

УДК 542.3; 66. 095.261,4

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ
МОНОМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТЕНА-2****Н.Ю.ЗЕЙНАЛОВ, М.А.ДЖАВАДОВ, Р.А.ГУСЕЙНОВА***Бакинский Государственный Университет
cavadov misir @ mail.ru.*

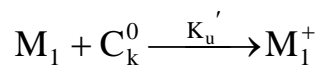
Проведена оценка параметров кинетической модели процесса олигомеризации бутена-2 в присутствии каталитического комплекса на основе хлорида алюминия, толуола и этилхлорида в интервалах температур 313-393 К при течении времени 10-60 мин. Определены относительные активности цис- и транс-бутена-2, которые характеризуются численными значениями констант соолигомеризации.

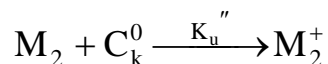
Ключевые слова: процесс олигомеризации, кинетическая модели, относительная активность.

Процесс олигомеризации бутенов давно известен как способ получения компонентов топлива и масел с повышенными эксплуатационными характеристиками [1;2]. Структура и свойства этих продуктов значительно зависят не только от условий процесса, но и от активности исходных мономеров. И производства целовых продуктов значительно меняются с изменением этих показателей. Было выявлено, что скорости олигомеризации бутена-1, цис-и транс-бутенов-2-резко различаются [3]. На основе результатов можно сделать вывод, что свойства олигомеров н-бутенов и управляющие показатели процесса меняются с изменением соотношении бутена-1, цис- и транс-бутенов-2 в исходном фракции C₄. С целью определения открытой формы этих зависимостей широко применяются результаты кинетических данных описываемых процессов.

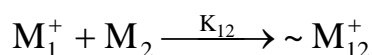
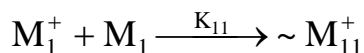
Настоящая работа посвящена определению относительной активности цис- и транс-бутенов – 2 в процессе олигомеризации бутена-2 на основе результатов кинетических закономерностей.

Установлено [4], что в ходе реакции олигомеризации бутена-2 наблюдается реакция соолигомеризации транс- бутеном-2 (M₁) с цис- бутеном-2 (M₂) по представленным механизмам:

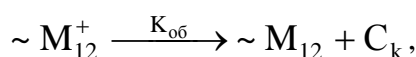
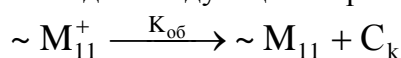




Полученные карбокатионы (M_1^+ и M_2^+) по структуре одинаковы и на основе этого можно принять, что $K_u^1 = K_u^{II} = K_u$ в связи со стерическими затруднениями образованный карбоний – ион присоединяется к цис – и транс – бутену – 2 с различной скоростью.



Обрыв цепи происходит следующим образом:



где K_u – константа скорости иницирования; K_{11} и K_{12} – константы скоростей роста цепей транс – транс – бутенов – 2; $K_{об}$ – константа скорости обрыва цепи; C_k^0 – исходные концентрации катализатора; C_k – отравленный катализатор; $\sim M_{12}$ – соолигомер цис – и транс – бутенов – 2.

Кинетическая модель процесса описывается следующими уравнениями:

$$\begin{cases} -\frac{d[M_1]}{d\tau} = \left[\frac{K_{11}([M_1] + [M_2]) + K_{11}[M_1] + K_{12}[M_2] + K_{об}}{K_u([M_1] + [M_2]) + K_u[M_1] + K_{12}[M_2] + K_{об}} \right] K_u C_k^0 \cdot [M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{d\tau} = \left[\frac{K_{12}([M_1] + [M_2]) + K_{11}[M_1] + K_{12}[M_2] + K_{об}}{K_u([M_1] + [M_2]) + K_{11}[M_1] + K_{12}[M_2] + K_{об}} \right] K_u C_k^0 \cdot [M_2] \end{cases}$$

Значения кинетических констант, входящих в предложенную модель, определены на основе экспериментальных данных реакции олигомеризации бутена – 2. Эксперименты проведены в интервалах температур 313-393 К в течении времени - $\tau = 10 - 60$ мин. Было установлено, что при оптимальной концентрации катализатора, равной $1,9 \cdot 10^{-3}$ – моль $AlCl_3$ /моль C_4H_8 в исследуемом интервале температур в течение 35 – 40 мин. бутен -2 практически полностью превращаются в олигомерные соединения.

Были определены зависимости превращения цис – и транс – бутенов-2 во времени при различных температурах (табл. 1.).

Таблица 1

**Зависимости скоростей превращения цис – транс – бутенов – 2
от времени при различных температурах**

Продолжительность реакции (τ), мин.	Скорость превращения бутена -2 (моль/л) при температурах, К					
	313		343		393	
	M ₁	M ₂	M ₁	M ₂	M ₁	M ₂
10	0,7	2,0	0,4	1,5	0,12	1,1
20	1,38	3,6	1,2	2,9	0,8	2,4
30	2,1	4,4	1,8	3,9	1,3	3,2
40	2,7	5,1	2,2	4,2	1,8	3,9
50	2,9	5,3	2,4	4,3	2,0	4,0
60	3,0	5,4	2,45	4,4	2,1	4,1

Параметры составленной кинетической модели были оценены методом численного интегрирования и максимального правдоподобия [4]. Использована программа алгоритмического языка 1 ВМ CSMP (табл.2).

Таблица 2

**Кинетические константы соолигомеризации транс- и цис – бутенов
при различных температурах**

Температура, К	Константы скорости, л.моль. мин.			
	K _u	K ₁₁	K ₁₂	K ₀₆
313	14.4025	1.4940	5,8141	0,0103
343	21.2089	1.3848	4,5642	0,0163
393	26.5653	0,9670	3.9646	0,0211

Используя результаты кинетических исследований были определены относительные активности транс- и цис – бутенов – 2, которые характеризуются численными значениями констант соолигомеризации, которые описывается с уравнением;

$$r_{ij} = \frac{K_{ik}}{K_{ij}}$$

Учитывая, что при соолигомеризации цис – и транс – бутенов – 2 их взаимодействие с атакующим карбоний-ионом не от природы последнего звена в цепи, то можно записать;

$$\begin{cases} k_{11} = k_{21} \\ k_{22} = k_{12} \end{cases} \text{ или } r_{12} \cdot r_{21} = 1$$

Решая результаты с уравнением ($[M_1] + [M_2] = 100\%$) можно определить относительные активности участвующих компонентов:

Таблица 3

Относительные активности мономеров в процессе соолигомеризации транс- [M₁] и цис – бутенов -2 [M₂] при различных температура

Относительная активность бутенов-2	Температура, К		
	313	343	393
r ₁₁	0,142	0,1501	0,182
r ₁₂	0,240	0,304	0,231
r ₂₂	4,121	3,92	3.84
r ₂₁	3,87	3,25	3,96

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод, это при олигомеризации бутена-2 наблюдается резкое отличие между скоростями превращения цис – и транс-бутенов – 2. С энергетической точки зрения скорость цис- цис- и цис-транс – присоединений в 5-6 раз выше транс- транс – присоединение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котов С.В., Моисеев И.К., Шабанова А.В. Олигомеры олефинов: Способы получения и применение в качестве компонентов топлив и масел (обзор) // Нефтехимия, 2003, т.43, №5, с.323-333.
2. Шириязданов Р.Р., Рысаев Й.Ш.и др. Комплексные схемы переработки фракции углеводородов C₃ - C₄ // технология топлив и масел. 2008, №5, с.6-7.
3. Зейналов Н.Ю. Изучение кинетических закономерностей процесса соолигомеризации н-бутенов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2008, №2, с.96-100.
4. Зейналов Н.Ю. Кинетическая модель реакции олигомеризации бутена -2 // Азербайджанский химический журнал. 2008, №4, с.137-139.

BUTEN-2-NİN OLİQOMERLƏŞMƏSİ PROSESİNDƏ MONOMERLƏRİN NİSBİ AKTİVLİYİNİN TƏYİNİ

N.Y.ZEYNALOV, M.Ə.CAVADOV, R.A.HÜSEYNOVA

XÜLASƏ

Buten-2-nin alüminium xlorid, toluol və etilxlorid əsasında katalitik komplekslərin iştirakı ilə aparılan oliqomerləşməsi prosesinin kinetik modelinin parametrləri qiymətləndirilib. Proses 313-393 K temperatur intervalında 10-60 dəq. müddətinə öyrənilib. Sis- və trans-buten-2-nin nisbi aktivlikləri təyin olunub, hansı ki, uyğun sooliqomerləşmə sabitlərinin ədədi qiymətləri ilə xarakterizə olunur.

Açar sözlər: oliqomerləşmə prosesi, kinetik model, nisbi aktivlik.

**ACTIVITY OF MONOMERS IN THE PROCESS OF
OLIGOMERIZATION OF BUTEN-2**

N.Y.ZEYNALOV, M.A.JAVADOV, R.A.HUSEYNOVA

SUMMARY

The kinetic oligomerization of buten-2 has been studied in the presence of catalytic complex on the basis of aluminium chloride toluene and ethylchloride in the temperature interval 313-393 K and 10-60 min. The relative activities of cis- and trans-buten-2 have been determined.

Key words: the oligomerization process, kinetic model, activity of monomers.

Поступила в редакцию: 07.07.2014 г.

Подписано к печати: 05.11.2014 г.