

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.421.4; 544.421.032.4

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЭТЕРИФИКАЦИИ ЛАКТАТА АММОНИЯ *n*-БУТИЛОВЫМ СПИРТОМ

© 2023 г. Академик РАН В. П. Мешалкин^{1,2}, М. Р. Козловский^{1,*}, Р. А. Козловский¹,
И. А. Козловский¹, Я. А. Ибатов¹, М. С. Воронов¹

Поступило 25.10.2022 г.

После доработки 26.02.2023 г.

Принято к публикации 28.02.2023 г.

Впервые исследована кинетика процесса получения бутиллактата при взаимодействии лактата аммония с *n*-бутанолом в присутствии воды в диапазоне температур 130–170°C в закрытой системе, как одной из стадий новой комплексной технологии получения молочной кислоты и полилактида. Впервые предложены схема протекания реакции и кинетическая модель процесса этерификации лактата аммония *n*-бутанолом, учитывающая побочное образование лактамида и кислотный катализ этерификации за счет молочной кислоты. Разработанная кинетическая модель может использоваться для математического моделирования реактора синтеза бутиллактата.

Ключевые слова: кинетика, бутиллактат, лактамид, лактат аммония, *n*-бутанол, молочная кислота, этерификация

DOI: 10.31857/S2686953522600714, **EDN:** GJULGU

ВВЕДЕНИЕ

Разработка способов переработки растительного сырья и биомассы в востребованные химические продукты уже довольно давно является актуальной задачей, которая прорабатывается в различных направлениях [1, 2].

Процесс этерификации лактата аммония *n*-бутиловым спиртом является основой новой отечественной технологии выделения молочной кислоты в виде бутиллактата из продуктов ферментации глюкозы без образования отходов гипса [3], что позволяет повысить энергоресурсоэффективность производства [4]. Актуальность исследования обусловлена тем, что молочная кислота — это сырье для производства биodeградируемых полимеров [5], в частности, самого крупнотоннажного биоразлагаемого полимера — полилактида [6–11], мировой рынок которого к 2026 г. превысит 2.6 млрд. долларов США [10].

Главным недостатком всех существующих технологий производства молочной кислоты и полилактида является использование способа выделения молочной кислоты из продуктов ферментации через кальциевую соль, что приводит к образованию отходов сульфата кальция в количестве примерно 1 т на 1 т молочной кислоты [12]. Получаемая ферментацией глюкозы в высокопроизводительном мембранном биореакторе молочная кислота находится в виде лактата аммония [13–16], и прямая его этерификация бутанолом позволяет исключить образование отходов сульфата кальция.

Для проектирования экологически безопасного энергоресурсоэффективного производства бутиллактата необходимо разработать математическую модель процесса химического синтеза [4], которая должна включать кинетическую модель процесса.

Цель данной работы — установить кинетические закономерности некаталитического синтеза бутиллактата взаимодействием лактата аммония и *n*-бутанола в присутствии воды, а также разработать кинетическую модель процесса, учитывающую побочные реакции, температурные зависимости констант скоростей и состав реакционной смеси в диапазоне температур 130–170°C, нижняя граница которого обеспечивает необходимую скорость протекания процесса, а верхняя граница позволяет избежать высокой доли побочных реакций.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева”, 125047 Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

*E-mail: zidane-5@mail.ru

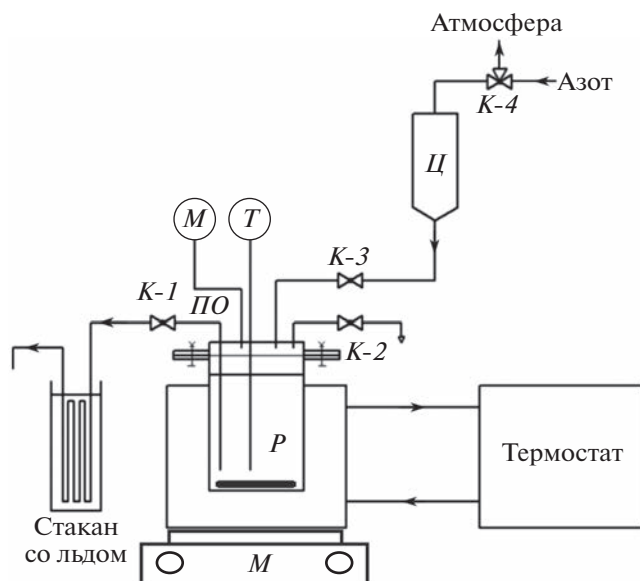


Рис. 1. Технологическая схема установки синтеза бутиллактата в закрытой системе: Ц – цилиндр для загрузки реакционной смеси, K-4 – кран линии азота для нагнетания давления, K-3 – кран для подачи реакционной массы в реактор, K-1 – кран для отбора пробы, K-2 – кран сброса давления газовой фазы, М – магнитная мешалка, Р – автоклав с рубашкой, Т – термометр, М – манометр, ПО – проботоотборная линия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экспериментального исследования. Исследование кинетики этерификации лактата аммония *n*-бутиловым спиртом проводилось в автоклаве из нержавеющей стали объемом 285 мл, оснащенном рубашкой и циркуляционным термостатом для поддержания изотермических условий. Технологическая схема установки изображена на рис. 1.

Этапы проведения эксперимента. Продувка установки азотом через краны K-4 и K-3 для создания инертной атмосферы. Загрузка в цилиндр (Ц) реакционной смеси – водный раствора лактата аммония, *n*-бутанола, молочной кислоты в заданных концентрациях. Нагрев автоклава до заданной температуры эксперимента. Ввод исходной смеси реагентов из цилиндра (Ц) через кран K-3 в реактор-автоклав (Р) методом перекачки азотом. Создание в реакторе требуемого давления. Старт кинетического эксперимента. Момент достижения требуемой температуры после ввода исходных реагентов в реактор Р принимают за начало кинетического эксперимента (нулевая точка). Проведение кинетического эксперимента

в изотермических условиях в течение заданного времени. В ходе эксперимента с заданной периодичностью отбираются пробы реакционной смеси через кран K-1. Анализ отобранных в ходе экспериментов проб на содержание лактата аммония и молочной кислоты, лактата аммония и аммиака проводят методом потенциометрического титрования с помощью автоматического титратора Metrohm 794 Basic Titrino. Концентрации бутиллактата и лактамида определяют методом газожидкостной хроматографии на приборе “Кристаллюкс 2000м”.

Этапы экспериментального и теоретического исследования

ЭТАП 1. Выполнены серии однофакторных кинетических экспериментов на установке синтеза бутиллактата (рис. 1). Эксперименты проведены при температуре 150°C с варьированием различных параметров: серия с варьированием начальной концентрации воды в диапазоне 0.3–5 мас. %, серия с варьированием начальной концентрации лактата аммония в диапазоне 0.464–1.584 моль кг⁻¹. На основании анализа мольных балансов предложена схема химических превращений.

ЭТАП 2. Разработана кинетическая модель процесса на основании предложенной схемы химических превращений.

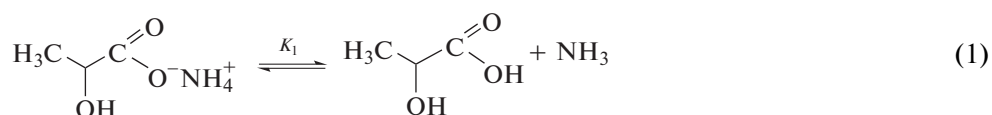
ЭТАП 3. Проведен подбор значений параметров кинетической модели методом наименьших квадратов (МНК). На основании полученных результатов уточнены схема химических превращений и кинетическая модель.

ЭТАП 4. Выполнены дополнительные эксперименты при температурах 130 и 170°C; с применением МНК рассчитаны температурные зависимости констант скоростей. Проведена оценка адекватности кинетической модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЭТАП 1. По экспериментальным данным 1-го этапа проведен расчет мольных балансов по компонентам. Во всех экспериментах наблюдалась линейная корреляция между накоплением в реакционной смеси бутиллактата (BL) и лактамида (LM) и расходами лактата аммония (AL) и молочной кислоты (LH) (рис. 2).

Полученная линейная корреляция (см. рис. 2) позволяет предложить следующую схему химических превращений, протекающих в исследуемом процессе:



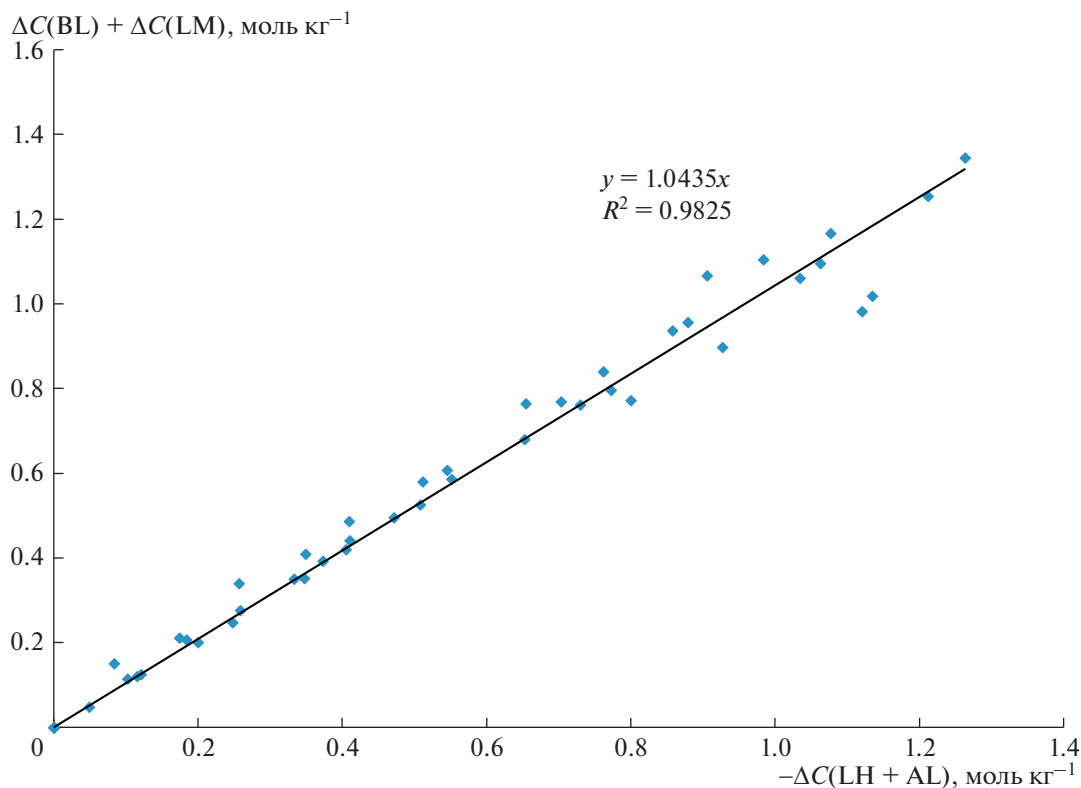
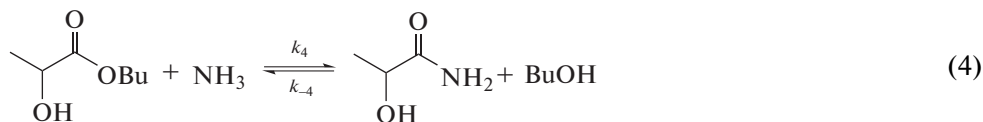
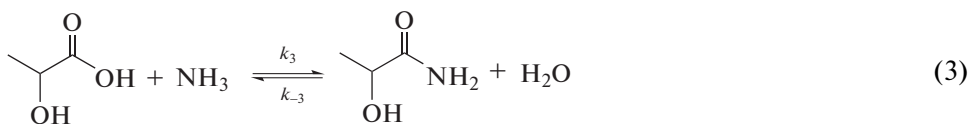
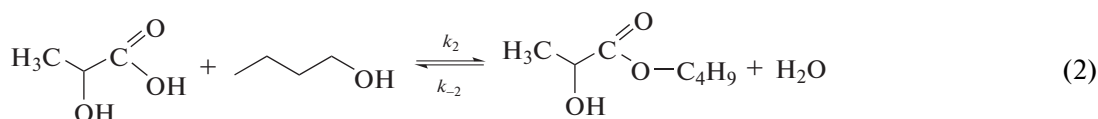


Рис. 2. Зависимость прироста концентраций BL и LM ($\Delta C(\text{BL}) + \Delta C(\text{LM})$) от убыли концентраций LH и AL ($\Delta C(\text{LH} + \text{AL})$) для экспериментов при 150°C. BL – бутиллактат, LM – лактамид, LH – молочная кислота, AL – лактат аммония.



где K_1 – константа равновесия реакции (1), k_i – константа скорости соответствующей прямой реакции, k_{-i} – константа скорости соответствующей обратной реакции.

ЭТАП 2. Базируясь на предложенной на этапе 1 схеме химических превращений (1)–(4), была разработана следующая кинетическая модель процесса:

$$K_1 = \frac{[\text{LH}] \times [\text{NH}_3]}{[\text{AL}]} \quad (5)$$

$$r_2 = \{k_2 \times C(\text{BuOH}) \times [\text{LH}]\} \times [\text{LH}]^\alpha \quad (6)$$

$$r_{-2} = \{k_{-2} \times C(\text{BL}) \times C(\text{H}_2\text{O})\} \times [\text{LH}]^\alpha \quad (7)$$

$$r_3 = k_3 \times [\text{LH}] \times [\text{NH}_3] \quad (8)$$

$$r_{-3} = k_{-3} \times C(\text{LM}) \times C(\text{H}_2\text{O}) \quad (9)$$

$$r_4 = k_4 \times C(\text{BL}) \times [\text{NH}_3] \quad (10)$$

$$r_{-4} = k_{-4} \times C(\text{LM}) \times C(\text{BuOH}), \quad (11)$$

Таблица 1. Значения параметров кинетической модели (5)–(11) и суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных значений скоростей при разных значениях α

Параметр	Значение α		
	0	0.5	1
K_1 , моль кг ⁻¹	0.0170	0.1888	0.2005
k_2 , кг ² моль ⁻² мин ⁻¹	0.00456	0.00309	0.00463
k_{-2} , кг ² моль ⁻² мин ⁻¹	0.00119	0.00721	0.00670
k_3 , кг моль ⁻¹ мин ⁻¹	0.3832	0.0464	0.0434
k_{-3} , кг моль ⁻¹ мин ⁻¹	0.000604	0.000220	0.000687
k_4 , кг моль ⁻¹ мин ⁻¹	0	0	0
k_{-4} , кг моль ⁻¹ мин ⁻¹	3.04×10^{-5}	9.05×10^{-5}	0
СКО ^a (BL)	2.25×10^{-5}	6.09×10^{-5}	3.34×10^{-6}
СКО ^a (LM)	1.49×10^{-5}	1.48×10^{-5}	1.35×10^{-5}
СКО ^a общая	3.75×10^{-5}	2.09×10^{-5}	1.69×10^{-5}

^a СКО – сумма квадратов отклонений расчетных и экспериментальных значений скоростей.

где r_i – скорость соответствующей прямой реакции, r_{-i} – скорость соответствующей обратной реакции.

При выводе кинетической модели (5)–(11) принималось, что равновесие разложения лактата аммония по реакции (1) устанавливается быстро и не лимитирует скорость остальных реакций, поэтому соотношение концентраций молочной кислоты, аммиака и лактата аммония определяется константой равновесия этой реакции K_1 .

Скорости реакций (2)–(4) описывают формальными кинетическими уравнениями в соответствии с законом действующих масс. При этом учитывают возможный каталитический эффект в реакции этерификации (2) за счет кислотности самой молочной кислоты. Поэтому в кинетических уравнениях прямой и обратной реакции этерификации (6) и (7) соответственно при концентрации молочной кислоты введена степень α , учитывающая этот каталитический эффект. Лактамид может образовываться по двум маршрутам, соответствующим реакциям амидирования молочной кислоты (3) и бутиллактата (4). Обе реакции обратимы, что в кинетической модели отражено скоростями прямых и обратных реакций – уравнения (8)–(11).

ЭТАП 3. Экспериментальные кинетические зависимости обработаны по предположенной на этапе 2 кинетической модели дифференциальным методом с подбором значений констант, входящих в модель, по критерию оптимизации – минимуму суммы квадратов отклонения (СКО) расчетных значений скоростей образования бутиллактата и лактамида от экспериментальных. Проверка адекватности по значениям СКО экс-

периментальных и рассчитанных по модели (5)–(11) значений скоростей проведена для трех фиксированных значений параметра α (степени каталитического влияния молочной кислоты), равным 0, 0.5, 1. Результаты представлены в табл. 1.

Полученные результаты (см. табл. 1) позволяют заключить, что наиболее адекватное описание экспериментальных данных реализуется при значении $\alpha = 1$, что соответствует механизму общего кислотного катализа в реакции (2).

Данные табл. 1 показывают, что при всех трех значениях α константы прямой (k_4) и обратной (k_{-4}) реакции амидирования бутиллактата (3) принимают незначимые значения, стремящиеся к нулю, из чего сделан вывод, что данная реакция в текущих условиях не протекает, а весь лактамид образуется только путем амидирования свободной молочной кислоты по реакции (4).

Для подтверждения этого вывода построены графики изменения концентрации бутиллактата (рис. 3, график 2) и лактамида (рис. 3, график 3) от изменения концентраций лактата аммония и молочной кислоты. Графики 2 и 3 в начале координат имеют практически одинаковые значения производных, что означает неравенство нулю селективности образования как бутиллактата, так и лактамида в начальной точке реакции, и подтверждает параллельность их образования по реакциям (2) и (3) из молочной кислоты. Кроме этого, по всей глубине реакции концентрация бутиллактата (линия 2) растет монотонно и не имеет максимума, что также является подтверждением того, что лактамид не образуется последовательно из бутиллактата по реакции (4).

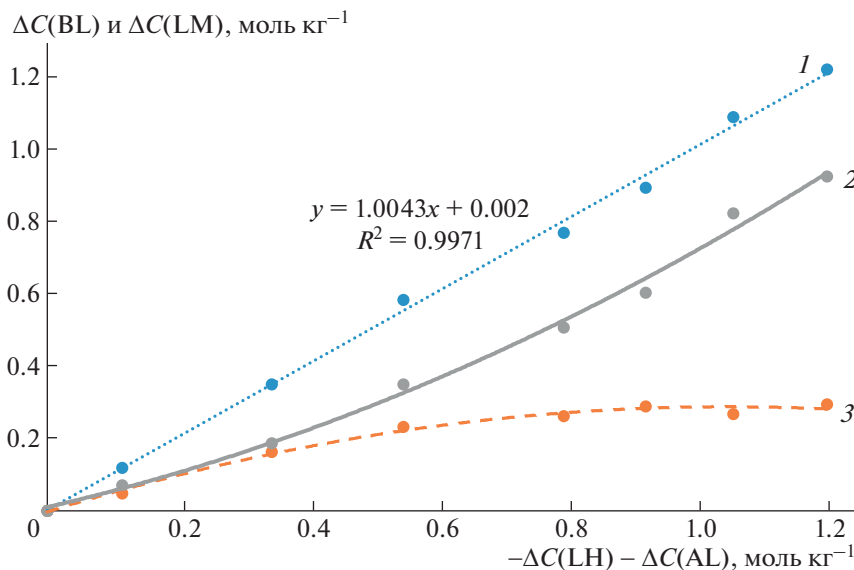


Рис. 3. Корреляция изменения текущих концентраций бутиллактата и лактамида, а также их суммы с суммой изменений текущих концентраций молочной кислоты и лактата аммония для эксперимента при 150°C (точки — экспериментальные значения, линии — линии аппроксимации). График 1 — суммарное изменение концентраций бутиллактата и лактамида в зависимости от суммарного изменения концентраций лактата аммония и молочной кислоты. График 2 — изменение концентрации бутиллактата в зависимости от суммарного изменения концентраций лактата аммония и молочной кислоты. График 3 — изменение концентрации лактамида в зависимости от суммарного изменения концентраций лактата аммония и молочной кислоты.

Выводы, сформулированные на этапе 3, позволяют исключить из схемы химических превращений реакцию (4), и, соответственно, из кинетической модели — уравнения (10) и (11). В уточненном виде кинетическая модель записывается следующей системой уравнений:

$$K_1 = \frac{[\text{LH}] \times [\text{NH}_3]}{[\text{AL}]} \quad (5)$$

$$r_2 = k_2 \times C(\text{BuOH}) \times [\text{LH}]^2 \quad (6)$$

$$r_{-2} = k_{-2} \times C(\text{BL}) \times C(\text{H}_2\text{O}) \times [\text{LH}] \quad (7)$$

$$r_3 = k_3 \times [\text{LH}] \times [\text{NH}_3] \quad (8)$$

$$r_{-3} = k_{-3} \times C(\text{LM}) \times C(\text{H}_2\text{O}) \quad (9)$$

$$\frac{dC(\text{BL})}{dt} = r_2 - r_{-2} \quad (12)$$

$$\frac{dC(\text{BuOH})}{dt} = -r_2 + r_{-2} \quad (13)$$

$$\frac{dC(\text{LM})}{dt} = r_3 - r_{-3} \quad (14)$$

$$\frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{dt} = r_2 - r_{-2} + r_3 - r_{-3} \quad (15)$$

$$\frac{dC(\text{МК}_\Sigma)}{dt} = -r_2 + r_{-2} - r_3 + r_{-3} \quad (16)$$

$$\frac{dC(\text{NH}_{3\Sigma})}{dt} = -r_3 + r_{-3} \quad (17)$$

ЭТАП 4. Интегральным методом по кинетической модели (уравнения (5)–(9), (12)–(17)) обработан весь массив экспериментальных данных, полученных на 1-м и 4-м этапах исследования, с применением МНК. Найденные значения констант скоростей и параметров уравнений Аррениуса представлены в табл. 2. Стоит отметить, что значение константы равновесия K_1 остается постоянным в исследованном интервале температур.

На рис. 4 сопоставлены рассчитанные по модели концентрации ключевых веществ с их экспериментальными значениями для всего массива проведенных экспериментов. Адекватность разработанной кинетической модели подтверждается линейной корреляцией с угловым коэффициентом, близким к 1, и достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.9956$.

Рисунок 4 отображает адекватность полученной кинетической модели. Это стандартный способ оценки адекватности модели, показывающий точность совпадения экспериментальных и расчетных данных. Преимущество этого способа в том, что он дает оценку по сумме R^2 для концентраций всех веществ и экспериментов.

Таблица 2. Значения констант и активационных параметров

Температура, °C	K_1 , моль кг ⁻¹	k_2 , кг ² моль ⁻² мин ⁻¹	k_{-2} , кг ² моль ⁻² мин ⁻¹	k_3 , кг моль ⁻¹ мин ⁻¹	k_{-3} , кг моль ⁻¹ мин ⁻¹
130	0.1323	0.00215	0.00460	0.0114	0.000397
150	0.1323	0.00589	0.00643	0.0520	0.000668
170	0.1323	0.0138	0.00798	0.245	0.00112
Предэкспоненци- альный множитель	—	1.92×10^6	2.12	6.29×10^{12}	38.3
Энергия активации, Дж моль ⁻¹	—	68973	20526	113847	38475
R^2 ^a	—	0.9995	0.9908	0.9989	0.9993

^a R^2 — коэффициент достоверности аппроксимации температурной зависимости констант в линейной форме уравнения Аррениуса.

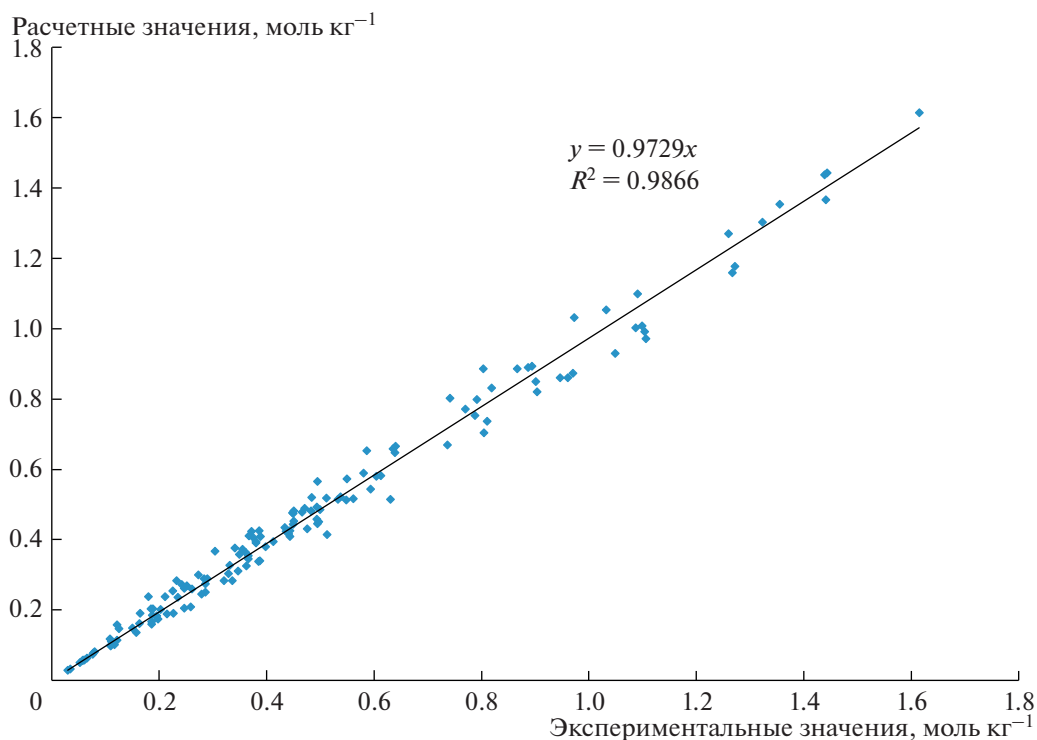


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных и расчетных (по кинетической модели) концентраций ключевых веществ (молочная кислота, лактат аммония, бутиллактат, лактамид).

ВЫВОДЫ

Исследованы кинетические закономерности процесса взаимодействия лактата аммония с бутанолом в присутствии воды.

Впервые предложена, теоретически и экспериментально обоснована схема химических превращений; установлено, что лактамид в этих условиях образуется по реакции амидирования молочной кислоты; реакция этерификации протекает под воздействием кислотного катализа са-

мой молочной кислотой. Это позволяет сформулировать вывод о том, что при исследовании и моделировании реакции некаталитической этерификации необходимо учитывать каталитическое действие свободной формы этерифицируемой кислоты.

Впервые разработана кинетическая модель процесса, учитывающая образование лактамида, определены константы равновесия и скоростей химических реакций и их температурные зависимости в диапазоне температур 130–170°C.

Полученная кинетическая модель адекватно описывает скорости всех реакций и состав реакционной смеси и может использоваться для математического моделирования реактора синтеза бутыллактата.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30029 “Разработка комплекса технологий переработки отходов 3–5 классов опасности с получением полезных продуктов”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сакович Г.В., Скиба Е.А., Будаева В.В., Гладышева Е.К., Алешина Л.А. // Докл. АН. 2017. Т. 477. № 1. С. 109–112.
<https://doi.org/10.1134/S1607672917060047>
2. Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Корчак В.Н., Цодиков М.В., Мусеев И.И. // Докл. АН. 2014. Т. 459. № 4. С. 437.
<https://doi.org/10.7868/S0869565214340131>
3. Shvets V., Kozlovskiy R., Kuznetsov A. // J. Clean. Prod. 2017. V. 155 P. 157–163.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.092>
4. Meshalkin V.P., Dovi' V.G., Bobkov V.I., Belyakov A.V., Butusov O.B., Garabadzhiu A.V., Burukhina T.F., Khodchenko S.M. // Mendelev Commun. 2021. V. 31. № 5. P. 593–604.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.003>
5. Kumar R., Mahajani S.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 21. P. 6873–6882.
<https://doi.org/10.1021/ie061274j>
6. Garlotta D. // J. Polym. Environ. 2001. 9. № 2. P. 63–84.
<https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
7. Vaidya A.N., Pandey R.A., Mudliar S., Suresh Kumar M., Chakrabarti T., Devotta S. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2005. V. 35. № 5. P. 429–467.
<https://doi.org/10.1080/10643380590966181>
8. Jamshidian M., Tehrani E.A., Imran M., Jacquot M., Desobry S. // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2010. V. 9. № 5. P. 552–571.
<https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>
9. Pang X., Zhuang X., Tang Z., Chen X. // Biotechnol. J. 2010. V. 5. № 11. P. 1125–1136.
<https://doi.org/10.1002/biot.201000135>
10. Кузнецов А.Е., Козловский Р.А., Белодед А.В., Козловский И.А., Козловский М.Р., Кучеренко В.В., Насилов И.Р. // Химическая промышленность сегодня. 2022. № 3. С. 2–13.
https://doi.org/10.53884/27132854_2022_3_2
11. Sin L.T., Rahmat A.R., Rahman W.A.W.A. Preface. In: Polylactic Acid. William Andrew Publishing, 2013. P. xi–xii.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4459-0.00013-5>
12. Wee Y.J., Kim J.N., Ryu H.W. // Food Technol. Biotechnol. 2006. V. 44. № 2. P. 163–172.
<https://hrcak.srce.hr/109834>
13. Reddy C.A., Henderson H.E., Erdman M.D. // Appl. Environ. Microbiol. 1976. V. 32. № 6. P. 769–776.
<https://doi.org/10.1128/aem.32.6.769-776.1976>
14. Bai D.M., Yan Zh.H., Wei Q., Zhao X.M., Li X.G., Xu Sh.M. // Biochem. Eng. J. 2004. V. 19. № 1. P. 47–51.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2003.10.002>
15. Venus J. // Biotechnol. J. 2006. V. 1. № 12. P. 1428–1432.
<https://doi.org/10.1002/biot.200600180>
16. Hetényi K., Németh Á., Sevello B. // Chem. Eng. Process. 2011. V. 50. № 3. P. 293–299.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.01.008>

THE KINETICS OF ESTERIFICATION OF AMMONIUM LACTATE WITH *n*-BUTANOL

Academician of the RAS V. P. Meshalkin^{a,b}, M. R. Kozlovskiy^{a,#},
R. A. Kozlovskiy^a, I. A. Kozlovskiy^a, Ya. A. Ibatov^a, and M. C. Voronov^a

^aMendelev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation

^bFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: zidane-5@mail.ru

For the first time, the kinetics of the process of butyl lactate production by the interaction of ammonium lactate with *n*-butanol in the presence of water in the temperature range of 130–170°C in a closed system was studied as one of the stages of a new complex technology for the production of lactic acid and polylactide. The flow diagram of the process has been established. For the first time, a kinetic model of ammonium lactate esterification with *n*-butanol was proposed, considering the side formation of lactamide and the catalysis of esterification due to the acidity of lactic acid. The developed kinetic model can be used for mathematical modeling of the butyl lactate synthesis reactor.

Keywords: kinetics, butyl lactate, lactamide, ammonium lactate, *n*-butanol, lactic acid, esterification