

Krzysztof ALEJSKI<sup>1</sup>, Magdalena EMMONS<sup>1</sup>, Marek LUKOSEK<sup>2</sup>, Ireneusz MIESIĄC<sup>1</sup>

e-mail: krzysztof.alejski@put.poznan.pl

<sup>1</sup> Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań<sup>2</sup> Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle

## Oksyetylenowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych na katalizatorze heterogenicznym. Badania eksperymentalne i modelowanie procesu

### Wstęp

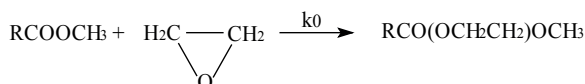
Bezpośrednie oksyetylenowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych jest stosunkowo nowym rozwiązaniem w technologii syntezy niejonowych związków powierzchniowo czynnych. Możliwość prowadzenia bezpośredniego oksyetylenowania estrów pojawiła się w wyniku opracowania specyficznych katalizatorów o charakterze homogenicznych jak i heterogenicznych. Otrzymywane produkty należą do grupy nietoksycznych i przyjaznych środowisku surfaktantów [1].

Prezentowana praca obejmuje badania eksperymentalne i modelowanie procesu oksyetylenowania estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych prowadzonego w obecności opracowanego, kompozytowego, glinowo-magnezowego katalizatora heterogenicznego.

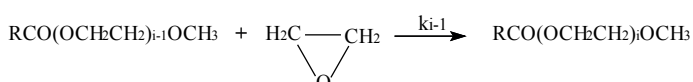
### Charakterystyka procesu

Przebieg szeregu reakcji następczych między estrami metylowymi kwasów tłuszczowych oraz kolejnymi pochodnymi i tlenkiem etylenu można przedstawić wg następującego schematu:

– powstawanie pierwszej pochodnej

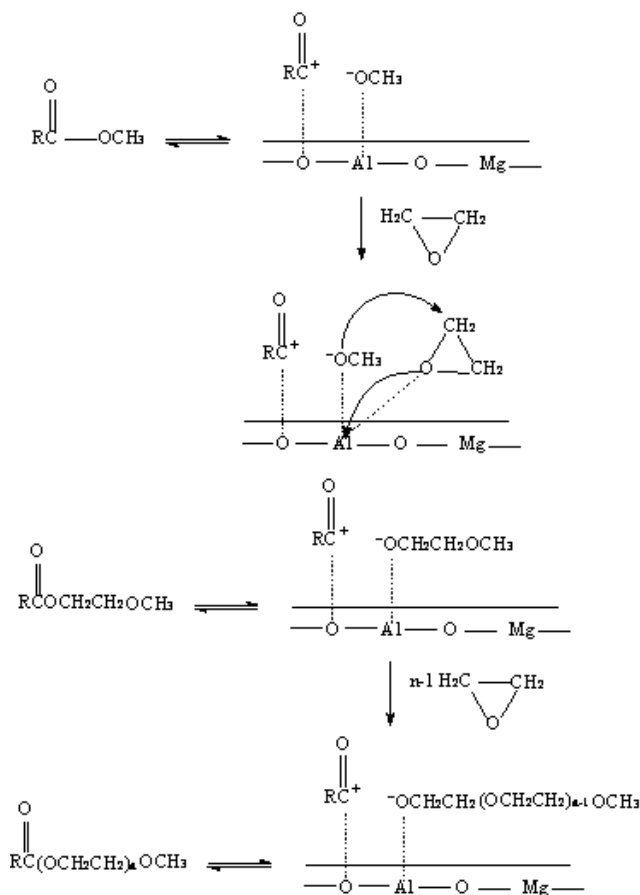


– powstawanie *i*-tej pochodnej



Reakcje przebiegają na glinowo-magnezowym katalizatorze heterogenicznym. Jednym z postulowanych mechanizmów zaproponowanym przez Hamę [1] jest przebieg reakcji na powierzchni katalizatora poprzedzony dysocjacyjną chemisorpcją estru (Rys.1). Wbudowanie kolejnych cząsteczek tlenu etylenu następuje przy węglu karbonylowym pochodzącym z grupy estrowej. Przedstawiony schemat odpowiada mechanizmowi powierzchniowemu *Eleya-Rideal*a. Szybkość reakcji powierzchniowej zależy więc zarówno od koncentracji powierzchniowej zaadsorbowanego estru i kolejnych oksyetylenowanych pochodnych oraz od koncentracji tlenu etylenu nad powierzchnią katalizatora. Koncentracje te wynikają odpowiednio z równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej oraz szybkości transportu reagentów w porach cząstek katalizatora. Z kolei stężenia na powierzchni cząstek katalizatora uzależnione są od szybkości wnikania substratów z głębi fazy ciekłej do zewnętrznej powierzchni cząstek oraz szybkością wnikania produktów od tej powierzchni do wnętrza roztworu. Rozpatrywany układ jest bardzo złożony, ponieważ jest to układ wieloskładnikowy, w którym liczba składników narasta wraz z upływem czasu reakcji. W zależności od stopnia oksyetylenowania (liczby moli tlenu etylenu wprowadzonego do jednego mola hydrofobowego substratu) należy rozpatrywać od około 10 do kilkudziesięciu składników.

W niniejszej pracy sformułowano uproszczony model procesu przebiegającego w półperiodycznym reaktorze zbiornikowym ze stopniowym dozowaniem tlenu etylenu, w którym prowadzone były badania przebiegu oksyetylenowania.



Rys. 1. Schemat mechanizmu reakcji na katalizatorze

### Model matematyczny procesu

Założenie o adsorpcji dysocjacyjnej estru i pochodnych oksyetylenowanych prowadzi do opisu równowagi adsorpcyjnej w formie izotermi *Langmuira* w poniższej postaci:

$$\theta_j = \frac{\sqrt{K_j C_j}}{1 + \sum_{i=0}^n \sqrt{K_i C_i}} \quad (1)$$

w którym  $K_i$  oznacza stałą równowagi adsorpcji dla składnika  $i$ ,  $C_i$  jest stężeniem składnika  $i$  a  $\theta_j$  jest stopniem pokrycia powierzchni. Zakładając, że w układzie przebiega  $n$  reakcji powierzchniowych, ich szybkości mogą być opisane w następującej formie:

– szybkość zaniku estru

$$R_0 = k_0 \frac{\sqrt{K_0 C_0}}{1 + \sum_{i=0}^n \sqrt{K_i C_i}} C_{EO} \quad (2)$$

– szybkość powstawania  $j$ -tej pochodnej

$$R_j = k_{j-1} \frac{\sqrt{K_{j-1} C_{j-1}}}{1 + \sum_{i=0}^n \sqrt{K_i C_i}} C_{EO} - k_j \frac{\sqrt{K_j C_j}}{1 + \sum_{i=0}^n \sqrt{K_i C_i}} C_{EO}, \quad (3)$$

– szybkość ubytku tlenu etylenu

$$R_{EO} = \sum_{j=0}^{n-1} k_j \frac{\sqrt{K_j C_j}}{1 + \sum_{i=0}^n \sqrt{K_i C_i}} C_{EO}, \quad (4)$$

W powyższych równaniach  $r$  oznacza szybkość reakcji dla poszczególnych etapów a  $k$  stałe szybkości reakcji.

Kompozytowe katalizatory glinowo-magnezowe mają strukturę porowatą o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej, dlatego zachodzące reakcje głównie będą przebiegać we wnętrzu ziaren katalizatora. Transport składników w ziarnie odbywa się w wyniku dyfuzji wewnętrznej charakteryzowanej przez efektywne współczynniki dyfuzji  $D_{eff}$ :

$$D_{eff} = D_j \frac{\varepsilon}{\chi}, \quad (5)$$

W powyższym wyrażeniu  $D_j$  jest współczynnikiem dyfuzji molekularnej składnika  $j$ ,  $\varepsilon$  jest porowatością a  $\chi$  krętością porów. Rozkład stężeń reagentów w ziarnie można wtedy opisać równaniami:

– stężenie składnika  $j$

$$D_{eff,j-1} \frac{d^2 C_{j-1}}{dr^2} + D_{eff,j-1} \frac{2}{r} \frac{dC_{j-1}}{dr} = k_{j-1} \frac{\sqrt{K_{j-1} C_{j-1}}}{1 + \sum_{i=0}^n \sqrt{K_i C_i}} C_{EO} - k_j \frac{\sqrt{K_j C_j}}{1 + \sum_{i=0}^n \sqrt{K_i C_i}} C_{EO}, \quad (6)$$

– stężenie tlenu etylenu

$$D_{eff,EO} \frac{d^2 C_{EO}}{dr^2} + D_{eff,EO} \frac{2}{r} \frac{dC_{EO}}{dr} = \sum_{j=0}^{n-1} k_j \frac{\sqrt{K_j C_j}}{1 + \sum_{i=0}^n \sqrt{K_i C_i}} C_{EO} \quad (7)$$

W powyższych równaniach  $C_{EO}$  oznacza stężenie tlenu etylenu w ziarnie w funkcji jego promienia. Warunki brzegowe dla układu równań (6) do (8) wynikają z równań konwekcyjnego wnikania reagentów do powierzchni ziarna oraz z warunku, że na głębokości równej średniej długości porów nie ma dalszego transportu reagentów w głąb ziarna.

Ponieważ ilość katalizatora jest bardzo mała (0,25%) szybkość zmian stężeń składników w fazie ciekłej jest także mała i układ może być traktowany jako quasi-stacjonarny. Gęstość strumienia wnikającego do powierzchni ziarna jest określona zależnością:

$$N_j = k_j (C_{0j} - C_{Rj}), \quad (8)$$

w którym  $C_{0j}$  jest stężeniem składnika  $j$  w fazie ciekłej a  $C_{Rj}$  jest stężeniem tego składnika przy powierzchni ziarna. Stężenie to wynika z rozwiązania układu równań (6) do (8). Stężenia wszystkich składników w fazie ciekłej z wyjątkiem tlenu etylenu wynikają z postępu reakcji:

$$V_r \frac{dC_{0j}}{dt} = -N_j F_s, \quad (9)$$

W przypadku tlenu etylenu należy dodatkowo uwzględnić strumień wnikający z fazy gazowej:

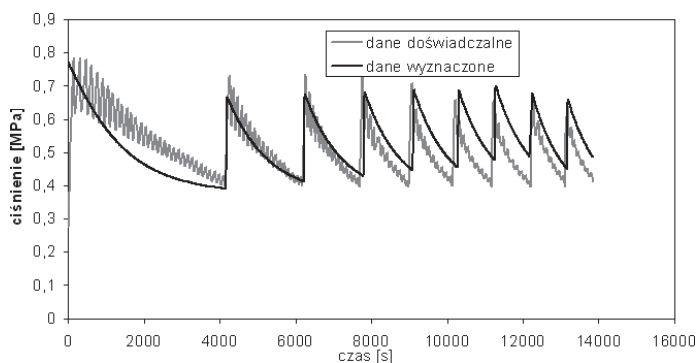
$$V_r \frac{dC_{EO}}{dt} = -N_{EO} F_s + N_{EOg} F_g, \quad (10)$$

$F_s$  i  $F_g$  oznaczają odpowiednio sumaryczną powierzchnię zewnętrzną ziaren katalizatora i powierzchnię międzyfazową gaz-ciecz.

Przedstawiony model procesu zawiera bardzo wiele stałych koniecznych do wyznaczenia na drodze eksperymentalnej. Wyznaczenie ich bezpośrednio spowoduje, że będą charakteryzowały się niską istotnością. Rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie faktu, że występujące składniki są homologami a więc związane z nimi stałe zmieniają się w sposób monotoniczny, dający się opisać w funkcji masy cząsteczkowej, co zmniejszy ich liczbę z kilkudziesięciu do kilku.

## Badania eksperymentalne

Oksyetylowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych badano w instalacji z okresowym reaktorem ciśnieniowym (*Autoclave Engineers*, Erie, USA) o objętości dwóch litrów, który znajduje się w *Institucie Ciężkiej Syntezy Organicznej BLACHOWNIA* w Kędzierzynie-Koźlu. Reaktor zaopatrzony jest w mieszałko mechaniczne, płaszcz grzejny, wężownicę chłodzącą oraz kapilarę węglaną pozwalającą na dozowanie w sposób okresowy czynnika oksyalkilującego. Dozowanie tlenu etylenu kontrolowane jest przez automatyczny system, zapewniający wprowadzenie odpowiedniej ich ilości w zależności od przyjętych wartości ciśnienia i temperatury w reaktorze. Ciśnienie panujące w reaktorze jest w sposób ciągły rejestrowane. Jest ono bezpośrednią miarą przereagowania tlenu etylenu. Katalizator w mieszaninie reakcyjnej występuje w postaci zawiesiny. Proces oksyetylowania prowadzono w temperaturze 180°C i pod maksymalnym ciśnieniem 0,8 MPa. Przed rozpoczęciem dozowania tlenu etylenu reaktor przedmuchiwało azotem a następnie zawartość suszono w celu usunięcia śladów wody z układu. Po zakończeniu wprowadzania tlenu etylenu mieszaninę reakcyjną wygrzewano aż do osiągnięcia odpowiedniej wartości ciśnienia w reaktorze, aby uzyskać maksymalne przereagowanie substratów. Ostatnim etapem procesu było wychłodzenie, przedmuchiwanie azotem i rozładowanie reaktora. Skład frakcyjny uzyskiwanych produktów określano techniką chromatografii gazowej. Użyto chromatografu firmy *Hewlett Packard* (model 5890, seria 2).



Rys. 2. Zmiany ciśnienia w reaktorze w trakcie procesu

Przykładowy przebieg ciśnienia w reaktorze (eksperymentalnych i obliczonych) przedstawiono na rys. 2.

## Podsumowanie

Przedstawiona metoda modelowania oraz redukcji liczby parametrów modelu pozwala na uzyskanie przybliżonego obrazu procesu oksyetylowania na katalizatorach heterogenicznych. Złożoność procesu nie pozwala na uzyskanie rozwiązań analitycznych.

## LITERATURA

[1] I. Hama, H. Sasamoto, T. Okamoto: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74**, nr 7 (1997).

*Praca realizowana w ramach projektu 32-267/10 DS*