

Таблица 2. Результаты исследования

Спри- садки, %	Образец 1			Образец 2			Образец 3		
	Тп, °С	Тф, °С	Тз, °С	Тп, °С	Тф, °С	Тз, °С	Тп, °С	Тф, °С	Тз, °С
0	-25,4	-27,0	-33,9	-25,5	-26,4	-36,7	-25,4	-26,7	-34,8
0,005	-24,9	-34,9	-52,4	-24,9	<-26,0	<-54,5	-23,4	-33,5	-49,8
0,006	-23,6	-33,5	-51,2	-24,1	-34	-51	-22,7	-33,8	-51,2
0,007	-24,2	-36,9	-54,1	-24,7	-34,5	-52	-23,2	-31,3	-47,5
0,008	-23,4	-36,4	-53,9	-25	-34,7	-51,7	-22,6	-32,3	-49,7
0,009	-24,0	-35,2	-53,1	-25,7	-37	-55,5	-22,5	-33	-49,7
0,01	-23,9	-36,0	-53,7	-24,5	<-25,8	<-54,2	-23	<-24,4	<-56,0

плива, его плотность и молекулярная масса, тем меньше необходимая концентрация присадки.

Наибольшие изменения низкотемпературных свойств при добавлении присадки показал

наименее плотный и вязкий образец 2. Его предельная температура фильтруемости уменьшилась на 40 %, а температура застывания на 51 %.

Список литературы

1. Данилов А.М, Демкина Г.Г. *Применение присадок в топливах.* – СПб.: Химиздат, 2010. – С. 368.
2. Башкатова С.Т. // *Журнал «Нефтехимия», 2011. – Т. 51. – №5. – С. 369–375.*

ФОРМАЛИЗОВАННАЯ СХЕМА ОБРАЗОВАНИЯ КСИЛОЛОВ И ЭТИЛБЕНЗОЛА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА В ОЛЕФИНАХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ЦЕОЛИТЕ

К.Э. Марданов, А.А. Алтынов

Научный руководитель – инженер ОХИ ИШПР А.А. Алтынов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kem2@tpu.ru*

В последние годы в области нефтепереработки и нефтехимии широкое применение в качестве катализаторов нашли цеолиты. Перспективные цеолитсодержащие катализаторы, позволяют получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов из легкого углеводородного сырья без введения каких-либо добавок и дополнительного компаундирования.

Ранее проведенные исследования по изучению состава продуктов переработки на цеолите стабильных газовых конденсатов (СГК), полученных с различных месторождений Западной Сибири [1], с помощью газовой хроматографии, позволили определить содержание ксилолов и этилбензола в составе полученных продуктов. Наличие данных компонентов можно объяснить тем, что цеолитный катализатор марки КН-30, структурного типа ZSM-5, предоставленный Новосибирским заводом химконцентратов для данного исследования, обладает повышенной

избирательностью по отношению к ароматическим соединениям.

Таким образом, благодаря усиленной активности в реакциях ароматизации и повышенной избирательности структурного типа цеолита, в процессе цеоформинга возможно образование ксилолов и этилбензола через промежуточные олефины.

Исходя из выше сказанного, было решено включить в формализованную схему превращения СГК на цеолитном катализаторе реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ксилолов и этилбензола.

Целью данной работы является формализация схемы образования ксилолов и этилбензола перераспределением водорода в олефинах на цеолитном катализаторе в процессе цеоформинга.

Основываясь на анализе состава сырья и продуктов процесса, а также теоретических знаниях о механизме протекающих превраще-

ний был составлен перечень возможных реакций. Полный перечень состоит из 240 реакций. В таблицах 1, 2 приведены результаты расчета термодинамических параметров образования ксилолов (на примере п-ксилола) и этилбензола, характеризующиеся наименьшими значениями изменения энергии Гиббса (ΔG).

Термодинамические характеристики реакций рассчитывались с использованием методов квантовой химии в программной среде Gaussian (GaussianView 5.0) [2]. Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса показали, что все реакции при условиях реализации цеофор-

минг (при температурах 375 °С (648 К); 400 °С (673 К); 425 °С (698 К) и давлении 2,5 атм.), являются термодинамически возможными.

Из представленных результатов наглядно видно, что изменение энергия Гиббса реакций уменьшается с увеличением температуры. Исходя из списка полученных реакций, формализованная схема превращений углеводородов будет выглядеть следующим образом (рисунок 1).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90157.

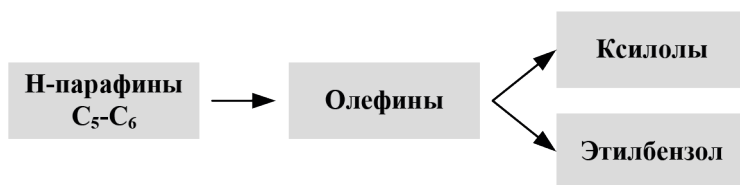


Рис. 1. Формализованная схема образования ксилолов и этилбензола

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием ксилолов

№	Реакция	ΔG при P=2,5 атм.		
		648 К	673 К	698 К
1	2 (гексен-2) + 3 (гептен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (метан)	-837,96	-858,55	-885,64
2	7 (гексен-2) + 2 (гептен-2) = 4 (ксилолы) + 12 (этан)	-1015,44	-1035,73	-1078,19
3	7 (пропен) + 5 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (пропан)	-729,27	-725,59	-738,40
4	8 (пропен) + 6 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (бутан)	-678,06	-666,44	-674,55
5	9 (пропен) + 7 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (пентан)	-614,14	-594,23	-597,33
6	10 (пропен) + 8 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (гексан)	-567,31	-539,61	-508,93
7	11 (пропен) + 9 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (гептан)	-493,47	-457,08	-450,33
8	12 (пропен) + 10 (гексен-2) = 3 (ксилолы) + 9 (октан)	-466,31	-411,44	-400,51

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием этилбензола

№	Реакция	ΔG при P=2,5 атм.		
		648 К	673 К	698 К
1	2 (гексен-2) + 3 (гептен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (метан)	-766,87	-785,35	-810,44
2	7 (гексен-2) + 2 (гептен-2) = 4 (этилбензол) + 12 (этан)	-920,65	-938,14	-977,93
3	7 (пропен) + 5 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (пропан)	-658,18	-652,40	-663,20
4	8 (пропен) + 6 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (бутан)	-606,97	-593,25	-599,35
5	9 (пропен) + 7 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (пентан)	-543,05	-521,03	-522,13
6	10 (пропен) + 8 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (гексан)	-496,22	-466,41	-433,73
7	11 (пропен) + 9 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (гептан)	-422,38	-383,88	-375,41
8	12 (пропен) + 10 (гексен-2) = 3 (этилбензол) + 9 (октан)	-395,22	-338,24	-325,31

Список литературы

1. Алтынов А.А., Богданов И., Темирболат А.М., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2019. – №11. – С. 9–14.
2. Ochterski J.W. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc., 2000. – 19 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЙ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ БЕЗВОДОРОДНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ЦЕОЛИТЕ

Е.И. Мартьянова, И.А. Богданов

Научный руководитель – инженер-исследователь ОХИ ИШПР ТПУ И.А. Богданов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, martyanova.1999@yandex.ru

Активное освоение арктических территорий и северного морского пути привели к необходимости увеличения объемов производства низкозастывающих дизельных топлив. Актуальной является разработка процесса переработки прямогонных дизельных фракций (ДФ) в низкозастывающие топлива без использования водородсодержащего газа и дорогостоящих катализаторов.

Целью данной работы является изучение направлений превращений углеводородов ДФ при их переработке на цеолитном катализаторе. Для этого на лабораторной каталитической установке был реализован процесс безводородной переработки трех прямогонных ДФ различного состава (Сырье 1–3) на цеолитном катализаторе. Условия проведения процесса: температура 375 °С, давление 0,35 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5 мл/с.

Фракционный состав прямогонных ДФ, определенный согласно [1], представлен в таблице 1.

Таблица 1. Фракционный состав прямогонных ДФ

Доля отгона, % об.	Температура, °С		
	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
10	170	190	183
50	242	261	263
90	348	329	369

Групповой состав прямогонных ДФ и полученных продуктов определялся согласно методике, представленной в [2], полученные результаты отображены на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что в продуктах процесса переработки на цеолитном катализаторе, по сравнению с сырьем, содержание парафиновых углеводородов (УВ) снижается, а содержание ароматических и нафтеновых УВ увеличивается. При этом стоит отметить, что наибольшее содержание нафтенов наблюдается в Продукте 3, а наибольшее содержание ароматических УВ в Продукте 2. Данный факт можно объяснить с точки зрения состава перерабатываемого сырья.

На цеолитном катализаторе наиболее активно протекают реакции крекинга и перераспределения водорода в олефинах, в результате которых образуются либо ароматические УВ, либо диолефины. Диолефины в дальнейшем вступают в реакции диенового синтеза с олефинами, в результате которых образуются нафтены.

Длина углеводородной цепи образующихся олефинов и диолефинов, напрямую зависит от длины углеводородной цепи парафинов, из которых они получены. Для получения нафтенов реакцией диенового синтеза предпочтительными являются более длинноцепочечные диолефины, а образование ароматических УВ в реакциях перераспределения водорода с термодинамической точки зрения наиболее вероятно из олефинов с более короткой углеводородной цепью.

Так, можно видеть, что Сырье №2 характеризуется наиболее легким фракционным составом и как следствие в продукте, полученном на его основе, наблюдается наибольшее содержание ароматических УВ, образовавшихся в ходе реакций перераспределения водорода в олефинах. Сырье №3, напротив, характеризуется наиболее тяжелым фракционным составом, а продукт, полученный на его основе, содержит