

УДК 519.876.5

Дискриминация вида кинетического уравнения для реакции алкилирования бензола этиленом

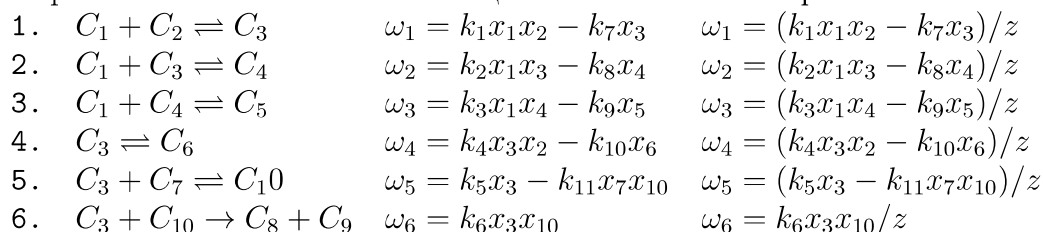
© А. В. Балаев¹, Н. М. Сафуанова²

Аннотация. В настоящей работе приведены результаты, полученные при разработке кинетической модели реакции алкилирования бензола этиленом на цеолитном катализаторе ZSM-5. Проведена дискриминация кинетических уравнений и для последующих исследований предложено использовать зависимости Ленгмюра-Хиншельвуда, учитывающие торможение химических реакций поверхностной реакцией бензола с этиленом. Решена обратная кинетическая задача и определены численные значения кинетических параметров, описывающие экспериментальные данные в пределах погрешности количественного анализа.

Ключевые слова: Кинетические уравнения, система дифференциальных уравнений, закон действующих масс, зависимости Ленгмюра-Хиншельвуда, константы скорости реакции, энергии активации, адсорбционные параметры.

1. Введение

Экспериментальные исследования реакции алкилирования бензола этиленом проводили в лабораторном реакторе с неподвижным слоем катализатора. В ходе экспериментов варьировали: соотношение концентраций этилена x_1 и бензола x_2 , объемную скорость подачи (или время контакта) исходной реакционной смеси, температуру реакции. На основе анализа литературных [1]-[3] и экспериментальных данных, полученных в лаборатории контактных каталитических процессов ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», предложена схема химических превращений реакции алкилирования бензола этиленом на цеолитном катализаторе ZSM-5:



где C_i концентрации компонентов, моль/л: C_1 - этилен (C_2H_4), C_2 - бензол (C_6H_6), C_3 - этилбензол ($C_6H_5C_2H_5$), C_4 - диэтилбензол ($C_6H_4(C_2H_5)_2$), C_5 - три-этилбензол ($C_6H_3(C_2H_5)_3$), C_6 - ($C_6H_4(CH_3)_2$), C_7 - стирол ($C_6H_5C_2H_3$), C_8 - толуол ($C_6H_5CH_3$), C_9 - парафин (CH_4), C_{10} - водород H_2 ; x_i - концентрации компонентов, нумерация которых совпадает с нумерацией C_i , мольные доли; $\omega_j = W_j/C_o$ - приведенные скорости реакций, $мин^{-1}$; W_j - скорость j -ой стадии, $кмоль \cdot м^{-3} \cdot мин^{-1}$.

Входящие в ω_j константы k_j являются некоторыми приведенными величинами, которые имеют размерность обратного времени, и связаны с истинными константами (K_j) соотношениями: $k_j = K_j \cdot C_o$ ($j=1,2,3,5,6$), размерность K_j ($м^3 \cdot кмоль^{-1} \cdot мин^{-1}$); размерность константы k_4 и всех констант обратных реакций k_j ($j=7 \dots 11$) совпадают с размерностью констант K_j ($мин^{-1}$).

¹Ведущий научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа, avbalaev@gmail.com

²Аспирант, Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа; snurija@yandex.ru.

2. Дискриминация вида кинетических уравнений

Кинетические уравнения, соответствующие схеме превращений, проанализированы в виде двух функциональных зависимостей: в рамках закона действующих масс (ЗДМ) - второй столбец, а также в виде зависимостей Ленгмюра-Хиншельвуда (ЛХ) - третий столбец.

Предполагается, что скорость реакции алкилирования бензола этиленом может замедляться за счет торможения следующими процессами:

- поверхностной реакцией (ЛХ-Р): $z = (1 + k_E x_1 + k_B x_2)^2$;
- адсорбцией бензола (ЛХ-Б): $z = 1 + k_E x_1$;
- адсорбцией этилена (ЛХ-Э): $z = 1 + k_B x_2$.

Безразмерные константы торможения k_E и k_B связаны с размерными величинами соотношениями: $k_E = K_E C_o$ и $k_B = K_B C_o$.

Математическое описание процесса алкилирования бензола этиленом в изотермическом реакторе идеального вытеснения, учитывающее протекание реакций с изменением числа молей реакционной смеси, представляется системой уравнений:

$$\frac{1}{S} \frac{d\bar{N}}{dl} = F_N, F_N = \frac{1}{V_o} \sum_{j=1}^6 \omega_j \sum_{i=1}^{10} \nu_{ij}, \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dx_i}{dl} = \frac{F_i - x_i F_N}{\bar{N}}, F_i = \frac{1}{V_o} \sum_{j=1}^6 \nu_{ij} \omega_j, \quad (2.2)$$

с начальными условиями - $l=0$: $x_j = x_j^o, \bar{N} = 1$.

Следствием того, что реакция протекает с изменением числа молей, является неравенство нулю хотя бы одного из коэффициентов δ_j .

В уравнениях (2.1), (2.2) $\bar{N} = N/N_o$ - относительное изменение числа молей реакционной смеси; $N = V \cdot C$ и $N_o = V_o \cdot C_o$; V и V_o - объемная скорость подачи реакционной смеси и ее начальное значение, $м^3/с$; C и C_o - мольная плотность реакционной смеси и ее начальное значение, $кмоль/м^3$; l - осевая координата, м. Правые части дифференциальных уравнений (2.1), (2.2) имеют вид:

$$F_1 = -\omega_1 - \omega_2 - \omega_3, F_2 = -\omega_1, F_3 = \omega_1 - \omega_2 - \omega_4 - \omega_5 - \omega_6, F_4 = \omega_2 - \omega_3, F_5 = \omega_3, F_6 = \omega_4, F_7 = \omega_5, F_8 = \omega_6, F_9 = \omega_6, F_{10} = \omega_5 - \omega_6, F_{11} = F_N = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 + \omega_5 + \omega_6.$$

Для решения системы уравнений (2.1), (2.2) использовался метод Рунге-Кутты 4-го порядка точности с автоматическим выбором шага интегрирования по пространственной координате [4]. При дискриминации кинетических уравнений в качестве критерия минимизации рассматривался следующий функционал:

$$F = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} \frac{|x_i^x - x_i^p|}{x_i^x} \right)_n, \quad (2.3)$$

где N - число измерений в n -том опыте.

Приведенные в таблице 1 значения функционала показывают, что кинетические уравнения в виде зависимостей Ленгмюра-Хиншельвуда в предположении, что торможение определяется поверхностной реакцией этилена с бензолом, лучше описывают экспериментальные данные.

Именно такие кинетические уравнения будут использоваться при дальнейшем моделировании процесса алкилирования бензола этиленом.

Решение обратной кинетической задачи осуществляли, комбинируя метод случайного поиска, градиентный метод и метод покоординатного спуска. Найденные при решении обратной кинетической задачи численные значения кинетических и адсорбционных констант, энергий активации и теплот адсорбции приведены в таблице 2.

Таблица 1. Средняя относительная ошибка, рассчитанная по критерию (2.3), для различных видов кинетических уравнений.

Время контакта	ЗДМ	ЛХ-Р	ЛХ-Э	ЛХ-Б
6.78 с	18%	9,2%	11,8%	11,8%
9.04 с	20%	6,7%	16%	11,8%
13.6 с	15,5%	4,2%	17%	11,1%

Таблица 2. Численные значения кинетических и адсорбционных констант при 380°C , энергий активации (E , ккал/моль) и теплот адсорбции (Q , ккал/моль) для кинетических уравнений ЛХ-Р.

№ констант	$k_i(1/\text{с})$	E_i	№ констант	$k_i(1/\text{с})$	E_i
1	0.87	31.0	7	$0.95 \cdot 10^{-4}$	30.4
2	1.82	34.9	8	0.045	19.6
3	9.46	36.6	9	0.02	20.7
4	$0.42 \cdot 10^{-2}$	30.6	10	1.45	30.5
5	$0.17 \cdot 10^{-3}$	33.2	11	0.01	31.8
6	2.29	19.5			
	$b_B(380^{\circ}\text{C})$	Q_B		$b_E(380^{\circ}\text{C})$	Q_E
	0.07	21.7		$0.12 \cdot 10^{-2}$	12.8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi Y-f., Gfo Y., Dai Y-c., Yuan W-k.,/ Kinetics for benzene + ethylene reaction in near critical regions // Chem.Eng.Sci. 2001. V.56. P.1403-1410.
2. Perego C., Ingallina P.,/ Recent advances in alkylation of aromatics: new catalysis and new processes //Catalysis Today. 2002. V.73. P.3-22.
3. Zhang Y., Du Z., Min E.,/ Effect of acidity and strutures of supported tungsto-phosphoric acid on its catalytic activity and selectivity in liquid phase synthesis of ethylbenzene // Catalysis Today. 2004. V.93-95. P.327-332
4. Augustin S.C.,/ Modified Mersons investigation algorithm with saves two evaluation at each step // Simulation. 1974. V. 22. № 3. P. 90-92.

Discrimination of kinetical equation type for reaction of benzene with ethylene alkylation

© A. V. Balaev, N. M. Safuanova

Abstract. In this work are presented the results received under development of kinetic model of benzene with ethylene alkylation reaction on zeolite catalyst ZSM-5. It was carried out discrimination of kinetic equations and for further investigation was proposed to use Langmuir-Hinshelwood relations with surface reaction rate-determining step. It was solved inversed kinetic problem and were estimated kinetic parameters, which described experimental data in the limits of quantities analysis inaccuracy.

Key Words: Kinetic equations, system of differential equations, law action mass, Langmuir-Hinshelwood relations, reaction rate constants, activation energies, adsorption parameters.