

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