

Д. Г. Логинов, В. В. Никешин, А. В. Клинов

КИНЕТИКА РЕАКТОРА СИНТЕЗА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА*Ключевые слова: ионные жидкости, синтез, кинетические модели реакторов.**Построены кинетические модели реактора синтеза ионных жидкостей на основе имидазола для различных способов ввода компонентов. По полученным моделям реактора проведены исследования для определения времени синтеза в условиях хорошей конверсии компонентов.**Key words: ionic liquid, synthesis, reactor kinetic model.**Kinetic model of the synthesis reactor ionic liquids based on imidazole derivatives for different ways to enter the components. According to the obtained models of the reactor carried out to determine the time of synthesis in a good conversion components.*

С появлением нового класса растворителей и каталитических сред – ионных жидкостей (ИЖ) [1] можно говорить, что их использование поможет улучшить ряд технологических процессов [2-4] и создать новые процессы "зеленой" химии. Основным препятствием в применении ИЖ в большинстве химико-технологических процессов является их высокая стоимость. На рынке ИЖ на основе имидазола степень очистки 95% начинаются от 10 тыс.руб. за килограмм, с увеличением чистоты цена многократно возрастает (99% жидкости в цене приближаются к 500 тыс.руб. за килограмм). С учетом вышеизложенного, даже для лабораторных исследований, наличие собственного реактора синтеза ИЖ имеет экономическую целесообразность.

Синтез ИЖ представляет большую цепочку химических превращений, из которых многие имеют свои условия проведения. Использование одного универсального реактора в данном случае почти невозможно. В настоящей работе рассматривается этап синтеза ИЖ представленный реакцией синтеза рисунок 1.

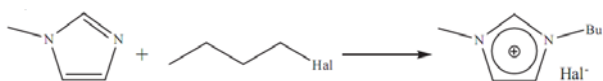


Рис. 1 – Реакция синтеза ионных жидкостей содержащих хлорид или бромид анион

Создание реактора синтеза предполагает процесс проектирования, в котором наиболее значимую роль играет моделирование процесса синтеза, так как именно оно позволяет определить и оценить большинство параметров процесса.

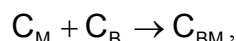
Модели ректора

Проектируемый реактор периодического действия предназначен для мелко-партийного выпуска ИЖ в основном для лабораторных целей, соответственно объем реактора ограничивается, что позволяет выбрать в качестве гидродинамической модели структуры потоков реактора модель идеального смешения. В условиях идеального смешения распределение концентраций компонентов внутри реактора однородно и функции концентраций зависят только от времени.

Ввод реагентов в реактор возможен двумя способами: одновременное смешение компонентов, постепенный ввод одного из компонентов.

1 способ – одновременная загрузка компонентов.

Согласно уравнению реакции рисунок 1, концентрационная зависимость исходных веществ и полученного продукта выглядит следующим образом:



где C_M – концентрация 1-метилимидазола; C_B – концентрация 1-бромбутана; C_{BM} – концентрация бромид 1-бутил-3-метилимидазолия.

С учетом скорости химической реакции – k [5] в условиях идеального перемешивания, кинетика изменения концентрации компонентов записывается с помощью дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_M}{d\tau} = -kC_MC_B, \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = -kC_BC_M. \quad (2)$$

Из равенства правых частей уравнений (1) и (2) следует равенство левых:

$$\frac{dC_M}{d\tau} = \frac{dC_B}{d\tau}. \quad (3)$$

Интегрируя выражение (3) с последующим определением констант интегрирования получим:

$$C_M(\tau) - C_M(0) = C_B(\tau) - C_B(0). \quad (4)$$

Выражая один из компонентов и подставляя в уравнение 1, имеем:

$$\frac{dC_M}{d\tau} = -kC_M(\tau)(C_M(\tau) - C_M(0) + C_B(0)). \quad (5)$$

Интегрируя (5) и определяя константу интегрирования, получим:

$$C_M(\tau) = \frac{C(0)}{\left(\frac{C(0)}{C_M(0)} + 1\right)e^{C(0)k\tau} - 1}, \quad (6)$$

где $C(0) = C_B(0) - C_M(0)$.

Материальный баланс реакции:

$$C_B(0) + C_M(0) = C_M(\tau) + C_B(\tau) + C_{BM}(\tau). \quad (7)$$

Алгоритм определения концентраций компонентов и ИЖ строится следующим образом:

- по уравнению (6) определяется концентрация $C_M(\tau)$
- из начального условия (4) $C_B(\tau)$
- по материальному балансу (7) определяется концентрация ИЖ $C_{BM}(\tau)$.

В условиях равенства начальных концентраций исходных компонентов, а согласно стереохимических коэффициентам реакции (рисунок 1) это наиболее вероятное соотношение, выражение (6) имеет неопределенность деления 0/0. Поэтому решение для этого следует рассматривать как частный случай, выражение (5) в данном случае будет иметь вид:

$$\frac{dC_M}{d\tau} = kC_M(\tau)^2,$$

решение в этом случае принимает вид:

$$C_M(\tau) = \frac{1}{k\tau + \frac{1}{C_M(0)}}.$$

2 способ – постепенный ввод одного из компонентов.

В этом случае в уравнение (1) добавляется множитель, учитывающий постепенный характер добавления 1-метилимидазола:

$$\frac{dC_M}{d\tau} = -kC_MC_B + \frac{G_M(\tau)}{V_{CM}}\tau, \quad (8)$$

где G_M – функция расхода 1-метилимидазола, V_{CM} – общий объем смеси.

Дифференциальное уравнение (2) для второго компонента реакции остаётся таким же. Балансовое соотношение компонентов:

$$C_M(\tau) - C_M(0) = C_B(\tau) - C_B(0) + \frac{G_M(\tau)}{V_{CM}}\tau.$$

Материальный баланс реакции:

$$C_{BM}(\tau) = C_M(0) - C_M(\tau) + C_B(0) - C_B(\tau) + \frac{G_M(\tau)}{V_{CM}}\tau.$$

Аналитическое решение системы (8), (2) достаточно затруднительно, поэтому решение определялось численно методом Рунге-Кутты.

Результаты и обсуждение

По полученным кинетическим моделям реактора синтеза ионных жидкостей, проведены исследования, некоторые результаты которых представлены на рисунках 2-4.

Согласно проведенным исследованиям минимальное время реакции синтеза бромид 1-бутил-3-метилимидазолия при конверсии реагентов более 90% в большинстве случаев составляет 48 часов (2-е суток).

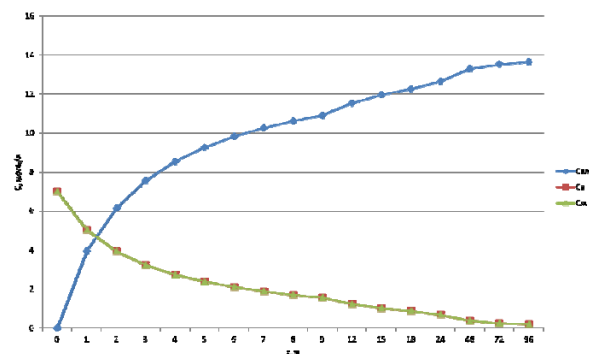


Рис. 2 – График зависимости концентраций исходных компонентов и получаемой ионной жидкости от времени при одновременном вводе компонентов, $C_M(0) = C_B(0) = 7$ л/моль

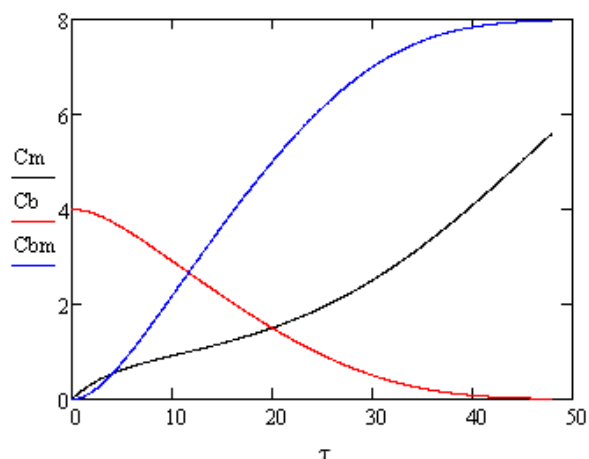


Рис. 3 – График зависимости концентраций исходных компонентов и получаемой ионной жидкости от времени при постепенном вводе 1-метилимидазола, $C_M(0) = 5$ л/моль, $C_B(0) = 4$ л/моль

Выбор способа загрузки компонентов на основе представленных моделей не представляется возможным, поскольку данные модели не учитывают тепловые эффекты реакции, для этого требуется дополнить модели тепловым балансом и учесть выделение тепла во время реакции синтеза. Одновременная загрузка предпочтительнее, с точки зрения аппаратного оформления, так как не потребует специальных дозаторов на ввод компонента реакции, однако, во многих литературных источниках [5, 6] указываются условия синтеза соответствующие капельному вводу одного из компонентов. Это может объясняться затруднительным теплосъемом в локальной области реакции, а также наличием тепловых потоков (создаваемых за счет ввода более охлажденного реагента) в месте ввода компонента. Для учета влияния соответствующих факторов необходимо проведения дополнительных теоретических и практических исследований.

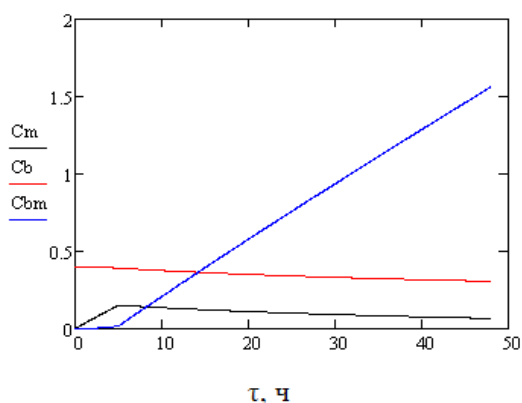


Рис. 4 – График зависимости концентраций исходных компонентов и получаемой ионной жидкости от времени при постепенном вводе 1-метилимидазола в течение первых пяти часов, $C_M(0) = 0,8$ л/моль, $C_B(0) = 0,4$ л/моль

Литература

1. Д.Г. Логинов, В.В. Никешин, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 22, 53-54 (2012)
2. А.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, И.Н. Мусин, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 13, 192-196 (2012)
3. А.Р. Габдрахманова, А.Ф. Ягфарова, Л.Р. Минибаева, А.В. Клинов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 13, 63-66 (2012)
4. А.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, А.В. Клинов, И.Н. Мусин, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **16**, 8, 282-284 (2013)
5. Д.С. Фираго, *Изд-во Минского ун-та*, 10-12 (2007)
6. Е.В. Павленко, А.Г. Кабо, *Термохим*, **474**, 25-31 (2008)

© Д. Г. Логинов – магистр каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, slevin1958@rambler.ru;
 В. В. Никешин – канд. техн. наук, вед. прог. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, vitaly@kstu.ru;
 А. В. Клинов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, alklin@kstu.ru.