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

H2C=CH-CH2-CH3 ↔ H2C=CH-CH=CH2 +H2

цис- H3C-CH=CH-CH3 ↔ H2C=CH-CH=CH2 +H2

транс- H3C-CH=CH-CH3 ↔ H2C=CH-CH=CH2 +H2

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.

a) 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-x1 | x1+x2+x3 | x1+x2+x3 | 0.015-x2 | 0.019-x3 | 0.952 |
| Σm | x1+x2+x3+1 | | | | | |
| Z |  |  |  |  |  |  |

Константы равновесия реакций найдем через константы равновесия образования индивидуальных веществ.

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

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T, K | lg(kpf) | | | | | 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:

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

где ν – матрица стехиометрических коэффициентов,

– матрица логарифмов констант равновесия образования веществ в температурном интервале из таблицы 3.

Составив для каждой реакции уравнение:

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

Получим:

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

Равновесный выход дивинила можно рассчитать по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Завсимость 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 содержание 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.