

Использование методов квантовой химии для оценки термодинамических и кинетических параметров реакций процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

С.С. Бойченко, А.Е. Нурмаканова, Е.А. Досычева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, boychenko-stanislav@mail.ru*

Получение высокооктановых бензинов с низким содержанием ароматических углеводородов является весьма важной задачей нефтеперерабатывающей промышленности. Это обусловлено тенденцией к ужесточению экологических требований на выпускаемую продукцию, постоянным введением новых стандартов на производство топлив, а также проблемой загрязнения окружающей среды.

В настоящее время алкилат становится важнейшим компонентом экологически чистых бензинов, поскольку имеет высокие октановые числа, низкое давление насыщенных паров, не содержит ароматических соединений, олефинов и серы [1].

Для оптимизации процессов нефтепереработки и нефтехимии, в том числе, алкилирования эффективно используют в настоящее время математические модели, учитывающие термодинамику и кинетику химических превращений, протекающих в нефтехимическом процессе.

Целью данного исследования стало определение термодинамических и кинетических параметров реакций процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами с использованием квантовохимических методов.

Оценка термодинамических и кинетических характеристик реакций в процессе алкилирования проводилась с использованием программного пакета Gaussian, содержащего процедуру B3LYP 3-21, метода DFT. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса были определены, исходя из теории абсолютных скоростей химических реакций (теории переходного состояния). Результаты приведены в таблице 1.

Проведенные расчеты показали, что целевые реакции образования высокооктановых компонентов 2,2,4-, 2,2,3-, 2,3,3-, 2,3,4- триметилпентанов протекают с наибольшей скоростью. Полученные закономерности легли в основу математической модели процесса алкилирования изобутана олефинами, с использованием которой рассчитаны составы алкилата при различных технологических условиях.

Таблица 1. Значения термодинамических и кинетических параметров реакций (ΔG_r – изменение энергии Гиббса; ΔH_r – изменение энтальпии; ΔS – изменение энтропии; k – константа скорости; E_a – энергия активации) в процессе алкилирования (при 283 К, $P = 4$ атм.)

| Реакции | ΔH , кДж/моль | ΔS , Дж/(моль • К) | ΔG , кДж/моль | ΔE , кДж/моль | k , м ³ /(моль • с) |
|--|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Изобутан+бутилен-1→2,2,4-триметилпентан | -75,71 | -178,65 | -25,15 | 67,03 | $2,09 \cdot 10^{12}$ |
| Изобутан+бутилен-1→2,3,3-триметилпентан | -65,58 | -174,18 | -16,29 | 64,50 | $1,25 \cdot 10^{12}$ |
| Изобутан+бутилен-1→2,3,4-триметилпентан | -60,73 | -168,43 | -13,07 | 63,28 | $1,38 \cdot 10^{12}$ |
| Изобутан+бутилен-2→2,2,4-триметилпентан | -63,27 | -173,61 | -14,14 | 63,92 | $2,09 \cdot 10^{12}$ |
| Изобутан+бутилен-2→2,3,3-триметилпентан | -53,14 | -169,13 | -5,28 | 61,39 | $1,25 \cdot 10^{12}$ |
| Изобутан+бутилен-2→2,3,4-триметилпентан | -48,29 | -163,39 | -2,05 | 60,17 | $1,38 \cdot 10^{12}$ |
| Изобутан+бутилен-2→2,2,3-триметилпентан | -58,73 | -173,79 | -9,54 | 62,78 | $4,56 \cdot 10^1$ |
| Изобутан+изобутилен→2,2,4-триметилпентан | -61,11 | -176,95 | -11,04 | 63,38 | $1,35 \cdot 10^{12}$ |
| Изобутан+бутилен-1→2,3-диметилгексан | -72,28 | -160,60 | -26,83 | 66,17 | $7,74 \cdot 10^{11}$ |
| Изобутан+бутилен-1→2,4-диметилгексан | -76,99 | -163,88 | -30,61 | 67,35 | $8,04 \cdot 10^{11}$ |
| Изобутан+бутилен-1→2,5-диметилгексан | -81,05 | -162,26 | -35,13 | 68,36 | $8,04 \cdot 10^{11}$ |
| Изобутан+бутилен-2→2,3-диметилгексан | -59,83 | -155,56 | -15,81 | 63,06 | $7,74 \cdot 10^{11}$ |
| Изобутан+бутилен-2→2,4-диметилгексан | -64,55 | -158,84 | -19,60 | 64,24 | $8,04 \cdot 10^{11}$ |
| Изобутан+бутилен-2→2,5-диметилгексан | -68,61 | -157,22 | -24,11 | 65,25 | $8,04 \cdot 10^{11}$ |
| Изобутан+пропилен→2,3-диметилпентан | -75,26 | -153,17 | -31,91 | 66,91 | $6,02 \cdot 10^{11}$ |
| Изобутан+пропилен→2,4-диметилпентан | -85,25 | -156,75 | -40,89 | 69,41 | $8,29 \cdot 10^{11}$ |

Согласно расчетам мольное соотношение триметилпентанов в продуктовой смеси реактора алкилирования составило 1,67:1,00:1,11 для 2,2,4-,2,2,3-,2,3,3-триметилпентанов соответственно. Мольное соотношение 2,3-,2,4-,2,5-диметилгексанов в продуктивном потоке составило 1,00:1,04:1,04 соответственно. Показана удовлетворительная сходимость результатов расчетов с экспериментальными данными хроматографического анализа.

Список литературы

1. Данхэм Д. Усовершенствование процесса алкилирования для нефтеперерабатывающей промышленности. // Нефтегазовые технологии, 2006.– №6.– С.81–84.

Изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа в процессе получения жидких углеводородов из синтез-газа

Н.П. Бурлуцкий

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.В. Попок

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pr-bur@mail.ru*

Применение синтеза Фишера – Тропша (СФТ) для производства искусственных жидких топлив (ИЖТ) в настоящее время является альтернативой методу получения из нефти аналогичных продуктов. В частности, в России важность СФТ обусловлена необходимостью утилизации попутных нефтяных газов. Ограниченность запасов нефти также привлекает внимание специалистов со всего мира к поиску альтернативных источников углеводородов. Авторы работы [1] предложили способ синтеза авиационных топлив из смеси водорода и окиси углерода. Малоизученный механизм [2] не позволяет использовать СФТ на полную мощность, поэтому кинетика процесса также становится объектом исследований [3].

Целью данного исследования является создание высокоактивного катализатора на основе порошка железа, изучение процесса получения ИЖТ из синтез-газа и подборка оптимальных условий ведения технологического процесса. Эти условия должны способствовать наибольшему выходу бензиновой фракции углеводородов с высоким октановым числом.

Исследуемый катализатор приготовлен с помощью прессования