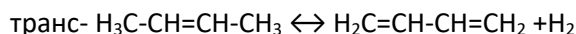
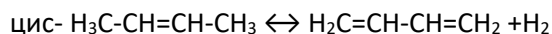
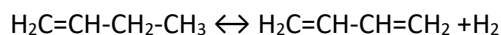


При гетерогенно каталитическом дегидрировании бутенов (бутен-1 28%, цис-бутен-2 32%, транс-бутен-2 40%) в дивинил в присутствии водяного пара протекают реакции:



Реакция проводится:

а) При атмосферном давлении, при молярном соотношении водяной пар:сырье 20:1 в температурном интервале 750-950 К. Определить оптимальную температуру выхода дивинила

б) При атмосферном давлении и температуре 900 К. Определить молярное соотношение водяной пар:олефин в исходной смеси, соответствующее максимальному равновесному выходу дивинила.

а) Составим матрицу стехиометрических коэффициентов:

Таблица 1. Матрица стехиометрических коэффициентов

| | бутен-1 | дивинил | водород | цис-бутен-2 | транс-бутен-2 |
|-----------|---------|---------|---------|-------------|---------------|
| реакция 1 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| реакция 2 | 0 | 1 | 1 | -1 | 0 |
| реакция 3 | 0 | 1 | 1 | 0 | -1 |

Зададимся начальными значениями количеств веществ и определим количества веществ в произвольный момент времени:

Таблица 2. Количества веществ

| | бутен-1 | дивинил | водород | цис-бутен-2 | транс-бутен-2 | водяной пар |
|----|---|--|--|---|---|-------------------------------------|
| m0 | 0.013 | 0 | 0 | 0.015 | 0.019 | 0.952 |
| m | 0.013-x ₁ | x ₁ +x ₂ +x ₃ | x ₁ +x ₂ +x ₃ | 0.015-x ₂ | 0.019-x ₃ | 0.952 |
| Σm | x ₁ +x ₂ +x ₃ +1 | | | | | |
| Z | $\frac{0.013 - x_1}{x_1 + x_2 + x_3 + 1}$ | $\frac{x_1 + x_2 + x_3}{x_1 + x_2 + x_3 + 1}$ | $\frac{x_1 + x_2 + x_3}{x_1 + x_2 + x_3 + 1}$ | $\frac{0.015 - x_2}{x_1 + x_2 + x_3 + 1}$ | $\frac{0.019 - x_3}{x_1 + x_2 + x_3 + 1}$ | $\frac{0.952}{x_1 + x_2 + x_3 + 1}$ |

Константы равновесия реакций найдем через константы равновесия образования индивидуальных веществ.

Таблица 3. Константы равновесия образования веществ и константы равновесия реакций дегидрирования

| Т, К | lg(kp _f) | | | | | kp | | |
|------|----------------------|---------|---------|-------------|---------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| | бутен-1 | дивинил | водород | цис-бутен-2 | транс-бутен-2 | реакция 1 | реакция 2 | реакция 3 |
| 700 | -13.293 | -15.8 | 0 | -13.129 | -12.943 | 3.112×10 ⁻³ | 2.133×10 ⁻³ | 1.39×10 ⁻³ |
| 800 | -13.479 | -14.88 | 0 | -13.404 | -13.235 | 0.040 | 0.033 | 0.023 |
| 900 | -13.644 | -14.18 | 0 | -13.641 | -13.482 | 0.291 | 0.289 | 0.200 |
| 1000 | -13.786 | -13.63 | 0 | -13.843 | -13.692 | 1.432 | 1.633 | 1.153 |

Расчет констант равновесия реакций в интервале температур производится по формуле:

$$kp = 10^{v \cdot \lg(kp_f)}, \quad (1)$$

где v – матрица стехиометрических коэффициентов,

$\lg(kp_f)$ – матрица логарифмов констант равновесия образования веществ в температурном интервале из таблицы 3.

Составив для каждой реакции уравнение:

$$\prod_i Z_i^{v_i} = kp, \quad (2)$$

Получим:

$$\begin{cases} \frac{(x_1 + x_2 + x_3)^2}{(0.013 - x_1) \cdot (x_1 + x_2 + x_3 + 1)} = kp_1 \\ \frac{(x_1 + x_2 + x_3)^2}{(0.015 - x_2) \cdot (x_1 + x_2 + x_3 + 1)} = kp_2 \\ \frac{(x_1 + x_2 + x_3)^2}{(0.019 - x_3) \cdot (x_1 + x_2 + x_3 + 1)} = kp_3 \end{cases}$$

Решив данную систему уравнений при различных температурах, можно найти зависимость равновесного выхода дивинила от температуры.

Равновесный выход дивинила можно рассчитать по формуле:

$$X = \frac{m(\text{дивинил})}{m0(\text{бутен} - 1) + m0(\text{цис} - \text{бутен} - 2) + m0(\text{транс} - \text{бутен} - 2)} \quad (3)$$

Зависимость равновесного выхода дивинила от температуры будет выглядеть следующим образом:

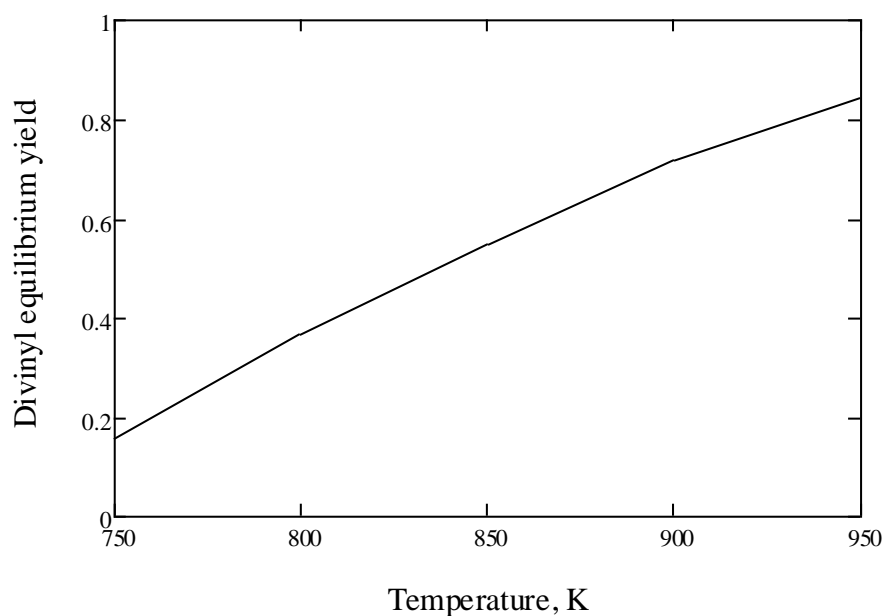


Рисунок 1. Зависимость конверсии по дивинилу от температуры

Таким образом, в интервале температур 750-950 К оптимальной температурой для получения дивинила является 950 К.

б) Для решения задачи выбора соотношения водяной пар:олефин для максимального равновесного выхода дивинила воспользуемся той же логикой, что и в пункте (а).

Анализ следует начать с рассмотрения реакций. Реакции дегидрирования идут с увеличением числа молей газов, поэтому увеличение содержания инертного компонента (водяной пар) должно приводить к смещению равновесия в сторону продуктов реакции. Убедимся в этом, построив график зависимости равновесного выхода дивинила от количества водяного пара при атмосферном давлении и температуре 900 К.

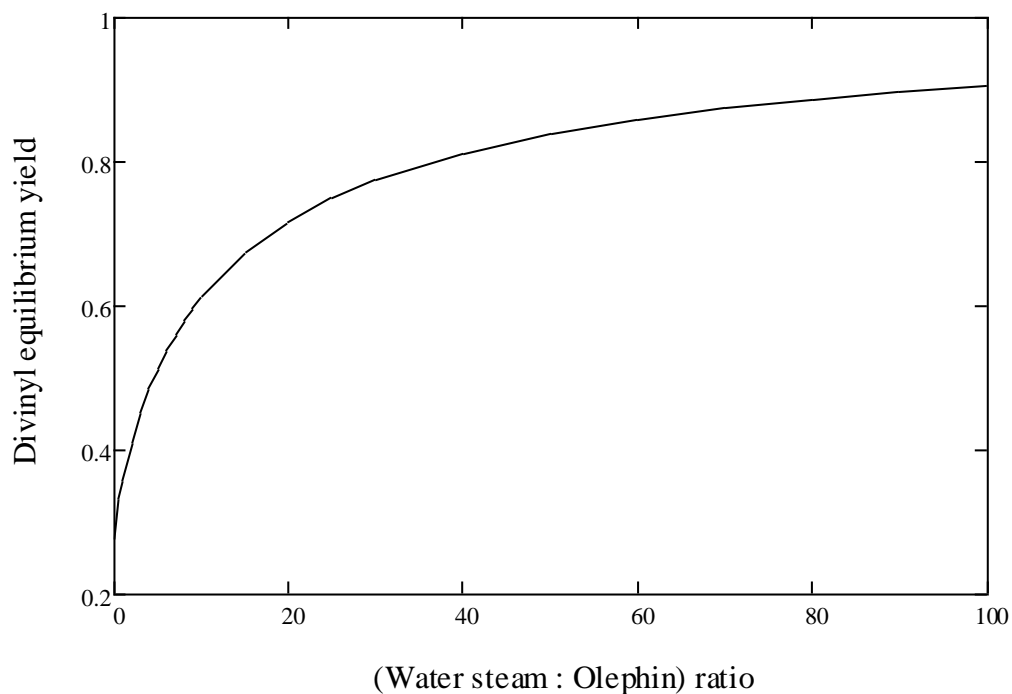


Рисунок 2. График зависимости равновесного выхода дивинила от соотношения водяной пар:олефин

Из графика зависимости равновесного выхода дивинила от соотношения водяной пар:олефин можно сделать вывод, что равновесный выход дивинила непрерывно увеличивается с увеличением количества водного пара в системе. Выберем оптимальным соотношение водяной пар:олефин = 40:1, так как дальнейшее увеличение количества водяного пара не приведет к значительному увеличению выхода дивинила.