reaktsii obrazovaniia dipentaeritrita i bispentaeritritformalia pri kondensatsii formal'degida i atsetal'degida v shchelochnykh rastvorakh [Kinetics and mechanism of reactions of formation of dipentaerythritol and bisintercalators in the condensation of formaldehyde and acetaldehyde in alkaline solutions]. *Vestnik Vostochnoukrainskogo natsional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalia*, 2011, no. 10. pp. 42–49.
8. Zhorov Iu.M. Modelirovanie fiziko-khimicheskikh protsessov neftepererabotki i neftekhimii [Simulation of physicochemical processes of oil refining and petrochemistry]. Moscow, Khimiia, 1978, 376 p.
9. Ogorodnikov S.K. Formal'degid [Formaldehyde]. Leningrad, Khimiia, 1984, 280 p.
10. Berlou E., Bart R., Snou D. Pentaeritrity [Pentaerythrite]. Moscow, 1963. 262 p.

Получено 03.02.2017

Об авторах

Колпашиков Игорь Геннадьевич (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ace073@rambler.ru).

Углев Николай Павлович (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: ouglev@mail.ru).

Дик Вадим Матвеевич (Губаха, Россия) – начальник отделения пентаэритрита цеха пентаэритрита с формалином (уротропином) ПАО «Метафракс» (618250, г. Губаха, ул. Заводская, 1, e-mail: Vadim.Dik@metafrax.ru).

About the authors

Igor G. Kolpaschikov (Perm, Russian Federation) – Undergraduate student, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: ace073@rambler.ru).

Nikolay P. Uglev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: ouglev@mail.ru).

Vadim M. Dik (Gubaha, Russian Federation) – Head of Department of Pentaerythritol Pentaerythritol Shop with Formalin (Methenamine), PAO «Metafrax» (1, Zavodskaya st., Gubaha, 618250, Russian Federation; e-mail: Vadim.Dik@metafrax.ru).