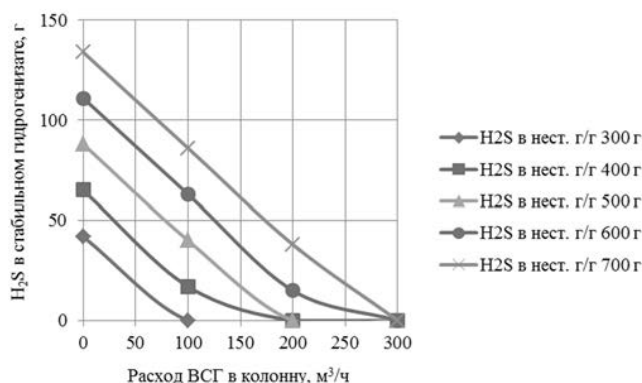


дальнейшем увеличении содержания сероводорода в среднем фиксируется падение содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате на 205 г. Несмотря на то, что увеличение расхода острого орошения в колонну К-1 способствует снижению содержания сероводорода в стабильном гидрогенизате, сероводород присутствует в стабильном гидрогенизате.

Проведен расчет содержания сероводорода в составе стабильного гидрогенизата в зависимости от количества стабильного бензина вводимого в низ колонны для нестабильного гидрогенизата с разным содержанием сероводорода, показано на рис 2.

Увеличение парового потока, вследствие увеличение расхода с 0 до 20 м<sup>3</sup>/ч стабильного бензина в низ колонны К-1 способствует снижению содержания сероводорода в стабильном гидрогенизате на 66 г, сероводород присутствует в стабильном гидрогенизате, особенно при стабилизации нестабильного гидрогенизата с более высоким содержанием сероводорода (от 400 г).

Проведено исследование влияния расхода ВСГ в колонну в пределах 0 – 300 м<sup>3</sup>/ч на присутствие H<sub>2</sub>S в стабильном гидрогенизате.



**Рисунок 3.** Влияние расхода стабильного бензина в низ колонны К-1 на содержание H<sub>2</sub>S в стабильном гидрогенизате (расход орошения принят равным 100 м<sup>3</sup>/ч, расход стабильного бензина в низ колонны 10 м<sup>3</sup>/ч)

Как видно из рис. 3 добавление ВСГ во входной поток колонны позволяет добиться отсутствия сероводорода в стабильном гидрогенизате и уменьшить коррозионную активность стабильного бензина, выделяемого в колонне ректификации на следующей стадии производства. Для достижения аналогичного результата с сырьём, которое содержит большее количество сероводорода необходимо увеличивать расход ВСГ.

Добиться отсутствия сероводорода в стабильном гидрогенизате и вывода его в составе углеводородного газа и легкого бензина из верхней части колонны возможно, если в колонне стабилизации получится создать мощный паровой поток. Проведенные исследования подтверждают, что этого можно достигнуть повышением расхода острого орошения, совершенствованием схемы направления потоков в колонну путем возврата части стабильного бензина с блока ректификации в низ колонны К-1 и добавления ВСГ во входной поток в колонну К-1 в смеси с нестабильным гидрогенизатом и бензином-отгоном гидроочисток. При оптимальном варианте содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается до следовых количеств, и, как следствие, повышается коррозионная безопасность продукта, повышается ресурсоэффективность установки каталитической депарафинизации.

#### Литература

1. Синютина С.Е., Вигдрович В.И. Современное состояние и проблемы сероводородной коррозии металлов в растворах электролитов / Вестник ТГУ 2002, Т.7. №3.С. 319-328.
2. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа М.: ФГУП Изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2005. - 312с.
3. Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Chuzlov V.A., Faleev S.A. Mathematical modeling of the process of catalytic hydrodewaxing of atmospheric gasoil considering the interconnection of the technological scheme devices // Procedia Engineering. – Vol. 113 – 2015 – pp.68-72

### РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ МЕТОДОМ DFT

Л. С. Игнатова, С. А. Кошкин

Научный руководитель, профессор Е. Н. Ивашкина

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия**

Этилбензол является базовым продуктом нефтехимии использующийся в технологической цепочке получения пластиков и каучуков. На сегодняшний день, перспективными технологиями его получения являются

гетерогенно-каталитические процессы. В качестве катализатора используются цеолиты различных марок Y, Beta, MSM.

Технология включает стадии алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования с бензолом полученных при алкилировании полиалкил бензолов с целью увеличения выхода целевого этилбензола. Режимы работы реакторов двух стадий, активность катализатора напрямую влияют на ресурсо и энергоэффективность производства. Возможность предсказывать поведение такой системы дает технологам мощный инструмент для управления процессом, с целью достижения высоких экономических показателей. Обеспечить такую возможность, позволит разработка математической модели, которая должна учитывать специфику предприятия. При разработке математических моделей сложных реакторных процессов возникает необходимость использовать возможные средства для ее упрощения, либо для вычисления приближений ее параметров, что в дальнейшем позволяет существенно упростить поиск конечного варианта вида модели и ее параметров. Одним из надежных инструментов, не требующих лабораторных изысканий, является квантово-механический расчет, позволяющий определить начальные приближения констант равновесия и скоростей учитываемых в модели химических реакций.

Целью работы стало определение и исследование термодинамических закономерностей реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола этиленом на цеолитсодержащих катализаторах, которые в дальнейшем станут основой для разработки математической модели производства этилбензола.

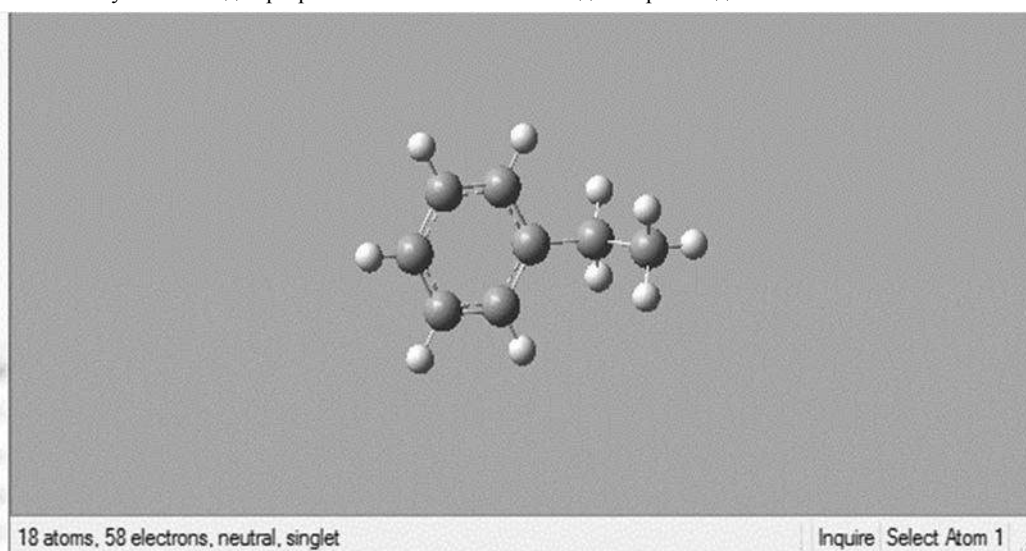


Рисунок 1 – Диалоговое окно программы GaussView

Таблица 1 – Термодинамические характеристики основных реакций процесса алкилирования ( $T=483\text{ K}$ ,  $P=33.6\text{ атм}$ )

№ п/п	Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , кДж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
1	$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2 C_6H_5C_2H_5$	-16,64	16,54	-24,63
2	$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5C_2H_5 \rightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3 + C_6H_6$	-16,92	15,98	-24,63
3	$2 C_6H_4(C_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3 + C_6H_5C_2H_5$	-33,56	32,52	-49,26
4	$C_6H_5C_2H_4C_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_2C_6H_5 + CH_4$	-84,64	28,08	-98,20
5	$C_6H_4(C_2H_5)_2 + H_2 \rightarrow CH_3C_6H_5C_2H_5 + CH_4$	-82,1	22,15	-92,80
6	$C_6H_5C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_4$	-76,44	24,30	-88,18
7	$C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$	-68,40	6,23	-71,41
8	$C_6H_5C_2H_5 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$	-92,62	-124,30	-32,59
9	$C_2H_4 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5C_2H_5$	-92,52	-124,03	-32,61
10	$C_2H_4 + C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_3C_6H_5C_2H_5$	-92,58	-101,89	-43,37
11	$C_2H_4 + C_6H_4(C_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3$	-109,43	-108,04	-57,25
12	$2 C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$	-110,87	-114,14	-55,74
13	$C_2H_4 + C_4H_8 \rightarrow C_6H_{12}$	-85,03	-129,08	-22,69
14	$C_3H_6 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$	-75,97	-143,45	-6,68
15	$C_6H_{12} \rightarrow C_5H_9CH_3$	-43,68	-38,71	-24,98

Имея данные работы промышленной установки и представления о химизме процесса алкилирования бензола этиленом, был составлен полный список реакций. Расчеты для определения термодинамических констант проводились в среде Gaussian 09W методом DFT, который позволяет все параметры, аппроксимирующие интегралы взаимодействия подбирать наилучшим образом, т.е. оптимизировать с помощью

набора соединений с надежно измеренными экспериментальными свойствами [2]. Построение молекул осуществлялась на базе GaussView, позволяющей оперативно строить молекулы любой сложности и оптимизировать их структуру (рисунок 1).

Расчет термодинамических величин молекул проводился при температуре и давлении, соответствующих средним фактическим в реакторе алкилирования и трансалкилирования установки получения этилбензола ( $T=483\text{ K}$ ,  $P=33.6\text{ атм}$ ). Для определения энергии Гиббса использовалось следующее уравнение:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  [1]

Полученные данные термодинамического расчета представлены в таблице 1.

Полученные значения хорошо сходятся с литературными данными [1]. Следовательно, разрабатываемая математическая модель будет содержать все вышеперечисленные реакции.

В данной работе проведен термодинамический анализ процесса алкилирования бензола этиленом на цеолитсодержащих катализаторах. Определено, что наибольший вклад в образование этилбензола вносят как реакции алкилирования, так и трансалкилирования. Полученные значения станут основой для разработки математической модели, которая позволит повысить эффективность работы реакторного блока.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МД-5019.2016.8.

#### Литература

1. Сталл Д., Вестрам Э., Зинге Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 808 с.
2. Цышевский Р.В., Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М. Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций. Казань.: КНИТУ, 2012. 85 с.

### ВЛИЯНИЕ СВЧ НА ИНИЦИИРОВАННОЕ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНОЛА В ДИВИНИЛ

**А. М. Илолов, П. А. Мурадова, Ю. Н. Литвишков, В. Ф. Третьяков**

Научный руководитель, профессор В. Ф. Третьяков

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, РАН, г. Москва, Россия*

*Институт катализа и неорганической химии им. М. Ф. Нагиева,*

*Национальная академия наук Баку, Азербайджана*

Установлена принципиальная возможность регулирования наноразмерности, формирующихся, микрокристаллитов оксида цинка на поверхности  $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$  катализатора инициированного превращения этанола в дивинил с участием пероксида водорода при воздействии СВЧ излучения в процессе его приготовления.

С помощью ИК - спектроскопического анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), кинетических исследований процесса, с привлечением квантово-химических расчетов, установлена зависимость характера гидроксильного покрытия поверхности  $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$  катализатора, а также наноразмерности структурных фрагментов его активной массы от концентрации пероксида водорода и параметров воздействия СВЧ излучения. Показано, что наблюдаемый при оценке энергетических параметров стимулируемой микроволновым излучением реакции динамический компенсационный эффект обусловлен формированием высокодисперсной наноразмерной структуры поверхностных центров, координирующих гидроксильные группы, проявляющие оптимальные кислотные свойства.

Изучено влияние концентрации пероксида водорода на селективность превращения этанола в дивинил, катализируемого  $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Al$  системой, а также в зависимости от наличия или отсутствия СВЧ – излучения при фиксированной конверсии этанола в диапазоне температур 400-410°C.

Установлено, что оптимальная концентрация пероксида водорода, при которой достигаются более высокие значения селективности, составляет примерно 2,3% масс. Отсюда можно предположить, что формирование активной динамической структуры под влиянием инициатора, модифицирующего поверхность катализатора гидроксильными группами, ответственными за катализ, организуется при определенной (оптимальной) концентрации пероксида водорода.

Эти данные согласуются с представлениями и выводами о корреляции, с активностью волнового числа, соответствующего гидроксильной группе ( $1050\text{ см}^{-1}$ ).

При частоте  $1053\text{ см}^{-1}$  в этаноле активируются валентные и деформационные колебания связи C–H, приводящие к ее удлинению и сближению водородного атома с атомом водорода OH-группы, что приводит к дегидрированию этанола.

Образцы катализатора, термическая обработка которых проводилась в поле СВЧ, отличаются большей удельной поверхностью, пористостью, и при отмеченном выше варьировании параметров термообработки текстурные характеристики образцов претерпевают гораздо меньшие изменения.

Из полученных результатов можно заключить, что за счёт поглощения микроволнового излучения во всем объеме нагреваемого материала достигается высокая однородность температурного поля. Это способствует равномерному спеканию микрокристаллитов, что и обеспечивает получение наноразмерной микроструктуры с линейным размером (48-70нм), а также отсутствию термических напряжений, ограничивающих процесс самоуплотнения микрокристаллитов оксида цинка в более крупные агломераты в условиях катализа.