

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЛКЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

А.С. Клименко^{1,2}, Д.В. Андреев¹, С.А. Приходько¹, И.В. Тertiшников², Н.Ю. Адонин¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Волгоградский филиал

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания эффективной технологии получения алкилароматических соединений, исключая дополнительные стадии очистки конечного продукта. Целью работы является исследование процесса алкилирования на примере взаимодействия бензола с октен-1 в присутствии кислотного катализатора на основе ионной жидкости и хлористого алюминия, а также определение необходимых критериев для реализации этого процесса в опытно-промышленном масштабе. Использование в качестве катализатора алкилирования смеси соли диалкилимидазолия и безводного хлористого алюминия позволяет подавить побочные процессы смолообразования на стадии активации хлористого алюминия, что упрощает процесс очистки конечного продукта. Проведен кинетический анализ и найдены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя исследуемой реакции. Показано влияние массопереноса исходных веществ к поверхности капли катализатора и определены условия, при которых это влияние нивелируется. Кроме того, с помощью эмпирических зависимостей подобрано стандартное оборудование и рассчитана скорость вращения перемешивающего устройства, которые необходимы для достижения требуемого гидродинамического режима в реакционной среде. Проведенные расчеты дали близкие результаты к таковым, полученным экспериментальным путем на прототипе аппарата объемом 0,5 литра с шестилопастным перемешивающим устройством и рассекателем.

Ключевые слова: алкилирование, ароматические соединения, ионные жидкости, кислота Льюиса, хлористый алюминий, кислотный катализ, масштабирование.

ВВЕДЕНИЕ

Алкилирование ароматических соединений – известный способ получения широкого круга ценных продуктов органического синтеза, таких как смазочные материалы, технические масла, а также сырье для ПАВ. В качестве катализаторов алкилирования аренов алкенами используют кислоты Льюиса, так, например, в промышленности широко используется безводный хлористый алюминий [1].

Одним из главных недостатков использования известных катализаторов является осмоление их поверхности, что приводит к дезактивации катализатора и нежелательному попаданию смол в конечный продукт. Это также влечет за собой необходимость утилизации значительных количеств катализатора.

Развитие современной химической промышленности в сторону создания более рентабельных и экологических производств стимулирует поиск новых эффективных катализаторов алкилирования. Использование смесей диалкилимидазолиевых ионных жидкостей с кислотами Льюиса (рис. 1) в качестве жидких гетерогенных катализаторов алкилирования позволяет подавить процессы осмоления, которыми сопровождается активация таких кислотных катализаторов, как



Рис.1 Взаимодействие хлористого алюминия с диалкилимидазолий хлоридом

хлористый алюминий [2-4].

В работе [5] было показано, что смесь 1-бутил-3-метилимидазолий, 1,3-дибутилимидазолий, 1,3-диметилимидазолий хлоридов и хлористого алюминия может выступать в качестве катализатора алкилирования бензола на лабораторном уровне. В настоящей работе показана возможность и определены необходимые условия реализации этого процесса в опытно-промышленном масштабе.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Бензол, октен, гексан, октан, декан, использовавшиеся при проведении реакций алкилирования, были очищены перегонкой над металлическим натрием. Декан использовался в качестве внутреннего стандарта при хроматографическом определении содержания компонентов.

Катализатор был приготовлен путем смешения 1-бутил-3-метилимидазолий, 1,3-диметилимидазолий, 1,3-дибутилимидазолий хлоридов с безводным хлористым алюминием, мольное соотношение составило 1 : 2 : 1 : 6 соответственно. Для полного растворения хлористого алюминия смесь нагревали до 50 °С и перемешивали 2 часа. Содержание активного алюминия в полученной каталитической смеси составило 1.34 ммоль/г.

Изучение кинетики алкилирования проводили в колбах объемом 25 мл при температурах 20-50°С без доступа влаги и при интенсивном перемешивании. Реакционная смесь состояла из 0.425 г полученного катализатора, 14.33 мл октана, 1 мл бензола, 1 мл октена-1, 0.1 мл декана в качестве внутреннего стандарта.

Для изучения процессов диспергирования катализатора и массопереноса использовался стеклянный реактор диаметром 10 см, снабженный шестилопастной мешалкой диаметром 4 см и наклоном лопастей 90°, термометром и рассекателем. Привод мешалки был оснащен с регулятором скорости вращения, и число оборотов мешалки составляло 300 об/мин. Температура реакционной смеси поддерживалась в интервале 35±1°С. Загрузки компонентов аналогичны загрузкам при исследовании кинетики. Общий объем реакционной смеси 0.5 л.

Определение размеров и числа капель осуществлялось фотографическим методом с использованием фотокамеры. Полученные фотографии обрабатывались с помощью графического редактора ImageJ.

Кинетика процесса алкилирования при различных температурах изображена на рисунке 2. Значения эффективных констант скорости реакции $k_{эф}$ получены с помощью кинетического уравнения второго порядка в интегральном виде согласно формуле (1).

$$k_{эф} = \frac{1}{\tau \cdot (C_{B0} - C_{A0})} \ln \frac{f-x}{f(1-x)} \quad (1)$$

где τ – время реакции; C_{A0} и C_{B0} – начальные концентрации октена-1 и бензола соответственно; $f = C_{B0}/C_{A0}$; x – степень конверсии.

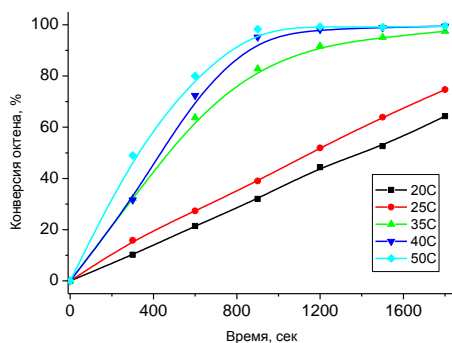


Рис. 2. Кинетика алкилирования при температурах 25-50°С

Интенсивное перемешивание во время реакции позволило пренебречь процессами массообмена и принять скорость процесса равной только скоростью химической реакции. Эффективная энергия активации и предэкспоненциальный множитель найдены из графика $\ln k_{эф} = f(1/T)$ изображенного на рисунке 3 и составляют $E_{эф}$ 65 кДж/моль, Предэкспоненциальный множитель $k_0 = 3.43 \cdot 10^8$ л/(моль с).

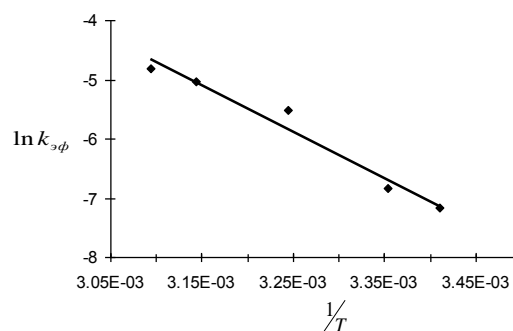


Рис. 3. Определение энергии активации и экспоненциального множителя

В процессе алкилирования с участием жидкой кислоты Льюиса имеет место как сама химическая реакция, так и процессы массопереноса вещества характерные для многих реакционных смесей состоящих из двух и более фаз. Для успешного осуществления необходима развитая поверхность контакта катализатора с углеводородной средой, что обуславливает малый размер капель катализатора. Поэтому можем пренебречь процессами массопереноса хлористого алюминия внутри капли, и рассматривать диффузионное торможение только на внешней поверхности капли. Октен-1 имеет больший мольный объем по сравнению с бензолом, следовательно, скорость диффузии именно этой молекулы при прочих равных условиях будет наименьшей, что обуславливает выбор октена-1 в качестве ключевого компонента массопереноса.

Процесс алкилирования можно разделить на три основных стадии: 1) диффузия октена-1 к поверхности капель катализатора; 2) образование комплекса октена-1 с хлористым алюминием; 3) взаимодействие бензола и комплекса октена-1 с хлористым алюминием.

Производительность реактора близка к максимальной если обеспечено такое перемешивание в эмульсии, при которой вклад диффузионного торможения процесса невелик. Интенсифицировать массоперенос исходных компонентов к поверхности капли катализатора можно путем варьирования геометрических параметров реактора и гидродинамического режима. И поэтому, для реализации изучаемого процесса в опытно-промышленном масштабе, необходимо найти эти оптимизированные условия и подобрать подходящее оборудование

Численной характеристикой массопереноса является коэффициент массопереноса отнесенной к единице объема реакционной смеси, который, зачастую,

определяется как произведение коэффициента массо-переноса, отнесенного на единицу поверхности контакта фаз β на площадь поверхности контакта фаз в единице объема \bar{a} . Он определяет разницу концентраций октана-1 на поверхности катализатора C_A' и в глубине потока C_A .

В стационарных условиях скорость массообмена равна скорости реакции поэтому

$$\begin{aligned} \beta \cdot a \cdot (C_A - C_A') &= k_{эф} C_A C_B = \\ &= k_{эф} C_A (C_{B0} - C_{A0} + C_A) \\ \frac{C_A}{C_A'} &= 1 + \frac{k_{эф}}{\beta \cdot a} (C_{B0} - C_{A0} + C_A) \end{aligned} \quad (2)$$

где C_B – текущая концентрация бензола

Разница между C_A и C_A' и, следовательно, левая часть формулы (2) будет максимальна после первых секунд реакции, когда $C_A \approx C_{A0}$, и по ходу реакции будет стремиться к единице. Тогда максимальное значение C_A/C_A' в стационарных условиях определяется формулой (3)

$$\left(\frac{C_A}{C_A'} \right)_{\max} = 1 + \frac{k_{эф} C_B}{\beta \cdot a} \quad (3)$$

Чтобы показать принципиальную возможность алкилирования с помощью ИЖ в стандартных аппаратах с мешалками, нужно найти такой гидравлический режим, при котором разница между C_A и C_A' будет незначительной уже после первых секунд реакции. Примем, что при $C_A' = 0,9 \cdot C_A$ уже в начале реакции, диффузия не оказывает существенного влияния на процесс алкилирования. Стоит также отметить что, небольшая часть хлористого алюминия способна покидать фазу ионной жидкости и катализировать целевую реакцию в объеме органической фазы,

однако на начальном этапе влиянием этого процесса можно пренебречь.

С помощью эмпирических зависимостей (4) и (5), опубликованных в литературе [6,7], найдем такие значения β и \bar{a} чтобы $C_A' \geq 0,9 \cdot C_A$ в начале реакции.

$$\frac{d_k}{d_m} = 0.058 \cdot (1 - 5.4 \cdot \varphi) \cdot We^{-0.6} \quad (4)$$

где d_k – средний диаметр капли; d_m – диаметр мешалки; φ – объемная доля катализатора;

$$We = \frac{\rho \cdot d_m^2 \cdot N^3}{\Delta\sigma}$$

где We – число Вебера; N – скорость вращения мешалки; $\Delta\sigma$ – поверхностное натяжение между углеводородной и каталитической фазами

$$\beta = 0.13 \cdot \left(\frac{\varepsilon \cdot \mu_c}{\rho_c^2} \right)^{0.25} \cdot Sc^{-2/3} \quad (5)$$

где ρ_c – плотность дисперсной среды; μ_c – вязкость дисперсной среды;

$$\varepsilon = \frac{K_m N^3 d_m^5}{V} - \text{энергия диссипации}$$

K_m – безразмерная константа характеризующая тип мешалки

$$Sc = \frac{\mu_c}{\rho_c D_A} - \text{число Шмидта}$$

Значение K_m для шестиллопастной мешалки составляет 2,5 [8]. Большая разница значений вязкости органической и каталитической фазы и высокое межфазное поверхностное натяжение (Табл. 1) позволяют рассматривать капли катализатора как сферы, и использовать для расчета \bar{a} формулу (6).

Табл. 1. – Физико-химические свойства реагентов при 35 °С

	М, г/моль	ρ г/мл	μ мПа·с	σ мДж/м ²	P^*	Лит.
Октан	114,23	0,694	0,453	20,19	348,95	[9,10]
Бензол	78,11	0,705	0,427	20,33	337,46	[9,10]
Октен-1	112,22	0,863	0,529	26,9	205,46	[9,10]
Углеводородная фаза	110,18	0,705 ^a	0,458 ^b	20,52 ^c	332,64	-
$BMmAlCl_4$	308,15	1,240	21,3	45,2	649,11	[11,12]
$AlCl_3$	133,34	2,48	-	-	177,94	[9,10]
Каталитическая фаза	374,77	1,361 ^a	-	51,64 ^d	738,16	-

(а) Значение плотности обеих фаз рассчитаны исходя из допущения, что объем смеси равен сумме объемов компонентов; (б) Значение вязкости смеси рассчитана согласно уравнению Грумберга-Ниссана [13] для вязкости многокомпонентных смесей жидкостей, принимая, что характеристическая константа для смесей углеводородов близка к нулю; (с) Значение поверхностного натяжения смеси углеводородов найдена сумма произведений паровых отдельных компонентов на соответствующие мольные доли. При этом величиной плотности пара пренебрегали по сравнению величиной плотности жидкости [14]; (д) Значение поверхностного натяжения каталитической фазы найдено из соответствующего значения парафора P^* , который, в свою очередь найден методом групповых вкладов, описанным в работах [15,16],

$$P^* = \frac{M \cdot \sigma^{0.25}}{\rho}$$

$$a = \frac{6}{d_k} \quad (6)$$

Бинарный коэффициент диффузии октана-1 в октане D_A найден с помощью модифицированной уравнением Уилки-Чанга (7) опубликованного в работе [17].

$$D_A = 10^{-7} \cdot \frac{M_s^{1/2} T}{\mu_s V_A^{1/3} V_S^{1/3}} \quad (7)$$

где M_s и V_s – молекулярная масса октана; T – температура; μ_s – вязкость октана; V_A и V_S – мольные объемы октана-1 и октана соответственно

Расчетное значение коэффициента бинарной диффузии октана-1 в октане при подстановке данных таблицы 2 в формулу (7) при 35°C принимает значение $2.446 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

Значение $\Delta\sigma$ в знаменателе числа Вебера соответствует поверхностному натяжению на границе раздела углеводородной и каталитической фаз, которое можно оценить согласно правилу Антонова как разность поверхностных натяжений поверхностных натяжений воздух-катализатор и воздух-углеводородная фаза.

В итоге получаем формулу (8) которая отражает зависимость $\beta \cdot \bar{a}$ от физико-химических свойств фаз, а также геометрии аппарата.

$$\beta \cdot \bar{a} = 13.45 \cdot K_M^{0.25} \cdot \frac{d_m^{2.05} \cdot \rho_c^{0.767} \cdot D_A^{0.667} \cdot N^{1.95}}{V^{0.25} \cdot \mu_c^{5/12} \cdot \sigma^{0.6}} \times \quad (8)$$

$$\frac{\varphi}{1 + 5.4 \cdot \varphi}$$

Согласно кинетическим данным, при 35 °C значение составляет $k_{3\phi}; C_{B,0} = 0,002017 \text{ с}^{-1}$, то, для выполнения условия $C_A' \geq 0,9 \cdot C_A$, величина $\beta \cdot \bar{a}$ должна принимать значения не менее $0,01815 \text{ с}^{-1}$. Используя формулу (8) и физико-химические данные для компонентов реакции, приведенные в таблице 1, можно найти необходимое число оборотов для стандартных реакторов различного размера.

Для экспериментальной проверки приведенных расчетов использовался стеклянный прототип опыт-

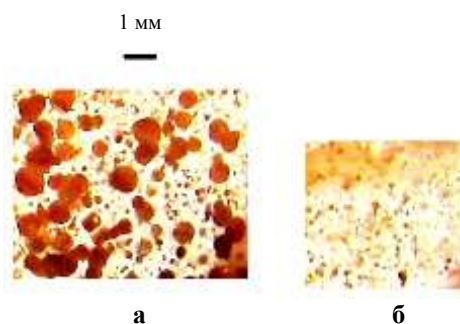


Рис. 4 Фотографии реакционной смеси при расчетной скорости вращения перемешивающего устройства, а — зона с большей концентрацией катализатора; б — зона с меньшей концентрацией катализатора

но-промышленного аппарата, в котором проведен процесс алкилирования в укрупненном масштабе. Рассчитана необходимая скорость перемешивания для прототипа согласно формулам (3)-(8), и средний диаметр капли, которые составили $N = 300$ об/мин и $d_k = 297$ мкм соответственно. В ходе эксперимента, при расчетной скорости перемешивания, капли находились во взвешенном состоянии. Наблюдались две зоны с большей и меньшей концентрацией катализатора, фото которых представлено на рисунке 4.

Обработка графическим редактором позволила распознать отдельные капли катализатора и рассчитать их средний размер и количество. Полученные данные представлены в таблице 2. Распределение капель по размерам для плотной и легкой фазы представлено на рисунке 4.

Табл. 2. Расположение и состав армирующих волокон

	Рис.4а	Рис.4б
Кол-во капель в выборке	206	197
Количество в 10 мм ²	49	101
Средний диаметр частицы, мкм	218	122
Среднекв. отклонение, мкм	200	70

Плотности перемешиваемых фаз значительно отличаются, и влияние гравитационных сил может служить причиной возникновения отдельных зон и разницы в значениях среднего диаметра капель от расчетного значения.

На рисунке 5 сопоставлены зависимости конверсии от времени, полученные при измерении кинетики, и во время эксперимента в прототипе при расчетной скорости перемешивания. Видно, что средняя скорость реакций протекаемых в реакторе объемом 20 мл и 0,5 л достаточно близки по значению.

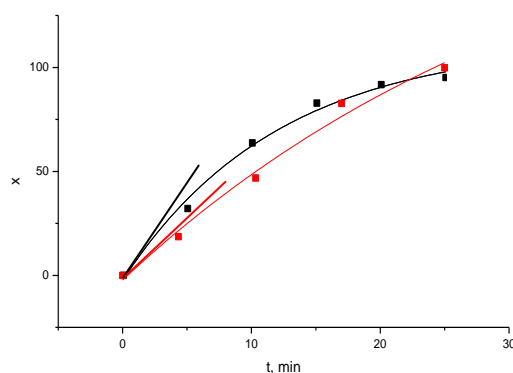


Рис.5 Кинетические кривые полученные в эксперименте в 20 мл (черная линия) и 0,5 л (красная линия) реакторах

Отношение тангенсов углов касательных, проведенных в начальный момент времени, составляет $9.436/5.806=1.63$, что соответствует отношению скоростей в начальный момент времени и, соответственно, экспериментальному отношению $(C_A/C_A')_{\text{экс}}$. Зна-

чительные отличия в скоростях в начальный момент времени, по-видимому, вызваны, кратковременным нестационарным режимом процесса, который практически не влияет на общую скорость процесса.

В качестве стандартного аппарата для проведения реакции алкилирования с участием ионной жидкости в опытно-промышленном масштабе выбран эмалированный реактор с шестилопастным перемешивающим устройством и рассекателем. В соответствии с нормативными документами [18,19] для эмалированного реактора объемом 100 литров, диаметр перемешивающего устройства составляет 0,1 м. Тогда минимальная скорость вращения мешалки, необходимая для нивелирования влияния диффузии согласно формулам (3)-(8) составляет 120 об/мин. При 75% заполнении объема реактора за одну операцию можно получить 5,4 кг фенолоктана. Влияние скорости вращения перемешивающего устройства на теплопередачу можно не учитывать, поскольку большое количество инертного октана в реакционной смеси позволяет вести процесс в адиабатическом режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование жидких кислот Льюиса на основе ионных жидкостей в качестве катализаторов алкилирования ароматических соединений позволяет подавить нежелательные процессы осмоления и дезактивации катализатора, а также избежать трудоемких стадий очистки целевого продукта. В данной работе изучена кинетика процесса алкилирования в двухфазной системе жидкость-жидкость при интенсивном перемешивании и определена энергия активации $E_{эф} = 65$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $k_0 = 3.43 \cdot 10^8$ л/(моль с). Показана и подтверждена экспериментально принципиальная возможность проведения процесса алкилирования с использованием ионной жидкости на стандартном оборудовании.

Подобрана типовая конструкция эмалированного аппарата с шестилопастным перемешивающим устройством и производительностью до 5,4 кг за операцию, а также рассчитана минимальная необходимая скорость вращения перемешивающего устройства для достижения нужной скорости массопереноса которая составила 120 об/мин.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Pat. RU2184768C1 Российская Федерация. Способ получения низкодзастывающей основы синтетического смазочного масла / Аптекман, А.Г., Беклемышев, В.И., Болгов, В.Ю., Махонин, И.И., Кранев, Д.Ю., Селезнев, А.Г., Юрьев, В.М. – 15.09.94
2. Joni, J., Schmitt, D., Schulz, P.S., Lotz, T.J., Wasserscheid, P. Detailed kinetic study of cumene isopropylation in a liquid-liquid biphasic system using acidic chloroaluminate ionic liquids // Journal of Catalysis. – 2008. – Vol. 258. – No. 2. – P. 401-409.
3. Riley, M.G., Bhattacharyya, A., Adonin, N.Y., Timofeeva, M.N., Prikhodko, S.A., Bal'zhinimaev, B.S.; Google Patents: 2016.
4. He, Y., Zhang, Q., Zhan, X., Chen, F., Cheng, D. Perfluoroalkylsulfonfyl groups contained catalyst, stable for Friedel-Craft alkylation reaction //, 2015. – P. I-EC-110.

5. Klimenko, A.S., Prikhod'ko, S.A., Beskopyl'nyi, A.M., Tertishnikov, I.V., Adonin, N.Y. Using Low-Temperature Molten Dialkylimidazole Salts in the Catalytic Reactions of Alkylation and Hydrodechlorination // Catalysis in Industry. – 2018. – Vol. 10. – No. 4. – P. 313-320.
6. Mlynek, Y., Resnick, W. Drop Sizes in Agitated Liquid-Liquid Systems 1972. – 122-127.
7. Calderbank, P.H. The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions: P. H. Calderbank and M. B. Moo-Young, Chem. Engng Sci.16: 39–54, 1961 // Chemical Engineering Science. – 1995. – Vol. 50. – No. 24. – P. 3919.
8. Bates, R.L., Fondy, P.L., Corpstein, R.R. Examination of Some Geometric Parameters of Impeller Power // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1963. – Vol. 2. – No. 4. – P. 310-314.
9. Green, D.W., Perry, R.H. Perry's Chemical Engineers' Handbook. – USA: McGraw-Hill, 2008. – P. 2640.
10. Dean, J.A.; McGraw-Hill, Inc. : USA, 1999; Vol. 15th.
11. Ochędzan-Siodlak, W., Dziubek, K., Siodlak, D. Densities and viscosities of imidazolium and pyridinium chloroaluminate ionic liquids // Journal of Molecular Liquids. – 2013. – Vol. 177. – P. 85-93.
12. Tong, J., Liu, Q.-S., Xu, W.-G., Fang, D.-W., Yang, J.-Z. Estimation of Physicochemical Properties of Ionic Liquids 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chloroaluminate // The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Vol. 112. – No. 14. – P. 4381-4386.
13. Grunberg, L., Nissan, A.H. Mixture Law for Viscosity // Nature. – 1949. – Vol. 164. – P. 799.
14. Hugill, J.A., Van Welsenes, A.J. Surface tension: a simple correlation for natural gas + condensate systems // Fluid Phase Equilibria. – 1986. – Vol. 29. – P. 383-390.
15. Gardas, R.L., Coutinho, J.a.P. Estimation of speed of sound of ionic liquids using surface tensions and densities: A volume based approach // Fluid Phase Equilibria. – 2008. – Vol. 267. – No. 2. – P. 188-192.
16. Knotts, T.A., Wilding, W.V., Oscarson, J.L., Rowley, R.L. Use of the DIPPR Database for Development of QSPR Correlations: Surface Tension // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2001. – Vol. 46. – No. 5. – P. 1007-1012.
17. Reddy, K.A., Doraiswamy, L.K. Estimating Liquid Diffusivity // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1967. – Vol. 6. – No. 1. – P. 77-79.
18. ГОСТ Р 24000-97. Аппараты эмалированные с механически перемешивающими устройствами. Типы, основные параметры и размеры [Текст]. – Введ. 2002-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 12 с. .
19. РД 26-01-90-85 Механические перемешивающие устройства. Метод расчета [Текст]. – Введ. 1986-01-01.

Клименко Антон Сергеевич – младший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений ИК СО РАН, тел +7 (8442)406200 e-mail: klimenko@catalysis.ru

Андреев Дмитрий Валерьевич – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений ИК СО РАН, тел +7 (383)3269571 e-mail: andreev@catalysis.ru

Приходько Сергей Александрович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений ИК СО РАН, тел +7 (383)3269674 e-mail: spri@catalysis.ru

Тертишников Игорь Викторович – к.т.н., Директор Волгоградского филиала ИК СО РАН, тел +7(8442)406929 e-mail tiv2004@inbox.ru

Адонин Николай Юрьевич – д.х.н., профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений ИК СО РАН, тел +7 (383)3269674, e-mail: adonin@catalysis.ru

TECHNOLOGICAL DESIGN OF THE ALKYLATION PROCESS OF AROMATIC COMPOUNDS BY ALKENES IN THE PRESENCE OF ACID CATALYSTS BASED ON IONIC FLUIDS

A.S. Klimenko^{1,2}, D.V. Andreev¹, S.A. Prikhodko¹, I.V. Tertishnikov², N.Yu. Adonin¹

1Federal Research Center "Institute for Catalysis. G.K. Boreskov Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences"

2Federal Research Center "Institute for Catalysis. G.K. Boreskov Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Volgograd branch

The relevance of the work is due to the need to create a more environmentally friendly and cost-effective technology for the alkylation of aromatic compounds without need additional stages of purification of the final product. The aim of the work is to study the process of alkylation of benzene with octene-1 using an acidic catalyst based on an ionic liquid and to determine the necessary criteria for the implementation of this process on a pilot scale. The use of a mixture of dialkyl imidazolium salts and anhydrous aluminum chloride as an alkylation catalyst makes it possible to suppress the processes of tar formation and laborious purification of the final product. A kinetic analysis was carried out and the values of the activation energy and the preexponential factor of the studied reaction were found. The effect of mass transfer on the starting materials to the surface of the catalyst drop is shown and the conditions under which this effect does not change are determined. In addition, to ensure the required hydrodynamic conditions in the medium used. The calculations performed gave similar results to the results obtained experimentally on a prototype of a device with a volume of 0.5 liters with six-blade agitation and a divider.

Key words: alkylation of aromatics, dialkylimidazolium ionic liquids, liquid Lewis acid, aluminum chloride, acidic catalyst, chemical engineering.

REFERENCES

1. Pat. RU2184768C1 Russian Federation. A method for producing a low-fouling synthetic lubricating oil base / Aptekman, AG, Beklemishev, VI, Bolgov, V.Yu., Makhonin, I.I., Kryanev, D.Yu., Seleznev, AG, Yuriev, V.M. – 15.09.94
2. Joni, J., Schmitt, D., Schulz, P.S., Lotz, T.J., Wasserscheid, P. Detailed kinetic study of cumene isopropylation in a liquid-liquid biphasic system using acidic chloroaluminate ionic liquids // *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 258. – No. 2. – P. 401-409.
3. Riley, M.G., Bhattacharyya, A., Adonin, N.Y., Timofeeva, M.N., Prikhodko, S.A., Bal'zhinimaev, B.S.; Google Patents: 2016.
4. He, Y., Zhang, Q., Zhan, X., Chen, F., Cheng, D. Perfluoroalkylsulfonfyl groups contained catalyst, stable for Friedel-Craft alkylation reaction //, 2015. – P. 1+EC-110.
5. Klimenko, A.S., Prikhod'ko, S.A., Beskopyl'nyi, A.M., Tertishnikov, I.V., Adonin, N.Y. Using Low-Temperature Molten Dialkylimidazole Salts in the Catalytic Reactions of Alkylation and Hydrodechlorination // *Catalysis in Industry*. – 2018. – Vol. 10. – No. 4. – P. 313-320.
6. Mlynek, Y., Resnick, W. Drop Sizes in Agitated Liquid-Liquid Systems 1972. – 122-127.
7. Calderbank, P.H. The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions: P. H. Calderbank and M. B. Moo-Young, *Chem. Engng Sci.* 16: 39–54, 1961 // *Chemical Engineering Science*. – 1995. – Vol. 50. – No. 24. – P. 3919.
8. Bates, R.L., Fondy, P.L., Corpstein, R.R. Examination of Some Geometric Parameters of Impeller Power // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1963. – Vol. 2. – No. 4. – P. 310-314.
9. Green, D.W., Perry, R.H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. – USA: McGraw-Hill, 2008. – P. 2640.
10. Dean, J.A.; McGraw-Hill, Inc. : USA, 1999; Vol. 15th.
11. Ochędzan-Siodlak, W., Dziubek, K., Siodlak, D. Densities and viscosities of imidazolium and pyridinium chloroaluminate ionic liquids // *Journal of Molecular Liquids*. – 2013. – Vol. 177. – P. 85-93.
12. Tong, J., Liu, Q.-S., Xu, W.-G., Fang, D.-W., Yang, J.-Z. Estimation of Physicochemical Properties of Ionic Liquids 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chloroaluminate // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – Vol. 112. – No. 14. – P. 4381-4386.
13. Grunberg, L., Nissan, A.H. Mixture Law for Viscosity // *Nature*. – 1949. – Vol. 164. – P. 799.
14. Hugill, J.A., Van Welsenes, A.J. Surface tension: a simple correlation for natural gas + condensate systems // *Fluid Phase Equilibria*. – 1986. – Vol. 29. – P. 383-390.
15. Gardas, R.L., Coutinho, J.a.P. Estimation of speed of sound of ionic liquids using surface tensions and densities: A volume based approach // *Fluid Phase Equilibria*. – 2008. – Vol. 267. – No. 2. – P. 188-192.
16. Knotts, T.A., Wilding, W.V., Oscarson, J.L., Rowley, R.L. Use of the DIPPR Database for Development of QSPR Correlations: Surface Tension // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2001. – Vol. 46. – No. 5. – P. 1007-1012.
17. Reddy, K.A., Doraiswamy, L.K. Estimating Liquid Diffusivity // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1967. – Vol. 6. – No. 1. – P. 77-79.
18. GOST R 24000-97. The devices enameled with mechanical mixing devices. Types, basic parameters and dimensions [Text]. - Pub 2002-01-01. - M.: Standards Publishing House, 2001. –12 p. :.
19. RD 26-01-90-85 Mechanical mixing devices. Calculation Method [Text]. - Pub 1986-01-01.