

**DEVELOPMENT OF KINETIC MODEL OF BENZENE ALKYLATION WITH PROPYLENE
PROCESS USING QUANTUM CHEMICAL APPROACH**

A.E. Nurmakanova, A.A. Salishcheva, A.A. Chudinova

Scientific advisor professor E.N. Ivashkina

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Isopropylbenzene or Cumene is important product of world petrochemistry, because of its use in the worldwide production of phenol and its co-product acetone. Demand for cumene grew to 12 million tons during last 10 years [1]. Cumene is usually obtained from benzene and propylene. Zeolites, phosphoric acid on the carrier, BF_3 can be catalysts of process, but today in Russia the most widespread catalyst is ALC_3 .

The aim of work was development of kinetic model of the alkylation of benzene with propylene using detailed thermodynamic analysis. Thermodynamic possibility of their occurrence is confirmed by calculations of Gibbs energy change in the reaction. In order to calculate reaction rate sigma-complex was assumed as a transition state [2]. The calculation was performed using Gaussian 09W DFT method, taking into account the technological conditions of the industrial process: temperature - 395 K and pressure - 0,16 MPa and presented in Table 1.

All of these reactions are reversible. Then based on presented reaction network, kinetic model of alkylation process was developed. Equations for chemical reaction rates for each component were built according to the law of mass action are presented in Table 2.

Table 1

Thermodynamic and kinetic parameters of reactions

№	Reaction	ΔH , kJ/mole	ΔS , kJ/(mole·K)	ΔG , kJ/mole	Reaction rate constant
1	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-94,61	-167,56	-28,42	$6,56 \cdot 10^4$
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$	-94,31	-166,69	-28,47	$1,37 \cdot 10^5$
3	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_6 = 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-0,29	-0,87	0,05	$1,63 \cdot 10^7$
4	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$	-94,23	-171,97	-26,30	$7,06 \cdot 10^4$
5	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-0,38	4,41	-2,12	$5,33 \cdot 10^7$
6	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$	-90,13	-187,89	-15,92	$7,92 \cdot 10^4$
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-94,17	-166,93	-28,23	$2,43 \cdot 10^3$
8	$2 \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_{12}$	-94,16	-161,98	-30,18	$3,12 \cdot 10^4$
9	$2 \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_4\text{H}_8$	-111,88	-157,16	-49,80	$7,74 \cdot 10^5$
10	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{C}_2\text{H}_5$	-89,77	-144,09	-32,85	$6,04 \cdot 10^5$
11	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-92,11	-182,73	-19,93	$3,30 \cdot 10^5$
12	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9$	-91,77	-141,11	-36,04	$1,08 \cdot 10^6$
13	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	-105,70	-149,39	-46,69	$5,05 \cdot 10^5$
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-105,25	-150,85	-45,66	$5,71 \cdot 10^5$
15	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-105,77	-142,10	-49,64	$7,71 \cdot 10^5$
16	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	0,08	-7,29	2,96	$2,32 \cdot 10^6$
17	$2 \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	-108,29	-118,61	-61,43	$1,04 \cdot 10^6$
18	$2 \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 = 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-113,41	-116,18	-67,52	$1,42 \cdot 10^3$
19	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	-0,45	1,46	-1,03	$2,58 \cdot 10^6$

Table 2

Reaction rates for alkylation process

№	Product	Reaction rate
1	Isopropylbenzene	$W_{1,1} = k_{0(1)} \cdot e^{-E_a(1,1)/RT} \cdot C_{\text{benzene}} \cdot C_{\text{propylene}}$ $W_{1,2} = k_{0(1)} \cdot e^{-E_a(1,2)/RT} \cdot C_{\text{benzene}} \cdot C_{\text{diisopropylbenzene}}$ $W_{1,3} = k_{0(1)} \cdot e^{-E_a(1,3)/RT} \cdot C_{\text{diisopropylbenzene}}$
2	Diisopropylbenzene	$W_{2,1} = k_{0(2)} \cdot e^{-E_a(2,1)/RT} \cdot C_{\text{isopropylbenzene}} \cdot C_{\text{propylene}}$ $W_{2,2} = k_{0(2)} \cdot e^{-E_a(2,2)/RT} \cdot C_{\text{isopropylbenzene}}^2$ $W_{2,3} = k_{0(2)} \cdot e^{-E_a(2,3)/RT} \cdot C_{\text{triisopropylbenzene}}^2$

Table 2 (continued)

Reaction rates for alkylation process		
3	Triisopropylbenzene	$W_3 = k_{0(3)} \cdot e^{-E_a(3)/RT} \cdot C_{\text{diisopropylbenzene}} \cdot C_{\text{propylene}}$
4	n-Propylbenzene	$W_4 = k_{0(4)} \cdot e^{-E_a(4)/RT} \cdot C_{\text{benzene}} \cdot C_{\text{propylene}}$
6	Butylene	$W_{6,1} = k_{0(6)} \cdot e^{-E_a(6,1)/RT} \cdot C_{\text{ethylene}}^2$ $W_{6,2} = k_{0(6)} \cdot e^{-E_a(6,2)/RT} \cdot C_{\text{sec-butylbenzene}}$ $W_{6,3} = k_{0(6)} \cdot e^{-E_a(6,3)/RT} \cdot C_{\text{tret-butylbenzene}}$ $W_{6,4} = k_{0(6)} \cdot e^{-E_a(6,4)/RT} \cdot C_{\text{n-butylbenzene}}$
7	sec-Butylbenzene	$W_7 = k_{0(7)} \cdot e^{-E_a(7)/RT} \cdot C_{\text{benzene}} \cdot C_{\text{butylene}}$
8	tret-Butylbenzene	$W_8 = k_{0(8)} \cdot e^{-E_a(8)/RT} \cdot C_{\text{benzene}} \cdot C_{\text{butylene}}$
9	tret-Butylbenzene	$W_9 = k_{0(9)} \cdot e^{-E_a(9)/RT} \cdot C_{\text{benzene}} \cdot C_{\text{butylene}}$
10	Ethylbenzene	$W_{10,1} = k_{0(10)} \cdot e^{-E_a(10,1)/RT} \cdot C_{\text{benzene}} \cdot C_{\text{ethylene}}$ $W_{10,2} = k_{0(10)} \cdot e^{-E_a(10,2)/RT} \cdot C_{\text{benzene}} \cdot C_{\text{ethylbenzene}}$ $W_{10,3} = k_{0(10)} \cdot e^{-E_a(10,3)/RT} \cdot C_{\text{diethylbenzene}}$
11	Diethylbenzene	$W_{11,1} = k_{0(11)} \cdot e^{-E_a(11,1)/RT} \cdot C_{\text{ethylbenzene}} \cdot C_{\text{ethylene}}$ $W_{11,2} = k_{0(11)} \cdot e^{-E_a(11,2)/RT} \cdot C_{\text{triethylbenzene}}$
12	Triethylbenzene	$W_{12} = k_{0(12)} \cdot e^{-E_a(12)/RT} \cdot C_{\text{diethylbenzene}} \cdot C_{\text{ethylene}}$
13	Toluene	$W_{13,1} = k_{0(13)} \cdot e^{-E_a(13,1)/RT} \cdot C_{\text{benzene}}^2 \cdot C_{\text{propylene}}$ $W_{13,2} = k_{0(13)} \cdot e^{-E_a(13,2)/RT} \cdot C_{\text{benzene}}^2 \cdot C_{\text{ethylene}}$ $W_{13,3} = k_{0(13)} \cdot e^{-E_a(13,3)/RT} \cdot C_{\text{cymene}}$
15	Propylene	$W_{15,1} = k_{0(15)} \cdot e^{-E_a(15,1)/RT} \cdot C_{\text{isopropylbenzene}}$ $W_{15,2} = k_{0(15)} \cdot e^{-E_a(15,2)/RT} \cdot C_{\text{diisopropylbenzene}}$ $W_{15,3} = k_{0(15)} \cdot e^{-E_a(15,3)/RT} \cdot C_{\text{triethylbenzene}}$ $W_{15,4} = k_{0(15)} \cdot e^{-E_a(15,4)/RT} \cdot C_{\text{n-propylbenzene}}$ $W_{15,5} = k_{0(15)} \cdot e^{-E_a(15,5)/RT} \cdot C_{\text{cymene}}$ $W_{15,6} = k_{0(15)} \cdot e^{-E_a(15,6)/RT} \cdot C_{\text{toluene}} \cdot C_{\text{xylene}}$
16	Benzene	$W_{16,1} = k_{0(16)} \cdot e^{-E_a(16,1)/RT} \cdot C_{\text{isopropylbenzene}}$ $W_{16,2} = k_{0(16)} \cdot e^{-E_a(16,2)/RT} \cdot C_{\text{isopropylbenzene}}^2$ $W_{16,3} = k_{0(16)} \cdot e^{-E_a(16,3)/RT} \cdot C_{\text{n-propylbenzene}}$ $W_{16,4} = k_{0(16)} \cdot e^{-E_a(16,4)/RT} \cdot C_{\text{sec-butylbenzene}}$ $W_{16,5} = k_{0(16)} \cdot e^{-E_a(16,5)/RT} \cdot C_{\text{tret-butylbenzene}}$ $W_{16,6} = k_{0(16)} \cdot e^{-E_a(16,6)/RT} \cdot C_{\text{n-butylbenzene}}$ $W_{16,7} = k_{0(16)} \cdot e^{-E_a(16,7)/RT} \cdot C_{\text{ethylbenzene}}$ $W_{16,8} = k_{0(16)} \cdot e^{-E_a(16,8)/RT} \cdot C_{\text{toluene}} \cdot C_{\text{xylene}}$ $W_{16,9} = k_{0(16)} \cdot e^{-E_a(16,9)/RT} \cdot C_{\text{toluene}}^2$

W_n — rate of n-th reaction, mole/(m³·sec), k — reaction rate constant, E_a — activation energy, J/mole, R — universal gas constant, J/(mole·K), T — temperature, K, C_i — concentration of i-th component, mole/m³.

References

1. Booming Petrochemical Industry Assures Cumene Sales to Grow by 4% [Internet resource]. – Retrieved from Process Worldwide, 2013: URL: http://www.process-worldwide.com/management/markets_industries/articles/393591/ (date of publication 02.06.2013);
2. Reutov O. A., Kurtz A.L., Butin K.P. Organic chemistry. – 2009. – Part 2. – 544 p.

MODIFIKATION DER ERDÖLPOLYMERENHARZE MIT ERHÖHTEM GEHALT VON ZYKLOPENTADIEN

M.V. Pangina, N.V. Yemelyanowa

Wissenschaftliche Betreuer Dozent W. Bondaletow, Dozentin L.S.Ratner
Nationale Polytechnische Forschungsuniversität, Tomsk, Russland

Erdölpolymerharze und Kompositionen auf ihrer Basis sind sehr gefragte Produkte in verschiedenen Branchen. Als Rohstoffbasis für sie dienen die Nebenprodukte in den Anlagen für die Produktion von Ethylen und Propylen – flüssige Pyrolyseprodukte (FPP), die sich in einer Menge von 20 bis 40% Gew. bilden und eine beträchtliche Anzahl von ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthalten. Flüssige Pyrolyseprodukte werden bedingt in helle und dunkle unterteilt. Eines der wichtigsten Einsatzgebiete von Erdölpolymerharzen, die sich auf hellen FPP basieren, ist ihre Verwendung in der Herstellung von Farben und Lacken.

Eine vielversprechende Richtung der Entsorgung von Abfällen und Nebenprodukten der petrochemischen Industrie ist die Entwicklung und Ausnutzung neuer, vor allem modifizierter Arten von Erdölpolymerharzen. Epoxydation ist ein weit verbreiteter Modifizierungsprozess, der die Eigenschaften von Harzen ändern und die Qualität der Produkte auf ihrer Basis verbessern lässt.

Die Eigenschaften der Erdölpolymerharze sind stark abhängig von der Herstellungsmethode – ob initiierte oder katalytische Systeme verwendet werden, von der Zusammensetzung der Fraktionen, der modifizierenden Agenten und variieren in weiten Grenzen. Die Modifikation der hellen Harze mit erhöhtem Gehalt der Ziklopentadienglieder ist von besonderem Interesse. In diesem Zusammenhang ist das Ziel der Arbeit – die Herstellung der modifizierten (epoxidierten) Erdölpolymerharze auf der Basis der Ziklopentadienfraktion, Kompositionen auf ihrer Basis und die Untersuchung der Eigenschaften.

Als Rohstoff für die Herstellung der Erdölpolymerharze werden Produkte der Petrochemie und Erdölraffination verwendet, die ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten. Das sind Fraktionen, die aus den Pyrolyseprodukten des flüssigen und gasförmigen Ölhrostoffes ausgetrieben werden, und einige Produkte des katalytischen und thermischen Crackens. Wirtschaftlich ist es zweckmäßig, für die Synthese der Erdölpolymerharze Rohstoff auszunutzen, der nicht weniger als 30% der ungesättigten reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffe (harzbildende Komponenten) enthält. Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Fraktion C₅ ist es empfehlenswert, eine gasflüssige Chromatographie zu benutzen, und die chemische Zusammensetzung der Fraktionen C₈ – C₉ wird anhand der Methode der Gaschromatographie auf Kapillarsäulen bestimmt. Die wichtigsten Merkmale der Fraktionen von Pyrolyseprodukten, die als Rohstoff für die Synthese von Erdölpolymerharzen verwendet werden, sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Für die Herstellung von hellen Erdölpolymerharzen werden die Fraktionen der flüssigen Pyrolyseprodukte benutzt, die bis 200°C, herauskochen, für die Herstellung von dunklen EPP – höhersiedende Fraktionen oder schweres Pyrolyseharz. Die Fraktionen aus den flüssigen Pyrolyseprodukten werden durch Rektifizierung ausgeschieden. Für die Herstellung der hellen Erdölpolymerharze bei der Ausscheidung der flüssigen Pyrolyseprodukte ist es wichtig, die Temperatur des Fraktionssiedens am Ende genau zu regulieren und zu verhindern, dass der Übergang in den Sumpfpfropf der leicht polymerisierbaren ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die sich in den flüssigen Pyrolyseprodukten enthalten, zustande kommt. Das wird durch die Rektifikation unter Vakuum oder Destillation mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 150 bis 180°C erreicht [1].

Tabelle 1

Charakteristik der Fraktionen

Fraktion	C ₈ – C ₉	C ₉	C ₅ (Sumpfpfropf des Debutanisators)
Außenansicht	Durchsichtige hellgelbe Flüssigkeit		Durchsichtige farblose oder hellgelbe Flüssigkeit
Dichte, kg/m ³	890 – 940	900 – 950	710 – 785
Jodzahl, g I ₂ /100g	≥50	≥60	≥80
Fraktionsbestand, °C:			
nk	≥120	≥140	≥30
50%	≤165	≤175	-
70%	-	-	≤75
95%	≤190	≤190	-
к.к.	≤195	≤195	≤190
Massenanteil des Wassers, %	≤0,3	≤0,3	≤0,5