

УДК 547.264:549.67

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПАРОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ БУТАНОЛА-2 И ПЕНТАНОЛА-2 НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А.М.Алиев, Г.А.Али-заде

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
1143 Баку, пр.Г.Джавида 29; e-mail: itpcht@itpcht.ab.az*

Предложена вероятная стадийная схема механизма реакции парофазной дегидратации бутанола-2 и пентанола-2 на цеолитном катализаторе NaY с учетом изомерного состава олефинов. Разработана теоретически обоснованная кинетическая модель реакции и определены значения ее кинетических параметров.

Ключевые слова: бутанол-2, пентанол-2, дегидратация, цеолиты, катализатор.

Один из путей усовершенствования процессов нефтехимического производства связан с применением высокоэффективных катализаторов, использование которых приводит к сокращению расхода сырья и энергии, снижению эксплуатационных расходов на выделение и очистку получаемого продукта.

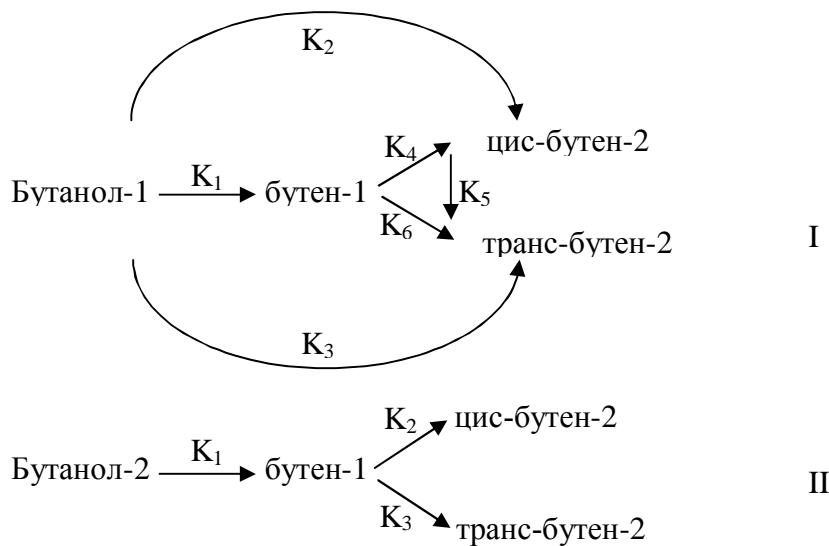
Протекание парофазной реакции дегидратации втор-бутанола на цеолитном катализаторе NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,9$) и втор-пентанола на цеолитном катализаторе NaY, обработанного 1%-ным раствором диметилсульфоксида в пентаноле-2 с высокими выходами и селективностью при относительно низких температурах открывает широкие возможности для

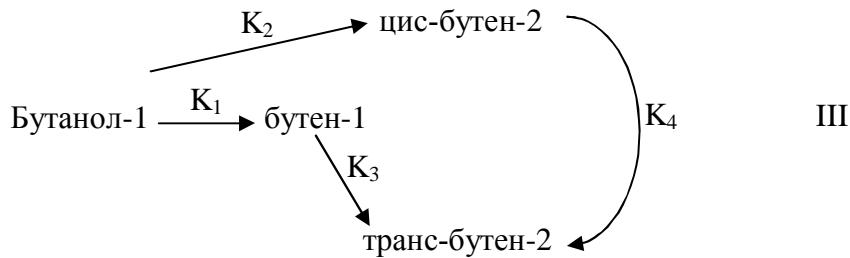
синтеза таких важных мономеров как бутилены и амилены высокой чистоты и с определенным изомерным составом [1, 2].

Исследования кинетических закономерностей протекания реакции дегидратации бутанола-2 и пентанола-2 на вышеуказанном катализаторе, с учетом изомерного состава, проведены в работах [3, 4].

В настоящей работе представлены результаты разработки обобщенной кинетической модели этих реакций.

На основе анализа литературных материалов нами предложены следующие вероятные схемы механизма протекания реакций дегидратации бутанола-2 и дальнейшей изомеризации полученных бутиленов.





Вышеприведенным схемам механизма протекания реакции соответствуют следующие кинетические модели:

I схема:

II схема:

III схема:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{U}{G_k} = K_1 P_{C_4H_9OH} - K_6 P_{\alpha-C_4H_8} \\ \frac{Y}{n^0_6} = K_2 P_{C_4H_9OH} - K_4 P_{\alpha-C_4H_8} - K_5 P_{\pi-C_4H_8} \\ \frac{Z}{n^0_6} = K_3 P_{C_4H_9OH} - K_5 P_{\pi-C_4H_8} + K_6 P_{\alpha-C_4H_8} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{U}{G_k} = K_1 P_{C_4H_9OH} - K_2 P_{\alpha-C_4H_8} - K_3 P_{\pi-C_4H_8} \\ \frac{Y}{n^0_6} = K_4 P_{\alpha-C_4H_8} \\ \frac{Z}{n^0_6} = K_3 P_{\alpha-C_4H_8} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{U}{G_k} = K_1 P_{C_4H_9OH} \\ \frac{Y}{n^0_6} = K_2 P_{C_4H_9OH} - K_4 P_{\pi-C_4H_8} \\ \frac{Z}{n^0_6} = K_3 P_{\alpha-C_4H_8} + K_4 P_{\pi-C_4H_8} \end{array} \right.$$

где $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$ – константы скоростей; $P_{C_4H_9OH}, P_{\alpha-C_4H_8}, P_{\pi-C_4H_8}, P_{\pi-C_4H_8}$ и P_{H_2O} – парциальные давления; C_4H_9OH , $\alpha-C_4H_8$, цис- C_4H_8 , транс- C_4H_8 и H_2O ; u -выход бутена-1; y -выход цис-бутена-2; z -выход транс-бутена-2; x -конверсия.

$$\begin{aligned} P_{C_4H_9OH} &= \frac{1-x}{1+x} p; & P_{\alpha-C_4H_8} &= \frac{x-y-z}{1+x} p; \\ P_{\pi-C_4H_8} &= \frac{y}{1+x} p; & P_{\pi-C_4H_8} &= \frac{z}{1+x} p; \\ P_{H_2O} &= \frac{x}{1+x} p; & p &= 1 \text{ атм.} \end{aligned}$$

Аналогичные рабочие гипотезы о

вероятных схемах механизма протекания реакции нами предложено и для дегидратации втор-пентанола.

На основании экспериментальных данных была проведена дискриминация конкурирующих гипотез о механизме протекания реакций дегидратации втор-бутанола и втор-пентанола. На этом этапе проверялось соответствие структуры кинетических моделей конкурирующих гипотез экспериментальным кинетическим данным на основе функции минимизации.

Результаты этих исследований представлены в табл. 1.

Табл.1. Дискриминация кинетических моделей для процессов дегидратации втор- бутанола и втор-пентанола

| Численные значения функции минимизации для кинетических моделей I, II, III | | |
|--|----------|-----------|
| F_I | F_{II} | F_{III} |
| Для дегидратации втор-бутанола | | |
| 170 | 220 | 260 |
| Для дегидратации втор-пентанола | | |
| 140 | 190 | 230 |

Как видно из данных табл. 1, в исследуемом диапазоне изменения параметров структуры моделей механизмов II и III для обеих реакций противоречат их экспериментальным кинетическим закономерностям процессов, в то время как модели механизмов I хорошо согласуются с экспериментом.

Статистическую обработку полученных экспериментальных данных не проводили, поскольку за действительные результаты принимали средние значения 3-4 опытов, сходимость которых не превышала -1%.

Для оценки параметров кинетической модели в качестве критерия, характеризующего степень совпадения результатов расчета и экспериментальных данных, была выбрана функция:

$$F = \min \sum_{j=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{P_{ji}^{\text{эксп.}} - P_{ji}^{\text{рас.}}}{P_{ji}^{\text{эксп.}}} \right)^2 \quad (1)$$

где $P_{ji}^{\text{эксп.}}, P_{ji}^{\text{рас.}}$ - экспериментальные и расчетные значения парциального давления i -го компонента j -ом опыте; m – число экспериментов; n – число компонентов.

Процедура оценивания параметров сводилась к минимизации функции (1) с помощью программной системы "Поиск".

Для оценки параметров кинетической модели были использованы экспериментальные данные.

В табл.2 представлены численные значения параметров кинетических моделей реакций дегидратации втор-бутанола и втор-пентанола. При найденных численных значениях констант кинетических моделей относительные ошибки расчетных и экспериментальных значений парциальных давлений целевых продуктов обеих реакций не превышала 5%. Эти величины соизмеримы с уровнем экспериментальных ошибок и число экспериментов значительно превышает число оцениваемых параметров, поэтому дальнейшее значение кинетических констант не проводилось.

Таблица 2. Константы кинетических моделей процессов дегидратации втор-бутанола и втор-пентанола.

| Реакция Константы | Дегидратация бутанола-2 в бутилены | Дегидратация пентанола-2 в амилены |
|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| K_{01} ; моль/г(кат)·час·атм | 11.6 | 0.050 |
| E_1 ; ккал/моль | 15.0 | 17.0 |
| K_{02} ; моль/г(кат)·час·атм | 17.2 | 0.012 |
| E_2 ; ккал/моль | 21.2 | 23.1 |
| K_{03} ; моль/г(кат)·час·атм | 13.8 | 0.01 |
| E_3 ; ккал/моль | 26.7 | 30.0 |
| K_{04} ; моль/г(кат)·час·атм | 7.3 | 0.02 |
| E_4 ; ккал/моль | 12.0 | 14.1 |
| K_{05} ; моль/г(кат)·час·атм | 20.0 | 0.014 |
| E_5 ; ккал/моль | 24.6 | 27.2 |
| K_{06} ; моль/г(кат)·час·атм | 17.2 | 0.011 |
| E_6 ; ккал/моль | 25.8 | 26.7 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова З.Г., Касумова Н.М., Искендерова Г.А., Султанова А.И. А.с. 1320203. Способ получения бутенов. Опубл. в БИ. 1987. № 24.
2. Касумова Н.М., Искендерова Г.А., Алиев А.М. А.с. 1509346. Способ получения амиленов. Опубл. в БИ. 1989. № 35.
3. Алиев А.М., Али-заде Г.А., Меджидова С.М. Изучение кинетических закономерностей и изомерного состава реакции парофазной дегидратации бутанола-2 на цеолитном катализаторе // Химические проблемы. 2009. №1. С. 165-167 .
4. Алиев А.М., Али-заде Г.А. Кинетика реакции парофазной дегидратации пентанола-2 на синтетическом цеолите NaY. // Химические проблемы. 2009. № 3. С.554-556 .

SEOLİT KATALİZATORU ÜZƏRİNĐƏ BUXAR FAZADA BUTANOL-2 VƏ PENTANOL-2-NİN DEHİDRATLAŞMASI REAKSİYASININ KİNETİK MODELİ

A.M.Əliyev, G.Ə.Əli-zadə

NaY seolit katalizatoru üzərində buxar fazada butanol-2 və pentanol-2-nin dehidratlaşması reaksiyasının izomer tərkibi ehtimal olunan mərhələləri mexanizmi təklif olunmuşdur. Reaksiyanın nəzəri əsaslanmış kinetik modeli işlənib hazırlanmış və kinetik parametrlərinin qiymətləri təyin edilmişdir.

Açar sözlər: butanol-2, pentanol-2, dehidratlaşma, seolitlər, katalizator.

KINETIC MODEL OF THE REACTION OF VAPOR PHASE DEHYDRATION OF BUTANOL-2 AND PENTANOL-2 AT THE ZEOLITE CATALYST

A.M.Aliyev, G.A.Ali-zade

A probable stage-by-stage scheme of mechanism of the reaction of vapor phase dehydration of butanol-2 and pentanol-2 at the zeolite catalyst NaY with due regard of isomer composition of olefins has been suggested. Theoretically grounded kinetic model of the process has been worked up and the values of its kinetic parameters determined.

Keywords: butanol-2, pentanol-2, phase dehydration, zeolit, catalyst.

Поступило в редакцию 19.05.2011