

Рис. 3. Расчетные и экспериментальные значения выхода диенов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. — 224 с.
- Пантелеева Е. Линейный алкилбензол: технологии, рынок, перспективы [Электронный ресурс]. — режим доступа: <http://www.newchemistry.ru/letter.php>. — 12.12.2008.
- Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В., Ивашкина Е.Н. Разработка формализованного механизма дегидрирования высших парафинов C_{10} - C_{13} на Pt-катализаторах // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 5. — С. 81–85.
- Баскин И.И., Полюлин В.А., Зефирин Н.С. Прогнозирование энтропий образования алифатических полинитросоединений // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. — 2001. — Т. 42. — № 6. — С. 387–389.
- Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. — Томск: Изд-во ТПУ, 2006. — 146 с.
- Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия. — Уфа: ЧП Раянов, 2005. — 164 с.
- Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н. IT-технологии в решении проблем промышленного процесса дегидрирования высших парафинов. — Томск: STT, 2008. — 230 с.
- Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. — Киев: Наукова думка, 1981. — 328 с.

Поступила 20.01.2009 г.

УДК 66.011

РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ

И.О. Шнидорова, В.А. Фетисова, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, А.А. Функ

Томский политехнический университет
E-mail: shnidorova@sibmail.com

С использованием квантово-химических методов расчета термодинамических функций оценена термодинамическая возможность протекания целевых и побочных реакций в процессе жидкофазного каталитического алкилирования бензола высшими олефинами. Составленная на основе результатов расчета формализованная схема превращений углеводородов положена в основу кинетической модели процесса.

Ключевые слова:

Алкилирование, высшие моноолефины, квантово-химический расчет, кинетическая модель, схема превращений, линейный алкилбензол.

Производство синтетических моющих средств является одним из важных направлений нефтехимической промышленности. Наибольшее распространение среди анионных синтетических моющих веществ получили алкиларилсульфонаты, в первую очередь алкилбензосульффонаты натрия. Эти вещества получили название сульфонолов [1].

Линейные (мягкие) алкилбензосульффонаты получают из линейных алкилбензолов (ЛАБ) (с алкильным радикалом C_{10} - C_{14}) путем их сульфирования оксидом трехвалентной серы или олеумом с последующей нейтрализацией. Такие поверхностно-активные вещества обладают высокими моющими свойствами и хорошей биологической разлагаемостью.

Процесс получения моющих средств состоит из трех стадий: получение алкилбензола при взаимодействии бензола с соответствующими алкилирующими агентами, сульфирование алкилбензола, нейтрализация алкилбензосульфокислоты.

В настоящее время применяют следующие варианты алкилирования бензола [1]:

1. α -олефинами, полученными термическим или каталитическим дегидрированием *n*-парафинов;
2. α -олефинами, полученными олигомеризацией этилена на катализаторе Циглера;
3. α -олефинами, полученными дегидрохлорированием хлорпарафинов;
4. хлорпарафинами, полученными хлорированием *n*-парафинов.

На ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез» нашел применение метод алкилирования бензола α -олефинами, полученными первым способом.

Растущий спрос на синтетические моющие средства ставит перед технологами и исследователями задачу повышения эффективности процесса производства этого продукта. Использование технологической моделирующей системы, составленной для комплекса производства ЛАБ, позволяет значительно упростить эту задачу.

Следует отметить, что ключевой стадией всей технологии является конечная стадия алкилирования бензола олефинами, т. к. именно ее селективностью определяется выход и качество целевого продукта – алкилбензола.

Одним из наиболее эффективных инструментов в изучении и прогнозировании протекания химико-технологического процесса является математическая модель, разработка которой невозможна без создания ее кинетической составляющей.

Для построения кинетической модели процесса необходимо определиться со списком протекающих реакций.

Составленная ранее математическая модель процесса алкилирования учитывала целевые и ряд побочных реакций, однако, не было учтено протекание реакций изомеризации олефинов по положению двойной связи, а также различные пути образования предельных и непредельных алкилбензолов. Это послужило причиной значительного расхождения расчетных концентраций целевых и побочных продуктов с экспериментальными, и, соответственно, снижения прогнозирующей способности математической модели, что отмечено в предыдущих исследованиях.

С устранения этих недостатков модели было принято решение о расширении существующей схемы превращений.

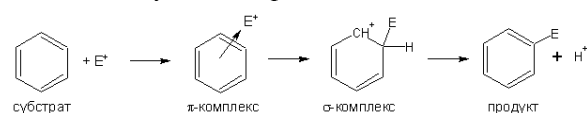
Для оценки термодинамической возможности протекания реакций использовались методы квантовой химии. Эти методы базируются на расчетах электронной структуры молекул и позволяют пред-

сказать многие их свойства в основном и возбужденном состоянии: энергию и структуру молекул, переходного состояния, термодинамические свойства, энергетические характеристики реакций и т. д. [2].

Если прежде рассматривались только брутто-реакции, что исключало возможность описания стадийного механизма их протекания, то теперь, используя функции, присущие программному пакету Gaussian, становится возможным рассмотреть протекающую реакцию как ряд последовательно протекающих стадий, выделить лимитирующую, а также связать термодинамические функции с кинетическими параметрами, используя характеристики переходного состояния, активированного комплекса.

В случае процесса жидкофазного алкилирования бензола олефинами катализатором является фтористый водород, образующий при диссоциации катион. Это позволило предположить, что переходным состоянием для реакций, протекающих в данном процессе, является карбокатион, образующийся при атаке протоном субстрата – олефина.

Тогда механизм протекания, например, реакции образования алкилбензола может быть представлен следующим образом:



В данной схеме E^+ – карбокатион.

Аналогично может быть представлен и механизм других реакций, протекающих с участием непредельных углеводородов.

При этом энтропия образования карбокатиона может использоваться для расчета предэкспоненциального множителя, входящего в уравнение определения константы скорости реакции, а теплота его образования может быть принята в качестве приближенного значения энергии активации [3]:

$$k = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k – константа скорости химической реакции; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; k^* – постоянная Больцмана, Дж/К; h – постоянная Планка, Дж·с; χ – коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент); ΔS^\ddagger – энтропия переходного состояния. Рассчитанные с использо-

ванием ΔS_0^\ddagger и ΔH^\ddagger множитель $k_0 = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}$ и $E_a = \Delta H^\ddagger$ могут использоваться для оценки константы скорости с целью принятия ее значения в качестве ориентировки при решении обратной кинетической задачи [4].

Термодинамические характеристики переходного состояния рассчитывались с использованием программного пакета Gaussian, содержащего процедуру PM3.

Данный метод относится к полумпирическим и представлен в таких программах, как MORAC, AMPAC, HyperChem, GAUSSIAN и др. Он использует параметры, полученные из экспериментальных данных для упрощения вычислений. При этом уравнение Шредингера решается с определенными приближениями, использующими подходящие параметры исследуемых систем. Отличительной особенностью метода РМЗ является то, что он с высокой точностью воспроизводит строение и энергетику гипервалентных соединений и обеспечивает достаточную точность для качественной оценки многих физико-химических свойств молекул, дает возможность оценить вероятность протекания реакций, определить их термодинамические и кинетические характеристики, табл.

Таблица. Средние значения термодинамических характеристик реакций в процессе алкилирования бензола додеценем (при 328 К, P=0,50 МПа)

Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	k_0
1. Олефин-1=олефин-2	-26,5	-88,9	$1,7 \cdot 10^8$
2. Олефин-2=олефин _{инт}	15,8	-140,7	$3,3 \cdot 10^5$
3. Олефин-1=изоолефин	23,5	-88,9	$1,7 \cdot 10^8$
4. Бензол+олефин-1=ЛАБ-2	-44,5	-88,9	$1,7 \cdot 10^8$
5. Бензол+изоолефин=НАБ	-59,9	-94,2	$8,9 \cdot 10^7$
6. Бензол+олефин-2=ЛАБ-2	3,2	-140,7	$3,3 \cdot 10^5$
7. Бензол+олефин _{инт} =ЛАБ _{инт}	-38,4	-100,9	$4,0 \cdot 10^7$
8. ПсевдоЛАБ+псевдоОлефин=ДАБ	14,4	-140,7	$3,3 \cdot 10^5$
9. ЛАБ _{непр} +псевдоОлефин=ДАБ _{непр}	8,5	-140,7	$3,3 \cdot 10^5$
10. ПсевдоЛАБ+диолефин=ДАБ _{непр}	57,4	-127,5	$1,6 \cdot 10^6$
11. Бензол+диолефин=ЛАБ _{непр}	52,2	-127,5	$1,6 \cdot 10^6$
12. Бензол+ЛАБ _{непр} =ДФА	70,3	-137,0	$5,2 \cdot 10^5$

В данной таблице приняты следующие обозначения:

- олефин-1 – олефины C₁₀-C₁₄ нормального строения с двойной связью после первого атома углерода;
- олефин-2 – олефины C₁₀-C₁₄ нормального строения с двойной связью после второго атома углерода;
- изоолефин – олефины C₁₀-C₁₄ разветвленного строения (вне зависимости от положения двойной связи);
- ароматика – ароматические углеводороды, поступающие вместе с сырьем;
- НАБ (нелинейный алкилбензол) – ЛАБ с боковой цепью разветвленного строения вне зависимости от места присоединения бензольного кольца;
- ЛАБ_{непр} – ЛАБ с непредельной боковой цепью вне зависимости от ее разветвленности и положения бензольного кольца;
- ЛАБ-2 – ЛАБ с углеродной цепью, присоединенной к бензолу вторым атомом углерода;
- ДАБ – диалкилбензолы с насыщенными связями вне зависимости от строения боковых цепей и положения бензольного кольца;
- ДАБ_{непр} – диалкилбензолы с непредельной боковой цепью;
- диолефины – сумма диолефинов нормального и изо-строения;
- ДФА – дифенилалканы;
- псевдоЛАБ – ЛАБ с предельной боковой цепью вне зависимости от ее разветвленности и положения бензольного кольца;
- псевдоОлефины – олефины вне зависимости от разветвленности углеродного скелета и положения двойной связи;
- олефин_{инт} – интегральная подгруппа олефинов, включающая все линейные изомеры по двойной связи, кроме олефина-1 и олефина-2;
- ЛАБ_{инт} – интегральная подгруппа ЛАБ, в которой боковой цепью являются олефины_{инт}.

Из результатов расчета следует, что все реакции обратимые ($|\Delta G| < 100$ кДж/моль). Кроме того, протекают реакции изомеризации двойной связи олефинов олефин-1=олефин-2 ($\Delta G = -26,5; 15,8$ кДж/моль), а образование непредельных диалкилбензолов (ДАБ_{непр}) возможно двумя путями: при взаимодействии диолефинов с алкилбензолами ($\Delta G = 57,4$ кДж/моль) и при взаимодействии олефинов с непредельными алкилбензолами ($\Delta G = 8,5$ кДж/моль). Также установлено, что в реакцию изомеризации углеродного скелета вступают преимущественно олефины с положением двойной связи после первого атома углерода (олефины-1). Это может объясняться сравнительно малой стабильностью катионов, образующихся из олефинов-1 и -2, а также их стремлением повысить свою устойчивость за счет увеличения разветвленности углеродной цепи.

Олефины интегральной подгруппы реагируют с бензолом, образуя ЛАБ_{инт}, в то время как изоолефины вступают в необратимую реакцию образования НАБ ($\Delta G = -181,5$ кДж/моль). ПсевдоОлефины взаимодействуют с бензолом с образованием псевдоЛАБ. Диолефины при реагировании с бензолом образуют ЛАБ_{непр}, и затем ДФА.

Очевидно, также, что образование ЛАБ-2 возможно как из олефинов-1, так и из олефинов-2. Эти алкены при протонировании образует катионы-2, которые, вступая в реакцию с бензолом, дают 2-фенилалканы.

Взаимосвязь констант скоростей прямой и обратной реакций описывалась с использованием константы равновесия: $K_p = \frac{k_n}{k_{-n}} = e^{-\Delta G / RT}$.

На основании проведенных термодинамических расчетов была составлена следующая схема превращений (рисунок).

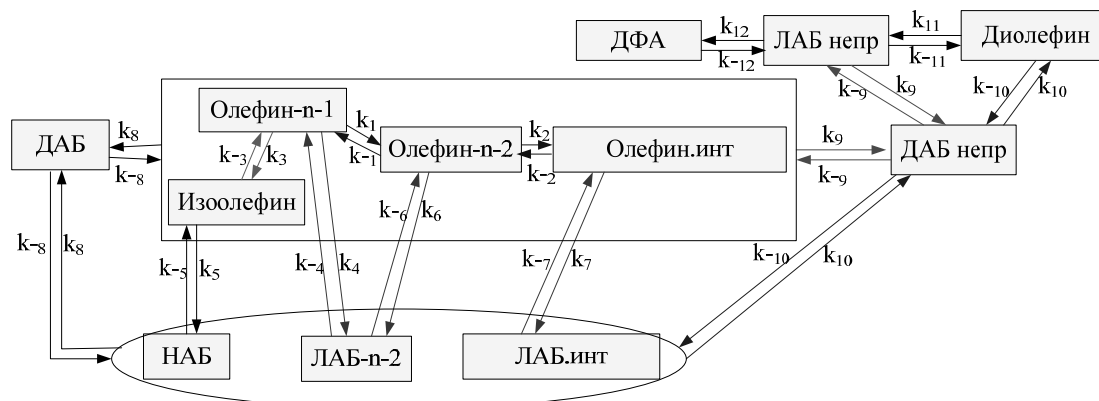


Рисунок. Формализованная схема процесса алкилирования. Здесь k_i и k_{-i} – константы скоростей прямых и обратных реакций

Данная схема превращений является формализованной, так как углеводороды объединены в группы псевдокомпонентов по реакционной способности [5]. Тем не менее, сохраняется некоторая степень детализации, выраженная в выделении из группы псевдоолефинов интегральной подгруппы олефинов и выделении из группы псевдоЛАБ интегральной подгруппы ЛАБ. Это обусловлено необходимостью учета концентрации 2-фенила-

лкана как продукта, обладающего наилучшими моющими свойствами.

На основании приведенной схемы превращения веществ была разработана кинетическая модель процесса, позволяющая количественно оценить скорости превращения углеводородов в зависимости от времени реакции, состава исходной смеси, температуры и давления в системе.

$$\begin{cases}
 \frac{dC_{\text{олефин-1}}}{dt} = -k_1 C_{\text{олефин-1}} + k_{-1} C_{\text{олефин-2}} - k_3 C_{\text{олефин-1}} + k_{-3} C_{\text{изоолефин}} - k_4 C_{\text{бензол}} C_{\text{олефин-1}} + k_{-4} C_{\text{ЛАБ-2}} \\
 \frac{dC_{\text{олефин-2}}}{dt} = k_1 C_{\text{олефин-1}} - k_{-1} C_{\text{олефин-2}} - k_2 C_{\text{олефин-2}} + k_{-2} C_{\text{олефин.инт}} - k_6 C_{\text{бензол}} C_{\text{олефин-2}} + k_{-6} C_{\text{ЛАБ-2}} \\
 \frac{dC_{\text{олефин.инт}}}{dt} = k_2 C_{\text{олефин-2}} - k_{-2} C_{\text{олефин-2}} - k_2 C_{\text{олефин.инт}} - k_7 C_{\text{бензол}} C_{\text{олефин.инт}} + k_{-7} C_{\text{ЛАБ.инт}} \\
 \frac{dC_{\text{изоолефин}}}{dt} = k_3 C_{\text{олефин-1}} - k_{-3} C_{\text{изоолефин}} - k_5 C_{\text{бензол}} C_{\text{изоолефин}} + k_{-5} C_{\text{НАБ}} \\
 \frac{dC_{\text{ЛАБ-2}}}{dt} = k_4 C_{\text{бензол}} C_{\text{олефин-1}} - k_{-4} C_{\text{ЛАБ-2}} + k_6 C_{\text{бензол}} C_{\text{олефин-2}} - k_{-6} C_{\text{ЛАБ-2}} \\
 \frac{dC_{\text{НАБ}}}{dt} = k_5 C_{\text{бензол}} C_{\text{изоолефин}} - k_{-5} C_{\text{НАБ}} + k_{-8} C_{\text{ДАБ}} - k_8 C_{\text{НАБ}} C_{\text{ПсевдоОлефин}} \\
 \frac{dC_{\text{ЛАБ.инт}}}{dt} = k_7 C_{\text{бензол}} C_{\text{олефин.инт}} - k_{-7} C_{\text{ЛАБ.инт}} \\
 \frac{dC_{\text{ПсевдоОлефин}}}{dt} = -k_8 C_{\text{ПсевдоЛАБ}} C_{\text{псевдоОлефин}} + k_{-8} C_{\text{ДАБ}} - k_9 C_{\text{ЛАБнепр}} C_{\text{Псевдо Олефин}} + k_{-9} C_{\text{ДАБнепр}} \\
 \frac{dC_{\text{ПсевдоЛАБ}}}{dt} = -k_8 C_{\text{ПсевдоЛАБ}} C_{\text{ПсевдоОлефин}} + k_{-8} C_{\text{ДАБ}} - k_{10} C_{\text{ПсевдоЛАБ}} C_{\text{диолефин}} + k_{-10} C_{\text{ДАБнепр}} \\
 \frac{dC_{\text{диолефин}}}{dt} = -k_{10} C_{\text{псевдо.ЛАБ}} C_{\text{диолефин}} + k_{-10} C_{\text{ДАБнепр}} - k_{11} C_{\text{бензол}} C_{\text{диолефин}} - k_{-11} C_{\text{ЛАБнепр}} \\
 \frac{dC_{\text{ЛАБнепр}}}{dt} = -k_9 C_{\text{ЛАБнепр}} C_{\text{ПсевдоОлефин}} + k_{-9} C_{\text{ДАБнепр}} k_{11} C_{\text{бензол}} C_{\text{диолефин}} - k_{-11} C_{\text{ЛАБнепр}} - \\
 - k_{12} C_{\text{бензол}} C_{\text{ЛАБнепр}} + k_{-12} C_{\text{ДФА}} \\
 \frac{dC_{\text{ДАБнепр}}}{dt} = k_9 C_{\text{ЛАБнепр}} C_{\text{ПсевдоОлефин}} - k_{-9} C_{\text{ДАБнепр}} + k_{10} C_{\text{ПсевдоЛАБ}} C_{\text{диолефин}} - k_{-10} C_{\text{ДАБнепр}} \\
 \frac{dC_{\text{ДФА}}}{dt} = k_{12} C_{\text{бензол}} C_{\text{ЛАБнепр}} - k_{-12} C_{\text{ДФА}}
 \end{cases}$$

Начальные условия: $t=0$, $C_i=C_{i0}$, где i – соответствующий углеводород.

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, константы k_1-k_{14} и $k_{-1}-k_{-14}$ являются эффективными, т. е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Для использования модели необходимо сначала провести оценку этих кинетических параметров на основе экспериментальных данных, что и будет являться следующим этапом работы.

Таким образом, расчеты, проведенные с использованием программного пакета Gaussian позволили рассмотреть стадийный механизм протекания реакций в процессе каталитического алкилирования бензола, а также установить обратимость большинства из этих реакций и учесть образование ЛАБ, ДАБ_{непр} и ПАБ несколькими способами.

В результате была составлена кинетическая модель процесса алкилирования бензола олефинами, которая в дальнейшем будет положена в основу математической модели реактора алкилирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. – 224 с.
2. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 145 с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
5. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В., Ивашкина Е.Н. Разработка формализованного механизма дегидрирования высших парафинов C₁₀-C₁₃ на Pt-катализаторах // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 81–85.

Поступила 13.02.2009 г.

УДК 547.551

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АНИЛИНА ДО ДИФЕНИЛАМИНА

В.В. Бочкарев, Л.С. Сорока

Томский политехнический университет
E-mail: stasya_ls@mail.ru

Установлен общий принцип действия кислотного катализатора в реакции конденсации анилина в дифениламин. Разработан новый способ синтеза дифениламина в гетерофазных условиях с использованием гетерогенных катализаторов на основе оксида алюминия, модифицированного фосфорной и борной кислотами, пригодный для промышленного применения. Установлено, что данный процесс позволяет повысить выход целевого продукта, по сравнению с известными промышленными процессами, исключить зауглероживание катализатора. Предложен новый способ получения дифениламина конденсацией анилина в присутствии фталевого ангидрида. В отличие от известных способов, посредством данной реакции решается проблема утилизации аммиака: образуется фталимид, ценный продукт органического синтеза.

Ключевые слова:

Анилин, дифениламин, фталевый ангидрид, гетерогенный катализ.

Дифениламин (ДФА) является одним из основных видов сырья для производства диафена ФП и других стабилизаторов полимерных материалов, красителей, пластических масс. Несмотря на большое количество химических реакций, в которых ДФА образуется как главный продукт, практическое значение имеет лишь конденсация анилина в ДФА как в паровой, так и в жидкой фазах [1].

ДФА получают в присутствии катализаторов кислотного типа. В качестве катализаторов используют минеральные кислоты [1–3], оксид алюминия, модифицированный соляной [4, 5] или борной кислотой [5, 6], трифторидом бора [7, 8], фосфорной кислотой [6, 9]; алюмосиликатные катализаторы [10, 11], катализаторы, содержащие одно-

временно фтор и бор [12, 13] или фтор и фосфор [14]. Жидкофазные способы получения ДФА из анилина имеют существенные недостатки: высокий расход катализатора, низкая удельная производительность, обязательное наличие стадии отделения продуктов реакции от гомогенного кислого катализатора, значительный объем сточных вод, коррозия аппаратуры, использование высокого давления. Невысокая конверсия анилина, громоздкость схемы, частая регенерация катализатора, высокие энергозатраты являются основными недостатками для газофазных процессов.

Промышленный способ получения ДФА (араминирование анилина в жидкой фазе в присутствии кислых катализаторов) имеет ряд серьезных недо-