

УДК 637.002.095

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА ИЗОБУТИЛЕНОМ**Н.Ю.Зейналов, М.Р.Байрамов, М.А.Джавадов, Р.А.Гусейнова, И.К.Аллахвердиев***Бакинский государственный университет
e-mail: info@bsu.az*

Изучены конкурирующие реакции алкилирования этанола изобутиленом и параллельно-побочные процессы в присутствии нового протонсодержащего гетерогенного катализатора. Разработана кинетическая модель процесса, позволяющая определению теоретических оптимальных условий для получения этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ) с максимальным выходом, который является экологически чистой и высокооктановой добавкой к бензинам. Установлено, что при температуре 293-323 К, давлении 0.5-0.6 МПа и соотношении этанол: изобутилен-3:1 мол. выход ЭТБЭ составляет около 85%.

Как известно, большинство компонентов отработанных газов автомобильных двигателей токсичны. В связи с этим во многих странах мира введены требования об ограничении содержания в моторном топливе серы и ароматических углеводородов, в том числе бензола (не более 1%) [1]. Для улучшения эксплуатационных свойств бензинов важное значение имеет введение в них оксигенатов (предпочтительно простых третичных эфиров) в количестве, обеспечивающем содержание связанного кислорода не ниже 2-3 мас.%. Их использование позволяет улучшить антидетонационную стойкость бензина, увеличивает полноту его сгорания, снижает содержание оксидов углерода и азота в выхлопных газах [1,2]. Поэтому в решении этой актуальной проблемы разработке и внедрению технологий производства простых алкил-трет-алкиловых эфиров (АТАЭ) уделяется особое внимание [3].

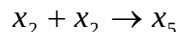
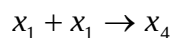
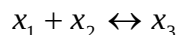
Для разработки технологии АТАЭ можно использовать реакции алкилирования низкомолекулярных спиртов изоолефинами.

Указанный процесс алкилирования изучен в присутствии нового протонсодержащего гетерогенного катализатора $0.3\% \text{Pt} \cdot \text{ZSM} \cdot \text{H}^+$. Результаты проведенных иссле-

дований показывают, что в условиях процесса наблюдается протекания некоторых параллельно-побочных реакций: димеризация этанола, олигомеризация изобутилена и др. [4-6]. Для уточнения обнаруженного факта и определения оптимальных условий получения ЭТБЭ с максимальным выходом нами предлагается кинетическая модель, позволяющая максимально приблизиться к теоретическому оптимальному режиму, в частности к оптимальному температурному режиму. Результатом исследований процесса алкилирования этанола изобутиленом является определение вида и численных значений параметров кинетической модели химической реакции, лежащей в основе процесса. Экспериментальные данные были получены в лаборатории Научно-исследовательского центра "Petrokimgrup".

Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод, что в процессе алкилирования этанола изобутиленом в присутствии применяемого катализатора наряду с основной реакцией наблюдается димеризация этанола и олигомеризация изобутилена. Это дает возможность представить механизм процесса в обобщенном виде следующим образом.

Введем следующие обозначения: x_1 -изобутилен, x_2 –этанол, x_3 -ЭТБЭ, x_4 -олигомер изобутилена, x_5 - $\text{H}_5\text{C}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$;



Согласно закону действующих масс, кинетические уравнения, соответствующие схеме химических превращений, в реакции алкилирования этанола изобутиленом будут в следующем виде:

$$\frac{dx_1}{d\tau} \equiv -k_1 \cdot x_1 \cdot x_2 - k_2 \cdot x_1^2$$

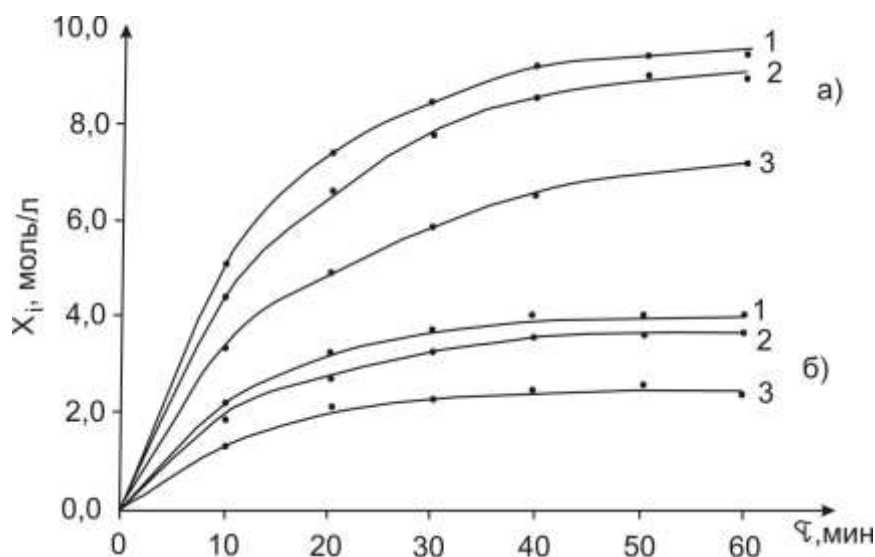
$$\frac{dx_2}{d\tau} \equiv -k_1 \cdot x_1 \cdot x_2 - k_3 \cdot x_2^2$$

где x_i – концентрация i -го компонента (его мольная доля); $i=1..5$; k_s – константы скорости соответствующих реакций; $s=1..3$.

Поиск кинетических констант по

приведенной модели проводился методом максимального правдоподобия и дифференциальные уравнения интегрировали методом Рунге-Кутты. Программа расчета кинетических констант процесса составлена на алгоритмическом языке IBM CSMP.

Для изучения статистических значений кинетических констант и энергии активации реакции алкилирования этанола изобутиленом в качестве определяющего показателя была использована зависимость изменения концентрации ключевых компонентов x_i поглощения x_i от времени (τ). Реакцию проводили в интервале температур 273-373 К при оптимальном соотношении этанол:изобутилен = 3:1 (моль). Процесс алкилирования изучали при изменении времени реакции от 0 до 60 минут. Кинетические кривые реакции алкилирования, проведенных при различных температурах, представлены на рисунке.



Кинетические кривые превращения этанола X_1 (а) и изобутилена X_2 (б) в ЭТБЭ при различных температурах, К: 1-293, 2-323, 3-353.

В результате обработки экспериментальных данных были получены численные

значения кинетических констант, которые представлены в таблице.

Расчетные значения кинетических констант процесса алкилирования этанола изобутиленом при различных температурах.

Константы, л/моль мин	Температура, К		
	293	323	353
K_1	5.5631	4.8320	2.6210
K_2	1.3820	1.2210	0.8972
K_3	0.9821	0.9620	0.3311

Характер расчетных кинетических кривых согласуется с экспериментальными данными. После линеаризации уравнения Аррениуса математическими методами были оценены значения энергии активации и предэкспоненциальные множители:

$$K_1 = 1.2 \cdot 10^{-1} \exp(1827/RT)$$

$$K_2 = 0.8 \cdot 10^{-3} \exp(1340/RT)$$

$$K_3 = 1.1 \cdot 10^{-3} \exp(2816/RT)$$

Количественная оценка результатов подбора констант показала, что предложенная модель реакции алкилирования этанола изобутиленом, с учетом найденных

величин кинетических констант, может быть принята со степенью достоверности ~95%. Адекватность предложенной кинетической модели процесса, полученной экспериментальными данными, позволяет моделировать его в реакционных системах.

Эта модель может быть использована для составления математического описания реактора алкилирования низших спиртов изоолефинами с целью оптимального проектирования и управления процессом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхнев В., Звягин В., Морощкин Ю. // Нефть России. 2000. № 10. С.27-31.
2. Данилов А.М. //Химия и технология топлив и масел. 2007. № 2. С. 47-56.
3. Красных Е.Л., Леванова С.В., Карасева С.Я. и др. //Нефтехимия. 2005. Т.45. № 2. С. 111-114.
4. Зейналов Н.Ю., Байрамов М.Р., Алиева Ф.Д. и др. Новый метод получения алкил-трет-бутиловых эфиров // Химические проблемы. 2008. №1. С.144-146.
5. Колосников И.М. Катализ и производство катализаторов. М: Техника.2004. 450 с.
6. Зейналов Н.Ю., Байрамов М.Р., Махмудов С.Г. и др. Эффективный метод получения ЭТБЭ //Республиканская научная конференция, посвященная 90-летнему юбилею БГУ. Баку. 2009. С. 132.

ETANOLUN İZOBUTİLENLƏ ALKİLLƏŞMƏSİ PROSESİNİN KİNETİK MODELİ

N.Y.Zeynalov, M.R.Bayramov, M.Ə.Cavadov, R.Ə.Hüseynova, İ.K.Allahverdiyev

Yeni heterogen katalizator iştirakında etanolun i-butilenlə alkilləşməsi prosesi və ehtimal olunan əlavə çevrilmələr araşdırılmışdır. Prosesin kinetik modeli işlənmiş, modelin əsas göstəriciləri müəyyənləşdirilmişdir. Yüksək oktan ədədli komponent kimi istifadə olunan əsas məhsulun - etil-üçlü-butil efirinin (EÜBE) maksimal çıxımını təmin edən nəzəri optimal şərait kinetik model əsasında aşkarlanıb. Müəyyən olunub ki, 293-323 K temperatur, 0.5-0.6 MPa təzyiq və etanol: i-butilen= 3:1 mol. şəraitində EÜBE-nin çıxımı ~85% olur.

KINETIC MODEL OF ETHANOL ALKYLATION PROCESS BY ISOBUTYLENE

N.Y.Zeynalov, M.R.Bayramov, M.A.Javadov, R.A.Huseynova, İ.K.Allahverdiyev

Competing reactions of ethanol alkylation by isobutylene and parallel-collateral processes in the presence of a new protoncontaining heterogeneous catalyst have been analysed. A kinetic model of the process has been elaborated to identify theoretical optimal conditions for obtaining of ethyl-tret-butyl ether (ETBE) with maximum yield which is ecologically clean and high-octane additive to gasolines. It has been established that at temperatures 293-323 K, pressures 0,5-0,6 MPa and correlation ethanol-isobutylene 3:1 mol, the yield of ETBE is approx.85%.