

## АДАПТАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИДА, ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ МИКРОКАНАЛЬНОГО РЕАКТОРА, ДЛЯ ПРОТОЧНОГО ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА

А. С. Клименко, Д. В. Андреев, С. А. Приходько, А. Г. Грибовский,  
И. В. Тertiшников, Н. Ю. Адонин

*Работа посвящена актуальной проблеме, связанной с разработкой эффективных подходов к получению органических соединений в проточных условиях. Цель работы состояла в изучении возможности использования проточных микрореакторных устройств для получения кинетических параметров химических реакций, требующихся при разработке химических процессов, протекающих в проточных условиях. Используя кинетические параметры реакции N-алкилирования 1-метилимидазола, полученные нами ранее с помощью проточной микрореакторной установки, снабженной микроканальным реактором субмиллиметрового размера с производительностью до  $0,15 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$ , и заданные геометрические характеристики трубчатого реактора, была произведена теоретическая оценка необходимых линейной и объемной скоростей потока реагентов при получении ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида, являющейся исходным веществом для синтеза значительного числа других ионных жидкостей. Кроме того, была произведена оценка гидравлического сопротивления проточного трубчатого реактора, которое возникает при осуществлении процесса, и величины необходимой поверхности теплообмена. На основании полученных данных из стального капилляра диаметром 3 мм был изготовлен проточный трубчатый реактор с длиной нагреваемой части 2,4 м, снабженный дозирующим насосом на входе и регулятором давления с манометром на выходе, с помощью которого нами была продемонстрирована возможность использования основных технологических параметров, полученных с помощью проточной микрореакторной установки субмиллиметрового размера производительностью  $0,15 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$  для разработки непрерывного процесса, базирующего на применении трубчатого реактора миллиметрового размера производительностью до  $10 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$ .*

*Ключевые слова: проточный микроканальный реактор, проточный трубчатый реактор, технологические параметры процесса, кинетические параметры реакции, масштабирование химических процессов.*

### ВВЕДЕНИЕ

Химические продукты специального ассортимента и продукты тонких химических технологий относятся к продуктам наиболее глубокого передела исходного химического сырья, характеризующимся созданием наибольшей добавленной стоимости, и образуют самый крупный по суммарной стоимости сегмент рынка химической продукции, превышающий половину его общего объема [1-3]. Основу указанного сегмента химической продукции составляет широкая номенклатура химических соединений, годовые объемы производства которых не превышают 1000 тонн. Следствием этого является тот факт, что отсутствует возможность регулярной поддержки значительных объемов исследований и раз-

работок, а также крупных капитальных вложений в этой области. Поэтому химические продукты специального ассортимента и продукты тонких химических технологий, как правило, производятся на имеющихся заводах по периодическим технологиям в режимах, крайне схожих с режимами, реализуемыми в лабораторных экспериментах, связанных с созданием указанных технологий [4, 5].

Как правило, традиционные промышленные технологии получения сложных органических соединений включают большой набор технологических приемов, что, в свою очередь, требует определения широкого круга технологических параметров. Общими недостатками таких технологий являются многостадийность процессов, сложность технологических схем и высокая материалоемкость

оборудования [6, 7]. Достаточно трудными для разрешения остаются проблемы, обусловленные необходимостью осуществления отдельных стадий получения продуктов тонкого органического синтеза в условиях высоких температур и давлений и соблюдением жестких экологических требований к химическим производствам [8, 9].

Переход от периодических процессов к непрерывным позволяет нивелировать влияние перечисленных выше проблем на эффективность организации производства продуктов специального ассортимента и тонких химических технологий, однако такого рода переход требует проведения значительного объема научно-исследовательских работ.

В данной работе на примере получения ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида, являющейся исходным веществом для значительного числа других ионных жидкостей, продемонстрирована возможность использования основных технологических параметров, полученных с помощью проточной микрореакторной установки субмиллиметрового размера, для разработки непрерывного процесса, базирующего на применении трубчатого реактора миллиметрового размера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исходные реактивы и материалы

1-Метилимидазол (MIm) (Aldrich) и 1-хлорбутан (Aldrich) были использованы без дополнительной очистки.

### Экспериментальная установка

В работе использовали трубчатый реактор, изготовленный из стального капилляра длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм (рисунок 1). Нагреваемая часть реактора была сделана в виде спирали и помещена в баню со сплавом Вуда. Баня, снабженная внешней теплоизоляцией, нагревалась с помощью электронагревателя. Температура в бане поддерживалась автоматически 170±2 °С при помощи термодпары, погруженной в сплав Вуда, и электронного терморегулятора. Длина нагреваемой части трубчатого реактора составляла 2,4 м.

Эквимольная смесь 1-хлорбутана и 1-метилимидазола подавалась на вход реактора с помощью дозирующего насоса высокого давления. Выход реактора был снабжен манометром и ручным регулятором давления. В реакторе поддерживалось давление 20 атм. Объемная скорость подачи составляла 0,75, 1 и 2 мл/мин.

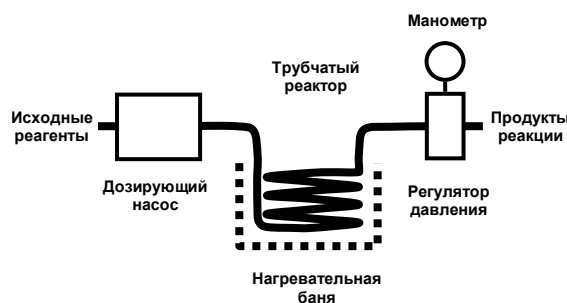


Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментальной установки.

Образцы реакционных смесей отбирались через заданное время и анализировались методами ВЭЖХ и ЯМР <sup>1</sup>H.

### Анализ реакционных смесей

Концентрацию 1-метилимидазола в смеси определяли методом абсолютной калибровки. Для этого готовили серию растворов с известным содержанием компонента, которые подвергали хроматографическому разделению. По результатам анализа определяли калибровочные коэффициенты для компонентов реакционных смесей, по которым рассчитывали абсолютные коэффициенты.

Полученные в результате экспериментов образцы реакционной смеси подвергались хроматографическому анализу, по результатам которого определяли калибровочные коэффициенты для компонентов реакционных смесей, и рассчитывали абсолютные коэффициенты по формуле  $C = v \cdot S$ , где  $C$  – концентрация 1-метилимидазола,  $v$  – калибровочный коэффициент, определённый в результате анализа серии растворов, содержащих заданные количества компонентов реакционной смеси,  $S$  – площадь под хроматографическим пиком 1-метилимидазола. Конверсию 1-метилимидазола  $X$  рассчитывали по формуле 1:

$$X = \frac{C_{MIm}^0 - C_{MIm}}{C_{MIm}^0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $C_{MIm}^0$  – начальная (расчётная) концентрация 1-метилимидазола,  $C_{MIm}$  – концентрация 1-метилимидазола на выходе из МК реактора.

Дополнительно состав реакционных смесей, а также строение продукта реакции подтверждали методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H. Спектры записывали в среде CDCl<sub>3</sub> на спектрометре BRUKER AVANCE 300 при 23 °С на частоте 300.13 МГц. Химические

## АДАПТАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИДА, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ МИКРОКАНАЛЬНОГО РЕАКТОРА, ДЛЯ ПРОТОЧНОГО ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА

сдвиги измерены в м.д. и отнесены к сигналам тетраметилсилана. На спектрах ЯМР хорошо разделены сигналы исходных компонентов и образующейся ионной жидкости, BMImCl. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов позволило определить мольное соотношение компонентов в смеси, что было использовано в качестве альтернативного способа расчёта конверсии 1-метилимидазола. Химические сдвиги сигналов соответствуют таковым для спектров соединений, описанных в литературе. Расхождения с данными о конверсии, полученными методом ВЭЖХ, не превышали 5 %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки возможности осуществления процесса получения 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида в проточном трубчатом реакторе заданного диаметра и производительности требовалось определить гидравлическое сопротивление реакционной смеси в условиях синтеза, рассчитать тепловой баланс процесса и на основе полученных ранее кинетических данных оценить длину нагреваемой части реактора и время контакта реакционной смеси.

#### Теоретическая оценка времени контакта и производительности проточного реактора

Основным параметром процесса получения 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида в проточном реакторе является время контакта  $\tau$ . Зная геометрические параметры трубчатого реактора, можно рассчитать необходимый объемный поток  $Y$ , задаваемый с помощью дозирующего насоса.

Точное определение изменения объема смеси, состоящей из 1-метилимидазола, 1-хлорбутана и 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида, по мере прохождения по трубке при высоких температурах и давлениях довольно затруднительно. Пренебрегая влиянием давления, на входе в реактор плотность жидких 1-метилимидазола, 1-хлорбутана при 20 °С составляет 1.03 и 0.886 г/мл [10] соответственно, а 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида на выходе из реактора при 170 °С 0,999 г/мл [11]. При таких давлениях перехода в газовую фазу не происходит, и для дальнейших расчетов примем объем реакционной смеси постоянным.

Ранее мы показали, что время контакта  $\tau$ , определенное с помощью проточного микроканального реактора, описывается уравнением скорости реакции в интегральной форме (2), и определили эффективную константу

скорости реакции N-алкилирования 1-метилимидазола при 170 °С, она составила 0,344 моль<sup>0.148</sup>·с<sup>-1</sup>·л<sup>-0.148</sup> [12].

$$\tau = \left( \frac{1}{(1-x)^{0.148}} - 1 \right) \frac{6.757}{C_0^{0.148} \cdot k_{170^\circ C}} \quad (2)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация 1-метилимидазола,  $x$  – степень конверсии 1-метилимидазола,  $k_{170^\circ C}$  – константа скорости.

Зная время контакта  $\tau$  и длину нагреваемой части  $l$  реактора можно рассчитать линейную скорость потока  $u$  (3), из которой с помощью уравнения 4 рассчитывается объемная скорость потока  $Y$ , задаваемая с помощью дозирующего насоса.

$$u = \frac{l}{\tau} \quad (3)$$

$$Y = \frac{\pi d^2}{4} \cdot u \quad (4)$$

Расчетная объемная скорость потока на входе трубки заданной длины и диаметра составила  $Y = 0,75$  мл/мин, а время контакта  $\tau = 23$  мин. Теоретическая производительность реактора принимает значение  $G = 4,1$  ммоль/мин.

#### Оценка гидравлического сопротивления

Определение гидравлического сопротивления необходимо для выбора мощности и типа насоса. Поскольку режим течения ламинарный, то искомое значение было найдено из формулы Пуазейля для несжимаемой жидкости (5).

$$\Delta p = \frac{128 \cdot \mu \cdot l}{\pi d^4} Y, \quad (5)$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость,  $l$  – длина реактора,  $d$  – диаметр реактора,  $Y$  – объемный поток.

Надежные данные о величинах вязкости при 170 °С и 20 атм в литературе отсутствуют. На основании данных работы [13], для грубой оценки гидравлического сопротивления примем заведомо большую величину динамической вязкости ИЖ, равной 30 мПа·с, соответствующей температуре 120 °С. Подставляя численные значения соответствующих величин в (5) было рассчитано значение величины изменения давления, равное 464 Па.

Таким образом, с учетом того, что рабочее давление процесса составляет 20 атм [12], представленные расчеты показывают, что при переходе от проточного микрока-

нального реактора к трубчатому реактору гидравлическое сопротивление не должно оказывать заметного влияния на протекание процесса.

#### Расчет процесса теплопередачи

Величина теплоты  $Q_r$ , выделяемой в ходе процесса, была найдена как произведение значений изменения мольной энтальпии реакции кватернизации при 170 °С (-79,97 кДж/моль) [12] и заданной производительности реактора (6).

$$Q_r = -\Delta H_{r,443}^0 \cdot G. \quad (6)$$

Выделяемая теплота при производительности 4,1 ммоль/мин составила 328 Дж/мин. Учитывая длину  $l$  и диаметр  $d$  реактора, поверхность теплообмена  $F$  всего реактора была рассчитана с помощью уравнения 7 и составила  $23,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ .

$$F = \pi \cdot d \cdot l \quad (7)$$

Принимая во внимание факт отсутствия надежных данных по вязкости и теплоемкости участников реакции при высоких давлениях и температуре, при оценке коэффициента теплопередачи  $K$  мы обратили внимание, что даже при средней разности температур между реакционной средой и теплоносителем  $\Delta t = 5$  градусов, необходимый коэффициент теплопередачи, рассчитываемый с помощью уравнения 8, не превышает  $47 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ .

$$K = \frac{Q_r}{\Delta t \cdot F} \quad (8)$$

Такое малое значение коэффициента теплопередачи достигается даже в случае теплопереноса через стенку между органическими растворителями при свободном движении жидкостей. Из этого можно предположить, что величины поверхности теплообмена в трубчатом реакторе будет достаточно для поддержания оптимальных температур по всей длине реактора, при этом температура теплоносителя может отличаться на 2-3 градуса от заданной температуры реакционной смеси.

#### Экспериментальная проверка расчетов

Определив объемную скорость подачи, соответствующей заданной производительности, и удостоверившись в отсутствии проблем с гидравлическим сопротивлением и теплообменом, была проведена серия экспериментов, в которых варьировалась объемная скорость подачи реагентов в трубчатый реактор, и тем самым менялось время контакта  $\tau$ . В таблице 1 представлены полученные результаты.

124

Таблица 1 – Параметры процесса получения 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида в проточном трубчатом реакторе при температуре 170 °С и давлении 20 атм

Y, мл·мин <sup>-1</sup>	u, м·мин <sup>-1</sup>	$\tau$ , мин	Степень конверсии X	
			расч.	эксп.
0,75	0,1	24	100	100
1	0,133	18	95	100
2	0,266	9	84	90,4

Из представленных в таблице 1 данных видно, что рассчитанные степени конверсии 1-метилимидазола хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в представленной работе экспериментально показано, что полученная нами ранее с помощью проточного микроканального реактора кинетическая модель реакции получения 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида позволяет с хорошей точностью определять параметры процессов при переходе от микроканального реактора к проточному трубчатому реактору. В свою очередь, это является дополнительным доказательством возможности использования проточных микрореакторных устройств для получения кинетических параметров химических реакций, требующихся при разработке проточных технологических процессов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710082-8).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 2017 Elements of the Business of Chemistry [Текст] // American Chemical Consil. – Washington. – 2017. – 108 p.
2. Specialty chemicals market to reach \$1.79 trillion by 2025 // Focus on Catalysts. – 2017. – Vol. 2017. – No. 8. – P. 3.
3. Eisberg, N. Speciality chemicals // Chem. Ind. – 2014. – Vol. 78. – No. 12. – P. 42-44.
4. Warawdekar M.G. Challenges in Scale-Up of Specialty Chemicals—A Development Chemist's Perspective [Текст] // Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals / S. Joshi, V Ranade. // – Amsterdam. – I; Elsevier., 2016, P. 721-736.
5. Perry's Chemical Engineers' Handbook [Текст] / D.W. Green, R.H. Perry. – 8<sup>th</sup> edition. – USA: McGraw-Hill, 2008. – P. 2640.
6. Keil, F.J. Process intensification // Rev. Chem. Eng. – 2018. – Vol. 34. – No. 2. – P. 135-200.
7. Bieringer S. Future Production Concepts in

**АДАПТАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИДА,  
ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ МИКРОКАНАЛЬНАЛЬНОГО РЕАКТОРА,  
ДЛЯ ПРОТОЧНОГО ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА**

the Chemical Industry: Modular - Small-Scale - Continuous [Текст] / Т. Bieringer, S. Buchholz, N. Kockmann, // *Chem. Eng. Technol.* – 2013. – Vol 36. – No. 6. – P. 900-910.

8. Appel J. Comprehensive Analysis Competence and Innovative Approaches for Sustainable Chemical Production [Текст] / J Appel [et al] // *Chimia.* – 2016. – Vol. 70. – No. 9. – P. 621-627.

9. Wesche, M. Ecological Assessment of Production Processes in Multi-Purpose Plants / M. Wesche [et al] // *Chem. Ing. Tech.* – 2015. – Vol. 87. – No. 3. – P. 203-215.

10. Lange's handbook of chemistry [Текст] / N.A. Lange. – 15<sup>th</sup> edition. – NY. McGraw-Hill. 1999. – 3564 p.

11. Machida, H. Measurement and Correlation of High Pressure Densities of Ionic Liquids, 1-Ethyl-3-methylimidazolium I-Lactate ([emim][Lactate]), 2-Hydroxyethyl-trimethylammonium I-Lactate ((C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N][Lactate]), and 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride ([bmim][Cl]) [Текст] / H. Machida [et al] // *Journal of Chemical & Engineering Data.* – 2011. – Vol. 56. – No. 4. – P. 923-928.

12. Klimenko, A.S. Microchannel reactors as tools for obtaining technological parameters of chemical processes and preparing chemicals [Текст] / A.S. Klimenko, Andreev D.V., S.A. Prikhod'ko A.G. Gribovskii L.L. Makarshin I.V. Tertishnikov, N.Y Adonin. // *Chemical Engineering Science.* – 2018. – отправлено в печать.

13. Fendt S. Viscosities of Acetate or Chloride-Based Ionic Liquids and Some of Their Mixtures with Water or Other Common Solvents [Текст] / S. Fendt [et al] // *Journal of Chemical & Engineering Data.* – 2011. – Vol. 56. – No. 1. – P. 31-34.

**Клименко Антон Сергеевич**, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), [klimenko@catalysis.ru](mailto:klimenko@catalysis.ru)

**Андреев Дмитрий Валерьевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), [andreev@catalysis.ru](mailto:andreev@catalysis.ru).

**Приходько Сергей Александрович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), [spri@catalysis.ru](mailto:spri@catalysis.ru).

**Грибовский Александр Георгиевич**, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), [gribovsk@catalysis.ru](mailto:gribovsk@catalysis.ru).

**Тертишников Игорь Викторович**, кандидат технических наук, директор Волгоградского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), [tertishnikov@catalysis.ru](mailto:tertishnikov@catalysis.ru).

**Адонин Николай Юрьевич**, доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), [adonin@catalysis.ru](mailto:adonin@catalysis.ru).