

УДК 66.011.001.57:541.127:(547.533+681.183.6—44)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В. Н. ПИСАРЕНКО, Е. С. МОРТИКОВ, А. В. СОЛОХИН, Б. С. КОЗЛОВ,
 С. Н. МАНУКЯН, Р. Б. ВИНН, Н. Ф. КОНОНОВ,
 В. В. КАФАРОВ и Х. М. МИНАЧЕВ

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 5 IV 1976

Исследована кинетика реакции диспропорционирования толуола на цеолитных катализаторах с использованием математических методов планирования и анализа эксперимента. Предложен вероятный механизм реакции диспропорционирования толуола, не противоречащий имеющимся экспериментальным данным. Построена адекватная кинетическая модель реакции диспропорционирования толуола и оценены кинетические константы.

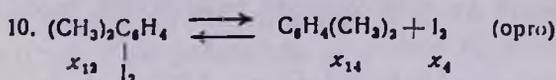
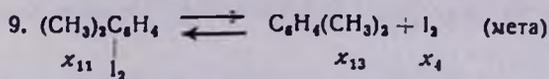
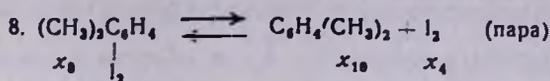
Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Известно, что активными катализаторами реакций диспропорционирования и изомеризации алкилбензолов являются синтетические цеолиты [1, 2]. Однако детальное изучение механизма и кинетики реакции диспропорционирования на цеолитах до сих пор не проводилось, что является определенным сдерживающим фактором ее промышленной реализации. Поэтому целью настоящей работы явилось исследование с помощью статистических методов анализа и планирования эксперимента кинетики реакции диспропорционирования толуола на цеолитном катализаторе кислотного типа и построение ее адекватной кинетической модели.

Экспериментальное изучение кинетики реакции проводилось в точно-циркуляционном реакторе типа Карбери объемом 60 см^3 при атмосферном давлении в интервале температур $450\text{--}500^\circ$. В ходе опытов варьировалась объемная скорость подачи реагентов, температура в реакторе, состав исходной реакционной смеси (соотношение водород:толуол:бензол). В качестве разбавителя использовался гелий.

Анализ содержания в реакционной смеси бензола, толуола, *n*-, *m*-, и *o*-ксиололов проводился газохроматографическим методом.

Специальными опытами, предусматривающими импульсный ввод индикатора в входной поток реагентов, установлено, что в диапазоне выбранных скоростей подачи исходных реагентов от 0,02 до 0,65 л/мин в реакторе реализуется гидродинамический режим идеального смешения. Экспериментально было показано также, что скорость реакции диспропорционирования толуола для гранул цеолитов по размерам



На основе теории стационарных реакций (при дополнительном предположении о квазиравновесии стадий 1, 2, 3, 7, 8, 9, 10) была получена кинетическая модель процесса, содержащая 14 неизвестных параметров (схема 2).

$$R_\tau = -[2(R_n + R_m + R_{op}) + R_{мет}]; \quad R_6 = R_n + R_m + R_{op} - R_b;$$

$$R_n = x_3 x_5 \left[k_{+4} k_p^{(8)} - k_{-4} \frac{x_6 x_n}{k_p^{(1)} k_p^{(2)} k_p^{(7)} k_p^{(8)} x_\tau^2} \right]$$

$$R_m = x_3 x_5 \left[k_{+5} k_p^{(3)} - k_{-5} \frac{x_6 x_m}{k_p^{(1)} k_p^{(2)} k_p^{(7)} k_p^{(9)} x_\tau^2} \right]$$

$$R_{op} = x_3 x_5 \left[k_{+6} k_p^{(8)} - k_{-6} \frac{x_6 x_{op}}{k_p^{(1)} k_p^{(2)} k_p^{(7)} k_p^{(10)} x_\tau^2} \right]$$

$$R_6 = k_{11} x_3 x_{15}; \quad R_{нет} = -R_6$$

$$x_3 = \left(\frac{1}{k_p^{(1)} x_\tau} + 1 + k_p^{(2)} k_p^{(3)} x_\tau + \frac{x_6}{k_p^{(1)} k_p^{(7)} x_\tau} \right)^{-1}$$

$$x_5 = \left(\frac{1}{k_p^{(2)} x_\tau} + 1 + \frac{x_n}{k_p^{(2)} k_p^{(8)} x_\tau} + \frac{x_m}{k_p^{(2)} k_p^{(9)} x_\tau} + \frac{x_{op}}{k_p^{(2)} k_p^{(10)} x_\tau} \right)^{-1}$$

где индексы *n*, *b*, *m*, *op*, *мет* и *в* относятся соответственно к толуолу, бензолу, *n*, *m*, *o*-ксилолу, метану и водороду; R_i — скорость изменения концентрации *i*-го реагента; x_i — текущая концентрация *i*-го реагента; k_{+j} , k_{-j} — константы скорости прямой и обратной реакций *j*-ой стадии; $k_p^{(j)}$ — константа равновесия *j*-ой стадии.

Точечные оценки параметров кинетической модели определялись по принципу максимального правдоподобия, путем минимизации функционала $\Phi(p)$, характеризующего степень совпадения экспериментальных и рассчитанных по кинетической модели значений и отвечающего за оптимальные свойства получаемых оценок.

Для расчета элементов дисперсионной матрицы результатов наблюдений $D(\bar{x}_n)$ в трех различных точках $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$ области экспериментирования G проводили 10 повторных измерений $y_{n\mu}$ вектора откликов системы $\vec{\eta}_n$.

На основе совокупности из трех выборок проверялась гипотеза H о равенстве дисперсионных матриц

$$H: D(\bar{x}_1) = D(\bar{x}_2) = D(\bar{x}_3)$$

где

$$D(x_j) = \frac{1}{N_j} A(x_j)$$

$$A(x_j) = \sum_{\mu=1}^{N_j} (\vec{y}_{n\mu}^{(j)} - \vec{\bar{y}}^{(j)}) (\vec{y}_{n\mu}^{(j)} - \vec{\bar{y}}^{(j)})^T$$

$$\vec{\bar{y}}^{(j)} = \sum_{\mu=1}^{N_j} \vec{y}_{n\mu}^{(j)} / N_j$$

где N_j — число повторных наблюдений в точке x_j ; $N = \sum_{j=1}^q N_j$ — общее число наблюдений в выборках; q — число выборок.

Проверку гипотезы H проводили с использованием статистики Бартлетта V_1

$$W_1 = V_1 \left[\prod_{j=1}^3 \left(\frac{1}{k_j} \right)^{k_j} \right]^{1/n}$$

где

$$n_j = N_j - 1; \quad n = \sum_{j=1}^3 N_j - 3; \quad n_j = k_j n$$

$$V_1 = \frac{\prod_{j=1}^3 |A_j|^{0,5n_j}}{|A|^{0,5n}}; \quad A = \sum_{j=1}^n A_j;$$

Гипотеза H принимается как соответствующая результатам эксперимента, если

$$P\{-\rho \log W_1 \leq Z\} = P\{\chi_f^2 \leq z\} + \omega_2 [P\{\chi_{f+4}^2 \leq z\} + P\{\chi_f^2 \leq z\}] + O(n^{-3}) \geq 1 - \alpha$$

где α — выбранный уровень значимости; χ_f^2 — случайная переменная, распределенная по χ^2 закону с f степенями свободы.

$$f = 0,5(q-1)p(p+1)$$

$$\rho = 1 - \left(\sum \frac{1}{n_j} - \frac{1}{n} \right) \frac{2p^2 + 3p - 1}{6(p-1)(q-1)}$$

$$\omega_2 = \frac{p(p+1)}{48p^2} \left[(p-1)(p+2) \left(\sum \frac{1}{n_j} - \frac{1}{n^2} \right) - 6(q-1)(1-p^2) \right]$$

где p — размерность вектора \bar{y}_i , $q = 3$.

Для рассматриваемого случая при $p = 5$ и $q = 3$ $f = 30$, $\rho = 0,737$, $\omega_2 = 0,114$. При выбранном уровне значимости $\alpha = 0,05$; $Z = 43,8$. Так как $\rho \log W_1 = 25,2 < z$, наблюдаемое значение величины V_1 оказывается незначительным. Следовательно, принимается гипотеза о равнозначности измерений.

Анализ элементов информационной матрицы M , вычисленных по шести стартовым опытам, показывает, что в области стационарного протекания реакции диспропорционирования раздельная оценка всех 14 констант невозможна и поэтому последние определяются в виде некоторых комбинаций. При этом максимальное число констант (или комбинаций), допускающих оценку; определяется порядком наибольшего невырожденного минора информационной матрицы M . Ранг информационной матрицы M стартового плана равен 7, следовательно, должны существовать 7 допускающих оценку комбинаций кинетических констант.

Однако установление подобных комбинаций констант на ЭВМ для нелинейных по параметрам моделей представляет чрезвычайно трудоемкую задачу, требующую затрат значительного количества машинного времени. Поэтому предпочтительным является иной путь.

Оцениваются по экспериментальным данным только индивидуальные, «независимые» константы, соответствующие некоторому неособенному минору информационной матрицы M . При этом остальные индивидуальные константы со статистически значимой параметрической чувствительностью, которые назовем зависимыми, задаются на основании априорной информации об их оценках. Естественно, что оценки независимых констант будут определяться как результатами эксперимента, так и задаваемыми численными значениями зависимых констант.

Согласно вышеизложенному, в качестве последних целесообразнее выбирать константы, объем априорной информации о которых максимален. Последнее дает возможность получить оценки независимых констант, лучше отражающих их физический смысл, чем при других вариантах выбора зависимых параметров. Очевидно, что численные значения, присваиваемые зависимым константам, не могут повлиять на предсказательную силу кинетической модели.

Заметим, что в общем мощность множества допускающих оценку констант определяется в свою очередь свойствами плана эксперимента. Она максимальна для оптимального плана, т. к. максимально число констант со статистически значимой параметрической чувствительностью. При этом для нелинейных моделей ранг матрицы M и результаты анализа

на параметрическую чувствительность констант зависит от численных значений констант и, следовательно, процедура исследования максимально возможного числа оцениваемых констант должна проводиться на всех этапах последовательного прецизионного уточнения параметров.

В рассматриваемом случае в качестве независимых были выбраны константы $k_p^{(1)}$, $k_p^{(3)}$, k_{+4} , k_{+5} , k_{+6} , $k_p^{(7)}$, k_{+11} , соответствующие неособенному минору матрицы M . Стартовый план эксперимента, численные оценки полученных параметров и элементов матрицы $D(b)$ представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Условия проведения стартового эксперимента и результаты наблюдений*

Расход водорода, л/мин	Расход толуола (ж), см ³ /мин ³	Выходные концентрации веществ, моль/л				
		толуол	бензол	п-ксилол	м-ксилол	о-ксилол
0,45	0,35	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$0,97 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$
0,12	0,23	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
0,17	0,25	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$
0,30	0,24	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$0,72 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
0,20	0,38	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
0,05	0,16	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

* Объем катализатора 0,015 л.

Таблица 2
Значение оценок кинетических параметров

Число опытов	Значения параметров и их дисперсии											Φ	det M				
	$K_p^{(1)}$	$K_p^{(2)}$	$K_p^{(3)}$	K_{+4}	K_{-4}	K_{+5}	K_{-5}	K_{-6}	K_{-6}	$K_p^{(7)}$	$K_p^{(8)}$			$K_p^{(9)}$	$K_p^{(10)}$	K_{+11}	
Стартовые оценки параметров 6 опытов	K_i	$1,2 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$	48,7	$1,3 \cdot 10^{18}$
	$\sigma^2 K_i$	$1,6 \cdot 10^7$		$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$		$6,1 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$		$1,9 \cdot 10^{-5}$				$2,4 \cdot 10^{-1}$		
Уточненные оценки параметров 18 опытов	K_i	$9,9 \cdot 10^1$	$3,5 \cdot 10^3$	$1,25 \cdot 10^{-2}$		$2,7 \cdot 10^{-2}$		$1,7 \cdot 10^{-2}$		$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	460	$1,4 \cdot 10^{23}$	
	$\sigma^2 K_i$	$2,7 \cdot 10^3$		$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$		$2,1$		$1,9 \cdot 10^{-1}$		$4,2 \cdot 10^{-9}$						$1,07$

Из табл. 2 следует, что точность оценок параметров невелика и, следовательно, они должны быть уточнены по дополнительным экспериментальным данным.

Расчет условий проведения двух последовательно планируемых опытов с использованием критерия D-оптимальности и их последующая реализация показали, что, несмотря на существенное уменьшение на несколько порядков детерминанта информационной матрицы, дисперсии оценок констант и коэффициенты корреляции оценок значительно не уменьшаются.

В этом отношении испытание критерия A-оптимальности дает существенно лучшие результаты, поэтому он и использовался в дальнейшем при оценке констант. Уточненные значения кинетических параметров и соответствующие им дисперсии, полученные с использованием критерия A-оптимальности, приведены в табл. 2, из которой следует, что 12 последовательно планируемых опытов, добавленные к стартовым, образуют локальный A-оптимальный план эксперимента. Причем интересно отметить, что величины дисперсий оценок констант для построенного локального A-оптимального плана существенно уменьшились по сравнению с соответствующими величинами дисперсий стартового плана.

Заключительная проверка адекватности кинетической модели полученным экспериментальным данным проводилась с использованием V_1 статистики Бартлетта. Для выбранного уровня значимости $\alpha = 0,5$ при $N_1 = 10$; $N_2 = 11$; $q = 2$, $p = 5$, $\det(E) = 2 \cdot 10^{-40}$; $\det(A + E) = 1,3 \cdot 10^{-38}$ имеем $V_1 = 1,6 \cdot 10^{-23,2}$; $W_1 = 1,6 \cdot 10^{-10,5}$; $\rho = 0,686$; $\omega_2 = 0,144$; $z = 25$. Тогда из выполнения неравенства $\rho \log W_1 = 7,1 < z$ следует, что наблюдаемая величина V_1 статистически незначима и принимается гипотеза о равенстве ковариационной матрицы A и матрицы остатков E ; как следствие этого устанавливается адекватность кинетической модели.

Аналогично проводилось планирование эксперимента, оценка и уточнение кинетических параметров модели при проведении реакции диспропорционирования толуола при 500° .

ՅԵՈՒՏԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ ՏՈՒՆՈՒԻ ԴԻՍՊՐՈՊՈՐՑԻՈՆԻՐՈՎՈՒՄԱՆ ՌԵՍՈՒՐՍԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ն. ՊԻՍԱՐԵՆԿՈ, Ե. Ս. ՄՈՐՏԻԿՈՎ, Ա. Վ. ՍՈՒՈԽԻՆ, Բ. Ս. ԿՈՋԼՈՎ,
Ս. Ն. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ռ. Բ. ՎԻՆ, Ն. Յ. ԿՈՆՈՆՈՎ,
Վ. Վ. ԿԱՅԱՐՈՎ և Խ. Մ. ՄԻՆԱՋԵՎ

Ցեռլիտալին կատալիզատորների վրա ուսումնասիրված է տոլուոլի դիսպրոպորցիոնացման ռեակցիայի կինետիկան օգտագործելով էքսպերիմենտի պլանավորման և վերլուծման մաթեմատիկական մեթոդները: Առաջարկված է դիսպրոպորցիոնացման էքսպերիմենտալ տվյալներին շահակասող

հավանական մեխանիզմ: Կառուցված է տոլուոլի դիսպրոպորցիոնացման ադեկվատ կինետիկական մոդելը և գնահատված են կինետիկական հաստատունները:

INVESTIGATION OF THE TOLUENE DISPROPORTIONATION REACTION KINETICS ON ZEOLITE CATALYSTS

V. N. PISSARENKO, E. S. MORTIKOV, A. V. SOLOKHIN,
B. S. KOZLOV, S. N. MANUKIAN, R. B. VINN, N. F. KONONOV,
V. V. KAFAROV and Kh. M. MINACHEV

The toluene disproportionation reaction kinetics on zeolite catalysts has been investigated by applying mathematical methods of experimental planning and analysis.

A probable mechanism of toluene disproportionation not contradicting experimental facts was proposed. An adequate kinetic model of the reaction was built and kinetic constants evaluated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Х. М. Миначев, Я. И. Исаков, Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1971.
2. С. W. Pakanic, F. E. Massoth, J. Catalysis, 28, 304 (1937).
3. H. Bremer, K. Wendlant Wiss Z. Techn, Hochsch, Chem. Leuna-Merseburg, 1972, 14, № 4, 353.