

УДК 661.715.7:661.716

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ

**Чудинова Алена Анатольевна,**

аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики  
Института природных ресурсов Национального исследовательского  
Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск,  
пр. Ленина, д. 30. E-mail: alena-chudinova@mail.ru

**Нурмаканова Асем Еслямбековна,**

аспирант кафедры химической технологии топлива и химической  
кибернетики Института природных ресурсов Национального  
исследовательского Томского политехнического университета, Россия,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: asem.nurmakanova@yandex.ru

**Салищева Анастасия Александровна,**

магистрант кафедры химической технологии топлива и химической  
кибернетики Института природных ресурсов Национального  
исследовательского Томского политехнического университета,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: SalischevaAA@yandex.ru

**Ивашкина Елена Николаевна,**

д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии топлива  
и химической кибернетики Института природных ресурсов Национального  
исследовательского Томского политехнического университета,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: ivashkinaen@tpu.ru

**Актуальность работы** обусловлена широким применением процессов алкилирования в промышленности и необходимостью создания адекватной по своей прогнозирующей способности математической модели, пригодной для решения технологических задач производства изопропилбензола в присутствии хлорида алюминия.

**Цель работы:** определение и исследование термодинамических и кинетических закономерностей процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия с использованием методов квантовой химии.

**Методы исследования:** электронно-структурный метод, основанный на теории функционала плотности (ТФП, DFT) на уровне V3LYP. Поиск переходных состояний реакций в присутствии кислот Льюиса был выполнен методом QST2 на уровне V3LYP/6-31++G(d,p) и LSDA/6-31++G(d,p).

**Результаты.** Определенные с использованием методов квантовой химии термодинамические параметры основных реакций, протекающих в процессе получения кумола, позволили выполнить сравнение двух конкурирующих реакций – алкилирования и трансалкилирования. В результате было определено, что первая реакция обладает наименьшей энергией активации (для реакции алкилирования бензола пропиленом 150,94 кДж/моль при значении предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса  $1,58 \cdot 10^5$ , для реакции трансалкилирования энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равны 156,13 кДж/моль и  $5,34 \cdot 10^6$ , соответственно). Установленные закономерности легли в основу математической модели процесса алкилирования, которая позволяет прогнозировать качество получаемого алкилата в зависимости от режима проведения процесса в реакторе алкилирования. Погрешность расчетов по модели таких показателей, как выход целевого продукта изопропилбензола и побочных компонентов, определяющих качество продукта (n-пропилбензола, этилбензола, полиалкилбензолов), не превышает 7–10 %.

### **Ключевые слова:**

Бензол, пропилен, изопропилбензол, переходное состояние, энергетический профиль реакции.

### **Введение**

Изопропилбензол (ИПБ), или кумол, на сегодняшний день является одним из главных источников сырья для получения фенола и ацетона, которые, в свою очередь, необходимы для синтеза широкого ассортимента нефтехимической продукции: бисфенола А, поликарбоната, фенолформальдегидных смол и многих других. С ростом спроса на них растет и спрос на кумол, производство которого с 9 млн т в 2000 г. выросло до 12 млн т в 2011 г. и продолжает увеличиваться [1]. На долю России приходится 600 тыс. т в год [2]. Ежегодный

прирост производства фенола составляет 10 % [3], что, в свою очередь, увеличивает спрос на кумол, так как 90 % фенола получают кумольным методом [4]. Этот факт явился причиной необходимости наращивания мощностей производства кумола и интенсификации процесса алкилирования.

Кумол в основном получают алкилированием бензола пропиленом в присутствии кислотных катализаторов, как правило, кислот Льюиса. На западе преимущественно используется технология твердофазного алкилирования, в качестве катализатора используется фосфорная кислота на кизель-

гуре, запатентовано компанией UOP Co [5]. В последнее время широкое применение нашли трифторид бора на кизельгуре и цеолиты, за счет безопасности их использования. Несмотря на это, в России до сих пор для синтеза кумола широко применяют хлорид алюминия [6].

Применение хлорида алюминия обычно приводит к различным проблемам, таким как коррозия оборудования, вредное воздействие на окружающую среду [7]. Некоторые производители используют трифторид бора, но этот процесс менее контролируем, чем процесс с хлоридом алюминия, к тому же для него требуется более высокая температура и давление [8]. С 1965 г. для производства кумола представляет большой интерес кислотный цеолитный катализатор [9], но только не так давно он был промышленно реализован компаниями Dow, Mobil, CD Tech, UOP и Enichem [9–11]. Несмотря на это, нашедшие широкое применение из-за своей безопасности цеолитные катализаторы [11] легко подвергаются дезактивации, имеют короткий цикл регенерации и требуют высоких температур и давления. Также ведутся работы по созданию новых катализаторов – ионных жидкостей [12], которые сочетают в себе безопасное использование и менее жесткие условия проведения процесса.

Альтернативой получению кумола алкилированием бензола пропиленом является процесс гидроалкилирования бензола ацетоном. Процесс представляет особый интерес ввиду использования ацетона, спрос на который не возрастает аналогично росту спроса на фенол. Алкилирование проводится путем последовательного гидрирования ацетона до изопропанола с последующим алкилированием бензола полученным спиртом в присутствии бифункционального катализатора, совмещающего гидрирующую и алкилирующую функции. Однако такая многофункциональная каталитическая система способствует протеканию множества побочных реакций [13]. Данный процесс пока не нашел широкого промышленного применения, поэтому повышение эффективности классического метода синтеза кумола остается актуальной задачей, для решения которой удобным инструментом является математическое моделирование.

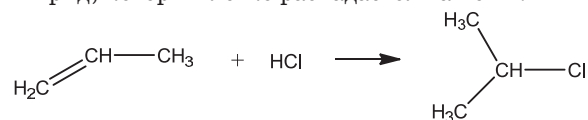
В последнее время все больше внимания уделяется моделированию многокомпонентных каталитических процессов химической и нефтехимической промышленности. Вместе с тем построение математической модели требует проведения большого объема экспериментальных исследований в лабораторных или промышленных условиях. Для их сокращения при сопоставлении различных химических схем синтеза следует использовать закономерности химической термодинамики. Термодинамическое моделирование дает информацию об энергетике процесса и составе продуктов реакции, позволяет качественно и количественно оценить возможность протекания реакций, определить оптимальные параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход целевого продукта при минимальных затратах производства. Кроме того, такой

анализ позволяет сократить математическое описание процесса при составлении его модели [14].

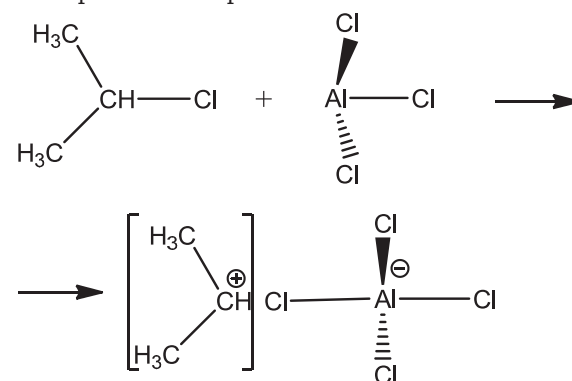
Реакция алкилирования бензола пропиленом осуществляется в присутствии кислот Льюиса. Известно, что алкилирование протекает через активирование олефина катализатором, после чего активированный комплекс реагирует с бензолом и алкилбензолами [15].

Предложенный в литературе механизм включает в себя четыре стадии:

1. Взаимодействие пропилена с хлороводородом, в результате которого образуется пропилахлорид, который легко распадается на ионы:

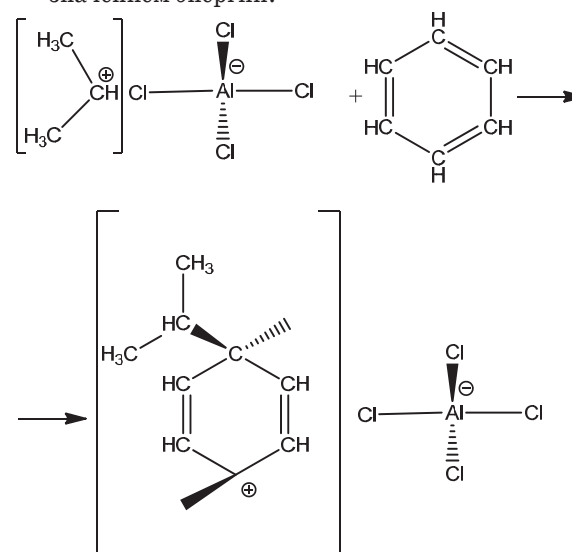


2. Образование карбкатиона:



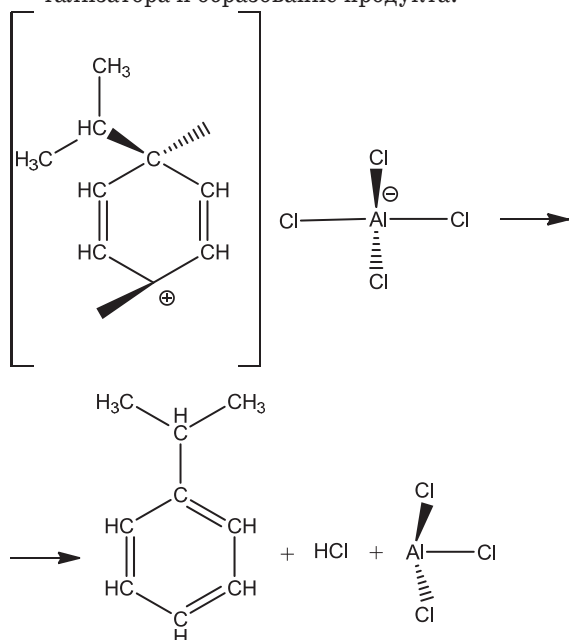
Образование поляризованных комплексов между галогенидом алюминия и алкилгалогенидом подтверждается наличием изотопного обмена между галогенидами алюминия, содержащего меченый галоген, и алкилгалогенидом [16].

3. На третьей стадии происходит электрофильная атака бензола карбкатионом, образуется интермедиат –  $\sigma$ -комплекс, обладающий высоким значением энергии:



Данная стадия является лимитирующей.

4. Последняя стадия включает в себя отщепление водорода от интермедиата, восстановление катализатора и образование продукта:



Целью данной работы является определение и исследование термодинамических и кинетических закономерностей процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия с использованием квантово-химических методов для построения математической модели, обладающей высоким прогностическим потенциалом.

#### Методы исследования

Численные исследования проведены с использованием метода теории функционала плотности (DFT) на уровне B3LYP. Этот метод был выбран в силу своей высокой точности по сравнению с эмпирическими методами, такими как PM3 [17]. Уровень B3LYP является наивысшим среди уровней DFT, а базисный набор был выбран таким образом, чтобы сохранить управляемость расчетов, но при этом не снизить точность описания физической ситуации. В результате был выбран базисный набор 6-31++G(d,p). Функции поляризации были необходимы начиная со стадии образования полярных молекул.

Базисные наборы с диффузными функциями используются для более точного описания анионов, а также систем с неподеленными электронными парами. Добавление этих функций позволяет более точно описывать поведение электронов на больших расстояниях от ядра.

Процессы, сопровождающиеся уменьшением числа неподеленных электронных пар, например процессы протонирования, также лучше моделировать с включением в базисный набор диффузных функций

Рассматриваемые реакции протекают в жидкой фазе, поэтому необходимо было учесть эффект

сольватации. Для этого была использована модель предельной поляризации Томаса (polarized continuum model C-PCM). Она определяет полость (или пространство) как комбинацию серии блокированных атомных сфер. В качестве растворителя был принят бензол, так как соотношение бензола к пропилену в промышленности поддерживается на уровне 3–10:1.

При поиске переходного состояния был использован метод квадратичного синхронного транзита, основанный на том, что на ППЭ (поверхность потенциальной энергии) можно провести семейство парабол, соединяющих точку реагента и точку продукта. Вершины этих парабол являются приближением к точке ПС. Если варьировать параметры парабол, минимизируя норму градиента (для этого требуется расчет энергии и градиента в точках, лежащих на параболах), процесс поиска может сойтись в точке истинного ПС [18].

При проведении расчетов были заданы условия протекания процесса алкилирования: температура – 395 К, давление – 1,6 атм., катализатор – AlCl<sub>3</sub>.

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса были определены, исходя из теории абсолютных скоростей химических реакций (теории переходного состояния):

1. Для расчета предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса использовано выражение (1):

$$k_0 = \chi \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}, \quad (1)$$

где  $\chi$  – коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент);  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  $T$  – температура, К;  $h$  – постоянная Планка ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж/с),  $S_0^\ddagger$  – энтальпия активации, кДж/моль;  $R$  – газовая постоянная. Для бимолекулярной реакции (2):

$$k_0 = \chi \frac{k_b T}{h} e^{\frac{RT}{RT}} = \chi \frac{k_b T}{h} e. \quad (2)$$

2. Для расчета энергии активации (3):

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT, \quad (3)$$

где  $\Delta H^\ddagger$  – энтальпия активации.

#### Результаты и их обсуждение

На первом этапе была проведена оптимизация всех продуктов и реагентов на каждой стадии для каждой из рассматриваемых реакций и выполнены расчеты частот колебаний, а также энтальпии, энергии Гиббса и энтропии основных реакций процесса алкилирования бензола пропиленом при условиях проведения его в промышленности. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены справочные термодинамические характеристики для реакций алкилирования, рассчитанных через характеристики ( $\Delta H_f^\circ$ ,  $S^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$ ) отдельных углеводородов [19, 20].

**Таблица 1.** Рассчитанные термодинамические характеристики основных реакций процесса алкилирования бензола пропиленом ( $T=395\text{ K}$  и  $P=1,6\text{ атм.}$ )

**Table 1.** Calculated thermodynamic characteristics of the main reactions of benzene alkylation with propylene ( $T=395\text{ K}$  and  $P=1,6\text{ атм.}$ )

Реакция Reaction	$\Delta H$ , кДж/моль kJ/mole	$\Delta S$ , Дж/моль·К kJ/mole·K	$\Delta G$ , кДж/моль kJ/mole
$C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$	-71,00	-167,17	-4,97
$C_6H_5CH(CH_3)_2 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2$	-70,39	-166,27	-4,71
$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH(CH_3)_2$	-0,62	-0,89	-0,26
$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3$	-8,21	-305,27	112,37
$C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3 + C_6H_6 \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_5CH(CH_3)_2$	-62,79	138,10	-117,34
$C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5C_3H_7$	-73,12	-162,59	-8,90
$C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_4CH_2CH(CH_3)_2$	-70,35	-163,61	-5,73
$2C_3H_6 \rightarrow C_6H_{12}$	-77,33	-166,38	-11,61
$2C_2H_4 \rightarrow CH_2=CH-C_2H_5$	-93,54	-136,91	-39,46
$2C_2H_4 \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_3$	-107,23	-157,22	-45,12
$2C_2H_4 \rightarrow CH_2=C(CH_3)_2$	-109,25	-142,66	-52,90
$C_6H_6 + CH_2=CH-C_2H_5 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_2H_5$	-67,98	-167,10	-1,98
$C_6H_6 + CH_2=C(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_3$	-48,13	-173,30	20,33
$C_6H_6 + CH_2=CH-C_2H_5 \rightarrow C_6H_5C_4H_9$	-74,28	-155,80	-12,74
$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5C_2H_5$	-87,76	-148,48	-29,11
$C_6H_5C_2H_5 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$	-87,10	-147,93	-28,66
$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3$	-75,16	-153,25	-14,63
$C_6H_6 + C_6H_3(C_2H_5)_3 \rightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5C_2H_5$	-12,59	4,77	-14,48
$2C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3 + C_6H_4(CH_3)_2$	-93,63	203,51	-174,02
$2C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$	-99,68	185,17	-172,82
$C_6H_6 + C_6H_4(C_2H_5)_2 \rightarrow 2C_6H_5C_2H_5$	-0,66	-0,55	-0,44

**Таблица 2.** Справочные термодинамические характеристики реакций ( $T=400\text{ K}$  и  $P=1\text{ атм.}$ )

**Table 2.** Reference thermodynamic characteristic of the reactions ( $T=400\text{ K}$  and  $P=1\text{ атм.}$ )

Реакция/Reaction	$\Delta H$ , кДж/моль kJ/mole	$\Delta S$ , Дж/моль·К kJ/mole·K	$\Delta G$ , кДж/моль kJ/mole
$C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$	-98,65	-155,42	-21,21
$C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5C_3H_7$	-94,76	-133,35	-22,09
$2C_3H_6 \rightarrow C_6H_{12}$	-101,50	-151,78	-21,55
$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5C_2H_5$	-105,01	-127,15	-24,79
$2C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$	-83,63	181,54	-155,34

Как видно, рассчитанные с применением методов квантовой химии значения термодинамических параметров реакций отличны от справочных данных. Это обусловлено тем, что в справочной литературе приводятся значения, характеризующие состояние идеального газа. Кроме того, для большинства углеводородов, таких как диизопропилбензол, триизопропилбензол и другие, термодинамические свойства в литературе не приводятся. Это вызвало необходимость определения термодинамических характеристик основных реакций процесса алкилирования с применением методов квантовой химии.

Список реакций был составлен на основе литературных данных, а также данных о компонентном составе входного и выходного потоков алкилятора, полученных по результатам мониторинга реакторного блока цеха получения изопропилбензола в присутствии хлорида алюминия на ОАО «Омский каучук» (табл. 3).

**Таблица 3.** Компонентный состав входного и выходного потоков алкилятора ПАО «Омский каучук»

**Table 3.** Fractional analysis of input and output flows of alkylation reactor at «Omsky kauchuk»

Компонент Component	Концентрация, мас. % Concentration, wt. %
Сырье/Raw materials	
Пропан-пропиленовая фракция/Propane-propylene fraction	
Пропан/Propane	2,03–11,00
Пропилен/Propylene	89–97,97
Осушенная бензольная шихта/Drained benzene burden	
Бензол/Benzene	60,29–87,41
изо-пропилбензол/iso-propyl benzene	1,11–9,43
Гексен/Hexene	1,67–3,98
Толуол/Toluene	0,02–2,13
Этилбензол/Ethyl benzene	0,1–1,56
Ксилол/Xylene	0,01–1,13
н-пропилбензол/n-propyl benzene	0,01–0,13
3-бутилбензол/3-butyl benzene	0,05–0,65
2-бутилбензол/2-butyl benzene	0,13–1,06
Цимол/Cymene	0,08–1,36
н-бутилбензол/n-butyl benzene	0,08–0,47
Полиалкилбензолы (ПАБ)/Polyalkylbenzene (PAB)	6,54–24,19
Продукт/Product	
Гексан/Hexane	0,84–3,15
Бензол/Benzene	40,94–57,81
Толуол/Toluene	0,38–3,80
Этилбензол/Ethyl benzene	0,08–1,32
изо-пропилбензол/iso-propyl benzene	26,27–39,00
н-пропилбензол/n-propyl benzene	0,05–0,15
3-бутилбензол/3-butyl benzene	0,05–0,44
2-бутилбензол/2-butyl benzene	0,10–0,65
Цимол/Cymene	0,15–0,75
н-бутилбензол/n-butyl benzene	0,08–0,32
ПАБ/PAB	6,84–18,07
Ксилол/Xylene	0,01–0,05
Остаток/Residue	2,00

Следующим этапом исследований стал поиск переходных состояний реакций алкилирования бензола пропиленом в присутствии кислот Льюиса методом QST2 на уровне B3LYP/6-31++G(d,p) и LSDA/6-31++G(d,p). Соответствие найденных структур переходным состояниям доказывалось наличием одного отрицательного собственного значения матрицы Гессе, соответствующего мнимому колебанию. Обычно переходное состояние характеризуется одним мнимым колебанием, относящимся к седловой точке первого порядка.

Для каждой из рассматриваемых реакций (табл. 1) были определены термодинамические параметры переходного состояния. Результаты расчетов данных параметров для реакции алкилирования бензола пропиленом приведены в табл. 4, 5.

**Таблица 4.** Термодинамические параметры каждой стадии реакции алкилирования бензола пропиленом при температуре 395 К и давлении 1,6 атм.

**Table 4.** Thermodynamic parameters of every stage of benzene alkylation with propylene at 395 K and pressure 1,6 atm.

Стадии реакции алкилирования бензола пропиленом Stages of benzene alkylation with propylene	$\Delta H$ , кДж/моль (kJ/mole)	$\Delta S$ , Дж/моль·К (kJ/mole·K)	$\Delta G$ , кДж/моль (kJ/mole)
1	-66,88	-145,68	-9,33
2	-51,21	-153,25	9,32
3	175,80	-265,86	280,82
4	-128,72	397,62	-285,78
Суммарное значение Total value	-71,00	-167,17	-4,97

**Таблица 5.** Энтальпия активации, энергия Гиббса активации, энтропия активации, кинетические параметры каждой стадии реакции алкилирования бензола пропиленом при температуре 395 К и давлении 1,6 атм.

**Table 5.** Activation enthalpy, Gibbs activation energy, activation entropy, kinetic parameters of every stage of benzene alkylation with propylene at 395 K and pressure 1,6 atm.

	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль (kJ/mole)	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль (kJ/mole)	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К (kJ/mole·K)	Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса $A_0$ Preexponential multiplier in Arrhenius's equation $A_0$	$E_a$ , кДж/моль (kJ/mole)	$K_{равн.}$ $K_{equal}$
$C_3H_6 + HCl$ TS <sub>1</sub>	98,96	149,78	-128,74	$2,06 \cdot 10^7$	102,24	$9,63 \cdot 10^{-1}$
$CH(CH_3)_2Cl + AlCl_3$ TS <sub>2</sub>	-28,74	33,04	-156,50	$1,28 \cdot 10^6$	25,45	$9,92 \cdot 10^{-1}$
$CH(CH_3)_2AlCl_4 + C_6H_6$ TS <sub>3</sub>	147,66	223,80	-177,35	$1,58 \cdot 10^5$	150,94	$9,45 \cdot 10^{-1}$
$C_9H_{13}AlCl_4$ TS <sub>4</sub>	95,76	119,99	-119,67	$5,11 \cdot 10^7$	99,04	$9,70 \cdot 10^{-1}$

Аналогично были определены термодинамические параметры переходного состояния реакций алкилирования изопропилбензола пропиленом, трансалкилирования бензола диизопропилбензолом, алкилирования диизопропилбензола пропиленом, трансалкилирования бензола триизопропилбензолом, алкилирования бензола пропиленом с образованием н-пропилбензола (НПБ), алкилирования толуола пропиленом, димеризации этилена и пропилена, алкилирования бензола бутиленом-1 и изобутиленом с образованием втор-бутил-

бензола и трет-бутилбензола соответственно и др. (табл. 1).

В результате проведенных численных исследований были определены термодинамические и кинетические закономерности процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия. Кинетические параметры основных реакций процесса приведены в табл. 6.

**Таблица 6.** Кинетические параметры реакций процесса алкилирования бензола пропиленом при температуре 395 К и давлении 1,6 атм.

**Table 6.** Kinetic parameters of reactions of benzene alkylation with propylene at 395 K and pressure 1,6 atm.

Реакция/Reaction	$A_0$ , с <sup>-1</sup> (s <sup>-1</sup> )	$E_a$ , кДж/моль (kJ/mole)	$k$ , с <sup>-1</sup> (s <sup>-1</sup> )
$C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$	$1,58 \cdot 10^5$	150,94	$3,74 \cdot 10^{-12}$
$C_6H_5CH(CH_3)_2 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2$	$2,26 \cdot 10^5$	128,81	$1,47 \cdot 10^{-9}$
$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_3H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH(CH_3)_2$	$5,34 \cdot 10^4$	156,13	$3,39 \cdot 10^{-13}$
$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3$	$1,80 \cdot 10^4$	140,64	$5,81 \cdot 10^{-12}$
$C_6H_3(CH(CH_3)_2)_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2 + C_6H_5CH(CH_3)_2$	$1,01 \cdot 10^4$	154,71	$9,19 \cdot 10^{-14}$
$C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5C_3H_7$	$1,28 \cdot 10^5$	130,41	$5,53 \cdot 10^{-10}$
$C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_4CH_2CH(CH_3)_2$	$1,36 \cdot 10^5$	143,83	$1,95 \cdot 10^{-11}$
$2C_3H_6 \rightarrow C_6H_{12}$	$1,97 \cdot 10^5$	116,20	$6,68 \cdot 10^{-13}$
$2C_2H_4 \rightarrow CH_2=CH-C_2H_5$	$1,65 \cdot 10^6$	166,98	$7,64 \cdot 10^{-10}$
$2C_2H_4 \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_3$	$2,92 \cdot 10^6$	141,47	$2,00 \cdot 10^{-9}$
$2C_2H_4 \rightarrow CH_2=C(CH_3)_2$	$3,95 \cdot 10^6$	138,86	$3,13 \cdot 10^{-9}$
$C_6H_6 + CH_2=CH-C_2H_5 \rightarrow C_6H_5CHCH_2C_2H_5$	$5,45 \cdot 10^6$	159,90	$1,33 \cdot 10^{-11}$
$C_6H_6 + CH_2=C(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_3$	$5,65 \cdot 10^5$	158,23	$2,11 \cdot 10^{-12}$
$C_6H_6 + CH_2=CH-C_2H_5 \rightarrow C_6H_5C_4H_9$	$1,42 \cdot 10^6$	147,95	$7,18 \cdot 10^{-11}$
$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5C_2H_5$	$7,16 \cdot 10^5$	137,4	$5,15 \cdot 10^{-10}$
$C_6H_5C_2H_5 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$	$2,90 \cdot 10^4$	129,58	$1,55 \cdot 10^{-10}$
$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3$	$3,51 \cdot 10^5$	177,98	$8,73 \cdot 10^{-15}$
$C_6H_6 + C_6H_5(C_2H_5)_3 \rightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5C_2H_5$	$4,20 \cdot 10^4$	165,09	$2,75 \cdot 10^{-14}$
$2C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3 + C_6H_4(CH_3)_2$	$1,42 \cdot 10^6$	216,11	$2,23 \cdot 10^{-18}$
$2C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$	$1,42 \cdot 10^6$	216,11	$2,23 \cdot 10^{-18}$
$C_6H_6 + C_6H_4(C_2H_5)_2 \rightarrow 2C_6H_5C_2H_5$	$3,23 \cdot 10^4$	238,27	$1,84 \cdot 10^{-22}$

Полученные значения кинетических параметров послужили основой для создания математической модели процесса, которая позволит прогнозировать качество получаемого алкилата в зависимости от состава сырья, температурного режима проведения процесса и времени контакта реагентов в реакторе.

Материальный баланс алкилятора имеет вид:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\tau} (C_{вх} - C_{вых}) \pm w_i \quad (4)$$

Здесь  $C_i$  – концентрация  $i$ -го вещества, моль/м<sup>3</sup>;  $w_i$  – скорость реакций по  $i$ -му веществу, моль/м<sup>3</sup>.

Такое уравнение (4) записывается по каждому из компонентов, участвующих в реакции.

Суммарное выражение для скорости реакции образования и расхода изопропилбензола согласно закону действующих масс имеет следующий вид:

$$\frac{dC_{ИПБ}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{бензол} \cdot C_{пропилен} - k_{-1} \cdot C_{ИПБ} - k_2 \cdot C_{ИПБ} \cdot C_{пропилен} + k_{-2} \cdot C_{ПАБ} + 2 \cdot k_3 \cdot C_{бензол} \cdot C_{ПАБ} - 2 \cdot k_{-3} \cdot C_{ИПБ}^2 + k_4 \cdot C_{бензол} \cdot C_{ПАБ} - k_{-4} \cdot C_{ИПБ} \cdot C_{ПАБ}.$$

Здесь  $k_i$  и  $k_{-i}$  – константа скорости прямой и обратной реакции, соответствующей реакции из списка;  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, моль/м<sup>3</sup>;  $\tau$  – время контакта реагентов, с; ПАБ – диизопропилбензол, триизопропилбензол, диэтилбензол, триэтилбензол.

Для проверки полученной модели на адекватность было проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных, полученных с действующей установки алкилирования ПАО «Омский каучук», работающей в режиме нормальной эксплуатации (табл. 7).

В табл. 7  $\Delta$  – погрешность расчета, %. Ее значение не превышает 10 %, что позволяет использовать модель для различных технологических расчетов, например прогнозирования качества получаемого продукта, основными показателями которого являются концентрация  $n$ -пропилбензола (НПБ) и этилбензола (ЭБ) в кумоле.

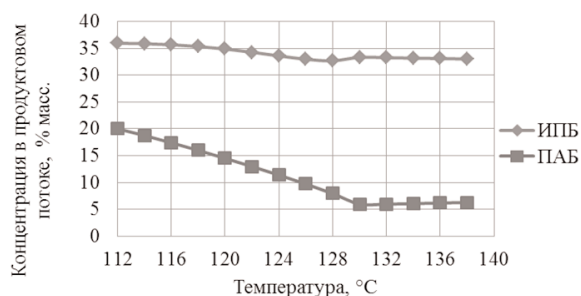
Для продукции 1 сорта содержание этих компонентов должно быть не более 0,05 мас. %, для продукции 2 сорта – 0,20 и 0,15 мас. %, соответственно.

Для достижения высокой селективности процесса (концентрация ИПБ 99,9 мас. %) выход полиалкилбензолов (ПАБ) должен составлять 7–10 % от объема продуктовой смеси (не более 1500 кг/ч при выходе кумола 6000 кг/ч).

Расчеты на модели позволили количественно оценить зависимость содержания ИПБ и ПАБ в продукте от температуры в реакторе алкилирования (рисунок).

С повышением температуры в реакторе выход целевого компонента незначительно снижается. Это связано с процессом деалкилирования, для которого необходимы более высокие температуры, по

сравнению с алкилированием. Вместе с тем при повышении температуры содержание ПАБ снижается, т. к. при достижении высоких значений температуры протекают реакции трансалкилирования.



**Рисунок.** Зависимость содержания ИПБ и ПАБ в продукте от температуры в реакторе алкилирования

**Figure.** Dependence of IPB and PAB content in the product on temperature in alkylation reactor

### Выводы

1. Полученные на основе квантово-химического моделирования с использованием метода теории функционала плотности (DFT) значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса активации позволили определить кинетические параметры каждой стадии реакции алкилирования бензола пропиленом, значения которых подтвердили то, что лимитирующей стадией суммарного механизма является стадия трансалкилирования.
2. В результате сравнения кинетических параметров, определенных с применением методов квантовой химии для двух конкурирующих реакций – алкилирования и трансалкилирования, было определено, что первая обладает наименьшей энергией активации (150,94 кДж/моль при значении предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса  $1,58 \cdot 10^5$ ), для реакции трансалкилирования энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равны 156,13 кДж/моль и  $5,34 \cdot 10^4$ , соответственно). Следовательно, наи-

**Таблица 7.** Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных по выходу основных компонентов процесса алкилирования

**Table 7.** Results of comparison of design and experimental data by the yield of the alkylation principle components

Дата Date	Выход ИПБ, кг/ч Yield of IPB, kg/h		$\Delta$ , %	Выход НПБ, % мас. Yield of NPB, wt. %		$\Delta$ , %	Выход ПАБ, кг/ч Yield of PAB, kg/h		$\Delta$ , %	Выход ЭБ, мас. % Yield of EB, wt. %		$\Delta$ , %
	Расч. Design	Эксп. Exp.		Расч. Design	Эксп. Exp.		Расч. Design	Эксп. Exp.		Расч. Design	Эксп. Exp.	
15.03.2013	5774,0	5398,7	<b>6,5</b>	0,09	0,084	<b>7,45</b>	1752,0	1642,5	<b>6,25</b>	1,65	1,78	<b>8,47</b>
15.04.2013	5003,1	4683,9	<b>6,38</b>	0,09	0,084	<b>7,33</b>	1162,8	1091,5	<b>6,13</b>	0,5	0,509	<b>1,8</b>
15.05.2013	5419,6	5134,5	<b>5,26</b>	0,07	0,066	<b>6,21</b>	1698,3	1613,2	<b>5,01</b>	0,54	0,55	<b>1,85</b>
15.06.2013	5848,2	5544,1	<b>5,2</b>	0,07	0,066	<b>6,15</b>	2190,7	2082,3	<b>4,95</b>	0,34	0,32	<b>5,88</b>
15.07.2013	6281,2	6026,8	<b>4,05</b>	0,07	0,067	<b>5</b>	2165,8	2083,5	<b>3,8</b>	0,31	0,34	<b>6,67</b>
15.08.2013	5408,0	5056,5	<b>6,5</b>	0,12	0,112	<b>7,45</b>	1582,0	1483,1	<b>6,25</b>	0,56	0,6	<b>7,14</b>
15.09.2013	5704,2	5339,1	<b>6,4</b>	0,09	0,084	<b>7,35</b>	2270,8	2131,2	<b>6,15</b>	0,67	0,677	<b>1,04</b>
15.10.2013	6985,0	6558,9	<b>6,1</b>	0,05	0,047	<b>7,05</b>	2563,0	2413,1	<b>5,85</b>	0,54	0,55	<b>1,88</b>
15.11.2013	6186,6	5853,8	<b>5,38</b>	0,08	0,075	<b>6,33</b>	2173,5	2062,0	<b>5,13</b>	0,78	0,72	<b>7,69</b>

больший вклад в суммарный выход целевого продукта – изопропилбензола – вносят вторичные реакции трансалкилирования образовавшихся на предыдущих стадиях ди- и триизопрропилбензолов.

- Установленные термодинамические и кинетические закономерности процесса алкилирования бензола пропиленом использованы для создания математической модели, пригодной для

прогнозирования качественных показателей получаемого алкилата в зависимости от технологического режима проведения процесса алкилирования. Погрешность расчетов по модели таких показателей, как выход целевого продукта изопропилбензола и побочных компонентов, определяющих качество продукта (н-пропилбензола, этилбензола, полиалкилбензолов), не превышает 7–10 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Booming Petrochemical Industry Assures Cumene Sales to Grow by 4 % / ed. by Stephan D. // Process Worldwide. URL: [http://www.process-worldwide.com/management/markets\\_industries/articles/393591/](http://www.process-worldwide.com/management/markets_industries/articles/393591/) (дата обращения: 02.06.2013).
- Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 1 / под общ. ред. Ю.В. Поконовой, В.И. Стархова – СПб.: АНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.
- Закошанский В.М. Альтернативные технологии получения фенола // Российский химический журнал. – 2008. – Т. III. – № 4. – С. 53–71.
- Ананьева Е.А., Егорова Е.В., Ларин Л.В. Современное состояние и перспективы развития процессов получения фенола. I. Обзор рынка и современное состояние процессов получения фенола // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2. – № 2. – С. 27–43.
- Алкилирование бензола: пат. США № 2382318; заявл. 08.04.1942; опубл. 14.08.1945. – 4 с.
- Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок: справочник. – СПб.: Химиздат, 2000. – 544 с.
- Degnan T.F., Smith C.M., Venkat C.R. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes // Applied catalysis. A, General. – 2001. – № 1–2. – P. 283–294.
- Paolucci Ch. Ab Initio catalyst comparison for ethylbenzene synthesis from alkylation. – USA: University of Notre Dame, 2012. – 18 p.
- Alkylation of benzene catalysed by supported heteropolyacids / D.A. Alberto, A. Stefano, B. Donatella, M. Luciano, P. Carlo // J. Mol Catal. A: Chem. – 1999. – V. 146. – Iss. 1–2. – P. 37–44.
- Liquid-phase alkylation of benzene with light olefins catalyzed by  $\beta$ -zeolites / G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, G. Girotti, G. Terzoni // J. Catal. – 1995. – V. 157 (1). – P. 227–234.
- Experimental and computational study of beta, ZSM-12, Y, mordenite and ERB-1 in cumene synthesis / C. Perego, S. Amarilli, R. Millini, G. Bellussi, G. Girotti, G. Terzoni // Microporous Mater. – 1996. – V. 6. – Iss. 5–6. – P. 395–404.
- Sun Xuewen, Zhao Suoqi. Alkylation of Benzene with Propylene Catalyzed by Ionic Liquids // Petroleum Science. – 2006. – V. 3. – № 3. – P. 60–64.
- Шуткина О.В. Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2014. – 116 с.
- Формализация схемы превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов  $C_9-C_{14}$  на поверхности платиновых катализаторов / Е.В. Францина, Ю.И. Афанасьева, Е.Н. Ивашкина, А.А. Функ, А.В. Кравцов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 85–89.
- Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса / пер. с англ. под ред. Л.Ф. Олбрайта, А.Р. Голдсби. – М.: Химия, 1982. – 336 с.
- Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. 4-е изд. – М.: Химия, 1991. – 448 с.
- Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 145 с.
- Игнатов С.К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Ч. 2. Оптимизация молекулярной геометрии и расчет физико-химических свойств. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2011. – 79 с. URL: <http://www.unn.ru/chem/ignatov/IgnatovSK-QC-2-2011.pdf> (дата обращения: 23.11.2014).
- Краткий справочник физико-химических величин. 7-е изд. / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
- Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 806 с.

Поступила 26.11.2014 г.

UDC 661.715.7:661.716

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF BENZENE ALKYLATION WITH PROPYLENE

**Alena A. Chudinova,**

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: alena-chudinova@mail.ru

**Asem E. Nurmakanova,**

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: asem.nurmakanova@yandex.ru

**Anastasiya A. Salishcheva,**

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: SalishchevaAA@yandex.ru

**Elena N. Ivashkina,**

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: ivashkinaen@tpu.ru

**Relevance** of the research is caused by broad application of alkylation in industry and the necessity to develop a mathematical model adequate on the predicting ability and suitable for solving the technological problems in producing cumene with aluminum chloride.

**The main aim** of the research is to define and to study the thermodynamic and kinetic regularities of benzene alkylation with propylene in the presence of aluminum chloride applying the methods of quantum chemistry.

**The methods used in the study:** electronic-structural method based on density functional theory (DFT, DFT) at B3LYP. Search for transition state of the reaction in the presence of Lewis acids was performed by QST2 at B3LYP / 6-31 ++ G(d,p) and LSDA / 6-31 ++ G(d,p).

**The results.** The thermodynamic parameters of the main reactions, defined by the methods of quantum chemistry, proceeding in the course of obtaining cumene, allowed comparing two competing reactions – alkylation and transalkylation. As a result it was ascertained that the first reaction possesses the lowest activation energy (for benzene alkylation with propylene it is 150,94 kJ/mol at preexponential multiplier value in Arrhenius's  $1,58 \cdot 10^5$  equation, for transalkylation reaction the activation energy and a preexponential multiplier in Arrhenius's equation equal 156,13 kJ/mol and  $5,34 \cdot 10^4$ , respectively). The regularities determined became the basis of the mathematical model of the alkylation process that allows predicting the quality of the alkylate depending on the process mode in the alkylation reactor. Accuracy of calculations by the model of such indicators as the yield of main and secondary components that determine the quality of the product (n-propylbenzene, ethylbenzene, polyalkylbenzenes) does not exceed 7–10 %.

### Key words:

Benzene, propylene, cumene, transition state, energy profile of reaction.

### REFERENCES

1. Stephen D. Booming Petrochemical Industry Assures Cumene Sales to Grow by 4 %. *Process Worldwide*. Available at: [http://www.process-worldwide.com/management/markets\\_industries/articles/393591/](http://www.process-worldwide.com/management/markets_industries/articles/393591/) (accessed 02 June 2013).
2. *Novy spravochnik khimika i tekhnologa. Syre i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshchestv* [New reference book of chemist and technologist. Raw materials and industrial products of organic and inorganic substances]. Eds. Yu.V. Pokonova, V.I. Starkhova. St-Petersburg, Professional Publ., 2002. P. 1, 988 p.
3. Zakoshansky V.M. Alternativnye tekhnologii polucheniya fenola [Alternative techniques of obtaining phenol]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2008, vol. 3, no. 4, pp. 53–71.
4. Ananieva E.A., Egorova E.V., Larin L.V. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya protsessov polucheniya fenola. Obzor rynka i sovremennoe sostoyanie protsessov polucheniya fenola [Current state and prospects of development of phenol production. Market review and current state of phenol production]. *Vestnik MIKTT*, 2007, vol. 2, no. 2, pp. 27–43.
5. *Alkylation of benzene*. US Patence Appl., US 2382318, 1945.
6. Gaile A.A., Somov V.E. *Aromaticcheskie uglevodороды: vydelenie, primeneniye, rynek. Spravochnik* [Aromatic hydrocarbons: extraction, application, market. Reference book]. St-Petersburg, Khimizdat Publ., 2000. 544 p.
7. Degnan T.F., Smith C.M., Venkat C.R. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes. *Applied catalysis, General*, 2001, no. 1–2, pp. 283–294.
8. Paolucci Ch. *Ab Initio catalyst comparison for ethylbenzene synthesis from alkylation*. USA, University of Notre Dame, 2012, 18 p.
9. Alberto D.A., Stefano A., Donatella B., Luciano M., Carlo P. Alkylation of benzene catalysed by supported heteropolyacids. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 1999, vol. 146, Iss. 1–2, pp. 37–44.
10. Bellussi G., Pazzuconi G., Perego C., Girotti G., Terzoni G. Liquid-phase alkylation of benzene with light olefins catalyzed by  $\beta$ -zeolites. *J. Catal.*, 1995, vol. 157 (1), pp. 227–234.
11. Perego C., Amarilli S., Millini R., Bellussi G., Girotti G., Terzoni G. Experimental and computational study of beta, ZSM-12, Y, morde-nite and ERB-1 in cumene synthesis. *Microporous Mater.*, 1996, vol. 6, Iss. 5–6, pp. 395–404.
12. Sun Xuewen, Zhao Suoqi. Alkylation of Benzene with Propylene Catalyzed by Ionic Liquids. *Petroleum Science*, 2006, vol. 1, no. 3, pp. 60–64.
13. Shutkina O.V. *Gidroalkilirovanie benzola atsetonom na bifunktsionalnykh katalizatorakh. Dis. Kand. nauk* [Benzene hydroalkylation with acetone on bifunctional catalyst. Cand. Diss.]. Moscow, 2014. 116 p.
14. Frantsina E.V., Afanasieva Yu.I., Ivashkina E.N., Funk A.A., Kravtsov A.V. Formalizatsiya skhemy prevrashcheniy uglevodod-



- rodov v protsesse degidirovaniya vysshikh alkanov C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub> na poverkhnosti platinovykh katalizatorov [Formalization of the scheme of hydrocarbon transformation at dehydration of higher alkanes C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub> on platinum catalyst surface]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 314, no. 3, pp. 85-89.
15. Alkilirovanie. *Issledovaniya i promyshlennoe oformlenie protsesa* [Alkylation. Investigation and industrial execution of the process]. Eds. and translation from English L.F. Olbrayt, A.R. Goldsbi. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 336 p.
  16. Sayks P. *Mekhanizmy reaktsii v organicheskoy khimii* [Reaction mechanisms in organic chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1991. 448 p.
  17. Poleshchuk O.Kh., Kizher D.M. *Khimicheskie issledovaniya metodami rascheta elektronnoy struktury molekul* [Chemical studies by the methods of calculation of a molecule electron structure]. Tomsk, TPU Publ. house, 2006. 145 p.
  18. Ignatov S.K. *Kvantovo-khimicheskoe modelirovanie molekulyarnoy struktury, fiziko-khimicheskikh svoystv i reaktsionnoy sposobnosti. Ch. 2. Optimizatsiya molekulyarnoy geometrii i raschet fiziko-khimicheskikh svoystv* [Quantum chemical modeling of molecular structure, physicochemical features and reactivity. P. 2. Optimization of molecular geometry and calculation of physicochemical features]. Nizhny Novgorod, N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 2011. 79 p. Available at: <http://www.unn.ru/chem/ignatov/IgnatovSK-QC-2-2011.pdf> (accessed 23 November 2014).
  19. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Breif reference book of physicochemical values]. Eds. K.P. Mishchenko, A.A. Ravdel. Leningrad, Khimiya Publ., 1974. 200 p.
  20. Stall D., Vestram E., Zinke G. *Chimicheskaya termodinamica organicheskikh soedineniy* [Chemical thermodynamics of organic compounds]. Moscow, Mir Publ., 1971. 806 p.

Received: 26 November 2014.