

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ C_9 ПИРОЛИЗА ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

В.Г. Бондалетов, А.А. Ляпков, Е.И. Ионова

Томский политехнический университет
E-mail: alexdes@tpu.ru

Проведено математическое моделирование реакции олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле под влиянием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ по результатам кинетического эксперимента. При учете данных как материального, так и теплового баланса удалось адекватно описать экспериментальные данные. Решение обратной кинетической задачи позволило из данных эксперимента найти недостающие параметры модели и уточнить значения констант, полученных экспериментальным путем.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, фракция C_9 , тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, математическое моделирование, обратная кинетическая задача.

Key words:

Catalytic oligomerization, liquid products of pyrolysis, petropolymeric resins, fraction C_9 , titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, thermometric method, rate constants, thermal effects, simulation, inverse kinetic problem.

Введение

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), образующихся при пиролизе различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. В настоящее время одним из таких решений является получение олигомерных продуктов (так называемых нефтеполимерных смол) совместно с индивидуальными ароматическими углеводородами и/или нефтяным сольвентом. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в жидких продуктах пиролиза, получают алифатические, ароматические, циклоалифатические и сополимерные смолы. Нефтеполимерные смолы нашли широкое применение в качестве компонентов пленкообразующих материалов, заменителей растительных масел в лакокрасочной промышленности, проклеивающих компонентов в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в качестве мягчителей резин в резинотехнической и шинной промышленности [1].

Современное состояние и перспективы развития резинотехнической и шинной промышленности (выбор оборудования, технологические режимы, композиционные рецептуры) связаны с ужесточением требований к применяемым ингредиентам, стабильности их свойств и воспроизводимости качества получаемых изделий. Следует предусмотреть необходимость получения олигомерных продуктов, соответствующих требованиям к нефтеполимерным смолам и превосходящих их.

Доступным и дешевым источником сырья для нефтеполимерных смол являются фракции, содержащие не менее 30 % непредельных реакционно-способных углеводородов. Основным способом производства нефтеполимерных смол является по-

лимеризация жидких продуктов пиролиза по радикальному или ионному механизму в периодических реакторах смешения [2].

Альтернативной технологией получения нефтеполимерных смол является полимеризация его в турбулентном реакторе вытеснения. В связи с этим актуальной проблемой становится математическое моделирование олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина под влиянием различных каталитических систем. В настоящей работе были рассмотрены основные кинетические закономерности процесса ионной полимеризации фракции C_9 жидких продуктов пиролиза с использованием гомогенных каталитических систем $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ [3, 4].

Результаты и их обсуждение

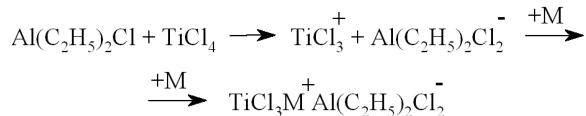
Для создания математической модели изучили кинетику олигомеризации фракции C_9 жидких продуктов пиролиза в адиабатическом реакторе смешения [5–8]. Методика проведения кинетического эксперимента и конструкция экспериментальной установки адиабатической термометрии подробно описана в работах [9, 10].

Под действием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$, как и в присутствии индивидуального $TiCl_4$ [5, 6], протекает процесс катионной олигомеризации фракции C_9 . Об этом свидетельствует близкое значение константы роста цепи k_p , которое оказалось равно $13,2 \pm 0,2$ л/(моль·с) [7]. Большую величину k_p по сравнению с константой при олигомеризации фракции C_9 в присутствии индивидуального $TiCl_4$ можно объяснить присутствием в контактной паре менее жесткого комплексного противоиона на основе $Al(C_2H_5)_2Cl$.

В обоих случаях полимеризация фракции C_9 жидких продуктов пиролиза протекает следующим

образом (на примере одного из мономеров, содержащегося во фракции C_9 жидких продуктов пиролиза – дициклопентадиена).

Вначале происходит образование активной частицы – сольватированной ионной пары, образующейся, например, в результате самоионизации кислот Льюиса:

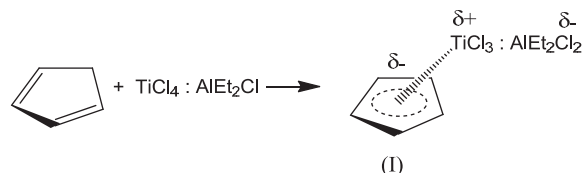


Далее рост цепи осуществляется по одной из двух неперекрывающихся связей дициклопентадиена – норборненовой или циклопентеновой [11–14].

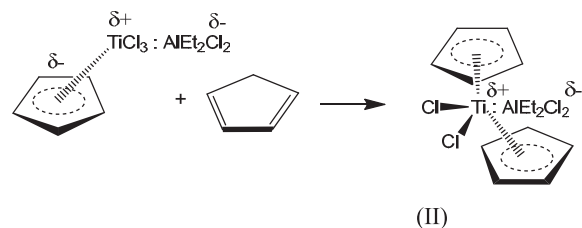
Прекращение процесса полимеризации проводили путем добавления оксида пропилена, при раскрытии эпоксидного цикла которого протекают реакции дезактивации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и TiCl_4 с образованием алкоксидов титана и алюминия, неактивных в катионной полимеризации [15–17].

Исходя из кинетических данных, полученных для изучаемой системы (фракция C_9 – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль)), мы предложили математическую модель полимеризации, которая включает стадии равновесного образования комплексов каталитической системы, активной частицы, а также роста и обрыва цепи.

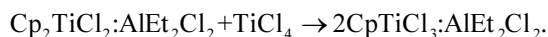
Стадия иницирования начинается с образования π -комплекса (I) между катализатором и циклопентадиеном, присутствующим в системе:



Далее в избытке циклопентадиена происходит образование сэндвич-комплекса (II):



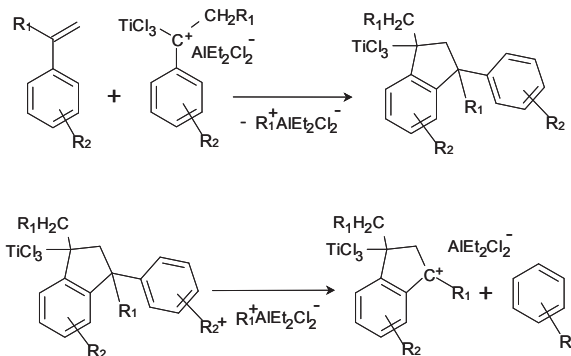
Сложное равновесие при иницировании может завершаться либо перегруппировкой π -комплекса в σ -комплекс и изомерный ион карбония, либо переходом сэндвич-комплекса в полусэндвич-комплекс (I):



Затем также следует перегруппировка π -комплекса в σ -комплекс и изомерный ион карбония.

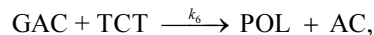
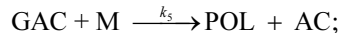
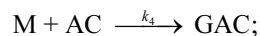
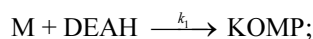
В случае полимеризации стиролов с использованием этой каталитической системы иницирование происходит следующим образом. Олигомеризация начинается с образования комплексного со-

единения катализатора с 1–6 молекулами растворителя, подобного комплексу Густавсона [9]. Поскольку в системе присутствует мономер, обладающий развитой π -электронной системой, то последний конкурирует с растворителем и частично вытесняет его из сольватной оболочки TiCl_4 . В результате пересольватации образуется новое комплексное соединение достаточно сложного состава, в котором винильная связь в мономере частично поляризована. Это облегчает последующий процесс раскрытия двойной связи и ведет к увеличению реакционной способности мономера. В случае олигомеризации стиролов образующийся карбокатион превращается в димер индана и олигомерные продукты. При комнатной температуре в реакционной смеси в конечном итоге димер индана распадается на замещенный бензол и инданийный катион [10, 11]:



где R_1 и R_2 – H , CH_3 и т. д.

Стадия роста цепи заключается в последующем присоединении молекулы мономера к активному центру, представляющему собой сольватно-разделенную ионную пару. Образование полимера происходит путем передачи цепи на мономер или катализатор (в системе отсутствуют реакции обрыва цепи [13]):



где M – мономеры, содержащиеся во фракции C_9 жидких продуктов пиролиза; TCT – тетрахлорид титана; DEAN – диэтилалюминийхлорид; КОМП – сольватированная молекула катализатора, включая ценовые комплексы тетрахлорида титана; AC – первоначальный активный центр; GAC – растущие активные центры; POL – полимер, нефтеполимерная смола.

Математическая модель была использована для проверки кинетической схемы реакции путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими, полученными расчетным путем. Для упрощения расчетов сделаны допущения:

- скорость полимеризации лимитируется процессом образования активных частиц, т. к. это хорошо объясняет слабую зависимость скорости полимеризации от исходной концентрации мономера;
- активность всех растущих активных частиц принята одинаковой;
- влияние растворителя и образующегося полимера минимально.

Интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений проводили на ЭВМ с использованием пакета программ, основу которого составляет метод Гира [18], применяемый для ускоренного решения в случае жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений высокого порядка.

Учитывая ограничения, налагаемые на значения констант скоростей элементарных актов полимеризации, удалось удовлетворительно описать экспериментальные данные. Расчетные значения констант скоростей реакций приведены в табл. 1, там же приведены соответствующие данные, полученные в ходе эксперимента.

На рис. 1 приведено сравнение расчетных модельных кривых с соответствующими экспериментальными.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные величин констант скоростей реакций

Константа	Величина		Размерность
	Расчет	Эксперимент	
k_1	$2,3 \cdot 10^{-4}$	–	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
k_2	51,2	53 ± 1	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
k_3	61,0	–	с^{-1}
k_4	13,2	$13,2 \pm 0,2$	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
k_5	$9,5 \cdot 10^{-3}$	–	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
k_6	$4,0 \cdot 10^{-5}$	–	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

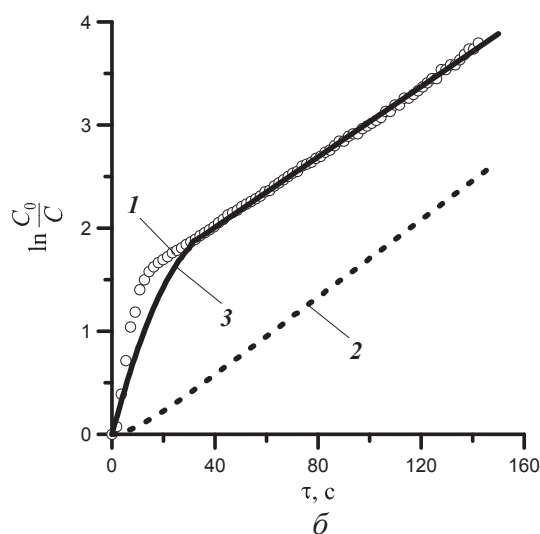
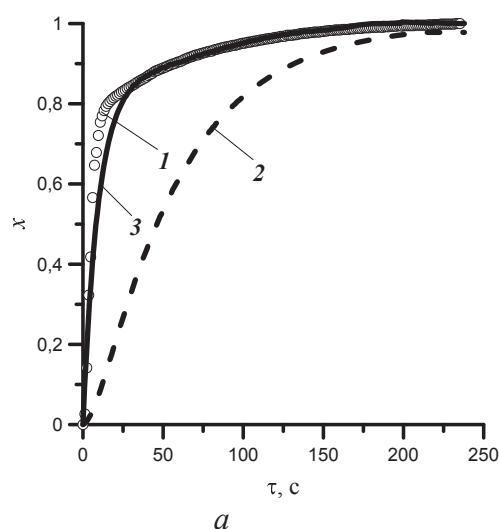


Рис. 1. а) Кинетический; б) полулогарифмический кинетический график полимеризации при исходных концентрациях фракции C_3 и каталитической системы, соответственно 4,33 и 0,050 моль/л: 1) эксперимент; 2) расчет с учетом только материального баланса; 3) расчет с учетом материального и теплового балансов

Как видно из рис. 1, а, модельная кривая 2, рассчитанная с учетом материального баланса, хорошо совпадает с экспериментальной 1 при степенях превращения $x \geq 0,8$, а при более низких степенях превращения кривые отличаются друг от друга вследствие протекающих в системе процессов сольватации и пересольватации компонентов каталитической системы, сопровождающихся значительным тепловым эффектом. При учете данных как материального, так и теплового балансов, удалось адекватно описать полученные экспериментальные данные (кривая 3). При этом использовали экспериментальные значения теплоты полимеризации ΔH_p [15], теплоты сольватации компонентов каталитической системы ΔH_c [14], энергии активации стадии роста цепи E_A и предэкспоненциального множителя k_0 .

Те же отличия присутствуют и на графиках полулогарифмических анаморфоз кинетических данных (рис. 1, б), откуда видно, что только при совместном учете данных материального и теплового балансов удалось адекватно описать полученные экспериментальные результаты (кривая 3).

Таким образом, решение обратной кинетической задачи позволило из данных кинетического эксперимента найти недостающие параметры кинетической модели и уточнить значения параметров, полученных экспериментальным путем. В табл. 2 приведены уточненные параметры кинетической модели полимеризации фракции C_9 под действием каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль).

Анализ кинетической модели показал, что концентрация комплексно-связанных сольватированных частиц компонентов каталитической системы вначале растет, а затем снижается до стационарного значения (рис. 2, а).

Уточненные параметры модели позволили корректно описать экспериментальную термометрическую кривую (рис. 2, б).

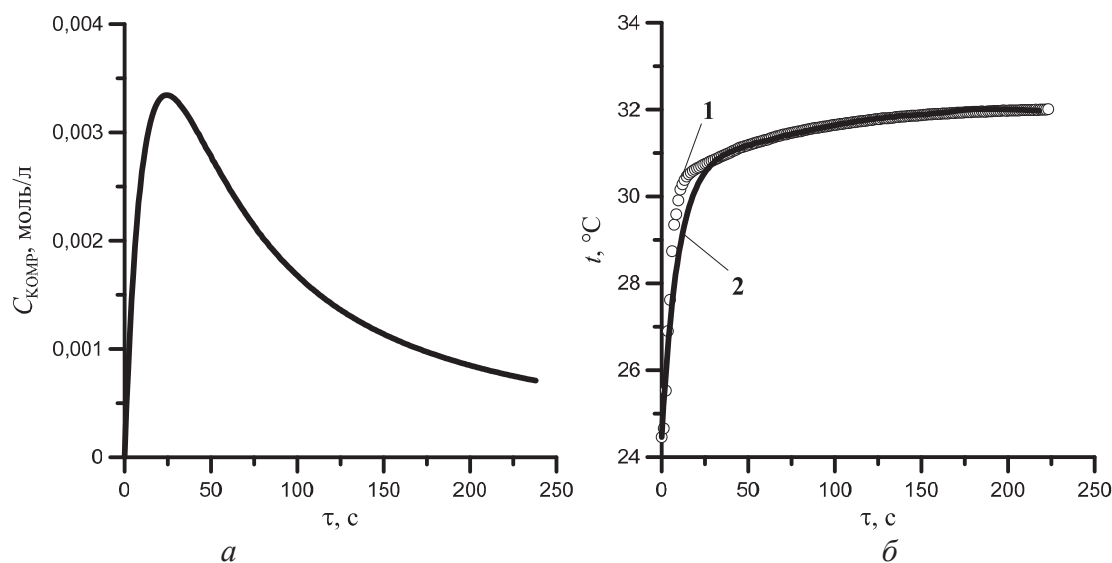


Рис. 2. а) кинетическая кривая образования комплексно-связанных сольватированных частиц компонентов каталитической системы; б) термометрическая кривая полимеризации фракции C_9 жидких продуктов пиролиза (4,33 моль/л) под действием каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (0,050 моль/л): 1) эксперимент; 2) расчет с учетом материального и теплового балансов

Таблица 2. Уточненные параметры кинетической модели полимеризации фракции C_9 под действием каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль).

Параметр	Величина		Размерность
	расчет	эксперимент	
k_1	$2,3 \cdot 10^{-4}$	—	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
k_2	51,2	53 ± 1	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
k_3	61,0	—	с^{-1}
k_4	13,2	$13,2 \pm 0,2$	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
k_5	$9,5 \cdot 10^{-3}$	—	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
k_6	$4,0 \cdot 10^{-5}$	—	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
ΔH_p	4,6	5,8	$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$-E_A$	18,8	—	$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
k_0	26330	—	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Полученные данные могут быть использованы при математическом моделировании и расчете кинетических параметров олигомеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза, а также для разработки технологических процессов получения нефтеполимерных смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. — М.: Химия, 1999. — 312 с.
- Vervacke D. An introduction to PDCPD. — Waarschoot: Product Rescue, 2008. — 129 p.
- Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Новиков С.С., Приходько С.И. Исследование взаимодействия некоторых фракций пирооконденсата с каталитической системой $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2004. — Т. 47. — № 10. — С. 101–105.
- Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. Каталитические способы получения нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 3. — С. 106–112.

Выводы

Предложена математическая модель процесса олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле под влиянием каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль).

Стадия иницирования начинается с образования π -комплекса между катализатором и мономерами, присутствующим в системе. Сложное равновесие при иницировании может завершаться перегруппировкой π -комплекса в σ -комплекс и изомерный ион карбения за счет ионизации винильной связи мономеров в поле сольватной оболочки каталитического комплекса.

Анализ кинетической модели показал, что концентрация комплексно-связанных сольватированных частиц компонентов каталитической системы в начале растет, а затем снижается до стационарного значения. При учете данных как материального, так и теплового баланса удалось адекватно описать полученные экспериментальные данные.

- Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Ионова Е.И., Фитерер Е.П., Евдокимов А.В. Калориметрическое исследование соолигомеризации дициклопентадиеновой фракции под действием кислот Льюиса // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2007. — № 12. — С. 36–39.
- Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Ионова Е.И., Евдокимов А.В., Толмачева В.Я. Закономерности соолигомеризации дициклопентадиеновой фракции в присутствии тетрахлорида титана и диэтилалюминийхлорида // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2009. — Т. 52. — № 1. — С. 97–100.
- Васильева Е.В., Гайдукова О.С., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Олигомеризация фракции C_9 под действием каталитического комплекса $\text{TiCl}_4:\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 316. — № 3. — С. 82–86.

8. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Васильева Е.В., Гайдукова О.С., Извекова Н.В., Зайцева А.П., Шипилова Н.С. Моделирование процесса олигомеризации фракции C_9 пиролиза бензина // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 90–96.
9. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова М.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–64.
10. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
11. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Романова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 106–111.
12. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 7. – С. 367–378.
13. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П. Полимеризация дициклопентадиена под действием комплексного катализатора // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 163–167.
14. Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. Microstructure of Polymers Obtained by Cationic Polymerization of endo-Dicyclopentadiene // J. Polym. Sci. – 1996. – V. 34. – № 17. – P. 3527–3530.
15. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Белоусова А.С. Исследование стадии дезактивации тетрахлорида титана в процессе получения нефтеполимерных смол // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 271–274.
16. Бондалетов В.Г., Толмачева В.Я., Фитерер Е.П., Троян А.А., Мананкова А.А., Петренко Т.В. Исследование дезактивации металлокомплексных катализаторов эпоксидными смолами в синтезе нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 98–100.
17. Способ получения нефтеполимерных смол: пат. 2375380 Рос. Федерация; заявл. 04.06.08; опубл. 10.12.09, Бюл. № 34. – 4 с.
18. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984. – 280 с.

Поступила 26.09.2012 г.

УДК 541.64:66.095.261.4

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ C_9 ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА

В.Г. Бондалетов, А.А. Ляпков

Томский политехнический университет
E-mail: alexdes@tpu.ru

Рассмотрена математическая модель реакторной системы для проведения реакции олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле под влиянием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$. Из сравнения моделей изотермического и адиабатического реакторов следует, что максимальная степень превращения быстрее достигается в адиабатическом реакторе при сравнимых параметрах, однако при этом максимальная температура в адиабатическом реакторе выше 80 °С для всех исследованных диаметров и расходов мономерной смеси. Показано, что при одинаковых значениях расхода мономера и длины реактора более высокая степень превращения достигается в аппаратах с большим диаметром.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, фракция C_9 , тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, математическое моделирование, адиабатический реактор, изотермический реактор.

Key words:

Catalytic oligomerization, liquid products of pyrolysis, petropolymeric resins, fraction C_9 , titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, adiabatic reactor, thermometric method, rate constants, thermal effects, simulation, adiabatic reactor, isothermal reactor.

Введение

Доступным и дешевым источником сырья для нефтеполимерных смол является сырье, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов. Основным способом производства нефтеполимерных смол является полимеризация жидких продуктов пиролиза по радикальному или ионному механизму в периодических реакторах смешения [1, 2].

Альтернативной технологией получения нефтеполимерных смол является их полимеризация в турбулентном реакторе вытеснения.

Непрерывный реактор вытеснения рассматривают как модель идеального вытеснения. Условие идеальности такого аппарата состоит в том, что каждый элемент реакционной массы в данном поперечном сечении движется вдоль оси потока с одинаковой линейной скоростью (поршневой режим). Это предполагает отсутствие торможения потока стенками или насадкой, а также отсутствие диффузионных явлений и продольного перемешивания. При стационарном режиме работы, т. е. при постоянстве скорости подачи и состава исходной смеси, а также условий теплообмена, каждый эл-