

Проводится алкилирование изобутана изобутиленом в 2,2,4-триметилпентан при молярном соотношении парафин:олефин 10:1, давлении 4 МПа, температуре 600 К и 400 К.

Рассчитать:

1. Тепловой эффект реакции по табличным значениям энтальпий и рассчитанных с помощью эмпирических методов
2. Равновесный состав реакционной смеси при заданной температуре и давлении
3. Равновесный состав в адиабатических условиях и температуру в конце реакции при заданных исходных параметрах

Считать реакционную систему идеальной, термодинамические параметры не зависящими от давления.

1. Расчет теплового эффекта реакции

Тепловой эффект химической реакции рассчитывается по формуле:

$$\Delta_r H = \sum v_{Bi} \Delta_f H_{Bi,T} - \sum v_{Ai} \Delta_f H_{Ai,T}, \quad (1)$$

где v_{Bi} , v_{Ai} – стехиометрические коэффициенты продуктов и исходных веществ;

$\Delta_f H_{Bi,T}$, $\Delta_f H_{Ai,T}$ – энтальпии образования продуктов и исходных веществ, кДж/моль.

Энтальпии образования веществ, участвующих в реакции алкилирования, при температурах в интервале 300К-900К представлены в таблице 1. Подставляя их в формулу 1 с учетом стехиометрических коэффициентов веществ, получим тепловой эффект реакции.

Таблица 1. Энтальпии образования углеводородов, Дж [1] и тепловой эффект реакции алкилирования

углеводород	Энтальпия образования, кДж/моль						
	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K
изобутан	-134.7	-142.2	-148.5	-153.4	-157.3	-160.3	-162.3
изобутилен	-17.03	-22.72	-27.61	-31.71	-35.02	-37.66	-39.62
2,2,4-триметилпентан	-224.4	-237.3	-247.9	-256.3	-262.7	-267.4	-270.5
Тепловой эффект, кДж/(моль ключевого компонента)	-72.67	-72.38	-71.79	-71.19	-70.38	-69.44	-68.58

Рассчитаем энтальпии образования компонентов смеси при температуре 298 К и давлении 0.1 МПа по эмпирическому методу Бенсона. В таблице 2 представлены энтальпии образования для составляющих связей, а также расчет энтальпии образования каждого вещества реакционной смеси.

Таблица 2. Расчет энтальпии образования веществ по методу Бенсона при 298 К и 0.1 МПа

Связь	ΔH_f , кДж/моль	изобутан		изобутилен		2,2,4- триметилпентан	
		n	ΔH_f^*n , кДж/моль	n	ΔH_f^*n , кДж/моль	n	ΔH_f^*n , кДж/моль
c-h	-16.02	10	-160.2	6	-96.12	20	-320.4
c-c	11.42	3	34.26	0	0	7	79.94
cd-c	28.03	0	0	2	56.06	0	0
cd-h	13.39	0	0	2	26.78	0	0
ΔH_f суммарно по связям, кДж/моль		-125.94		-12.98		-240.46	

Тепловой эффект реакции по энтальпиям образования веществ, найденным по методу Бенсона:

$$\Delta_r H^B = \sum v_{Bi} \Delta_f H_{Bi,T} - \sum v_{Ai} \Delta_f H_{Ai,T}$$

$$= 1 \cdot (-240.46) - 1 \cdot (-125.94) - 1 \cdot (-12.98) = -101.54 \text{ кДж/моль}$$

Таблица 3. Расчет энтальпии образования веществ по методу Андерсона, Байера и Ватсона

		ΔHf, кДж/моль	Изобутан		Изобутилен		2,2,4- триметилпентан	
			n	ΔHf, кДж/моль	n	ΔHf, кДж/моль	n	ΔHf, кДж/моль
Основное вещество								
CH4		-74.9	1	-74.9	1	-74.9	1	-74.9
Поправки на замещение атомов водорода группами -CH3								
Первичное замещение								
Осн. группа - CH4		-10.47	1	-10.47	1	-10.47	1	
A	B	Вторичное замещение						
1	1	-19.89	1	-19.89	1	-19.89	1	-19.89
1	2	-20.6	0	0	0	0	2	-41.2
1	3	-18.51	0	0	0	0	0	0
1	4	-20.93	0	0	0	0	0	0
2	1	-26.42	1	-26.42	1	-26.42	0	0
2	2	-26.5	0	0	0	0	2	-53
2	3	-21.98	0	0	0	0	0	0
2	4	-16.04	0	0	0	0	0	0
3	1	-34.42	0	0	0	0	0	0
3	2	-29.31	0	0	0	0	2	-58.62
3	3	-21.73	0	0	0	0	0	0
3	4	-20.68	0	0	0	0	0	0
Поправки на замещение одинарных связей кратными								
A=B								
1=3		118.19	0	0	1	118.19	0	0
ΔHf суммарная, кДж/моль			-131.68		-13.49		-247.61	

Проведем расчет энтальпий образования веществ по методу Андерсона, Байера и Ватсона. В качестве основного вещества для каждого компонента, участвующего в нашей реакции, выберем метан. Определение энтальпии образования ведется с учетом поправок на заместители и кратные связи. Данные по энтальпии образования основного вещества и поправках, а также расчет энтальпий образования веществ приведены в таблице 3.

Тепловой эффект реакции по энтальпиям образования веществ, найденным по методу Андерсона, Байера и Ватсона при 298 К и 0.1 МПа таким образом:

$$\Delta_r H^{ABB} = \sum v_{Bi} \Delta_f H_{Bi,T} - \sum v_{Ai} \Delta_f H_{Ai,T} =$$

$$= 1 \cdot (-247.61) - 1 \cdot (-131.19) - 1 \cdot (-13.49) = 102.44 \text{ кДж/моль}$$

2. Расчет равновесного состава реакционной смеси при температурах 600К и 400К, давлении 4 МПа

Для нахождения равновесного состава реакционной смеси необходимо получить уравнения для константы равновесия, для чего, в свою очередь, необходимо найти свободную энергию Гиббса.

Энергия Гиббса реакции алкилирования наодится по уравнению (2).

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S, \quad (2)$$

где Т – температура, К;

$\Delta_r S$ - изменение энтропии в ходе реакции (рассчитывается аналогично тепловому эффекту), Дж/(моль*К).

Термодинамические параметры компонентов и энергия Гиббса для реакции приведены в таблице 4.

Таблица 4. Термодинамические параметры компонентов реакции алкилирования и энергия Гиббса

Параметр	Температура						
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К
изобутан							
H, Дж/моль	-134700	-142200	-148500	-153400	-157300	-160300	-162300
S, Дж/(моль*К)	295.26	327.06	357.52	386.6	414.17	440.24	464.93
изобутилен							
H, Дж/моль	-17030	-22720	-27610	-31710	-35020	-37660	-39620
S, Дж/(моль*К)	294.18	322.92	349.87	375.26	399.15	421.66	442.96
2,2,4-триметилпентан							
H, Дж/моль	-224400	-237300	-247900	-256300	-262700	-267400	-270500
S, Дж/(моль*К)	424.38	485.97	544.59	600.24	652.91	702.66	749.73
G, Дж/(моль ключевого компонента)	-23152	-6776	9610	25782	41907	57952	73764

Константа равновесия:

$$K_n = \exp\left(\frac{-\Delta_r G}{RT}\right) \cdot \left(\frac{P}{P^0}\right)^{-\Delta \nu}, \quad (3)$$

где $\Delta \nu$ – сумма стехиометрических показателей уравнения химической реакции (для продуктов с положительным знаком, для исходных веществ – с отрицательным знаком)

Составив уравнение:

$$\frac{\prod_i \left(\delta_i - \frac{\nu_i}{\nu_2} \cdot x \right)^{\nu_i}}{\left(\sum \delta - \frac{\Delta \nu}{\nu_2} \cdot x \right)^{\Delta \nu}} = K_n \quad (4)$$

где δ – матрица исходных количеств компонентов;

ν_2 – стехиометрический коэффициент при ключевом компоненте (изобутилене).

Рассчитаем конверсию x изобутилена при 400 К и 600 К:

$$x(400\text{K})=0.996$$

$$x(600\text{K})=0.171$$

Состав равновесной смеси при температуре 400 К и 600 К и давлении 4 МПа приведен в таблице 5.

Таблица 5. Состав равновесной смеси

t, К	мольная доля		
	изобутан	изобутилен	2,2,4-триметилпентан
400	0.9000	0.0004	0.0996
600	0.9077	0.0766	0.0158

Проведем также расчет конверсии и состава смеси для реальных газов:

Таблица 6. Расчет коэффициентов фугитивности газов [2]

	изобутан		изобутилен		2,2,4-триметилпентан	
	Ткр, К	Ркр, Мпа	Ткр, К	Ркр, Мпа	Ткр, К	Ркр, Мпа
	408	3.6	417.8	3.95	543.6	2.53
400 К, 4 МПа	τ	π	τ	π	τ	π
	0.98	1.111	0.957	1.013	0.736	1.581
	$\gamma=0.61$		$\gamma=0.60$		$\gamma=0.28$	
600 К, 4 МПа	τ	π	τ	π	τ	π
	1.471	1.111	1.436	1.013	1.104	1.581
	$\gamma=0.90$		$\gamma=0.92$		$\gamma=0.60$	

Составив уравнение:

$$\frac{\prod_i \left(\delta_i - \frac{v_i}{v_2} \cdot x \right)^{v_i}}{\left(\sum \delta - \frac{\Delta v}{v_2} \cdot x \right)^{\Delta v}} = \frac{K_n}{K_\gamma} \quad (5)$$

где $K_\gamma = \prod_i (y_i)^{v_i}$; $K_{\gamma_{400\text{ K}}} = 0.765$, $K_{\gamma_{600\text{ K}}} = 0.725$.

Рассчитаем конверсию x изобутилена при 400 К и 600 К:

$$x(400\text{ K}) = 0.997$$

$$x(600\text{ K}) = 0.221$$

Состав равновесной при температуре 400 К и 600 К и давлении 4 МПа для реальных газов приведен в таблице 7.

Таблица 7. Состав равновесной смеси для реальных газов

t, К	мольная доля		
	изобутан	изобутилен	2,2,4-триметилпентан
400	0.9000	0.0003	0.0997
600	0.9072	0.0722	0.0205

3. Расчет равновесного состава в адиабатических условиях и температуры в конце реакции при заданных исходных параметрах

Тепловой баланс для реактора идеального смешения для 1 моля ключевого компонента можно записать в следующем виде:

$$Q^{BX} + Q^{xp} = Q^{BIX} \quad (6)$$

или

$$\overline{Cp}^{BX} \cdot T^{BX} - \Delta_r H(T^{BX}) \cdot x_{\text{ключ.комп.}}(T^{BIX}) = \overline{Cp}^{BIX} \cdot T^{BIX}, \quad (7)$$

где \overline{Cp}^{BX} , \overline{Cp}^{BIX} - средние теплоемкости начальной и конечной смесей при начальной и конечной температурах, Дж/(моль*К);

$\Delta_r H(T^{BX})$ – тепловой эффект реакции при начальной температуре, Дж/моль;

$x_{\text{ключ.комп.}}(T^{BIX})$ – степень превращения ключевого компонента при конечной температуре.

Результаты расчета конечной температуры и в адиабатическом режиме и состава равновесной смеси представлены в таблице 8.

Таблица 8. Конечная температура и состав равновесной смеси при проведении алкилирования в адиабатических условиях

Т вх, К	Т вых, К	ΔT , К	мольная доля		
			изобутан	изобутилен	2,2,4-триметилпентан
400	428.22	28.22	0.9002	0.0015	0.0983
600	603.43	3.43	0.9078	0.0775	0.0147

Использованная литература

1. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов / В.М. Потехин, В.В. Потехин, - СПб: ХИМИЗДАТ, 2005. – 912 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой, Сост. Н. М. Барон и др. - 9-е изд. - СПб. : Спец. Лит., 1999. – 231 с.