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:

|  |  |
| --- | --- |
| *,* | (1) |

где , – стехиометрические коэффициенты продуктов и исходных веществ;

, - 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 | | | | | | |
| 300К | 400К | 500К | 600К | 700К | 800К | 900К |
| 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 | ΔHf, кДж/моль | изобутан | | изобутилен | | 2,2,4-триметилпентан | |
| n | ΔHf\*n, кДж/моль | n | ΔHf\*n, кДж/моль | n | ΔHf\*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 |
| ΔHf cуммарно по связям, кДж/моль | | -125.94 | | -12.98 | | -240.46 | |

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

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

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:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

1. 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).

|  |  |
| --- | --- |
| *,* | (2) |

где T – температура, К;

- 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\*K) | 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\*K) | 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\*K) | 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:

|  |  |
| --- | --- |
| *,* | (3) |

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

Составив уравнение:

|  |  |
| --- | --- |
| *,* | (4) |

где δ – матрица исходных количеств компонентов;

v2 – стехиометрический коэффициент при ключевом компоненте (изобутилене).

Рассчитаем конверсию x изобутилена при 400 К и 600 К:

x(400K)=0.996

x(600K)=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, K | 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 | | изобутен | | 2,2,4-триметилпентан | |
| Tкр, К | Pкр, Мпа | Tкр, К | Pкр, Мпа | Tкр, К | Pкр, 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 |
| γ=0.61 | | γ =0.60 | | γ =0.28 | |
| 600 К, 4МПа | τ | π | τ | π | τ | π |
| 1.471 | 1.111 | 1.436 | 1.013 | 1.104 | 1.581 |
| γ =0.90 | | γ =0.92 | | γ =0.60 | |

Составив уравнение:

|  |  |
| --- | --- |
| *,* | (5) |

где ; , .

Рассчитаем конверсию x изобутилена при 400 К и 600 К:

x(400K)=0.997

x(600K)=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, K | мольная доля | | |
| изобутан | изобутилен | 2,2,4-триметилпентан |
| 400 | 0.9000 | 0.0003 | 0.0997 |
| 600 | 0.9072 | 0.0722 | 0.0205 |

1. 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:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

или

|  |  |
| --- | --- |
| *,* | (7) |

где , - средние теплоемкости начальной и конечной смесей при начальной и конечной температурах, Дж/(моль\*К);

– тепловой эффект реакции при начальной температуре, Дж/моль;

– 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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T вх, К | T вых, К | ΔT, K | 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.