

УДК 66.023.2, 66.094.258.094.3

## СИНТЕЗ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ

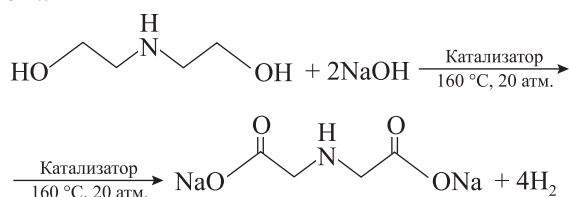
© 2012 г. **Д.В. Андреев**<sup>1</sup>,  
**А.Г. Грибовский**<sup>1,2</sup>, **Л.Л. Макашкин**<sup>1</sup>,  
**Н.Ю. Адонин**<sup>1</sup>, **С.А. Приходько**<sup>1</sup>,  
**З.П. Пай**<sup>1</sup>, **В.Н. Пармон**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск

### Введение

Аминокислоты и их соли широко используют в синтезе лекарственных препаратов, хелатирующих агентов, средств защиты растений и т.д. [1]. Например, иминодиуксусная кислота является исходным реагентом для синтеза N-(фосфометил)глицина — ценного гербицида направленного действия, известного под названием «глифосат» [2]. Наиболее удобным методом получения иминодиуксусной кислоты (ИДУК) является окислительное дегидрирование диэтанолamina в щелочной среде в присутствии медьсодержащих катализаторов, впервые описанное в патенте [3] в 1945 г.:



Выделение ИДУК осуществляют путем подкисления раствора кислотой, например соляной.

В патенте [4] 1988 г. было указано, что процессы дегидрирования моноэтанолamina, диэтанолami-

на и триэтанолamina в глицин, иминодиуксусную кислоту и нитрилуксусную кислоту, соответственно, протекают с высокой селективностью в присутствии меди Ренея. Однако чистая медь Ренея довольно быстро дезактивируется из-за агломерации мелких частиц и, как следствие, уменьшается доступная для реагентов поверхность катализатора. Для стабилизации меди в патенте [5] было предложено вводить в катализатор добавки различных металлов: хрома, молибдена, ванадия, никеля и т.д. В патенте [6] было предложено использовать в качестве катализатора медьзамещенный никель Ренея, а в патенте [7] — медь, нанесенную на оксид циркония пропиткой оксида циркония нитратом меди, а также медь-циркониевый катализатор, получаемый осаждением из растворов оксихлорида циркония и нитрата меди с помощью гидроксида натрия.

Обычно процесс ведут в автоклаве при температуре 160—180 °С и давлении 1—2 МПа. Для обеспечения надежного перемешивания реакционной смеси применяют механическую мешалку со скоростью вращения 500—1000 мин<sup>-1</sup>.

Проведение процесса синтеза ИДУК в автоклаве создает значительные неудобства, связанные с повышенной опасностью при работе с сосудами высокого давления, необходимостью после каждого цикла выгружать реакционную массу, отфильтровывать катализатор, снова загружать исходную реакционную смесь, продувать свободное реакционное пространство инертным газом и т.п. Это ограничивает среднюю производительность процесса и делает практически невозможным создание непрерывного производства из ИДУК дальнейших целевых продуктов, например глифосата.

Использование проточных систем позволяет избежать многих трудностей, связанных с перио-

**Андреев Д.В.** — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 330-78-31. E-mail: andreev@catalysis.ru

**Грибовский А.Г.** — канд. техн. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: gribovsk@catalysis.ru

**Макашкин Л.Л.** — д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: makarshin@catalysis.ru

**Адонин Н.Ю.** — д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-74. E-mail: adonin@catalysis.ru

**Приходько С.А.** — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: spri@catalysis.ru

**Пай З.П.** — д-р техн. наук, зав. лабораторией того же института. Тел.: (383) 326-95-67. E-mail: zpai@catalysis.ru

**Пармон В.Н.** — д-р хим. наук, академик РАН, директор того же института. Тел.: (383) 330-82-69. E-mail: parmon@catalysis.ru

дичностью автоклавного процесса, и осуществлять непрерывный процесс. Однако для обеспечения высокой производительности синтеза ИДУК в проточной системе необходимо обеспечить изотермичность и высокие скорости тепло- и массопереноса в реакторе синтеза. Одним из путей решения этих проблем является использование реакторов на основе микроканальных пластин с каналами субмиллиметровых размеров, на стенках которых закреплен катализатор. Такая конструкция реактора позволяет обеспечивать большое отношение площади внутренней поверхности каналов  $S$  к их объему  $V$  [8]. Например, при диаметре каналов 1 мм отношение  $S/V$  равно  $4000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , а при диаметре 0,1 мм — уже  $40000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Отметим, что для типичных автоклавов, используемых для синтеза ИДУК, даже в лабораторных условиях, при минимальном реакционном объеме  $\sim 25 \text{ см}^3$ , характерное соотношение  $S/V$  составляет  $\sim 200 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Немаловажным фактором является также то, что малый размер микроканалов существенно повышает взрывобезопасность процессов, протекающих в них.

Очевидно также, что в случае использования микроканальных реакторов масштабирование производства можно обеспечить с помощью простого увеличения количества пластин или реакторов. Кроме того, быстрая смена вышедших из строя микроканальных пластин или даже реакторов в целом позволяет существенно удешевить и упростить процесс обеспечения непрерывности синтеза продукта [9].

В данной работе исследована возможность использования микроканального реактора в процессе дегидрирования диэтиламина (ДЭА) для получения ИДУК и проведено сравнение эффективности его работы с работой лабораторного автоклава.

## Экспериментальная часть

### Приготовление катализатора

Оксидный медь-циркониевый катализатор  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$  синтезировали методом соосаждения щавелевой кислотой или гидроксидом натрия из водного раствора, содержащего нитраты меди и цирконила. Изначально готовили 1 М водные растворы нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (х.ч.) и нитрата цирконила  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  (х.ч.). Затем смешивали 43 мл раствора нитрата меди и 200 мл раствора нитрата цирконила. Для соосаждения соединений меди и циркония в раствор при температуре  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  по каплям при постоянном перемешивании добавляли 300 мл 1 М раствора щавеле-

вой кислоты  $(\text{COOH})_2$  (х.ч.) либо 500 мл 1 М раствора  $\text{NaOH}$  (х.ч.). Получившийся осадок подвергали старению при той же температуре в течение 3 ч. Промывку осуществляли тремя порциями горячей дистиллированной воды с последующей фильтрацией на воронке Бюхнера. После сушки осадка при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч получившийся порошок 6 ч прокаливали на воздухе при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . В результате было получено 27 г порошкообразного оксидного медь-циркониевого катализатора  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ , содержащего около 10 мас.% меди.

Микроканальные (МК) пластины изготавливали путем механического прессования пеномеди. В результате были сформированы каналы и закреплен порошок катализатора в порах пеномеди. В эксперименте использовали пластину пеномеди со значением открытой пористости 0,8 (средний размер структурной ячейки 0,25 мм, удельная поверхность  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ ) размером  $20 \times 30 \text{ мм}$  и толщиной 3 мм. Заполнение пор пластины водной суспензией порошка готового катализатора в соотношении вода/катализатор (мл/г), равном 5/2, проводили с помощью ультразвуковой обработки в течение 15 мин. Затем пропитанную суспензией пластину подсушивали до влажного состояния и с помощью специальной пресс-формы под давлением 18 МПа формировали МК пластину размером  $20 \times 30 \text{ мм}$  и толщиной 1 мм, содержащую четыре канала сечением  $0,2 \times 5 \text{ мм}^2$  и длиной 20 мм (см. рис. 1, а) [10].

### Методика испытания катализаторов в автоклаве

Процесс синтеза ИДУК проводили в автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали, с внутренним объемом 25 мл при давлении 1,5 МПа и температуре  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  с механическим перемешиванием со скоростью  $500 \text{ мин}^{-1}$ . В автоклав загружали исходную реакцию смесь (12 мл) — водный раствор, содержащий 26 мас.% ДЭА и 20 мас.%  $\text{NaOH}$  (исходные концентрации:  $C_{\text{ДЭА}}^0 = 3,1 \text{ М}$ ,  $C_{\text{NaOH}}^0 = 6,5 \text{ М}$ ) с мольным соотношением  $\text{NaOH}/\text{ДЭА} = 2,1$  и 0,48 г порошка катализатора фракции 0,25—0,5 мм. После тщательной продувки водородом автоклав нагревали до необходимой температуры, инициируя процесс синтеза ИДУК. Объем выделяющегося в ходе реакции водорода измеряли волюмометрическим методом. После завершения выделения водорода автоклав охлаждали, сбрасывали давление и анализировали конечный химический состав продуктов реакции.

### Конструкция установки с проточным микроканальным реактором и методика испытаний в этом реакторе

В экспериментах использовали разборный микроканальный реактор размером  $70 \times 50 \times 25$  мм<sup>3</sup>, изготовленный из нержавеющей стали (рис. 1, б), в который помещали пять МК пластин с вышеописанным катализатором  $\text{Cu/ZrO}_2$ , приготовленным соосаждением его компонентов гидроксидом натрия. На каждой МК пластине было запрессовано 0,72 г катализатора, в итоге полная масса загруженного в реактор катализатора составила 3,6 г. Объем, занимаемый МК пластинами в реакторе, равнялся  $3,0$  см<sup>3</sup>. Исследуемая реакция синтеза ИДУК фактически проходила во внутреннем (свободном) пространстве микроканалов, полный объем которых был равен  $V_{\text{св}} = 0,4$  см<sup>3</sup>.

Для проведения реакции дегидрирования ДЭА в проточном режиме была изготовлена лабораторная установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 2. При помощи плунжерного насоса высокого давления реагенты из соответствующих

резервуаров подавали в микроканальный реактор. Обратный клапан ОК-1 служил для предотвращения обратного потока жидкости из реактора, например при остановке насоса. Необходимое давление в системе поддерживали с помощью аргона, который подавали из баллона через вентиль V-9. Давление в системе контролировали манометром P-1, вентилем V-8 и предохранительным клапаном К-1. Обратный клапан ОК-2 служил для предотвращения попадания продуктов реакции в баллон с аргоном. С выхода микроканального реактора продукты реакции поступали в сосуд для их сбора, объем которого составлял 400 мл. Периодический отбор проб производили при помощи вентиля V-10. Нагрев микроканального реактора осуществляли при помощи электрической печи, управляемой ПИД-регулятором МИНИТЕРМ-300. Температуру микроканального реактора измеряли хромель-алюмелевой термопарой, размещенной у выхода из реактора. Точность поддержания температуры составляла  $0,5$  °С. Вентили V-5, V-6 и V-7 служили для отключения микроканального реактора и промывки системы водой после проведения эксперимента. Ввиду того, что реакционная смесь представляет собой насыщенный раствор, из которого при комнатной температуре могут выпадать продукты в виде осадков, все трубопроводы, вентили и обратные клапаны установки, а также сосуд для сбора продуктов нагревали до температуры  $40$ – $60$  °С.

После подключения микроканального реактора к установке катализатор восстанавливали. Для этого при атмосферном давлении и температуре  $230$  °С микроканальный реактор продували водородом, который подавали из баллона через регулятор расхода газа и вентиль V-4 со скоростью 100 мл/мин в течение 3 ч. После завершения восстановления катализатора в установке с помощью баллона со сжатым аргоном создавали рабочее давление 1,5 МПа. Далее микроканальный реактор заполняли водным раствором NaOH (40 мас.%) и нагревали до рабочей температуры  $160$  °С. На вход микроканального реактора подавали исходную реакционную смесь ( $C_{\text{ДЭА}}^0 = 3,1$  М, и  $C_{\text{NaOH}}^0 = 6,5$  М), скорость подачи которой в ходе эксперимента варьировали в диапазоне от 0,2 до 1,6 мл/мин.

### Хроматографический анализ продуктов

Продукты реакции анализировали на содержание ИДУК, ДЭА, N-(2-гидроксиэтил)глицина (ГЭГ) и глицина с помощью микроколоночного

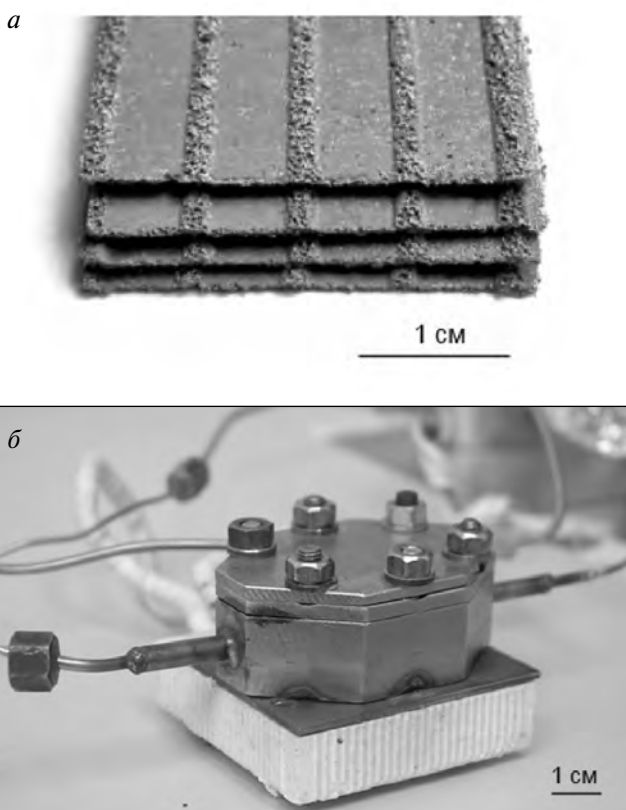


Рис. 1. Микроканальные пластины с закрепленным катализатором (а), собранный микроканальный реактор (б)

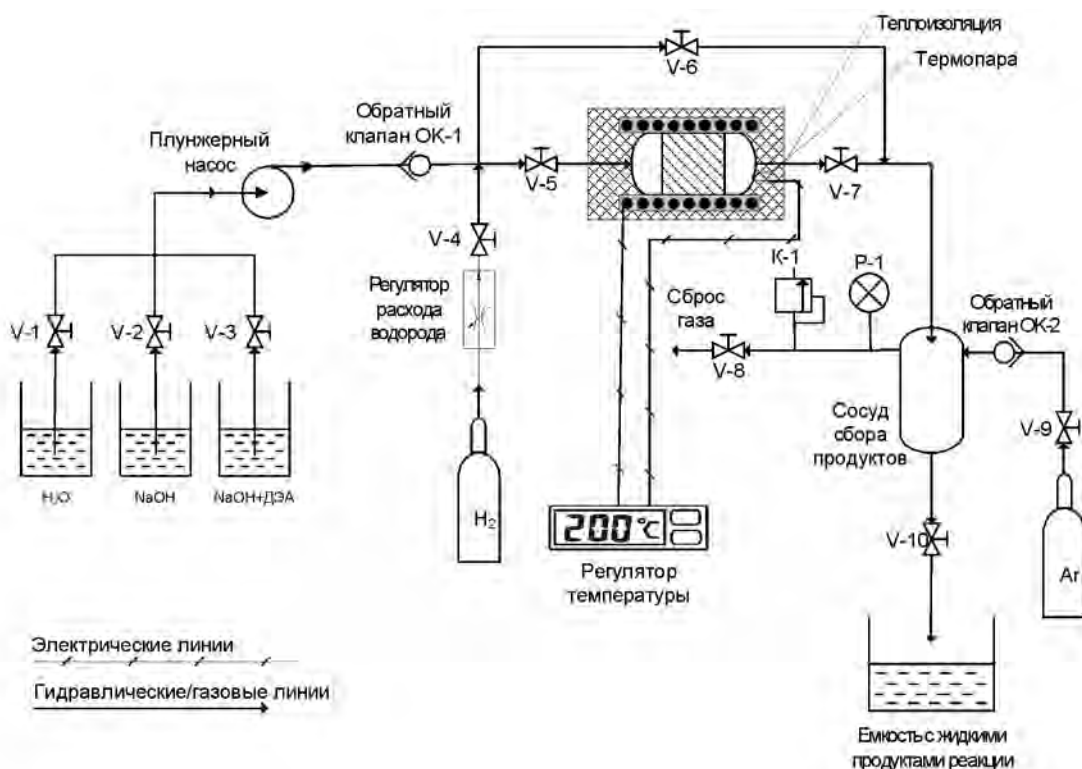


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для синтеза ИДУК в микроканальном реакторе

жидкостного хроматографа Милихром-А02, снабженного УФ-детектором (190–360 нм) и стальной колонкой  $\varnothing 2 \times 75$  мм, заполненной обращенно-фазным сорбентом Prontosyl-120-5-C18 или Prontosil-120-5-C15. Температуру колонки поддерживали равной 35 °С.

Компоненты реакционных смесей перед анализом подвергали дериватизации раствором 9-флуоренилметилхороформата (FМOC-Cl) [11]. Для этого с помощью уксусной кислоты анализируемую реакционную смесь доводили до pH = 7÷8; это приводило к ее разбавлению в 10 раз по сравнению с исходным объемом. Далее к раствору добавляли ацетоновый раствор FМOC-Cl с концентрацией 40 мг/мл и после интенсивного перемешивания в течение 2 мин проводили экстрагирование продуктов из раствора гексаном. Водную фазу элюировали смесью ацетатного буфера с ацетонитрилом. Детектирование продуктов на выходе из хроматографической колонки проводили с помощью спектрофотометрического детектора на длине волны 254 нм.

Количественный анализ реакционных смесей на содержание ДЭА, ИДУК и промежуточных продуктов проводили методом абсолютной калибровки. Для этого готовили серию растворов с известным содержанием определяемых компонен-

тов, которые подвергали хроматографическому разделению. По результатам анализа определяли калибровочные коэффициенты для компонентов реакционных смесей, по которым рассчитывали абсолютные концентрации по формуле  $C_i = v_i S_i$ , где  $C_i$  — концентрация  $i$ -го компонента,  $v_i$  — калибровочный коэффициент для  $i$ -го компонента,  $S_i$  — площадь под хроматографическим пиком для  $i$ -го компонента. Для установления процентного состава реакционных смесей использовали метод внутренней нормировки, поскольку значения калибровочных коэффициентов ИДУК, ДЭА, N-(2-гидроксиэтил)глицина (ГЭГ) и глицина оказались одинаковыми в пределах ошибки определения концентрации ( $\pm 5\%$ ).

### Обработка экспериментальных данных

Глубину конверсии ДЭА  $X_{ДЭА}$  рассчитывали по формуле:

$$X_{ДЭА} = \frac{C_{ДЭА}^0 - C_{ДЭА}}{C_{ДЭА}^0}, \quad (1)$$

где  $C_{ДЭА}^0$  — начальная концентрация ДЭА,  $C_{ДЭА}$  — концентрация ДЭА в автоклаве после проведения процесса или на выходе из микроканального реактора.

Время контакта  $\tau$  реакционной смеси с катализатором в микроканальном реакторе рассчитывали по формуле:

$$\tau = V_{\text{св}}/u, \quad (2)$$

где  $V_{\text{св}}$  — свободный объем микроканалов (реакционный), а  $u$  — объемная скорость подачи исходной реакционной смеси в микроканальный реактор. Для автоклава время контакта считали равным текущему времени реакции  $t$ .

Выход  $e_i$  продуктов реакции ГЭГ и ИДУК (в мольн. %) рассчитывали по формуле:

$$e_i = \frac{C_i}{C_{\text{ДЭА}}^0} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где  $C_i$  — концентрация вещества в продуктах реакции, измеренная хроматографическим методом.

Производительность по ИДУК,  $Q_{\text{ИДУК}}$ , для микроканального реактора определяли выражением:

$$Q_{\text{ИДУК}} = \frac{e_{\text{ИДУК}} C_{\text{ДЭА}}^0 u}{100 \%, \quad (4)$$

а для автоклава — выражением:

$$Q_{\text{ИДУК}} = \frac{e_{\text{ИДУК}} C_{\text{ДЭА}}^0 V_{\text{исх}}}{t \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где  $V_{\text{исх}}$  — объем реакционной смеси, а  $t$  — текущее время реакции.

## Обсуждение результатов

### Процесс дегидрирования ДЭА в автоклаве

В таблице 1 приведены результаты, полученные после 6-часового синтеза ИДУК в автоклаве в присутствии катализатора  $\text{Cu/ZrO}_2$ , приготовленного двумя разными методами — методом соосаждения компонентов щавелевой кислотой и методом со-

осаждения гидроксидом натрия. В опытах 1 и 3 катализатор не восстанавливали, а в опытах 2 и 4 перед экспериментом проводили восстановление в потоке водорода 100 мл/мин при температуре 230 °С в течение 3 ч. Из данных таблицы 1 видно, что предварительное восстановление катализатора положительно влияет на его активность и приводит к увеличению конверсии ДЭА.

Из сопоставления опытов 2 и 4 видно, что катализатор, приготовленный соосаждением гидроксидом натрия [7] и прошедший предварительное восстановление водородом, более активен, чем катализатор, приготовленный оксалатным методом с аналогичной обработкой.

Заметим, что неактивная форма катализатора не восстанавливается в ходе проведения процесса синтеза ИДУК, несмотря на то, что выделяющийся в ходе реакции дегидрирования ДЭА водород в принципе способен *in situ* восстанавливать медь и увеличивать со временем активность катализатора.

Для исследования кинетики протекания реакции дегидрирования ДЭА в автоклаве была проведена серия экспериментов, в ходе которых через определенные промежутки времени из автоклава отбирали пробы реакционной смеси объемом 0,05 мл и регистрировали объем выделяющегося водорода. В ходе эксперимента давление и температура в реакционной зоне поддерживались постоянными.

Из данных таблицы 1 видно, что после 6 ч синтеза в реакционной смеси содержится значительное количество N-(2-гидроксиэтил)глицина (ГЭГ).

Характерный максимум на кривой накопления этого промежуточного продукта от времени реакции (см. рис. 3) свидетельствует о том, что ГЭГ является промежуточным продуктом в процессе образования ИДУК, т.е. процесс дегидрирования ДЭА осуществляется в ходе двух последовательных

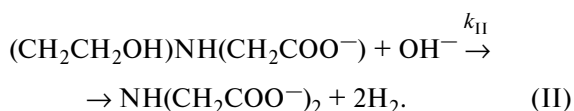
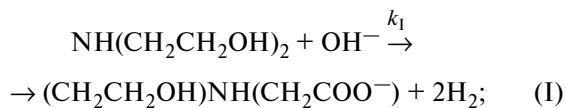
Таблица 1

### Результаты испытаний катализаторов $\text{Cu/ZrO}_2$ в автоклаве

№ опыта	Метод соосаждения	$t$ , °С	$X_{\text{ДЭА}}$ , мольн.%	$e_i$ , мольн.%		$C_{\text{ИДУК}}$ на выходе, М
				ГЭГ	ИДУК	
1	Щавелевая кислота	167	51,5	46,6	4,2	0,13
2	Щавелевая кислота*	164	67,4	54,5	12,1	0,37
3	Гидроксид натрия	165	20,5	18,9	0,4	0,012
4	Гидроксид натрия*	165	94,4	31,1	57,8	1,80

\* Перед испытаниями катализатор 3 ч восстанавливали в атмосфере водорода при 230 °С.

реакций второго порядка через образование промежуточного соединения — ГЭГ:

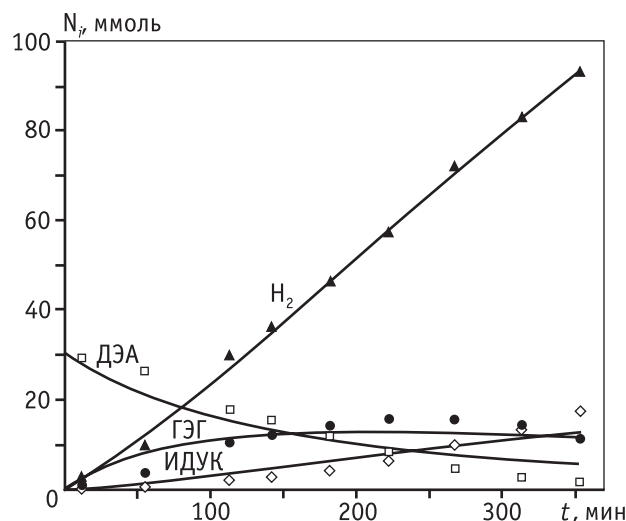


Наличие кинетических данных об изменении концентраций ДЭА, ГЭГ и ИДУК позволяет оценить значения кажущихся констант скорости первой и второй реакции  $k_I$  и  $k_{II}$ . Действительно, предполагая, что эти реакции необратимы, можно написать систему формальных кинетических уравнений для концентраций ДЭА, ГЭГ и ИДУК:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{ДЭА}}}{dt} &= -kC_{\text{ДЭА}}C_{\text{NaOH}}, \\ \frac{dC_{\text{NaOH}}}{dt} &= -k_I C_{\text{ДЭА}}C_{\text{NaOH}} - k_{II} C_{\text{ГЭГ}}C_{\text{NaOH}}, \\ \frac{dC_{\text{ГЭГ}}}{dt} &= k_I C_{\text{ДЭА}}C_{\text{NaOH}} - k_{II} C_{\text{ГЭГ}}C_{\text{NaOH}}, \\ \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} &= 2k_I C_{\text{ДЭА}}C_{\text{NaOH}} + k_{II} C_{\text{ГЭГ}}C_{\text{NaOH}}, \\ \frac{dC_{\text{ИДУК}}}{dt} &= k_{II} C_{\text{ГЭГ}}C_{\text{NaOH}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $C_{\text{ДЭА}}$ ,  $C_{\text{NaOH}}$ ,  $C_{\text{ГЭГ}}$ ,  $C_{\text{ИДУК}}$  и  $C_{\text{H}_2}$  — текущие концентрации исходных веществ и продуктов реакции, рассчитанные на объем реакционной смеси  $V_{\text{исх}}$ .  $C_{\text{NaOH}}$  — концентрация свободных ОН-групп.

Аналитического решения система дифференциальных уравнений (6) не имеет, поэтому вычисления выполняли численным методом Рунге-Кутты четвертого порядка с переменным шагом с использованием пакета программ Mathcad-14. При этом начальными условиями являлись исходные концентрации реагентов —  $C_{\text{ДЭА}}^0$  и  $C_{\text{NaOH}}^0$ . Неизвестные параметры — кажущиеся константы скоростей  $k_I$  и  $k_{II}$  определяли путем аппроксимации экспериментальных данных рассчитанными кривыми, используя минимизацию среднеквадратичной ошибки методом последовательных градиентов. На рисунке 4 сплошными линиями представлены теоретически рассчитанные зависимости количества вещества  $N_i(\text{ммоль}) = C_i V_{\text{исх}}$  исходных веществ и продуктов реакции от времени в автоклаве с объемом исходной



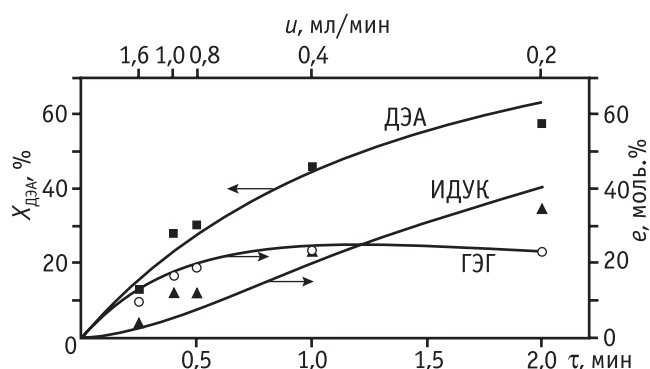
**Рис. 3.** Экспериментальные зависимости количества ДЭА и продуктов реакции в автоклаве от времени (символы) при температуре 160 °С и давлении 1,5 МПа. Концентрации исходных реагентов —  $C_{\text{ДЭА}}^0 = 3,1 \text{ М}$  и  $C_{\text{NaOH}}^0 = 6,5 \text{ М}$ . Сплошные линии — расчетные зависимости по кинетической модели (6)

реакционной смеси  $V_{\text{исх}} = 12 \text{ мл}$ . Видно, что предложенная кинетическая модель синтеза ИДУК удовлетворительно описывает экспериментальные данные при следующих значениях кажущихся констант скорости:  $k_I = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$  и  $k_{II} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

### Процесс дегидрирования ДЭА в микроканальном реакторе

Высокая эффективность тепло- и массообмена, достигаемая в микроканалах, может существенно повлиять на скорость синтеза ИДУК в процессе дегидрирования ДЭА. Для проверки этого предположения был проведен синтез ИДУК в микроканальном реакторе.

Экспериментальные данные, изложенные в патенте [7], указывают на то, что при дегидрировании ДЭА на катализаторах, содержащих никель, в качестве побочного продукта образуется глицин. Проведенные нами контрольные опыты по дегидрированию ДЭА на не содержащих катализатор МК пластинах из пеноникеля и пористой нержавеющей стали (содержание никеля около 18 мас.%) также показали образование глицина: его выход составлял 1,5—2 мольн.%. Наименьший выход глицина, менее 0,5 мольн.%, наблюдали при испытании МК пластин, изготовленных из пеномеди. Поэтому все последующие эксперименты были



**Рис. 4.** Экспериментальные зависимости глубины конверсии ДЭА и выхода продуктов реакции ГЭГ и ИДУК в микроканальном реакторе от объемной скорости подачи исходной реакционной смеси и расчетного времени контакта (символы) при температуре 160 °С и давлении 1,5 МПа. Концентрации исходных реагентов –  $C_{\text{ДЭА}}^0 = 3,1$  М и  $C_{\text{NaOH}}^0 = 6,5$  М. Сплошные линии – расчетные зависимости по кинетической модели (6)

выполнены на МК пластинах, изготовленных из этого материала.

Полученные с использованием проточного микроканального реактора результаты (рис. 4) показывают, что, в отличие от экспериментов в автоклаве, на выходе из микроканального реактора даже при минимально возможной скорости входного потока  $u = 0,2$  мл/мин максимальный выход ИДУК составил 34,3 мольн.%, а максимальная глубина конверсии ДЭА — около 60 % (в автоклаве 57,7 мольн.% и 94,4 %, соответственно).

Для анализа экспериментальных данных была решена система кинетических уравнений (6) в приближении модели реактора идеального вытеснения. При этом вместо времени реакции  $t$  для расчета количества реагентов на выходе из реактора использовали время контакта  $\tau = V_{\text{св}}/u$ . Сопоставляя экспериментальные данные с рассчитанными

кривыми (сплошные линии на рис. 4), были определены кажущиеся константы скорости, которые оказались равны:  $k_I = 0,109$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup> и  $k_{II} = 0,22$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

В таблице 2 представлены экспериментальные данные, рассчитанные значения основных характеристик процесса и условия, при которых проводили реакцию дегидрирования ДЭА в микроканальном реакторе на МК пластинах, изготовленных из пеномеди и содержащих катализатор Cu/ZrO<sub>2</sub>.

### Сравнение эффективности работы микроканального реактора с автоклавом

Анализ работы использованных типов реакторов показал следующие результаты. Автоклав, содержащий 12 мл исходного раствора и проработавший непрерывно в течение 6 ч, обеспечил 94,4 %-ю конверсию ДЭА. При этом выход ИДУК составил 57,8 мольн.%, что соответствовало ее концентрации в реакционной смеси 1,8 М. Таким образом, полное количество ИДУК, полученное за такое время, составило 0,021 моль. Следовательно, производительность автоклава составила 3,5 ммоль/ч. В проточном микроканальном реакторе с реакционным объемом 0,4 см<sup>3</sup> при времени контакта 2 мин конверсия ДЭА составила 57,5 %. При этом выход ИДУК составил 34,3 мольн.%, что соответствовало ее концентрации в продуктах реакции 1,06 М. То есть в микроканальном реакторе можно получить 0,078 моля ИДУК за 6 ч. Следовательно, его производительность составит 12,78 ммоль/ч, что почти в 4 раза больше, чем в автоклаве.

Для более полного сравнения эффективности работы реакторов целесообразен расчет удельной производительности ИДУК по отношению к количеству используемого катализатора или к объему реакционной зоны реактора. В таблице 3 приведены исход-

Таблица 2

### Экспериментальные параметры процесса синтеза ИДУК в микроканальном реакторе

$u$ , мл/мин	$e_i$ , мольн. %		$X_{\text{ДЭА}}$ , мольн. %	$Q_{\text{ИДУК}}$ , ммоль/мин	$\tau$ , мин	$C_{\text{ИДУК}}$ на выходе, М
	ГЭГ	ИДУК				
0,2	22,1	34,3	57,5	0,32	2,00	1,06
0,4	22,1	22,8	46	0,43	1,00	0,71
0,8	17,8	11,1	30,1	0,41	0,50	0,34
1	15,5	11,5	28	0,54	0,40	0,36
1,6	8,5	3,3	13	0,25	0,25	0,10

Таблица 3

**Характеристики исследованных реакторов и сравнительные параметры их функционирования в синтезе ИДУК**

Показатель	Автоклав	Микроканальный реактор
Реакционный объем, см <sup>3</sup>	12	0,4
Загрузка катализатора, г	0,48	3,6
Максимальная глубина конверсии ДЭА, %	94,4	57,5
Кажущиеся константы скорости стадий, л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$k_I = 1,1 \cdot 10^{-3}, k_{II} = 8,6 \cdot 10^{-4}$	$k_I = 0,11, k_{II} = 0,22$
Удельная производительность, г <sub>ИДУК</sub> /(см <sup>3</sup> ·ч)*	0,018	4,38
Удельная производительность, г <sub>ИДУК</sub> /(г <sub>кат</sub> ·ч)*	0,46	0,49
* При глубине конверсии ДЭА 57,5 %.		

ные параметры реакторов, рассчитанные кажущиеся константы скорости и удельные производительности реакторов. При этом для корректности сравнения в обоих случаях расчеты были выполнены для одинаковой степени конверсии ДЭА, равной 57,5 % (максимальной для микроканального реактора).

Кажущиеся константы скорости процесса дегидрирования ДЭА в микроканальном реакторе оказываются на несколько порядков выше, чем в автоклаве. Такое различие связано со многими факторами, влияющими на скорость протекания реакции в автоклаве и в микроканальном реакторе. Среди них реакционный объем, масса катализатора, особенности внешне- и внутридиффузионных режимов и т.д. Видно, что при одинаковой глубине конверсии ДЭА удельная производительность микроканального реактора, рассчитанная на свободный реакционный объем, т.е. суммарный объем микроканалов, оказывается в 240 раз больше, чем в автоклаве. В то же время удельная производительность, рассчитанная на полную массу загруженного катализатора, оказывается практически одинаковой.

Сильное отличие в удельных производительностях, рассчитанных на объем реакционной зоны, связан с малым значением реакционного объема в микроканальном реакторе, что, по-видимому, существенно улучшает тепло- и массообмен. В то же время отсутствие существенного различия между удельными производительностями, рассчитанными на массу катализатора, является, по-видимому, кажущимся. Действительно, в использованном типе МК пластин порошок катализатора запрессовывается в объем пеномеди с характерным размером пор 0,25 мм. Таким образом, основная масса катализатора оказывается недоступна реагентам, а

в реакции принимает участие только тонкий слой катализатора вблизи поверхности МК пластины. Предположив, что толщина этого слоя примерно равна размеру поры после прессования пеномеди, т.е. около 0,083 мм (вычисления сделаны исходя из степени уменьшения толщины МК пластины из пеномеди в процессе прессования), можно оценить массу работающего катализатора на поверхности пластины, которая равна примерно 0,37 г. В этом случае удельная производительность, рассчитанная на массу доступного катализатора, составит 4,7 г<sub>ИДУК</sub>/(г<sub>кат</sub>·ч), что в 10 раз превышает аналогичное значение для автоклава. Отсюда можно сделать вывод, что, помимо названных достоинств микроканального реактора (см. Введение), можно говорить о более эффективном использовании в нем катализатора, находящегося в слое, толщина которого сравнима с характерным размером пор в МК пластине. Кроме того, высокая объемная плотность загруженного катализатора в микроканальном реакторе по сравнению с автоклавом дает существенный выигрыш в габаритах устройства для синтеза. Так, в нашем случае полный объем микроканального реактора составлял 52 см<sup>3</sup>, а автоклава — 395 см<sup>3</sup>.

## Заключение

Проведено сопоставление параметров процесса получения ИДУК путем дегидрирования ДЭА в двух реакторах — традиционном реакторе смешения (автоклаве) и в проточном микроканальном. В качестве катализатора использовали порошок состава Cu/ZrO<sub>2</sub>, который загружали в автоклав или запрессовывали в МК пластины из пеномеди. Тестирование



в автоклаве катализаторов, приготовленных двумя разными методами — путем соосаждения компонентов щавелевой кислоты и гидроксидом натрия, показало, что наибольшей активностью обладает катализатор, приготовленный соосаждением гидроксидом натрия с последующим восстановлением *in situ* в атмосфере водорода.

Найдено, что в обоих реакторах реакция дегидрирования ДЭА протекает через образование промежуточного соединения — ГЭГ, N-(2-гидроксиэтил)глицина. Математическая обработка кинетических данных показала, что наблюдаемый процесс удовлетворительно описывается формальной кинетической моделью, предполагающей наличие двух последовательных необратимых реакций второго порядка (I) и (II). При этом кажущиеся константы скорости процесса дегидрирования ДЭА в микроканальном реакторе оказались на несколько порядков выше, чем в автоклаве.

Показано, что удельная производительность синтеза ИДУК, рассчитанная на реакционный объем, в случае микроканального реактора оказалась почти в 240 раз выше, чем в случае автоклава. Удельная производительность, рассчитанная на массу загруженного катализатора для обоих случаев, оказалась примерно одинаковой, что связано с особенностью конструкции МК пластины, в которой основная масса катализатора запрессована в объеме пены и недоступна для реагентов. Оценка удельной производительности микроканального реактора, рассчитанная на массу доступного поверхностного слоя катализатора, показала преимущество по сравнению с автоклавом почти в 10 раз.

Высказано предположение, что высокая эффективность работы микроканального реактора связана с интенсификацией химических превращений за счет существенного улучшения тепло- и массопереноса в каналах субмиллиметровых размеров.

Полученные результаты показали возможность организации непрерывного высокоэффективного

процесса синтеза ИДУК в проточном микроканальном реакторе.

## Литература

1. Liu D., Cant N.W., Smith A.J., Wainwright M.S. The activity of chromia-promoted skeletal copper catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethanolamine to sodium glycinate based on measurements in a modified autoclave // *Appl. Catal.* 2006. V. 297. P. 18.
2. Franz J.E., Mao M.K., Sikorski J.A. *Glyphosate: A Unique Global Pesticide*. ACS Monograph 189, Washington, DC.: American Chemical Society, 1997.
3. Pat. 2384817 USA. Catalytic alkaline oxidation of alcohols. Chitwood H.C. 1945.
4. Pat. 4782183 USA. Method for manufacture of amino-carboxylic acid salts. Goto T., Yokoyama H. 1988.
5. Pat. 5292936 USA. Process to prepare amino carboxylic acid salts. Franczyk T. 1994.
6. Pat. 6376708 USA. Process and catalyst for dehydrogenating primary alcohols to make carboxylic acid salts. Morgestern D., Arhancet J.P. 2002.
7. Pat. 5220054 USA. Process for producing aminocarboxylic acid salt. Urano Y., Kadono Y. 1993.
8. Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H. *Microreactors — new technology for modern chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
9. Макашкин Л.Л., Андреев Д.В., Грибовский А.Г., Дутов П.М., Хантаков Р.М., Пармон В.Н. Исследование влияния конструкции микроканальных пластин на производительность микрореакторов паровой конверсии метанола // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 5. С. 1—8.
10. Пат. 2323047 РФ. Каталитические микроканальные пластины и способ их приготовления. Макашкин Л.Л., Грибовский А.Г., Андреев Д.В., Пармон В.Н. 2008.
11. Einarsson S., Josefsson B., Lagerkvist S. Determination of Amino Acids with 9-Fluorenylmethyl Chloroformate and Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography // *J. Chromatography*. 1983. V. 282. P. 609.