

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.77.03:544.032:544.034.54:544.773.3:66.963

ВОЗМОЖНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА ДИФФУЗИОННЫХ
РЕЖИМОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2019 г. А. А. Берлин^{1*}, К. Ю. Прочухан², Д. Ю. Прочухан², Ю. А. Прочухан²

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

*E-mail: berlin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 13.06.2018;

после доработки 13.06.2018;

принята в печать 20.06.2018

Принято считать, что при организации промышленных процессов следует стремиться к проведению химических реакций в кинетическом режиме. Приведены примеры, когда диффузионный режим с точки зрения улучшения качества продукта и технологических параметров процесса выгоднее. При полимеризации формальдегида диффузионный режим позволяет повысить молекулярную массу продукта. При серноокислотном алкилировании изобутана бутиленами в диффузионном режиме повышается выход продукта, октановое число и уменьшается расход катализатора.

Ключевые слова: химическая технология, макрокинетика, химическая кинетика, диффузия, кинетический режим, диффузионный режим, полимеризация, алкилирование.

DOI: 10.1134/S0207401X19040034

Рассмотрим процесс полимеризации газообразного формальдегида в открытой системе [1–3]. Газообразный формальдегид подается в реактор с раствором катализатора, растворяется и полимеризуется в растворе (рис. 1). В зависимости от условий (скорость подачи, скорость растворения, концентрация катализатора и пр.) возможны различные режимы химического процесса. Предельными режимами являются кинетический, когда скорость лимитируется скоростью самой химической реакции полимеризации, или диффузионный, когда процесс лимитируется скоростью подвода мономера, т.е. либо подачей мономера в реактор, либо скоростью его растворения в жидкой фазе. Заметим, что критическим, т.е. определяющим качество полимера, в данном случае является его молекулярный вес. В свою очередь, молекулярный вес определяется реакцией передачи цепи на примеси воды и метанола в формальдегиде. Поэтому необходимой и важной стадией производства полиформальдегида является его очистка от примесей. Рассмотрим два предельных случая.

1. Кинетический режим. В этом случае концентраций формальдегида, $[\Phi]_{\text{ж}}$, и примеси, $[\text{Пр}]_{\text{ж}}$, равны их растворимости в растворителе, а средняя степень полимеризации (и молекулярный вес, соответственно) равна отношению скоростей роста и передачи цепи:

$$DP = \frac{k_p [\Phi]_{\text{ж}} [A^*]}{k_{\text{п}} [\text{Пр}]_{\text{ж}} [A^*]} = \frac{k_p K_{\Phi} [\Phi]_{\text{г}} [A^*]}{k_{\text{п}} K_{\text{Пр}} [\text{Пр}]_{\text{г}} [A^*]},$$

где $[A^*]$ – концентрация активных центров, k_p и $k_{\text{п}}$ – константы скорости роста и передачи цепи, K_{Φ} и $K_{\text{Пр}}$ – константы растворимости формальдегида и примеси, $[\Phi]_{\text{г}}$ и $[\text{Пр}]_{\text{г}}$ – концентрации формальдегида и примеси в газовой фазе.

2. Диффузионный режим, когда в реакцию полностью вступают поступающие в раствор из газовой фазы формальдегид и примесь. Тогда



Рис. 1. Схема лабораторной установки по полимеризации формальдегида.

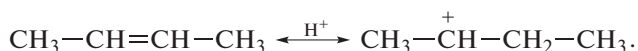
$DP = \beta_{\Phi} [\Phi]_r / \beta_{\Pi p} [\Pi p]_r$. Отношения $K_{\Phi} / K_{\Pi p}$ и $\beta_{\Phi} / \beta_{\Pi p}$ не существенно отличаются от единицы, в то время как отношение $k_p / k_n \ll 1$ для катионной полимеризации формальдегида. Именно поэтому его молекулярный вес выше при проведении реакции в диффузионном режиме.

Еще один интересный и неожиданный результат – молекулярный вес полимера возрастает при увеличении концентрации катализатора, поскольку при этом происходит переход от кинетического к диффузионному режиму. Количественным критерием перехода служит следующее соотношение: при $[A^*] \ll \frac{\beta_{\Phi} S}{k_p V K_{\Phi}}$ ($[A^*] \ll \frac{\beta_{\Pi p} S}{k_p V K_{\Pi p}}$) имеет место кинетический режим, а при $([A^*] \gg \frac{\beta_{\Phi} S}{k_p V K_{\Phi}})$ ($[A^*] \gg \frac{\beta_{\Pi p} S}{k_p V K_{\Pi p}}$) – диффузионный. Здесь V – объем жидкости в реакторе, а S – площадь поверхности, через которую идет растворение газов. Предполагается, что концентрации реагентов в жидкости постоянны по объему,

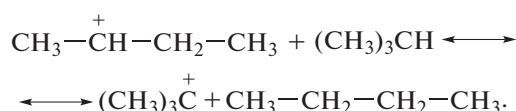
т.е. жидкость перемешивается достаточно эффективно.

И в случае промышленного крупнотоннажного производства – при получении высокооктанового бензина, сернокислотном алкилировании изобутилена бутиленами диффузионный режим оказывается полезным [4, 5]. Схема реакции представлена ниже.

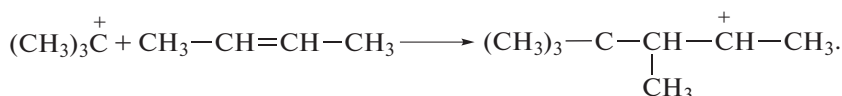
Общепринято, что каталитическое алкилирование изоалканов идет через промежуточное образование ионов карбония:



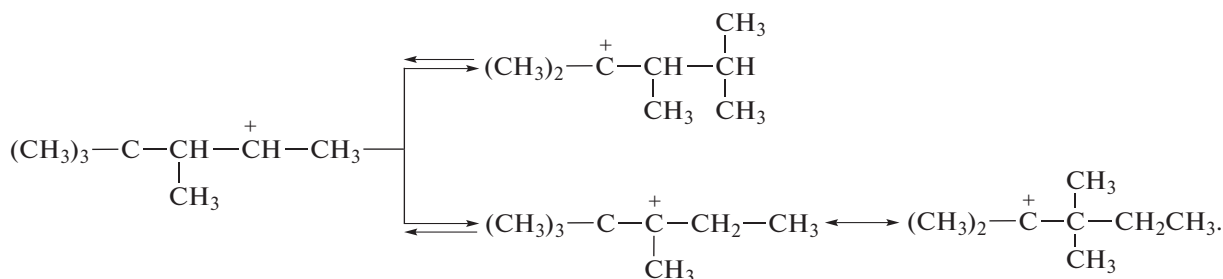
Вторичный ион карбония менее устойчив, чем третичный, вследствие чего происходит быстрый обмен гидрид-ионом с изопарафином:



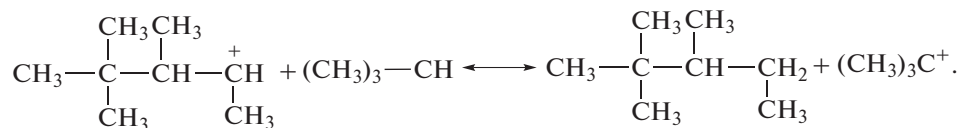
Образующийся третичный карбоний-катион реагирует с исходным олефином:



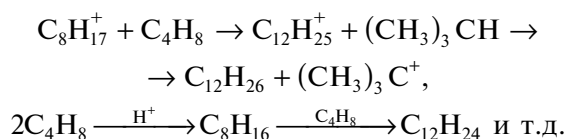
Получившийся ион карбония склонен к внутримолекулярным перегруппировкам, сопровождающимся миграцией водорода и метильных групп:



Ионы карбония взаимодействуют с изобутаном, в результате чего получаются C_8H_{18} и третичный бутил-катион:



Таким образом, получаются изомерные углеводороды C_8H_{18} , представляющие собой основной и наиболее ценный продукт. Кроме того, идут побочные реакции:



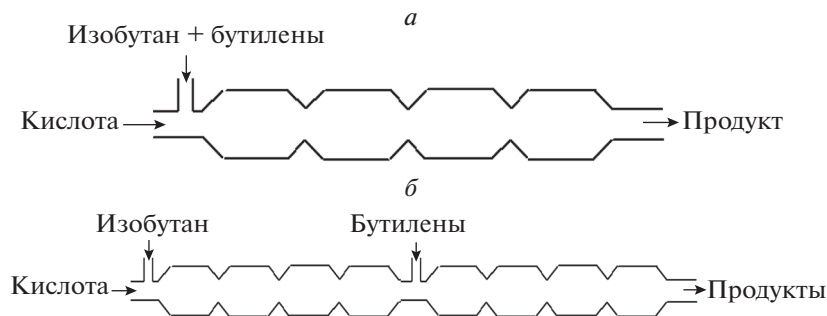


Рис. 2. Два способа подачи реагентов при сернокислотном алкилировании: *а* – одностадийный, *б* – двухстадийный.

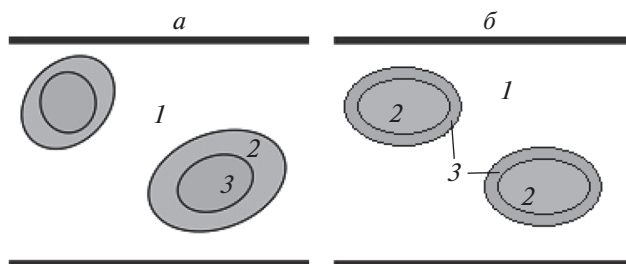


Рис. 3. Схематическое изображение капель эмульсии: 1 – бутилены, 2 – изобутан, 3 – кислота.

В результате побочных реакций получают ненасыщенные полимеры, ухудшающие качество алкилата и ведущие к повышенному расходу катализатора [6–8].

Применение избытка изоалканов подавляет все побочные реакции, положительно влияет на выход и качество алкилата, повышает его октановое число, снижает расход катализатора и себестоимость продукта. Оказалось, однако, что если подавать сначала серную кислоту с изобутаном, создавая эмульсию, в которой кислота диспергирована в изобутане либо изобутан в кислоте, а только потом – бутилены, как это показано на рис. 2б, то существенно уменьшается количество побочных продуктов, уменьшается расход кислоты (меньше получается кислого гудрона) и улучшается качество продукта (значительно повышается октановое число продукта). В чем же тут дело? После смешения серной кислоты с изобутаном получается либо эмульсия кислота–изобутан (рис. 3а), либо эмульсия изобутан–кислота (рис. 3б). Эта эмульсия попадает в среду бутиленов и они начинают растворяться в изобутане и/или в кислоте. Диффузия в первом случае идет с поверхности мицеллы, и концентрация бутиленов у поверхности кислоты мала. Тогда реакция идет в избытке изобутана, что и требуется для получения качественного продукта (алкилата) и снижения расхода кислоты (уменьшения количества кислого гудрона). При таких условиях нет потребности создавать большой переизбыток изобутана. Необ-

ходимым критерием осуществления такой картины процесса, т.е. низкой концентрации бутиленов в зоне химической реакции, является сравнительно медленная диффузия бутиленов в изобутане по сравнению со скоростью самой реакции алкилирования:

$$\frac{\delta^2}{D} \ll \frac{1}{k[\text{C}_4\text{H}_{10}]},$$

где δ^2/D – характерное время диффузии, δ – толщина пленки изобутана, D – коэффициент диффузии бутилена в изобутане, $1/k[\text{C}_4\text{H}_{10}]$ – время химической реакции, k – эффективная константа скорости бимолекулярного процесса превращения бутилена на границе фаз кислота–изобутан. Таким образом, переход в диффузионную область позволяет обеспечить в области химической реакции (вблизи поверхности серной кислоты) большой избыток изобутана, хотя в среднем (по всему объему) это может быть и не так.

Итак, на примерах полимеризации формальдегида и сернокислотного алкилирования показано, какие преимущества может дать переход от кинетического режима проведения химического процесса к диффузионному.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 0082-2014-0009 (№ АААА-А17-117040610309-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян Н.С., Вольфсон С.А. Химия и технология полиформальдегида. М.: Химия, 1968.
2. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.
3. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
4. Прочухан К.Ю., Исламов Э.Р., Нефедова И.В. и др. // Химия и технол. топлив и масел. 1999. № 2. С. 16.
5. Islamov E.R., Prochukhan K.Y., Nefedova I.V. et al. // Chem. and Technol. Fuels and Oils. 1999. V. 35. № 4. P. 195.
6. Исламов Э.Р., Прочухан К.Ю., Нефедова И.В. и др. // Вестн. Баш. ун-та. 1998. № 3. С. 35.
7. Исламов Э.Р., Прочухан К.Ю., Нефедова И.В. и др. // Там же. 1999. № 3. С. 40.
8. Прочухан К.Ю., Берлин Ал.Ал., Прочухан Ю.А. // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 4. С. 19.