



Рис 3. Реакция гидроочистки для бензотиофена

Таблица 2

Расчет термодинамических параметров для бензотиофенов

я	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , кДж/моль
бензотиофен	-192,28	-105,20	167,24
2-метилбензотиофен	-182,19	-88,84	158,42
3-метилбензотиофен	148,93	243,23	156,92
4-метилбензотиофен	-194,31	-100,59	157,83
5-метилбензотиофен	-198,91	-108,22	162,64
6-метилбензотиофен	-203,37	-97,79	139,07
7-метилбензотиофен	-199,15	-96,57	143,81

В результате исследования были получены зависимости изменения общего содержания серы от времени и термодинамические параметры реакций процесса гидроочистки, такие как энтальпия, энергия Гиббса и энтропия.

Литература

1. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986. 246 с.
2. Орочко Д.И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. - М.:Химия,1971.-352с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ ПО УГЛЕВОДОРОДНОМУ СОСТАВУ

М.С. Костень, М.В. Киргина

Научный руководитель – доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Современные требования к товарным бензинам предполагают нормирование множества экологических, эксплуатационных и иных параметров. Соответствие свойств товарного бензина предъявляемым требованиям является необходимым условием для его сертификации и последующей продажи, следовательно, оно определяет целесообразность запуска бензина в производство.

Одной из основных характеристик товарных автомобильных бензинов является испаряемость. Испаряемость бензина оценивается показателями летучести: давлением насыщенных паров (ДНП) и фракционным составом. Экспериментальные методы определения фракционного состава товарных автомобильных бензинов находят широкое применение в лабораториях химического анализа, однако все они требуют наличия образца исследуемого товарного бензина, который, при планировании производства, зачастую еще не получен.

Поскольку производство товарных бензинов сложный, крупнотоннажный, многостадийный процесс, запускать его без твердой уверенности в качестве предполагаемого продукта чревато большими экономическими потерями. В этих случаях незаменимыми являются методы прогнозного расчета свойств товарных бензинов, в частности, фракционного состава.

В работе представлена методика расчета фракционного состава товарных бензинов по индивидуальным углеводородным составам компонентов, а также сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными. В качестве исходных данных в работе были использованы хроматограммы образцов товарных бензинов и их экспериментально определенный фракционный состав (таблица 1).

Для экспериментального определения фракционного состава использовалась установка автоматического определения фракционного состава PАС OptiDist, определение осуществлялось по ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности». Расчет фракционного состава товарных бензинов проводился с использованием предлагаемой методики в рамках программного комплекса «Compounding», разработанного на кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета.

ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» устанавливает требования к следующим параметрам фракционного состава бензинов:

- Объемная доля испарившегося бензина (% об.) при температурах 70, 100 и 150 °С;
- Температура конца кипения смеси, °С.

Таблица 1

Результаты экспериментального определения фракционного состава товарных бензинов

Доля отгона, % об.	Температура отгоняемых паров, °С					
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6
5	29,25	29,80	31,40	31,15	31,05	31,90
10	37,25	32,10	39,70	40,90	40,45	39,75
20	47,70	46,80	53,10	49,20	49,05	48,85
30	62,30	61,25	66,10	62,25	62,35	61,85
40	75,85	74,75	76,30	74,10	74,25	73,45
50	93,30	92,05	89,60	89,25	90,50	88,65
60	110,05	109,40	105,75	107,05	108,75	106,60
70	124,10	124,10	120,20	124,30	125,85	124,20
80	141,30	141,30	133,00	142,65	144,65	142,85
90	162,80	162,70	150,10	164,60	166,30	164,85
T к.к., °С	204,75	205,90	191,65	207,45	204,10	207,15

Таблица 2

Фракционный состав товарных бензинов в соответствии с требованиями ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия»

Температура, °С	Требования, предъявляемые к бензинам	Доля отгона при заданной температуре, % об.					
		образец 1	образец 2	образец 3	образец 4	образец 5	образец 6
70	15-48 % об. (класс А, В) 15-50 % об. (остальные классы)	35,68	36,48	33,82	36,54	36,43	37,03
100	40-70 % об.	54,00	54,58	56,44	56,04	55,21	56,32
150	не менее 75 % об.	83,97	83,87	89,95	83,52	82,50	85,33
T к.к.	не выше 215 °С	204,75	205,90	191,65	207,45	204,10	207,15

Углеводородный состав бензинов был определен экспериментально на хроматографе Кристалл 2000 М согласно требованиям, изложенным в ГОСТ Р 52714-2007 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии». Расчет фракционного состава бензинов по углеводородному составу проводился по следующему алгоритму:

1. В справочных данных [2] были найдены температуры кипения 110 компонентов, используемых при расчете в программе «Compounding».
2. На основе данных по углеводородному составу образцов были рассчитаны содержания каждого компонента в смеси в % об.
3. Компоненты были отсортированы в порядке увеличения их температур кипения.
4. Нарастающим итогом был рассчитан объемный процент смеси, который затем был соотнесен с температурами кипения компонентов.
5. Были построены графики зависимости доли отгона смеси от температуры кипения. Полученные зависимости были описаны корреляционными уравнениями – полиномами 4-го порядка, представленными в таблице 3.

По полученным уравнениям была рассчитана доля испарившегося бензина при температурах 70, 100 и 150 °С для каждого образца. Полученные результаты сравнили с результатами экспериментального определения фракционного состава (таблицы 4,5).

Таблица 3

Корреляционные уравнения

№ образца	Корреляционная кривая	Коэффициент достоверности аппроксимации
Образец 1	$y = 4E-09x^4 - 1E-05x^3 + 0,0026x^2 + 0,4162x + 8,1162$	0,9868
Образец 2	$y = -2E-08x^4 - 5E-06x^3 + 0,0023x^2 + 0,3349x + 8,4275$	0,9837
Образец 3	$y = -1E-08x^4 - 8E-06x^3 + 0,0029x^2 + 0,3538x + 5,0558$	0,9869
Образец 4	$y = -3E-09x^4 - 1E-05x^3 + 0,0023x^2 + 0,4399x + 12,61$	0,9524
Образец 5	$y = 2E-08x^4 - 2E-05x^3 + 0,0026x^2 + 0,4447x + 6,7816$	0,9912
Образец 6	$y = 2E-08x^4 - 2E-05x^3 + 0,0027x^2 + 0,4643x + 6,6105$	0,9916

Таблица 4

Результаты сравнительного анализа расчетных и экспериментальных характеристик фракционного состава

Параметр	Образец 1			Образец 2			Образец 3		
	Эксп.	Расчет	Δ абс.	Эксп.	Расчет	Δ абс.	Эксп.	Расчет	Δ абс.
Доля отгона, % об. при:									
70 °С	35,68	46,66	10,97	36,48	40,95	4,46	33,82	41,05	7,22
100 °С	54,00	66,14	12,14	54,58	57,92	3,34	56,44	60,44	4,00
150 °С	83,97	97,32	13,35	83,87	83,41	0,45	89,95	91,31	1,37
T к.к., °С	204,75	204,05	0,70	205,90	211,90	6,00	191,65	179,76	11,89

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

Таблица 5

Результаты сравнительного анализа расчетных и экспериментальных характеристик фракционного состава

Параметр	Образец 4			Образец 5			Образец 6		
	Эксп.	Расчет	Δ абс.	Эксп.	Расчет	Δ абс.	Эксп.	Расчет	Δ абс.
Доля отгона, % об. при:									
70 °С	36,54	51,17	14,63	36,43	44,27	7,84	37,03	45,96	8,94
100 °С	56,04	69,30	13,26	55,21	59,25	4,05	56,32	62,04	5,72
150 °С	83,52	95,08	11,56	82,50	74,61	7,89	85,33	79,63	5,70
T к.к., °С	207,45	192,16	15,29	204,10	212,23	8,13	207,15	209,60	2,45

Анализ погрешностей предлагаемой методики представлен в таблице 6.

Таблица 6

Результаты анализа погрешностей предлагаемой методики

Параметр	Среднее значение Δ абс.
Доля отгона, % об. при:	
70 °С	9,01
100 °С	6,07
150 °С	5,76
T к.к., °С	6,35

Анализ погрешностей показал, что значения погрешностей приемлемы для практического применения методики. Результатом проведенного исследования стало внедрение предложенной методики в программный комплекс «Compounding».

Литература

1. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие/Пер. с англ. под ред. БИ Соколова. –3-е изд., перераб. и доп //Л.: Химия. – 1982. – Т. 592.

**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА
ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н₂**

Л.А. Лисовская

Научный руководитель – доцент Е.В. Попок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Постоянное ужесточение экологических требований в отношении нефтедобывающих предприятий обуславливает поиск и развитие технологий, позволяющих перерабатывать попутные нефтяные газы в ценные химические продукты и высококачественные топлива (Gas to liquid processes, GTL). Не менее важным вопросом в условиях поиска альтернативных источников энергии является переработка твердых горючих ископаемых и биомассы в жидкие топлива. Синтез Фишера-Тропша (синтез жидких углеводородов из смеси оксида углерода и водорода или иначе «синтез-газа») является второй стадией переработки альтернативных источников углеводородов (попутного газа, угля, биомассы и т.д.) при получении в получении топливных фракций. Данная стадия является важнейшей для всего процесса, так как определяет выход и состав образующихся углеводородов, а также необходимость и способ их облагораживания.

Чрезвычайно важным этапом проектирования установки GTL является подбор высокопроизводительной каталитической системы, позволяющей не только обеспечивать высокие степени конверсии исходных газов, но и необходимую селективность по целевым продуктам [1]. В качестве катализаторов в синтезе Фишера-Тропша нашли применение металлы VIII группы – железо, кобальт, никель, рутений [2].

Целью данной работы являлось изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа, полученных методом электрического взрыва проводника в среде оксида углерода, в синтезе жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша.

Первоначально все порошки подвергались таблетированию под давлением 20 МПа с применением в качестве связующего вещества раствора поливинилового спирта 8 % масс. Время выдержки образцов под давлением составляло 20 секунд. Для исследования отбиралась фракция катализатора 0,5-1 мм.

Исследования проводились на каталитической установке, работающей при повышенном давлении, схема которой представлена на рисунке 1.