

На правах рукописи

ОВЧИННИКОВА Татьяна Олеговна

**КИНЕТИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ И
ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тамбов 2012

Работа выполнена на кафедре «Химические технологии органических веществ» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»).

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Леонтьева Альбина Ивановна

Официальные оппоненты: *Баронин Геннадий Сергеевич*,
доктор технических наук, профессор, Тамбовский государственный технический университет, профессор кафедры «Теория машин, механизмов и детали машин», руководитель научно-образовательного центра ТГТУ-ИСМАН РАН (ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения» Российской Академии наук)

Остриков Валерий Васильевич,
доктор технических наук, государственное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов» Российской академии сельскохозяйственных наук, заведующий лабораторией № 8 «Использование смазочных материалов и отработанных нефтепродуктов», г. Тамбов

Ведущая организация Научно-исследовательский институт химикатов для полимерных материалов (ОАО «НИИхимполимер»), г. Тамбов

Защита состоится «20» апреля 2012 г. в 13 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ») по адресу: 393000, г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, ауд. 60.
Электронная почта: kvidep@cen.tstu.ru; факс: 8(4752) 632024

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», ученому секретарю диссертационного совета Д 212.260.02.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «ТГТУ»

Автореферат разослан «15» марта 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Нечаев Василий Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Промышленность тонкого органического синтеза нуждается в разработке новых методов производства органических пленкообразующих веществ с улучшенными показателями качества. Большинство пленкообразующих веществ, применяемых в лакокрасочной промышленности, не удовлетворяют возросшим требованиям по качеству. Существующие технологии и технические средства не могут их обеспечить. Повысить качество можно за счет использования нового вида сырья или разработав новые технологии производства органических пленкообразующих веществ, основными процессами получения которых являются переэтерификация и полиэтерификация.

Показателями качества органического пленкообразующего вещества являются: цветность, время высыхания и твердость покрытия. Для получения пигментированных пленкообразующих веществ необходимо, чтобы пленкообразователь был как можно светлее (для повышения белизны эмалей), быстро высыхал, сохранял прочность.

Процесс переэтерификации растительных масел является основополагающим при формировании показателей качества пленкообразующих веществ, на цвет которых влияет даже небольшое количество примесей. Использование высококачественного сырья при производстве лаков гарантирует обеспечение им необходимой цветности.

В связи с этим разработка технологических параметров процессов переэтерификации и полиэтерификации, обеспечивающих высокие характеристики качества лака, и прогнозирование кинетики каталитических процессов пере- и полиэтерификации на основе использования метода математического моделирования представляют научный и практический интерес.

Цель работы и задачи исследования. Целью диссертационной работы является выбор катализаторов и определение технологических параметров процессов переэтерификации и полиэтерификации, обеспечивающих получение органического пленкообразующего вещества с высокими характеристиками качества, на примере лака ПФ-060.

Для достижения цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать технологические параметры процесса удаления примесей из растительного масла с использованием материалов в наноструктурированной форме, позволяющих получить сырье для производства органического пленкообразующего вещества с улучшенными показателями качества.
2. Выбрать катализаторы для процессов переэтерификации и полиэтерификации, обеспечивающие их высокие кинетические характеристики.
3. Провести оценку активности частиц катализатора в наноструктурированной форме на основе квантово-химического подхода.
4. Предложить физические модели процессов переэтерификации и полиэтерификации на наноразмерной частице катализатора.
5. Разработать математическое описание процессов переэтерификации и полиэтерификации получения органического пленкообразующего вещества и провести оценку адекватности этих моделей.
6. Исследовать влияние катализаторов (металлы и их оксиды в наноструктурированной форме) на кинетику процессов переэтерификации и полиэтерификации и показатели качества органического пленкообразующего вещества.

7. Разработать рекомендации по модернизации технологии получения органического пленкообразующего вещества с использованием катализаторов в наноструктурированной форме с целью получения продукта с высокими показателями качества.

Научная новизна работы:

– исследовано влияние катализаторов в наноструктурированной форме на кинетику процессов переэтерификации и полиэтерификации; длительность процесса переэтерификации снизилась в 2,3 раза, полиэтерификации в 1,5 раза;

– предложены физические модели процессов переэтерификации и полиэтерификации, состоящие из стадий диффузионного переноса реагентов из ядра потока к поверхности частиц катализатора, латеральной диффузии по поверхности частицы катализатора, химической реакции на активном центре (АЦ) частицы, экспериментально установлены лимитирующие стадии процессов: химическая реакция для переэтерификации, диффузия для полиэтерификации;

– предложены математические модели процессов переэтерификации и полиэтерификации, экспериментально установлена их адекватность в лабораторных условиях;

– предложена методика прогнозирования каталитической активности в зависимости от геометрической конфигурации и энергетических характеристик активных центров частиц катализатора;

– на основании квантово-химических расчетов одиночных молекул реагентов и комплексов (реагент–активный центр) предложен механизм взаимодействия фталевого ангидрида с двухосновными эфирами глицерина и пентаэритрита на активных центрах частицы катализатора, заключающийся в сорбции фталевого ангидрида на АЦ, нуклеофильной атаке его молекулой двухосновного эфира и десорбции образовавшегося продукта с АЦ.

Практическая значимость:

– предложено использовать в качестве сорбента УСВР, Ag и проводить процесс удаления примесей (белки, каротиноиды, фосфатиды) из подсолнечного масла при температуре 90 °С;

– разработаны математические модели процессов переэтерификации и полиэтерификации, экспериментально проведена идентификация кинетических параметров процессов, для процесса переэтерификации получено значение энергии активации $E_a = 104$ кДж/моль и предэкспоненциального множителя $k_{eq0} = 4,25 \cdot 10^5$ м⁴/(моль·с), проведена оценка адекватности математического описания, среднее отклонение расчетной и экспериментальной концентрации реагентов составило 5%;

– получено органическое пленкообразующее вещество с улучшенными характеристиками качества (цветность, время высыхания, твердость покрытия).

Технология удаления примесей из подсолнечного масла передана для использования на ОАО «Пигмент» (г. Тамбов). Внедрение позволило получить сырье со следующими характеристиками: цветность 3 I₂/100 см³, кислотное число 1,4 мг NaOH/г. Выданы практические рекомендации по организации и совершенствованию процессов переэтерификации и полиэтерификации с использованием в качестве катализатора оксида никеля, модифицированного хромом, заключающиеся в следующем: температура процессов 260 °С, количество катализатора 0,002% от реакционной массы, и внедрены в производство лака ПФ-060 на ОАО «Пигмент» (г. Тамбов), их реализация позволила достичь сокращения длительности процесса полиэтерификации в 1,5 раза и обеспечила получение продукта с показателями: цветность 10 I₂/100 см³, время высыхания 16 ч, твердость 0,18 усл. ед. Расчетный экономический эффект от внедрения предложенной технологии 1 040 000 р./год.

Апробация работы. Научные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: I-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Прогрессивные технологии и перспективы развития» (г. Тамбов, 2010); V Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы современной науки и образования» (г. Красноярск, 2010); Международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2010» (г. Одесса, 2010); I Международной научно-практической конференции «Современная наука: теория и практика» (г. Ставрополь, 2010); Международной научно-практической интернет-конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании 2010» (г. Одесса, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано тринадцать статей, в том числе четыре в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 145 наименований. Основная часть работы изложена на 160 страницах текста, содержит 39 рисунков, 13 таблиц и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, аргументирована научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Во **первой главе** приведены результаты анализа литературных источников по способам удаления примесей из подсолнечного масла. Рассмотрено современное состояние теории и техники процессов переэтерификации и полиэтерификации получения органического пленкообразующего вещества, методы моделирования этих процессов, факторы, влияющие на характеристики качества пленкообразующего вещества, подходы к квантово-химическому расчету свойств молекулярных систем. Сформулированы задачи теоретических и экспериментальных исследований.

Во **второй главе** представлены результаты исследования влияния катализатора в наноструктурированной форме на показатели качества органического пленкообразующего вещества, а также на кинетику процессов переэтерификации и полиэтерификации.

Используемый при очистке масел метод гидратации не обеспечивает полного удаления белков, фосфатидов и каротиноидов. Поэтому при гидратации были использованы УСВР (углеродная смесь высокой реакционной способности), металлы и их оксиды в качестве сорбентов примесей. Для удаления примесей из подсолнечного масла использовали частицы оксидов металлов в наноструктурированной форме (латунь (Л68), Cu, Ag) с размерами частиц 40...100 нм.

Производителями используемых наноматериалов являлись: Нано-Центр ТПУ (г. Томск), НПК «Наномет» (г. Москва), ООО «Холдинг Золотая формула» (г. Санкт-Петербург).

Оценку эффективности удаления примесей проводили, используя следующие композиции: № 1 – УСВР, латунь; № 2 – УСВР, Cu; № 3 – УСВР, Ag. В таблице 1 представлены показатели качества подсолнечного масла, очищенного по традици-

онной технологии гидратации и с использованием материалов в наноструктурированной форме. Влияние качества масла, очищенного с использованием композиции материалов № 1 – 3, на характеристики пленкообразующего вещества было оценено при производстве лака ПФ-060 по традиционной технологии.

1. Показатели качества подсолнечного масла и лака ПФ-060

Наименование показателей	Норма по ТУ	Трад. тех.	Номер композиции		
			№ 1	№ 2	№ 3
Цвет масла по ИМШ*, мг I ₂ /100 см ³	Высший сорт – до 15 Сорт I – до 25	15	15	5	3
Кислотное число масла, мг NaOH/г	Высший сорт – до 1,5 Сорт I – до 4	3,1	2,3	2,1	1,4
Термостабильность масла, °С	Не менее 250 °С, продукт прозрачный	Соответствует			
Цвет лака по ИМШ, мг I ₂ /100 см ³	Высший сорт – до 60 сорт I – до 130	30	30	25	15
Время высыхания пленки лака, ч, не более, при температуре: (80±2)°С (20±2)°С	2	2	1	1	1
	24	19	16	16	17
Твердость пленки лака по прибору типа ТМЛ (м.А), усл. ед., не менее	Высший сорт – 0,12 сорт I – 0,11	0,13	0,12	0,13	0,14

* ИМШ – йодометрическая шкала.

Из анализа экспериментальных данных табл. 1 видно, что использование композиции материалов № 3 в процессе очистки масла приводит к улучшению цветности подсолнечного масла и органического пленкообразующего за счет адсорбции белков, фосфатидов и каротиноидов на поверхности наносорбентов.

Для повышения показателей качества лака ПФ-060 и улучшения кинетических характеристик процессов пере- и полиэтерификации были использованы высокодисперсные катализаторы: металлы и оксиды в наноструктурированной форме с размерами частиц 40...100 нм: Ni, W, Cu, Sr, Sn, Cr и композиции: № 1 – W, Sn, Sr; № 2 – Cu, Cr, Sn; № 3 – Ni, Cr, Sr; № 4 – Ni, Cr.

При введении в реакционную массу композиции № 4 получено пленкообразующее с лучшими показателями качества (табл. 2).

Были проведены синтезы пленкообразующего вещества на очищенном растительном масле при использовании композиции № 3 и катализаторов – рицинолеата лития и композиции № 4 на стадии пере- и полиэтерификации. Использование высококачественного сырья и катализатора оксида никеля, модифицированного хромом, позволило значительно повысить качество пленкообразующего вещества (табл. 3).

Для синтеза органического пленкообразующего вещества рекомендуется использовать в качестве катализатора оксид никеля, модифицированный хромом, и в качестве сырья подсолнечное масло, очищенное с использованием композиции материалов № 3.

2. Показатели качества лака ПФ-060, синтезированного с использованием композиций катализаторов в наноструктурированной форме

Наименование показателей	Норма по ТУ 6-10-612-76 с изм. 1-11	Трад. тех.	Номер композиции			
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Цвет лака по ИМШ, мг I ₂ /100 см ³	Высший сорт – до 60 сорт I – до 130	30	60	50	25	15
Время высыхания, ч, не более, при температуре: (80±2) °С (20±2) °С	2	2	1	1	1	1
	24	18	16	15	14	16
Твердость пленки лака по прибору типа ТМЛ (м.А), усл. ед., не менее	Высший сорт – 0,12 сорт I – 0,11	0,13	0,14	0,14	0,14	0,16

3. Показатели качества лака ПФ-060, синтезированного с использованием композиции № 4 на очищенном подсолнечном масле

Наименование показателей	Норма по ТУ 6-10-612-76 с изм. 1-11	Традиционная технология	Модернизированная технология
Цвет лака по ИМШ, мг I ₂ /100 см ³	Высший сорт – до 60 сорт I – до 130	30	10
Время высыхания, ч, не более, при температуре: (80±2)°С (20±2)°С	2	2	1
	24	18	16
Твердость пленки лака по прибору типа ТМЛ (м.А), усл. ед., не менее	Высший сорт – 0,12 сорт I – 0,11	0,13	0,18

В таблице 4 представлены результаты по кинетике процесса синтеза пленкообразующего вещества при температуре 260 °С с введением наноструктурированных катализаторов № 1, 2, 3, 4.

4. Время процессов перэтерификации и полиэтерификации при синтезе органического пленкообразующего вещества

Номер композиции	Время перэтерификации, мин	Время полиэтерификации, мин
Традиционная технология	35	180
1	60	300
2	30	320
3	80	240
4	15	120

Анализ полученных данных (см. табл. 4) показал, что использование катализатора оксида никеля, модифицированного хромом, в наноструктурированной форме сокращает процесс переэтерификации в 2,3 раза и полиэтерификации в 1,5 раза. При использовании других композиций катализаторов в наноструктурированной форме прослеживается увеличение времени проведения процессов.

Оценивалось влияние температуры и гидродинамического режима в аппарате на скорость протекания процессов пере- и полиэтерификации. Экспериментальные исследования проводились при варьировании температуры процесса в пределах 250...265 °С при фиксированных значениях силы тока электродвигателя (рис. 1 и 2).

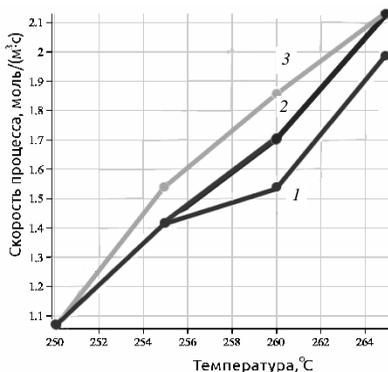


Рис. 1. Зависимость скорости процесса переэтерификации от температуры при частоте вращения мешалки:
1 – 11,08 Гц; 2 – 11,61 Гц; 3 – 12,15 Гц

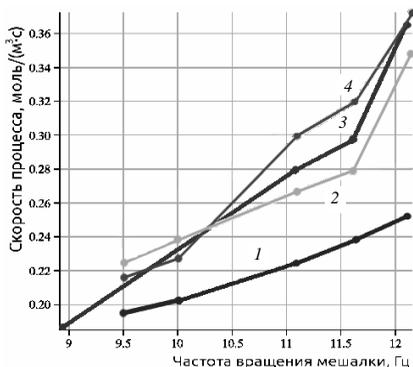


Рис. 2. Зависимость скорости процесса полиэтерификации от частоты вращения мешалки при температуре:
1 – 250 °С; 2 – 255 °С; 3 – 260 °С; 4 – 265 °С

Для процесса переэтерификации наблюдается влияние температуры на скорость процесса, что свидетельствует о кинетической области протекания данного процесса. Кинетика процесса полиэтерификации формируется гидродинамической обстановкой в аппарате, процесс лимитируется явлениями переноса реагентов к поверхности частиц катализатора.

Третья глава посвящена моделированию процессов переэтерификации и полиэтерификации при синтезе органического пленкообразующего вещества (лака ПФ-060). Для описания процессов пере- и полиэтерификации принимали, что частицы катализатора вместе с некоторым неподвижным слоем жидких реагентов и продуктов реакции, окружающих частицу, перемещаются в реакционной среде, концентрация компонентов в которой однородна вследствие перемешивания. Механизм процессов пере- и полиэтерификации осуществляется следующим образом (рис. 3):

1. Конвективный перенос реагентов из ядра потока к неподвижному диффузионному слою, окружающему частицу катализатора.
2. Диффузия реагентов через неподвижный слой к поверхности частицы катализатора.
3. Адсорбция реагентов на поверхности частицы катализатора.
4. Латеральная диффузия реагентов по поверхности катализатора или непосредственная атака адсорбированного реагента реагентом из ядра потока.

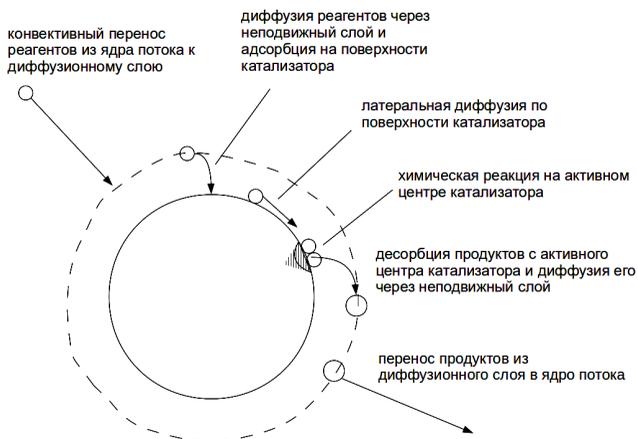


Рис. 3. Схема процессов пере- и полиэтерификации на поверхности частицы катализатора

5. Химическая реакция на активном центре катализатора.
6. Десорбция продуктов реакции с поверхности частицы катализатора.
7. Диффузия продуктов реакции через неподвижный слой жидкости.
8. Перенос продуктов реакции в ядро потока.

Согласно принципу Флори скорости химической реакции как при последовательном присоединении реагентов, так и при реакции между продуктами одинаковы.

Скорости диффузии продуктов реакции будут уменьшаться при росте молекулярной массы и разветвленности структуры олигомера.

Допущения, принятые при составлении математического описания процессов переэтерификации и полиэтерификации:

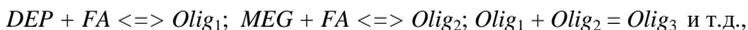
1. Частицы катализатора имеют шарообразную форму.
2. Градиент концентрации и температуры реагентов и продуктов реакций в ядре потока отсутствует.
3. Частицы катализатора равномерно распределены в реакционной массе.
4. Температура в процессах переэтерификации и полиэтерификации поддерживается постоянной.
5. Реакция полиэтерификации проходит по ступенчатому механизму с образованием линейных макромолекул.
6. Влияние побочных реакций не учитывается.

Схема химизма процесса переэтерификации:



где *PE* – пентаэритрит; *GI* – глицерин; *MEG* – моноэфиры глицерина; *DEG* – диэфиры глицерина; *TEG* – триэфиры глицерина; *MEP* – моноэфиры пентаэритрита; *DEP* – диэфиры пентаэритрита; *TEP* – триэфиры пентаэритрита.

Схема химизма процесса полиэтерификации:



где *FA* – фталевый ангидрид; *Olig_i* – различные олигомеры.

Оба процесса ведутся при температуре (260±5) °С.

Кинетика процесса переэтерификации описывается уравнением второго порядка

$$\frac{dC_{PE}}{d\tau} = -k_{eqv0} \cdot 4\pi r^2 N_{exp}(-E_a / (RT)) \left(C_{PE}^2 + \Delta C_0 C_{PE} \right). \quad (1)$$

Использование зависимости (1) позволяет определить убыль концентрации пентаэритрита во времени и, как следствие, продолжительность процесса.

Для идентификации параметров модели (энергии активации и предэкспоненциального множителя) были найдены значения скорости процесса переэтерификации при четырех температурах (250, 255, 260, 265) °С. Экспериментальные данные были аппроксимированы линейной зависимостью по методу наименьших квадратов. Коэффициент детерминации полученной аппроксимационной зависимости равен 0,986, что говорит о высокой ее надежности.

Значения кинетических коэффициентов равны:

$$E_a = 104 \text{ кДж/моль}; \quad k_{eqv0} = 4,25 \cdot 10^5 \text{ м}^4/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Основным сопротивлением процесса полиэтерификации является слой продуктов реакции толщиной δ , механизм переноса реагентов к поверхности частицы катализатора – молекулярная диффузия.

Так как размеры частиц катализатора в наноструктурированной форме малы, необходимо учитывать кривизну их поверхности и рассматривать молекулярный перенос вещества в слое жидкости на поверхности частицы катализатора в сферической системе координат.

Уравнение диффузии в сферических координатах

$$\frac{\partial C(z; \tau)}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C(z; \tau)}{\partial z^2} + \frac{2}{z} \frac{\partial C(z; \tau)}{\partial z} \right). \quad (2)$$

С начальными и граничными условиями:

$$C(z; 0) = C_{V0}; \quad C(r; \tau) = C_f; \quad C(r + \delta; \tau) = C_V. \quad (3-5)$$

Изменение количества реагентов в ядре потока

$$\frac{dv}{d\tau} = j dF = -D \text{grad} C dF = -D 4\pi r^2 \frac{dC}{dz}(r; \tau) N V. \quad (6)$$

При замене переменной

$$C(z; \tau) = \frac{W(z; \tau) + S(z; \tau)}{z}, \quad (7)$$

где
$$S(z; \tau) = \frac{1}{\delta} \left((r + \delta)(z - r) C_V(\tau) + (\delta + r - z) r C_f \right). \quad (8)$$

Уравнение для расчета функции $W(z; \tau)$ с однородными граничными условиями имеет вид

$$\frac{\partial W(z; \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 W(z; \tau)}{\partial z^2} - \frac{\partial S(z; \tau)}{\partial \tau}. \quad (9)$$

Производная квазистационарной части уравнения (9) зависит от времени при условии, что концентрации в объеме изменяются в ходе процесса. При периодическом процессе можно рассмотреть два варианта его протекания:

1) производная квазистационарной части уравнения достаточно мала, и ею можно пренебречь (медленный процесс);

2) значение производной квазистационарной части уравнения необходимо учитывать (быстрый процесс).

Для медленного процесса функция концентрации реагентов $C(z; \tau)$ зависит от начальных условий на достаточно малом отрезке времени $(0, 1 \dots 1 \text{ с})$, далее профиль концентраций реагентов полностью определяется граничными условиями. Градиент концентрации реагентов на поверхности частицы при $\tau > 1 \text{ с}$ рассчитывается как

$$\frac{dC}{dz}(r; \tau) = \frac{(r + \delta)(C_V(\tau) - C_f)}{\delta r}. \quad (10)$$

Изменение концентраций реагентов в объеме определяется решением уравнения

$$\frac{dC_V}{d\tau}(\tau) = \left(-\frac{4\pi r N D(r + \delta)}{\delta} \right) (C_V(\tau) - C_f). \quad (11)$$

Для быстрых процессов квазистационарную часть уравнения (9) можно записать в виде

$$\frac{\partial S}{\partial \tau}(z; \tau) = \frac{(r + \delta)(z - r)}{\delta} \frac{dC_V}{d\tau}(\tau). \quad (12)$$

При этом решение уравнения (9) находится итерационным путем по следующему алгоритму:

- 1) за начальное значение принимается $C_V(\tau) = C_{V0}$;
- 2) находится функция $W(z; \tau)$ решением уравнения (9);
- 3) по полученному решению находится функция $C_V(\tau)$ решением уравнения

$$\frac{dC_V}{d\tau}(\tau) = -4\pi D N \left(r \frac{dW}{dz}(r; \tau) - W(r; \tau) + \frac{r(r + \delta)}{\delta} (C_V(\tau) - C_f) \right); \quad (13)$$

4) пункты 2, 3 повторяются до нахождения решения, удовлетворяющего заданной точности расчета.

Процесс полимеризации относится к процессам медленного типа ($\tau > 90 \text{ мин}$), что предполагает использование для расчета концентрации реагентов в ядре потока зависимости (11). В уравнении (11) неизвестным является комплекс $D(r + \delta)/\delta$, обозначив символом β , аппроксимируем степенной зависимостью вида

$$\beta = A \text{Re}^{n_1} \mu^{n_2}. \quad (14)$$

Коэффициенты A , n_1 , n_2 определяются экспериментально. Для процесса полимеризации имеют значения: $A = 5,55 \cdot 10^{-13}$; $n_1 = 0,36$; $n_2 = -0,6$.

В четвертой главе представлены результаты моделирования, обосновывающие выбор активных центров на поверхности частицы катализатора в наноструктурированной форме, определены их геометрические конфигурации и энергетические характеристики.

Предложенный для процессов переэтерификации и полимеризации катализатор представляет собой оксид никеля, модифицированный атомами хрома. На поверхности частиц катализатора имеется несколько типов активных центров, отличающихся геометрической конфигурацией и энергией связи с молекулами реагентов.

Для моделирования участков поверхности частицы катализатора оксида никеля, модифицированного хромом, использовался кластерный метод, заключающийся в рассмотрении набора атомов участков поверхности частицы, соответствующих определенной кристаллической структуре. Были рассмотрены несколько вариантов кластеров, позволяющих моделировать активные центры поверхности частицы катализатора: чистый оксид никеля (вариант 1); атом хрома во внешней атомной плоскости кристалла (вариант 2); атом хрома в приповерхностной атомной плоскости кристалла (вариант 3); 2 атома хрома через кислородный мостик во внешней атомной плоскости кристалла (вариант 4); 2 атома хрома, первый во внешней атомной плоскости кристалла, второй в приповерхностной атомной плоскости, в положении, ближайшем к внешнему атому хрома (вариант 5). Геометрические конфигурации поверхности кристалла оксида никеля, модифицированного хромом, представлены на рис. 4 – 8.

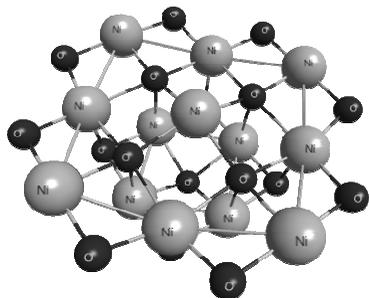


Рис. 4. Вариант 1

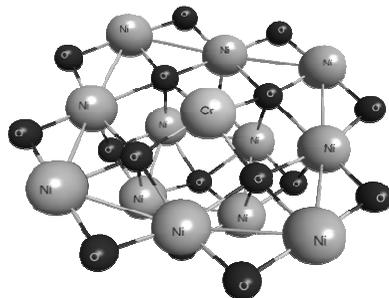


Рис. 5. Вариант 2

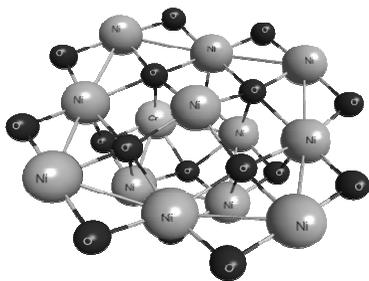


Рис. 6. Вариант 3

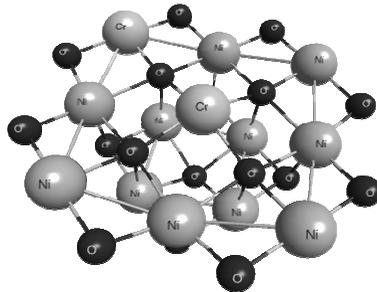


Рис. 7. Вариант 4

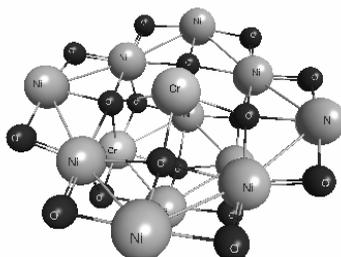


Рис. 8. Вариант 5

Исходными реагентами процесса полиэтерификации являлись: фталевый ангидрид, 1-линолеат глицерина; продукт их взаимодействия: 1-линолеат-2-фталат глицерина. Механизм процесса взаимодействия исходных компонентов состоит из следующих стадий: адсорбция фталевого ангидрида на активном центре частицы катализатора; нуклеофильная атака молекулы фталевого ангидрида молекулой 1-линолеат глицерина; десорбция 1-линолеат-2-фталат глицерина с активного центра катализатора.

Для оценки возможности химического взаимодействия реагентов на активном центре частицы катализатора были рассчитаны геометрические конфигурации и энергетические характеристики: исходных реагентов и продукта реакции; кластеров, моделирующих структуру активных центров частицы катализатора; комплексов частицы катализатора с фталевым ангидридом; комплекса фталевого ангидрида с 1-линолеатом глицерина.

Расчеты выполнены методом Хартри–Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT).

Для поиска геометрических конфигураций кластеров и комплексов кластер+молекула, соответствующих минимуму энергии системы, был использован метод HF с базисом 6-31G* для атомов 1–2 периодов и базисом SBKJС с добавлением поляризационных функций для металлов.

Возможность химического взаимодействия реагентов на активных центрах частиц оценивалась по следующим характеристикам: принцип геометрического соответствия (возможность перекрывания молекулярных орбиталей частицы катализатора и реагента), энергия сорбции реагента (фталевого ангидрида) на активном центре; перераспределение электронной плотности в молекуле фталевого ангидрида при адсорбции его на активном центре частицы катализатора.

Принцип геометрического соответствия соблюдается при расположении атомов кислорода фталевого ангидрида вдоль диагонали грани кубической решетки оксида никеля, расстояние между атомами кислорода в молекуле фталевого ангидрида (2.278 Å), расстояние между атомами никеля в кластере (2.891 Å). По энергетическим характеристикам адсорбции фталевого ангидрида на активном центре частицы катализатора подходят все типы активных центров, так как энергия адсорбции имеет величину, достаточную для удержания молекулы фталевого ангидрида (табл. 5).

5. Энергетические характеристики кластера фталевый ангидрид–частица катализатора

Катализатор	Энтальпия сорбции фталевого ангидрида на поверхности частицы катализатора, кДж/моль	Заряды на карбонильных атомах углерода фталевого ангидрида
Оксид никеля	–45,11	0,282; 0,283
Оксид никеля, модифицированный хромом, вариант 1	–46,02	0,277; 0,277
Оксид никеля, модифицированный хромом, вариант 2	–55,48	0,272; 0,309
Оксид никеля, модифицированный хромом, вариант 4	–183,85	0,303; 0,302

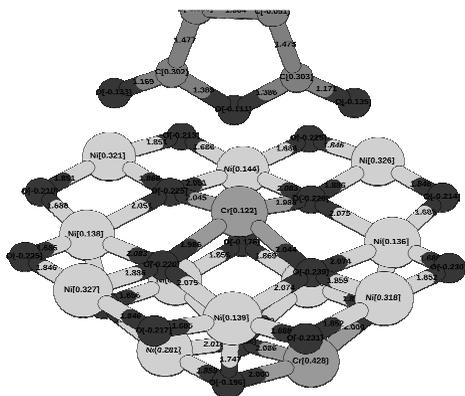


Рис. 9. Геометрическая конфигурация и заряды на атомах комплекса фталевый ангидрид–оксид никеля, модифицированный хромом

Снижение активационного барьера для реакций полиэтерификации наблюдается при увеличении положительного заряда на карбонильном атоме углерода и увеличении полярности связи С=О. По данным табл. 5 низким активационным барьером реакции полиэтерификации обладает активный центр частицы, вариант 5 (рис. 9).

Определена геометрическая конфигурация комплекса, моделирующего процесс взаимодействия фталового ангидрида и 1-линолеата глицерина без использования катализатора, рассчитана энтальпия его образования, равная $-6,84$ кДж/моль. Величина энтальпии показывает его нестабильность. Положительные заряды на карбонильных атомах углерода данного комплекса (0,109 и 0,11) меньше, чем на комплексах фталового ангидрида с частицей катализатора, что снижает вероятность атаки фталового ангидрида нуклеофильными реагентами. Поэтому реакция образования 1-линолеат-2-фталата глицерина без присутствия катализатора маловероятна.

Для оценки адекватности моделирования активных центров частиц катализатора было проведено сравнение кинетических характеристик процесса полиэтерификации при различных условиях его проведения: 1) без катализатора; 2) в качестве катализатора использовался чистый оксид никеля в наноструктурированной форме; 3) в качестве катализатора – оксид никеля, модифицированный хромом. Исследования проводились при фиксированной температуре 260 °С.

Без введения катализатора изменение концентрации реагентов зафиксировано не было. Время процесса полиэтерификации при использовании катализатора: чистого оксида никеля составило 5 ч; оксида никеля, модифицированного хромом, – 2 ч.

Доказано влияние частиц катализатора в наноструктурированной форме на кинетику процессов пере- и полиэтерификации.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Подобраны технологические параметры процесса удаления примесей из подсолнечного масла с использованием материалов в наноструктурированной форме (УСВР, Ag), позволяющие получить сырье с улучшенными показателями качества: цветность – $3 I_2/100$ см³, кислотное число – $1,4$ мг NaOH/г.

2. Подобран катализатор оксид никеля, модифицированный хромом, в наноструктурированной форме для процессов переэтерификации и полиэтерификации в синтезе органического пленкообразующего вещества, обеспечивающий получение продукта с высокими показателями качества: цветность 10 мг $I_2/100$ см³ по сравне-

нию с традиционным методом $30 \text{ мг I}_2/100 \text{ см}^3$, твердость покрытия 0,18 усл. ед., время высухания 16 ч.

3. Проведена оценка эффективности активных центров частиц катализатора в наноструктурированной форме на основе квантово-химического подхода, изучены геометрические конфигурации возможных структур активных центров на поверхности частицы катализатора, определены их энергии образования и распределения электронной плотности между атомами. Выбрана модель активного центра катализатора комплекса – 2 атома хрома, первый во внешней атомной плоскости кристалла, второй в приповерхностной атомной плоскости, в положении, ближайшем к внешнему атому хрома. Доказана малая вероятность протекания процесса полиэтерификации без использования катализатора.

4. Предложены физические модели процессов переетерификации и полиэтерификации, состоящие из стадий диффузионного переноса реагентов из ядра потока к поверхности частиц катализатора, латеральной диффузии по поверхности частицы катализатора, химической реакции на активном центре частицы; экспериментально установлены лимитирующие стадии процессов: химическая реакция для переетерификации, диффузия для полиэтерификации.

5. Разработаны математические модели процессов переетерификации и полиэтерификации органического пленкообразующего вещества, применимые в диапазоне температур $250 \dots 265 \text{ }^\circ\text{C}$ и при толщине диффузионного слоя $0,1 \dots 0,8$ радиусов частицы, среднее отклонение экспериментальных и расчетных данных концентрации реагентов составило 5%.

6. Исследовано влияние катализаторов (металлы и их оксиды в наноструктурированной форме) на кинетику процессов переетерификации и полиэтерификации, время процесса переетерификации снизилось в 2,3 раза, полиэтерификации в 1,5 раза.

7. Разработаны и внедрены рекомендации по модернизации технологии получения органического пленкообразующего вещества с высокими показателями качества на ОАО «Пигмент» (температура процессов – $260 \text{ }^\circ\text{C}$, катализатор – оксид никеля, модифицированный хромом, количество катализатора – 0,002% от реакционной массы). Расчетный экономический эффект от внедрения предложенной технологии 1 040 000 р./год.

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$k_{eq,0}$ – предэкспоненциальный множитель; ΔC_0 – начальная разность концентрации триэфиров глицерина и пентаэритрита (моль/м^3); C_{PEK} – концентрация пентаэритрита в конце процесса; N – концентрация частиц катализатора (шт/м^3); E_a – энергия активации (Дж/моль); r – радиус частицы катализатора (м); R – универсальная газовая постоянная ($\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$); D – коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$); C_{PE} – концентрация пентаэритрита в реакционной смеси (моль/м^3); δ – толщина переходного слоя реагентов и продуктов реакции на поверхности частицы катализатора (м); μ – динамическая вязкость ($\text{Па}\cdot\text{с}$); Re – критерий Рейнольдса; τ – время (с).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПРЕДСТАВЛЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. **Леонтьева, А.И.** Формирование качественных показателей органического пленкообразующего вещества на стадии переетерификации / А.И. Леонтьева, Т.О. Овчинникова (Деева) // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2011. – № 1(32). – С. 377 – 381.

2. **Леонтьева, А.И.** Моделирование процесса переэтерификации при получении пленкообразующего с использованием ультрадисперсных катализаторов / А.И. Леонтьева, Т.О. Овчинникова, А.А. Дегтярев // В мире научных открытий. – 2011. – № 8(20). – С. 224–229.

3. **Леонтьева, А.И.** Исследование кинетики процессов переэтерификации и полиэтерификации при использовании ультрадисперсных катализаторов / А.И. Леонтьева, Т.О. Овчинникова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2011. – Т. 17, № 4. – С. 1028–1031.

4. **Овчинникова, Т.О.** Моделирование процесса полиэтерификации при получении пленкообразующего с использованием ультрадисперсных катализаторов / Т.О. Овчинникова // В мире научных открытий. – 2012. – № 1(25). – С. 134–138.

5. **Овчинникова (Деева), Т.О.** Улучшение качественных показателей лака ПФ-060 / Т.О. Овчинникова (Деева), А.А. Ишков, И.В. Кашковский // Труды ТГТУ : сборник научных статей молодых ученых и студентов. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – Вып. 22. – С. 30–33.

6. **Овчинникова (Деева), Т.О.** Разработка технологии очистки растительного масла для производства пентафталевых пленкообразующих соединений / Т.О. Овчинникова (Деева), А.А. Дегтярев, К.А. Коренькова // Прогрессивные технологии и перспективы развития : материалы I-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Тамбов : Изд-во Першина Р.В., 2010. – С. 27–29.

7. **Овчинникова (Деева), Т.О.** Исследования влияния катализаторов в наноструктурированной форме на кинетику процесса переэтерификации и полиэтерификации при получении пленкообразующего вещества / Т.О. Деева, В.С. Чашемов // Актуальные вопросы современной науки и образования : сборник научных трудов V Общероссийской научно-практической конференции. – Красноярск: ООО «Научно-инновационный центр», 2010. – С. 295–298.

8. **Овчинникова (Деева), Т.О.** Технология очистки растительного масла с использованием ультрадисперсных материалов // В мире научных открытий. – 2010. – № 6.3(12). – С. 42–46.

9. **Овчинникова (Деева), Т.О.** Изменение кинетических характеристик процесса полиэтерификации при использовании катализатора в ультрадисперсной форме / Т.О. Овчинникова (Деева), А.И. Леонтьева, В.С. Чашемов // Казанская наука. – 2010. – Вып. 1. – № 9. – С. 118–120.

10. **Леонтьева, А.И.** Очистка растительного масла с применением материалов в наноструктурированной форме и воды с измененной структурой / А.И. Леонтьева, Т.О. Овчинникова (Деева) // Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2010 : сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. Т. 5. Технические науки. – Одесса: Черноморье, 2010. – С. 3–6.

11. **Овчинникова (Деева), Т.О.** О возможности применения ультрадисперсных материалов в качестве катализаторов при получении органического пленкообразующего вещества / Т.О. Овчинникова (Деева), В.С. Чашемов // Современная наука: теория и практика : сборник научных трудов 1 Международной научно-практической конференции. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2010. – С. 18–20.

12. **Овчинникова (Деева), Т.О.** Технология получения пленкообразующего вещества с использованием ультрадисперсных материалов / Т.О. Овчинникова (Деева), В.С. Чашемов // Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании 2010 : сборник научных трудов Международной научно-практической интернет-конференции. – Одесса: Черноморье, 2010. – С. 63–64.

13. **Овчинникова, Т.О.** Влияние гидродинамической обстановки и температуры на кинетику процессов переэтерификации и полиэтерификации при получении органического пленкообразующего вещества / Т.О. Овчинникова // Молодой ученый. – 2011. – Т. 1, № 10. – С. 57–60.

Подписано в печать 20.02.2012
Формат 60×84/16. 0,93 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 68

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14