

**РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ВОДОРОДА В ОЛЕФИНАХ В ПРОЦЕССЕ ЦЕОФОРМИНГА Н-ГЕКСАНА**

**К.Э. Марданов, И.А. Богданов, М.В. Киргина**

Научный руководитель - доцент М.В. Киргина

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

Создание и совершенствование процессов каталитической переработки легкого углеводородного сырья (прямогонных бензинов, газовых конденсатов, в том числе конденсатов получаемых при подготовке газа) в высококачественные компоненты моторного топлива является одной из важнейших задач нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей Российской Федерации. Для России проблема переработки газовых конденсатов особенно актуальна, поскольку запасы этого сырья значительны.

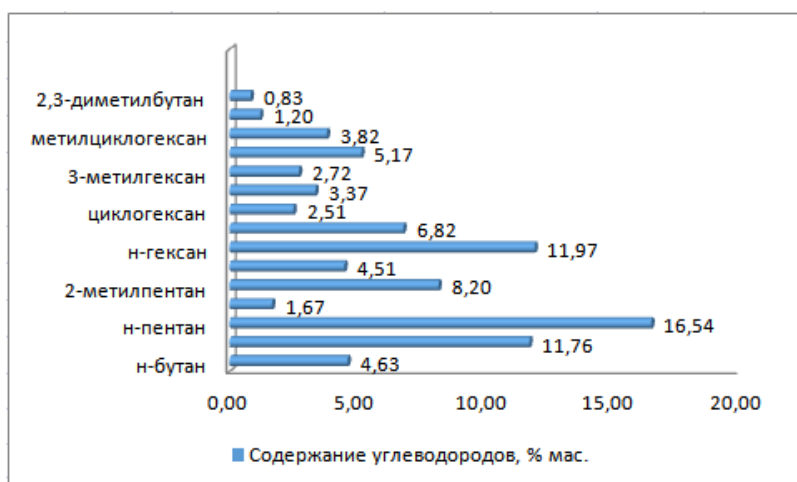
Наиболее распространенным путем решения данной проблемы является строительство малотоннажных установок риформирования бензиновых фракций газоконденсатов, с использованием цеолитосодержащих катализаторов на промыслах. Данные катализаторы очень популярны в различных технологических процессах переработки углеводородного сырья, так как они имеют невысокую стоимость, но при этом высокоэффективны, не содержат благородных металлов, а также способны сохранять активность в принципиально новых условиях протекания реакций. Высокая эффективность процесса и увеличение выхода целевых продуктов стало возможным благодаря применению данных катализаторов, при этом одновременно повышается октановое число бензина, получаемого из газоконденсатного сырья [2].

В настоящее время методы компьютерного моделирования для расчета и прогнозирования различных технологий широко распространены. Подобные системы позволяют не только осуществлять мониторинг, но и увеличивать ресурсы производства в зависимости от условий эксплуатации. Для повышения точности расчетов и адекватности прогнозирования в программных продуктах необходимо на начальных этапах принять во внимание протекание на цеолитосодержащем катализаторе всех теоретически возможных реакций процесса цеоформинга.

Эксплуатационные свойства автомобильных бензинов зависят от входящих в его состав индивидуальных углеводородов различных классов, которые определяются как составом перерабатываемого сырья, например, прямогонного бензина или газового конденсата, так и технологическими параметрами ведения процесса.

В процессе цеоформинга протекают следующие основные типы реакций: крекинг, изомеризация углеводородного скелета, перераспределения водорода в ненасыщенных соединениях с образованием ароматических углеводородов [3]. Основываясь на литературных данных – перераспределение водорода в олефинах на цеолитах осуществляется через стадии алкилирования ненасыщенных углеводородов олефинами, с последующим отщеплением насыщенного фрагмента (парафина) и образования еще более дегидрированного остатка – ароматического соединения [1].

При этом реакции перераспределения водорода в олефинах оказывают формирующее воздействие на химический состав бензина и его октановые характеристики, а также определяет содержание легких олефинов. При этом высокое содержание в сырье, например, стабильном газовом конденсате н-гексана (рис. 1) способствует образованию ароматических углеводородов, в частности толуола.



*Рис. 1 Компонентный состав стабильного газового конденсата*

Ароматические углеводороды, такие как толуол, являются ценным компонентом бензина и позволяют не только повышать октановое число, но и способствуют более полному и равномерному сгоранию топливовоздушной смеси. Однако, не смотря на все положительные стороны у вовлечения ароматических углеводородов в автомобильные бензины, имеются и определенные недостатки. Высокое содержание ароматических углеводородов может привести к увеличению склонности автомобильных бензинов к нагарообразованию.

Также повышенное содержание толуола в бензине приводит к увеличению содержания токсичных продуктов в отработавших газах, поэтому Технический Регламент Таможенного Союза ТР ТС-013-2011 [5] регламентирует содержание ароматических углеводородов в бензине 5-ого экологического класса не более 35 % об.

Целью данной работы является исследование возможности протекания реакций перераспределения водорода в олефинах в условиях цеоформинга н-гексана с помощью квантово-химических методов расчета.

На первом этапе работы были прописаны все теоретически возможные химические реакции перераспределения водорода в олефинах, образовавшихся в ходе крекинга н-гексана. В результате получился список из 122 теоретически возможных реакций.

Вторым этапом стал расчет термодинамических параметров химических реакций в программном пакете Gaussian (GaussianView 3.0) [4]. Расчет был осуществлен при условиях реализации процесса цеоформинг – температуре 375 °С (648 К) и давлении 25 атм. (2,5 МПа). Список некоторых реакций и полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

*Термодинамические характеристики некоторых реакций перераспределения водорода в олефинах*

№	Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , кДж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
1	$2 C_3H_{10} = C_7H_8 + 3 CH_4$	-141,08	175,40	-254,74
2	$C_3H_{10} + C_3H_6 + C_2H_4 = C_7H_8 + 3 CH_4$	-236,35	49,76	-268,59
3	$C_3H_{10} + 2 C_2H_6 = C_7H_8 + C_2H_6 + 2 CH_4$	-216,58	42,98	-244,43
4	$C_3H_{10} + 3 C_2H_4 = C_7H_8 + C_2H_6 + 2 CH_4$	-338,08	-54,63	-302,68
5	$C_3H_{10} + C_4H_8 + C_3H_6 = C_7H_8 + 2 C_2H_6 + CH_4$	-210,51	49,66	-242,69
6	$C_3H_{10} + C_3H_6 + 2 C_2H_4 = C_7H_8 + C_3H_8 + 2 CH_4$	-325,51	-60,44	-286,34
7	$2 C_3H_{10} + C_3H_6 = C_7H_8 + 3 C_2H_6$	-203,26	57,47	-240,50
8	$C_3H_{10} + 4 C_2H_4 = C_7H_8 + C_4H_{10} + 2 CH_4$	-434,27	-172,03	-322,79
9	$C_3H_{10} + 3 C_3H_6 = C_7H_8 + C_4H_{10} + C_2H_6 + CH_4$	-292,99	-81,20	-240,38
10	$C_3H_{10} + C_3H_6 + 3 C_2H_4 = C_7H_8 + 2 C_3H_8 + CH_4$	-414,67	-170,64	-304,10
11	$C_3H_{10} + C_4H_8 + 2 C_3H_6 = C_7H_8 + C_4H_{10} + 2 C_2H_6$	-286,93	-74,52	-238,64
12	$C_3H_{10} + 5 C_2H_4 = C_7H_8 + C_4H_{10} + C_3H_8 + CH_4$	-523,43	-282,23	-340,55
13	$2 C_3H_{10} + 2 C_3H_6 = C_7H_8 + C_6H_{14} + C_2H_6 + CH_4$	-293,24	-81,79	-240,24
14	$C_3H_{10} + C_3H_6 + 4 C_2H_4 = C_7H_8 + 3 C_3H_8$	-503,83	-280,83	-381,85

Полученные результаты позволили достоверно определить, что протекание всех представленных реакций термодинамически возможно ( $\Delta G < 0$ ).

*Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.*

Литература

1. Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н. Будущее глубокой переработки нефти: Сделано в России // The Chemical J. – 2009. № 9. С. 34 – 39.
2. Кулакова И. И. Каталитическая химия. Основы катализа. Часть 1 / И. И. Кулакова, Г. В. Лисичкин – Москва, 2014. – 112 с.
3. Герзелиев И. М., Цодиков М. В., Хаджиев С. Н. Новые пути получения изопарафинов – высокооктановых экологически безопасных компонентов автобензинов // Нефтехимия. – 2009. Т. 49, № 1. С. 3–8.
4. Ochterski J. W. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc. – April 19, 2000. – 19 p.
5. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (с изменениями на 19 декабря 2019 года): Официальный сайт Евразийского экономического союза. – 2020 [Электронный ресурс]. Дата обновления: 24.12.2019. – URL: [www.eaeunion.org](http://www.eaeunion.org). (Дата обращения 19.02.2020).