

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин И.А., Попов А.А., Энглин Б.А. Определение октановых чисел бензинов прямой перегонки по их физико-химическим показателям // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 5. – С. 10–12.
2. Жоров Ю.М., Гуреев А.А., Смилович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1981. – 219 с.
3. Гошкин В.П., Поздьяев В.В., Дрогов С.В., Кузичкин Н.В. Моделирование смещения нефтепродуктов нефтепродуктов // Химическая промышленность. – 2001. – № 7. – С. 49–52.
4. Поздьяев В.В., Сомов В.Е., Лисицын Н.В., Кузичкин Н.В. Оптимальное компаундирование бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 10. – С. 53–57.
5. Рао П. Исследование зависимости между детонацией и физическими свойствами // Нефтегазовые технологии. – 2007. – № 7. – С. 103–109.
6. Albahri T.A. Structural Group Contribution Method for Predicting the Octane Number of Pure Hydrocarbon Liquids // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – V. 42. – № 3. – P. 657–662.
7. Ghosh P., Hickey K.J., Jaffe S.B. Development of a Detailed Gasoline Composition – Based Octane Model // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – V. 45. – № 1. – P. 337–345.
8. Lugo H.J. Correlations between Octane Numbers and Catalytic Cracking Naphtha Composition // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – V. 38. – № 5. – P. 2171–2176.
9. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т. Учет интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси при математическом моделировании процесса компаундирования товарных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2010. – № 9. – С. 9–14.
10. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Смышляева Ю.А. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 81–85.
11. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: STT, 2000. – 192 с.
12. Данилов А.М. Введение в химотологию. – М.: Изд-во «Техника»; ООО «ТУМА ГРУПП», 2003. – 464 с.
13. Филиппов Л.П., Артамонов В.Г., Воробьева Е.В. и др. Жидкие углеводороды и нефтепродукты / под ред. М.И. Шахпаронова, Л.П. Филиппова. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 192 с.
14. Anderson P.C., Sharkey J.M., Walsh R.P. Calculation of Research Octane Number of Motor Gasolines from Chromatographic Data and a New Approach to Motor Gasoline Quality Control // J. Inst. Pet. – 1972. – V. 59. – № 560. – P. 83–91.
15. Perdih A., Perdih F. Chemical Interpretation of Octane Number // Acta Chim. Slov. – 2006. – № 53. – P. 306–315.
16. Татевский В.М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 427 с.
17. Тиличев М.Д. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов: Вып. 6. – М.: Гостоптехиздат, 1957. – 734 с.

Поступила 01.09.2010 г.

УДК 541.11/.118

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ C_9 – C_{14} НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Е.В. Францина, Ю.И. Афанасьева, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет
E-mail: evf@tpu.ru

На основе термодинамического моделирования различного типа реакций процесса дегидрирования высших углеводородов C_9 – C_{14} нормального строения оценена вероятность их протекания и составлена формализованная схема превращений веществ. С использованием квантово-химических методов расчета показано, как изменяются основные термодинамические характеристики реакций в условиях промышленного процесса.

Ключевые слова:

Дегидрирование, высшие парафины, квантово-химические расчеты, термодинамика.

Key words:

Dehydrogenation, higher paraffins, quantum-chemical calculations, thermodynamic.

В последнее время все больше внимания уделяется моделированию и созданию компьютерных моделирующих систем многокомпонентных каталитических процессов химической и нефтехимической промышленности. Это требует большого объема экспериментальных исследований. Для их сокращения при сопоставлении различных химических схем синтеза следует использовать закономерности химической термодинамики. Термодинамическое моделирование дает информацию об энергетике процесса и составе продуктов реак-

ции, позволяет качественно и количественно оценить возможность протекания реакций, определить оптимальные параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход целевого продукта при минимальных затратах производства. Кроме того такой анализ позволяет сократить математическое описание процесса при составлении его модели.

Осуществить термодинамический анализ протекающих в процессе реакций, т. е. определить основные параметры (энтальпию, энтропию и энер-

гию Гиббса) и вероятность их протекания при заданных условиях процесса (температура и давление) можно с использованием различных методов. Справочники [1] позволяют проводить такие расчеты, но количество описанных в них компонентов ограничено и отсутствует возможность исследования влияния давления на протекание реакций. Другими способами определения термодинамики является, например, энтропийно-информационный метод моделирования и метод термодинамического подобия [2]. Расчеты с их использованием являются трудоемкими и требуют больших временных затрат. В последнее время наиболее часто данные исследования проводят с использованием квантово-химических методов расчета, программно реализованных в таких пакетах как Gaussian, HyperChem, Природа и др. [3].

В данной статье приводятся результаты термодинамического моделирования процесса дегидрирования высших парафинов C_9-C_{14} с использованием квантово-химических методов расчета электронной структуры молекул. На основе определенных термодинамических характеристик химических реакций: изменение энтальпии, энергии Гиббса и энтропии (ΔH_r , ΔG_r , ΔS_r), протекающих в данном процессе, предложена формализованная схема превращений углеводородов, которая в дальнейшем будет заложена в математическую модель процесса.

Процесс дегидрирования высших парафинов C_9-C_{14} до соответствующих олефинов является одной из стадий получения линейных алкилбензолов и алкилбензолсульфонатов, служащих сырьем для получения синтетических биоразлагаемых моющих средств [4]. В промышленности этот процесс осуществляется при температуре 460...520 °C и давлении 0,2 МПа в присутствии нанесенного платинового катализатора. Помимо целевой реакции дегидрирования в данных условиях возможно протекание реакций дегидроциклизации, ароматизации, изомеризации, крекинга и коксообразования.

При анализе сырья определено, что содержание додекана максимально и составляет в среднем 33 %. Все углеводороды C_9-C_{14} входят в один гомологический ряд и, соответственно, их свойства и термодинамические характеристики изменяются в небольших пределах. На основании вышеописанного факта было решено исследовать процесс дегидрирования додекана.

Для термодинамического расчета процесса дегидрирования высших парафинов C_9-C_{14} был использован метод квантово-химического моделирования. Проанализировав возможные методы расчета (полуэмпирические, неэмпирические, DFT) было определено, что для расчета органических молекул метод PM3 наиболее приемлем из широко применяемых полуэмпирических методов, превосходя метод MNDO/AM1 по точности предсказываемой энтальпии образования [5]. Из литературы также было найдено, что PM3 метод обеспечивает достаточную точность для качественного воспро-

изведения многих физико-химических свойств молекул и может быть использован для моделирования механизмов химических реакций [6]. При этом все параметры, аппроксимирующие интегралы взаимодействия, подбираются наилучшим образом, т. к. оптимизируются с помощью набора соединений с надежно измеренными экспериментальными свойствами.

Для реакций всех типов были рассчитаны энергии Гиббса ΔG_r (кДж/моль) и константы равновесия K_p в интервале температур от 733 до 793 К при 0,2 МПа, табл. 3–12.

Изменение энергии Гиббса ΔG_r связано с величиной константы равновесия соотношением:

$$-\Delta G_r = 2,303 RT \lg K_p.$$

Для подтверждения правильности расчетов строения продуктов и парафинов они были проверены на отсутствие мнимых частот колебаний. Как показали расчеты, все заданные структуры являются стационарными.

Коррекция к нулевым колебательным состояниям (*zero-point vibrational energy ZPVE*) в используемой версии программы (Gaussian 98) проводилась автоматически.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения энтропий компонентов [7] при средних условиях процесса 733 К и 0,2 МПа

Компонент	S_{733} , кДж/(моль·К)		Δ , %
	Эксп.	Расч.	
Додекан	0,9873	0,9241	6,40
Додецен-1	0,9677	0,9041	6,57
Гексилциклогексан	0,8848	0,8239	6,88
Гептилциклопентан	0,9125	0,8483	7,04
Гексилбензол	0,8136	0,7674	5,68
Гексан	0,5752	0,5532	3,84
Гексен-1	0,5561	0,5331	4,13
Гексен-2	0,5533	0,5420	2,05
2-метилпентан	0,5693	0,5400	5,14
2-метилпентен-2	0,5461	0,5413	0,89

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения энтропий и теплоемкостей компонентов [7] при стандартных условиях 298 К и 0,1 МПа

Компонент	S_{298}^0 , кДж/(моль·К)			C_p^{298} , кДж/(моль·К)		
	Расч.	Эксп.	Δ , %	Расч.	Эксп.	Δ , %
Водород	0,1293	0,1306	1,03	0,0208	0,0288	27,92
Додекан	0,5738	0,6228	7,87	0,2458	0,2805	12,37
Додецен-1	0,5668	0,6186	8,38	0,2384	0,2697	11,62
Гексилциклогексан	0,4969	0,5366	7,40	0,2201	0,2530	13,01
Гептилциклопентан	0,5211	0,5733	9,12	0,2212	0,2462	10,16
Гексилбензол	0,4821	0,5181	6,95	0,1993	0,2210	9,82
Гексан	0,3763	0,3886	3,16	0,1235	0,1432	13,71
Гексен-1	0,3692	0,3848	4,07	0,1161	0,1324	12,30
Гексен-2	0,3777	0,3867	2,32	0,1178	0,1257	6,35
2-метилпентан	0,3627	0,3807	4,74	0,1244	0,1442	13,75
2-метилпентен-2	0,3760	0,3786	0,69	0,1208	0,1267	4,65

Сравнение рассчитанных структур компонентов, участвующих в процессе дегидрирования

с экспериментальными данными [7] приведены в табл. 1, 2. Ввиду отсутствия расширенной информации о высших парафинах, сравнение производили на основании их энтропий и теплоемкостей. При средних условиях процесса (733 К и 2 атм) средняя относительная погрешность определения энтропии компонента не превышала 5 %. При стандартных условиях (298 К и 0,1 МПа) относительная погрешность расчета энтропий не превышала 5 %, теплоемкостей – 12 %.

1. Термодинамический анализ реакций дегидрирования парафинов в олефины. Рассмотрена реакция дегидрирования додекана $C_{12}H_{26} \rightarrow C_{12}H_{24} + H_2$ и оценена вероятность образования олефина с различным положением двойной связи:

- 1.1. $CH_2=CH-(CH_2)_9-CH_3$ (додецен-1)
- 1.2. $CH_3-CH=CH-(CH_2)_8-CH_3$ (додецен-2)
- 1.3. $CH_3-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$ (додецен-3)
- 1.4. $CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-(CH_2)_6-CH_3$ (додецен-4)
- 1.5. $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$ (додецен-5)
- 1.6. $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$ (додецен-6)

Согласно табл. 3 образование олефинов цис-и транс-конфигурации практически равновероятно и для определения термодинамических характеристик непредельных углеводородов в данной работе были выбраны их транс-конфигурации. При этом во всех расчетах выполнялась проверка на отсутствие мнимых частот колебаний, свидетельствующих о нестабильности данной конформации молекулы, и в случае их появления выбиралась другая конфигурация (например, в случае додецена-5).

Таблица 3. Расчетные значения энергии Гиббса ΔG_r для реакции дегидрирования додекана в додецены различной конфигурации

Компонент	ΔG_r , кДж/моль при 733 К и 0,2 МПа	
	Транс-форма	Цис-форма
Додецен-2	-68,03	-67,14
Додецен-3	-67,19	-63,05
Додецен-4	-67,52	-63,01
Додецен-5	–	-63,22
Додецен-6	-67,52	-63,17

ΔG_r образования олефина-1 составляет в среднем –49,3 кДж/моль. Для всех остальных олефинов оно примерно –72 кДж/моль. При составлении схемы превращений их разделили на две группы: с положением двойной связи у первого углеродного атома (олефин-1) и у всех последующих атомов углерода (олефин-2(n)), где n – атом углерода с двойной связью, $n=2-6$. Такое разделение обусловлено качеством конечного продукта, поскольку бензол, алкилируемый олефином-1, обладает большей биоразлагаемостью, его качество с экологической позиции лучше [4].

Таблица 4. Параметры реакций дегидрирования парафинов в олефины

T, К	Номер реакции					
	1.1		1.2		1.3	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	-45,35	$1,7 \cdot 10^3$	-68,03	$7,0 \cdot 10^4$	-67,19	$6,1 \cdot 10^4$
743	-46,65	$1,9 \cdot 10^3$	-69,38	$7,5 \cdot 10^4$	-68,57	$6,6 \cdot 10^4$
753	-47,95	$2,1 \cdot 10^3$	-70,74	$8,1 \cdot 10^4$	-69,94	$7,1 \cdot 10^4$
763	-49,25	$2,4 \cdot 10^3$	-72,10	$8,6 \cdot 10^4$	-71,32	$7,6 \cdot 10^4$
773	-50,55	$2,6 \cdot 10^3$	-73,46	$9,2 \cdot 10^4$	-72,69	$8,2 \cdot 10^4$
783	-51,85	$2,9 \cdot 10^3$	-74,81	$9,8 \cdot 10^4$	-74,07	$8,7 \cdot 10^4$
793	-53,15	$3,2 \cdot 10^3$	-76,17	$1,0 \cdot 10^5$	-75,44	$9,3 \cdot 10^4$

T, К	Номер реакции					
	1.4		1.5		1.6	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	-67,52	$6,5 \cdot 10^4$	-63,22	$3,2 \cdot 10^4$	-67,52	$6,5 \cdot 10^4$
743	-68,90	$7,0 \cdot 10^4$	-64,57	$3,5 \cdot 10^4$	-68,90	$7,0 \cdot 10^4$
753	-70,28	$7,5 \cdot 10^4$	-65,92	$3,7 \cdot 10^4$	-70,27	$7,5 \cdot 10^4$
763	-71,65	$8,0 \cdot 10^4$	-67,27	$4,0 \cdot 10^4$	-71,65	$8,0 \cdot 10^4$
773	-73,03	$8,6 \cdot 10^4$	-68,62	$4,3 \cdot 10^4$	-73,03	$8,6 \cdot 10^4$
783	-74,41	$9,2 \cdot 10^4$	-69,96	$4,6 \cdot 10^4$	-74,41	$9,2 \cdot 10^4$
793	-75,79	$9,8 \cdot 10^4$	-71,31	$5,0 \cdot 10^4$	-75,79	$9,8 \cdot 10^4$

2. Термодинамический анализ реакций дегидрирования олефинов в диолефины. Для дальнейшего расчета реакций дегидрирования олефинов в диолефины был выбран олефин с наиболее вероятной энергией образования ΔG_r в указанных условиях процесса. Таким олефином будет додецен-2 (транс-конфигурация) ($\Delta G_r = -68,03$ кДж/моль при 733 К). Были рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования диолефинов с различным положением двойных связей из додецена-2 $C_{12}H_{24} \rightarrow C_{12}H_{22} + H_2$. Список возможных продуктов реакции следующий:

- 2.1. $CH_2=C=CH-(CH_2)_8-CH_3$ (додецедиен-1,2)
- 2.2. $CH_3-CH=C=CH-(CH_2)_7-CH_3$ (додецедиен-2,3)
- 2.3. $CH_3-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_6-CH_3$
(додецедиен-2,4)
- 2.4. $CH_3-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$
(додецедиен-2,5)
- 2.5. $CH_3-CH=CH-(CH_2)_3-CH=CH-(CH_2)_3-CH_3$
(додецедиен-2,6)
- 2.6. $CH_3-CH=CH-(CH_2)_3-CH=CH-(CH_2)_3-CH_3$
(додецедиен-2,7)
- 2.7. $CH_3-CH=CH-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3$
(додецедиен-2,8)
- 2.8. $CH_3-CH=CH-(CH_2)_5-CH=CH-CH_2-CH_3$
(додецедиен-2,9)
- 2.9. $CH_3-CH=CH-(CH_2)_6-CH=CH-CH_3$
(додецедиен-2,10)
- 2.10. $CH_3-CH=CH-(CH_2)_7-CH=CH_2$
(додецедиен-2,11)

Таблица 5. Параметры реакций дегидрирования олефинов в диолефины

T, K	Номер реакции									
	2.1		2.2		2.3		2.4		2.5	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	6,4	0,4	-11,9	7,0	-65,31	$4,5 \cdot 10^4$	-66,2	$5,2 \cdot 10^4$	-67,13	$6,1 \cdot 10^4$
743	5,2	0,4	-13,2	8,4	-66,59	$4,8 \cdot 10^4$	-67,6	$5,6 \cdot 10^4$	-68,50	$6,5 \cdot 10^4$
753	3,9	0,5	-14,5	10,1	-67,88	$5,1 \cdot 10^4$	-68,9	$6,1 \cdot 10^4$	-69,88	$7,0 \cdot 10^4$
763	2,7	0,7	-15,8	12,0	-69,16	$5,4 \cdot 10^4$	-70,3	$6,5 \cdot 10^4$	-71,25	$7,5 \cdot 10^4$
773	1,4	0,8	-17,1	14,2	-70,44	$5,7 \cdot 10^4$	-71,7	$7,0 \cdot 10^4$	-72,62	$8,1 \cdot 10^4$
783	0,2	1,0	-18,4	16,8	-71,73	$6,1 \cdot 10^4$	-73,0	$7,4 \cdot 10^4$	-74,00	$8,6 \cdot 10^4$
793	-1,0	1,2	-19,7	19,8	-73,01	$6,4 \cdot 10^4$	-74,4	$7,9 \cdot 10^4$	-75,37	$9,2 \cdot 10^4$
T, K	Номер реакции									
	2.6		2.7		2.8		2.9		2.10	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	-66,58	$5,5 \cdot 10^4$	-66,8	$5,7 \cdot 10^4$	-65,91	$5,0 \cdot 10^4$	-64,64	$4,0 \cdot 10^4$	-45,10	$1,6 \cdot 10^3$
743	-67,94	$6,0 \cdot 10^4$	-68,2	$6,2 \cdot 10^4$	-67,26	$5,3 \cdot 10^4$	-66,05	$4,4 \cdot 10^4$	-46,39	$1,8 \cdot 10^3$
753	-69,31	$6,4 \cdot 10^4$	-69,5	$6,6 \cdot 10^4$	-68,62	$5,7 \cdot 10^4$	-67,46	$4,8 \cdot 10^4$	-47,69	$2,0 \cdot 10^3$
763	-70,68	$6,9 \cdot 10^4$	-70,9	$7,1 \cdot 10^4$	-69,98	$6,2 \cdot 10^4$	-68,87	$5,2 \cdot 10^4$	-48,98	$2,3 \cdot 10^3$
773	-72,04	$7,4 \cdot 10^4$	-72,3	$7,6 \cdot 10^4$	-71,34	$6,6 \cdot 10^4$	-70,27	$5,6 \cdot 10^4$	-50,28	$2,5 \cdot 10^3$
783	-73,41	$7,9 \cdot 10^4$	-73,6	$8,2 \cdot 10^4$	-72,70	$7,1 \cdot 10^4$	-71,68	$6,0 \cdot 10^4$	-51,58	$2,8 \cdot 10^3$
793	-74,77	$8,4 \cdot 10^4$	-75,0	$8,7 \cdot 10^4$	-74,05	$7,5 \cdot 10^4$	-73,09	$6,5 \cdot 10^4$	-52,87	$3,0 \cdot 10^3$

Результаты расчета термодинамических характеристик этих реакций представлены в табл. 5.

Вероятность образования диолефинов с различным положением двойных связей различна. Так ΔG_r реакции образования диолефина-2,3 составляет в среднем $-15,8$ кДж/моль, реакции образования диолефина-1,2 – $2,8$ кДж/моль. Энергии Гиббса образования диолефина-2,4, диолефина-2,5, диолефина-2,6, диолефина-2,7, диолефина-2,8, диолефина-2,9 и диолефина-2,10 примерно одинаковы и в среднем равны $-70,4$ кДж/моль. Наиболее вероятными в данных условиях процесса (733...793 К и 0,2 МПа) будут реакции образования диолефинов с изолированными двойными связями.

При составлении схемы превращений диолефины с одинаковым $\Delta G_{гр}$ были объединены в одну группу, т. к. близость значений энергий образования этих компонентов свидетельствует об их близкой реакционной способности. Реакции образования диолефинов-1,2 имеют положительное значение ΔG_r , поэтому они были исключены из рассмотрения как маловероятные. Аналогичным образом была исключена реакция образования диолефина-2,3, поскольку вероятность образования этого продукта значительно меньше по сравнению с другими.

3. Термодинамический анализ реакций изомеризации парафинов. Были рассмотрены реакции изомеризации $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26} \rightarrow \text{iso-C}_{12}\text{H}_{26}$ с образованием изопарафинов различной степени разветвления:

3.1. $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_8\text{-CH}_3$ (2-метилундекан)

3.2. $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$
(4-метилундекан)

3.3. $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$
(6-метилундекан)

3.4. $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$
(2,3-диметилдекан)

3.5. $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$
(2,6-диметилдекан)

3.6. $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$ (4,7-диметилдекан)

3.7. $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ (3-этилдекан)

3.8. $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$
(2-метил-5-этилнонан)

Результаты расчета термодинамических характеристик этих реакций представлены в табл. 6.

Таблица 6. Параметры реакций изомеризации парафинов в изопарафины различного строения

T, K	Номер реакции							
	3.1		3.2		3.3		3.4	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	11,23	0,159	18,85	0,045	18,90	0,045	30,10	0,007
743	11,37	0,159	19,07	0,046	19,12	0,045	30,42	0,007
753	11,51	0,159	19,28	0,046	19,33	0,046	30,74	0,007
763	11,66	0,159	19,50	0,046	19,55	0,046	31,06	0,007
773	11,80	0,159	19,72	0,047	19,77	0,046	31,38	0,008
783	11,95	0,160	19,93	0,047	19,99	0,046	31,70	0,008
793	12,09	0,160	20,15	0,047	20,21	0,047	32,02	0,008
T, K	Номер реакции							
	3.5		3.6		3.7		3.8	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	28,65	0,0091	32,17	0,0051	23,17	0,022	32,38	0,0049
743	28,99	0,0092	32,52	0,0052	23,41	0,023	32,74	0,0050
753	29,34	0,0092	32,87	0,0052	23,65	0,023	33,10	0,0051
763	29,68	0,0093	33,22	0,0053	23,89	0,023	33,45	0,0051
773	30,02	0,0094	33,57	0,0054	24,13	0,023	33,81	0,0052
783	30,36	0,0094	33,92	0,0055	24,36	0,024	34,17	0,0053
793	30,71	0,0095	34,27	0,0055	24,60	0,024	34,52	0,0053

Согласно расчетам (табл. 6), с увеличением разветвления образующегося изопарафина и молекулярной массы его радикалов энергия Гиббса протекающей реакции увеличивается от 11 кДж/моль

для реакций образования 2-метилундекана до 35 кДж/моль для реакции образования 2-метил-5-этилонана. Однако для всех реакций изомеризации значение ΔG_r положительно во всем температурном интервале процесса, что свидетельствует об очень малой вероятности их протекания. Поэтому при составлении схемы превращений веществ исключены данные реакции из рассмотрения, а наличие изомерных олефинов в продукте обусловлено протеканием процессов дегидрирования изоалканов, присутствующих в сырье.

4. Термодинамический анализ реакций циклизации парафинов. Следующим этапом при составлении схемы превращений углеводородов в процессе дегидрирования был термодинамический анализ вероятности протекания реакций циклизации $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26} \rightarrow \text{cyclo-C}_{12}\text{H}_{24} + \text{H}_2$ с образованием:

- 4.1. Гексилциклогексан
- 4.2. 1-метил-2-пентилциклогексан
- 4.3. 1,2-дипропилциклогексан
- 4.4. Гептилциклопентан

Результаты расчета термодинамических характеристик этих реакций представлены в табл. 7.

Таблица 7. Параметры реакций циклизации парафинов в циклопарафины

T, K	Номер реакции							
	4.1		4.2		4.3		4.4	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	-72,2	$1,4 \cdot 10^3$	-58,7	$1,5 \cdot 10^4$	-55,1	$8,5 \cdot 10^3$	-87,4	$1,7 \cdot 10^6$
743	-72,7	$1,3 \cdot 10^3$	-59,0	$1,4 \cdot 10^4$	-55,4	$7,9 \cdot 10^3$	-88,1	$1,6 \cdot 10^6$
753	-73,2	$1,2 \cdot 10^3$	-59,4	$1,3 \cdot 10^4$	-55,7	$7,3 \cdot 10^3$	-88,9	$1,5 \cdot 10^6$
763	-73,7	$1,1 \cdot 10^3$	-59,7	$1,2 \cdot 10^4$	-56,0	$6,9 \cdot 10^3$	-89,6	$1,4 \cdot 10^6$
773	-74,2	$1,0 \cdot 10^3$	-60,1	$1,1 \cdot 10^4$	-56,3	$6,4 \cdot 10^3$	-90,4	$1,3 \cdot 10^6$
783	-74,7	$9,6 \cdot 10^4$	-60,5	$1,1 \cdot 10^4$	-56,7	$6,0 \cdot 10^3$	-91,1	$1,2 \cdot 10^6$
793	-75,2	$9,0 \cdot 10^4$	-60,8	$1,0 \cdot 10^4$	-57,0	$5,6 \cdot 10^3$	-91,8	$1,1 \cdot 10^6$

ΔG_r реакций циклизации парафинов в циклогексаны и цикlopентаны < -50 кДж/моль. В схеме превращений циклопарафины объединены в одну группу.

5. Термодинамический анализ реакций ароматизации циклопарафинов. Исследована вероятность протекания реакций образования ароматических углеводородов из циклопарафинов:

- 5.1. Гексилциклогексан $\rightarrow$ гексилбензол + 3H_2
- 5.2. 1-метил-2-пентилциклогексан $\rightarrow$ 1-метил-2-пентилбензол + 3H_2
- 5.3. 1,2-дипропилциклогексан $\rightarrow$ 1,2-дипропилбензол + 3H_2
- 5.4. Гептациклопентан $\rightarrow$ 5-гептилциклопента-1,3-диен + 2H_2

Результаты расчета термодинамических характеристик реакций представлены в табл. 8.

Как видно из табл. 8, образование шестичленных ароматических углеводородов (реакции 5.1–5.3) наиболее вероятно – $\Delta G_r = -300$ кДж/моль по сравнению с образованием пятичленных (реакция 5.4) – $\Delta G_r = -100$ кДж/моль.

6. Термодинамический анализ реакций дегидрирования изопарафинов до изоолефинов и изодиолефи-

нов. Так как сырье включает небольшое количество изомерных парафинов, рассчитаны реакции дегидрирования изопарафинов в изоолефины и изомерные диолефины на примере $iso\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, содержащего один и два метильных заместителя, поскольку вероятность нахождения в сырье структуры с большей степенью разветвления углеродного скелета ничтожна. Технология выделения фракции нормальных парафинов предполагает их разделение на молекулярных ситах с определенным размером пор. Были рассмотрены следующие реакции:

- 6.1. $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3 + \text{H}_2$
- 6.2. $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3 + \text{H}_2$
- 6.3. $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3 + \text{H}_2$
- 6.4. $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3 + \text{H}_2$

Результаты расчета термодинамических характеристик этих реакций представлены в табл. 9.

Таблица 8. Параметры реакций дегидрирования циклопарафинов в ароматические углеводороды

T, K	Номер реакции							
	5.1		5.2		5.3		5.4	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	-301,7	$3,15 \cdot 10^{21}$	-322,4	$9,44 \cdot 10^{22}$	-322,9	$1,01 \cdot 10^{23}$	-100,9	$1,55 \cdot 10^7$
743	-305,7	$3,06 \cdot 10^{21}$	-326,4	$8,82 \cdot 10^{22}$	-326,9	$9,57 \cdot 10^{22}$	-103,5	$1,89 \cdot 10^7$
753	-309,6	$2,97 \cdot 10^{21}$	-330,4	$8,26 \cdot 10^{22}$	-331,0	$9,08 \cdot 10^{22}$	-106,1	$2,30 \cdot 10^7$
763	-313,5	$2,89 \cdot 10^{21}$	-334,4	$7,75 \cdot 10^{22}$	-335,1	$8,62 \cdot 10^{22}$	-108,8	$2,78 \cdot 10^7$
773	-317,5	$2,81 \cdot 10^{21}$	-338,4	$7,28 \cdot 10^{22}$	-339,1	$8,19 \cdot 10^{22}$	-111,4	$3,35 \cdot 10^7$
783	-321,4	$2,73 \cdot 10^{21}$	-342,4	$6,85 \cdot 10^{22}$	-343,2	$7,80 \cdot 10^{22}$	-114,0	$4,01 \cdot 10^7$
793	-325,3	$2,66 \cdot 10^{21}$	-346,4	$6,46 \cdot 10^{22}$	-347,3	$7,43 \cdot 10^{22}$	-116,6	$4,79 \cdot 10^7$

Таблица 9. Параметры для реакций дегидрирования изопарафинов

T, K	Номер реакции							
	6.1		6.2		6.3		6.4	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	-93,0	$4,2 \cdot 10^6$	-63,1	$3,1 \cdot 10^4$	-103,7	$2,45 \cdot 10^7$	-60,9	$2,2 \cdot 10^4$
743	-94,5	$4,4 \cdot 10^6$	-64,4	$3,4 \cdot 10^4$	-105,2	$2,47 \cdot 10^7$	-62,2	$2,4 \cdot 10^4$
753	-96,0	$4,6 \cdot 10^6$	-65,7	$3,6 \cdot 10^4$	-106,6	$2,49 \cdot 10^7$	-63,6	$2,6 \cdot 10^4$
763	-97,6	$4,8 \cdot 10^6$	-67,0	$3,8 \cdot 10^4$	-108,1	$2,52 \cdot 10^7$	-65,0	$2,8 \cdot 10^4$
773	-99,1	$4,9 \cdot 10^6$	-68,3	$4,1 \cdot 10^4$	-109,6	$2,54 \cdot 10^7$	-66,3	$3,0 \cdot 10^4$
783	-100,6	$5,1 \cdot 10^6$	-69,5	$4,4 \cdot 10^4$	-111,1	$2,56 \cdot 10^7$	-67,7	$3,3 \cdot 10^4$
793	-102,1	$5,3 \cdot 10^6$	-70,8	$4,6 \cdot 10^4$	-112,5	$2,58 \cdot 10^7$	-69,1	$3,5 \cdot 10^4$

Из расчетов (табл. 9) следует, что вероятность протекания реакции дегидрирования парафинов до олефинов выше примерно в 2 раза, чем для диолефинов. Дегидрирование изопарафинов более разветвленного строения (2,3-диметилдекан) в наиболее термодинамически благоприятно ($\Delta G_r = -105$ кДж/моль).

Таблица 10. Параметры крекинга углеводородов

T, K	Номер реакции											
	7.1		7.2		7.3		7.4		7.5		7.6	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	-34,7	294,9	-33,3	235,4	-31,7	182,7	-35,6	341,8	-34,8	301,2	-13,8	9,7
743	-36,3	355,0	-34,9	285,5	-33,5	224,7	-37,2	411,3	-36,4	362,5	-15,4	12,1
753	-37,9	425,2	-36,6	344,6	-35,2	274,7	-38,8	492,5	-38,0	434,1	-17,0	15,0
763	-39,5	506,9	-38,2	413,8	-36,9	334,2	-40,4	587,0	-39,6	517,5	-18,5	18,6
773	-41,1	601,5	-39,9	494,5	-38,6	404,5	-42,1	696,4	-41,3	614,0	-20,1	22,8
783	-42,8	710,6	-41,5	588,4	-40,3	487,1	-43,7	822,7	-42,9	725,3	-21,7	27,9
793	-44,4	836,1	-43,2	696,9	-42,0	584,0	-45,3	967,7	-44,5	853,3	-23,2	33,9

7. Термодинамический анализ реакций крекинга парафинов, олефинов и диолефинов. Одной из наиболее распространенных побочных реакций, протекающих в процессе дегидрирования высших парафинов, является крекинг. На примере углеводородов, содержащих 12 атомов углерода, было рассчитано протекание крекинга с разрывом углеводородной цепи по центру молекулы (как наиболее вероятного пути). Список исследуемых реакций следующий:

- 7.1. Додекан $\rightarrow$ гексан + гексен-1
 7.2. Додецен-2 $\rightarrow$ гексен-1 + гексен-2
 7.3. Додецениен-2,4 $\rightarrow$ гексадиен-2,4 + гексен-1
 7.4. 2-метилундекан $\rightarrow$ 2-метилпентан + гексен-1
 7.5. 2-метилундецен-2 $\rightarrow$ 2-метилпентен-2 + гексен-1
 7.6. 2-метилундецениен-2,4 $\rightarrow$ 2-метилпентадиен-2,4 + гексен-1

Результаты расчета термодинамических характеристик этих реакций представлены в табл. 10.

Из табл. 10 следует, что энергия Гиббса реакций крекинга парафинов и продуктов их дегидрирования составляет в среднем $\Delta G_r = -35$ кДж/моль. Наименее подвержены крекированию молекулы олефинов и диолефинов нормального строения.

8. Термодинамический анализ реакций ароматизации парафинов и изопарафинов. Основными реакциями, протекающими в ходе данного процесса,

являются реакции ароматизации. Они представляют собой совокупность последовательных реакций дегидрирования углеводородов с постепенным уменьшением степени их насыщенности [4]. В данной работе оценена вероятность протекания реакций с образованием ароматических соединений различной конфигурации из соответствующих парафиновых углеводородов (на примере додекана нормального и изостроения).

- 8.1. Додекан $\rightarrow$ гексилбензол + $4H_2$
 8.2. Додекан $\rightarrow$ 1-метил-2-пентилбензол + $4H_2$
 8.3. Додекан $\rightarrow$ 1,2-дипропилбензол + $4H_2$
 8.4. Додекан $\rightarrow$ гептациклопентадиен + $3H_2$
 8.5. 2-метилундекан $\rightarrow$ 1-изопропил-2-пропилбензол + $4H_2$
 8.6. 4-метилундекан $\rightarrow$ 1,3-дипропилбензол + $4H_2$
 8.7. 4,7-диметилдекан $\rightarrow$ 2,5-дипропилбензол + $4H_2$
 8.8. 2-метил-5-этилнонан $\rightarrow$ 1,1-диметил-4-этил-5-пропилциклопентадиен + $3H_2$

Результаты расчета термодинамических характеристик этих реакций представлены в табл. 11.

Реакции ароматизации парафинов имеют примерно одинаковое значение энергии Гиббса ($\Delta G_r \approx -380$ кДж/моль). Наименее вероятно образование циклопентадиенов из парафинов нормального и изостроения ($\Delta G_r \approx -190$ и -240 кДж/моль соответственно).

Таблица 11. Параметры реакций ароматизации парафинов

T, K	Номер реакции							
	8.1		8.2		8.3		8.4	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	-373,9	$4,41 \cdot 10^{26}$	-381,2	$1,45 \cdot 10^{27}$	-378,1	$8,67 \cdot 10^{26}$	-188,2	$2,58 \cdot 10^{13}$
743	-378,4	$3,95 \cdot 10^{26}$	-385,5	$1,26 \cdot 10^{27}$	-382,4	$7,63 \cdot 10^{26}$	-191,6	$2,93 \cdot 10^{13}$
753	-382,8	$3,55 \cdot 10^{26}$	-389,9	$1,10 \cdot 10^{27}$	-386,8	$6,74 \cdot 10^{26}$	-194,9	$3,32 \cdot 10^{13}$
763	-387,2	$3,20 \cdot 10^{26}$	-394,2	$9,64 \cdot 10^{26}$	-391,2	$5,98 \cdot 10^{26}$	-198,3	$3,75 \cdot 10^{13}$
773	-391,7	$2,90 \cdot 10^{26}$	-398,6	$8,47 \cdot 10^{26}$	-395,6	$5,32 \cdot 10^{26}$	-201,7	$4,21 \cdot 10^{13}$
783	-396,1	$2,63 \cdot 10^{26}$	-402,9	$7,47 \cdot 10^{26}$	-399,9	$4,74 \cdot 10^{26}$	-205,0	$4,73 \cdot 10^{13}$
793	-400,5	$2,39 \cdot 10^{26}$	-407,2	$6,61 \cdot 10^{26}$	-404,3	$4,24 \cdot 10^{26}$	-208,4	$5,29 \cdot 10^{13}$

T, K	Номер реакции							
	8.5		8.6		8.7		8.8	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	-366,8	$1,37 \cdot 10^{26}$	-399,5	$2,91 \cdot 10^{28}$	-408,9	$1,36 \cdot 10^{29}$	-238,5	$9,88 \cdot 10^{16}$
743	-371,2	$1,23 \cdot 10^{26}$	-404,1	$2,53 \cdot 10^{28}$	-413,6	$1,18 \cdot 10^{29}$	-242,0	$1,03 \cdot 10^{17}$
753	-375,5	$1,11 \cdot 10^{26}$	-408,7	$2,22 \cdot 10^{28}$	-418,2	$1,02 \cdot 10^{29}$	-245,5	$1,07 \cdot 10^{17}$
763	-379,8	$1,00 \cdot 10^{26}$	-413,3	$1,95 \cdot 10^{28}$	-422,9	$8,89 \cdot 10^{28}$	-249,0	$1,11 \cdot 10^{17}$
773	-384,2	$9,05 \cdot 10^{25}$	-417,9	$1,71 \cdot 10^{28}$	-427,6	$7,77 \cdot 10^{28}$	-252,6	$1,16 \cdot 10^{17}$
783	-388,5	$8,22 \cdot 10^{25}$	-422,5	$1,51 \cdot 10^{28}$	-432,3	$6,82 \cdot 10^{28}$	-256,1	$1,20 \cdot 10^{17}$
793	-392,9	$7,48 \cdot 10^{25}$	-427,1	$1,34 \cdot 10^{28}$	-437,0	$6,00 \cdot 10^{28}$	-259,6	$1,24 \cdot 10^{17}$

Таблица 12. Параметры реакций образования ароматических углеводородов из олефинов и диолефинов

T, K	Номер реакции							
	9.1		9.2		9.3		9.4	
	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p	ΔG_r	K_p
733	-305,9	$6,27 \cdot 10^{21}$	-240,6	$1,39 \cdot 10^{17}$	-316,6	$3,62 \cdot 10^{22}$	-253,5	$1,15 \cdot 10^{18}$
743	-309,0	$5,24 \cdot 10^{21}$	-242,4	$1,09 \cdot 10^{17}$	-319,8	$3,01 \cdot 10^{22}$	-255,4	$8,94 \cdot 10^{17}$
753	-312,1	$4,41 \cdot 10^{21}$	-244,2	$8,64 \cdot 10^{16}$	-323,0	$2,52 \cdot 10^{22}$	-257,3	$6,99 \cdot 10^{17}$
763	-315,1	$3,72 \cdot 10^{21}$	-246,0	$6,87 \cdot 10^{16}$	-326,2	$2,11 \cdot 10^{22}$	-259,2	$5,51 \cdot 10^{17}$
773	-318,2	$3,15 \cdot 10^{21}$	-247,8	$5,49 \cdot 10^{16}$	-329,3	$1,78 \cdot 10^{22}$	-261,1	$4,36 \cdot 10^{17}$
783	-321,3	$2,69 \cdot 10^{21}$	-249,5	$4,41 \cdot 10^{16}$	-332,5	$1,51 \cdot 10^{22}$	-263,0	$3,48 \cdot 10^{17}$
793	-324,3	$2,30 \cdot 10^{21}$	-251,3	$3,57 \cdot 10^{16}$	-335,7	$1,29 \cdot 10^{22}$	-264,9	$2,79 \cdot 10^{17}$

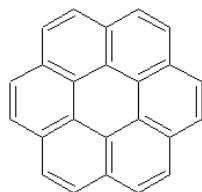
9. Термодинамический анализ реакций ароматизации олефинов и диолефинов. В данном анализе была рассчитана возможность протекания реакций образования ароматических соединений из соответствующих олефинов и диолефинов (нормального и изостроения с 12 атомами углерода). Список исследуемых реакций следующий:

- 9.1. Додцен-2 $\rightarrow$ гексилбензол + 3H₂
 9.2. Додцедиен-2,4 $\rightarrow$ гексилбензол + 2H₂
 9.3. 2-метилундецен-2 $\rightarrow$ 2-метил-6-пентилбензол + 3H₂
 9.4. 2-метилундецедиен-2,4 $\rightarrow$ 2-метил-6-пентилбензол + 2H₂

Результаты расчета термодинамических характеристик этих реакций представлены в табл. 12.

Согласно табл. 12 образование алкилбензолов из олефинов (реакции 9.1, 9.3) наиболее вероятно $\Delta G_r = -320$ кДж/моль по сравнению с их образованием из диолефинов (реакции 9.2, 9.4) $\Delta G_r = -250$ кДж/моль.

10. Термодинамический анализ реакций коксообразования. Реакции коксообразования являются неизбежными во всех высокотемпературных процессах переработки углеводородов. Учет протекания этих реакций необходим для адекватного описания процесса дегидрирования высших углеводородов. Согласно [8] с учетом того, что в процессе дегидрирования высших парафинов C₉–C₁₄ выход кокса на массу катализатора составляет 3 %, элементарной коксогенной структурой (КГС) является коронен с соотношением водорода к углероду 1:2 (рис. 1), что соответствует брутто-формуле C₂₄H₁₂. Была рассчитана вероятность протекания побочной реакции коксообразования из аренов, олефинов и диенов (с числом атомов углерода 12).

**Рис. 1.** Принятая элементарная коксогенная структура

Список возможных реакций образования кокса из олефинов, диолефинов и ароматических углеводородов представлен ниже:

- 10.1. Додцен-2 $\rightarrow$ КГС + 18H₂
 10.2. Додцедиен-2,4 $\rightarrow$ КГС + 16H₂

- 10.3. 2-метилундецен-2 $\rightarrow$ КГС + 18H₂
 10.4. 2-метилундецедиен-2,4 $\rightarrow$ КГС + 16H₂
 10.5. Гексилбензол $\rightarrow$ КГС + 12H₂

Побочные реакции образования кокса протекают в процессе дегидрирования высших парафинов C₉–C₁₄ с большой вероятностью и необратимо ($\Delta G_r \approx -1700$ кДж/моль). Наиболее вероятно образование КГС из олефинов и диолефинов, т. к. при образовании ароматической структуры наблюдается выигрыш в энергии по сравнению с системой неопределенных двойных связей. Выигрыш настолько велик, что молекула претерпевает значительные преобразования для достижения ароматического состояния. При составлении схемы превращений веществ данный тип реакции был учтен.

На основании вышеприведенных исследований был формализован механизм превращения углеводородов в процессе дегидрирования высших парафинов C₉–C₁₄ с учетом реакционной способности веществ. Для сокращения списка компонентов реагенты были объединены в группы по значению изобарно-изотермического показателя ΔG_r .

Так как основным критерием качества целевого продукта (линейного алкилбензола) является его биологическая разлагаемость, то принципиально важным является получение олефинов нормального строения. Поэтому в групповой модели сырьевые парафины C₉–C₁₄ поделены на две основные группы – нормального и изомерного строения. Образующиеся в целевых реакциях дегидрирования нормальные олефины также представлены в виде двух групп псевдокомпонентов C₉–C₁₄, отличающихся значением энергий образования Гиббса.

Основным источником кокса (коксогенных структур) в процессе дегидрирования являются олефины, диолефины и ароматические углеводороды. Они также приведены в агрегированной схеме группами псевдокомпонентов. Представление их индивидуально не целесообразно, т. к. в продуктовой смеси их содержание колеблется до 0,8 мас. %. Псевдокомпонент кокс представляет собой полиароматическую конденсированную структуру, образующуюся в результате реакций полимеризации моно- и диолефиновых углеводородов, а также конденсации алкилароматических колец. Углеводородные газы C₁–C₇, образующиеся при крекинге углеводородов, представлены индивидуально.

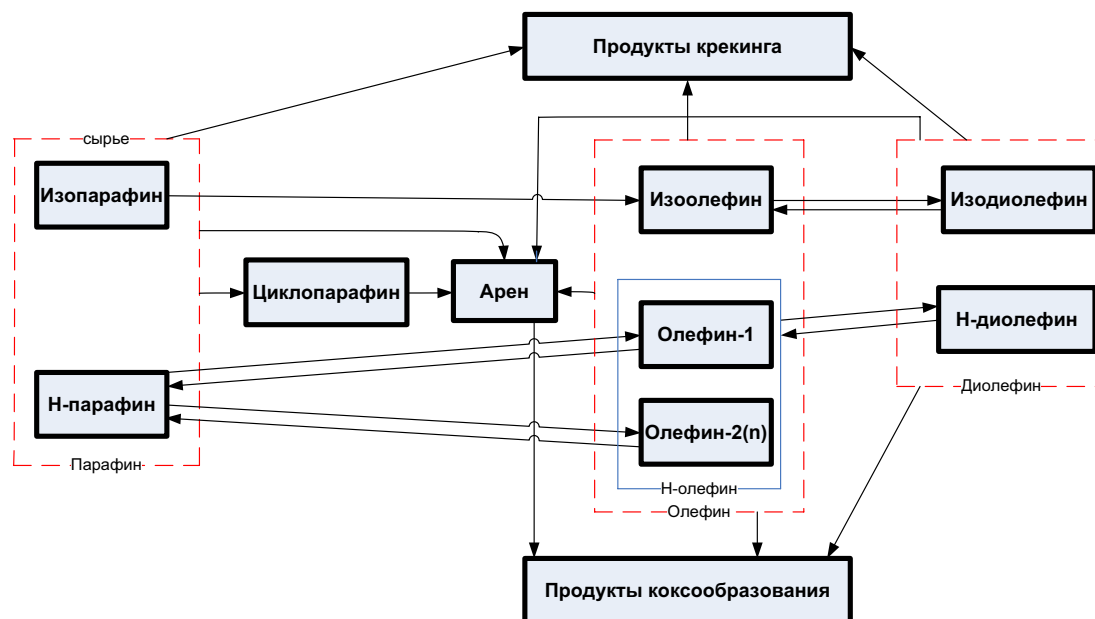


Рис. 2. Схема химических превращений в процессе дегидрирования

Кроме учета целевой реакции дегидрирования парафинов с образованием *n*-моноолефинов, необходимо также учесть протекание реакции дегидрирования моноолефинов до диолефинов, которая ввиду реакционной способности последних, протекает в данном типе реакций (высокую реакционную способность ненасыщенных соединений связывают с наличием π -электронов в их молекулах. Наличие π -связи в молекуле способствует уменьшению энергии адсорбции и активации молекул).

При построении групповой кинетической модели процесса реакция дегидрирования моноолефинов до триолефинов не учитывалась, т. к. в продукте их не обнаружено.

Присутствие кислотных центров носителя в каталитической системе обусловило протекание реакций крекинга парафинов, олефинов и диолефинов.

Наличие изомерных олефинов и диолефинов в продукте обусловлено протеканием процессов дегидрирования изопарафинов, содержащихся в сырье. Поэтому последние объединены в отдельную группу псевдокомпонентов C_9-C_{14} . Дегидроциклизации подвергаются как парафины нормального строения, так и изо строения, а также моно- и диолефины. Следует отметить, что ненасыщенные соединения легче вступают в подобные реакции.

В силу описанных причин при составлении модели процесса были выбраны следующие основные химические реакции: дегидрирование *n*-парафинов до *n*-олефинов (целевая реакция); дегидрирование изопарафинов до изоолефинов; образование диолефинов из олефинов; образование циклических углеводородов из парафинов; образование ароматических углеводородов из парафинов и об-

разовавшихся олефинов и диолефинов; крекинг (расщепление) углеводородов с образованием легких углеводородов; реакция коксообразования.

С учетом формализации основных стадий процесса была выбрана схема превращений веществ, рис. 2.

Таким образом, 11 групп псевдокомпонентов участвуют в 22 типах химических реакций. Выбранная формализованная схема превращения псевдокомпонентов несет в себе информацию о протекании возможных реакций процесса с учетом усредненной реакционной способности различных гомологических групп. Подобный уровень формализации схемы превращений позволяет сократить математическое описание протекающих реакций и время решения составленных для них уравнений материального и теплового баланса, а также сохранить чувствительность модели к составу сырья и информативность относительно продуктов протекающих реакций.

В ходе термодинамического моделирования различных типов реакций, протекающих в процессе дегидрирования высших парафинов C_9-C_{14} с использованием полуэмпирического метода РМЗ, проведено исследование влияния длины углеводородной цепи на величину энтропийного барьера, а, следовательно, на величину предэкспоненциального множителя в уравнении скорости реакции.

Исследование было выполнено для целевой реакции дегидрирования парафина в олефин-2. Результаты исследования представлены на рис. 3 и 4.

Как видно из рис. 3, 4, энтропия образования парафина и олефина-2 увеличивается с ростом длины углеводородной цепи углеводорода. Однако энтропия реакции в указанном интервале температур и давлений изменяется незначительно, что свидетельствует о примерно равной величине эн-

тропийного барьера для реакций дегидрирования углеводородов C_9 – C_{14} . Следовательно, можно сделать вывод о правильности выбранного уровня формализации схемы превращений углеводородов, объединив углеводороды в группы псевдокомпонентов и не рассматривая реакции индивидуальных веществ.

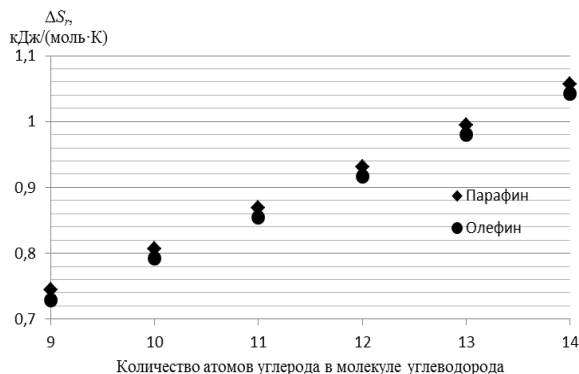


Рис. 3. Энтальпия образования углеводорода при $T=753$ К и $P=0,2$ МПа

Термодинамический анализ реакций в процессе дегидрирования высших углеводородов C_9 – C_{14} позволил оценить вероятность их протекания и вы-

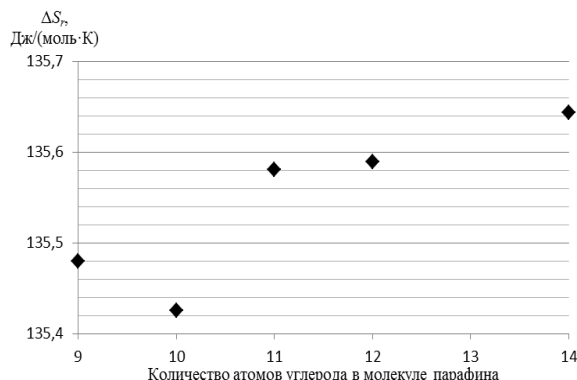


Рис. 4. Энтальпия реакции дегидрирования парафина в олефин-2 при $T=753$ К и $P=0,2$ МПа

брать оптимальный уровень формализации схемы превращений. Составленная формализованная схема превращений углеводородов будет положена в основу математической модели процесса дегидрирования высших парафинов для контроля и управления качеством получаемого продукта. Выбранный уровень формализации с одной стороны не загружает математического описания процесса и не усложняет модель, а с другой — позволяет адекватно описать реально протекающий процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений: пер. с англ. — М.: Мир, 1971. — 807 с.
2. Ахметов С.А., Аль-Окла В.А. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем / под ред. Т.Г. Умергелина. — Уфа: РИО РУНМЦ МО РБ, 2003. — 160 с.
3. Программное обеспечение расчетов по методу МО. Лекция 19. 2010. URL: <http://www.qchem.ru/lectures> (дата обращения: 13.07.2010).
4. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2001. — 415 с.
5. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Рамазанова Д.Н. Теоретическое изучение комплексов 1,4-диоксана в конформации кресло с водой полуэмпирическим методом MNDO/PM3 // Журнал структурной химии. — 2005. — Т. 46. — № 4. — С. 618–624.
6. Полуэмпирические методы. Лекция 16. 2010. URL: <http://www.qchem.ru/lectures> (дата обращения: 09.10.2010).
7. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / под ред. В.М. Татевский. — М.: Гостоптехиздат, 1960. — 427 с.
8. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. — Новосибирск: Наука, 1983. — 207 с.

Поступила 01.09.2010 г.