

УДК 547 + 678

Рассоха М.А., Черкашина А.Н.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ОКТОАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"*

Соли жирных кислот металлов (кобальта (II), марганца (II), цинка, кальция, бария, циркония, меди (II), кадмия, магния, олова, лития) широко используются в различных отраслях промышленного производства в качестве лубрикантов, микроудобрений, элементов композиционных ПАВ, диспергаторов, антисептиков, ускорителей и катализаторов отверждения модифицированных олигоэфиров (алкидов), ненасыщенных полиэфирных, эпоксидных, уретановых олигомеров.

В качестве исходных компонентов для синтеза солей используются нефтяные, ненасыщенные жирные кислоты растительных масел, канифоль, жирные кислоты таллового масла, синтетические жирные кислоты. В настоящее время наиболее перспективным сырьем для синтеза является 2-этилгексановая кислота, т.к. содержание основного вещества в техническом продукте составляет не менее 99 %, а невысокая молекулярная масса (144 а.е.м.) позволяет получать соли (октоаты) с высоким содержанием металла.

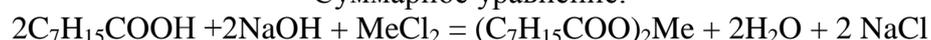
Анализ научно-технической литературы и патентной документации показал, что отсутствуют системные сведения об оптимальных параметрах технологического процесса синтеза октоатов двухвалентных металлов.

Представляло интерес исследовать влияние основных параметров технологического процесса (мольное соотношение исходных компонентов, температура и время синтеза, порядок смешения ингредиентов) на выход и качество целевого продукта, а также выполнить эксергетический анализ аппаратурно-технологической схемы с целью оптимизации процесса синтеза.

Синтез октоатов двухвалентных металлов - кобальта, марганца, кальция, бария, осуществляемому по двухстадийной технологии, описывается следующими уравнениями реакций:



Суммарное уравнение:



На первой стадии технологического процесса промежуточным продуктом является натриевое мыло 2-этилгексановой кислоты, которое на второй стадии, вступая в обменную реакцию с хлоридом соответствующего металла, образует целевой продукт – октоат металла. Синтез октоатов двухвалентных металлов проводится жидкофазным методом в среде уайт-спирита, растворяющим образующийся целевой продукт. Товарная форма жидкофазных октоатов металлов представляет собой прозрачную

жидкость с заданной концентрацией металла различного цвета (в зависимости от природы металла).

Оценка характеристик технологического процесса синтеза и основных физико-химических и эксплуатационных свойств товарного продукта осуществлялась с использованием стандартных методов расчета и анализа.

Экспериментальные исследования осуществлялись на лабораторной и опытно-промышленной установках.

В табл. 1 и 2 представлены основные параметры и характеристики химико-технологического процесса синтеза октоатов металлов.

Таблица 1 – Параметры технологического процесса получения октоатов металлов

Наименование параметра	Стадия 1	Стадия 2
1. Скорость нагрева реакционной массы, °С/мин	1,0	0,6
2. Температура процесса синтеза, °С	50 - 70	80 - 90
3. Время синтеза, ч	0,5	0,5
4. Время отстаивания, ч	-	0,5
5. Скорость охлаждения реакционной массы, °С/мин	-	0,25

Таблица 2 – Характеристики технологического процесса синтеза октоатов металлов

Наименование характеристики	Октоат			
	Со	Mn	Ca	Ba
1. Степень конверсии кислоты, мас. доли	0,952	0,926	0,811	0,905
2. Селективность по октоату металла, мас. доли	0,995	0,987	0,958	0,924
3. Выход октоата металла в расчете на превращенное сырье, мас. доли:				
- на 2-этилгексановую кислоту	1,141	1,096	0,907	1,335
- едкий натр	4,312	4,263	4,082	5,288
- хлорид металла	2,654	1,933	2,941	1,403
4. Суммарные потери, %	0,5	1,3	4,2	7,6
5. Стехиометрический расходный коэффициент, т/т:				
- 2-этилгексановой кислоты	0,877	0,912	1,103	0,749
- едкого натра	0,232	0,235	0,245	0,189
- хлорида металла	0,377	0,517	0,341	0,713
6. Расходный коэффициент с учетом потерь, т/т:				
- 2-этилгексановой кислоты	0,885	0,936	1,199	0,872
- едкого натра	0,234	0,241	0,267	0,220
- хлорида металла	0,381	0,531	0,370	0,830

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 1 и 2, свидетельствует о том, что выбранные параметры технологического процесса (на первой и второй стадиях) обеспечивают высокие уровни характеристик технологического процесса: степень конверсии 2-этилгексановой кислоты находится в пределах 0,811-0,952, а селективность по целевому продукту – 0,924-0,995. При этом суммарные потери октоат-

ной кислоты на всех стадиях процесса составляет 0,5-7,6 %. Приведенные параметры характеризуют достаточно высокий уровень осуществления технологического процесса синтеза .

Проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что на выход и качество жидкофазных октоатов двухвалентных металлов существенное влияние оказывают концентрации водных растворов неорганических солей, скорость их загрузки, а также температура и время реакции. Выходить за оптимальные параметры технологического процесса нецелесообразно, так как при этом значительно снижается выход целевого продукта и увеличивается продолжительность технологического цикла, обусловленная трудностями фазового разделения компонентов реакционной среды и целевого продукта - жидкофазного октоата двухвалентного металла.

В табл. 3 приведены некоторые технологические и эксплуатационные характеристики целевого продукта.

Таблица 3 – Основные характеристики готовой продукции

Наименование характеристики	Октоат			
	Со	Mn	Ca	Ba
1. Внешний вид	Прозрачная однородная жидкость			
2. Сухой остаток, %, не менее	50	35	30	30
3. Содержание металла, %, не менее	8	6	4	10
4. Механические примеси (при разбавлении уайт-спиритом в соотношении 1:10)	Отсутствуют			
5. Стабильность системы (при разбавлении уайт-спиритом в соотношении 1:1)	Без помутнения и образования осадков в течение 7 дней и температурах 20 °С и 50 °С			
6. Совместимость с алкидными олигомерами	Полная			

Как видно из табл. 3, физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства жидкофазных октоатов металлов, полученных по разработанной технологии, характеризуются высоким уровнем качества и стабильности свойств в процессе эксплуатации.

Проанализируем процесс получения октоатов с помощью эксергетического метода, с целью определения коэффициента использования эксергии и возможных путей оптимизации процесса.

Эксергетический баланс процесса получения октоатов металлов имеет вид:

$$-\sum_{i=1}^8 W_i = m_2 * \Delta G_1^0 + m_4 * \Delta G_2^0 + m_5 * \Delta G_3^0 - \alpha_1 * m_4 * \Delta G_4^0 - \alpha_2 * m_4 * \Delta G_5^0 - \beta * m_5 * \Delta G_6^0 - \sigma_e.$$

Из эксергетического баланса получаем выражения для коэффициента преобразования эксергии:

$$\eta_{e1} = -\frac{1}{\sum_{i=1}^8 W_i} * (m_2 * \Delta G_1^0 + m_4 * \Delta G_2^0 + m_5 * \Delta G_3^0 - \alpha_1 * m_4 * \Delta G_4^0 - \alpha_2 * m_4 * \Delta G_5^0 - \beta * m_5 * \Delta G_6^0).$$

Эксергетический коэффициент, характеризующий потерю тепла с охлаждающей водой, определяется по уравнению:

$$\eta_{e2} = -\frac{1}{\sum_{i=1}^8 W_i} * (m_1 + m_3 + \alpha_1 * m_4) * (t_2 - t_1).$$

Эксергетический коэффициент, показывающий количество эксергии, теряющей-ся при охлаждении реактора, рассчитывается по формуле:

$$\eta_{e3} = -\frac{1}{18000 * \sum_{i=1}^8 W_i} * m_r * c_r * (t_2 - t_1),$$

где m_1, m_2, m_3, m_4, m_5 – массовые расходы соответственно воды (растворение соли), соли, воды (растворение гидроксида натрия), гидроксида натрия, этилгексановой кислоты, кг/с; $\Delta G_1^0, \Delta G_2^0, \Delta G_3^0, \Delta G_4^0, \Delta G_5^0, \Delta G_6^0$ – изобарно-изотермический потенциал соли, гидроксида натрия, этилгексановой кислоты, воды, хлорида натрия, октоата металла соответственно, кДж/кг; α_1 – коэффициент, учитывающий количество воды, которое образуется из 1 кг гидроксида натрия; α_2 – коэффициент, связывающий массовые расходы хлорида натрия и гидроксида натрия; β – коэффициент, показывающий количество октоата металла образующегося из 1 кг соли данного металла; σ_e – диссипативное слагаемое, учитывающее рассеивание энергии во внешнюю среду; $W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_6, W_7, W_8$ – мощность, подведенная к системе в результате работы мешалки реактора, нагрева, перекачивания теплоносителя, нагрева солевого узла, работы мешалки солевого узла, перекачивания раствора соли, уайт-спирита, 2 – этилгексановой кислоты; η_{e1} – характеризует долю эксергии, преобразованную в химическую энергию в процессе реакции; η_{e2} – характеризует долю эксергии, теряемую в данном процессе, но пригодную к использованию, если горячую воду подать в теплообменник; c – теплоемкость воды, кДж/кг; t_1, t_2 – температура воды на выходе из реактора и окружающей среды соответственно, °C; η_{e3} – параметр, характеризующий долю эксергии, теряемой при остывании реактора и, следовательно, долю эксергии, которую можно эффективно использовать, выполнив загрузку ингредиентов смеси следующей партии в горячий реактор; m_r – масса реактора, кг; c_r – теплоемкость стали, кДж/кг.

Необходимые данные для расчета и результаты эксергетического анализа процесса синтеза октоатов двухвалентных металлов приведены в табл. 4.

Эксергетический анализ технологического процесса получения октоата кобальта не дает результатов, имеющих физический смысл, в рамках данного математического описания, вследствие экзотермического эффекта химической реакции.

Как видно из данных, представленных в табл. 4, доля эксергии, идущая на изменение внутренней энергии реагирующих веществ изменяется в пределах 0,06-0,12, Доля эксергии, которая может быть утилизирована при дальнейшем использовании горячей воды, образующейся в результате осуществления технологического процесса, со-

ставляет 0,1-0,12. Часть эксергии, рассеивающаяся в окружающую среду при охлаждении реактора составляет 0,08-0,09 от общего количества эксергии системы.

Таблица 4 – Параметры эксергетического анализа процесса получения октоатов металлов

Наименование параметра	Октоат			
	Co	Mn	Ca	Ba
1. ΔG^0_1 , кДж/кг	-2075	-4722	-6757	-3904
2. ΔG^0_2 , кДж/кг	-9507	-9507	-9507	-9507
3. ΔG^0_3 , кДж/кг	-2317	-2317	-2317	-2317
4. ΔG^0_4 , кДж/кг	-13167	-13167	-13167	-13167
5. ΔG^0_5 , кДж/кг	-6566	-6566	-6566	-6566
6. ΔG^0_6 , кДж/кг	-2707	-1449	-2430	-1850
7. α_1 , кг/кг	0.45	0.45	0.45	0.45
8. α_2 кг/кг	1.463	1.463	1.463	1.463
9. β , кг/кг	1.198	1.185	1.13	1.469
10. η_{e1}	-	0.115	0.063	0.07
11. η_{e2}	-	0.119	0.119	0.106
12. η_{e3}	-	0.086	0.086	0.086

На основании проведенного эксергетического анализа можно сделать вывод о целесообразности утилизации эксергии горячей воды, путем отвода ее для использования теплового потенциала, и эксергии разогретого реактора для загрузки исходных веществ в горячий реактор. В результате в 2-3 раза повышается коэффициент преобразования эксергии. На базе проведенных исследований осуществлена опытно-промышленная апробация – синтез октоатов кобальта, марганца, кальция, бария, показавшая правильность выполненных лабораторных исследований.

Таким образом, проведенный комплекс лабораторных и опытно-промышленных исследований процесса синтеза октоатов двухвалентных металлов жидкофазным методом позволил осуществить выбор оптимальных параметров технологического процесса, в результате которого получают товарные продукты высокого качества.

УДК 547 + 678

Рассоха М.О., Черкашина Г.М.

ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ОКТОАТІВ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

У роботі розглянуто деякі аспекти технологічного процесу синтезу октоатів дво-валентних металів (кобальту, марганцю, кальцію та барію). Визначені основні параметри (температура, час) та характеристики (ступінь конверсії, селективність, витратні коефіцієнти) хіміко-технологічного процесу отримання товарного продукту. Наведені деякі технологічні та експлуатаційні характеристики октоатів металів. З метою визначення ефективності процесу виконано термодинамічний аналіз (ексергетичним методом) апаратурно-технологічної схеми.