

УДК 547.427.1

О.О. Демченко

СИНТЕЗ ДИПЕНТАЕРИТРИТУ В РЕАКТОРІ ЗМІЩЕННЯ

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, м. Рубіжне

В даній роботі здійснено пошук умов синтезу в яких досягається висока селективність реакції утворення дипентаеритриту при конденсації ацетальдегіду і формальдегіду у присутності натрій гідроксиду. Використанням експерименту і математичної моделі в реакторі зміщення безперервної дії досліджено синтез дипентаеритриту конденсацією формальдегіду та ацетальдегіду в лужному розчині з рециклом синтезованого пентаеритриту, що є однією з умов збільшення виходу дипентаеритриту. Для пошуку оптимального технологічного режиму використовували метод рототабельного композиційного планування другого порядку і метод крутого сходження. Визначені оптимальні умови синтезу в яких досягається високий вихід дипентаеритриту та умови синтезу в яких встановлюється стаціонарний режим — повний рецикл синтезованого пентаеритриту, що дозволяє випускати тільки дипентаеритрит та відносно зменшити об'єм реакторів і іншого устаткування на стадіях випаровування і фільтрування. Показано порівняння експериментальних та розрахункових результатів, що підтверджує адекватність розрахунків.

Ключові слова: синтез, пентаеритрит, дипентаеритрит, реактор зміщення, рецикл, оптимальні умови, вихід.

Дипентаеритрит має істотно відмінні властивості у порівнянні з пентаеритритом, що зумовлює його специфічні області застосування. В наш час дипентаеритрит знаходить все більш ширше застосування для виробництва високоякісних лакофарбних матеріалів, синтетичних мастил, полімерів, пластифікаторів та інших цінних продуктів. Зокрема, про це свідчить постійне збільшення числа патентів, що стосуються різного застосування дипентаеритриту, наприклад, налічується більше десяти тисяч таких патентів США. Важливе також число патентів, в яких пропонуються різні способи одержання дипентаеритриту. Способи одержання дипентаеритриту термічною дегідратацією пентаеритриту [1] складні і не забезпечують високий вихід продукту. У патентах [2] пропонується отримувати дипентаеритрит конденсацією формальдегіду і ацетальдегіду або акролеїну в лужному водному середовищі у присутності пентаеритриту, тобто в процесі, що використовується у виробництві пентаеритриту, в умовах, коли дипентаеритрит з побічного продукту перетворюється на основний або в один з основних продуктів. Але ці способи складні і також не забезпечують високий вихід дипентаеритриту. Провідні світові виробники пентаеритриту, включаючи Perstorp AB (Швеція), виробляють дипентаеритрит як товарний продукт тільки при очищенні синтезованого пентаеритриту, оскільки цілеспрямований синтез дипентаеритриту за відомими способами є високовартісним.

Метою даної роботи є пошук умов синтезу в яких досягається висока селективність реакції утворення дипентаеритриту при конденсації ацетальдегіду і формальдегіду у присутності натрій гідроксиду, який є джерелом гідроксид-іонів.

Експериментальна частина

Синтез дипентаеритриту виконували в умовах відповідно до табл. 1 на лабораторній установці, що включала скляний реактор, оснащений мішалкою, ртутним контактним термометром і штуцером для переливу реакційної суміші в ємкості, поміщений у водяну баню, в яку насосом термостата прокачувалася вода. В установці були передбачені скляні місткості для водних розчинів ацетальдегіду, формаліну і натрій гідроксиду. Для синтезу використовували стандартний формалін, ацетальдегід і натрій гідроксид марок «х.ч.». В реактор зміщення безперервно зливали розчини реагентів з швидкістю, що відповідала заданому часу перебування в реакторі. Процес виконували до досягнення стаціонарного режиму. Протягом реакції періодично відбирали проби для визначення концентрації пентаеритриту, дипентаеритриту і біспентаеритритформалю в реакційній суміші методом газо-

рідинної хроматографії. Результати цих вимірювань використовували для визначення виходу продуктів з розрахунку на початковий ацетальдегід.

Результати та їх обговорення

Аналіз літературних даних приводить до висновку що шуканий технологічний режим синтезу дипентаеритриту, конденсацією формальдегіду і ацетальдегіду, повинен одночасно забезпечити максимальний вихід дипентаеритриту при максимальному загальному виході пентаеритриту і дипентаеритриту, мінімальних витратах формальдегіду і мінімальній витраті енергії, зокрема, на випаровування води з реакційної суміші. За цими літературними даними загальний вихід продуктів зростає тільки тоді, коли знижується вихід продуктів побічної реакції ацетальдегіду, що може бути досягнуто шляхом зменшення поточної концентрації ацетальдегіду одним з наступних способів: розбавленням реакційної суміші водою; використанням великого надлишку формальдегіду; поступовим введенням ацетальдегіду в реакцію. Вихід дипентаеритриту зростає тільки тоді, коли в реакційній суміші збільшується рівноважна концентрація пентаеритриту. Її можна збільшити: знижуючи розбавлення реакційної суміші водою; знижуючи концентрацію формальдегіду; вводячи ацетальдегід в реакцію при високому ступені перетворення альдегідів в продукти.

Модифікація умов синтезу можлива в реакторах певного типу. Тому, з використанням математичної моделі [3], досліджували залежності загального виходу продуктів, виходу дипентаеритриту і витрат формальдегіду в побічній реакції від умов синтезу в періодичному реакторі (реакторі витіснення), в напівперіодичному реакторі і в реакторі зміщення. Для пошуку оптимального технологічного режиму використовували метод рототабельного композиційного планування другого порядку і метод крутого сходження [4].

Було встановлено, що в періодичному реакторі вихід дипентаеритриту складає 2–4%, в напівперіодичному – 15%. Високий вихід дипентаеритриту – 44% досягається тільки в реакторі зміщення безперервної дії, в якому при високій конверсії одночасно досягаються: мінімальна поточна концентрація ацетальдегіду – зменшується вихід альдоксану, низька концентрація формальдегіду – зменшується вихід біспентаеритрит-формалю і витрата формальдегіду в побічній реакції, що дозволяє здійснювати процес при підвищеній температурі, і висока концентрація пентаеритриту – підвищується вихід дипентаеритриту.

Знайдені оптимальні умови синтезу за критерію – високий вихід дипентаеритриту:

$T=40-50^{\circ}\text{C}$ $t=0,5-1,5$ год, $C_{A(0)}=1,2$ моль·л⁻¹, $M=4,2$. У цих умовах вихід дипентаеритриту 44%, загальний вихід продуктів 97% [5,6].

Для подальшого збільшення виходу дипентаеритриту в реактор необхідно вносити додатково пентаеритрит – тобто організувати його рецикл. В цьому випадку межа підвищення виходу дипентаеритриту визначається розчинністю пентаеритриту в реакційному розчині, яку можна розрахувати за рівнянням:

$$S_{P(F)}=[0,011+0,00037(T-20)]g_F+10^{-1,18+0,0137(T-20)}, \quad (1)$$

де g_F – масовий вміст формальдегіду, %.

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 кругого сходження [4].

Таблиця 1

Умови розрахунків на моделі за рототабельним планом

Фактори	Рівень					Крок
	-2	-1	0	1	2	
X ₁ T, °C	21	28	35	42	49	7
X ₂ C _{A(0)} , моль·л ⁻¹	0,6	0,8	1	1,2	1,4	0,2
X ₃ M = $\frac{C_{F(0)}}{C_{A(0)}}$	3,9	4,2	4,5	4,8	5,1	0,3
X ₄ τ, год	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	0,5

При дослідженні варіювалися чотири фактори (табл. 1), при кількості натрій гідроксиду 1,3 моля на моль ацетальдегіду.

Залежності виходу дипентаеритриту в умовах синтезу в центральній частині плану наведені на рис. 1.

Оптимальними за критерієм – 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 t залежно від температури.

В технологічній системі, яка включає послідовно синтез в реакторі змішення, розділення пентаеритриту і дипентаеритриту, виділення пентаеритриту і його повернення в реактор, в певних умовах автоматично встановлюється стаціонарний режим – при зростанні виходу дипентаеритриту знижується кількість пентаеритриту, синтезованого і який повертається в реактор, що приводить до зменшення виходу дипентаеритриту і підвищенню виходу синтезованого пентаеритриту. В результаті встановлюється баланс.

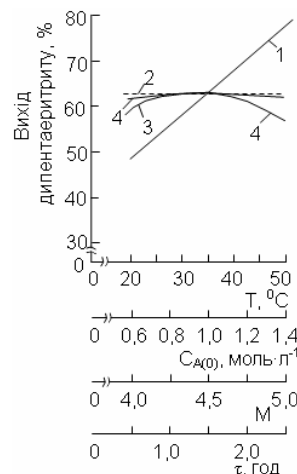


Рис. 1. Залежність виходу дипентаеритриту від умов синтезу в реакторі змішення при насиченій концентрації пентаеритриту (у центральній частині плану): 1 – від температури; 2 – від наведеної концентрації ацетальдегіду; 3 – від мольного відношення формальдегіду і ацетальдегіду; 4 – від середнього часу перебування реакційної суміші в реакторі

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°C і часі перебування в реакторі $t=60$ хв (рис. 2).

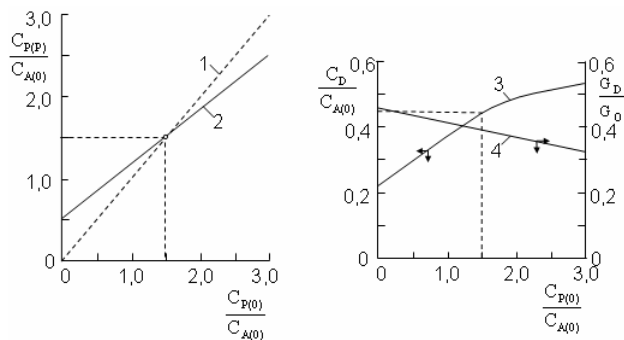


Рис. 2. Розрахункові характеристики синтезу в реакторі змішення з рециклом пентаеритриту: 1 – баланс; 2 – залежність питомої концентрації пентаеритриту в реакторі від питомої концентрації пентаеритриту в потоці, що входить у реактор; 3 – питома концентрація дипентаеритриту в реакторі; 4 – масовий вміст дипентаеритриту в суміші синтезованих продуктів

Мольне відношення у вхідному потоці ацетальдегіду і натрій гідроксиду 1,00:1,07 дозволяє значно знизити швидкість реакції при високій температурі і забезпечити швидкий розподіл ацетальдегіду в реакційній суміші (гомогенізацію).

Синтез в реакторі зміщення 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 наведений умовний ступінь перетворення ацетальдегіду в дипентаеритрит, біспентаеритритформаль і трипентаеритрит.

У цих умовах вихід дипентаеритриту 89–91%, біспентаеритритформалю – 1,8–2,0% в розрахунку на моль ацетальдегіду (табл. 2). 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. Метанол і дипентаеритрит вступають у реакції, подібні реакції, в яких утворюються дипентаеритрит і біспентаеритритформаль. Відношення виходів трипентаеритриту і дипентаеритриту пропорційні відношенню їх розчинностей. Розрахувати зниження виходу продуктів DP₀ мас. % у присутності метанолу можна за допомогою емпіричної залежності, виведеної на підставі експериментальних даних, наведених в літературі [7]:

$$\Delta P_0 = 2,5G_{\text{CH}_3\text{OH}}, \quad (2)$$

де $G_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – 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 1,0:1,3.

Вихід готового продукту при одержанні дипентаеритриту з рециклом пентаеритриту в реакторі зміщення 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 одержання дипентаеритриту з рециклом пентаеритриту захищено патентом України [8]

Висновки

Досліджено синтез дипентаеритриту конденсацією формальдегіду та ацетальдегіду в луж-

ному розчині з внесенням пентаеритриту в реакторі зміщення безперервної дії. Визначені оптимальні умови синтезу та умови при яких досягається стаціонарний режим – повний рецикл пентаеритриту, що дозволяє одержувати в якості готового продукту дипентаеритрит з високим виходом – 85–87%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 5254749 США, МПК С 07 С 41/09. Process for producing dipentaerythritol / Y. Kambara, T. Idemoto, Y. Ono, S. Tona (Японія); Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. (Японія). – № 07/741518; Заявл. 25.07.91; Опубл. 19.10.93. – 6 с.
2. Пат. 6121499 США, С 07 С 41/01. Process for producing polyhydroxy ethers and unsymmetrical polyhydroxy ethers obtainable with the process / M. Morawietz, D. Arntz, M. Hopp (ФРН); Degussa Aktiengesellschaft (ФРН). – № 09/033896; Заявл. 03.03.98; Опубл. 19.09.2000. – 4 с.
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. Демченко О.О. Вибір умов синтезу і типу реактора для синтезу дипентаеритриту // Вісник СНУ ім. В. Даля. – 2014. – № 14(203). – С.41-41.
6. 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. – 5 с.
7. Выбор оптимального режима стадии конденсации пентаэритрита / В.А. Дауг, А.М. Новокшонова, А.А. Шуравенко, Н.И. Фирстова // Пентаэритрит. Проблемы производства и потребления: Сб. науч. тр. – Черкассы: ОНТИ-ИТЭХИМ. – 1989. – С.59-62.
8. 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. – 4 с.

Надійшла до редакції 25.02.2015

SYNTHESIS OF DIPENTAERYTHRITOL IN A STIRRED-TANK REACTOR

O.O. Demchenko

Institute of Chemical Technology, East Ukrainian National University named after Volodymyr Dahl, Rubizhne, Ukraine

In this work, the synthesis conditions were chosen which provide a high selectivity of the reaction of dipentaerythritol formation during the condensation of acetaldehyde and formaldehyde in the presence of sodium hydroxide as a source of hydroxide ions. The synthesis of dipentaerythritol in the course of formaldehyde and acetaldehyde condensation in an alkaline solution was investigated both experimentally and by means of mathematical simulation, the recycling of the synthesized pentaerythritol being a condition which enhances the dipentaerythritol yield. In order to establish the optimal regime, the method of rotatable composition planning of the second order and the path-of-steepest-ascent method were applied. The optimal conditions of the synthesis were determined; these conditions provide both a high yield of dipentaerythritol and a steady-state regime. As a result of a full recycling of the synthesized pentaerythritol, the method proposed allows producing only dipentaerythritol and diminishing the volumes of reactors and other equipment at the stages of evaporation and filtration. The results of comparison between experimental findings and calculated data confirm the correctness of our calculations.

Keywords: synthesis; pentaerythritol; dipentaerythritol; stirred-tank reactor; optimal conditions; product yield.

REFERENCES

1. Kambara Y., Idemoto T., Ono Y., Tona C., *Process for producing dipentaerythritol*. Patent JP, no. 07741518, 1993.
2. Morawietz M., Arntz D., Hopp M., *Process for producing polyhydroxy ethers and unsymmetrical polyhydroxy ethers obtainable with the process*. Patent US, no. 09033896, 2000.
3. Belkin D.I. Kinetika kondensatsii formal'degida i atsetal'degida [The kinetics of the condensation of formaldehyde and acetaldehyde]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1990, vol. 63, pp. 2312-2320. (*in Russian*).
4. Linnik Ju.V., *Metod naimen'shikh kvadratov i osnovy teorii obrabotki nabl'udenii* [Least squares method and the basic theory of the analysis of observations]. Fizmatgiz, Moscow, 1962. 304 p. (*in Russian*).
5. Demchenko O.O. Vybir umov syntezu i typu reaktora dlja syntezu dipentajeritrita [The choice of synthesis conditions and the type of reactor for the synthesis of dipentaerythritol]. *Vestnik Vostochnoukrainskogo Nacional'nogo Universiteta imeni Vladimira Dahla*, 2014, no. 14(203), pp. 41-41. (*in Ukrainian*).
6. Belkin D.I., Demchenko O.O., *Sposib oderzhannja pentaeritritu i dipentaeritritu* [A method for producing pentaerythritol and dipentaerythritol]. Patent UA, no. 201012655, 2011. (*in Ukrainian*).
7. Daut V.A., Novokshonova A.M., Shuravenko A.A., Firsova N.I., *Vybor optimal'nogo rezhima stadii kondensacii pentaeritritu* [The search of the optimum mode of pentaerythritol condensation]. ONTIITJeHIM, Cherkassy, 1989. 62 p. (*in Russian*).
8. Belkin D.I., Demchenko O.O., *Sposib oderzhannja dipentaeritritu* [A method for producing dipentaerythritol]. Patent UA, no. 201109921, 2012. (*in Ukrainian*).