

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Алтынов Андрей Андреевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ
КОНДЕНСАТОВ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Специальность

1.4.4 - Физическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук.**

Научный руководитель доктор
химических наук, доцент
Короткова Елена Ивановна

Томск - 2023 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	13
1.1 Стабильные газовые конденсаты	13
1.2 Автомобильные бензины	15
1.3 Цеолитный катализ	20
1.3.1 Химизм превращений на цеолитных катализаторах.....	23
1.4 Обзор технологий и способов использования стабильного газового конденсата.....	27
1.5 Обзор процессов переработки на цеолитах.....	28
1.6 Обзор представлений о направлениях превращений легких углеводородов на цеолитах	34
1.7 Постановка задачи исследования	40
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	42
2.1 Объект исследования	42
2.2 Методика переработки на цеолитном катализаторе	43
2.2.1 Общее описание лабораторной каталитической установки.....	43
2.2.2 Подготовка цеолитного катализатора.....	45
2.2.2 Условия проведения эксперимента на лабораторной каталитической установке.....	46
2.3 Методики экспериментального определения состава и свойств сырья и продуктов	48
2.3.1 Методика определения содержания серы	48
2.3.2 Методика определения плотности	49
2.3.3 Методика определения фракционного состава	49
2.3.4 Методика определения давления насыщенных паров	50

2.3.5 Методика хроматографического анализа.....	51
2.4 Методика расчета в программном продукте «Compounding».....	51
2.5 Методика разработки кинетической модели процесса переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе	53
2.5.1 Методика проведения квантово-химических расчетов с помощью программного пакета Gaussian	53
2.5.2 Автоматизированная формализация составов стабильного газового конденсата и продуктов его переработки на цеолитном катализаторе.....	59
2.5.3 Методика нахождения кинетических параметров для кинетической модели процесса переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе	62
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И СОСТАВА СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	65
3.1 Состав и свойства различных образцов стабильного газового конденсата	65
3.2 Переработка на цеолите стабильных газовых конденсатов в условиях варьирования состава сырья, технологических параметров и размера частиц катализатора.....	70
3.2.1 Переработка на цеолите стабильных газовых конденсатов в условиях варьирования состава сырья	70
3.2.2 Переработка на цеолите стабильных газовых конденсатов в условиях варьирования технологических параметров процесса	74
3.2.3 Переработка на цеолите стабильных газовых конденсатов в условиях варьирования размера частиц катализатора	82
3.3 Разработка рецептур смешения автомобильных бензинов	85

4 РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	88
4.1 Формирование списка теоретически возможных реакций	88
4.2 Термодинамический анализ теоретически возможных реакций	89
4.3 Формализованная схема превращений углеводородов стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе	91
4.4 Программная реализация кинетической модели и подбор кинетических параметров реакций	101
4.5 Проверка разработанной модели на адекватность	103
ВЫВОДЫ	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	112
ПРИЛОЖЕНИЕ А	125
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	145
ПРИЛОЖЕНИЕ В	147

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Российская Федерация занимает первое место по добыче, а соответственно и по подготовке природного газа в мире. В процессе подготовки товарного газа помимо целевого продукта образуются также побочные продукты, требующие рационального использования. Одним из таких продуктов является стабильный газовый конденсат.

В тоже время в мире наблюдается стабильный рост спроса на автомобильные бензины, что связано с ежегодным увеличением количества транспорта, и в свою очередь вынуждает производителей искать новые источники сырья для производства топлива.

Возможным решением проблемы эффективного использования стабильного газового конденсата является его каталитическая переработка в компоненты автомобильных бензинов. Реализация такого рода процесса возможна на цеолитных катализаторах, которые в силу своей пористой структуры наиболее эффективны для переработки легкого углеводородного сырья, которым и является стабильный газовый конденсат. Интерес с практической точки зрения представляет также создание математической модели процесса, позволяющей определять состав продуктов по заданному составу сырья и термобарическим условиям проведения процесса.

Целью работы является изучение физико-химических закономерностей переработки стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе и создание кинетической математической модели процесса.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **научную задачу**: установить закономерности превращения углеводородов входящих в состав стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе с учетом влияния технологических параметров процесса, размера частиц катализатора и состава исходного сырья, а также разработать кинетическую математическую модель процесса.

Этапы исследования

1. Определение и анализ состава и свойств образцов стабильного газового конденсата, полученных с различных месторождений Западной Сибири.

2. Реализация переработки стабильных газовых конденсатов различного состава на цеолитном катализаторе при стандартных технологических параметрах.

3. Определение и анализ состава и свойств продуктов переработки стабильных газовых конденсатов различного состава на цеолитном катализаторе. Выявление закономерностей влияния состава стабильных газовых конденсатов на состав и свойства получаемых продуктов.

4. Реализация переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе в условиях варьирования технологических параметров процесса (температура, давление и объемная скорость подачи сырья) и размера частиц цеолитного катализатора.

5. Определение и анализ состава и свойств продуктов переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе, полученных в условиях варьирования технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора.

6. Выявление закономерности влияния технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора на состав и свойства получаемых продуктов. Определение оптимальных технологических параметров переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе, а также оптимального размера частиц цеолитного катализатора.

7. Разработка рецептур смешения автомобильных бензинов различных марок с использованием в качестве основных смесевых компонентов стабильного газового конденсата и продуктов его переработки на цеолитном катализаторе.

8. Проведение термодинамического анализа и разработка формализованной схемы превращений углеводородов стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе.

9. Разработка математической модели процесса переработки стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе и подбор кинетических параметров.

10. Разработка программного продукта для расчета состава продуктов переработки стабильного газового конденсата в соответствии с кинетической моделью процесса.

Объектом исследования в данной работе является технология переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе.

Предметом исследования являются состав и свойства стабильных газовых конденсатов и полученных продуктов переработки на цеолитном катализаторе; направления превращений веществ, входящих в состав стабильных газовых конденсатов; размер частиц цеолитного катализатора и технологические параметры реализации процесса переработки на цеолитном катализаторе.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что переработка стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе позволяет значительно повысить их октановое число (в среднем на 17 пунктов), при этом содержание в составе стабильных газовых конденсатов н-парафинов снижается, а содержание ароматических углеводородов увеличивается более чем 13 раз, что делает получаемые продукты перспективным смесевым компонентом автомобильных бензинов.

2. Выявлены закономерности влияния состава стабильных газовых конденсатов, технологических параметров процесса и размера частиц цеолитного катализатора на состав и свойства получаемых продуктов. Показано, что с увеличением содержания ароматических углеводородов в составе сырьевого стабильного газового конденсата, растет их содержание в продуктах переработки, а с увеличением содержания н-парафинов – растет

содержание олефиновых и нафтеновых углеводородов. Показано, что увеличение температуры процесса с 350 °С до 425 °С приводит к повышению октанового числа продуктов на 6,7 пункта, увеличению содержания олефиновых и ароматических углеводородов, в частности бензола. Установлено, что с увеличением давления процесса с 2,5 атм. до 4,5 атм., октановое число продуктов снижается на 2,5 пункта, содержание нафтенов, олефинов и ароматических углеводородов растет. Выявлено, что с увеличением объемной скорости подачи сырья с 2 ч⁻¹ до 4 ч⁻¹ наблюдается снижение октанового числа продукта на 3,1 пункта, повышение содержания изопарафинов, нафтенов и олефинов. Показано, что при увеличении размера частиц цеолитного катализатора снижается давление насыщенных паров и увеличивается плотность получаемых продуктов, содержание нафтеновых, олефиновых и ароматических углеводородов растет.

3. Разработана формализованная схема превращений углеводородов стабильных газовых конденсатов на цеолитного катализатора, включающая в себя следующие основные реакции: изомеризации парафинов; крекинга парафинов и нафтенов; перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов и парафинов; перераспределения водорода в циклоолефинах с образованием нафтенов и ароматических углеводородов.

4. Разработана кинетическая математическая модель процесса переработки стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе, включающая 180 реакций восьми типов;

5. С использованием генетического алгоритма подобраны кинетические параметры, которые позволяют выполнять расчет состава продуктов переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе с удовлетворительной точностью.

Практическая значимость работы:

Установлено, что оптимальными технологическими параметрами переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе

являются: температура – 375 °С, давление – 2,5 атм., объемная скорость подачи сырья – 2 ч⁻¹; оптимальный размер частиц цеолитного катализатора – 0,50-1,00 мм.

Разработаны рецептуры смешения автомобильных бензинов марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98. Разработанные рецептуры полностью удовлетворяют требованиям стандартов на моторные топлива. Доля вовлекаемого в рецептуру смешения стабильного газового конденсата и продукта его переработки на цеолитном катализаторе составляет в среднем более 60 %.

Выявленные закономерности превращений углеводородов, входящих в состав стабильных газовых конденсатов, а также закономерности влияния состава сырья, технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора позволят проводить моделирование и оптимизацию процесса, выбирать параметры для получения продукта требуемого качества при переработке сырья различного состава.

Выявленные закономерности и рецептуры смешения автомобильных бензинов различных марок найдут свое применение на нефтегазодобывающих предприятиях, позволят рационально использовать стабильный газовый конденсат, производить моторное топливо для обеспечения собственных нужд.

Разработанная кинетическая модель процесса переработки стабильного газового конденсата и созданный на ее основе программный продукт могут использоваться при проектировании нефтеперерабатывающих заводов малой мощности, расчете материального баланса установки переработки стабильного газового конденсата и оценке ожидаемого экономического эффекта от ее строительства.

Положения, выносимые на защиту

1. Формализованная схема превращений углеводородов, входящих в состав стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе.
2. Закономерности влияния технологических параметров процесса (температура, давление, объемная скорость подачи сырья), размера частиц

цеолитного катализатора и состава перерабатываемого сырья на состав и свойства получаемых продуктов.

3. Установленные оптимальные технологические параметры реализации процесса переработки стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе, позволяющие получить максимальный выход продукта заданного качества.

4. Рецептуры смешения автомобильных бензинов марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98, с использованием в качестве основных смесевых компонентов стабильного газового конденсата и продукта его переработки на цеолитном катализаторе.

5. Кинетическая математическая модель процесса переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечена массивом экспериментальных данных с лабораторной каталитической установки, полученных в широких пределах изменения технологических параметров процесса, размера частиц катализатора и состава сырья; применением комплекса современных физико-химических методов исследования. Основные положения диссертационного исследования обсуждены на всероссийских и международных научных мероприятиях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы:

Результаты работы представлены и обсуждены на научно-практических конференциях Всероссийского и Международного уровней: XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, ТПУ, 20-23 мая 2019 г. (получен Диплом II степени); XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, г. Санкт-Петербург, СПбГУ, 6-10 сентября 2021 г.; XXV Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и

молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», посвященном 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания ТПУ, Томск, 5-9 апреля 2021 г.; Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева, посвященной 90-летию профессора Р.З. Магарила, г. Тюмень, ТИУ, 25-27 ноября 2021 г.; IV Scientific-Technological Symposium, г. Новосибирск, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, 26-30 апреля 2021 г.; XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, г. Томск, ТПУ, 16-19 мая 2022 г.

Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ «20-38-90157 Аспиранты» по теме «Разработка научных основ переработки стабильного газового конденсата на цеолитных катализаторах для получения компонентов моторных топлив», гранта РФФИ 21-73-00095 по теме «Разработка методики малотоннажного производства бензинов и низкозастывающих дизельных топлив переработкой углеводородного сырья на цеолитном катализаторе», а также гранта Президента МК-351.2020.3 по теме «Исследование каталитических превращений углеводородов стабильных газовых конденсатов на цеолитах для получения компонентов моторных топлив».

Личный вклад состоит в выборе и обосновании актуальности научного направления исследований; проведении лабораторных испытаний по переработке стабильных газовых конденсатов в условиях варьирования углеводородного состава перерабатываемого сырья, технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора; обобщении теоретических и экспериментальных закономерностей; формулировании основных положений и выводов диссертационной работы. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Алтыновым А.А. или при его непосредственном участии.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 27 работ, в том числе 4 статьи в журналах из списка ВАК, 4 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых международными базами Scopus и Web of Science, в том числе одна статья в журнале первого квартиля (Q1, IF = 7,8) и одна статья в журнале второго квартиля (Q2, IF = 6,1).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 43 таблицы, библиография включает 107 наименований и 3 Приложения.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Стабильные газовые конденсаты

Стабильный газовый конденсат (СГК) – это продукт, получаемый в процессе подготовки природного газа путем физических и физико-химических методов воздействия, направленных на очистку от различных примесей и удаления из состава углеводородов C_1 - C_4 для придания природному газу качества необходимого для соответствия требованиям стандарта [1-5].

Истощение традиционных залежей легкой нефти и растущий спрос на легкие нефтепродукты с низким содержанием серы, включая бензин, вызвали повышенный интерес к стабильному газовому конденсату. В результате, газоконденсатные залежи стали важными экологически чистыми и относительно дешевыми углеводородным источниками [6, 7].

Более 50 % об. состава СГК составляют парафиновые углеводороды нормального и изостроения, содержание нафтенов обычно варьируется от 5 до 30 % об., содержание ароматических углеводородов обычно не превышает 10 % об.

Присутствие олефиновых углеводородов в составе СГК объясняется особенностью подготовки природного газа в процессе адсорбционной осушки. Технологическая схема адсорбционной осушки газа включает в себя печь нагрева природного газа для регенерации молекулярных сит адсорберов, обводненных в процессе осушки газа. В результате нагрева природного газа в технологической печи часть углеводородов крекируется с образованием олефиновых соединений. В виду непродолжительности нагрева, данные углеводороды образуются в малом количестве – в СГК содержание олефинов обычно не превышает 5 % об [8, 9].

СГК в процессе подготовки природного газа получают несколькими способами [10, 11]:

1. Низкотемпературная сепарация;
2. Низкотемпературная конденсация;

3. Ректификация;
4. Комбинирование вышеописанных процессов.

Низкотемпературная сепарация основана на снижении растворимости низкокипящих углеводородов в конденсатах при повышении температуры и понижении давления. Аппаратурное оформление данного процесса состоит из горизонтального двухфазного сепаратора или каскада сепараторов и, если это необходимо, насосного оборудования. Отделившаяся метан-этановая фракция отправляется либо на утилизацию путем сжигания на факеле, либо возвращается в технологический процесс для дальнейшей переработки, а жидкий конденсат отправляется либо к потребителю, либо на утилизацию. Данный процесс не позволяет достаточно четко произвести стабилизацию газового конденсата и поэтому чаще всего используется на месторождениях, имеющих низкий газовый фактор.

Процесс низкотемпературной конденсации реализуется при помощи турбодетандерного оборудования и реже при использовании дросселирующей запорно-регулирующей арматуры. Данный процесс применяется в комбинации с ректификацией, поскольку продуктом низкотемпературной конденсации является нестабильный газовый конденсат, имеющий в своем составе метан-бутановую фракцию. Система турбодетандеров предназначена для сжатия природного газа и его последующего охлаждения до точки росы путем энтропийного расширения в камере детандера. Отделившийся нестабильный газовый конденсат поступает на дальнейшую стабилизацию в ректификационную колонну. Дросселирующая запорно-регулирующая арматура работает за счет эффекта Джоуля-Томпсона, а именно в результате прохождения газа сквозь дроссель при постоянном перепаде давлений происходит снижение температуры газа, что приводит к выделению жидкости (конденсата) из газового потока.

Процесс ректификации позволяет более точно произвести разделение и получить СГК – кубовый продукт колонны с низким значением давления насыщенных паров. Преимуществом данного процесса также является

возможность получения пропан-бутановой фракции как отдельного товарного продукта.

Говоря о СГК как о сырье, получаемом в процессе подготовки природного газа не представляется возможным оперировать статистическими данными о его добыче, поскольку ведется учет только газового конденсата, представляющего собой широкую фракцию углеводородов, добываемого непосредственно из залежей нефтяных, газовых, конденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. Однако зная, что в среднем в процессе подготовки 1 млн. м³ природного газа получается порядка 50-55 тонн СГК, по объемам добываемого природного и попутного нефтяного газа можно судить об объемах получаемого СГК.

Российская Федерация является одним из лидеров по разведанным запасам природного газа, его добыче и поставкам на мировые рынки [12, 13]. Так согласно [14] в 2019 г., по оперативным данным Росстата, добыча природного и попутного нефтяного газа в России составила 738,4 млрд. м³, что на 1,7 % выше, чем в 2018 г. и является рекордным показателем добычи природного газа в Российской Федерации.

Объем добычи природного газа в 2020 г. на 7 % превысил уровень добычи 2019 г., причем в 2021 г. наблюдается ускоренное увеличение объемов добычи [15].

Оперативная сводка центрального диспетчерского управления топливно-энергетического комплекса свидетельствует, что объем добычи природного газа в России за три квартала 2021 г. вырос на 11,9 % по сравнению с аналогичным периодом 2020 г. и составил 559,7 млрд. м³ [15].

Таким образом, можно оценить объемы полученного СГК в 40 млн. тонн в год.

1.2 Автомобильные бензины

Одним из самых распространённых видов топлива является автомобильный бензин.

Автомобильный бензин – это прозрачная, часто бесцветная, более лёгкая, чем вода, легковоспламеняющаяся жидкость, являющаяся продуктом переработки нефти [16].

В Российской Федерации выпуск автомобильных бензинов производится согласно требованиям ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. бензин неэтилированный. Технические условия» [17].

Согласно [17] для автомобильных бензинов производится ранжирование по маркам – АИ-80, АИ-92, АИ-95 и АИ-98. К каждой марке топлива или ко всем одновременно применяются различные требования по составу, физико-химическим и эксплуатационным свойствам.

Основным показателем качества автомобильного бензина является его детонационная стойкость, которая выражает способность топливной смеси сгорать в двигателе внутреннего сгорания (ДВС) без детонации. Под детонацией подразумевается аномальное сгорание топлива, которое в большинстве случаев приводит к слышимому стуку, в результате самовоспламенения топливовоздушной смеси.

Согласно [18], показателем детонационной стойкости топлива, которое используется в ДВС, полученным в результате сравнения интенсивности детонации испытуемого топлива с эталонными топливами при стандартных условиях испытания является октановое число.

В зависимости от метода определения октанового числа различают октановые числа, определенные по исследовательскому (ОЧИ) и моторному (ОЧМ) методам.

Оба показателя определяют на одноцилиндровой установке с переменной степенью сжатия, называемой УИТ. Разница состоит в том, что определение ОЧИ проводится при частоте вращения коленчатого вала 600 об/мин, что отражает поведение бензина в режимах малых и средних нагрузок, а ОЧМ при частоте вращения коленчатого вала 900 об/мин, что характеризует поведение бензина в режимах повышенных нагрузок.

Прямогонный бензин, получаемый в процессе фракционирования сырой нефти в чистом виде, имеет низкое октановое число (не более 60 пунктов). Для повышения детонационной стойкости бензина применяют различные процессы (изомеризация, риформинг и т.д.) и специализированные октаноповышающие добавки [19-21].

Согласно государственному стандарту [17], предусмотрены различные экологические классы выпускаемых автомобильных бензинов, а именно К1, К2, К3, К4 и К5. Введение данных экологических классов подразумевает жесткие требования по содержанию в составе автомобильных бензинов сернистых соединений, олефиновых и ароматических углеводородов и в частности, бензола.

Строго ведется контроль содержания серы в товарном бензине. Так для бензинов экологического класса К2, массовая доля серы не должна превышать 500 мг/кг, для К3 – содержание серы должно быть не более 150 мг/кг, К4 – не более 50 мг/кг, К5 – не более 10 мг/кг. Присутствие соединений серы в нефтепродуктах нежелательно, поскольку помимо неприятного запаха они отравляют дорогостоящие катализаторы нейтрализации отработавших газов, вызывают коррозию металлов, а продукты их сгорания (оксиды серы) загрязняют атмосферу, создавая различные экологические проблемы.

Объемная доля олефиновых и ароматических углеводородов для экологических классов К3, К4, К5 строго нормируется и должна составлять: для олефинов не более 18,0 % об., и не более 35,0 % об. для ароматических углеводородов (К4 и К5). Содержание ароматических углеводородов для экологического класса К3 может составлять не более 42,0 % об. В независимости от содержания ароматических углеводородов отдельно нормируется содержание бензола, доля которого не должна превышать 1 % об. для экологических классов К3, К4, К5 и 5 % об. для экологического класса К2.

Ароматические углеводороды, такие как толуол или ксилолы позволяют повышать значение октанового числа бензина, а также способствуют более полному и равномерному сжиганию топливовоздушной смеси в камере сгорания двигателя. Превышение содержания ароматических углеводородов в составе топлива приводит к повышенному нагарообразованию в результате окислительных превращений в процессе эксплуатации двигателя, а также к увеличению содержания токсичных продуктов в отработанных газах [22].

Согласно [23], требования к качеству автомобильных бензинов строго регламентируют содержание бензола, поскольку данное вещество является сильным канцерогеном и источником образования высокотоксичных продуктов неполного сгорания в ДВС.

Содержание олефинов в бензине контролируется с целью сохранения эксплуатационных характеристик топлива при его хранении. Так, при взаимодействии топлива с кислородом воздуха или при нахождении топлива на свету (фотохимические реакции) возможно потемнение и возникновение соединений склонных к образованию отложений на нагретых поверхностях элементов топливной системы [24].

Значение плотности топлива регламентируется в пределах от 725 до 780 кг/м³ при температуре определения 15 °С. Помимо необходимости для определения количества (тонны или литры) автомобильного бензина в цистернах и резервуарах, значение плотности является косвенной энергетической характеристикой нефтепродукта. Так, более высокое значение плотности указывает на большее количество энергии, образуемое при сгорании топлива.

Давление насыщенных паров (ДНП) одинаково нормируется для всех марок бензина и в зависимости от сезона должно составлять: в летний период 35-80 кПа, в зимний и межсезонный период 35-100 кПа.

Верхний предел ДНП автомобильных бензинов напрямую определяет пусковые характеристики, время прогрева автомобиля и тенденцию к

образованию паровых пробок в топливной системе ДВС при высоких рабочих температурах, что может привести к нестабильной работе агрегата или к полному прекращению его работы [25]. Нижний предел ДНП характеризует наличие пусковых фракций, так применение бензинов с низким ДНП, может привести к затрудненному пуску ДВС.

Фракционный состав бензина имеет важное эксплуатационное значение, поскольку данный параметр характеризует испаряемость топлива в ДВС и давление паров при различных температурах. Фракционный состав позволяет оценить, насколько плавным будет пуск двигателя, за какое время он прогреется и другие характеристики [26].

Современные тенденции производства автомобильных бензинов основаны на компаундировании различных смесевых компонентов – прямогонных бензиновых фракций, продуктов вторичных процессов переработки нефти, таких как каталитический риформинг, каталитический крекинг, изомеризация, алкилирование, а также высокооктановых добавок (оксигенаты – спирты и эфиры, толуол). В России в связи с недостаточным количеством мощностей каталитического крекинга и алкилирования основным процессом для получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов является каталитический риформинг.

По данным [14] в 2019 г. производство основных нефтепродуктов в Российской Федерации сократилось на 0,2 млн. тонн (0,1 %) по сравнению с 2018 г., однако производство автомобильного бензина это не затронуло, даже наоборот было зафиксировано увеличение производства (0,9 млн. тонн).

В 2019 г. продолжилось перераспределение доли бензина марок АИ-80 и АИ-92 в пользу бензина марки АИ-95. Доля бензина марки АИ-92 снизилась на 2,2 % до 60,8 %, а бензина АИ-95 – выросла на 2,3 % до 38 %. На рисунке 1.1 представлено марочное распределение производства автомобильного бензина в 2015-2019 гг.

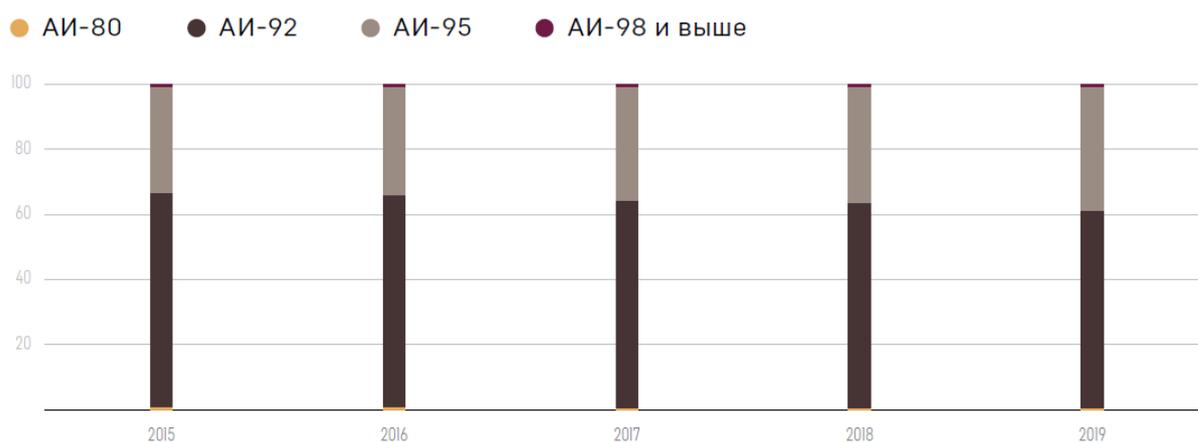


Рисунок 1.1 – Марочная структура производства бензина в Российской Федерации в 2015-2019 гг., %

1.3 Цеолитный катализ

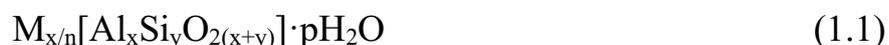
Катализ является самым эффективным методом осуществления химических превращений в промышленности. На сегодняшний день около 90 % всей химической продукции мира изготавливается при помощи катализа.

Катализ – это многостадийный физико-химический процесс избирательного изменения механизма и скорости термодинамически возможных химических реакций веществом-катализатором, образующим с участниками реакций промежуточные химические соединения [27].

В переводе с греческого языка цеолит означает – «кипящий камень», данное название ему дал шведский химик и минералог Ф. Кронстедт в 1756 г., когда обнаружил увеличение объема минерала семейства гидратированных силикатов алюминия (стильбита) с сопровождением выделения воды. Выяснилось, что таким свойством обладают и другие минералы данного семейства, а именно клиноптилолит, морденит, фожазит, шабазит, которые представляют собой кристаллический алюмосиликатный анион, заряд которого компенсируется катионами натрия, калия, кальция или магния [28].

Цеолит – это минерал природного или синтетического происхождения пористого типа, который обладает ионообменными, каталитическими, сорбирующими, теплоизолирующими и другими свойствами.

Идеализированная химическая формула цеолита имеет следующий вид:



где М – одновалентные (Na, K, Li) и двухвалентные (Ca, Mg, Ba, Sr) катионы; n – заряд катиона; y/x – отношение SiO₂/Al₂O₃, находящееся в диапазоне от 2 до 6 в зависимости от типа цеолита; p – количество молекул воды, находящееся в диапазоне от 2 до 7 [29].

Цеолиты способны без потери кристаллической структуры не только поглощать и выделять воду, но и другие различные молекулы. Поглощение цеолитами различных молекул связано с явлением адсорбции – концентрированием на поверхности адсорбента вещества из газовой фазы. Однако следует отметить, что поглотительная способность природных цеолитов сильно ограничена, а способность адсорбировать относится только к молекулам небольшого размера, таким как вода и кислород. Наличие катионов наделяет природные цеолиты способностью к ионному обмену в водной среде, в связи с чем, их долгое время использовали для снижения жесткости воды.

В процессе изучения природных цеолитов в лабораториях США, СССР и Великобритании были получены синтетические цеолиты типа А, X и Y, затем пентасилы (ZSM-5, ультрасил) и многие другие (А, X и Y – марки фирмы Линде; ZSM-5 – цеолит (Z) фирмы Socony (S) Mobil (M) пятой модификации; ультрасил – марка ГрозНИИ). Обозначение цеолита отвечает определенному типу кристаллической структуры.

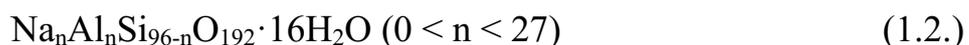
Исследуя разработанные синтетических цеолиты было обнаружено, что они обладают уникальными свойствами как адсорбентов, так и катализаторов.

Цеолиты нашли широкое применение в промышленности благодаря ряду преимуществ, таких как низкие эксплуатационные расходы и

капитальные вложения, простота технологии (с точки зрения синтеза катализатора и технологической схемы, требования взрыво- и пожаробезопасности), низкая чувствительность к качеству исходного сырья. Цеолиты широко используются в качестве ионита и формоселективных гетерогенных катализаторов, особенно в нефтеперерабатывающей промышленности, гидрокрекинге и гидродепарафинизации, синтезе линейных алкилбензолов, каталитическом крекинге, изомеризации, ароматизации, превращении метанола в углеводороды. конверсия и гидродеоксигенация [30-42].

Синтетический цеолит типа ZSM-5 представляет собой алюмосиликат, относящийся к семейству цеолитов пентасил, обладающий средним размером пор, с каналами, которые ограничены десятичленными кольцами.

Состав цеолита типа ZSM-5 характеризуется следующей формулой:



Синтетический цеолитный катализатор типа ZSM-5 представляет собой несколько звеньев пентасила объединенных между собой кислородными мостами с образованием цепей пентасила. Пентасильная единица состоит из восьми пятичленных колец и представлена на рисунке 1.2 [43].

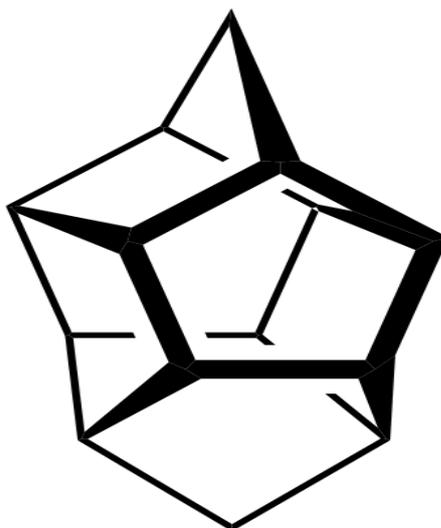


Рисунок 1.2 – Блок пентасил ZSM-5

Вершиной каждого кольца пентасильной единицы является атом Al или Si, связующей же частью между вершинами являются атомы O. Цепи,

образующиеся из пентасила соединяются между собой кислородными мостами образуя гофрированные листы с десяти-кольцевыми отверстиями. Аналогично пентасильной единице, каждое десяти-кольцевое отверстие имеет на вершинах атомы Al или Si. Гофрированные листы, также связанные кислородными мостами, создают «W-образную» структуру с прямыми десяти-кольцевыми каналами идущим параллельно гофрам и синусоидальными десяти-кольцевыми каналами, идущими перпендикулярно гофрированным листам. Пример такого канала представлен на рисунке 1.3.

Размер поры канала, который идет параллельно гофрированным листам составляет от 0,54 до 0,56 нм.

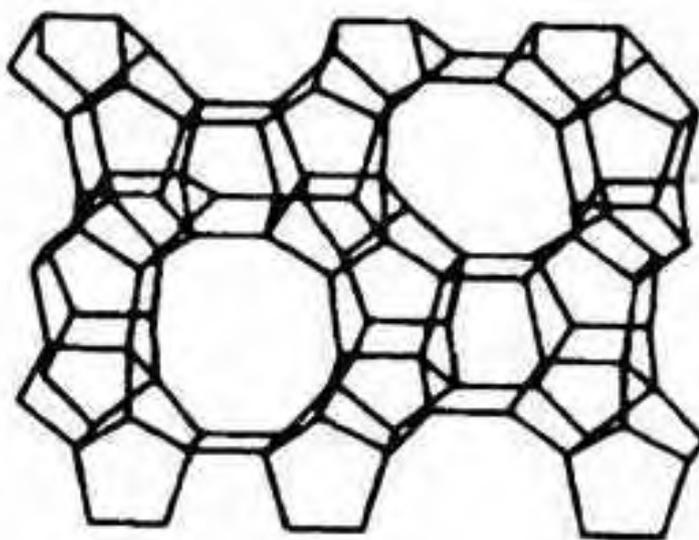


Рисунок 1.3 – Сечение узкого канала цеолита типа ZSM-5

Кристаллографическая элементарная ячейка имеет 96 позиций Al или Si, 192 позиций O и ряд компенсирующих катионов в зависимости от соотношения Si/Al, число которых колеблется от 12 до бесконечности.

1.3.1 Химизм превращений на цеолитных катализаторах

В зависимости от структуры цеолита и его модификации возможно протекание разного рода реакций, основывающихся на механизмах превращений олефинов, алкилароматических соединений, парафинов и их смесей на цеолитном катализаторе [44-46].

Химические реакции, протекающие в процессе крекинга сырья, осуществляются по карбений ионному механизму посредством хемосорбции углеводородов к поверхности цеолитсодержащего катализатора.

Данные реакции крекирования углеводородного сырья можно представить в следующей последовательности:

1. Образование низкомолекулярных (н.м.) углеводородов в процессе первичных мономолекулярных реакций крекинга и деалкилирования (распад по С-С связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья:

- Образование н.м. парафина и олефина путем крекинга парафина:



- Образование н.м. олефинов через крекинг олефинов:



- Деалкилирование алкилароматических углеводородов:



- Образование олефинов крекингом нафтенов:



где $n = m + p$.

2. Образование углеводородов с участием карбений иона на поверхности цеолита в процессе вторичных бимолекулярных реакций при помощи присоединения протона к олефину (инициирование цепи):



Реакцию переноса гидрид-иона или Н-перенос можно изобразить следующим образом: $R_1H + R^+ \rightarrow R^+_1 + R_2H$.

Нафтеновые, изопарафиновые и алкилароматические углеводороды содержащие третичные атомы углерода интенсивно участвуют в реакциях переноса гидрид-иона поскольку энергетически более выгоден отрыв от третичного, потом вторичного и менее всего от первичного углеродного атома. Углеводороды, в составе которых содержится несколько π -связей

(диолефины) или наименее стабильные высокореакционноспособные карбений ионы являются активными акцепторами гидрид-ионов.

Реакции по переносу гидрид-иона:

- 1) олефин + нафтен → парафин + арен;
- 2) олефин + парафин → парафин + олефин;
- 3) олефин + олефин → арен + парафин;
- 4) олефин + олефин → арен + водород;
- 5) арен + арен → кокс + парафин + водород и т.д.

Реакции изомеризации в большинстве случаев протекают быстрее реакций крекинга, и поэтому часто предшествует β-распаду. В результате реакций β-распада и изомеризации в продуктах отмечается повышенное содержания углеводородов изостроения.

Реакция изомеризации карбениевых ионов на цеолитсодержащих катализаторах (рисунок 1.4) протекает двумя способами: путем передачи протона (гидридный сдвиг) или путем передачи метильной группы вдоль углеводородной цепи (скелетная изомеризация).

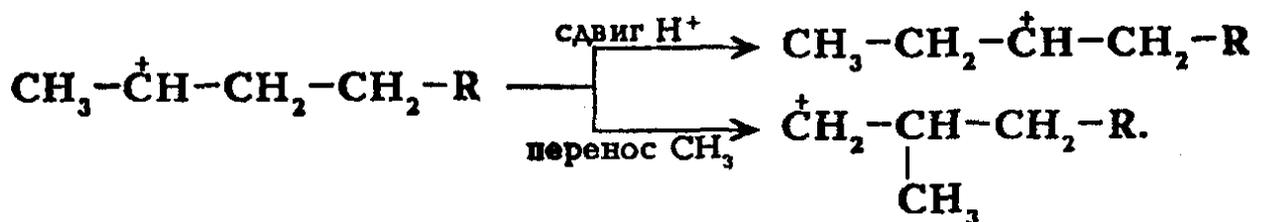


Рисунок 1.4 – Пример гидридного сдвига и скелетной изомеризации в реакции изомеризации карбениевых ионов

Пример переноса метильной группы внутри молекулы на примере диметилбензола показан на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Взаимопревращение поли-, мета- и ортоксилолов

Реакции циклизации и обратные им – дециклизации протекают через мультиплетную хемосорбцию или через диеновый синтез. Пример

мультиплетной хемосорбции и диенового синтеза представлен на рисунках 1.6 и 1.7.

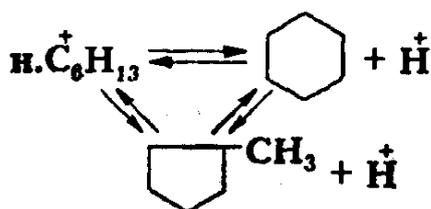


Рисунок 1.6 – Мультиплетная хемосорбция на примере превращения гексана нормального строения

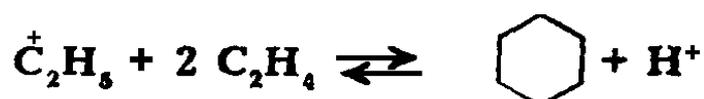


Рисунок 1.7– Пример циклизации через диеновый синтез

Среди реакций олефинов также можно отметить реакции перераспределения водорода с образованием парафинов нормального строения и полинасыщенных продуктов, в том числе ароматических углеводородов. Данные реакции протекают по механизму Дильса-Альдера и представляют собой согласованное циклоприсоединение, протекающее между 1,3-диеном и ненасыщенным соединением – диенофилом. Обычно диен содержит электронодонорный заместитель, а диенофил – электроноакцепторную группу. Менее распространен обращённый вариант, когда электронообогащенным соединением является диенофил.

Реакции диенового синтеза представлены на рисунке 1.8.

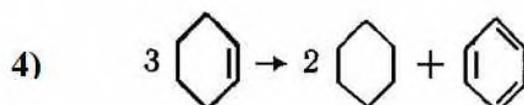
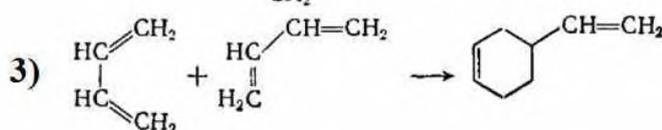
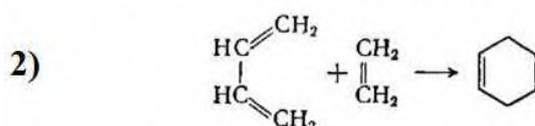
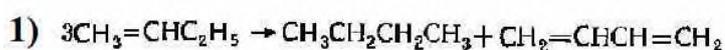


Рисунок 1.8 – Реакции получения нафтенов и ароматических углеводородов в реакциях диенового синтеза

1.4 Обзор технологий и способов использования стабильного газового конденсата

СГК является перспективным сырьем в нефтехимии и нефтепереработке благодаря своим свойствам и составу, однако его применение на этом не ограничивается [47-62].

Так авторами работы [63] было предложено использовать СГК в качестве абсорбента для извлечения сероводорода из природного газа. Авторами работы были изучены влияние давления, температуры и расхода СГК на процесс абсорбции. Результаты работы, по мнению авторов, могут позволить решить проблему эффективной разработки малосернистых газоконденсатных месторождений с малым дебитом.

Авторами работы [64] была проведена оценка влияния добавления СГК на основные показатели товарной нефти на примере Новопортовского нефтегазоконденсатного месторождения. В работе отражено влияние добавления СГК на физико-химические свойства и состав товарной нефти. Выявлено что добавление СГК приводит к смещению критической точки парафинообразования в трубопроводе. Также авторы отмечают, что смешение СГК и товарной нефти ведет к снижению энергопотребления для обогрева трубопроводов, повышению межочистного периода и снижению нагрузки на динамическое перекачивающее оборудование, что также приведет к снижению потребления электроэнергии.

Авторы работы [65-67] считают, что ввиду ежегодного роста добычи СГК переработка его в смеси с товарной нефтью на установках атмосферной вакуумной трубчатки нецелесообразно. Решение, предложенное авторами работы, заключается в установке отдельных блоков для переработки СГК. Так, в работе с использованием программного продукта AspenHYSYS была проведена оценка выхода фракций при переработке СГК, которая составила 6,8 % мас дизельной фракции, 16,5 % мас. керосиновой фракции и 76,3 % мас бензиновой фракции.

Авторами работы [68] было рассмотрена возможность применения СГК, отделенного от потока газа с давлением 3,0-3,5 МПа и температурой 220-230 К в качестве растворителя. По результатам определения растворяющей способности СГК авторы пришли к заключению о возможности применения СГК в качестве растворителя турбинного масла и растворителя для промывки теплообменных аппаратов.

В следующей своей работе [69] авторы оценивают некоторые свойства СГК с целью дальнейшего его применения в качестве энергетического и транспортного топлива. Так, авторы определили удельную теплоту сгорания СГК, принимая ее как основную характеристику топлива, которая составила 43950 кДж/кг, а теоретическая температура горения составила 2198 °С, что меньше теплоты горения ацетилена (2270 °С) и водорода (2230 °С), но больше чем у бензина (1865 °С) и керосина (1925 °С).

Авторы работы [70] предлагают технологию переработки СГК на молекулярном уровне. Данная технология, по заявлению авторов, позволяет получать из СГК компоненты моторных топлив без предварительной подготовки с применением трубчатых полимерных полупроницаемых мембран. Принцип разделения заключается в абсорбции определенной фракции сырья и селективного удержания определенных углеводородных соединений. Избирательность мембраны зависит от метода ее обработки.

Анализ литературных источников показал, что на сегодняшний день СГК нашел многочисленное применение в нефтяной промышленности, однако отсутствует рациональный способ его применения, который позволил бы полностью раскрыть потенциал углеводородного состава СГК. Для полноценного применения СГК в нефтяной промышленности требуется разработка технологии его переработки в компоненты моторных топлив, в частности, автомобильного бензина.

1.5 Обзор процессов переработки на цеолитах

Доля использования природных и синтетических цеолитов, применяемых в качестве катализаторов, с каждым годом увеличивается, из-за

широкого спектра возможных направлений применения и относительной дешевизны данного типа катализаторов и их стойкости [71-75].

Так авторами [76], был проведен ряд работ по конверсии метана в бензол и другие ароматические соединения на цеолитном катализаторе типа ZSM-5, модифицированном различными металлами в интервале варьирования температур 600-700 °С. Проведя анализ, авторы пришли к заключению, что катализатор Mo/ZSM-5 является наиболее активным, селективным и стабильным. В процессе конверсии метана его взаимодействие с MoO₃ приводит к восстановлению последнего и формированию карбида молибдена с образованием на нем частиц CН_x в процессе дегидрирования, в то время как процессы конденсации и ароматизации протекают на кислотных центрах Бренстеда. Также в работе [76] установлено, что селективность выхода бензола напрямую коррелирует с размером и формой пор катализатора.

Рассматривая процесс конверсии метана на цеолите такого же структурного типа, что и в работе [76], авторами работы [77] было установлено, что глубина конверсии метана в ароматические углеводороды зависит от концентрации связующего вещества, и не зависит от способа пропитки катализатора.

Авторы работы [78] проводили процесс ароматизации этана на цеолитах структурного типа ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11 и ZSM-12, полученных из щелочных алюмокремнегелей методом гидротермального синтеза. Полученные цеолиты были модифицированы цинком методом пропитки. Установленные в работе зависимости влияния структуры катализаторов на их активность и селективность в процессе ароматизации этана, показывают, что наиболее эффективным катализатором является цеолит структурного типа ZSM-5. Конверсия метана на цеолите данного структурного типа составила 55 %, а выход ароматических углеводородов составил 27,9 %. Также авторами отмечается, что на цеолите типа ZSM-5 образуется больше

моноароматических углеводородов (бензол, толуол) и меньше нафталина и алкилнафталинов.

Авторами работы [79] было проведено исследование превращения н-нонана в условиях каталитического крекинга на катализаторах ZSM-5 и $V_2O_5/ZSM-5$. Авторы считают, что разработка новых высокоактивных и стабильных катализаторов является актуальной задачей, поскольку в настоящее время большинство промышленных катализаторов каталитического крекинга имеют в своем составе дорогостоящие редкоземельные металлы и не менее дорогую платину. В процессе исследований конверсии н-нонана на катализаторе типа ZSM-5, промотированного пятиокисью ванадия, было выявлено, что в процессе переработки получают ценные газообразные и жидкие продукты с высоким октановым числом.

Исследование активности каталитических систем, содержащих в своем составе цирконий, при переработке сырья процесса изомеризации (пентан-гексановой фракции), было проведено авторами работы [80]. На основании полученных экспериментальных данных по составу газообразных и жидких продуктов превращения пентан-гексановой фракции было установлено, что наиболее активной каталитической системой является система на основе цеолита. Продукты переработки на цеолите обладают низким содержанием неразветвленных парафинов и сравнительно большим содержанием парафинов изостроения, что является положительным моментом, поскольку последние являются экологически безопасными веществами и дают большой прирост октанового числа.

Автором работы [81] было рассмотрено превращение газового бензина на модифицированных цеолитных катализаторах в процессе низкотемпературной изомеризации. В работе говорится, что синтезированные цеолиты (HMOR17 и HZSM-5) были модифицированы металлами Co, Ni и диоксидом циркония с последующим сульфатированием. Автором было выявлено, что введение в цеолитную систему M/MOR (где

M = Co, Ni) диоксида циркония позволяет снизить температуру изомеризации на 140-160 °С. Помимо снижения температуры проведения процесса, автор отмечает, что сульфатированный катализатор Co/MOR/ZrO₂/SO₄²⁻ обеспечивает большую конверсию, позволяя повысить содержания изомеров C₅-C₆ в газовом бензине с 43 до 66 %.

В работе [82] авторы провели исследование на предмет возможности применения в процессе гидроизомеризации n-парафинов цеолитных материалов (ZSM-5, ZSM-23, SAPO-11) в качестве кислотного компонента бифункционального катализатора. Результаты лабораторных испытаний показывают, что образцы катализаторов на основе ZSM-23, SAPO-11 имеют высокую селективность по изомерам, ввиду одномерной структуры каналов и наличия значительного количества слабых кислотных центров.

В работе [83] авторы испытывали синтезированные цеолитные катализаторы на основе модифицированных ультрастабильных цеолитов типа Y в процессах алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией (катализатор – HCaRZUSY+Ni(Co)), олигомеризации изобутилена (катализатор – HCaUSY+Ni) и этерефикации изобутилена этиловым спиртом (катализатор – HUSY). Авторами отмечено, что данные катализаторы характеризуются высокой селективностью, стабильны в условиях их регенерации и сохраняют свою активность в течение длительного времени.

Авторами работы [84] были рассмотрены не каталитические свойства цеолитов. В работе был проведен сравнительный анализ двух марок цеолитов на способность адсорбировать влагу из газового потока, таким образом, применяя цеолиты в качестве адсорбента. Результат анализа адсорбционной способности цеолитов показал возможность их применения в адсорбционной осушке газа от воды, содержание влаги в газе в результате применения цеолитов не превышает 1 ppm.

В работе [85] авторы проводили исследования изменения свойств низкооктановых бензинов в присутствии природных цеолитов. Также следует отметить, что процесс каталитического облагораживания авторы

проводили на изготовленных ими композиционных цеолитных катализаторах. По результатам работы авторы заключили, что для переработки легкой бензиновой фракции нефти (температура начала кипения (н.к.) 140 °С) в высокооктановые бензины наиболее предпочтителен природный цеолит, смешанный с 10 % мас. синтетического цеолита типа ZSM-5. Также была отмечена тенденция повышения октанового числа с увеличением доли вовлекаемого в смесь синтетического катализатора.

В работе [86] было исследовано как цеолитный катализатор влияет на безводородное облагораживание низкосортных бензиновых фракций. В качестве катализатора применялся ультрастабильный цеолит типа Y в НРЗЭ (РЗЭ – редкоземельные элементы) форме. Авторы отмечают, что увеличение в цеолите НРЗЭY содержания редкоземельных элементов до 10 % мас. значительно повышает активность катализатора при использовании в качестве сырья прямогонной бензиновой фракции н.к. 62-85 °С и бензина коксования за счет увеличения коэффициента переноса водорода. Добавление в композицию цеолитного катализатора HZSM-5 в количестве 2-4 % мас. позволяет дополнительно повысить активность катализатора в реакциях перераспределения водорода. Вовлечение в катализатор 2-5 % мас. магний-алюминиевого оксида, не смотря на незначительное снижение выхода целевого продукта, позволяет повысить его качество. Помимо увеличения октанового числа на 3-5 пункта в процессе безводородного облагораживания на цеолитном катализаторе авторы добились почти полного удаления из продукта сернистых соединений (95-99 %) и непредельных соединений (90-95 %) при общем выходе бензиновой фракции от 80 до 92 % и 5-15 % пропан-бутановой фракции.

Преимущество цеолитных катализаторов над другими было отмечено в работе [87], где авторами рассматривались варианты модернизации установки производства кумола с применением цеолитов. Авторы утверждают, что модернизация установки производства кумола с применением в качестве катализатора цеолита, позволит не только улучшить

качество производимой продукции, но и полностью избавиться от сточных вод, загрязненных отработанным катализатором.

Согласно [88], исследование каталитической активности природных и искусственных цеолитных катализаторов в процессах газификации и пиролиза торфа показало, что природные алюмосиликаты, несмотря на свою доступность и относительную дешевизну, сильно уступают синтетическим цеолитам по каталитической активности. Так наилучшее каталитическое действие в процессе пиролиза оказывает бентонитовая глина с концентрацией 2 % мас. в субстрате. Использование бентонитовой глины также позволяет снизить температуру процесса с 700 °С до диапазона 410-480 °С.

Авторами работы [89] было проведено сравнение продуктов, полученных переработкой легкого углеводородного сырья на алюмо- и железосиликатном высококремнеземных цеолитах типа MFI. В процессе сравнения авторы заключили, что катализат полученный с применением алюмосиликата имеет большее значение октанового числа и содержания ароматических углеводородов, в то время как в продуктах переработки на железосиликатном катализаторе преобладают парафины изостроения.

В работе [90] авторы тоже проводили исследования цеолитсодержащих катализаторов при каталитической переработке легкого углеводородного сырья. Результаты исследований показали высокую активность цеолитных катализаторов в процессах олигомеризации нефтезаводских газов, при использовании разработанного авторами суперкислотного катализатора на основе анион-модифицированного оксида металла, смешанных гетерополикислот и наноразмерного порошка никеля ($Ni_{нрп}$), нанесенного на нанокompозитный кислотно-активированный монтмориллонит, а также в процессах алкилирования изобутана бутан бутиленовой фракцией при использовании модифицированного цеолитного катализатора типа Y.

Нестандартный подход применения цеолитного катализатора, описан в работе [91]. Авторы работы добились получения топливных компонентов,

состоящих из углеводородов C_3 - C_{11} в отсутствие внешнего источника водорода, используя в качестве сырья рапсовое масло и этанол на алюмоплатиновом катализаторе и опытно-промышленной цеолитной системе Pd-Zn/ Al_2O_3 /ЦВМ (ЦВМ – цеолит высокомодульный).

Анализируя вышеописанное, можно прийти к выводу, что переработка СГК на цеолитном катализаторе для получения ценных топливных компонентов является самым логичным решением, поскольку данный тип катализаторов является стойким к каталитическим ядам, пригоден для переработки на нем легкого углеводородного сырья, не требует больших капитальных затрат и является высокоэкологичным при его утилизации.

1.6 Обзор представлений о направлениях превращений легких углеводородов на цеолитах

Важным этапом создания и построения математической модели любого процесса является составление формализованной схемы превращения веществ, а также оценка их реакционной способности, поскольку точность расчетов при построении модели напрямую зависит от детализированного механизма протекания химических реакций.

Для создания формализованной схемы превращения углеводородов в процессе каталитического крекинга для прогнозирования индивидуального состава газа авторы работы [92] прибегли к формализации углеводородов по групповому признаку, в соответствии с их молекулярными массами. Формализованная схема превращений представлена на рисунке 1.9. Несмотря на то, что формализованная схема отражает превращения углеводородов, входящих в состав бензина, более всего она подходит для моделирования производства алкилатов, эфиров и полимеризатов.

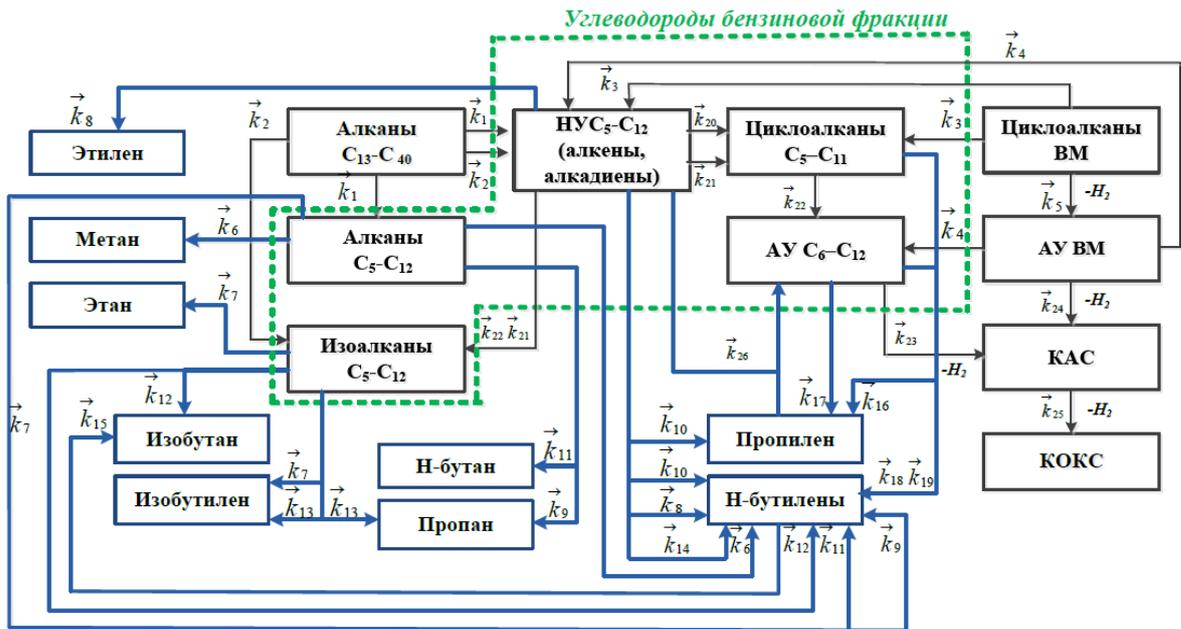


Рисунок 1.9 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга

В процессе изучения физико-химических характеристик высококремнистых цеолитов, а также закономерностей протекания реакций н-гексана автором работы [93] была предложена схема превращения углеводородов на поверхности высококремнистых цеолитов. Схема превращения отражена на рисунке 1.10.

Автор утверждает, что дегидроциклизация н-алканов и алкилирование бензола приводит к образованию ароматических углеводородов. Образование бензола, автор предполагает, происходит путем протекания реакции дегидрирования н-гексана на металлическом центре с последующей циклизацией на кислотном центре с образованием циклоалкана, дегидрирование которого и приводит к образованию бензольного цикла. Алкилирование же бензола продуктами реакций крекинга приводит к образованию его производных.

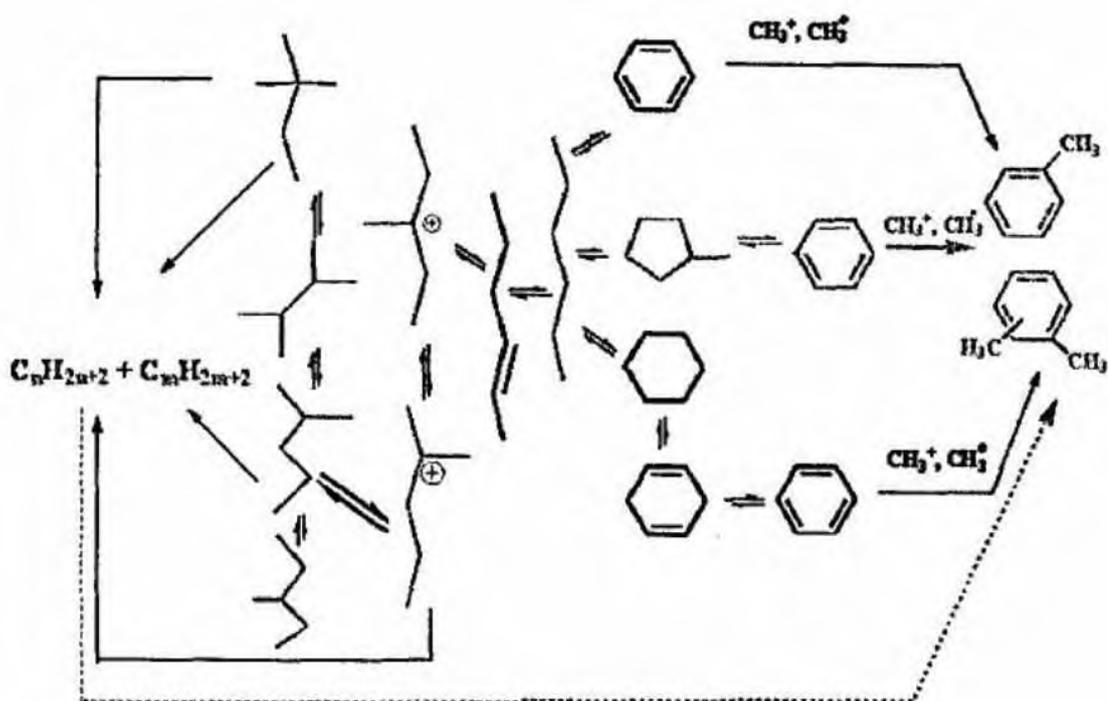


Рисунок 1.10 – Схема превращений углеводородов на поверхности высококремнистого цеолита

Как видно из рисунка 1.10 схема превращений, представленная автором, применима только для ограниченного количества компонентов, а именно для н-гексана.

Авторами работы [94] на основании термодинамического анализа реакций, протекающих в процессе трансалкилирования углеводородов, была составлена формализованная схема превращений. Формализованная схема представлена на рисунке 1.11. В результате проведенных авторами исследований для составления схемы превращений были выделены следующие компоненты:

1. Фракция парафинов (этан, пропан, бутан, пентан), образывавшаяся в результате крекинга углеводородов C_6-C_7 ;
2. Фракция парафинов C_6-C_7 (метилциклопентан, метилциклогексан) – образуются в процессе олигомеризации мономером с последующей циклизацией олигомеров с образованием циклоалканов.
3. Тяжелые фракции углеводородов, которые образуются в реакциях циклизации и дегидрирования длинноцепочечных алкилароматических

соединений – продуктов реакций крекинга C_6 - C_7 парафинов и последующего алкилирования бензола длинноцепочечными олефинами.

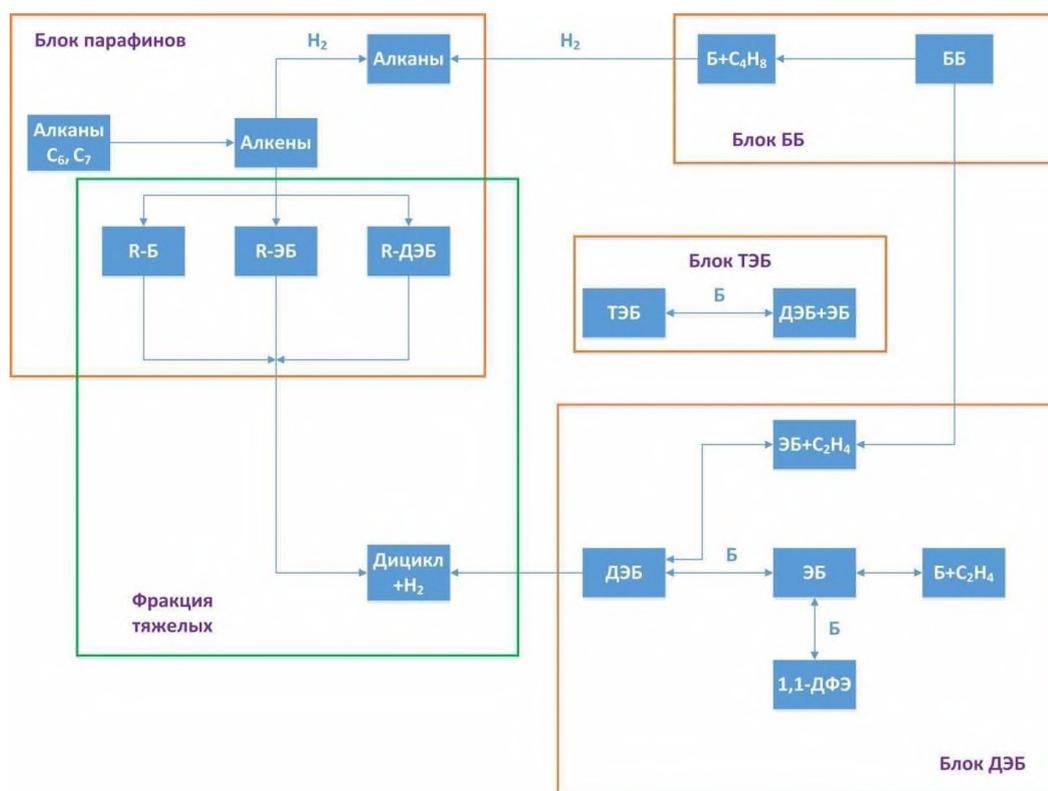


Рисунок 1.11 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе трансалкилирования технологии получения этилбензола на цеолитсодержащих катализаторах

где Б – бензол; ЭБ – этилбензол; ДЭБ – диэтилбензол; ТЭБ – триэтилензол;
ББ – бутилбензол

Автором работы [95] была предложена формализованная схема превращения бензиновых фракций на цеолитном катализаторе при отсутствии водорода. Данная схема представлена на рисунке 1.12.

Предложенная автором формализованная схема превращений углеводородов включает в себя ряд последовательно-параллельных реакций кислотно-основного типа. Автор разделяет протекание реакций на два этапа. Первым этапом является расщепление углеродной связи в парафинах нормального и изостроения с образованием олефинов. Вторым этапом является образование ароматических углеводородов совместно с парафинами в процессе перераспределения водорода в промежуточных олефинах.

Помимо основных реакций на кислотных центрах цеолитного катализатора протекают реакции алкилирования и изомеризации. Данные реакции протекают как в исходных веществах, так и в промежуточных продуктах.

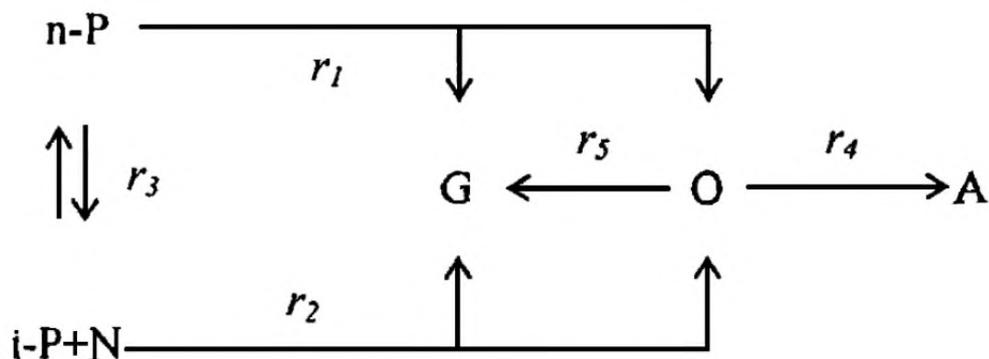


Рисунок 1.12 – Формализованная схема превращений легких углеводородов на цеолитном катализаторе

где n-P – n-парафины; i-P+N – изопарафины и нафтены; G – углеводородные газы C₂-C₄; O – олефины; A – ароматические углеводороды

Автором работы [96], на основании анализа литературных данных, была предложена схема превращений углеводородов на цеолитных катализаторах. Данная схема отражена на рисунке 1.13.

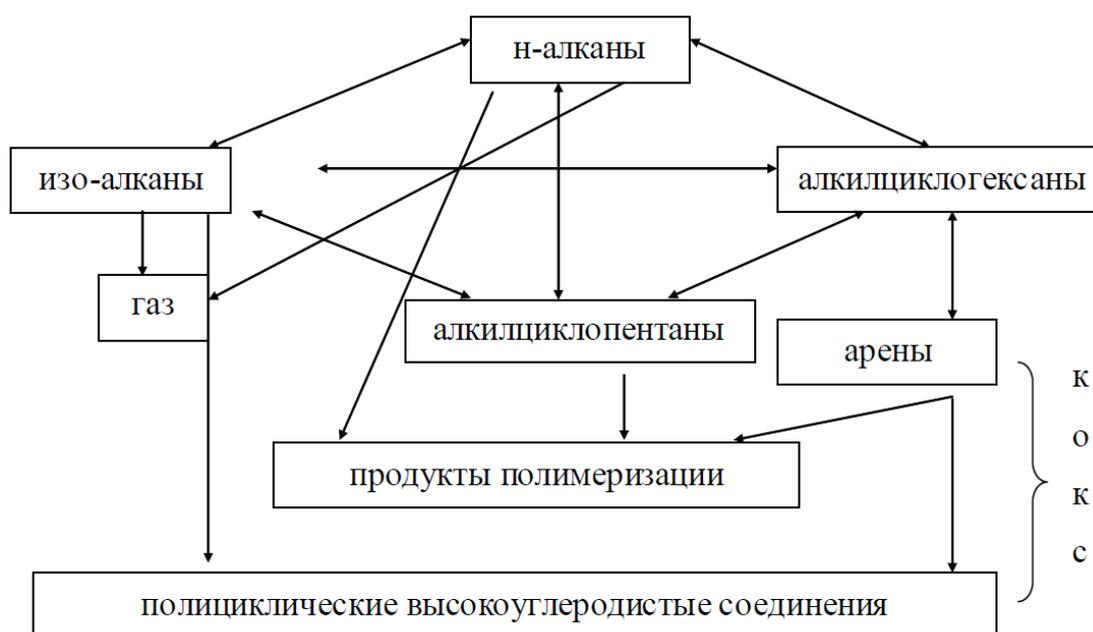


Рисунок 1.13 – Схема превращения углеводородов на цеолитных катализаторах

Анализируя схему превращения, можно отметить, что вместе с основными реакциями также протекают реакции алкилирования промежуточных олефинов фрагментами изопарафинов и ароматических углеводородов. Также автор отмечает возможность протекания реакций диспропорционирования, изомеризации ароматических углеводородов и изомеризацию парафинов и циклопарафинов.

Основные стадии превращения углеводородов были описаны автором работы [97]. Схема основных стадий превращения углеводородов отражена на рисунке 1.14.

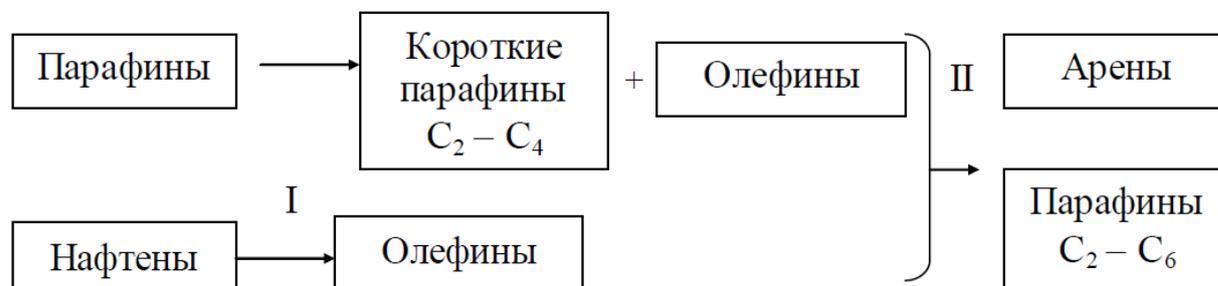


Рисунок 1.14 – Схема основных стадий превращения углеводородов на цеолитных катализаторах

Автор работы утверждает, что для первой стадии характерны реакции крекинга углеводородной цепи С-С с образованием олефинов в качестве промежуточного продукта. Особенностью второй стадии превращения углеводородов на цеолите являются реакции перераспределения водорода с получением в качестве продуктов парафинов и ароматических углеводородов.

Таким образом, обзор представлений о направлениях превращений легких углеводородов на цеолитных катализаторах, показал, что протекающие трансформации углеводородов представляют собой сложный маршрут последовательно параллельных реакций. Однако анализ литературных источников показал, что отсутствует как детальная (по индивидуальным углеводородам) схема превращений легких углеводородов, так и схема превращения именно СГК на цеолитных катализаторах. Имеющиеся формализованные схемы превращений отражают либо только отдельно взятые вещества, либо вещества, объединенные по группам углеводородов, что не позволит прогнозировать выход индивидуальных углеводородов, в том числе, строго регламентированных в составе автомобильных бензинов.

1.7 Постановка задачи исследования

Анализ литературы показал, что на сегодняшний день изучены и реализованы процессы переработки различного нефтяного сырья (прямогонные бензиновые фракции, попутный нефтяной газ и др.) на цеолитных катализаторах, однако для СГК подобные исследования не проводились.

В связи со всем вышеизложенным актуальным является разработка технологии переработки СГК на цеолитном катализаторе для получения компонентов автомобильных бензинов.

В рамках исследования необходимо решить следующие задачи:

1. Выявить закономерности влияния состава СГК на состав и свойства получаемых продуктов.

2. Выявить закономерности влияния технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора на состав и свойства получаемых продуктов переработки СГК.

3. Определить оптимальные технологические параметры переработки СГК на цеолитном катализаторе, а также оптимальный размер частиц цеолитного катализатора.

4. Выявить закономерности превращений углеводородов СГК на цеолитном катализаторе.

5. Разработать рецептуры смешения автомобильных бензинов различных марок с использованием в качестве основных смесевых компонентов СГК и продуктов его переработки на цеолитном катализаторе.

6. Разработать кинетическую математическую модель процесса переработки СГК на цеолитном катализаторе.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Объектом исследования являются образцы СГК, полученные с различных месторождений Западной Сибири. Маркировка образцов СГК и соответствующего каждому из них продукту переработки на цеолитном катализаторе представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Маркировка образцов СГК и продуктов их переработки на цеолитном катализаторе

Маркировка сырья	СГК №1	СГК №2	СГК №3	СГК №4	СГК №5	СГК №6	СГК №7	СГК №8	СГК №9
Маркировка продукта	ПП №1	ПП №2	ПП №3	ПП №4	ПП №5	ПП №6	ПП №7	ПП №8	ПП №9

При переработке образцов СГК использовался цеолитный катализатор марки КН-30, структурный тип ZSM-5 производства ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» [98].

Основные характеристики цеолитного катализатора марки КН-30 представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики цеолитного катализатора марки КН-30

Параметр	Значение
Структурная форма	ZSM-5
Диаметр гранул	3,0-4,3 мм
Удельная поверхность	не менее 300 м ² /г
Механическая плотность на раздавливание по образующей	не менее 4,2 МПа
Массовая доля цеолита	не менее 80 %
Массовая доля в порошке цеолита	SiO ₂ – 90,0-97,6 % Al ₂ O ₃ – 1,4-2,7 % Na ₂ O – не более 0,1 % Fe ₂ O ₃ – 0,35-1,25 %

2.2 Методика переработки на цеолитном катализаторе

2.2.1 Общее описание лабораторной каталитической установки

В ходе работы была осуществлена переработка образцов СГК на лабораторной каталитической установке с использованием цеолитного катализатора марки КН-30. Принципиальная технологическая схема лабораторной каталитической установки представлена на рисунке 2.1.

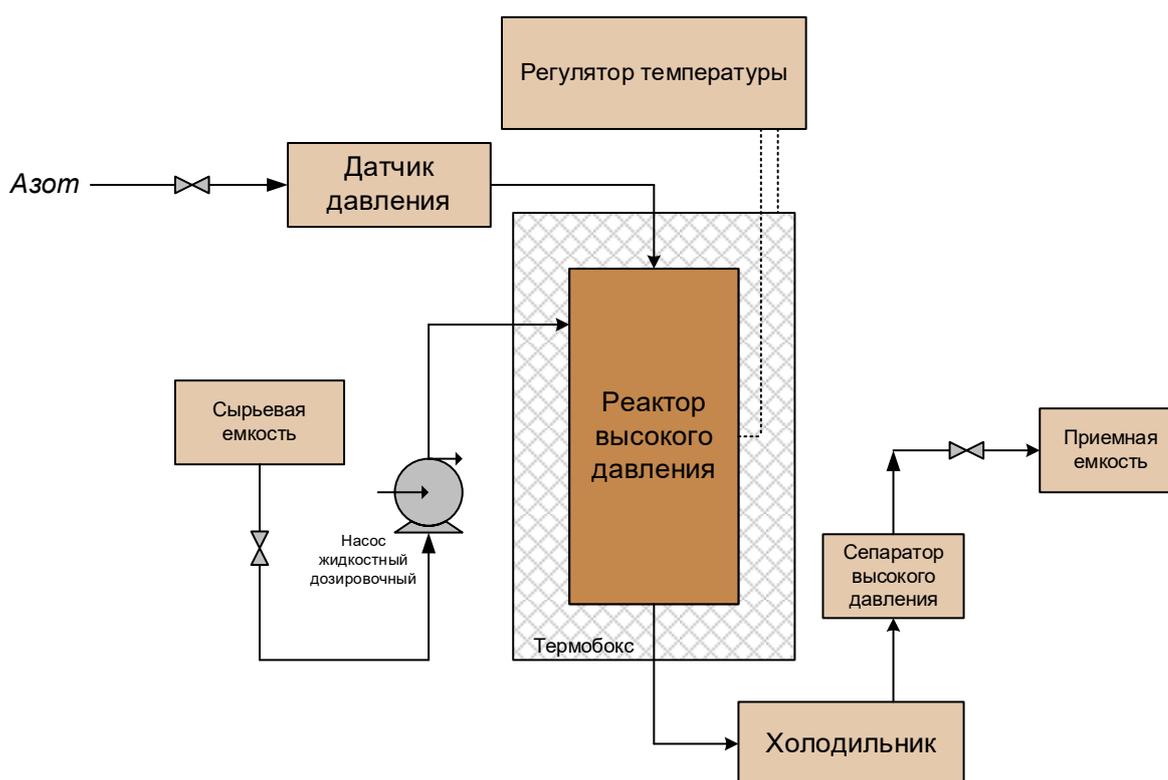


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема лабораторной каталитической установки фирмы «САТАСОН»

Лабораторная каталитическая установка фирмы «САТАСОН» состоит из плунжерного дозировочного насоса, проточного вертикального реактора, теплообменника, сепаратора высокого давления и контрольно-измерительных приборов (датчик давления, деформационный манометр, термопара). Реактор расположен в термобоксе для минимизации температурных потерь в атмосферу и исключения риска соприкосновения с горячими частями реактора, к нижнему фланцу которого через термокарман

устанавливается термопара для возможности контроля и регистрирования температуры внутри самого реактора.

Предусмотрена защита каталитической установки от превышения значений давления внутри системы больше максимально допустимых. Установленный пружинный предохранительный клапан откроется, и стравит излишнее давление в атмосферу, если оно будет превышать 100 атм., при достижении нормального значения давления клапан закроется.

Сырье заливается в сырьевую емкость, откуда подается на линию всаса плунжерного дозирочного насоса. Имеется возможность точной настройки расхода сырья, подаваемого в реактор через верхний штуцер путем задания нужного расхода на контроллере. Диапазон регулировки расхода сырья составляет от 0,01 до 20,00 мл/мин.

Сырье, попадая в верхнюю зону реактора, проходит через слой засыпанного катализатора. На выходе из реактора нагретый до определенной температуры продукт охлаждается, а образовавшиеся пары частично конденсируются в холодильнике. Холодильник представляет собой кожухотрубчатый теплообменник, охлаждение в котором происходит за счет подачи в межтрубное пространство дистиллированной воды с заданной температурой. Продукт, пройдя теплообменник, попадает в сепаратор высокого давления, где также происходит частичное охлаждение за счет подачи воды в рубашку сепаратора. Газовая фаза из сепаратора отводится из системы через клапан регулировки давления в атмосферу. Жидкий продукт отбирается из сепаратора высокого давления в специально подготовленную тару для дальнейших анализов.

Реактор проточного типа представляет собой вертикальный цилиндр, окруженный нагревательным элементом, который заключен в медный бандаж, поверх которого нанесена теплоизоляция. Реактор оснащен верхним и нижним фланцами с термокарманами под термопары. Сырье подается через верхний фланец и отводится через нижний.

Конструкция реактора проточного типа представлена на рисунке 2.2.

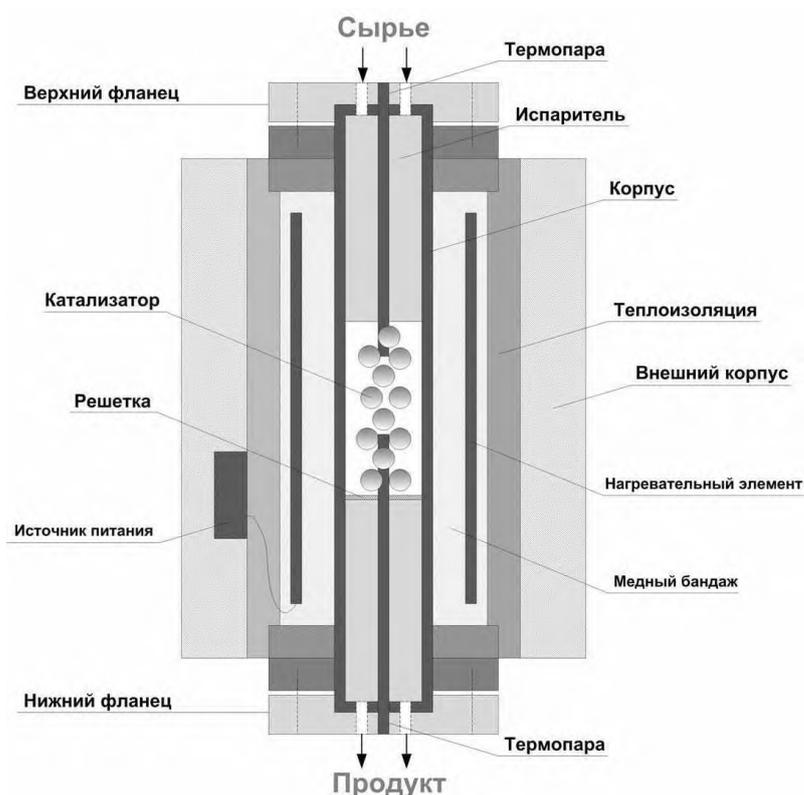


Рисунок 2.2 – Конструкция реактора проточного типа каталитической установки фирмы «CATACON»

Основные технические характеристики реактора проточного типа представлены таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Технические характеристики реактора проточного типа каталитической установки фирмы «CATACON»

Характеристика	Значение
Тип реактора	проточный
Максимальное рабочее давление в реакторе, атм.	100
Максимальная температура реактора, °С	700
Допустимый размер зерна катализатора, мм	0,25-2,00
Максимальная загрузка образца катализатора, см ³	10,0
Количество реакционных контуров	1
Внутренний диаметр реактора, мм	12,0
Тип термопары	ТХА (тип К)
Диаметр термопары, мм	1,6

2.2.2 Подготовка цеолитного катализатора

Цеолитный катализатор марки КН-30 производится с диаметром гранул от 3,0 до 4,3 мм. Технические характеристики лабораторной каталитической установки фирмы «CATACON» устанавливают допустимые размеры зерна

катализатора от 0,25 до 2,00 мм. Таким образом, перед загрузкой катализатора в реактор его необходимо измельчить до определенных размеров.

Измельчение цеолита производится механическим способом путем воздействия фарфорового пестика на гранулы катализатора в лабораторной ступке. Измельченный цеолитный катализатор просеивается в лабораторных ситах определенного размера для получения требуемой фракции катализатора.

В работе были использованы 3 фракции катализатора. Подробные характеристики фракций катализатора представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристики используемых фракций катализатора

Параметр	Фракция цеолитного катализатора		
	0,25-0,50 мм	0,50-1,00 мм	1,00-1,60 мм
Используемый объем, см ³	10		
Насыпная плотность, г/см ³	0,55-0,68	0,57-0,70	0,59-0,72

Подготовленная фракция цеолитного катализатора загружается в реактор. Загруженный катализатор прокаливается в реакторе в течении 6 часов при температуре 500 °С в среде азота. После прокаливания из пор катализатора удаляется вся влага, которой он мог напитаться из окружающей среды в процессе его измельчения. Пройдя все вышеописанные этапы, катализатор считается готовым к использованию на каталитической установке.

2.2.2 Условия проведения эксперимента на лабораторной каталитической установке

Проведение эксперимента осуществлялось в условиях варьирования следующих технологических параметров процесса:

- Температура внутри реактора на неподвижном слое катализатора;
- Давление процесса по всей системе;
- Объемная скорость подачи сырья в реактор.

Технологические параметры варьировались в следующих пределах: температура от 350 до 425 °С с шагом 25 °С; давление – от 2,5 до 4,5 атм. с шагом 1 атм.; объемная скорость подачи сырья – от 2 до 4 ч⁻¹ с шагом 1 ч⁻¹.

Учитывая, что объем катализатора, загружаемого в реактор, составляет 10 см³, а объемная скорость подачи сырья составляет 2 до 4 ч⁻¹ с шагом 1 ч⁻¹, то расход, устанавливаемый на дозирующем насосе (мл/мин) можно рассчитать по формуле:

$$V_0 = Q_c / V_k \quad (2.1)$$

где V_0 – объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹; Q_c – расход жидкого сырья, м³/ч; V_k – объем катализатора, м³.

В таблице 2.5 представлены значения расхода жидкого сырья в соответствии с объемной скоростью подачи.

Таблица 2.5 – Значения расхода жидкого сырья в соответствии с объемной скоростью подачи

Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Расход жидкого сырья, мл/мин
2,0	0,33
3,0	0,50
4,0	0,67

Маркировка условий проведения эксперимента представлена в таблице 2.6 (на примере продукта переработки на цеолитном катализаторе ПП №1).

Таблица 2.6 – Маркировка условий проведения эксперимента

№ эксперимента	Условия проведения эксперимента	Маркировка условий проведения эксперимента
1	350 °С; 2,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-1
2	375 °С; 2,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-2
3	400 °С; 2,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-3
4	425 °С; 2,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-4
5	375 °С; 3,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-5
6	375 °С; 4,5 атм.; 2 ч ⁻¹	ПП №1-6
7	375 °С; 2,5 атм.; 3 ч ⁻¹	ПП №1-7
8	375 °С; 2,5 атм.; 4 ч ⁻¹	ПП №1-8

2.3 Методики экспериментального определения состава и свойств сырья и продуктов

Рассматривая продукты переработки СГК на цеолитном катализаторе, в качестве перспективных смесевых компонентов автомобильных бензинов особое внимание следует уделить определению тех показателей, которые строго регламентируются согласно [17].

В ходе работы для сырья и продуктов каталитической переработки СГК на цеолитном катализаторе были определены следующие характеристики: содержание серы, фракционный состав, плотность, ДНП, ОЧИ, ОЧМ, термодинамические параметры, а также углеводородный состав.

2.3.1 Методика определения содержания серы

Определение содержания серы в нефтепродуктах проводилось согласно ГОСТ Р 51947-2002 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии» [99].

Сущность данной методики заключается в сравнении полученного сигнала от счетчика импульсов в процессе измерения характеристики энергии возбуждения при помещении исследуемого образца в пучок лучей с сигналами счетчика, полученными при испытании контрольного образца и холостой пробы.

Прибор для определения содержания серы изображен на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Прибор для определения содержания серы (Спектроскан-S)

2.3.2 Методика определения плотности

Значение плотности определялось на автоматическом аппарате – вискозиметре Штабингера, согласно ГОСТ 33-2016 «Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости» [100].

Сущность метода заключается в определении резонансной частоты колебаний осциллирующей U-образной трубки, располагающейся в измерительной ячейке рядом с парой вращающихся концентрических цилиндров, в которую вводится испытуемый образец при поддержании определенной температуры.

Прибор для определения плотности изображен на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Прибор для определения плотности (вискозиметр Штабингера)

2.3.3 Методика определения фракционного состава

Фракционный состав нефтепродуктов определялся в соответствии с ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» [101].

Определение фракционного состава нефтепродукта заключается в перегонке 100 см³ испытуемого образца при условиях, описанных в стандарте [101], и проведении непрерывных наблюдений за показаниями значений температуры и количеством сконденсировавшегося продукта.

Прибор для определения фракционного состава изображен на рисунке 2.5



Рисунок 2.5 – Прибор для определения фракционного состава (АРНС-1Э)

2.3.4 Методика определения давления насыщенных паров

ДНП по Рейду нефтепродуктов определялось согласно ГОСТ 31874-2012 «Нефть сырая и нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров методом Рейда» [102].

Данный метод заключается в снятии показания установившегося давления, которое образовалось в результате нагрева аппарата (бомба Рейда) с исследуемым образцом в термостате до температуры 37,8 °С.

Аппарат для определения давления насыщенных паров изображен на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Аппарат для определения ДНП по Рейду

2.3.5 Методика хроматографического анализа

Хроматографический анализ проводится согласно ГОСТ Р 52714-2018 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии» [103].

Сущность метода заключается в определении углеводородов пламенно-ионизационным детектором с последующей автоматической обработкой полученной информации с помощью программного обеспечения в процессе хроматографического разделения испытуемого образца на кварцевой капиллярной колонке, имеющей в качестве неподвижной фазы метилсилоксан, который нанесен на ее внутренние стенки.

Определение качественного и количественного углеводородного состава испытуемых образцов с температурой кипения до 300 °С проводится на газовом аналитическом лабораторном хроматографе «Хроматэк-Кристал 5000» с кварцевой капиллярной колонкой 25 м × 0,22 мм, стационарная фаза – SE-54, газ-носитель – гелий.

Прибор для проведения хроматографического анализа изображен на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Хроматограф лабораторный аналитический газовый

2.4 Методика расчета в программном продукте «Compounding»

Программный продукт «Compounding», разработанный в Томском политехническом университете предназначен для сопровождения процесса производства товарных бензинов [104].

Данный программный продукт позволяет осуществлять расчет таких характеристик бензинов и их компонентов как:

1) ОЧИ и ОЧМ на основе учета межмолекулярных взаимодействий углеводородов бензиновой смеси по формулам:

$$ОЧ_{см} = \sum_{i=1}^n (ОЧ_i \cdot C_i) + B \quad (2.2)$$

где $ОЧ_{см}$ – октановое число смешения бензинов, пункты; B – суммарное отклонение октановых чисел от аддитивности; C_i – концентрация i -го компонента, % мас.

$$B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n B_i B_j C_i C_j \quad (2.3)$$

B_i, B_j – величины, характеризующие склонность i -й молекулы к межмолекулярному взаимодействию с j -й молекулой, которую можно выразить через дипольные моменты молекул:

$$B_i = \alpha \left(\frac{D_i}{D_{max}} \right)^n \quad (2.4)$$

где α и n – кинетические параметры, определяющие интенсивность межмолекулярных взаимодействий в зависимости от дипольного момента D , для молекулы толуола численно равные 2,21 и 1,09 соответственно; D_{max} – максимальный дипольный момент молекул ароматических углеводородов C_{9+} .

2) Плотность смеси, рассчитываемая по формуле Менделеева:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \Delta t \cdot (t - 20) \quad (2.5)$$

где ρ_4^t – плотность при температуре t , кг/м³; ρ_4^{20} – плотность при температуре 20 °С, кг/м³; Δt – температурная поправка к плотности на 1 °С.

3) Вязкость смеси, получаемая в результате расчета по формуле Оррика и Эрбара:

$$\ln \frac{\eta}{\rho M} = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad (2.6)$$

где η – вязкость, сП; T – температура, К; ρ – плотность при $T = 20$ °С; M – молярная масса; α, β – константы, зависящие от природы вещества.

4) ДНП, рассчитываемое по уравнению Антуана:

$$\ln P_T = A - B / (T + C) \quad (2.7)$$

где T – температура, К; A, B, C – физико-химические константы.

5) Содержание различных углеводородов, таких как бензол, а также групп углеводородов, таких как парафиновые, ароматические, нафтеновые и олефиновые углеводороды.

2.5 Методика разработки кинетической модели процесса переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе

2.5.1 Методика проведения квантово-химических расчетов с помощью программного пакета Gaussian

Программный пакет Gaussian предназначен для расчета структуры и свойств молекулярных систем в газофазном и конденсированном состоянии, включающий большое разнообразие методов вычислительной химии, квантовой химии и молекулярного моделирования.

Gaussian – это универсальный пакет электронной структуры для использования в вычислительной химии. Программный пакет Gaussian позволяет определять такие свойства молекул как молекулярные структуры, частоты колебаний молекул и переходных состояний, ИК- и рамановские спектры, термодимические свойства, энергии связи и реакций, пути реакций, молекулярные орбитали, заряды атомов и т.д. [105].

GaussView 5.0 [106] – программный пакет для расчета структуры и свойств молекулярных систем в газофазном и конденсированном состоянии, включающая большое разнообразие методов вычислительной химии, квантовой химии, молекулярного моделирования.

Применяемым в работе методом расчета является неэмпирический метод DFT – Density Functional Theory (теория функционала плотности), а теоретическим приближением модель B3LYP (теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пера (LYP)), базис 3-21G.

Преимущество неэмпирических методов над полуэмпирическими объясняется в более высокой точности расчетов. Так применяя неэмпирический метод можно проводить расчет без каких-либо ограничений путем применения систематических приближений, что приводит к эффективным вычислительным схемам, которые на несколько порядков быстрее, чем расчет эмпирическим методом.

Преимуществом DFT метода над другими неэмпирическими методами состоит в том, что модель DFT учитывает эффект электронной корреляции. Иными словами DFT метод учитывает отталкивание электронов в молекуле друг от друга в результате их взаимодействия. [107].

В работе для оценки термодинамических характеристик реакций переработки СГК на цеолитном катализаторе были применены квантово-химические методы расчета. Расчет термодинамических характеристик осуществлялся по следующему алгоритму:

- 1) Запуск Gaussian автоматически выводит главное окно программы на монитор. Рабочее окно программы представлено на рисунке 2.8. Выбор необходимого элемента в окне «Elements Fragments» (рисунок 2.9) позволяет построить структуру молекулы в окне «G1:M1:V1-New» (рисунок 2.10). Команда «Clean» на панели инструментов позволяет оптимизировать построенную молекулу по расположению ее атомов.

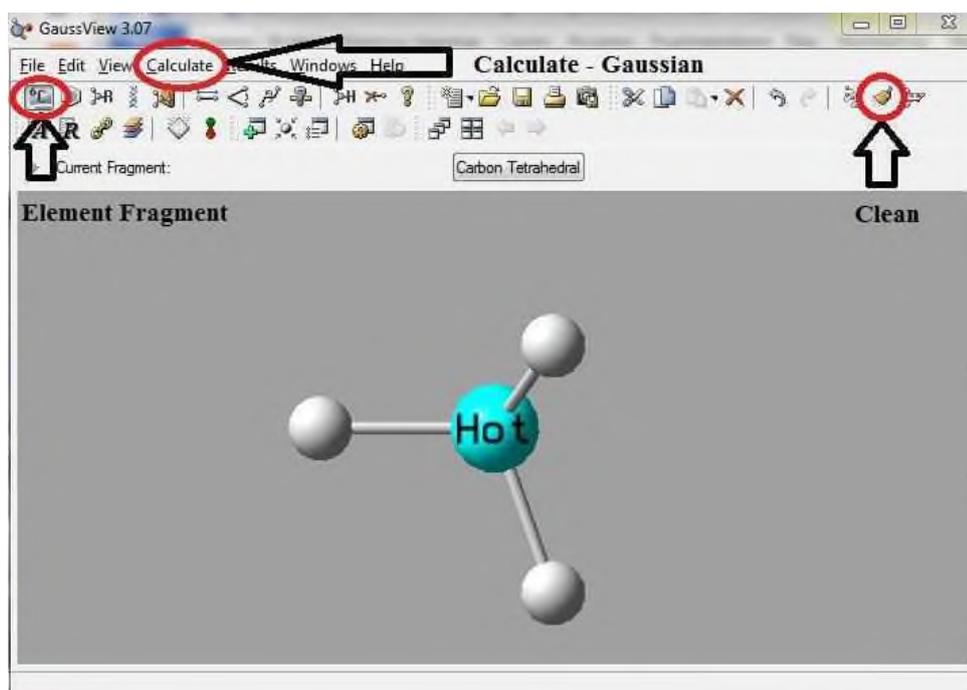


Рисунок 2.8 – Рабочее окно программы Gaussian

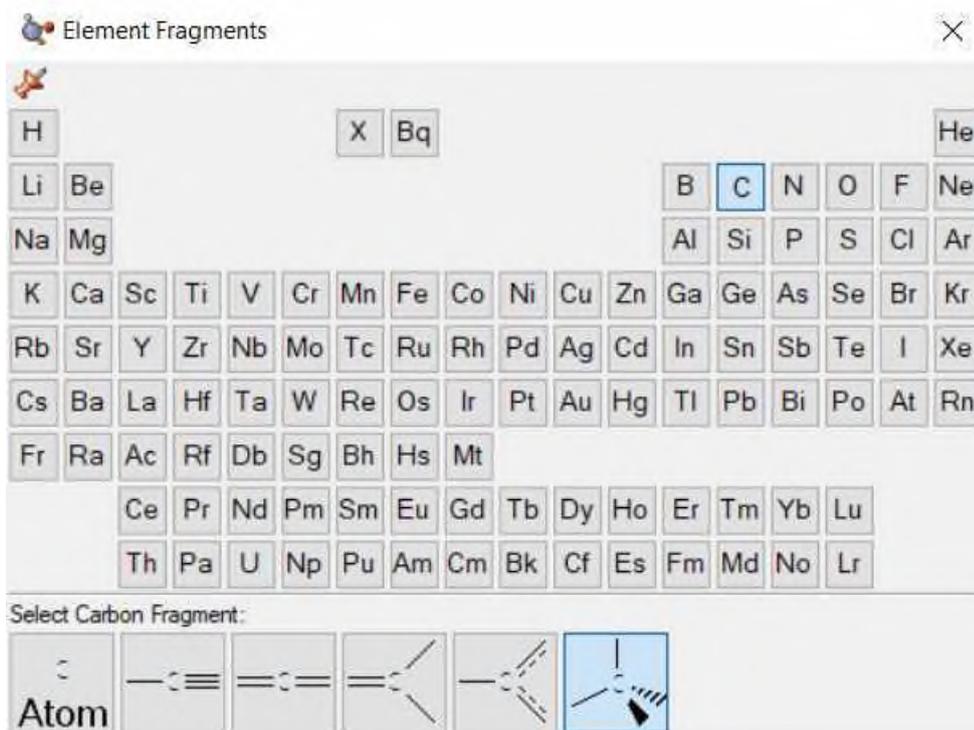


Рисунок 2.9 – Рабочее окно «Element Fragments»

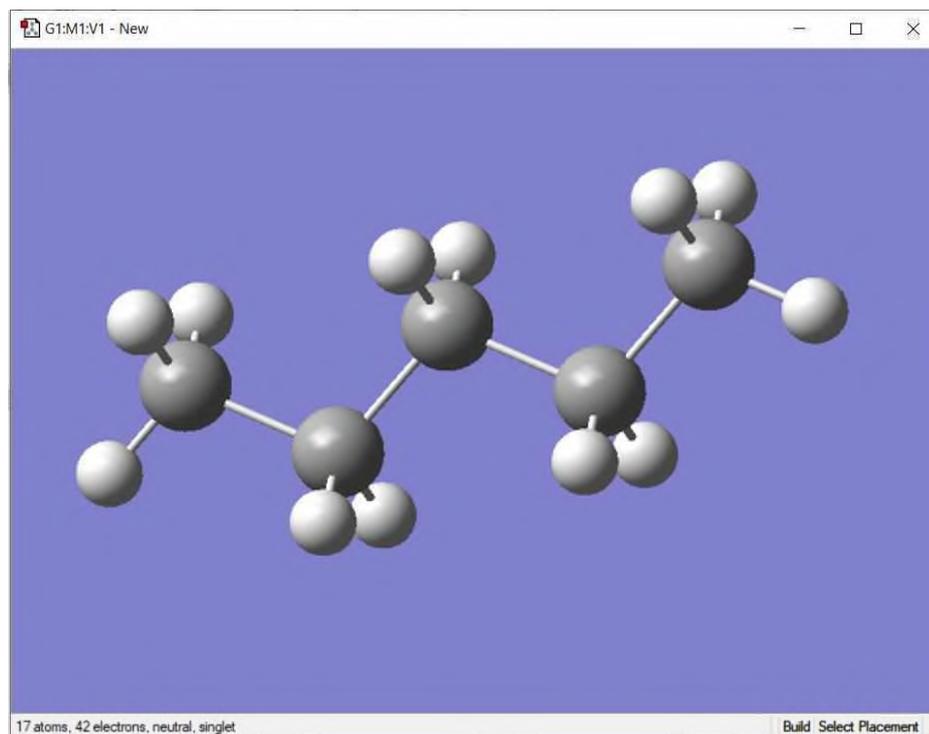


Рисунок 2.10 – Рабочее окно « G1:M1:V1»

2) Вкладка «Calculate» в рабочем окне программы Gaussian позволяет выбрать одну из следующих команд:

- Gaussian Calculation Setup
- Gaussian Quick Launch
- Gaussian Calculation Scheme
- Current Jobs

Выбранная команда «Gaussian Calculation Setup», позволяет задавать входные параметры задачи. В окне «G1:M1:V1-Gaussian Calculation Setup» во вкладке «Job Type» (тип работы) выбирается тип вычислений. Требуемый тип вычислений «Opt+Freq» (Opt – отвечает за проведение оптимизации конфигурации молекулы, Freq – отвечает за расчет инфракрасных и рамановских спектров и т.п.). Рабочее окно «G1:M1:V1-Gaussian Calculation Setup» представлено на рисунке 2.11.

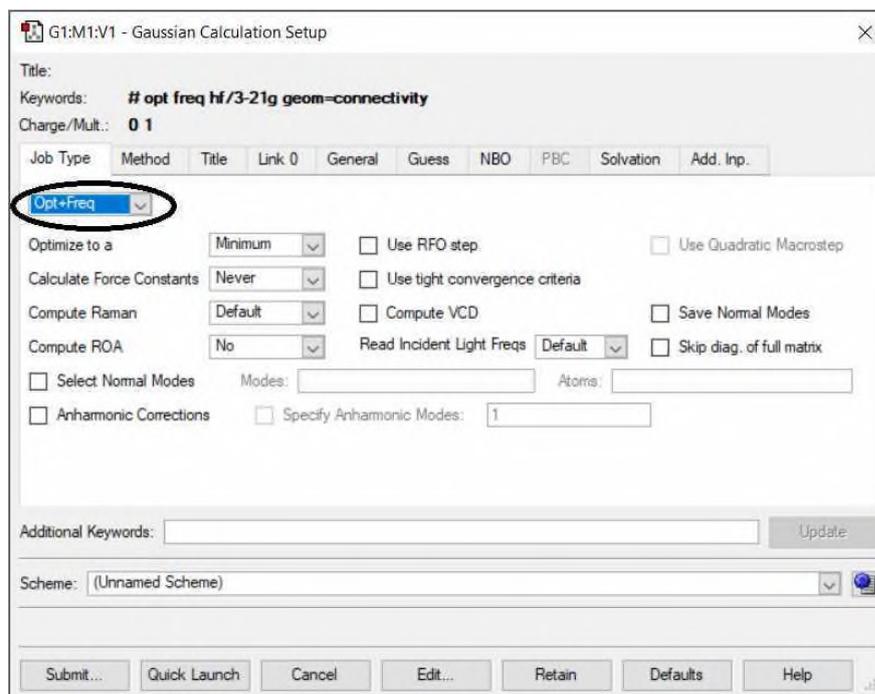


Рисунок 2.11 – Рабочее окно «G1:M1:V1-Gaussian Calculation Setup» вкладка «Job Type»

3) Во вкладке «Method» выбирается ранее описанный неэмпирический метод вычислений «DFT». Строка «Additional Keywords» предназначена для ввода значений температуры (К) и давления (атм.) при которых будет проводиться расчет (рисунок 2.12). После ввода всех параметров и выбора требуемых методов расчета требуется сохранение данного файла.

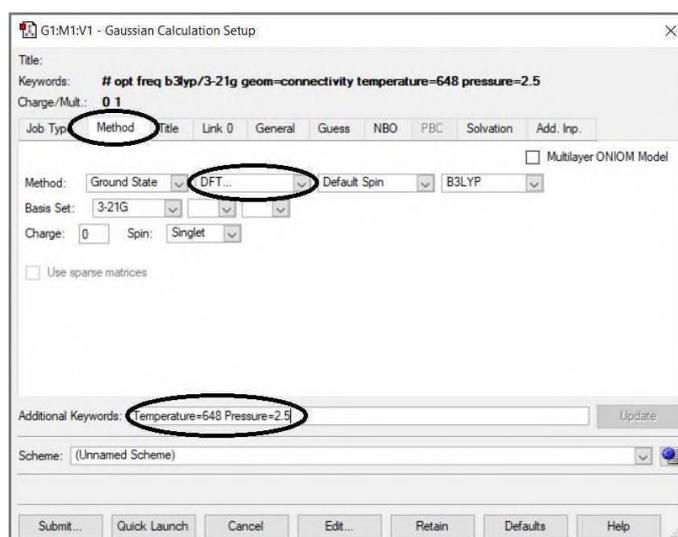


Рисунок 2.12 – Рабочее окно «G1:M1:V1-Gaussian Calculation Setup» вкладка «Method»

4) Сохранившийся файл запускает в работу программу Gaussian 09 Revision-A.02-SMP (рисунок 2.13), что свидетельствует о начале расчета построенной молекулы.

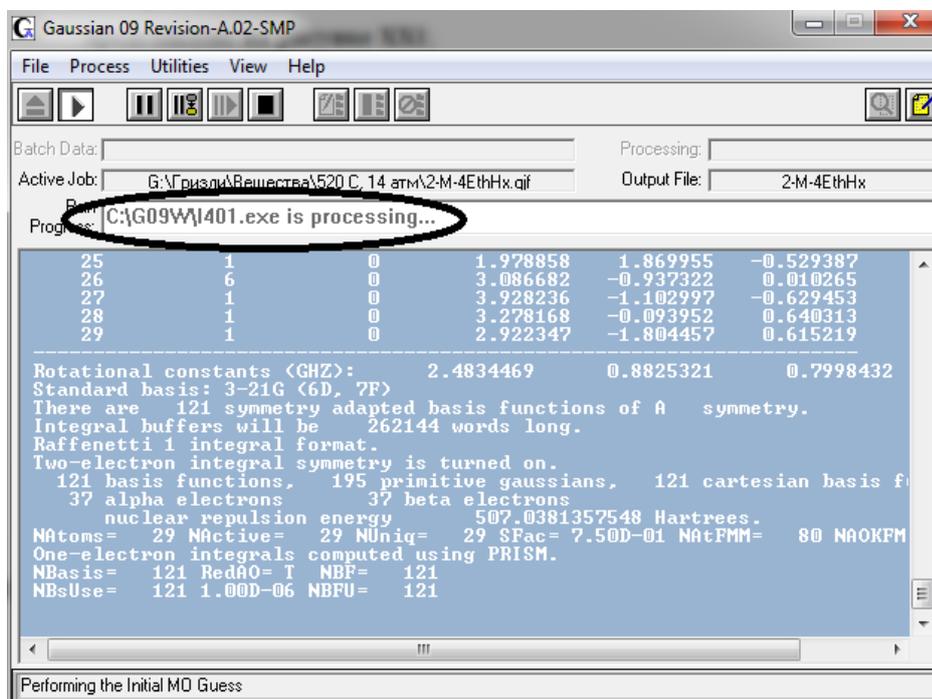


Рисунок 2.13 – Рабочее окно программы Gaussian 09 Revision-A.02-SMP

5) По окончании расчета программа сохраняет все результаты в названный пользователем ранее документ, в котором будут находиться данные об энтальпии, энтропии и энергии Гиббса рассчитанной молекулы.

6) Дальнейший расчет термодинамических параметров реализуется в программе Microsoft Excel. Расчет величин изменения энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) и энергии Гиббса (ΔG) в ходе реакции производится по следующим формулам:

$$\Delta H = \left(\sum H_{\text{продуктов}} - \sum H_{\text{реагентов}} \right) * 2626,71 \quad [\text{кДж/моль}] \quad (2.8)$$

$$\Delta S = \left(\sum S_{\text{продуктов}} - \sum S_{\text{реагентов}} \right) * 4,19 \quad [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}] \quad (2.9)$$

$$\Delta G = (\Delta H * 1000 - T * \Delta S) / 1000 \quad [\text{кДж/моль}] \quad (2.10)$$

2.5.2 Автоматизированная формализация составов стабильного газового конденсата и продуктов его переработки на цеолитном катализаторе

Для дальнейшего анализа исследуемых потоков выполнена формализация перечня компонентов, обнаруженных в ходе хроматографического анализа. Процесс формализации заключался в отнесении индивидуальных углеводородов к определенным группам на основании следующих обнаруженных признаков:

1) Относительно малое содержание индивидуального вещества в углеводородной смеси. Значительное количество обнаруженных веществ характеризуется массовым содержанием 0,0-0,5 %;

2) Принадлежность различных индивидуальных веществ с низким содержанием в смесях к одному классу углеводородов при учете изомерии по строению углеводородного скелета;

3) Равное число атомов углерода в молекулах объединяемых веществ;

4) Приоритет имели вещества с наибольшими молекулярными массами. Как правило, данные вещества имеют наименьшие концентрации при наибольшем количестве обнаруженных структурных изомеров.

По результатам формализации получена таблица в формате «.xlsx» хранящая соотношение индивидуальное вещество → группа углеводородов. В таблицу также включен столбец, в котором хранится информация о классе углеводородов и количестве атомов углерода в индивидуальном веществе, отнесенном к какой-либо группе. Формат таблицы представлен на рисунке 2.14.

	Индивидуальное вещество	ЧБО	Группа углеводородов	Дата добавления
177	3-метил-Спентен-2	06	Hexenes	27.09.2021
178	с-гексен-2	06	Hexenes	27.09.2021
179	3-метил-с-пентен-2	06	Hexenes	27.09.2021
180	ЭТБЭ	06	Hexenes	27.09.2021
181	2,3-диметил-1,3-бутадиен	06	Hexadiene-1,3	27.09.2021

Рисунок 2.14 – Форма таблицы, полученной в результате формализации:

ЧБО – численно-буквенное обозначение

В столбце «индивидуальное вещество» можно видеть, что некоторые обнаруженные вещества при преобразовании из формата «.pdf» генерируют текстовые «артефакты», которые приводят к множеству вариантов записи одного и того же вещества, что требует нескольких записей для данного вещества в таблице. Распознавание текста из формата «.pdf» выполняется с помощью систем оптического зрения – optical character recognition (OCR).

С целью автоматизации процедуры преобразования электронных файлов, полученных в ходе хроматографического анализа и распознанных OCR-системами, была разработана программа на языке программирования Python 3 в среде MS Visual Studio с использованием встроенной библиотеки tkinter, предназначенной для проектирования графического оконного интерфейса. Интерфейс разработанной программы представлен на рисунке 2.15.

В области 1 отображена загруженная на этапе запуска программы база данных. При необходимости файл базы данных может быть загружен вручную с помощью кнопки «Загрузить БД». Область 3 формируется из уникальных значений, расположенных в правом столбце области 1 на этапе загрузки базы данных (на данном этапе столбец «Концентрация» области 3 заполнен нулевыми значениями). Нажатием на кнопку «Загрузить хроматограмму» пользователь выполняет поиск файла в формате «.xlsx», содержащего информацию о составе потоков в проводнике Windows. Файл с данной информацией по форме должен соответствовать рисунку 2.16, т.е. первый столбец должен содержать название компонента (текст), а

второй – его концентрацию (числовой формат). Файл отображается в области 2.

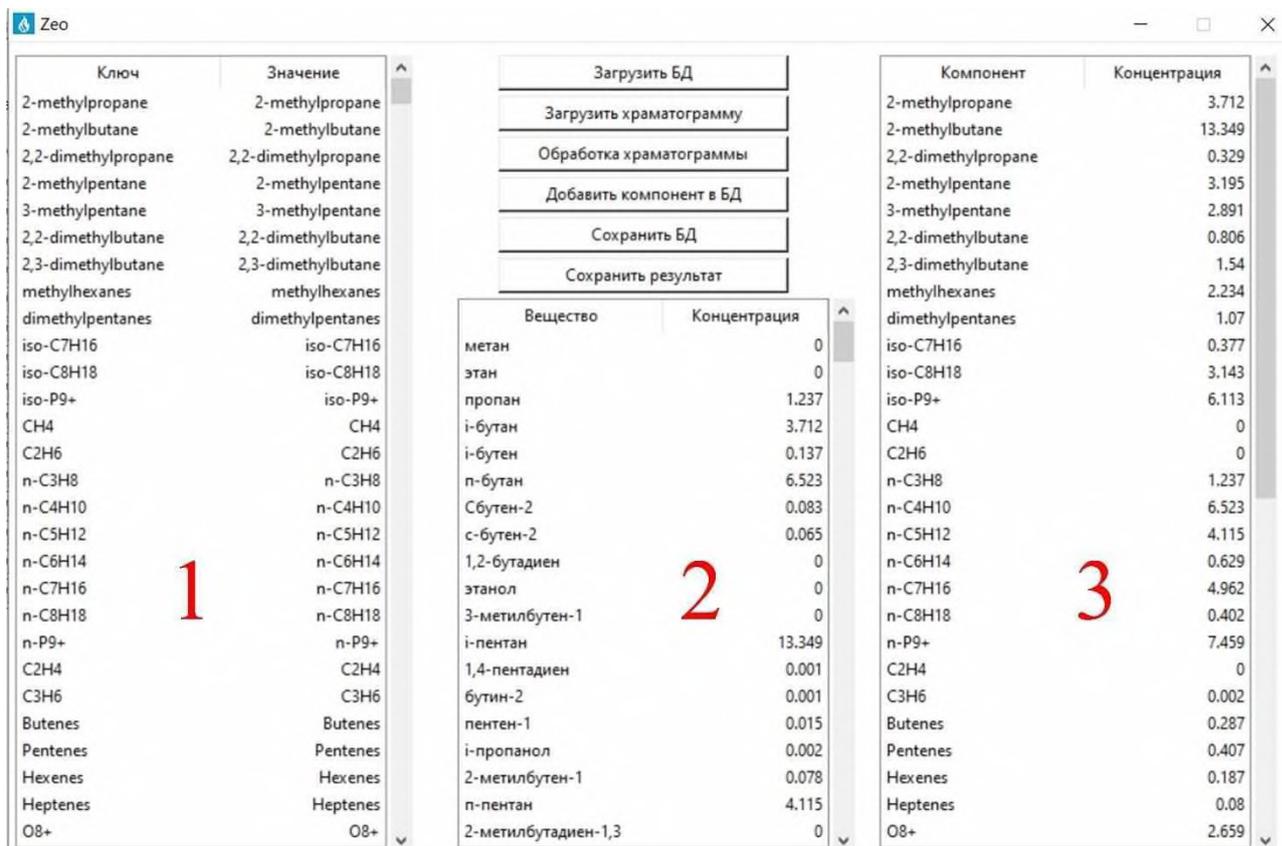


Рисунок 2.15 – Интерфейс программы для автоматизированной формализации составов, полученных на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000»

1 – область базы данных, 2 – область обрабатываемого файла, 3 – область результата

	А	В
1	метан	0
2	этан	0
3	пропан	1,237
4	i-бутан	3,712
5	i-бутен	0.137

Рисунок 2.16 – Форма данных о составе исследуемого потока

При нажатии на кнопку «Обработка хроматограммы» производится суммирование концентраций веществ из загруженного файла, отнесенных к общей группе в базе данных и отображение результатов в области 3.

При обнаружении в загруженном файле веществ, которые отсутствуют в базе данных, открывается дочернее окно добавления веществ в базу данных (рисунок 2.17). В данном окне пользователь последовательно указывает класс нового обнаруженного вещества, количество атомов углерода в его молекуле. В поле «Компонент» предлагаются варианты названий группы углеводородов, к которым может быть отнесено вещество заданного класса при заданном количестве атомов углерода.

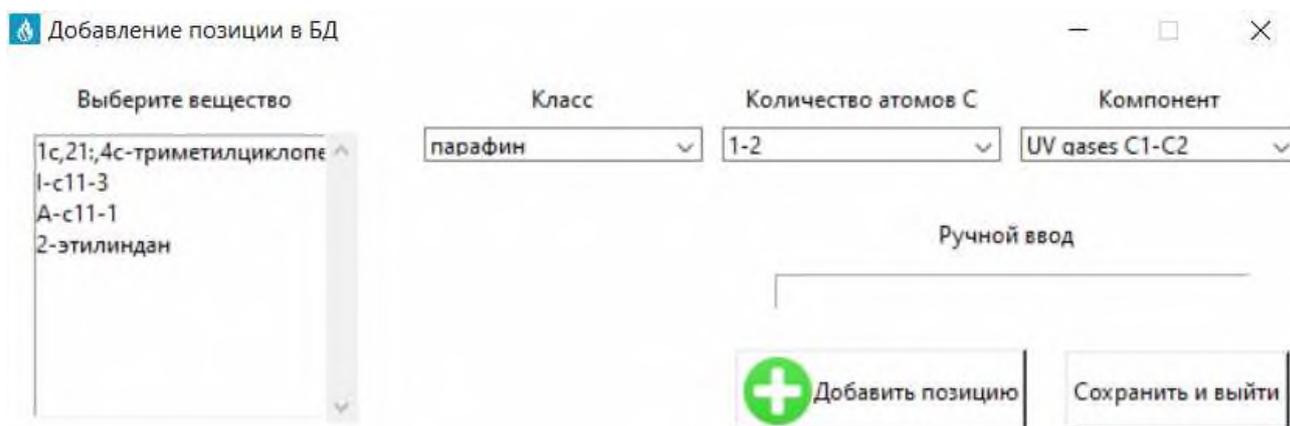


Рисунок 2.17 – Дочернее окно программы для добавления новых веществ

Результат добавления веществ сохраняется в оперативной памяти и может быть сохранен в виде файла .xlsx при нажатии на кнопку «Сохранить БД», по форме аналогичного файлу базы данных, представленному на рисунке 2.14.

Результат обработки загруженного файла (область 3) также может быть сохранен в формате .xlsx при нажатии на кнопку «Сохранить результат».

2.5.3 Методика нахождения кинетических параметров для кинетической модели процесса переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе

Для подбора кинетических параметров математической модели процесса переработки СГК на цеолите был использован генетический алгоритм, предложенный Джоном Холландом в 1975 году. Суть поиска решения с использованием генетического алгоритма заключается в моделировании отбора решений по значению заданной функции, которая

вычисляет значение приспособленности решения. В качестве функции приспособленности в данной задаче было выбрано выражение (2.11), по которому вычисляется сумма квадратов отклонений значений концентраций компонентов в продукте, рассчитанных с помощью программы, от их значений, полученных в ходе хроматографического анализа.

$$\sum_{j=1}^M |x_{ij}^R(\bar{K}) - x_{ij}^E| \quad (2.11)$$

где x_{ij}^R – расчетные значения массовых концентраций наблюдаемых веществ;

x_{ij}^E – экспериментальные данные по наблюдаемым концентрациям обнаруженных веществ;

M – количество наблюдаемых веществ, участвующих в реакции.

Схематическое описание генетического алгоритма представлено на рисунке 2.18.

В кинетической модели задаются восемь наборов констант скоростей для химических реакций. Для каждого набора констант производится расчет состава продукта и вычисляется ошибка относительно экспериментальных значений. Затем выполняется вычисление значений обратных значениям ошибок $1/Err_i$. Для каждого из набора кинетических параметров вычисляется шанс образовать пару с другим набором, при этом значение шанса пропорционально величине обратной ошибки. Формируются четыре пары наборов констант скоростей, в которых каждое значение преобразуется в двоичную форму записи числа. Из каждой пары наборов путем скрещивания соответствующих двоичных чисел генерируется новый набор в результате образования 180-ти двоичных значений констант скоростей. Одна из цифр с некоторым шансом в каждом образованном двоичном значении инвертируется – выполняется этап «мутации». В новый массив решений (т.н. поколение) отбираются четыре изначальных набора кинетических

констант с наименьшими значениями ошибок и четыре новых набора. В результате многократного повторения описанных этапов суммарная ошибка восьми наборов констант для текущего поколения уменьшается, т.е. его приспособленность для задачи вычисления концентраций продуктов процесса переработки СГК на цеолите возрастает.

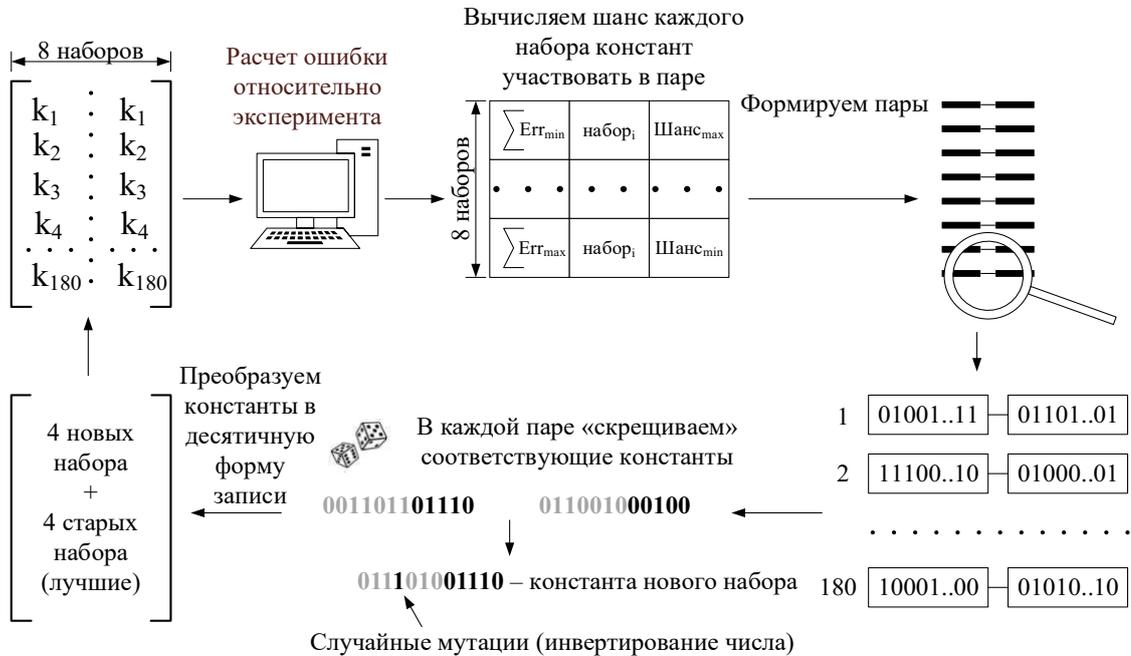


Рисунок 2.18 – Схема генетического алгоритма, реализованная для поиска кинетических параметров

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И СОСТАВА СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

3.1 Состав и свойства различных образцов стабильного газового конденсата

В рамках работы было проведено исследование образцов СГК, полученных с различных месторождений Западной Сибири. В процессе исследования с использованием методик, представленных в разделах 2.3 и 2.4, были определены такие показатели как: содержание серы, плотность, ДНП, ОЧИ, ОЧМ, содержание бензола, фракционный состав, групповой углеводородный и компонентный составы. Результаты определения состава и характеристик образцов СГК представлены в таблицах 3.1-3.4 соответственно.

Таблица 3.1 – Характеристики образцов СГК

Шифр образца	Содержание серы	Плотность при 15 °С	ДНП	ОЧИ	ОЧМ
	мг/кг	кг/м ³	кПа	пункты	
СГК №1	28,0	719,1	104,3	69,7	66,9
СГК №2	27,0	653,0	74,9	75,7	71,5
СГК №3	27,0	654,0	93,7	69,8	67,6
СГК №4	30,0	651,6	97,4	70,6	67,8
СГК №5	17,0	674,0	71,4	66,4	63,2
СГК №6	20,0	685,4	67,2	69,0	65,7
СГК №7	7,0	692,5	65,5	67,2	64,0
СГК №8	0,0	667,0	86,0	67,8	65,1
СГК №9	0,0	682,4	58,7	66,5	63,4

Из результатов, представленных в таблице 3.1, видно, что содержание серы в образцах СГК варьируется в пределах 0,0...30,0 мг/кг, в среднем составляет 17 мг/кг, а в отдельных случаях (СГК №8-9), данный показатель составляет 0 мг/кг (следовое количество, меньше пределов чувствительности прибора). Наибольшим содержанием серы характеризуется образец СГК №4. Исходя из результатов определения содержания серы можно заключить, что

образцы СГК №1-6 по содержанию серы соответствуют требованиям, предъявляемым к бензинам экологического класса К4, образцы СГК №7-9 – к бензинам экологического класса К5 (предельно допустимая массовая доля серы согласно [17] для экологического класса К4 – 50 мг/кг, для К5 – 10 мг/кг).

Плотность образцов СГК изменяется в диапазоне 651,6...719,1 кг/м³, что меньше требований по плотности, предъявляемых к автомобильным бензинам согласно [17] (725,0-780,0 кг/м³), однако полученные значения плотности образцов СГК близки к показателям таких распространенных смесевых компонентов автомобильных бензинов как газовый бензин (650-660 кг/м³), алкилат (680-700 кг/м³) и изомеризат (640-680 кг/м³). Наибольшей плотностью характеризуется образец СГК №1, наименьшей – образец СГК №4.

ДНП образцов СГК варьируется в пределах 58,7...104,3 кПа. Если рассматривать возможность использования образцов СГК в качестве чистого моторного топлива, ориентируясь на полученные значения ДНП, можно сделать вывод о том, что образцы СГК №№2, 5, 6, 7, 9 полностью удовлетворяют требованиям [17] по ДНП, образцы СГК №№3, 4, 8 возможно использовать только в зимний период, а СГК №1 не соответствует требованиям стандарта [17], согласно которому ДНП в летний период должно составлять 35-80 кПа, в зимний и межсезонный периоды 35-100 кПа. Наибольшим ДНП характеризуется образец СГК №1, наименьшим – образец СГК №9.

ОЧИ образцов СГК варьируется в пределах 66,4...75,7 пунктов, ОЧМ – 63,2...71,5 пунктов. ОЧИ образцов СГК не отличаются высокими значениями по сравнению с марочными автомобильными бензинами. В среднем данный показатель составляет 69,2 пункта, однако данное значение превышает ОЧИ среднестатистических прямогонных бензинов на 10 пунктов. Наибольшим ОЧИ характеризуется образец СГК №2, наименьшим – образец СГК №5.

Таблица 3.2 – Фракционный состав образцов СГК

Объем, %	Шифр образца								
	СГК №1	СГК №2	СГК №3	СГК №4	СГК №5	СГК №6	СГК №7	СГК №8	СГК №9
	Температура, °С								
н.к.	28	12	25	7	29	31	37	28	29
10	36	27	27	7	43	48	42	42	44
20	41	28	28	28	46	52	46	43	49
30	46	36	36	36	50	56	56	45	51
40	51	49	36	36	56	57	64	50	56
50	57	63	36	49	61	69	72	55	61
60	64	72	60	60	66	83	84	66	73
70	73	98	68	69	77	101	98	77	80
80	85	105	72	81	85	127	118	87	100
90	103	136	92	98	95	168	144	100	112
к.к.	140	172	126	145	117	168	185	114	123

Согласно данным таблицы 3.2, фракционный состав исследуемых образцов СГК имеет значения близкие к фракционному составу прямогонных бензинов. Наиболее тяжелым фракционным составом характеризуется образец СГК №7, наиболее широким фракционным составом – образец СГК №2, наиболее узким – образец СГК №8.

Таблица 3.3 – Групповой углеводородный состав образцов СГК

Шифр образца	Содержание, % об.				
	н-парафины	изопарафины	нафтены	олефины	ароматические углеводороды
СГК №1	46,15	37,60	15,44	0,26	0,58
СГК №2	35,92	32,29	20,08	3,95	7,74
СГК №3	47,70	38,42	10,61	3,07	0,17
СГК №4	45,07	38,04	14,53	1,86	0,57
СГК №5	40,64	38,25	19,35	1,14	0,62
СГК №6	35,15	43,00	19,06	1,24	1,51
СГК №7	33,40	44,40	17,26	1,68	3,26
СГК №8	43,83	38,43	16,73	0,61	0,40
СГК №9	34,46	43,63	20,37	0,98	0,57

По результатам хроматографического анализа образцов СГК, отраженным в таблице 3.3, можно отметить, что преобладающей группой углеводородов во всех образцах являются парафиновые углеводороды. Рассматривая парафиновые углеводороды, стоит отметить, что в

преобладающем количестве образцов содержание парафинов нормального строения превалирует над парафинами изостроения (СГК №№1-5 и СГК №8). В образцах СГК №№6, 7, 9 наблюдается инверсия. Наибольшим содержанием н-парафинов характеризуется образец СГК №3, наименьшим – образец СГК №7. Наибольшим содержанием изопарафинов характеризуется образец СГК №7, наименьшим – образец СГК №2.

Группами, характеризующимися наименьшим содержанием в образцах СГК являются олефиновые и ароматические углеводороды. Промежуточное значение занимают нафтеновые углеводороды. Наибольшим содержанием нафтенов характеризуется образец СГК №9, наименьшим – образец СГК №3.

Так содержание олефиновых углеводородов в образцах СГК находится в диапазоне 0,26-3,95 % об., что полностью соответствует требованиям [23], согласно которым объемная доля олефиновых углеводородов в автомобильных бензинах не должна превышать 18 % об. Наибольшим содержанием олефинов характеризуется образец СГК №2, наименьшим – образец СГК №1.

Согласно [23] содержание ароматических углеводородов в автомобильном бензине для экологического класса К3 не должно превышать 42 % об., для экологических классов К4, К5 – не должно превышать 35 % об. Содержание же ароматических углеводородов в исследуемых образцах СГК находится в пределах 0,17...7,74 % об., что полностью соответствует предъявляемым требованиям. Наибольшим содержанием ароматических углеводородов характеризуется образец СГК №2, наименьшим – образец СГК №3

Таблица 3.4 – Компоненты, содержание которых в образцах СГК значительно

Компонент	Содержание, % об.								
	СГК №1	СГК №2	СГК №3	СГК №4	СГК №5	СГК №6	СГК №7	СГК №8	СГК №9
н-пентан	19,38	16,54	23,67	21,01	18,21	18,75	18,37	19,92	18,04
изопентан	15,53	13,54	18,62	17,14	13,33	18,94	24,93	15,61	17,06
н-бутан	12,57	8,39	8,10	10,27	5,71	2,84	3,11	7,86	0,66
2-метилпентан	7,56	6,02	9,18	7,76	8,53	7,10	4,43	8,22	8,08
н-гептан	3,38	2,54	3,79	3,41	4,94	4,38	7,26	4,07	5,28
бензол	0,11	0,08	0,12	0,11	0,14	0,10	0,00	0,13	0,14

Исходя из данных таблицы 3.4, можно сказать, что преобладающим компонентом во всех образцах СГК являются пентаны нормального и изостроения. Также в число компонентов содержание, которых в образцах СГК значительно, входят н-бутан, н-гептан и 2-метилпентан. Содержание бензола в образцах СГК полностью удовлетворяет требованиям [17], объемная доля данного вещества в образцах не превышает 0,15 % об. при максимально допустимом его содержании в товарном продукте для экологических классов К3, К4, К5 не более 1,0 % об. Наибольшим содержанием бензола характеризуется образцы СГК №№5,9, наименьшим – образец СГК №7.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что СГК пригоден для применения в качестве сырья для каталитической переработки с целью получения компонентов автомобильных бензинов, ввиду большого запаса по содержанию олефиновых и ароматических углеводородов, в частности бензола. Также стоит отметить, что несмотря на различия в характеристиках и составе образцов СГК, данные показатели варьируются в узких диапазонах.

3.2 Переработка на цеолите стабильных газовых конденсатов в условиях варьирования состава сырья, технологических параметров и размера частиц катализатора

3.2.1 Переработка на цеолите стабильных газовых конденсатов в условиях варьирования состава сырья

С использованием методики, представленной в разделе 2.2, была осуществлена переработка на цеолитном катализаторе образцов СГК различного состава. Переработка в условиях варьирования состава сырья осуществлялась при наборе технологических параметров, принятых в качестве стандартных (условия проведения эксперимента 2, таблица 2.6). Для проведения исследования были выбраны образцы СГК №№1, 4-9, как наиболее отличающиеся по составу и свойствам.

С использованием методик, представленных в разделе 2.3, были определены характеристики и состав продуктов переработки СГК на цеолитном катализаторе в условиях варьирования состава сырья. Результаты представлены в таблицах 3.5-3.7.

Таблица 3.5 – Характеристики продуктов переработки СГК на цеолите в условиях варьирования состава сырья

Шифр образца	Плотность при 15 °С	ДНП	ОЧИ	ОЧМ
	кг/м ³	кПа	пункты	
ПП №1-2	708,0	130,1	85,2	80,3
ПП №4-2	690,4	123,6	82,5	77,3
ПП №5-2	681,8	153,6	88,4	84,1
ПП №6-2	690,6	168,5	86,1	81,3
ПП №7-2	713,5	117,2	85,1	79,9
ПП №8-2	695,1	126,7	83,9	79,2
ПП №9-2	703,2	127,3	82,6	77,8

Анализируя данные, представленные в таблице 3.5, можно отметить, что ОЧИ продукта переработки СГК в среднем составляет 84,8 пункта, что соответствует требуемым значениям ОЧИ бензина марки АИ-80. Значение плотности и ДНП полученных продуктов не удовлетворяют требованиям

[17], что говорит о не возможности применения продуктов переработки СГК на цеолите в качестве готового моторного топлива, однако полученные продукты могут быть использованы в качестве основного смесового компонента автомобильного бензина.

Сравнивая характеристики продуктов переработки СГК на цеолите (таблица 3.5) с характеристиками сырьевых образцов СГК (таблица 3.1) можно отметить следующее:

1. Увеличение ОЧИ продуктов переработки относительно сырья в среднем на 16,6 пунктов;
2. Рост ДНП продуктов переработки СГК в среднем на 56,7 кПа;
3. Незначительное повышение плотности продуктов переработки СГК в среднем на 15,8 кг/м³.

Таблица 3.6 – Групповой углеводородный состав продуктов переработки СГК на цеолите в условиях варьирования состава сырья

Шифр образца	Содержание, % об.				
	н-парафины	изопарафины	нафтены	олефины	ароматические углеводороды
ПП №1-2	27,53	41,34	11,69	6,14	13,29
ПП №4-2	33,25	43,94	7,74	4,81	10,26
ПП №5-2	29,56	48,12	6,89	3,24	12,18
ПП №6-2	30,72	46,08	7,04	2,22	13,88
ПП №7-2	26,45	45,34	6,94	2,19	19,08
ПП №8-2	28,07	43,96	8,79	2,86	16,32
ПП №9-2	27,39	45,41	9,78	2,72	14,69

Из данных, представленных в таблице 3.6, можно видеть, что преобладающей группой углеводородов в составе продуктов переработки СГК на цеолите являются парафины (нормального и изостроения), но стоит отметить, что изопарафинов в составе продуктов переработки СГК на цеолите значительно больше, чем парафинов нормального строения. Группа углеводородов, чье объемное содержание в продуктах переработки СГК на цеолите минимально – олефины.

Анализируя групповой состав сырья и полученных продуктов, стоит отметить уменьшение объемной доли н-парафинов в продуктах переработки

СГК на цеолите (в среднем на 10,81 % об.) и незначительное увеличение доли изопарафинов (в среднем на 4,40 % об.).

По сравнению с исходным сырьем в соответствующих продуктах переработки СГК содержание нафтенов в среднем снизилось более чем в 2 раза, а содержание олефинов в среднем увеличилось более чем в 3 раза.

Наибольшее увеличение объемной доли в продуктах переработки СГК по сравнению с сырьем наблюдается у ароматических углеводородов – содержание выросло более чем в 13 раз.

Вместе с тем, можно видеть, что все полученные продукты переработки СГК на цеолите по содержанию олефиновых и ароматических углеводородов соответствуют требованиям [17].

Таблица 3.7 – Компоненты, содержание которых в продуктах переработки СГК на цеолите в условиях варьирования состава сырья значительно

Компонент	Содержание, % об.						
	ПП №1-2	ПП №4-2	ПП №5-2	ПП №6-2	ПП №7-2	ПП №8-2	ПП №9-2
изопентан	12,81	19,12	19,70	19,60	18,26	17,16	16,43
н-бутан	9,12	15,95	14,65	12,09	9,79	11,31	7,88
н-пентан	7,46	10,19	9,88	8,58	6,98	8,50	9,42
толуол	5,04	7,44	5,10	5,34	7,53	5,78	5,27
изобутан	4,98	0,08	7,90	7,97	5,81	5,82	5,51
диметилбензол	4,50	1,88	4,63	5,80	6,58	7,23	6,63
2-метилпентан	3,95	6,40	6,12	4,62	4,62	5,56	6,14
3-метилпентан	3,25	5,60	5,47	3,75	3,72	4,95	4,64
бензол	1,25	0,07	1,14	1,05	1,42	1,06	0,93

Анализируя данные, представленные в таблице 3.7, стоит отметить, что преобладающим компонентом во всех продуктах переработки СГК на цеолите является изопентан. Помимо изопентана к компонентам содержание, которых в продуктах переработки СГК значительно относятся бутаны нормального и изостроения, н-пентан, толуол, диметилбензол, 2-метилпентан и 3-метилпентан.

Объемная доля бензола в полученных продуктах по сравнению с содержанием его в сырьевых СГК в среднем увеличилась в 10 раз. Содержание бензола в полученных продуктах лишь незначительно превышает требования [17], что повторно позволяет сделать вывод о перспективности использования полученных продуктов в качестве основного смесового компонента автомобильных бензинов.

Изменение состава образцов СГК при переработке на цеолите можно объяснить следующим образом: снижение содержания в продуктах н-парафинов и нафтенов обусловлено протеканием реакций крекинга, протекание этих же реакций объясняет увеличение содержания олефинов в полученных продуктах. Увеличение содержания изопарафинов находит объяснение в протекании реакций изомеризации н-парафинов. Увеличение содержания ароматических углеводородов и бензола в полученных продуктах переработки объясняется протеканием реакций перераспределения водорода в олефинах, которые также ведут к образованию парафинов. Протекание реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов и парафинов также объясняет тот факт, что, несмотря на протекание реакций крекинга, содержание н-парафинов не снизилось до минимума, а содержание олефинов в продуктах не выросло столь значительно.

Увеличение октанового числа продуктов переработки СГК на цеолите по сравнению с сырьем обусловлено значительным повышением содержания высокооктановых ароматических углеводородов и изопарафинов. Повышение ДНП с одновременным повышением плотности получаемых продуктов объясняется протеканием реакций крекинга, которые приводят одновременно к образованию наиболее легких и наиболее тяжелых продуктов.

Анализируя влияния состава сырьевых СГК на состав и характеристики продуктов переработки на цеолите можно заключить следующее:

- Чем больше ароматических углеводородов присутствует в сырье, тем больше ароматических углеводородов будет присутствовать и в продуктах переработке на цеолите;
- Повышенное содержание парафинов нормального строения в сырье будет давать повышенное содержание олефиновых и нафтеновых углеводородов в получаемых продуктах переработки на цеолите.

3.2.2 Переработка на цеолите стабильных газовых конденсатов в условиях варьирования технологических параметров процесса

С использованием методики, представленной в разделе 2.2, была осуществлена переработка образца СГК №6 в условиях варьирования технологических параметров процесса (температура, давление, объемная скорость подачи сырья). Варьирование технологических параметров осуществлялось согласно таблице 2.6.

Варьирование технологических параметров осуществлялось с использованием в качестве сырья образца СГК №6, поскольку продукт переработки данного образца СГК (ПП №6-2) из всех полученных продуктов характеризуется средним содержанием ароматических углеводородов и наибольшим значением ДНП.

С использованием методик, представленных в разделе 2.3, были определены характеристики и состав продуктов переработки СГК на цеолитном катализаторе в условиях варьирования технологических параметров. Полученные результаты представлены в таблицах 3.8-3.16.

Таблица 3.8 – Характеристики ПП №6 (варьирование температуры)

Шифр образца	Плотность при 15 °С	ДНП кПа	ОЧИ		ОЧМ
	кг/м ³		пункты		
ПП №6-1	678,9	145,7	81,3	77,1	
ПП №6-2	690,6	168,5	86,1	81,3	
ПП №6-3	714,6	157,6	87,2	81,8	
ПП №6-4	739,6	115,5	88,0	82,1	

Из данных, представленных в таблице 3.8, видно, что повышение температуры процесса переработки на цеолите с 350 до 425 °С приводит к

увеличению ОЧИ получаемых продуктов на 6,7 пункта, ОЧМ на 5,0 пункта, плотности на 60,7 кг/м³. ДНП получаемых продуктов имеет экстремум (максимум) при температуре процесса 375 °С.

Увеличение плотности продуктов с одновременным увеличением ДНП при температуре 375 °С свидетельствует о протекании реакций крекинга и конденсации ароматических углеводородов, дающих одновременно соединения с более высокой молекулярной массой и легкие углеводородные газы.

Таблица 3.9 – Групповой состав ПП №6 (варьирование температуры)

Шифр образца	Содержание, % об.				
	н-парафины	изопарафины	нафтены	олефины	ароматические углеводороды
ПП №6-1	32,91	47,66	9,46	2,35	7,62
ПП №6-2	30,72	46,08	7,04	2,22	13,88
ПП №6-3	29,08	40,17	6,62	2,48	21,64
ПП №6-4	24,31	36,07	7,75	2,75	29,10

Как можно видеть из результатов, представленных в таблице 3.9, при увеличении температуры процесса переработки на цеолите с 350 до 425 °С наблюдается снижение содержания в полученных продуктах н-парафинов (на 8,40 % мас.) и изопарафинов (на 11,59 % мас.); в отличие от ароматических углеводородов, чье содержание в получаемых продуктах увеличивается с ростом температуры процесса (на 21,48 % мас.). Содержание олефинов с увеличением температуры увеличивается, но имеет экстремум (минимум) при температуре процесса 375 °С. Содержание нафтенов с увеличением температуры снижается и имеет экстремум (минимум) при температуре процесса 400 °С. Преобладающей группой углеводородов во всех образцах ПП №6 являются парафины изостроения.

Закономерность снижения содержания в получаемых продуктах переработки на цеолите н-парафинов и нафтенов, с одновременным увеличением содержания ароматических и олефиновых углеводородов с увеличением температуры процесса находит следующее объяснение: повышение температуры процесса приводит к интенсификации реакций

крекинга с образованием олефинов, перераспределение водорода в которых, затем ведет к более интенсивному образованию ароматических углеводородов. Усиление роли реакций крекинга с повышением температуры ведет к снижению роли реакций изомеризации, что приводит к снижению содержания изопарафинов в получаемых продуктах. Увеличение октанового числа получаемых продуктов с увеличением температуры процесса объясняется увеличением содержания ароматических углеводородов в получаемых продуктах.

Таблица 3.10 – Содержание компонентов, преобладающих в ПП №6 (варьирование температуры)

Компонент	Содержание, % об.			
	ПП №6-1	ПП №6-2	ПП №6-3	ПП №6-4
изопентан	19,79	19,60	16,19	13,85
н-пентан	13,58	8,58	5,58	4,69
н-бутан	9,73	12,09	11,27	8,39
2-метилпентан	6,38	4,62	3,37	3,25
изобутан	5,72	7,97	7,80	5,58
3-метилпентан	4,15	3,75	2,98	2,71
пропан	3,28	5,80	8,88	11,81
диметилбензол	2,51	5,34	8,20	11,37
2-метилгексан	2,39	1,61	1,23	1,41
диметилциклопентан	2,38	1,12	0,78	0,96
толуол	2,27	1,67	1,37	1,40
бензол	0,38	1,05	1,82	2,63

Из таблицы 3.10 видно, что преобладающим углеводородом в составе продуктов переработки СГК №6 при различных температурах является изопентан. Его содержание, как и общая доля изопарафинов в продуктах переработки на цеолите, снижается с ростом температуры процесса. Также стоит отметить, что по сравнению с сырьем, в получаемых продуктах снизились доли пентана нормального и изостроения, 2-метилпентана, в то время как увеличилось содержание бутана нормального и изостроения, 3-метилпентана, пропана, диметилбензола, 2-метилгексана, диметилциклопентана, толуола и бензола. Содержание бензола

увеличивается с ростом температуры процесса, аналогично росту общего содержания ароматических углеводородов, что является нежелательным с точки зрения вовлечения полученных продуктов в смешение бензина.

Таблица 3.11 – Характеристики ПП №6 (варьирование давления)

Шифр образца	Плотность при 15 °С	ДНП	ОЧИ	ОЧМ
	кг/м ³			
ПП №6-2	690,6	168,5	86,1	81,3
ПП №6-5	713,3	97,7	86,3	81,2
ПП №6-6	713,6	101,5	83,6	78,6

Из данных, представленных в таблице 3.11, видно, что увеличение давления процесса переработки СГК на цеолитном катализаторе с 2,5 атм. до 4,5 атм. приводит к снижению ОЧИ получаемых продуктов на 2,5 пункта, ОЧМ на 2,7 пункта, снижению ДНП на 67,0 кПа, увеличению плотности на 23,0 кг/м³. При варьировании давления процесса наблюдается экстремум (максимум) ОЧИ при давлении 3,5 атм., что связано с одновременно сравнительно высоким содержанием в продукте изопарафинов и ароматических углеводородов (таблица 3.12). Однако, стоит отметить низкое значение ДНП продукта переработки на цеолите, полученного при давлении процесса 3,5 атм., что делает его перспективным компонентом для вовлечения в смешение бензина.

Таблица 3.12 – Групповой состав ПП №6 (варьирование давления)

Шифр образца	Содержание, % об.				
	н-парафины	изопарафины	нафтены	олефины	ароматические углеводороды
ПП №6-2	30,72	46,08	7,04	2,22	13,88
ПП №6-5	23,92	45,99	8,39	2,95	18,72
ПП №6-6	26,02	44,20	8,73	2,51	18,52

Из данных, представленных в таблице 3.12, можно видеть, что увеличение давления процесса переработки СГК на цеолитном катализаторе с 2,5 атм. до 4,5 атм. приводит к снижению содержания в получаемых продуктах н-парафинов (на 4,70 % об.) и изопарафинов (на 1,88 % об.), а также к увеличению содержания нафтенов (на 1,69 % об.), олефинов (на 0,29 % об.) и ароматических углеводородов (на 4,64 % об.). Содержание

парафинов нормального строения имеет экстремум (минимум) при давлении процесса 3,5 атм. Преобладающей группой углеводородов являются изопарафины, группа углеводородов с наименьшим содержанием – олефины.

Выявленные закономерности влияния увеличения давления на состав получаемых продуктов переработки на цеолите можно объяснить следующим образом: повышение давления процесса способствует смещению равновесия в сторону сырья для реакций крекинга парафинов и нафтенов, т.е. подавлению протекания данных реакций, т.к. по принципу Ле-Шателье повышение давления смещает равновесие реакций в сторону меньшего числа молей, а реакции крекинга протекают с увеличением числа молей. О подавлении реакций крекинга с повышением давления процесса с 2,5 атм. до 4,5 атм. также свидетельствует повышение содержания в продуктах нафтенов. Вместе с тем ряд реакций образования ароматических углеводородов перераспределением водорода в олефинах идут с уменьшением числа молей. Т.е. для реакций образования ароматических углеводородов перераспределением водорода в олефинах, протекающих с уменьшением числа молей, повышение давления по принципу Ле-Шателье будет смещать равновесие в сторону образования продуктов реакции и соответственно увеличению содержания ароматических углеводородов в получаемых продуктах.

Снижение ДНП продуктов при увеличении давления процесса переработки на цеолите свидетельствует о подавлении реакций крекинга с образованием легких углеводородов. Увеличение плотности продуктов объясняется образованием более тяжелых ароматических углеводородов.

Таблица 3.13 – Содержание компонентов, преобладающих в ПП №6 (варьирование давления)

Компонент	Содержание, % об.		
	ПП №6-2	ПП №6-5	ПП №6-6
изопентан	19,60	19,00	18,63
н-пентан	8,58	8,21	7,74
н-бутан	12,09	10,48	10,04
2-метилпентан	4,62	4,72	4,47
изобутан	7,97	5,86	5,19
3-метилпентан	3,75	3,94	3,85
пропан	5,80	7,77	7,98
диметилбензол	5,34	6,64	7,00
2-метилгексан	1,61	1,83	1,69
диметилциклопентан	1,12	1,24	1,15
толуол	1,67	1,94	1,83
бензол	1,05	1,30	1,31

Из таблицы 3.13 видно, что преобладающим углеводородом в составе продуктов ПП №6, полученных при различных давлениях, является изопентан, доля которого, аналогично общему содержанию изопарафинов с увеличением давления снижается. Обратная тенденция наблюдается с содержанием бензола, чья доля повышается с увеличением давления процесса. Содержание бутана нормального и изостроения в среднем увеличилось относительно сырья в 5 и 6 раз соответственно, доля пропана увеличилась в 6 раз, что обуславливает повышенное значением ДНП продуктов переработки СГК №6 на цеолите.

Таблица 3.14 – Характеристики ПП №6 (варьирование объемной скорости подачи сырья)

Шифр образца	Плотность при 15 °С	ДНП	ОЧИ	ОЧМ
	кг/м ³			
ПП №6-2	690,6	168,5	86,1	81,3
ПП №6-7	696,2	132,8	84,8	80,2
ПП №6-8	700,5	98,0	83,0	78,3

Анализируя данные, представленные в таблице 3.14, можно видеть, что увеличение объемной скорости подачи сырья с 2 ч⁻¹ до 4 ч⁻¹ приводит к

снижению ОЧИ получаемых продуктов на 3,1 пункта, ОЧМ на 3,1 пункта, снижению ДНП на 70,5 кПа, увеличению плотности на 9,9 кг/м³. Наблюдается тенденция снижения ОЧИ по мере увеличения объемной скорости подачи сырья в среднем на 1,5 пункта каждый 1 ч⁻¹, что объясняется снижением содержания ароматических углеводородов в составе получаемых продуктов (таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Групповой состав ПП №6 (варьирование объемной скорости подачи сырья)

Шифр образца	Содержание, % об.				
	н-парафины	изопарафины	нафтены	олефины	ароматические углеводороды
ПП №6-2	30,72	46,08	7,04	2,22	13,88
ПП №6-7	28,21	45,69	8,74	3,97	13,40
ПП №6-8	25,78	47,63	10,27	5,51	10,80

Как можно видеть из данных, представленных в таблице 3.15, увеличение объемной скорости подачи сырья с 2 ч⁻¹ до 4 ч⁻¹ приводит к снижению содержания в получаемых продуктах н-парафинов (на 4,94 % об.) и ароматических углеводородов (на 3,08 % об.), а также повышению содержания изопарафинов (на 1,55 % об.), нафтенов (на 3,23 % об.) и олефинов (на 3,29 % об.). Преобладающей группой в составе полученных продуктов являются изопарафины, группа углеводородов с наименьшим содержанием – олефины.

Выявленные закономерности влияния увеличения объемной скорости подачи сырья на состав получаемых продуктов переработки на цеолите можно объяснить следующим образом: увеличение объемной скорости подачи сырья приводит к снижению времени контакта сырья с цеолитным катализатором, времени контакта достаточно только для протекания реакций крекинга н-парафинов (наблюдаемое снижение содержания н-парафинов), реакций изомеризации н-парафинов (наблюдаемое повышение содержания изопарафинов), а также реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием нафтенов из длинноцепочечных олефинов, которые не успевают крекироваться (наблюдаемое повышение содержания нафтенов).

Кроме того, можно видеть, что сниженного времени контакта сырья-катализатор, недостаточно для протекания реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов, в частности бензола (таблица 3.16) (наблюдаемые снижения содержания ароматических углеводородов и бензола, а также увеличение содержания олефинов).

Таблица 3.16 – Содержание компонентов, преобладающих в ПП №6 (варьирование объемной скорости подачи сырья)

Компонент	Содержание, % об.		
	ПП №6-2	ПП №6-7	ПП №6-8
изопентан	19,60	19,10	18,12
н-пентан	8,58	10,50	10,63
н-бутан	12,09	10,09	9,55
2-метилпентан	4,62	5,43	5,30
изобутан	7,97	5,88	5,70
3-метилпентан	3,75	3,94	3,58
пропан	5,80	5,75	3,92
диметилбензол	5,34	4,62	3,61
2-метилгексан	1,61	1,98	1,93
диметилциклопентан	1,12	1,51	1,60
толуол	1,67	2,05	1,95
бензол	1,05	0,87	0,65

Из таблицы 3.16 видно, что преобладающим углеводородом в составе продуктов ПП №6, полученных при различных объемных скоростях подачи сырья, является изопентан. Несмотря на то, что содержание н-бутана, изобутана и пропана растет по сравнению с сырьевым СГК №6, с увеличением объемной скорости подачи сырья доли данных компонентов снижаются, чем обусловлено снижение ДНП продуктов ПП №6.

Таким образом, можно заключить, что оптимальными технологическими параметрами переработки СГК на цеолитном катализаторе являются следующие: температура 375 °С; давление 2,5 атм. и объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹. Данные технологические параметры являются

оптимальными, т.к. позволяют получать продукт, наиболее пригодный для использования в качестве смесового компонента бензинов.

Изменение технологических параметров приводит к получению продукта, менее пригодного для использования в смешении бензинов, так:

1) Повышение температуры процесса более чем до 375 °С, приведет к увеличению содержания в получаемых продуктах ароматических углеводородов, содержание которых строго регламентируется. Однако при снижении температуры ниже 375 °С значительно снижается ОЧИ продукта (до 81,3 пунктов).

2) Повышение давления процесса приводит к росту содержания бензола в продуктах. При давлении 2,5 атм. содержание бензола минимально (1,05 % об.).

3) Повышение объемной скорости подачи сырья приводит к значительному снижению ОЧИ продукта (на 3,1 пункта). ОЧИ имеет максимальное значение при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

3.2.3 Переработка на цеолите стабильных газовых конденсатов в условиях варьирования размера частиц катализатора

С использованием методики, представленной в разделе 2.2, была осуществлена переработка образца СГК №6 в условиях варьирования размера частиц цеолитного катализатора. Варьирование размера частиц цеолитного катализатора осуществлялось согласно таблице 2.4, при технологических параметрах процесса, определенных ранее как оптимальные (условия проведения эксперимента 2, таблица 3.6).

С использованием методик, представленных в разделе 2.3, были определены характеристики и состав продуктов переработки СГК на цеолитном катализаторе в условиях варьирования размера частиц цеолитного катализатора. Результаты представлены в таблицах 3.17-3.19.

Таблица 3.17 – Характеристики ПП №6-2 (варьирование размера частиц цеолитного катализатора)

Фракция катализатора	Плотность при 15 °С	ДНП	ОЧИ	ОЧМ
мм	кг/м ³	кПа	пункты	
0,25-0,50	674,4	188,6	85,9	81,6
0,50-1,00	690,6	168,5	86,1	81,3
1,00-1,60	694,0	151,4	84,4	79,9

Из результатов, представленных в таблице 3.17, следует, что использование любой фракции катализатора позволяет повысить октановое число получаемых продуктов относительно сырья более чем на 15 пунктов. Из данных видно, что наблюдается экстремум (максимум) ОЧИ (86,1 пункта) при размере частиц цеолита 0,50-1,00 мм. Также стоит отметить, что с увеличением размера частиц цеолитного катализатора снижается значение ДНП (на 37,2 кПа) с одновременным увеличением плотности (на 19,6 кг/м³).

Таблица 3.18 – Групповой состав ПП №6-2 (варьирование размера частиц цеолитного катализатора)

Фракция катализатора, мм	Содержание, % об.				
	н-парафины	изопарафины	нафтены	олефины	ароматические углеводороды
0,25-0,50	33,99	45,57	6,13	1,73	12,61
0,50-1,00	30,72	46,08	7,04	2,22	13,88
1,00-1,60	30,93	43,81	8,47	2,67	14,14

Из данных, представленных в таблице 3.18, можно видеть, что экстремум (максимум) содержания парафинов нормального и изостроения наблюдается при размере частиц катализатора 0,50-1,00 мм. Также с увеличением размера частиц катализатора наблюдается увеличение содержания нафтеновых (на 2,34 % об.), олефиновых (на 0,94 % об.) и ароматических углеводородов (на 1,53 % об.).

Таблица 3.19 – Содержание компонентов, преобладающих в ПП №6-2 (варьирование размера частиц цеолитного катализатора)

Компонент	Содержание, % об.		
	Фракция катализатора, мм		
	0,25-0,50	0,50-1,00	1,00-1,60
изопентан	18,56	19,60	16,09
н-бутан	15,16	12,09	11,55
н-пентан	8,82	8,58	9,26
изобутан	8,84	7,97	6,55
2-метилпентан	5,27	4,62	5,82
3-метилпентан	4,60	3,75	4,76
толуол	4,66	1,67	4,84
диметилбензол	5,31	5,34	5,86
пропан	5,32	5,80	4,13
диметилциклопентан	2,04	1,12	2,32
2-метилгексан	1,88	1,61	2,13
бензол	0,97	1,05	0,92

Анализируя данные, представленные в таблице 3.19, можно видеть, что углеводородом, преобладающим в составе получаемых продуктов, является изопентан. Содержание пропана и бутанов нормального и изостроения снижается с увеличением размера частиц катализатора, что объясняет снижение ДНП. Содержание бензола изменяется в диапазоне 0,92-1,05 % об., и практически не зависит от используемой фракции катализатора.

Таким образом, анализируя полученные данные по составу и свойствам продуктов ПП №6-2, полученных в условиях варьирования размера частиц цеолитного катализатора можно заключить, что оптимальной фракцией катализатора является 0,50-1,00 мм, поскольку полученный продукт характеризуется наибольшими октановыми числами и имеет состав, оптимальный для вовлечения в смешение бензинов.

Продукты, полученные при использовании меньшей и большей фракции катализатора, уступают по своим характеристикам продукту, полученному при использовании размера частиц цеолитного катализатора 0,50-1,00 мм, в связи со снижением площади активной поверхности. В случае

с фракцией 1,00-1,60 это происходит из-за недостаточного измельчения; в случае с фракцией 0,25-0,50 – из-за слеживания слишком измельченных частиц катализатора.

3.3 Разработка рецептур смешения автомобильных бензинов

С использованием компьютерной моделирующей системы «Compounding», по методике, представленной разделе 2.4, были разработаны рецептуры смешения автомобильных бензинов марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98. В качестве дополнительных смесевых компонентов были использованы толуол и метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ). Выбор данных компонентов обусловлен их высокими октановыми числами, доступностью и относительной дешевизной.

Характеристики дополнительных смесевых компонентов представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Характеристики дополнительных смесевых компонентов

Характеристика	Толуол	МТБЭ
ОЧИ, пункты	120,0	124,4
ОЧМ, пункты	103,3	109,5
ДНП, кПа	7,6	40,3
Плотность при 15 °С, кг/м ³	867,3	735,0
Содержание веществ, % об.		
бензол	0,47	0,00
ароматические углеводороды	97,26	0,01
олефины	0,58	0,44

Разработанные рецептуры смешения бензинов представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Рецептуры смешения бензинов марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98

Содержание, % мас.	Марка		
	АИ-92	АИ-95	АИ-98
ПП №6-2	27	33	34
СГК №6	40	30	23
Толуол	33	35	34
МТБЭ	0	2	9

Из данных, представленных в таблице 3.21, видно, что для производства автомобильного бензина марки АИ-92 применялись только три из четырех используемых смесевых компонентов. Применение МТБЭ для производства данной марки бензина не требуется. Основным компонентом является СГК №6 (доля в рецептуре 40 % мас.). Содержание толуола минимально относительно других марок и составляет 33 % мас.

При рассмотрении рецептуры смешения автомобильного бензина марки АИ-95, можно видеть снижение доли СГК №6 в общем смесевом объеме (до 30 % мас). В сравнении с рецептурой бензина АИ-92 содержание СГК №6 снизилось на 10 % мас., одновременно с этим на 6 % мас. повысилось содержание ПП №6-2. Также для получения данной марки бензина необходимо незначительное вовлечение высокооктанового компонента МТБЭ в количестве 2 % мас., а также большего количества толуола. Это связано с более высокими требованиями по октановому числу, предъявляемыми к данной марке автомобильного бензина.

Для рецептуры автомобильного бензина марки АИ-98 требуется увеличение доли вовлекаемого МТБЭ в 4,5 раза, при этом содержание толуола снизится всего на 1 % мас. Также можно отметить существенное снижение доли СГК №6 относительно рецептуры смешения бензина марки АИ-92 на 17 % мас., а относительно бензина марки АИ-95 на 7,5 % мас.

Таким образом можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением марки автомобильного бензина доля, вовлекаемого ПП №6-2 и МТБЭ увеличивается, а доля СГК №6 снижается;
2. Доля вовлекаемого толуола в рецептуры смешения автомобильных бензинов почти не изменяется и находится в диапазоне 33-35 % мас.

Ограниченное вовлечение в рецептуры смешения бензинов ПП №6-2 обусловлено его высоким значением ДНП, которое составляет 168,5 кПа.

Свойства бензинов, полученных по разработанным рецептурам смешения, представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Свойства автомобильных бензинов, полученных по разработанным рецептурам смешения

Марка	АИ-92	АИ-95	АИ-98	Норма
				АИ-92/95/98
ОЧИ, пункты	92,3	95,3	98,5	92,0/95,0/98,0
ОЧМ, пункты	86,4	89,0	91,4	83,0/85,0/88,0
ДНП, кПа	74,9	79,2	78,9	35,0-80,0*
				35,0-100,0**
Плотность при 15 °С, кг/м ³	746,9	751,8	753,5	725,0-780,0
Содержание веществ, % об.				
бензол	0,48	0,55	0,55	1,00
ароматические углеводороды	31,71	34,30	33,65	35,00
олефины	1,34	1,38	1,33	18,00

* в летний период

** в зимний и межсезонный период

Как можно видеть из данных, представленных в таблице 3.22, автомобильные бензины, полученные по разработанным рецептурам, соответствуют всем требованиям [17] и [23]. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения продуктов переработки СГК на цеолитном катализаторе в качестве смесового компонента автомобильных бензинов.

Полученные бензины имеют большой запас по содержанию бензола и олефиновых углеводородов, а также небольшой запас по содержанию ароматических углеводородов. Данные топлива могут применяться как в летний, так в зимний и межсезонный периоды, ввиду запаса по ДНП значение, которого не превышает 80 кПа.

4 РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

4.1 Формирование списка теоретически возможных реакций

На данном этапе работы, основываясь на анализе состава сырья и продуктов переработки СГК на цеолите, а также теоретических знаниях о механизме протекающих превращений на высококремнистых цеолитах типа ZSM-5, был сформирован перечень теоретически возможных реакций, протекающих в процессе переработки СГК на цеолите.

Были рассмотрены следующие типы реакций:

1. Обратимые реакции изомеризации n-парафинов в изопарафины – 52 реакции;
2. Крекинг n-парафинов с образованием олефинов – 41 реакция;
3. Реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и n-парафинов – 684 реакции;
4. Реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием нафтенов – 58 реакций;
5. Реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и нафтенов через диеновый синтез – 41 реакция;
6. Реакции конденсации олефинов – 9 реакций;
7. Реакции перераспределения водорода с участием олефинов и нафтенов, продуктом которых являются ароматические соединения и n-парафины – 18 реакций;
8. Реакции деалкилирования тяжелых ароматических соединений, продуктом которых являются олефины и устойчивые ароматические соединения (толуол и ксилол) – 2 реакции.

Полный перечень состоит из 905 теоретически возможных реакций.

4.2 Термодинамический анализ теоретически возможных реакций

Расчет термодинамических характеристик теоретически возможных химических реакций в программном пакете Gaussian (GaussianView 5.0) был реализован согласно методике, представленной в разделе 2.5.1.

Термодинамическая оценка различных типов реакций в условиях реализации процесса переработки СГК на цеолитном катализаторе была проведена при температуре 375 °С и давлении 0,25 МПа.

Полученный перечень реакций с результатами расчета термодинамических характеристик представлен в Приложении А (таблицы А.1-А.8).

Термодинамическая вероятность протекания реакций превращения СГК на цеолите основана на оценке величин энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) исходных реагентов и продуктов реакций превращения углеводородов. Полученные значения ΔH и ΔS позволили оценить энергию Гиббса (ΔG) каждой из реакций.

Таким образом, на основании проведенного анализа было установлено, что в процессе переработки СГК на цеолите термодинамически возможно протекание 846 реакций:

1. Обратимые реакции изомеризации *n*-парафинов в изопарафины – 52 реакции;
2. Крекинг *n*-парафинов с образованием олефинов – 34 реакции;
3. Реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и *n*-парафинов – 684 реакции;
4. Реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием нафтенов – 33 реакции;
5. Реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и нафтенов через диеновый синтез – 18 реакций;
6. Реакции конденсации олефинов – 6 реакций;

7. Реакции перераспределения водорода с участием олефинов и нафтенов, продуктом которых являются ароматические соединения и н-парафины – 18 реакций;

8. Реакции dealкилирования тяжелых ароматических соединений, продуктом которых являются олефины и устойчивые ароматические соединения (толуол и ксилол) – 1 реакция.

Полученные термодинамические данные о реакциях крекинга н-парафинов C_5 - C_7 свидетельствуют о наиболее вероятном протекании реакций с преимущественным образованием C_3 - C_4 углеводородов в газах за счет разрыва слабой C-C связи с образованием олефинов с меньшей длиной цепи и положением двойной связи у второго углеродного атома.

Полученные результаты позволили достоверно определить, что с термодинамической точки зрения наиболее вероятно образование таких высокооктановых компонентов, как 2-метилбутан, 2-метилпентан, 2,2-диметилпентан, 2,3-диметилпентан и 2-метилгексан путем каталитической изомеризации карбений-иона на кислотных центрах цеолита в α -положении, тем самым увеличивая вклад в разветвление цепи для повышения товарных качеств продуктов переработки СГК на цеолите.

С термодинамической точки зрения, вероятными направлениями превращений олефиновых углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах являются многомаршрутные реакции их образования и последующего превращения этих промежуточных веществ в реакциях переноса водорода с образованием ароматических соединений и парафиновых углеводородов. Наиболее термодинамически выгодными являются реакции, в которых участвуют легкие олефины C_2 - C_3 с олефинами C_5 - C_7 . Именно у этих реакций с ростом температуры наблюдается тенденция к уменьшению энергий Гиббса, в то время как у всех остальных реакций данный термодинамический показатель с увеличением температуры стремится к нулю.

Реакции перераспределения водорода в ненасыщенных соединениях в значительной степени формируют химический состав бензина и его октановые характеристики, а также определяют содержание легких олефинов.

Благодаря реакциям перераспределения водорода в продуктах переработки СГК содержится значительно меньше реакционноспособных диолефинов и циклоолефинов, которые являются причиной химической нестабильности при длительном хранении и транспортировании бензинов и других нефтепродуктов.

Так из 22 реакций, протекающих с образованием диолефинов, термодинамически возможно протекание только реакций образования гексадиена-1,3, гексадиена-2,4 и гептадиена-3,5.

Также из результатов термодинамического анализа наглядно видно, что образование сопряженных диолефинов, в которых двойные связи расположены через один атом углерода и изолированных диолефинов с двойными связями, расположенными через два и более атомов углерода более вероятно, чем образование кумулированных диолефинов с двойными связями, расположенными рядом.

Более выгодным в процессе переработки СГК на цеолите для алкилнафтеновых углеводородов является отрыв всей алкильной группы с образованием олефинов и нафтенов без боковой цепи.

4.3 Формализованная схема превращений углеводородов стабильных газовых конденсатов на цеолитном катализаторе

Полученные в результате хроматографического анализа компонентные составы образцов СГК и продуктов их переработки на цеолитном катализаторе содержат от 200 до 300 обнаруженных индивидуальных веществ. Подобное разнообразие составов осложняет анализ полученных данных. Вдобавок наличие уникальных компонентов в каждом образце не позволяет разработать кинетическую модель процесса переработки СГК на цеолите, задачей которой является расчет концентраций продуктов процесса по известному составу сырья, так как при хроматографическом анализе последующего образца будут

обнаружены уникальные вещества, не учтенные при разработке схемы химических превращений.

При хроматографическом исследовании составов образцов СГК и продуктов его переработки идентифицировано 845 индивидуальных веществ. Результатом формализации является перечень, который включает 29 индивидуальных веществ и 21 псевдокомпонент. На рисунке 4.1 представлен процесс формализации на примере бутенов.

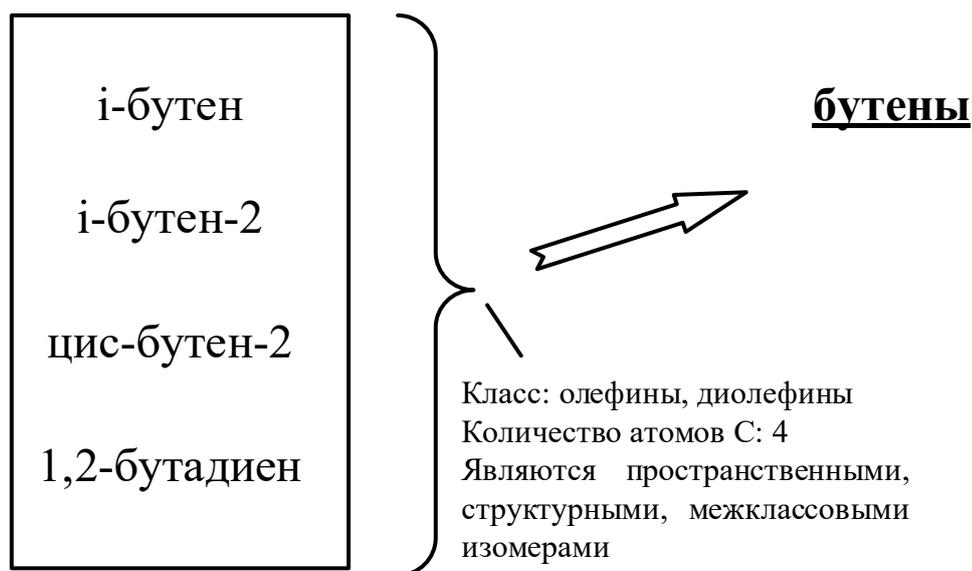


Рисунок 4.1 – Пример процесса формализации

Отнесение индивидуальных веществ в псевдокомпонент выполнено с учетом следующих критериев:

1. Вещества имеют малые значения концентраций по результатам хроматографического анализа образцов СГК и продуктов его переработки на цеолите;
2. Принадлежность вещества к одному классу: н-парафин, изопарафин, нафтен, ароматический углеводород, олефин. При этом алкины, диолефины и кислородсодержащие соединения с незначительным массовым содержанием были отнесены к олефинам (с соответствующим количеством атомов углерода);
3. Вещества являются структурными изомерами, имеющими схожие физические свойства, при этом учет их различий в химической природе является трудоемким.

Полученный в результате формализации перечень компонентов представлен в Приложении Б (Таблица Б.1).

Изучение направлений превращений углеводородов на цеолитных катализаторах и выявленные закономерности влияния состава сырья, технологических параметров и размера частиц цеолитного катализатора на состав и характеристики получаемых продуктов позволило предложить формализованную групповую схему превращений углеводородов СГК на цеолитном катализаторе, представленную на рисунке 4.2.

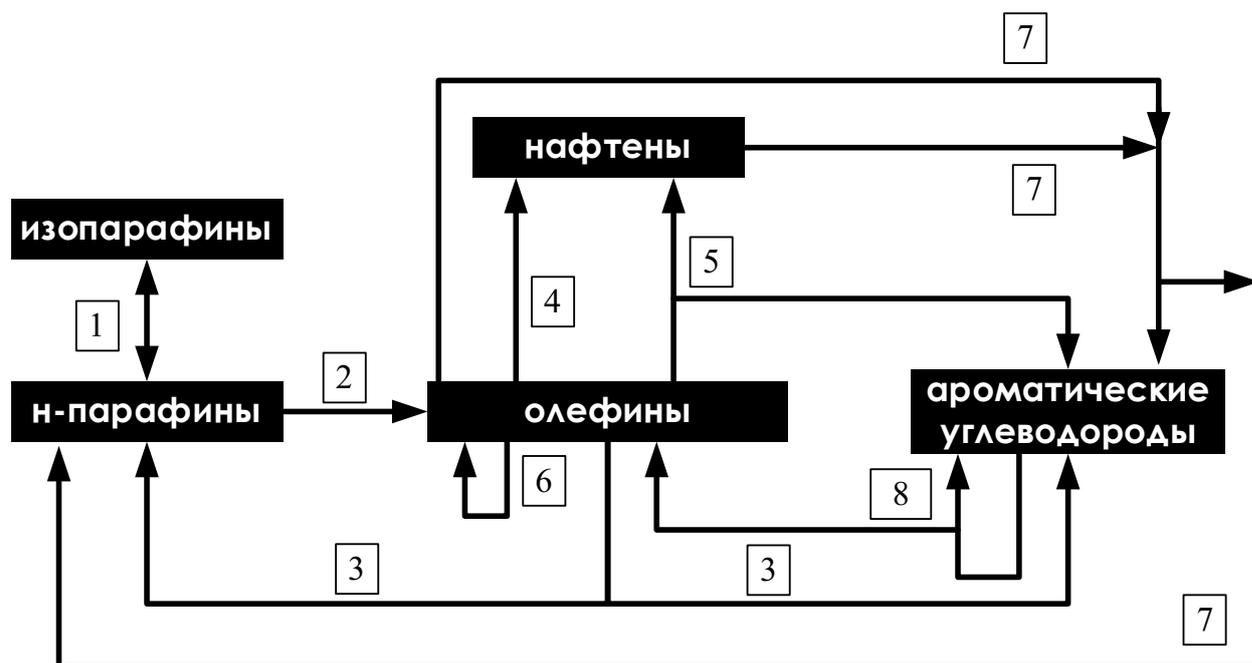


Рисунок 4.2 – Формализованная групповая схема превращений углеводородов СГК на цеолитном катализаторе

Формализованная групповая схема превращений веществ в процессе переработки СГК на цеолитном катализаторе включает в себя следующие типы реакций:

1. Изомеризация парафиновых углеводородов;
2. Крекинг парафиновых углеводородов с образованием олефинов;
3. Перераспределение водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов и н-парафинов;
4. Перераспределения водорода в олефинах с образованием нафтенных;

5. Перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и нафтенос через диеновый синтез;
6. Конденсация олефинов;
7. Перераспределение водорода с участием олефинов и нафтенос, продуктом которых являются ароматические соединения и н-парафины;
8. Деалкилирование тяжелых ароматических соединений, продуктом которых являются олефины и устойчивые ароматические соединения.

На рисунках 4.3-4.4 представлен перечень реакций изомеризации н-парафинов и крекинга н-парафинов с образованием олефинов (группы 1 и 2 соответственно).

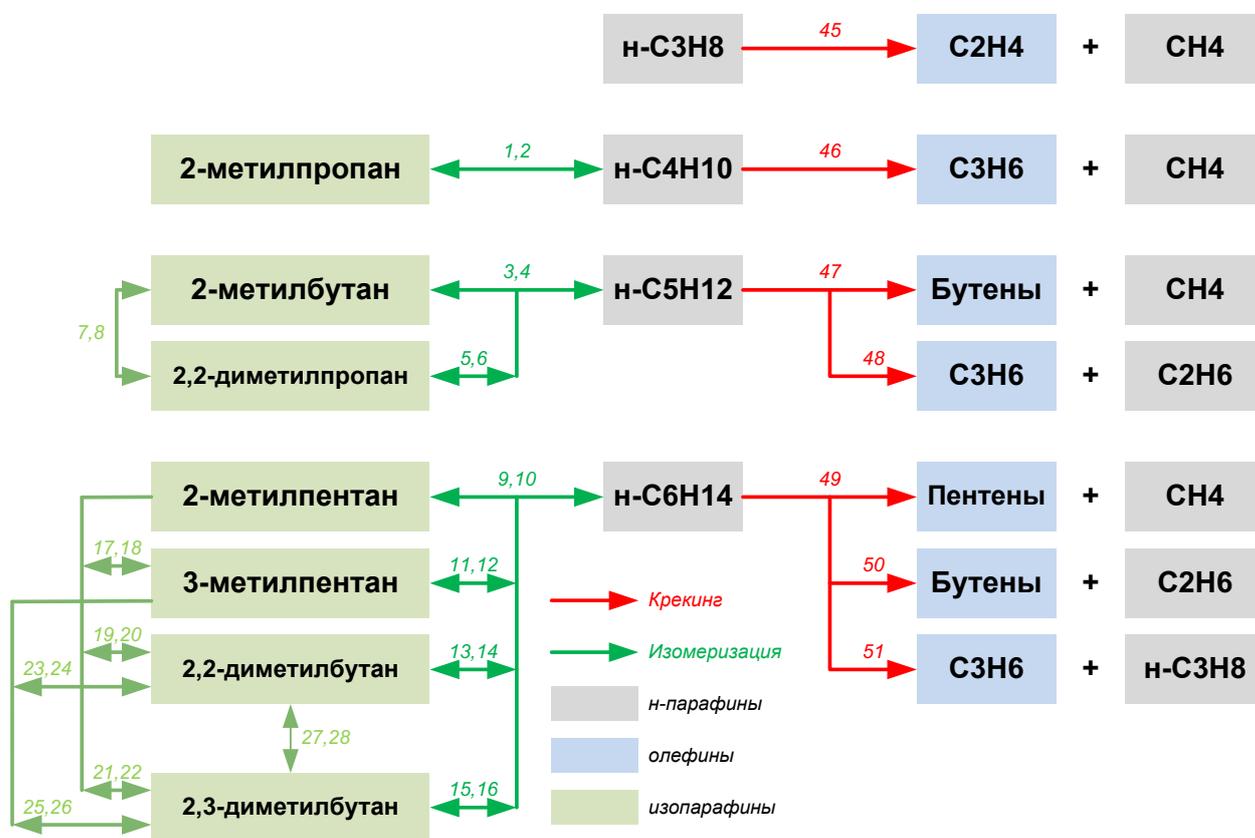


Рисунок 4.3 – Реакции изомеризации н парафинов (группа 1) и крекинга н парафинов (группа 2), ч. 1

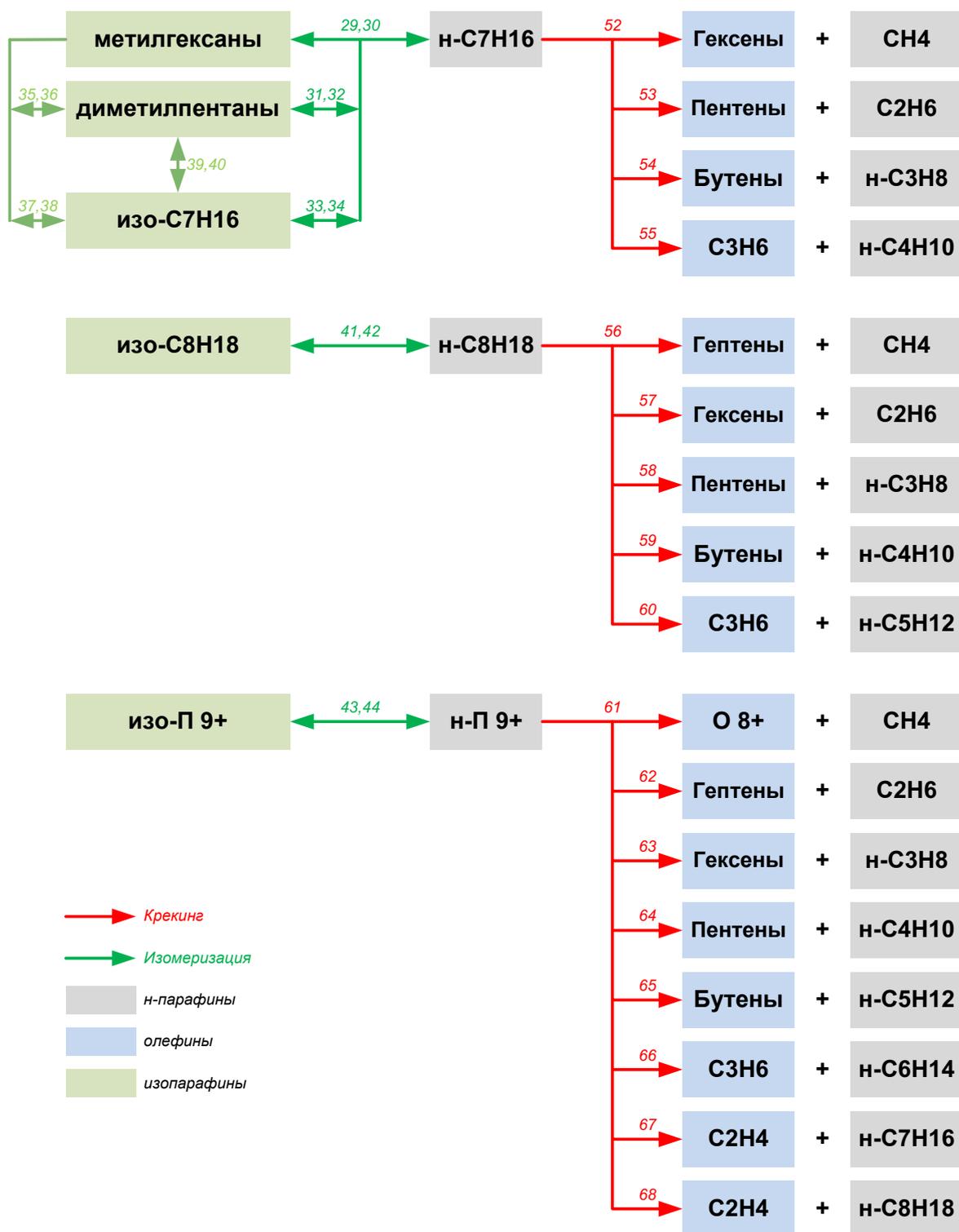


Рисунок 4.4 – Реакции изомеризации n-парафинов (группа 1)

и крекинга n-парафинов (группа 2), ч. 2

На рисунках 4.5-4.6 представлены реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и n-парафинов (группа 3).

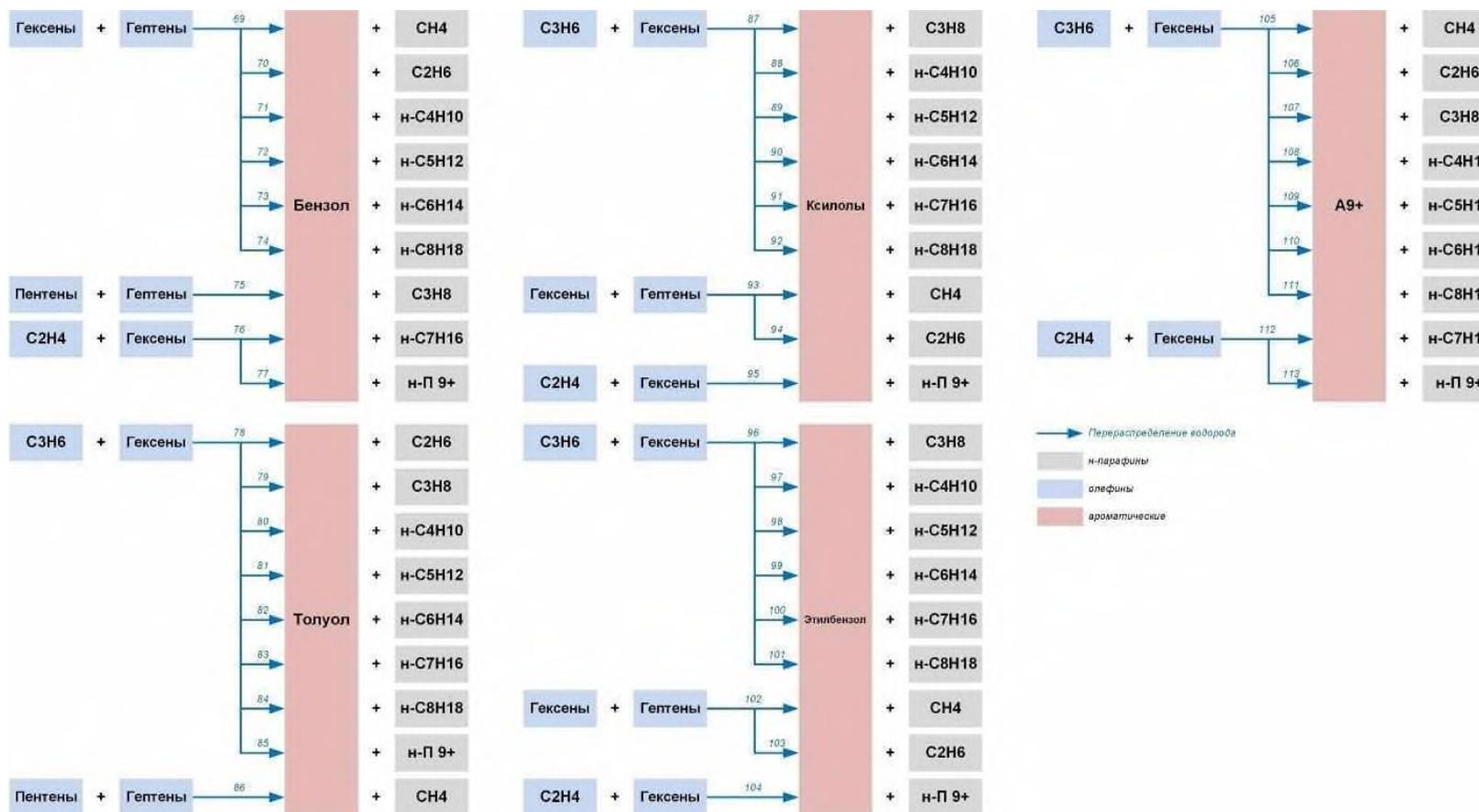


Рисунок 4.5 – Реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и n-парафинов (группа 3), ч. 1

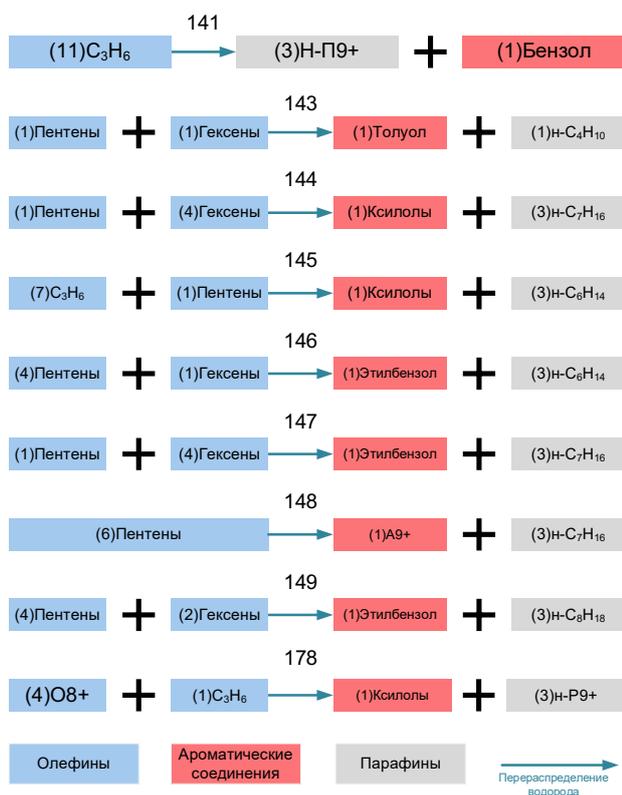


Рисунок 4.6 – Реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и n-парафинов (группа 3), ч. 2

* В скобках указаны стехиометрические коэффициенты

На рисунке 4.7 представлены реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием нафтеных (группа 4).

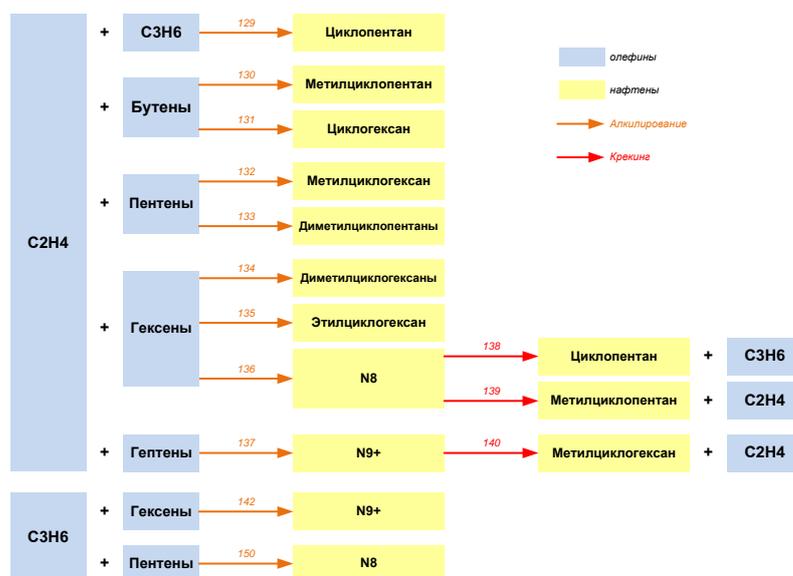


Рисунок 4.7 – Реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием нафтеных (группа 4)

На рисунке 4.8 представлены реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и нафтянов через диеновый синтез (группа 5).

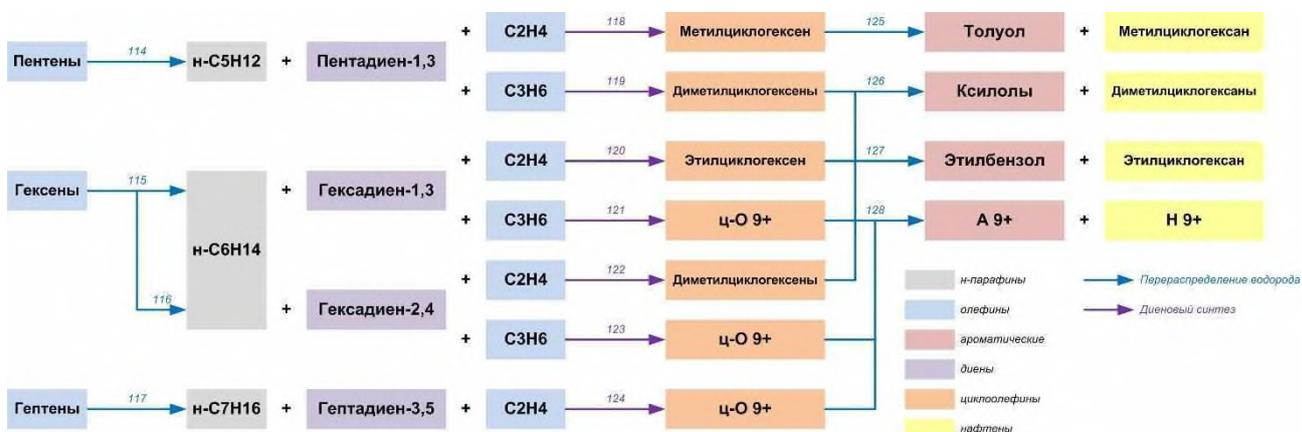


Рисунок 4.8 – Реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и нафтянов через диеновый синтез (группа 5)

На рисунке 4.9 представлены реакции конденсации олефинов (группа 6).

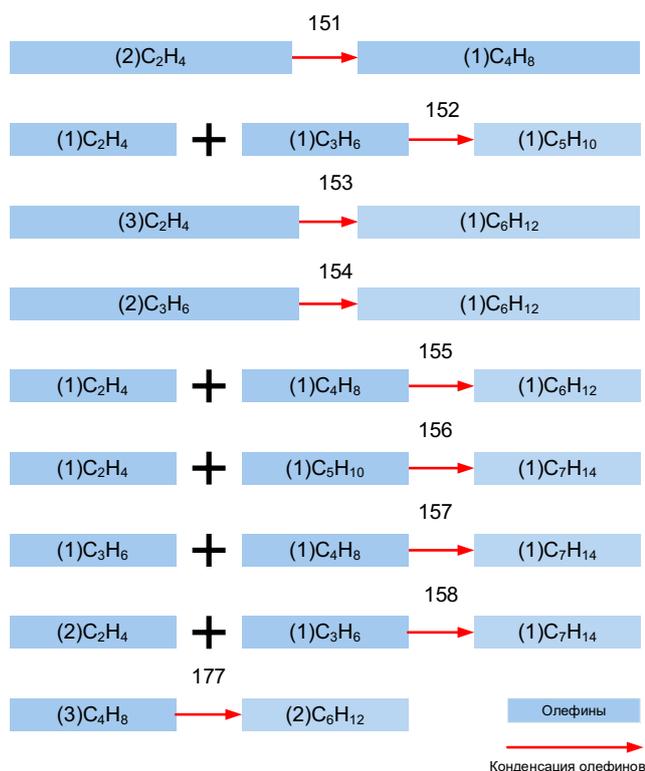


Рисунок 4.9 – Реакции конденсации олефинов (группа 6)

* В скобках указаны стехиометрические коэффициенты

На рисунке 4.10 представлены реакции перераспределения водорода с участием олефинов и нафтенов, продуктом которых являются ароматические соединения (группа 7).



Рисунок 4.10 – Реакции перераспределения водорода с участием олефинов и нафтенов, продуктом которых являются ароматические соединения и н-парафины (группа 7)

* В скобках указаны стехиометрические коэффициенты

На рисунке 4.11 представлены реакции dealкилирования тяжелых ароматических соединений, продуктом которых являются олефины и устойчивые ароматические соединения – толуол и ксилолы (группа 8).

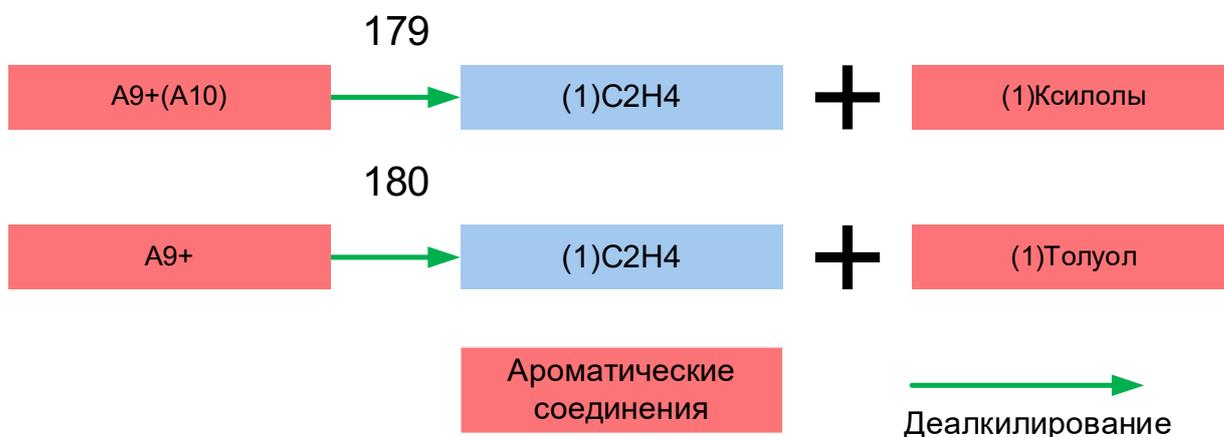


Рисунок 4.11 – Реакции dealкилирования, продуктом которых являются олефины и устойчивые ароматические соединения – толуол и ксилолы (группа 8)

Представленная схема химических превращений углеводородов в процессе переработки СГК на цеолите включает 180 реакций (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Количество реакций различных типов в модели процесса переработки СГК на цеолите

Группа	Количество реакций
Группа 1	44 реакции
Группа 2	24 реакции
Группа 3	54 реакции
Группа 4	14 реакций
Группа 5	15 реакций
Группа 6	9 реакций
Группа 7	18 реакций
Группа 8	2 реакции

Согласно представленной схеме химических превращений углеводородов СГК в процессе переработки его на цеолитном катализаторе, в соответствии с законом действующих масс, разработана кинетическая модель процесса в реакторе с неподвижным слоем катализатора проточного типа (модель идеального вытеснения в стационарном режиме работы). Модель включает допущение об изотермичности процесса.

4.4 Программная реализация кинетической модели и подбор кинетических параметров реакций

С целью выполнения расчетов концентраций продуктов переработки СГК на цеолите была разработана программа на языке Python (версия 3.7). Разработанный модуль содержит один класс и три функции, описание которых представлено в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Описание элементов программы, реализующей расчет концентраций продуктов переработки СГК на цеолите

Название	Тип структуры	Краткое описание
Chemical_comp	класс	Класс, описывающий индивидуальное химическое вещество. Содержит атрибуты для хранения физических свойств, концентрации в текущий момент времени и методы для пересчета концентраций.
calc_w	функция	Рассчитывает скорости реакций по закону действующих масс.
calc_rps	функция	Суммирует изменения концентраций компонентов в ходе реакций, в которых данные компоненты участвуют.
calc_conc	функция	Рассчитывает концентрацию компонентов по методу Рунге-Кутты 2-го порядка.

Описание методов класса Chemical_comp представлено в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Описание методов класса Chemical_comp

Название метода	Описание
__init__	Устанавливает значения атрибутов объекта химического соединения при создании экземпляра класса Chemical_comp.
save_info	Сохраняет запись о концентрации в текущий момент времени.
calc_mass_conc	Пересчет молярной концентрации в массовую долю (в % мас.).
calc_mol_conc	Пересчет массовой концентрации в молярную (массовая доля должна быть выражена в % мас.).

Использование разработанного модуля, реализующего расчет в соответствии с кинетической моделью, предполагает импорт данного модуля в другой модуль Python с последующим вызовом описанных класса и функций

Подбор кинетических параметров для расчета массового состава продукта переработки СГК на цеолите был выполнен с помощью эволюционного алгоритма, реализованного в отдельном модуле на языке программирования Python. С целью минимизации ошибки расчета, подобранные с помощью эволюционного алгоритма значения были вручную скорректированы с целью снижения ошибки расчета программы. Разработанный модуль включает функции, реализующие этапы алгоритма в соответствии с описанием, изложенным в разделе 2.5.3. Описание функций, входящих в модуль представлено в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Описание функций в модуле, реализующем эволюционный алгоритм

Название функции	Описание
fitness_function	Рассчитывает значение функции приспособленности для решений текущего поколения.
selection	Составляет пары из особей (решений) входного поколения исходя из их значений функции приспособленности. Количество возвращаемых функцией пар равно половине размера популяции.
crossower	Формирует новое поколение на основании значений функции приспособленности особей. Новое поколение включает 4 лучшие особи из предыдущего поколения и 4 новые особи.
invert	Инвертирует цифру двоичного числа с заданным шансом.
prepare_comps	Устанавливает концентрации компонентов равными значениям из файла Excel.

Перед использованием описанных функций выполняется инициализация 50-ти объектов, описывающих свойства веществ кинетической модели (концентрация, молярная масса, количество атомов углерода, плотность), а также выполняется чтение исходных данных о составах образца СГК и продукта его переработки на цеолите при заданных термобарических условиях.

С помощью эволюционного алгоритма решена обратная кинетическая задача по подбору значений констант скоростей химических реакций, которые входят в качестве коэффициентов в систему дифференциальных уравнений, описывающих скорости реакций. Константы подобраны для эксперимента,

проведенного при температуре 375 °С, давлении 0,25 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Подобранные константы скоростей представлены в Приложении В (Таблица В.1).

4.5 Проверка разработанной модели на адекватность

Проверка модели на адекватность является необходимым этапом ее разработки. Результатом данной проверки является заключение о пригодности модели для выполнения определенной расчетной задачи. Групповые составы продуктов переработки исследуемых образцов СГК, полученные в результате хроматографического анализа и расчетом с использованием кинетической модели представлены на рисунках 4.12-4.16.

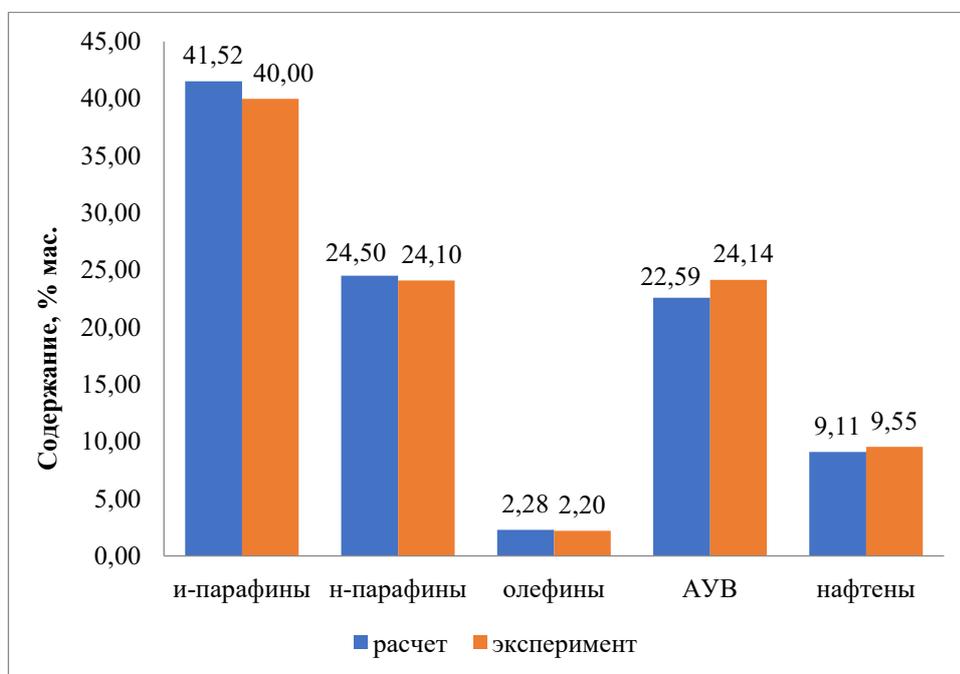


Рисунок 4.12 – Групповой состав ПП №7-2, полученный расчетным и экспериментальным методами

* АУВ – ароматические углеводороды

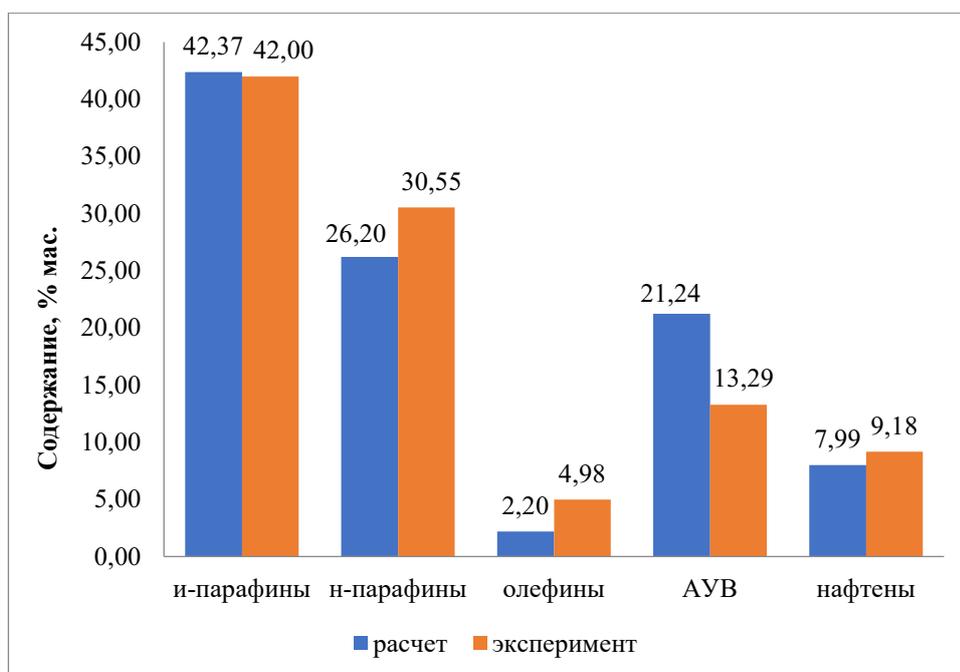


Рисунок 4.13 – Групповой состав ПП №4-2, полученный расчетным и экспериментальным методами

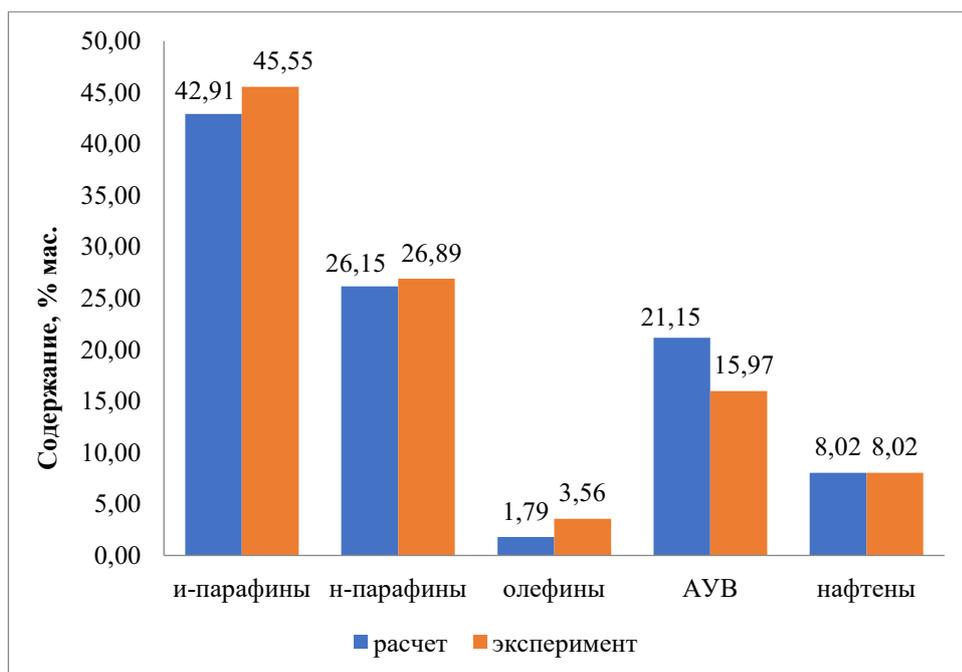


Рисунок 4.14 – Групповой состав ПП №5-2, полученный расчетным и экспериментальным методами

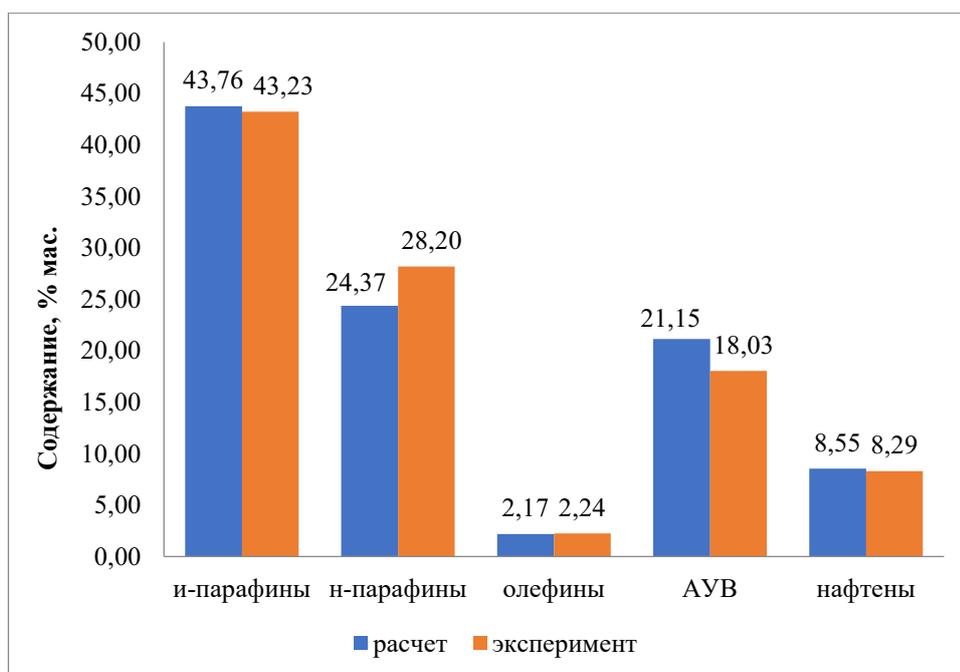


Рисунок 4.15 – Групповой состав ПП №6-2, полученный расчетным и экспериментальным методами

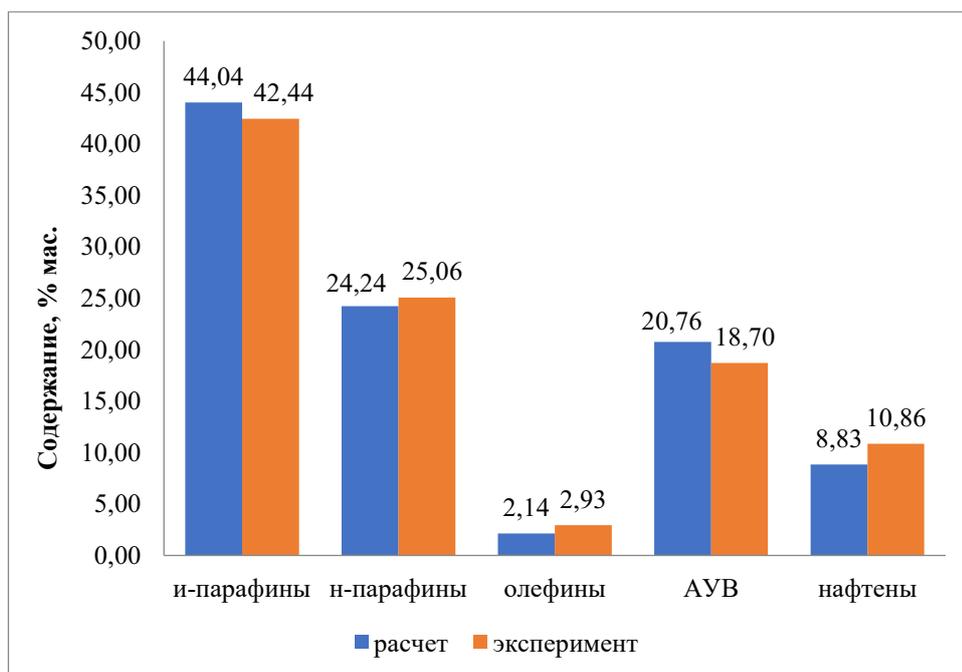


Рисунок 4.16 – Групповой состав ПП №9-2, полученный расчетным и экспериментальным методами

Средневзвешенная погрешность расчета для каждого ПП, рассчитывалась по формуле:

$$\delta = \sum \left(\frac{|C_{\text{эксп},i} - C_{\text{расч},i}|}{C_{\text{эксп},i}} \cdot \frac{C_{\text{эксп},i}}{\sum C_{\text{эксп},i}} \right) = \sum |C_{\text{эксп},i} - C_{\text{расч},i}| \quad (4.1)$$

Результаты расчета средневзвешенной погрешности расчета составов ПП №№4-7, 9 представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Средневзвешенная погрешность расчета составов продуктов переработки СГК на цеолите

Продукт переработки СГК на цеолите	Средневзвешенная погрешность, % мас.
ПП №7-2	4,06
ПП №4-2	16,72
ПП №5-2	10,46
ПП №6-2	7,94
ПП №9-2	7,46

Из таблицы 4.5 можно видеть, что повышенные значения ошибки характерны для ПП №4-2 и ПП №5-2. Наибольший вклад в значение ошибки для данных образцов вносит отклонение в расчете концентрации ароматических соединений. Содержание ароматических соединений, обнаруженных в ходе хроматографического анализа, колеблется от 13,2 до 24,2 % мас., в то время как соответствующие расчетные значения относительно постоянны (20,0-22,5 % мас.). Таким образом, основной источник погрешности связан с невысокой чувствительностью модели по отношению к причинам, обуславливающим концентрацию ароматических соединений в продуктах переработки СГК на цеолитном катализаторе.

На основании анализа хроматографических данных и химизма процесса переработки СГК выявлена корреляция между суммарным содержанием 6-ти членных нафтенов и ароматических соединений с 9-ю и более атомами углерода в сырье и содержанием ароматических соединений в продукте переработки СГК на цеолите (рисунок 4.17). Полученная линейная регрессия характеризуется высокой величиной достоверности аппроксимации ($R^2 = 0,88$). Теоретическим обоснованием представленной зависимости, является практически полная конверсия 6-ти членных нафтенов и тяжелых ароматических соединений в ксилолы и толуол (что подтверждается индивидуальными составами) в результате реакций дегидрирования и деалкилирования соответственно.

Таким образом, содержание ароматических углеводородов в продукте переработки СГК на цеолите обусловлено дегидрированием 6-ти членных нафтенов, содержанием ароматических соединений в сырье, а также образованием ароматических соединений в ходе реакций перераспределения водорода в олефинах.

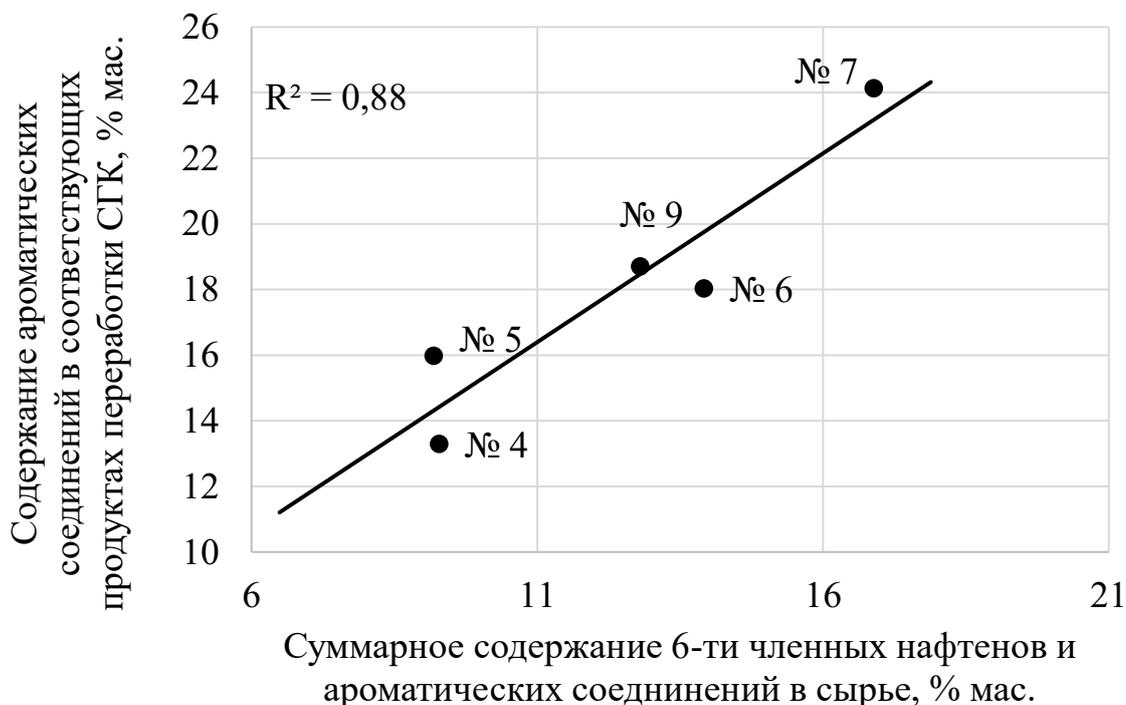


Рисунок 4.17 – Зависимость содержания ароматических соединений в продуктах переработки СГК от суммарного содержания 6-ти членных нафтенов и ароматических соединений в сырье

На рисунке пронумерованы образцы СГК.

Проверка модели на адекватность показала, что разработанная программная реализация кинетической модели может быть с удовлетворительной точностью (общая средневзвешенная погрешность не превышает 9,33 % мас.) использоваться для приближенного расчета материального баланса процесса переработки СГК на цеолите при температуре процесса 375 °С, давлении 0,25 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

ВЫВОДЫ

В ходе работы были получены следующие результаты:

1. Определены и проанализированы состав (содержание серы фракционный, групповой и компонентный углеводородные составы) и свойства (ОЧИ, ОЧМ, ДНП, плотность) образцов СГК, полученных с различных месторождений Западной Сибири. Показано, что плотность рассмотренных СГК варьируется в пределах 651,6...719,1 кг/м³; ДНП варьируется в пределах 58,7...104,3 кПа; содержание серы варьируется в пределах 0,0...30,0 мг/кг; ОЧИ варьируется в пределах 66,4...75,7 пунктов; ОЧМ варьируется в пределах 63,2...71,5 пунктов. Установлено, что преобладающими группами углеводородов в составе стабильных газовых конденсатов являются н-парафины (33,40...47,70 % об.) и изопарафины (32,29...44,40 % об.), содержание олефинов (в среднем 1,64 % об.), нафтенов (в среднем 17,05 % об.), ароматических углеводородов (в среднем 1,71 % об.) и бензола невысоко (в среднем 0,12 % об.). Показано, что СГК пригоден для применения в качестве сырья для каталитической переработки с целью получения компонентов автомобильных бензинов.

2. Реализована переработка СГК различного состава на цеолитном катализаторе при стандартных технологических параметрах (температура 375 °С, давление 2,5 атм., объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹). Показано, что переработка СГК различного состава на цеолите позволила повысить ОЧИ продукта в среднем на 16,6 пунктов; ДНП продуктов увеличилось в среднем на 56,7 кПа; плотность увеличилась в среднем на 15,8 кг/м³. В результате переработки на цеолите содержание н-парафинов (в среднем на 10,81 % об.) и нафтенов (в среднем на 9,12 % об., более чем в 2 раза) снизилось, а содержание изопарафинов (в среднем на 4,40 % об.), олефинов (в среднем на 2,34 % об., более чем в 3 раза) и ароматических углеводородов (в среднем на 13,17 % об., более чем в 13 раз) возросло. Объемная доля бензола по сравнению с содержанием его в сырьевых образцах СГК в среднем увеличилась в 10 раз (на 0,89 % об.).

3. Выявлены закономерности влияния состава СГК на состав и свойства получаемых продуктов. Установлено, что с увеличением содержания ароматических углеводородов в составе сырьевого СГК, кратно увеличивается их содержание в продуктах переработки, а повышение содержания н-парафинов в сырье будет давать повышенное содержание олефиновых и нафтеновых углеводородов в получаемых продуктах.

4. Реализована переработка СГК на цеолитном катализаторе в условиях варьирования технологических параметров процесса (температура, давление и объемная скорость подачи сырья). Выявлены закономерности влияния технологических параметров на состав и свойства получаемых продуктов. Показано, что увеличение температуры процесса с 350 °С до 425 °С приводит к повышению ОЧИ продуктов на 6,7 пункта; снижению содержания н-парафинов (на 8,60 % об.), изопарафинов (на 11,59 % об.) и нафтенов (на 1,71 % об.), а также увеличению содержания олефинов (на 0,40 % об.) и ароматических углеводородов (на 21,48 % об.), в частности бензола. Установлено, что с увеличением давления процесса с 2,5 атм. до 4,5 атм. ОЧИ продукта снижается на 2,5 пункта; содержание н-парафинов (на 4,70 % об.) и изопарафинов (на 1,88 % об.) снижается, а содержание нафтенов (на 1,69 % об.), олефинов (на 0,29 % об.) и ароматических углеводородов (на 4,64 % об.) растет. Выявлено, что с увеличением объемной скорости подачи сырья с 2 ч⁻¹ до 4 ч⁻¹ наблюдается снижение ОЧИ продукта на 3,1 пункта; снижение содержания н-парафинов (на 4,94 % об.) и ароматических углеводородов (на 3,08 % об.), а также повышение содержания изопарафинов (на 1,55 % об.), нафтенов (на 3,23 % об.) и олефинов (на 3,29 % об.).

5. Реализована переработка СГК на цеолитном катализаторе в условиях варьирования размера частиц цеолитного катализатора. Выявлены закономерности влияния размера частиц цеолитного катализатора на состав и свойства получаемых продуктов. Установлено, что использование любой фракции катализатора позволяет повысить ОЧИ получаемых продуктов

относительно сырья более чем на 15 пунктов. Показано, что при увеличении размера частиц цеолитного катализатора снижается ДНП (на 37,2 кПа) и увеличивается плотность (на 19,60 к/м³) получаемых продуктов; содержание нафтеновых (на 2,34 % об.), олефиновых (на 0,94 % об.) и ароматических углеводородов (на 1,53 % об.) растет.

6. Определены оптимальные технологические параметры переработки СГК на цеолитном катализаторе (температура 375 °С, давление 2,5 атм., объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹), а также оптимальный размер частиц цеолитного катализатора (0,50-1,00 мм). Данные параметры позволяют получать продукт, наиболее пригодный для использования в качестве смесового компонента автомобильных бензинов.

7. Разработана групповая формализованная схема превращений углеводородов СГК на цеолитном катализаторе. Групповая формализованная схема включает в себя следующие реакции: изомеризация парафиновых углеводородов; крекинг парафиновых углеводородов с образованием олефинов; перераспределение водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов и н-парафинов; перераспределение водорода в олефинах с образованием диолефинов; диеновый синтез с образованием циклоолефинов; перераспределение водорода в циклоолефинах с образованием нафтенов и ароматических углеводородов; алкилирование с образованием нафтенов из олефинов; крекинг нафтенов с образованием олефинов и нафтенов; конденсация олефинов с образованием олефинов с большей длиной цепи; деалкилирование с образованием олефинов и ароматических углеводородов.

8. Разработаны рецептуры смешения автомобильных бензинов различных марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98 с использованием в качестве основных смесевых компонентов СГК и продуктов его переработки на цеолитном катализаторе. Автомобильные бензины, полученные по разработанным рецептурам смешения, полностью соответствуют требованиям стандартов. Доля вовлекаемых в рецептуру смешения бензинов

СГК и продуктов его переработки на цеолите составляет в среднем более 60%.

9. Проведен термодинамический анализ, разработана формализованной схемы превращений углеводородов СГК на цеолитном катализаторе, на основе которой создана кинетическая математическая модель процесса, включающая в себя 180 реакций, в том числе: 44 реакции изомеризации н-парафинов; 24 реакции крекинга н-парафинов; 54 реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и парафинов; 14 реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием нафтенов; 15 реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и нафтенов; 9 реакций конденсации олефинов; 18 реакций перераспределения водорода в олефинах и нафтенах с образованием ароматических соединений; 2 реакции dealкилирования тяжелых ароматических соединений.

10. Разработан программный продукт для расчета состава продуктов переработки СГК на цеолите, в основе которого лежит кинетическая модель. С использованием генетического алгоритма подобраны кинетические параметры модели, которые позволяют выполнять расчет состава продуктов переработки СГК при температуре 375 °С, давлении 0,25 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ с удовлетворительной точностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 54389-2011 Конденсат газовый стабильный. Технические условия (Переиздание). М.: Стандартинформ, 2019 – 15 с.
2. Shoaib, A.M., Bhran, A.A., Awad, M.E., El-Sayed, N.A., Fathy, T., 2018. Optimum operating conditions for improving natural gas dew point and condensate throughput. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 49, 324–330. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.11.008>.
3. Hassan, A., Mahmoud, M., Al-Majed, A., Alawi, M.B., Elkatatny, S., Taweel, M.B., Al-Nakhli, A., 2019. Gas condensate treatment: a critical review of materials, methods, field applications, and new solutions. *J. Petrol. Sci. Eng.* 177, 602–613. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.089>.
4. Karandish, G.R., Rahimpour, M.R., Sharifzadeh, S., Dadkhah, A., 2015. Wettability alteration in gas-condensate carbonate reservoir using anionic fluorinated treatment. *Chem. Eng. Res. Des.* 93, 554–564. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.05.019>.
5. Ramirez, J. A.; Brown, R. J.; Rainey, T. J. Liquefaction biocrudes and their petroleum crude blends for processing in conventional distillation units. *Fuel Process. Technol.* 2017, 167, 674–683.
6. Asgari, A., Dianatirad, M., Ranjbaran, M., Sadeghi, A.R., Rahimpour, M.R., 2014. Methanol treatment in gas condensate reservoirs: a modeling and experimental study. *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 876–890. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.015>.
7. Kamari, A., Sattari, M., Mohammadi, A.H., Ramjugernath, D., 2016. Rapid method for the estimation of dew point pressures in gas condensate reservoirs. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 60, 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.011>.
8. Shafiei, M., Fatemi, S., 2022. C₄+ liquid recovery from natural gas by temperature swing adsorption followed by liquefaction of heavy extracted product. *Sep Purif Technol* 302. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121976>

9. Shen, Y., Shi, W., Zhang, D., Na, P., Tang, Z., 2019. Recovery of light hydrocarbons from natural gas by vacuum pressure swing adsorption process. *J Nat Gas Sci Eng* 68. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.05.008>
10. Mandis, M., Baratti, R., Chebeir, J., Tronci, S., Romagnoli, J.A., 2022. Performance assessment of control strategies with application to NGL separation units. *J Nat Gas Sci Eng* 106. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104763>
11. Tronci, S., Chebeir, J.A., Mandis, M., Baratti, R., Romagnoli, J.A., 2020. Control Strategies for Natural Gas Liquids Recovery Plants, *Computer Aided Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823377-1.50216-0>
12. Alekseev, A.N., Bogoviz, A.V., Goncharenko, L.P., Sybachin, S.A., 2019. A critical review of Russia's energy strategy in the period until 2035. *International Journal of Energy Economics and Policy* 9, 95–102. <https://doi.org/10.32479/ijeep.8263>
13. Geng, Z., 2021. Russian energy strategies in the natural gas market for energy security. *International Journal of Energy Economics and Policy* 11, 62–66. <https://doi.org/10.32479/ijeep.10755>
14. Статистический сборник «ТЭК России – 2019, Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: https://www.ac.gov.ru/uploads/2-Publications/ТЕК_annual/ТЕК.2019.pdf, Доступ свободный. – Дата обращения 25.02.2022.
15. Интерфакс. ЭКОНОМИКА. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://www.interfax.ru/world/824443>, Доступ свободный. – Дата обращения 25.02.2022.
16. TRADE-OIL поставка нефтепродуктов. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://www.trader-oil.ru/informatsiya/avtomobilnyu-benzin>, Доступ свободный. – Дата обращения 25.02.2022.

17. ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия». М.: Стандартинформ, 2014 – 16 с.
18. ГОСТ 511-2015 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа (с Поправкой) М.: Стандартинформ, 2016 – 76 с.
19. Liu Y, An Z, Yan H, Chen X, Feng X, Tu Y, Yang C. Conceptual coupled process for catalytic cracking of high-acid crude oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019; 58 (12): 4794-4801.
20. Ying L, Guoqing W, Xiaoying P, Guanjun G. Isobutane alkylation with 2-butene in novel ionic liquid/solid acid catalysts. *Fuel.* 2019; 252: 316-324.
21. Hidalgo JM, Zbuzek M, Černý R, Jiša P. Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality. *Cent. Eur. J. Chem.* 2014; 12 (1): 1-13.
22. ХимТэк. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://chimtec.ru/info/articles/aromatika>, Доступ свободный. – Дата обращения 06.03.2022.
23. 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)» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://docs.cntd.ru/document/902307833>, Доступ свободный. – Дата обращения: 03.03.2022 г.
24. ХимТэк. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://chimtec.ru/info/articles/okislenie-topliv>, Доступ свободный. – Дата обращения 06.03.2022.
25. SocTrade. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://soctrade.ua/otrasli-primeneniya/nefteprodukty/benzin/davlenie-parov>, Доступ свободный. – Дата обращения 06.03.2022.

26. OILResurs. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://oilresurs.ru/news/fraktsionnyu-sostav-avtomobilnogo-benzina/>, Доступ свободный. – Дата обращения 06.03.2022.
27. Ахметов, Сафа Ахметович. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие / С.А. Ахметов, М.Х. Ишмияров, А.А. Кауфман. – СПб.: Недра, 2009. – 828 с.
28. РеалСорб. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://realsorb.com/tseolity---kiryaschie-kamni>, Доступ свободный. – Дата обращения 08.03.2022.
29. Кипящие камни (Цеолиты). [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://www.buninlib.orel.ru/Еко/izdaniya/PDF/24.pdf>, Доступ свободный. – Дата обращения 08.03.2022.
30. Srivastava, R. Synthesis and applications of ordered and disordered mesoporous zeolites: Present and future prospective. *Catal. Today* 2018, 309, 172–188.
31. Samborskaya, M.A.; Mashina, V.V.; Cherednichenko, O.A.; Makarovskikh, A.V. Modeling of reactor of straight-run gasoline fractions refining on zeolite catalysts. *Procedia Chem.* 2015, 15, 237-244.
32. Lee, G.M.; Heo, N.H.; Seff, K. Exchanging noble and semionoble cations into zeolites by oxygen vacancy ion exchange (OVIE). *Microporous Mesoporous Mater.* 2017, 244, 47-49.
33. Al-Jubouri, S.M.; Holmes, S.M. Hierarchically porous zeolite X composites for manganese ion-exchange and solidification: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 2017, 308, 476-491.
34. Galadima, A.; Muraza, O. Hydrocracking catalysts based on hierarchical zeolites: A recent progress. *J. Ind. Eng. Chem.* 2018, 61, 265-280.
35. Belinskaya, N.S.; Frantsina, E.V.; Ivanchina, E.D. Mathematical modelling of “reactor – stabilizer column” system in catalytic dewaxing of straight run and heavy gasoils. *Chem. Eng. J.* 2017, 329, 283-294.

36. Wang, J.J.; Chuang, Y.Y.; Hsu, H.Y.; Tsai, T.C. Toward industrial catalysis of zeolite for linear alkylbenzene synthesis: A mini review. *Catal. Today* 2017, 298, 109-116.
37. Alipour, S.M. Recent advances in naphtha catalytic cracking by nano ZSM-5: A review. *Chin J. Catal.* 2016, 37, 671-680.
38. Ahmed, A.M.; Jarullah, A.T.; Abed, F.M.; Mujtaba, I.M. Modeling of an industrial naphtha isomerization reactor and development and assessment of a new isomerization process. *Chem. Eng. Res. Des.* 2018, 137, 33-46.
39. Raad, M.; Hamieh, S.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Pinard, L. Propane aromatization on hierarchical Ga/HZSM-5 catalysts. *J. Catal.* 2018, 366, 223-236.
40. Roshanaei, A.; Alavi, S.M. Using two-zone fluidized bed reactor in propane aromatization over Zn/HZSM-5 catalyst. *Fuel Process. Technol.* 2018, 176, 197-204.
41. Feliczak-Guzik, A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018, 259, 33-45.
42. Shi J, Wang Y, Yang W, Tang Y, Xie Z. Recent advances of pore system construction in zeo-lite-catalyzed chemical industry processes. *Chemical Society Reviews*, 2015; 44(24): 8877-8903.
43. ZSM-5. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://datewiki.ru/wiki/ZSM-5>, Доступ свободный. – Дата обращения 08.03.2022.
44. Kirgina, M., Belinskaya, N., Altynov, A., Bogdanov, I., Temirbolat, A., 2020. Transformations of stable gas condensate hydrocarbons into high-octane gasoline components over ZSM-5 zeolite catalyst. *J Nat Gas Sci Eng* 84. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103605>
45. Korobitsyna, L.L., Travkina, O.S., Velichkina, L.M., Vosmerikov, A.V., Kutepov, B.I., 2022. Catalytic Conversion of Methanol and Straight-Run Gasoline over Granulated Catalysts with Different Concentrations of H-Form ZSM-5 Zeolite. *Petroleum Chemistry* 62, 544-551. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040028>

46. Velázquez, H.D., Cerón-Camacho, R., Mosqueira-Mondragón, M.L., Hernández-Cortez, J.G., Montoya de la Fuente, J.A., Hernández-Pichardo, M.L., Beltrán-Oviedo, T.A., Martínez-Palou, R., 2022. Recent progress on catalyst technologies for high quality gasoline production. *Catal Rev Sci Eng.* <https://doi.org/10.1080/01614940.2021.2003084>
47. Scott, M., Stake, J., 2013. Growing condensates require optimized designs for gathering, processing. *Annu. Oil Gas Rep.* 83, 34-41.
48. Rudnev, V.A., Boichenko, A.P., Karnozhytskiy, P.V., 2011. Classification of gasoline by octane number and light gas condensate fractions by origin with using dielectric or gas-chromatographic data and chemometrics tools. *Talanta* 84, 963–970. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.02.049>.
49. Souza, M.J.B., Fernandes, F.A.N., Pedrosa, A.M.G., Araujo, A.S., 2008. Selective cracking of natural gasoline over HZSM-5 zeolite. *Fuel Process. Technol.* 89, 819-827.
50. Bentahar, N., Khelassi, S., Abdelrazek, F.M., 2013. Production of clean gasoline from the condensate. *Egypt. J. Petrol.* 22, 345-350. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2013.10.002>.
51. Hodala, J.L., Halgeri, A.B., Shanbhag, G.V., Reddy, R.S., Choudary, N.V., Rao, P.V.C., SriGanesh, M.G., Shah, G., Ravishankar, R., 2016. Aromatization of C5-rich light naphtha feedstock over tailored zeolite catalysts: comparison with model compounds (n-C5-n-C7). *Chemistry* 1, 2515–2521. <https://doi.org/10.1002/slct.201600412>.
52. Rovenskaya, S.A., Ostrovskii, N.M., 2008. Modeling of the aromatization of gasoline fractions on zeolites under conditions of catalyst deactivation. *Theor. Found. Chem. Eng.* 42 (5), 643-649. <https://doi.org/10.1134/S0040579508050278>.
53. Khomyakov, S., Gorshkov, A.M., Gerasina, T.A., 2017. Process of producing high-octane motor fuel components from straight-run gasolines on modified zeolite catalysts. *Chem. Technol. Fuels Oils* 53 (4), 464–469. <https://doi.org/10.1007/s10553-017-0824-4>.

54. Erofeev, V.I., Medvedev, A.S., Khomyakov, I.S., Erofeeva, E.V., 2013. Conversion of gas-condensate straight-run gasolines to high-octane gasolines over zeolite catalysts modified with metal nanopowders. *Russ. J. Appl. Chem.* 86 (7), 979-985. <https://doi.org/10.1134/S1070427213070069>.
55. Karaba, A., Z'amostny, P., B'elohlav, Z., 2017. Substitute composition of naphtha based on density, SIMDIST, and PIONA for modeling of steam cracking. *Chem. Eng. Technol.* 40 (5), 1008-1015. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600578>.
56. Huang, H.; Huang, B.; Huang, Y.; Li, X.; Tian, H. Condensate origin and hydrocarbon accumulation mechanism of the deepwater giant gas field in western South China Sea: A case study of Lingshui 17-2 gas field in Qiongdongnan Basin. *Pet. Explor. Dev.* 2017, 44 (3), 409-417.
57. Skuzovatov, M. Y. Natural gas and condensate reserves in the Angara-Lena gas-bearing region. *Russian Geology and Geophysics.* 2017, 58 (3-4), 503-515.
58. Ahmadpour, J.; Ahmadi, M.; Javdani, A. Hydrodesulfurization unit for natural gas condensate: Simulation based on Aspen Plus software. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019, 135, 1943-1949.
59. Tong, X.; Zhang, G.; Wang, Z.; Wen, Z.; Tian, Z.; Wang, H.; et al. Distribution and potential of global oil and gas resources. *Petrol Explor Develop.* 2018, 45 (4), 779-789.
60. Meshkat, S.S.; Rashidi, A.; Tavakoli, O. Removal of mercaptan from natural gas condensate using N-doped carbon nanotube adsorbents: Kinetic and DFT study. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2018, 55, 288-297.
61. Matthews, L.R.; Guzman, Y.A.; Onel, O.; Niziolek, A.M.; Floudas, C.A. Natural gas to liquid transportation fuels under uncertainty using robust optimization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57 (32), 11112-11129.
62. Okeke, I.J.; Adams, T.A. Combining petroleum coke and natural gas for efficient liquid fuels production. *Energy* 2018, 163, 426-442.

63. Изучение абсорбции компонентов природного газа стабильным газовым конденсатом / Р.Е. Шестерикова, И.А. Галанин, Е.А. Шестерикова, В.В. Дунюшкин // Газовая промышленность. – 2012. – № 6 (677). – С. 47-49.

64. Подходы к оценке влияния стабильного конденсата на основные показатели товарной нефти на примере Новопортовского НГКМ / И.И. Заманов, П.Н. Афанасьев, А.В. Ким [и др.] // ПРОнефть. Профессионально о нефти. – 2021. – Т. 6. – № 1. – С. 88-93.

65. Гончаренко, М.В. Исследование схем работы установки первичной переработки стабильного газового конденсата / М.В. Гончаренко, В.Н. Носенко // Молодёжь третьего тысячелетия: Сборник научных статей, Омск, 10-28 апреля 2017 года. – Омск: Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2017. – С. 1591-1595.

66. Pouladi, B., Fanaei, M.A., Baghmisheh, G., 2019. Optimization of oxidative desulfurization of gas condensate via response surface methodology approach. J. Clean. Prod. 209, 965-977. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.283>.

67. Bassane, J.F.P., Sad, C.M.S., Neto, D.M.C., Santos, F.D., Silva, M., Tozzi, F.C., Filgueiras, P.R., de Castro, E.V.R., Romão, W., Santos, M.F.P., da Silva, J.O.R., Lacerda, J.V., 2016. Study of the effect of temperature and gas condensate addition on the viscosity of heavy oils. J. Petrol. Sci. Eng. 142, 163-169. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.02.006>.

68. Лебедев, М.С. Исследование свойств конденсата-растворителя, получаемого при производстве СПГ на ГРС / М.С. Лебедев, Д.О. Быков // АвтоГазоЗаправочный комплекс + Альтернативное топливо. – 2018. – Т. 17. – № 5. – С. 226-230.

69. Лебедев, М.С. Новый вид альтернативного топлива – газовый конденсат, получаемый при производстве СПГ на ГРС / М.С. Лебедев, Д.О. Быков // АвтоГазоЗаправочный комплекс + Альтернативное топливо. – 2018. – Т. 17. – № 12. – С. 554-555.

70. Burtmaya, I.A., Galulashvili, A.I., Gachechiladze, O.O., Ruzhinskaya, L.I., Khananashvili, A.I., Shafarenko, N.V. (2005). Membrane separation of stable gas condensates. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 41 (6), 432-435.
71. Aitani A., Akhtar M.N., Al-Khattaf S., Jin Y., Koseoglo O., Klein M.T. Catalytic upgrading of light naphtha to gasoline blending components: A mini review. *Energy Fuels*. 2019; 33 (5): 3828-3843.
72. Javdani A, Ahmadpour J, Yaripour F. Nano-sized ZSM-5 zeolite synthesized via seeding tech-nique for methanol conversions: A review. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019; 284: 443-458.
73. Ji Y., Yang H., Yan W. Strategies to enhance the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in hydrocarbon cracking: A review. *Catalysts*. 2017; 7 (12):367.
74. Alipour S.M. Recent advances in naphtha catalytic cracking by nano ZSM-5: A review *Chin. J. Catal.* 2016; 37 (5): 671-680.
75. Mohammadparast F., Halladj R., Askari S. The crystal size effect of nano-sized ZSM-5 in the catalytic performance of petrochemical processes: A review. *Chem. Eng. Commun.* 2015; 202 (4): 542-556.
76. Крылов, О.В. Ароматизация метана / О.В. Крылов // Катализ в промышленности. – 2008. – № 2. – С. 9-12.
77. Степанов, А.А. Исследование неокислительной конверсии метана на гранулированных Mo/ZSM-5 катализаторах / А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 10. – С. 59-66.
78. Восмерилова, Л.Н. Каталитическая ароматизация этана на цеолитах различного структурного типа, модифицированных цинком / Л.Н. Восмерилова, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмерилов // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 6. – С. 430.
79. Превращение n-нонана в условиях каталитического крекинга на катализаторах ZSM-5 и V₂O₅/ZSM-5 / К.А. Осипова, Д.С. Сенатов,

В.А. Охрименко, Т.В. Аниськова // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т. 18. – № 3. – С. 252-255.

80. Грициенко, А.А. Превращение пентан-гексановой фракции на Zr-содержащих каталитических системах / А.А. Грициенко, И.С. Анненков, Т.В. Аниськова // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 57. – № 1. – С. 62-65.

81. Мамедова, М.Т. Низкотемпературное изомеризационное превращение газового бензина на модифицированных цеолитных катализаторах / М.Т. Мамедова // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 62. – № 5. – С. 43-50.

82. Изучение эффективности использования цеолитных материалов в качестве компонентов катализаторов гидроизомеризации n-алканов / В.О. Беркань, Ш.Т. Азнабаев, Г.М. Сидоров, Д.Е. Алипов // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24. – № 1. – С. 67-72.

83. Шириязданов, Р.Р. Перспективы применения цеолитных катализаторов в процессах алкилирования, олигомеризации и этерификации / Р.Р. Шириязданов, И.С. Мансуров // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23. – № 3 (96). – С. 9-11.

84. Возможность использования цеолитов различных производителей для осушки углеводородного газа Астраханского ГПЗ филиала ООО «Газпром переработка» / М.М. Тугельтаев, О.Н. Каратун, О.В. Танаянц, В.В. Шардыко // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2021. – Т. 17. – № 2 (24). – С. 43-51.

85. Величкина, Л. Каталитическое облагораживание низкооктановых бензинов в присутствии природного цеолита / Л. Величкина, А. Восмерилов, В. Игошин // Бурение и нефть. – 2006. – № 4. – С. 8-10.

86. Особенности катализаторов безводородного облагораживания низкосортных бензиновых фракций / О.В. Потапенко, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина [и др.] // Катализ в промышленности. – 2016. – № 6. – С. 65-70.

87. Преимущества применения цеолитных катализаторов на установках производства кумола / Д.Х. Сафин, Р.Т. Зарипов, М.Г. Хайруллин [и др.] // Пластические массы. – 2021. – № 5-6. – С. 50-51.

88. Каталитическая активность природных и искусственных цеолитов в процессах газификации и пиролиза торфа / В.В. Алферов, О.С. Мисников, О.В. Кислица [и др.] // Катализ в промышленности. – 2006. – № 6. – С. 42-46.

89. Хомяков, И.С. Переработка легкого углеводородного сырья на алюмо- и железосиликатном высококремнеземном цеолите / И.С. Хомяков // Инновационные технологии в науке и образовании. – 2016. – № 4(8). – С. 41-43.

90. Катализаторы на основе цеолитов и цеолитоподобных материалов для переработки легкого углеводородного сырья в компоненты моторных топлив / Ю.А. Хамзин, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов [и др.] // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2017. – Т. 9. – № 5. – С. 134-148.

91. Конверсия биосубстратов в топливные компоненты в присутствии промышленных катализаторов / М.В. Цодиков, А.В. Чистяков, М.А. Губанов [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – № 3. – С. 819.

92. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга для прогнозирования индивидуального состава газов / Г.Ю. Назарова, Е.Н. Ивашкина, А.А. Орешина [и др.] // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: Материалы 10-й Международной научно-технической конференции, Омск, 26-29 февраля 2020 года / Редколлегия: В.А. Лихолобов [и др.]. – Омск: Омский государственный технический университет, 2020. – С. 43-44.

93. Афонин, А.А. Физико-химические особенности превращения углеводородов C₆, C₇ и фракции 85-180 °С на модифицированных высококремнистых цеолитах: специальность 02.00.04 «Физическая химия»:

автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Афонин Антон Анатольевич. – Саратов, 2011. – 22 с.

94. Кошкин, С.А. Составление формализованной схемы превращений углеводородов в процессе трансалкилирования – первый этап моделирования технологии получения этилбензола на цеолитсодержащих катализаторах / С.А. Кошкин, Л.С. Игнатова, Е.Н. Ивашкина // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й международной научно-технической конференции, Омск, 25-30 апреля 2016 года. – Омск: Омский государственный технический университет, 2016. – С. 14-15.

95. Ровенская, С.А. Прогнозирование работы промышленного реактора в процессе переработки газовых конденсатов в моторные топлива с учетом дезактивации цеолитных катализаторов: специальность 05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ровенская Светлана Анатольевна. – Томск, 2007. – 21 с.

96. Хомяков И.С. Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах: Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.13 / Хомяков Иван Сергеевич. – Томск – 2014. – 36 с.

97. Каталитический способ получения моторных топлив / Г.К. Боресков, А.И. Гриценко, В.Г. Степанов, К.Г. Ионе // Газовая промышленность. – 1985. – № 1. – С. 43.

98. НЗХК. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: http://www.nccp.ru/products/zeolite_catalysts, Доступ свободный. – Дата обращения 17.03.2022.

99. ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. М.: Стандартинформ, 2006 – 12 с.

100. ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости (с Поправками, с Изменением N 1). М.: ФГБУ «РСТ», 2021 – 39 с.

101. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. М.: Стандартиформ, 2006 – 15 с.

102. ГОСТ 31874-2012. Нефть сырая и нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров методом Рейда. М.: Стандартиформ, 2013 – 34 с.

103. ГОСТ Р 52714-2018. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. М.: Стандартиформ, 2018 – 16 с.

104. Киргина, М.В. Оптимизация рецептур смешения бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы / М.В. Киргина // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2019. – № 9(93). – С. 70-74. – EDN OXQLMH.

105. Boston University Information Services and Technology [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://www.bu.edu/tech/support/research/software-and-programming/gaussian/>. свободный – Дата обращения 18.04.2022 г.

106. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. 2000. 19 p.

107. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТГПУ, 2006. – 146 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Термодинамические характеристики реакций изомеризации парафиновых углеводородов

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
1	н-Бутан ↔ 2-метилпропан	-5,24	-6,40	-1,09	24	2,2-диметилбутан ↔ 2,3-диметилбутан	5,95	-2,53	7,59
2	н-Пентан ↔ 2-метилбутан	-2,16	3,95	-4,72	25	2-метилгексан ↔ 3-метилгексан	3,85	-0,31	4,05
3	н-Пентан ↔ 2,2-диметилпропан	-12,15	-29,37	6,88	26	2-метилгексан ↔ 2,2-диметилпентан	-3,15	-4,47	-0,26
4	н-Гексан ↔ 2-метилпентан	-1,80	2,04	-3,13	27	2-метилгексан ↔ 3,3-диметилпентан	5,63	-15,46	15,65
5	н-Гексан ↔ 3-метилпентан	1,78	4,01	-0,82	28	2-метилгексан ↔ 2,4-диметилпентан	3,76	-32,26	24,66
6	н-Гексан ↔ 2,2-диметилбутан	-5,20	-4,53	-2,26	29	2-метилгексан ↔ 2,3-диметилпентан	6,76	-5,62	10,40
7	н-Гексан ↔ 2,3-диметилбутан	0,76	-7,06	5,33	30	2-метилгексан ↔ 3-этилпентан	16,29	-6,05	20,20
8	н-Гептан ↔ 2-метилгексан	-2,09	6,08	-6,03	31	2-метилгексан ↔ 2,2,3-триметилбутан	4,10	-11,21	11,36
9	н-Гептан ↔ 3-метилгексан	1,76	5,77	-1,98	32	3-метилгексан ↔ 2,2-диметилпентан	-6,99	-4,16	-4,30
10	н-Гептан ↔ 2,2-диметилпентан	-5,24	1,61	-6,28	33	3-метилгексан ↔ 3,3-диметилпентан	1,79	-15,15	11,60
11	н-Гептан ↔ 3,3-диметилпентан	3,54	-9,38	9,62	34	3-метилгексан ↔ 2,4-диметилпентан	-0,09	-31,95	20,61
12	н-Гептан ↔ 2,4-диметилпентан	1,67	-26,18	18,63	35	3-метилгексан ↔ 2,3-диметилпентан	2,92	-5,31	6,36
13	н-Гептан ↔ 2,3-диметилпентан	4,67	0,46	4,38	36	3-метилгексан ↔ 3-этилпентан	12,44	-5,74	16,16
14	н-Гептан ↔ 3-этилпентан	14,20	0,03	14,18	37	3-метилгексан ↔ 2,2,3-триметилбутан	0,25	-10,90	7,32
15	н-Гептан ↔ 2,2,3-триметилбутан	2,01	-5,13	5,34	38	2,2-диметилпентан ↔ 3,3-диметилпентан	8,78	-10,99	15,90
16	н-Октан ↔ 2-метилгептан	-4,94	-3,18	-2,88	39	2,2-диметилпентан ↔ 2,4-диметилпентан	6,91	-27,79	24,92
17	н-Нонан ↔ 2-метилоктан	-2,19	7,17	-6,84	40	2,2-диметилпентан ↔ 2,3-диметилпентан	9,91	-1,16	10,66
18	2-метилбутан ↔ 2,2-диметилпропан	-9,99	-33,31	11,60	41	2,2-диметилпентан ↔ 3-этилпентан	19,44	-1,58	20,46
19	2-метилпентан ↔ 3-метилпентан	3,58	1,96	2,31	42	2,2-диметилпентан ↔ 2,2,3-триметилбутан	7,25	-6,75	11,62
20	2-метилпентан ↔ 2,2-диметилбутан	-3,39	-6,57	0,87	43	3,3-диметилпентан ↔ 2,4-диметилпентан	-1,88	-16,80	9,01
21	2-метилпентан ↔ 2,3-диметилбутан	2,56	-9,10	8,46	44	3,3-диметилпентан ↔ 2,3-диметилпентан	1,13	9,83	-5,24
22	3-метилпентан ↔ 2,2-диметилбутан	-6,97	-8,54	-1,44	45	3,3-диметилпентан ↔ 3-этилпентан	10,65	9,41	4,56
23	3-метилпентан ↔ 2,3-диметилбутан	-1,02	-11,07	6,15	46	3,3-диметилпентан ↔ 2,2,3-триметилбутан	-1,53	4,24	-4,28

Продолжение Таблицы А.1

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
47	2,4-диметилпентан ↔ 2,3-диметилпентан	3,00	26,64	-14,26	50	2,3-диметилпентан ↔ 3-этилпентан	9,52	-0,42	9,80
48	2,4-диметилпентан ↔ 3-этилпентан	12,53	26,21	-4,46	51	2,3-диметилпентан ↔ 2,2,3-триметилбутан	-2,66	-5,59	0,96
49	2,4-диметилпентан ↔ 2,2,3-триметилбутан	0,34	21,05	-13,30	52	3-этилпентан ↔ 2,2,3-триметилбутан	-12,19	-5,17	-8,84

Таблица А.2 – Термодинамические характеристики реакций крекинга парафиновых углеводородов с образованием олефинов

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
1	Пропан → Метан + Этилен	89,16	129,37	5,33	15	н-Гептан → Метан + Гексен-2	64,79	149,31	-31,96
2	н-Бутан → Метан + Пропилен	76,42	143,35	-16,47	16	н-Гептан → Метан + Гексен-3	66,01	150,17	-31,30
3	н-Бутан → Этан + Этилен	96,19	136,58	7,69	17	н-Гептан → Этан + Пентен-1	82,97	152,17	-15,63
4	н-Пентан → Метан + Бутен-1	76,91	145,33	-17,26	18	н-Гептан → Этан + Пентен-2	78,04	158,55	-24,70
5	н-Пентан → Метан + Бутен-2	64,73	141,64	-27,05	19	н-Гептан → Пропан + Бутен-1	83,25	163,04	-22,40
6	н-Пентан → Этан + Пропилен	82,97	152,00	-15,05	20	н-Гептан → Пропан + Бутен-2	71,07	159,35	-32,19
7	н-Пентан → Пропан + Этилен	95,54	146,19	0,81	21	н-Гептан → Бутан + Пропилен	82,28	162,50	-23,02
8	н-Гексан → Метан + Пентен-1	76,44	141,84	-15,48	22	н-Гептан → Пентан + Этилен	95,50	147,08	0,19
9	н-Гексан → Метан + Пентен-2	71,51	148,23	-24,55	23	н-Октан → Метан + гептен-1	73,49	138,56	-16,30
10	н-Гексан → Этан + Бутен-1	83,92	151,75	-14,42	24	н-Октан → Метан + гептен-2	61,92	140,96	-29,42
11	н-Гексан → Этан + Бутен-2	71,74	148,07	-24,21	25	н-Октан → Метан + гептен-3	68,48	140,57	-22,61
12	н-Гексан → Пропан + Пропилен	82,78	159,39	-20,51	26	н-Октан → Этан + Гексен-1	80,28	145,57	-14,05
13	н-Гексан → Бутан + Этилен	95,52	145,41	1,29	27	н-Октан → Этан + Гексен-2	68,72	147,61	-26,93
14	н-Гептан → Метан + Гексен-1	76,35	147,27	-19,09	28	н-Октан → Этан + Гексен-3	69,94	148,48	-26,27

Продолжение Таблицы А.2

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
29	н-Октан → Пропан + Пентен-1	79,70	151,43	-18,43	36	н-Нонан → Этан + Гептен-2	71,44	159,05	-31,62
30	н-Октан → Пропан + Пентен-2	74,77	157,82	-27,50	37	н-Нонан → Пропан + Гексен-2	71,04	166,67	-36,96
31	н-Октан → Бутан + Бутен-1	80,15	154,13	-19,73	38	н-Нонан → Бутан + Пентен-2	77,26	168,70	-32,06
32	н-Октан → Бутан + Бутен-2	67,97	150,44	-29,52	39	н-Нонан → Пентан + Бутен-2	70,94	159,89	-32,67
33	н-Октан → Пентан + Пропилен	79,66	152,15	-18,94	40	н-Нонан → Гексан + Пропилен	82,17	163,82	-23,98
34	н-Октан → Гексан + Этилен	92,42	138,96	2,38	41	н-Нонан → Гептан + Этилен	95,41	146,73	0,33
35	н-Нонан → Метан + Октен-2	64,66	150,51	-32,87					

Таблица А.3 – Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и н-парафинов

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
1	3 (Этилен) + (Пропилен) → (Бензол) + 3 (Метан)	-337,02	-99,53	-272,52	13	7 (Этилен) + 7 (Бутен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пентан)	-1063,95	-1031,79	-395,35
2	3 (Этилен) + 2 (Пропилен) → (Бензол) + 3 (Этан)	-399,20	-236,63	-245,86	14	4 (Этилен) + 4 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-615,95	-663,70	-185,87
3	3 (Этилен) + 3 (Пропилен) → (Бензол) + 3 (Пропан)	-483,00	-370,86	-242,68	15	9 (Этилен) + 9 (Бутен-2) → 2(Бензол) + 6 (Гептан)	-1397,00	-1646,41	-330,12
4	3 (Этилен) + 4 (Пропилен) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-566,27	-529,59	-223,10	16	5 (Этилен) + 5 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-773,24	-946,65	-159,81
5	3 (Этилен) + 5 (Пропилен) → (Бензол) + 3 (Пентан)	-648,12	-692,65	-199,28	17	2 (Этилен) + (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Метан)	-236,59	40,99	-263,15
6	3 (Этилен) + 6 (Пропилен) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-731,32	-849,02	-181,16	18	(Этилен) + 2 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Этан)	-198,34	44,42	-227,13
7	3 (Этилен) + 7 (Пропилен) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-813,11	-1017,09	-154,04	19	5 (Этилен) + (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Пропан)	-504,07	-347,12	-279,14
8	3 (Этилен) + 8 (Пропилен) → (Бензол) + 3 (Октан)	-887,09	-1149,10	-142,47	20	4 (Этилен) + 2 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-486,92	-365,32	-250,19
9	3 (Этилен) + 3 (Бутен-2) → 2(Бензол) + 6 (Метан)	-435,62	85,91	-491,29	21	3 (Этилен) + 3 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Пентан)	-468,33	-387,85	-217,00
10	2 (Этилен) + 2 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Этан)	-280,76	-85,58	-225,30	22	2 (Этилен) + 4 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-451,11	-403,69	-189,52
11	5 (Этилен) + 5 (Бутен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пропан)	-730,64	-422,47	-456,88	23	6 (Этилен) + 3 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-754,83	-829,08	-217,58
12	(Этилен) + 4 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-329,39	-227,48	-181,98	24	5 (Этилен) + 4 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-728,38	-820,57	-196,65

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
25	3 (Этилен) + 2 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Метан)	-364,72	230,81	-514,28	50	3 (Пропилен) + 3 (Пентен-2) → 2(Бензол) + 6 (Этан)	-375,61	65,10	-417,79
26	3 (Этилен) + (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Этан)	-305,29	-80,09	-253,40	51	5 (Пропилен) + 3(Пентен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пропан)	-543,20	-203,34	-411,44
27	3 (Этилен) + 4 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пропан)	-468,86	1,26	-469,68	52	(Пропилен) + 3 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-264,99	-108,01	-195,00
28	3 (Этилен) + 2 (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-378,46	-216,50	-238,17	53	2 (Пропилен) + 3 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Пентан)	-346,83	-271,06	-171,18
29	3 (Этилен) + 6 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пентан)	-611,29	-329,23	-397,95	54	3 (Пропилен) + 3 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-430,03	-427,43	-153,06
30	3 (Этилен) + 3 (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-449,60	-379,38	-203,76	55	4 (Пропилен) + 3 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-511,82	-595,51	-125,93
31	6 (Этилен) + 7 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Гептан)	-968,87	-938,36	-360,81	56	5 (Пропилен) + 3 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-585,80	-727,52	-114,37
32	3 (Этилен) + 4 (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-511,46	-522,92	-172,61	57	(Пропилен) + (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Метан)	-121,61	173,80	-234,23
33	(Этилен) + (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Метан)	-134,57	187,23	-255,90	58	2 (Пропилен) + (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Этан)	-183,79	36,70	-207,57
34	5 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Этан)	-515,02	-16,54	-504,30	59	3 (Пропилен) + (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Пропан)	-267,59	-97,52	-204,39
35	4 (Этилен) + (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Пропан)	-402,06	-200,89	-271,88	60	2 (Пропилен) + 2 (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-256,96	-99,71	-192,34
36	2 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-282,89	-72,86	-235,68	61	3 (Пропилен) + 2 (Гексен-2) → Бензол + 3 (Пентан)	-338,80	-262,77	-168,53
37	7 (Этилен) + (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Пентан)	-688,68	-639,47	-274,31	62	2 (Пропилен) + 3 (Гексен-2) → Бензол + 3 (Гексан)	-328,10	-262,59	-157,94
38	5 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-569,45	-509,08	-239,56	63	3 (Пропилен) + 3 (Гексен-2) → Бензол + 3 (Гептан)	-409,89	-430,66	-130,81
39	3 (Этилен) + 3 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-448,79	-390,39	-195,82	64	2 (Пропилен) + 4 (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-389,96	-406,13	-126,79
40	(Этилен) + 4 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-320,33	-235,64	-167,63	65	2 (Пропилен) + 3 (Гептен-2) → 3 (Бензол) + 9 (Метан)	-282,22	678,47	-721,87
41	2 (Пропилен) + 3 (Бутен-2) → 2(Бензол) + 6 (Метан)	-314,12	202,70	-445,46	66	(Пропилен) + 3 (Гептен-2) → 2 (Бензол) + 6 (Этан)	-191,07	387,01	-441,85
42	4 (Пропилен) + 3 (Бутен-2) → 2(Бензол) + 6 (Этан)	-438,48	-71,51	-392,15	67	3 (Пропилен) + 3 (Гептен-2) → 2 (Бензол) + 6 (Пропан)	-358,66	118,56	-435,49
43	(Пропилен) + 3 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Пропан)	-244,58	-85,88	-188,93	68	5 (Пропилен) + 3 (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Бутан)	-525,22	-198,90	-396,33
44	2 (Пропилен) + 3 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-327,86	-244,62	-169,35	69	7 (Пропилен) + 3 (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пентан)	-688,91	-525,02	-348,69
45	3 (Пропилен) + 3 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Пентан)	-409,70	-407,67	-145,53	70	(Пропилен) + 3 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-245,50	-105,53	-177,11
46	4 (Пропилен) + 3 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-492,91	-564,05	-127,41	71	2 (Пропилен) + 3 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-327,29	-273,60	-149,99
47	5 (Пропилен) + 3 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-574,70	-732,12	-100,29	72	3 (Пропилен) + 3 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-401,26	-405,61	-138,43
48	6 (Пропилен) + 3 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-648,68	-864,13	-88,72	73	(Бутен-2) + (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Метан)	-116,62	174,92	-229,96
49	(Пропилен) + 3 (Пентен-2) → 2(Бензол) + 6 (Метан)	-251,24	339,31	-471,11	74	(Бутен-2) + 4 (Пентен-2) → 2(Бензол) + 6 (Этан)	-276,71	222,77	-421,06

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
75	5 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пропан)	-408,28	-24,63	-392,32	100	6 (Пентен-2) + (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Бутан)	-436,06	-59,46	-397,53
76	2 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-246,97	-97,48	-183,81	101	3 (Пентен-2) + (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Пентан)	-252,92	-114,52	-178,71
77	3 (Бутен-2) + 6 (Пентен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пентан)	-576,75	-373,94	-334,43	102	6 (Пентен-2) + 3 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Гексан)	-578,35	-385,23	-328,72
78	(Бутен-2) + 4 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-331,14	-269,77	-156,32	103	3 (Пентен-2) + 2 (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-324,01	-282,41	-141,00
79	3 (Бутен-2) + 3 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-394,91	-427,32	-118,01	104	6 (Пентен-2) + 5 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Октан)	-702,07	-672,30	-266,41
80	5 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-450,88	-548,81	-95,25	105	4 (Пентен-2) + (Гептен-2) → 3(Бензол) + 9 (Метан)	-285,39	667,06	-717,64
81	3 (Бутен-2) + (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Метан)	-220,21	359,24	-453,00	106	(Пентен-2) + (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Этан)	-96,33	190,65	-219,87
82	3 (Бутен-2) + 2 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Этан)	-250,67	241,59	-407,22	107	2 (Пентен-2) + 5 (Гептен-2) → 3(Бензол) + 9 (Пропан)	-357,42	485,50	-672,02
83	3 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пропан)	-324,35	129,69	-408,39	108	3 (Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Бутан)	-345,43	105,89	-414,05
84	3 (Бутен-2) + (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-233,95	-88,07	-176,88	109	7 (Пентен-2) + (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пентан)	-512,29	-231,63	-362,19
85	6 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пентан)	-537,69	-345,71	-313,67	110	2 (Пентен-2) + 2 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-247,08	-111,23	-175,00
86	3 (Бутен-2) + 2 (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Гексан)	-305,10	-250,95	-142,48	111	4 (Пентен-2) + (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-330,45	-285,01	-145,77
87	6 (Бутен-2) + 5 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Гептан)	-679,86	-681,50	-238,24	112	5 (Пентен-2) + 5 (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Октан)	-624,33	-512,13	-292,47
88	3 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-366,95	-394,49	-111,33	113	(Гексен-2) + 3 (Гептен-2) → 3(Бензол) + 9 (Метан)	-188,31	835,01	-729,40
89	(Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Метан)	-149,18	508,37	-478,60	114	(Гексен-2) + 6 (Гептен-2) → 4(Бензол) + 12 (Этан)	-288,23	930,57	-891,24
90	2 (Бутен-2) + 4 (Гептен-2) → 3(Бензол) + 9 (Этан)	-269,39	588,19	-650,53	115	4 (Гексен-2) + 3 (Гептен-2) → 3(Бензол) + 9 (Пропан)	-344,53	490,68	-662,49
91	2 (Бутен-2) + (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Пропан)	-162,11	66,96	-205,50	116	2 (Гексен-2) + 6 (Гептен-2) → 3(Бензол) + 9 (Бутан)	-417,85	328,09	-630,45
92	(Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Бутан)	-162,92	61,06	-202,49	117	7 (Гексен-2) + 3 (Гептен-2) → 3(Бензол) + 9 (Пентан)	-558,17	-5,05	-554,89
93	7 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Пентан)	-537,56	-341,49	-316,27	118	(Гексен-2) + 6 (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Гексан)	-397,09	-54,51	-361,76
94	5 (Бутен-2) + 4 (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Гексан)	-539,03	-348,55	-313,17	119	(Гексен-2) + 3 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-233,38	-117,06	-157,53
95	5 (Бутен-2) + (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Гептан)	-375,32	-411,09	-108,93	120	3 (Гексен-2) + 6 (Гептен-2) → 2(Бензол) + 6 (Октан)	-520,81	-341,59	-299,46
96	4 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Октан)	-366,83	-390,26	-113,93	121	6 (Этилен) + 7 (Пропилен) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-1099,35	-1457,28	-155,03
97	3 (Пентен-2) + 2 (Гексен-2) → 3(Бензол) + 9 (Метан)	-278,94	669,65	-712,88	122	13 (Этилен) + 10 (Бутен-2) → 2(Бензол) + 6 (Нонан)	-1849,50	-2392,87	-298,92
98	6 (Пентен-2) + (Гексен-2) → 3(Бензол) + 9 (Этан)	-379,61	406,60	-643,09	123	4 (Этилен) + 5 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-718,71	-871,43	-154,02
99	3 (Пентен-2) + 5 (Гексен-2) → 3(Бензол) + 9 (Пропан)	-435,16	325,32	-645,97	124	9 (Этилен) + 8 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Нонан)	-1325,94	-1545,40	-324,52

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
125	6 (Этилен) + 3 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-735,03	-830,58	-196,81	150	6 (Этилен) + 4 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-813,84	-924,91	-214,50
126	7 (Пропилен) + 3 (Бутен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-739,43	-1055,52	-55,46	151	13 (Этилен) + 9 (Бутен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Октан)	-1777,16	-2096,71	-418,50
127	6 (Пропилен) + 3 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-676,56	-918,91	-81,10	152	5 (Этилен) + 2 (Пентен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Метан)	-583,88	12,51	-591,98
128	5 (Пропилен) + 3 (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-574,62	-754,07	-85,98	153	4 (Этилен) + (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Этан)	-414,87	-189,24	-292,25
129	4 (Пропилен) + 3 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-492,02	-597,00	-105,16	154	3 (Этилен) + 2 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Пропан)	-398,24	-182,94	-279,70
130	2 (Бутен-2) + 5 (Пентен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-478,76	-603,59	-87,64	155	2 (Этилен) + 3 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Бутан)	-381,09	-201,14	-250,75
131	6 (Бутен-2) + 7 (Гексен-2) → 2(Бензол) + 6 (Нонан)	-821,51	-1015,21	-163,66	156	6 (Этилен) + 2 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-684,87	-621,52	-282,12
132	3 (Бутен-2) + 3 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-375,11	-428,82	-97,24	157	5 (Этилен) + 3 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Гексан)	-667,64	-637,36	-254,63
133	3 (Пентен-2) + 3 (Гексен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-394,83	-449,27	-103,71	158	4 (Этилен) + 4 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-649,00	-664,90	-218,14
134	(Пентен-2) + 4 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-310,65	-286,50	-125,00	159	3 (Этилен) + 5 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Октан)	-622,55	-656,38	-197,21
135	2 (Гексен-2) + 3 (Гептен-2) → (Бензол) + 3 (Нонан)	-304,20	-283,91	-120,23	160	2 (Этилен) + (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Метан)	-237,71	80,67	-289,98
136	2 (Этилен) + 2 (Пропилен) → (Толуол) + 3 (Метан)	-331,62	-75,88	-282,45	161	7 (Этилен) + 2 (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Этан)	-721,29	-229,66	-572,47
137	2 (Этилен) + 3 (Пропилен) → (Толуол) + 3 (Этан)	-393,80	-212,98	-255,79	162	5 (Этилен) + (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Пропан)	-505,19	-307,45	-305,97
138	2 (Этилен) + 4 (Пропилен) → (Толуол) + 3 (Пропан)	-477,60	-347,20	-252,61	163	(Этилен) + 6 (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Бутан)	-436,80	44,19	-465,44
139	5 (Этилен) + 3 (Пропилен) → (Толуол) + 3 (Бутан)	-682,38	-622,73	-278,85	164	5 (Этилен) + 2 (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-576,41	-472,69	-270,10
140	2 (Этилен) + 6 (Пропилен) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-642,72	-669,00	-209,21	165	4 (Этилен) + 7 (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Гексан)	-794,49	-554,91	-434,91
141	2 (Этилен) + 7 (Пропилен) → (Толуол) + 3 (Гексан)	-725,92	-825,37	-191,09	166	5 (Этилен) + 3 (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-647,49	-640,59	-232,39
142	2 (Этилен) + 8 (Пропилен) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-807,71	-993,44	-163,96	167	7 (Этилен) + 8 (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Октан)	-1133,62	-1115,32	-410,90
143	2 (Этилен) + 9 (Пропилен) → (Толуол) + 3 (Октан)	-881,69	-1125,45	-152,40	168	3 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Метан)	-379,85	304,97	-577,47
144	(Этилен) + 2 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Метан)	-213,18	75,17	-261,89	169	3 (Этилен) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Этан)	-312,86	-43,01	-284,99
145	(Этилен) + 6 (Бутен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Этан)	-432,28	27,20	-449,90	170	(Этилен) + 2 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Пропан)	-194,21	109,53	-265,19
146	2 (Этилен) + 3 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Пропан)	-360,69	-179,02	-244,68	171	6 (Этилен) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Бутан)	-601,44	-452,75	-308,05
147	7 (Этилен) + 6 (Бутен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Бутан)	-1009,43	-792,29	-496,03	172	4 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-480,84	-329,05	-267,61
148	(Этилен) + 5 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-407,37	-349,76	-180,72	173	2 (Этилен) + 3 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Гексан)	-361,60	-198,66	-232,87
149	9 (Этилен) + 8 (Бутен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Гексан)	-1342,59	-1396,88	-437,41	174	7 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-767,34	-770,29	-268,19

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
175	5 (Этилен) + 3 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Октан)	-638,87	-615,54	-240,00	201	2 (Пропилен) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Этан)	-191,36	73,78	-239,16
176	2 (Пропилен) + (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Метан)	-211,64	58,04	-249,25	202	3 (Пропилен) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Пропан)	-275,15	-60,44	-235,99
177	3 (Пропилен) + (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Этан)	-273,83	-79,06	-222,60	203	4 (Пропилен) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Бутан)	-358,43	-219,18	-216,40
178	4 (Пропилен) + (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Пропан)	-357,62	-213,28	-219,42	204	5 (Пропилен) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-440,27	-382,24	-192,58
179	(Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Бутан)	-323,99	-203,83	-191,91	205	6 (Пропилен) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Гексан)	-523,48	-538,61	-174,46
180	2 (Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-405,84	-366,89	-168,09	206	7 (Пропилен) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-605,27	-706,68	-147,34
181	3 (Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Гексан)	-489,04	-523,26	-149,97	207	(Пропилен) + 4 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Октан)	-314,92	-211,99	-177,56
182	4 (Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-570,83	-691,33	-122,85	208	5 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → 3 (Толуол) + 9 (Метан)	-437,14	489,44	-754,30
183	5 (Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Октан)	-644,81	-823,34	-111,28	209	2 (Бутен-2) + (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Этан)	-174,93	78,60	-225,86
184	5 (Пропилен) + (Пентен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Метан)	-441,30	105,55	-509,70	210	3 (Бутен-2) + 4 (Пентен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Пропан)	-436,56	35,89	-459,82
185	(Пропилен) + 2 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Этан)	-192,94	68,07	-237,05	211	(Бутен-2) + 3 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Бутан)	-261,12	-67,22	-217,56
186	2(Пропилен) + 2(Пентен-2) → (Толуол) + 3(Пропан)	-276,74	-66,15	-233,87	212	3 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-324,95	-219,75	-182,55
187	3 (Пропилен) + 2 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Бутан)	-360,01	-224,88	-214,29	213	5 (Бутен-2) + (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Гексан)	-390,14	-365,60	-153,24
188	4(Пропилен) + 2(Пентен-2) → (Толуол) + 3(Пентан)	-441,86	-387,94	-190,47	214	2 (Бутен-2) + 4 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-409,06	-397,06	-151,76
189	5 (Пропилен) + 2(Пентен-2) → (Толуол) + 3(Гексан)	-525,06	-544,31	-172,35	215	4 (Бутен-2) + 3 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Октан)	-465,02	-518,55	-129,00
190	(Пропилен) + 5 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-427,07	-407,59	-162,95	216	(Бутен-2) + (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Метан)	-117,74	214,59	-256,79
191	2 (Пропилен) + 5 (Пентен-2) → (Толуол) + 3(Октан)	-501,05	-539,60	-151,39	217	5 (Бутен-2) + (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Этан)	-336,84	166,61	-444,80
192	4(Пропилен) + 3(Гексен-2) → 3(Толуол) + 9(Метан)	-470,12	475,57	-778,29	218	(Бутен-2) + 2 (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Пропан)	-169,81	99,81	-234,49
193	5 (Пропилен) + 4 (Гексен-2) → 3 (Толуол) + 9(Этан)	-562,76	220,82	-705,85	219	5 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Бутан)	-483,17	-106,21	-414,35
194	6(Пропилен) + 5(Гексен-2) → 3(Толуол) + 9(Пропан)	-720,24	-25,30	-703,85	220	(Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-241,02	-65,44	-198,62
195	7 (Пропилен) + 6 (Гексен-2) → 3(Толуол) + 9(Бутан)	-876,17	-344,96	-652,64	221	5 (Бутен-2) + 5 (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Гексан)	-625,45	-431,97	-345,54
196	8(Пропилен) + 7(Гексен-2) → 3(Толуол) + 9(Пентан)	-1027,79	-677,59	-588,72	222	(Бутен-2) + 4 (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-312,11	-233,33	-160,91
197	9(Пропилен) + 8(Гексен-2) → 3(Толуол) + 9(Гексан)	-1183,50	-990,15	-541,88	223	5 (Бутен-2) + 7 (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Октан)	-749,17	-719,05	-283,23
198	10(Пропилен) + 9(Гексен-2) → 3(Толуол) + 9(Гептан)	-1334,96	-1337,83	-468,05	224	4 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → 3 (Толуол) + 9 (Метан)	-353,08	647,98	-772,98
199	11(Пропилен) + 10(Гексен-2) → 3(Толуол) + 9(Октан)	-1462,99	-1577,31	-440,89	225	3 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Этан)	-265,80	315,74	-470,40
200	(Пропилен) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Метан)	-129,17	210,88	-265,82	226	(Бутен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Пропан)	-268,46	352,97	-497,18

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
227	3 (Бутен-2) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Бутан)	-241,52	-50,99	-208,48	253	3 (Гексен-2) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Гексан)	-241,76	-68,97	-197,07
228	2 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-240,89	-61,21	-201,23	254	7 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Гептан)	-553,18	-317,53	-347,42
229	(Бутен-2) + 3 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Гексан)	-241,63	-64,74	-199,67	255	4 (Гексен-2) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Октан)	-303,62	-212,50	-165,91
230	7 (Бутен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Гептан)	-694,87	-603,13	-304,04	256	8 (Этилен) + 6 (Пропилен) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-1215,45	-1550,42	-210,78
231	6 (Бутен-2) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Октан)	-445,43	-502,32	-119,93	257	7 (Этилен) + 5 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-980,10	-1231,18	-182,30
232	2 (Пентен-2) + 5 (Гексен-2) → 4 (Толуол) + 12 (Метан)	-413,06	993,84	-1057,07	258	7 (Этилен) + 4 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-935,24	-1105,09	-219,14
233	4 (Пентен-2) + (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Этан)	-291,97	292,70	-481,64	259	5 (Этилен) + 4 (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-718,32	-807,44	-195,10
234	2 (Пентен-2) + (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Пропан)	-182,83	90,40	-241,41	260	3 (Этилен) + 4 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-527,18	-520,17	-190,12
235	4 (Пентен-2) + 3 (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Бутан)	-438,31	19,88	-451,19	261	6 (Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-735,56	-1014,73	-78,02
236	2 (Пентен-2) + 2 (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-254,04	-74,85	-205,54	262	3 (Пропилен) + 5 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-591,80	-730,99	-118,12
237	4 (Пентен-2) + 5 (Гексен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Гексан)	-580,59	-305,89	-382,38	263	12 (Пропилен) + 11 (Гексен-2) → 3 (Толуол) + 9 (Нонан)	-1641,35	-1994,93	-348,63
238	2 (Пентен-2) + 3 (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Гептан)	-325,13	-242,74	-167,83	264	2 (Пропилен) + 4 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-405,68	-403,38	-144,29
239	5 (Пентен-2) + (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Октан)	-407,14	-383,05	-158,92	265	6 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-537,77	-699,41	-84,55
240	(Пентен-2) + 5 (Гептен-2) → 4 (Толуол) + 12 (Метан)	-335,33	1154,01	-1083,13	266	4 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-453,84	-545,09	-100,62
241	(Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Этан)	-201,34	458,05	-498,16	267	5 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-453,71	-540,87	-103,23
242	5 (Пентен-2) + (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Пропан)	-372,11	178,20	-487,58	268	2 (Пентен-2) + 4 (Гексен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-395,96	-409,60	-130,54
243	(Пентен-2) + 2 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Бутан)	-177,06	91,32	-236,24	269	4 (Пентен-2) + 2 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-408,85	-414,78	-140,07
244	3 (Пентен-2) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Пентан)	-260,49	-77,44	-210,31	270	(Гексен-2) + 4 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Нонан)	-311,77	-246,83	-151,82
245	3 (Пентен-2) + 5 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Гексан)	-502,85	-145,72	-408,43	271	(Этилен) + 3 (Пропилен) → (п-Ксилол) + 3 (Метан)	-325,80	-77,40	-275,65
246	7 (Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Гептан)	-669,60	-493,27	-349,96	272	(Этилен) + 4 (Пропилен) → (п-Ксилол) + 3 (Этан)	-387,98	-214,50	-248,99
247	2 (Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Октан)	-316,51	-217,69	-175,44	273	4 (Этилен) + 3 (Пропилен) → (п-Ксилол) + 3 (Пропан)	-593,28	-465,51	-291,63
248	(Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Метан)	-164,44	578,30	-539,18	274	4 (Этилен) + 4 (Пропилен) → (п-Ксилол) + 3 (Бутан)	-676,56	-624,24	-272,05
249	(Гексен-2) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Этан)	-97,45	230,32	-246,70	275	4 (Этилен) + 5 (Пропилен) → (п-Ксилол) + 3 (Пентан)	-758,40	-787,30	-248,23
250	3 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Пропан)	-268,58	348,75	-494,57	276	4 (Этилен) + 6 (Пропилен) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-841,61	-943,67	-230,11
251	2 (Гексен-2) + (Гептен-2) → (Толуол) + 3 (Бутан)	-170,62	93,91	-231,47	277	4 (Этилен) + 7 (Пропилен) → (п-Ксилол) + 3 (Гептан)	-923,40	-1111,75	-202,99
252	5 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (Толуол) + 6 (Пентан)	-411,01	18,26	-422,84	278	7 (Этилен) + 6 (Пропилен) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-1118,88	-1360,54	-237,25

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
279	3 (Этилен) + 4 (Бутен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Метан)	-536,22	30,52	-556,00	305	5 (Этилен) + (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пропан)	-512,34	-295,54	-320,83
280	(Этилен) + 3 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Этан)	-271,07	-46,31	-241,06	306	3 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Бутан)	-393,18	-167,51	-284,63
281	5 (Этилен) + 6 (Бутен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Пропан)	-831,24	-477,86	-521,59	307	(Этилен) + 3 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пентан)	-272,58	-43,81	-244,19
282	4 (Этилен) + 3 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Бутан)	-559,65	-456,06	-264,13	308	6 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-679,73	-603,73	-288,51
283	7 (Этилен) + 8 (Бутен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Пентан)	-1164,55	-1087,18	-460,06	309	4 (Этилен) + 3 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гептан)	-559,07	-485,04	-244,77
284	5 (Этилен) + 4 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-726,23	-758,35	-234,82	310	2 (Этилен) + 4 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-430,61	-330,29	-216,58
285	9 (Этилен) + 10 (Бутен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Гептан)	-1497,60	-1701,80	-394,83	311	(Пропилен) + 2 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Метан)	-207,36	73,66	-255,09
286	6 (Этилен) + 5 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-883,53	-1041,30	-208,76	312	2 (Пропилен) + 2 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Этан)	-269,54	-63,44	-228,43
287	3 (Этилен) + (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Метан)	-346,87	-53,66	-312,10	313	3 (Пропилен) + 2 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пропан)	-353,34	-197,67	-225,25
288	2 (Этилен) + 2 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Этан)	-308,63	-50,23	-276,08	314	4 (Пропилен) + 2 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Бутан)	-436,61	-356,40	-205,67
289	(Этилен) + 3 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пропан)	-291,99	-43,92	-263,53	315	5 (Пропилен) + 2 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пентан)	-518,46	-519,46	-181,85
290	5 (Этилен) + 2 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Бутан)	-597,20	-459,97	-299,14	316	2 (Пропилен) + 5 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-484,75	-507,64	-155,80
291	4 (Этилен) + 3 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пентан)	-578,62	-482,50	-265,96	317	3 (Пропилен) + 5 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гептан)	-566,54	-675,72	-128,68
292	3 (Этилен) + 4 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-561,39	-498,35	-238,47	318	4 (Пропилен) + 5 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-640,52	-807,73	-117,11
293	2 (Этилен) + 5 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гептан)	-542,75	-525,89	-201,98	319	2 (Пропилен) + (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Метан)	-225,37	63,13	-266,28
294	6 (Этилен) + 4 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-838,66	-915,22	-245,60	320	3 (Пропилен) + (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Этан)	-287,55	-73,97	-239,62
295	2 (Этилен) + 3 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Метан)	-369,88	314,84	-573,89	321	4 (Пропилен) + (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пропан)	-371,35	-208,19	-236,44
296	(Этилен) + 2 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Этан)	-200,17	98,59	-264,06	322	5 (Пропилен) + (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Бутан)	-454,63	-366,93	-216,86
297	5 (Этилен) + 4 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Пропан)	-689,43	-188,04	-567,58	323	(Пропилен) + 4 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пентан)	-356,68	-225,19	-210,76
298	4 (Этилен) + 2 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Бутан)	-488,74	-311,15	-287,12	324	2 (Пропилен) + 4 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-439,89	-381,56	-192,64
299	5 (Этилен) + 6 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Пентан)	-831,86	-518,53	-495,85	325	3 (Пропилен) + 4 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гептан)	-521,68	-549,63	-165,52
300	4 (Этилен) + 3 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-559,89	-474,03	-252,71	326	4 (Пропилен) + 4 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-595,66	-681,64	-153,95
301	8 (Этилен) + 7 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Гептан)	-1189,44	-1127,66	-458,72	327	5 (Пропилен) + 3 (Гексен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Метан)	-574,17	354,24	-803,71
302	4 (Этилен) + 4 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-621,75	-617,57	-221,56	328	6 (Пропилен) + 4 (Гексен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Этан)	-666,81	99,48	-731,27
303	2 (Этилен) + (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Метан)	-244,86	92,57	-304,85	329	7 (Пропилен) + 5 (Гексен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Пропан)	-824,29	-146,64	-729,27
304	7 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Этан)	-735,59	-205,84	-602,20	330	8 (Пропилен) + 6 (Гексен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Бутан)	-980,22	-466,30	-678,06

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
331	9 (Пропилен) + 7 (Гексен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Пентан)	-1131,84	-798,92	-614,14	357	7 (Бутен-2) + 5 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Гептан)	-780,46	-736,89	-302,95
332	10 (Пропилен) + 8 (Гексен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Гексан)	-1287,55	-1111,49	-567,31	358	2 (Бутен-2) + 4 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-381,80	-349,73	-155,18
333	11 (Пропилен) + 9 (Гексен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Гептан)	-1439,01	-1459,16	-493,47	359	(Бутен-2) + (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Метан)	-124,89	226,49	-271,66
334	12 (Пропилен) + 10 (Гексен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Октан)	-1567,04	-1698,65	-466,31	360	7 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Этан)	-526,77	283,53	-710,50
335	5 (Пропилен) + (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Метан)	-449,15	131,96	-534,67	361	5 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Пропан)	-424,82	78,53	-475,71
336	7 (Пропилен) + (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Этан)	-573,52	-142,24	-481,35	362	3 (Бутен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Бутан)	-426,44	66,74	-469,68
337	(Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пропан)	-188,40	108,01	-258,39	363	4 (Бутен-2) + (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пентан)	-319,08	-198,43	-190,49
338	2 (Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Бутан)	-271,67	-50,72	-238,80	364	3 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-319,81	-201,97	-188,94
339	3 (Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пентан)	-353,52	-213,78	-214,99	365	2 (Бутен-2) + 3 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гептан)	-319,13	-217,20	-178,38
340	4 (Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-436,72	-370,15	-196,86	366	(Бутен-2) + 4 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-310,64	-196,37	-183,39
341	5 (Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гептан)	-518,51	-538,23	-169,74	367	(Пентен-2) + (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Метан)	-131,46	219,68	-273,81
342	6 (Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-592,49	-670,24	-158,18	368	2 (Пентен-2) + 3 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Этан)	-293,38	321,70	-501,84
343	3 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Метан)	-333,83	294,45	-524,63	369	(Пентен-2) + 2 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пропан)	-183,53	104,90	-251,51
344	(Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Этан)	-188,65	83,69	-242,88	370	2 (Пентен-2) + 5 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Бутан)	-439,71	48,88	-471,39
345	3 (Бутен-2) + (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пропан)	-254,44	-40,01	-228,52	371	(Пентен-2) + 3 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пентан)	-254,75	-60,34	-215,64
346	5 (Бутен-2) + 4 (Пентен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Бутан)	-594,55	-250,34	-432,32	372	4 (Пентен-2) + (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-345,98	-225,01	-200,18
347	2 (Бутен-2) + 3 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пентан)	-338,67	-214,66	-199,57	373	(Пентен-2) + 4 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гептан)	-325,83	-228,24	-177,93
348	4 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-403,87	-360,51	-170,26	374	4 (Пентен-2) + 2 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-407,84	-368,55	-169,02
349	(Бутен-2) + 5 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гептан)	-422,78	-391,97	-168,78	375	3 (Пентен-2) + (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Метан)	-269,37	436,76	-552,39
350	3 (Бутен-2) + 4 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-478,75	-513,46	-146,03	376	7 (Пентен-2) + (Гептен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Этан)	-501,50	393,39	-756,41
351	(Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Метан)	-249,90	448,77	-540,70	377	2 (Пентен-2) + (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Пропан)	-189,98	102,31	-256,27
352	2 (Бутен-2) + (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Этан)	-175,63	93,10	-235,96	378	(Пентен-2) + 5 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Бутан)	-361,98	209,05	-497,44
353	4 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Пропан)	-424,95	74,31	-473,10	379	5 (Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Пентан)	-528,83	-128,47	-445,58
354	2 (Бутен-2) + 2 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Бутан)	-248,80	-43,31	-220,74	380	(Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-255,35	-59,65	-216,70
355	4 (Бутен-2) + 5 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Пентан)	-567,38	-256,18	-401,37	381	3 (Пентен-2) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гептан)	-338,73	-233,43	-187,46
356	2 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-319,94	-206,19	-186,33	382	5 (Пентен-2) + (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-414,29	-371,14	-173,79

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
383	2 (Гексен-2) + 3 (Гептен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Метан)	-303,76	824,39	-837,96	409	4 (Этилен) + 4 (Пропилен) → (Этилбензол) + 3 (Бутан)	-670,00	-650,69	-248,35
384	7 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → 4 (п-Ксилол) + 12 (Этан)	-489,68	811,35	-1015,44	410	4 (Этилен) + 5 (Пропилен) → (Этилбензол) + 3 (Пентан)	-751,84	-813,75	-224,54
385	(Гексен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Пропан)	-282,88	372,57	-524,31	411	4 (Этилен) + 6 (Пропилен) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-835,05	-970,12	-206,41
386	(Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Бутан)	-177,77	105,82	-246,34	412	4 (Этилен) + 7 (Пропилен) → (Этилбензол) + 3 (Гептан)	-916,84	-1138,19	-179,29
387	3 (Гексен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Пентан)	-425,31	42,08	-452,57	413	7 (Этилен) + 6 (Пропилен) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-1112,32	-1386,99	-213,55
388	2 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Гексан)	-248,91	-57,06	-211,93	414	3 (Этилен) + 4 (Бутен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Метан)	-523,10	-22,37	-508,61
389	5 (Гексен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Гептан)	-567,48	-293,72	-377,15	415	(Этилен) + 3 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Этан)	-264,51	-72,76	-217,36
390	3 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Октан)	-310,77	-200,60	-180,78	416	5 (Этилен) + 6 (Бутен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Пропан)	-818,12	-530,75	-474,20
391	7 (Этилен) + 7 (Пропилен) → (п-Ксилол) + 3 (Нонан)	-1209,64	-1551,93	-203,98	417	4 (Этилен) + 3 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Бутан)	-553,09	-482,50	-240,43
392	11 (Этилен) + 12 (Бутен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Нонан)	-1830,13	-2314,33	-330,44	418	7 (Этилен) + 8 (Бутен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Пентан)	-1151,43	-1140,07	-412,66
393	5 (Этилен) + 5 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Нонан)	-828,99	-966,08	-202,97	419	5 (Этилен) + 4 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-719,67	-784,80	-211,12
394	11 (Этилен) + 8 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Нонан)	-1546,51	-1734,71	-422,42	420	9 (Этилен) + 10 (Бутен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Гептан)	-1484,48	-1754,69	-347,44
395	7 (Этилен) + 3 (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Нонан)	-845,31	-925,23	-245,76	421	6 (Этилен) + 5 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-876,97	-1067,75	-185,07
396	5 (Пропилен) + 5 (Бутен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Нонан)	-731,28	-999,12	-83,85	422	3 (Этилен) + (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Метан)	-340,31	-80,10	-288,41
397	5 (Пропилен) + 4 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Нонан)	-686,41	-873,03	-120,69	423	2 (Этилен) + 2 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Этан)	-302,07	-76,68	-252,38
398	9 (Пропилен) + 13 (Гексен-2) → 3 (п-Ксилол) + 9 (Нонан)	-1557,58	-1803,18	-389,12	424	(Этилен) + 3 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пропан)	-285,43	-70,37	-239,83
399	7 (Пропилен) + 7 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Нонан)	-1002,17	-1096,55	-291,60	425	5 (Этилен) + 2 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Бутан)	-590,65	-486,42	-275,44
400	5 (Бутен-2) + 3 (Пентен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Нонан)	-551,49	-694,32	-101,57	426	4 (Этилен) + 3 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пентан)	-572,06	-508,95	-242,26
401	7 (Бутен-2) + 7 (Гексен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Нонан)	-922,11	-1070,60	-228,36	427	3 (Этилен) + 4 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-554,84	-524,79	-214,77
402	7 (Бутен-2) + (Гептен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Нонан)	-531,90	-678,09	-92,49	428	2 (Этилен) + 5 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гептан)	-536,19	-552,34	-178,28
403	(Пентен-2) + 5 (Гексен-2) → (п-Ксилол) + 3 (Нонан)	-396,66	-395,10	-140,64	429	6 (Этилен) + 4 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-832,11	-941,66	-221,91
404	7 (Пентен-2) + 5 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Нонан)	-825,55	-803,16	-305,10	430	2 (Этилен) + 3 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Метан)	-356,76	261,95	-526,50
405	7 (Гексен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (п-Ксилол) + 6 (Нонан)	-709,14	-627,43	-302,56	431	(Этилен) + 2 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Этан)	-193,61	72,15	-240,36
406	(Этилен) + 3 (Пропилен) → (Этилбензол) + 3 (Метан)	-319,24	-103,84	-251,95	432	5 (Этилен) + 4 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Пропан)	-676,31	-240,94	-520,19
407	(Этилен) + 4 (Пропилен) → (Этилбензол) + 3 (Этан)	-381,42	-240,95	-225,29	433	4 (Этилен) + 2 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Бутан)	-482,19	-337,60	-263,42
408	4 (Этилен) + 3 (Пропилен) → (Этилбензол) + 3 (Пропан)	-586,72	-491,96	-267,94	434	5 (Этилен) + 6 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Пентан)	-818,74	-571,43	-448,45

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
435	4 (Этилен) + 3 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-553,33	-500,48	-229,02	461	4 (Пропилен) + 4 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-589,10	-708,09	-130,26
436	8 (Этилен) + 7 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Гептан)	-1176,32	-1180,56	-411,32	462	5 (Пропилен) + 3 (Гексен-2) → 3 (Этилбензол) + 9 (Метан)	-554,49	274,89	-732,62
437	4 (Этилен) + 4 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-615,19	-644,02	-197,86	463	6 (Пропилен) + 4 (Гексен-2) → 3 (Этилбензол) + 9 (Этан)	-647,13	20,14	-660,18
438	2 (Этилен) + (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Метан)	-238,30	66,13	-281,15	464	7 (Пропилен) + 5(Гексен-2) → 3(Этилбензол) + 9 (Пропан)	-804,62	-225,98	-658,18
439	7 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Этан)	-722,47	-258,74	-554,81	465	8 (Пропилен) + 6 (Гексен-2) → 3 (Этилбензол) + 9 (Бутан)	-960,54	-545,64	-606,97
440	5 (Этилен) + (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пропан)	-505,78	-321,98	-297,14	466	9 (Пропилен) + 7(Гексен-2) → 3 (Этилбензол) + 9 (Пентан)	-1112,16	-878,27	-543,05
441	3 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Бутан)	-386,62	-193,96	-260,93	467	10 (Пропилен) + 8(Гексен-2) → 3(Этилбензол) + 9(Гексан)	-1267,87	-1190,83	-496,22
442	(Этилен) + 3 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пентан)	-266,02	-70,26	-220,49	468	11 (Пропилен) + 9(Гексен-2) → 3(Этилбензол) + 9(Гептан)	-1419,33	-1538,51	-422,38
443	6 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-673,17	-630,18	-264,82	469	12 (Пропилен) + 10(Гексен-2) → 3(Этилбензол) + 9(Октан)	-1547,36	-1777,99	-395,22
444	4 (Этилен) + 3 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гептан)	-552,52	-511,49	-221,07	470	5 (Пропилен) + (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Метан)	-436,04	79,07	-487,27
445	2 (Этилен) + 4 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-424,05	-356,74	-192,88	471	7 (Пропилен) + (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Этан)	-560,40	-195,13	-433,96
446	(Пропилен) + 2 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Метан)	-200,80	47,21	-231,39	472	(Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пропан)	-181,84	81,56	-234,69
447	2 (Пропилен) + 2 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Этан)	-262,98	-89,89	-204,73	473	2 (Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Бутан)	-265,11	-77,17	-215,11
448	3 (Пропилен) + 2 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пропан)	-346,78	-224,11	-201,55	474	3 (Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пентан)	-346,96	-240,23	-191,29
449	4 (Пропилен) + 2 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Бутан)	-430,06	-382,85	-181,97	475	4 (Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-430,16	-396,60	-173,17
450	5 (Пропилен) + 2 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пентан)	-511,90	-545,91	-158,15	476	5 (Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гептан)	-511,95	-564,67	-146,04
451	2 (Пропилен) + 5 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-478,20	-534,09	-132,10	477	6 (Пропилен) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-585,93	-696,68	-134,48
452	3 (Пропилен) + 5 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гептан)	-559,98	-702,16	-104,98	478	3 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Метан)	-320,71	241,55	-477,24
453	4 (Пропилен) + 5 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-633,96	-834,17	-93,42	479	(Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Этан)	-182,09	57,24	-219,19
454	2 (Пропилен) + (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Метан)	-218,81	36,68	-242,58	480	3 (Бутен-2) + (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пропан)	-247,88	-66,45	-204,82
455	3 (Пропилен) + (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Этан)	-280,99	-100,42	-215,92	481	5 (Бутен-2) + 4 (Пентен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Бутан)	-581,43	-303,24	-384,93
456	4 (Пропилен) + (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пропан)	-364,79	-234,64	-212,74	482	2 (Бутен-2) + 3 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пентан)	-332,11	-241,11	-175,87
457	5 (Пропилен) + (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Бутан)	-448,07	-393,37	-193,16	483	4 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-397,31	-386,95	-146,56
458	(Пропилен) + 4 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пентан)	-350,13	-251,63	-187,07	484	(Бутен-2) + 5 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гептан)	-416,22	-418,42	-145,09
459	2 (Пропилен) + 4 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-433,33	-408,01	-168,94	485	3 (Бутен-2) + 4 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-472,19	-539,90	-122,33
460	3 (Пропилен) + 4 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гептан)	-515,12	-576,08	-141,82	486	(Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Метан)	-236,79	395,87	-493,31

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
487	2 (Бутен-2) + (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Этан)	-169,07	66,65	-212,27	513	(Пентен-2) + 5 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Бутан)	-348,86	156,16	-450,05
488	4 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Пропан)	-411,83	21,41	-425,71	514	5 (Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Пентан)	-515,71	-181,36	-398,19
489	2 (Бутен-2) + 2 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Бутан)	-242,24	-69,76	-197,04	515	(Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-248,79	-86,10	-193,00
490	4 (Бутен-2) + 5 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Пентан)	-554,26	-309,08	-353,98	516	3 (Пентен-2) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гептан)	-332,17	-259,88	-163,77
491	2 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-313,38	-232,64	-162,63	517	5 (Пентен-2) + (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-407,73	-397,59	-150,09
492	7 (Бутен-2) + 5 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Гептан)	-767,34	-789,78	-255,56	518	2 (Гексен-2) + 3 (Гептен-2) → 3 (Этилбензол) + 9 (Метан)	-284,08	745,05	-766,87
493	2 (Бутен-2) + 4 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-375,24	-376,17	-131,48	519	7 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → 4 (Этилбензол) + 12 (Этан)	-463,45	705,56	-920,65
494	(Бутен-2) + (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Метан)	-118,33	200,05	-247,96	520	(Гексен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Пропан)	-269,77	319,67	-476,91
495	7 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → 3 (Этилбензол) + 9 (Этан)	-507,09	204,19	-639,41	521	(Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Бутан)	-171,21	79,38	-222,64
496	5 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Пропан)	-411,71	25,63	-428,32	522	3 (Гексен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Пентан)	-412,19	-10,82	-405,18
497	3 (Бутен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Бутан)	-413,32	13,84	-422,29	523	2 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-242,35	-83,51	-188,24
498	4 (Бутен-2) + (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пентан)	-312,52	-224,88	-166,80	524	5 (Гексен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Гептан)	-554,37	-346,61	-329,76
499	3 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-313,25	-228,41	-165,24	525	3 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-304,21	-227,04	-157,08
500	2 (Бутен-2) + 3 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гептан)	-312,57	-243,65	-154,69	526	7 (Этилен) + 7 (Пропилен) → (Этилбензол) + 3 (Нонан)	-1203,08	-1578,38	-180,29
501	(Бутен-2) + 4 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-304,08	-222,82	-159,69	527	11 (Этилен) + 12 (Бутен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Нонан)	-1817,01	-2367,23	-283,05
502	(Пентен-2) + (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Метан)	-124,90	193,23	-250,12	528	5 (Этилен) + 5 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Нонан)	-822,43	-992,53	-179,27
503	2 (Пентен-2) + 3 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Этан)	-280,26	268,81	-454,45	529	11 (Этилен) + 8 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Нонан)	-1533,39	-1787,60	-375,02
504	(Пентен-2) + 2 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пропан)	-176,97	78,45	-227,81	530	7 (Этилен) + 3 (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Нонан)	-838,75	-951,68	-222,07
505	2 (Пентен-2) + 5 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Бутан)	-426,60	-4,01	-424,00	531	5 (Пропилен) + 5 (Бутен-2) → (Этилбензол) + 3 (Нонан)	-724,72	-1025,57	-60,15
506	(Пентен-2) + 3 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пентан)	-248,19	-86,79	-191,95	532	5 (Пропилен) + 4 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Нонан)	-679,85	-899,48	-96,99
507	4 (Пентен-2) + (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гексан)	-339,42	-251,46	-176,48	533	9 (Пропилен) + 13 (Гексен-2) → 3(Этилбензол) + 9(Нонан)	-1537,90	-1882,52	-318,03
508	(Пентен-2) + 4 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Гептан)	-319,27	-254,69	-154,24	534	7 (Пропилен) + 7 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Нонан)	-989,05	-1149,45	-244,21
509	4 (Пентен-2) + 2 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Октан)	-401,28	-395,00	-145,33	535	5 (Бутен-2) + 3 (Пентен-2) → (Этилбензол) + 3 (Нонан)	-544,93	-720,77	-77,87
510	3 (Пентен-2) + (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Метан)	-256,25	383,87	-505,00	536	7 (Бутен-2) + 7 (Гексен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Нонан)	-908,99	-1123,49	-180,97
511	7 (Пентен-2) + (Гептен-2) → 3 (Этилбензол) + 9 (Этан)	-481,82	314,04	-685,32	537	7 (Бутен-2) + (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Нонан)	-525,34	-704,54	-68,80
512	2 (Пентен-2) + (Гептен-2) → (Этилбензол) + 3 (Пропан)	-183,42	75,86	-232,58	538	(Пентен-2) + 5 (Гексен-2) → (Этилбензол) + 3 (Нонан)	-390,10	-421,54	-116,94

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
539	7 (Пентен-2) + 5 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Нонан)	-812,43	-856,05	-257,71	565	4 (Этилен) + 3 (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Метан)	-589,02	-43,10	-561,09
540	7 (Гексен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (Этилбензол) + 6 (Нонан)	-696,02	-680,32	-255,17	566	2 (Этилен) + 2 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Этан)	-309,74	-80,38	-257,66
541	2 (Этилен) + 3 (Пропилен) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Метан)	-435,37	-256,37	-269,25	567	4 (Этилен) + 5 (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Пропан)	-693,17	-272,65	-516,49
542	2 (Этилен) + 4 (Пропилен) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Этан)	-497,55	-393,47	-242,59	568	2 (Этилен) + 3 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-382,91	-216,79	-242,43
543	5 (Этилен) + 3 (Пропилен) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пропан)	-702,86	-644,48	-285,23	569	7 (Этилен) + 6 (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Пентан)	-1051,00	-876,48	-483,05
544	5 (Этилен) + 4 (Пропилен) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-786,13	-803,21	-265,65	570	5 (Этилен) + 3 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-669,46	-653,00	-246,31
545	5 (Этилен) + 5 (Пропилен) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пентан)	-867,98	-966,27	-241,83	571	10 (Этилен) + 7 (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Гептан)	-1408,59	-1485,61	-445,91
546	5 (Этилен) + 6 (Пропилен) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-951,18	-1122,64	-223,71	572	5 (Этилен) + 4 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-731,32	-796,54	-215,16
547	5 (Этилен) + 7 (Пропилен) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-1032,97	-1290,72	-196,59	573	3 (Этилен) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Метан)	-354,43	-86,40	-298,45
548	8 (Этилен) + 6 (Пропилен) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-1228,45	-1539,51	-230,85	574	(Этилен) + 2 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Этан)	-214,17	63,26	-255,16
549	5 (Этилен) + 4 (Бутен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Метан)	-755,37	-327,42	-543,20	575	6 (Этилен) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пропан)	-621,92	-474,51	-314,43
550	2 (Этилен) + 3 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Этан)	-380,64	-225,28	-234,66	576	4 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-502,75	-346,48	-278,23
551	7 (Этилен) + 6 (Бутен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Пропан)	-1050,39	-835,80	-508,79	577	2 (Этилен) + 3 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пентан)	-382,15	-222,78	-237,79
552	5 (Этилен) + 3 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-669,22	-635,03	-257,73	578	7 (Этилен) + 2 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-789,30	-782,70	-282,11
553	9 (Этилен) + 8 (Бутен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Пентан)	-1383,69	-1445,12	-447,26	579	5 (Этилен) + 3 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-668,65	-664,01	-238,37
554	6 (Этилен) + 4 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-835,80	-937,32	-228,42	580	3 (Этилен) + 4 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-540,18	-509,27	-210,18
555	11 (Этилен) + 10 (Бутен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Гептан)	-1716,74	-2059,74	-382,03	581	3 (Пропилен) + (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Метан)	-315,40	-122,45	-236,05
556	7 (Этилен) + 5 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-993,10	-1220,27	-202,36	582	4 (Пропилен) + (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Этан)	-377,58	-259,55	-209,39
557	4 (Этилен) + (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Метан)	-456,45	-232,63	-305,70	583	(Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пропан)	-344,47	-225,59	-198,29
558	3 (Этилен) + 2 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Этан)	-418,20	-229,20	-269,68	584	2 (Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-427,75	-384,32	-178,71
559	2 (Этилен) + 3 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пропан)	-401,57	-222,90	-257,13	585	3 (Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пентан)	-509,59	-547,38	-154,89
560	(Этилен) + 4 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-384,41	-241,10	-228,18	586	4 (Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-592,80	-703,75	-136,77
561	5 (Этилен) + 3 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пентан)	-688,19	-661,48	-259,55	587	5 (Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-674,58	-871,82	-109,64
562	4 (Этилен) + 4 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-670,97	-677,32	-232,07	588	6 (Пропилен) + 4 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-748,56	-1003,83	-98,08
563	3 (Этилен) + 5 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-652,33	-704,86	-195,57	589	(Пропилен) + 2 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Метан)	-234,51	24,69	-250,51
564	2 (Этилен) + 6 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-625,87	-696,34	-174,64	590	2 (Пропилен) + 2 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Этан)	-296,70	-112,41	-223,85

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
591	3 (Пропилен) + 2 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3(Пропан)	-380,49	-246,64	-220,67	617	5 (Бутен-2) + (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пентан)	-410,69	-389,72	-158,16
592	4 (Пропилен) + 2 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-463,77	-405,37	-201,09	618	2 (Бутен-2) + 4 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-431,02	-409,48	-165,68
593	5 (Пропилен) + 2 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3(Пентан)	-545,61	-568,43	-177,27	619	4 (Бутен-2) + 3 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-494,80	-567,02	-127,37
594	6 (Пропилен) + 2 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-628,82	-724,80	-159,15	620	(Бутен-2) + 6 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-505,90	-562,42	-141,45
595	2 (Пропилен) + 5 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-530,82	-588,07	-149,75	621	2 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Метан)	-349,08	224,74	-494,71
596	3 (Пропилен) + 5 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-604,80	-720,09	-138,19	622	(Бутен-2) + 2 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Этан)	-189,77	53,54	-224,46
597	5(Пропилен) + 4 (Гексен-2) → 3 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 9(Метан)	-687,48	90,65	-746,22	623	2 (Бутен-2) + 5 (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Пропан)	-453,22	-4,81	-450,10
598	6 (Пропилен) + 5 (Гексен-2) → 3 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 9 (Этан)	-780,12	-164,10	-673,78	624	(Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-262,93	-82,87	-209,24
599	7(Пропилен) + 6(Гексен-2) → 3(1,2,4,5-тетраметилбензол) + 9(Пропан)	-937,60	-410,22	-671,78	625	5 (Бутен-2) + 5 (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Пентан)	-666,55	-480,21	-355,38
600	8 (Пропилен) + 7 (Гексен-2) → 3 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 9(Бутан)	-1093,53	-729,88	-620,57	626	4 (Бутен-2) + 2 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-404,98	-390,65	-151,84
601	9(Пропилен) + 8(Гексен-2) → 3 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 9(Пентан)	-1245,15	-1062,50	-556,65	627	5 (Бутен-2) + 7 (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Гептан)	-808,73	-816,00	-279,96
602	10(Пропилен) + 9(Гексен-2) → 3(1,2,4,5-тетраметилбензол) + 9(Гексан)	-1400,86	-1375,07	-509,81	628	4 (Бутен-2) + 3 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-466,84	-534,19	-120,68
603	11(Пропилен)+10(Гексен-2) → 3(1,2,4,5-тетраметилбензол) + 9(Гептан)	-1552,32	-1722,74	-435,98	629	3 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Метан)	-348,95	228,97	-497,32
604	12(Пропилен) + 11(Гексен-2) → 3(1,2,4,5-тетраметилбензол) + 9(Октан)	-1680,35	-1962,23	-408,82	630	(Бутен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Этан)	-308,37	260,44	-477,14
605	2 (Пропилен) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Метан)	-232,93	30,39	-252,62	631	3 (Бутен-2) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пропан)	-262,00	-72,75	-214,86
606	3 (Пропилен) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Этан)	-295,11	-106,71	-225,96	632	2 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-262,81	-78,64	-211,85
607	4 (Пропилен) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пропан)	-378,91	-240,93	-222,78	633	(Бутен-2) + 3 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пентан)	-262,18	-88,86	-204,60
608	5 (Пропилен) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-462,19	-399,67	-203,20	634	7 (Бутен-2) + 4 (Гептен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Гексан)	-738,80	-627,96	-331,88
609	6 (Пропилен) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пентан)	-544,03	-562,73	-179,38	635	6 (Бутен-2) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-475,20	-550,80	-118,29
610	7 (Пропилен) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-627,24	-719,10	-161,26	636	5 (Бутен-2) + 2 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-466,71	-529,97	-123,29
611	(Пропилен) + 4 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-344,70	-260,47	-175,92	637	4 (Пентен-2) + (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Метан)	-375,12	205,92	-508,56
612	2 (Пропилен) + 4 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-418,68	-392,48	-164,35	638	2 (Пентен-2) + (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Этан)	-202,79	44,13	-231,39
613	2 (Бутен-2) + (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Метан)	-216,50	35,21	-239,32	639	4 (Пентен-2) + 3(Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6(Пропан)	-479,26	-23,63	-463,95
614	3 (Бутен-2) + 4 (Пентен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Этан)	-476,48	-56,64	-439,78	640	2 (Пентен-2) + 2 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-275,95	-92,28	-216,16
615	(Бутен-2) + 3 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пропан)	-281,59	-88,97	-223,94	641	4 (Пентен-2) + 5(Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6(Пентан)	-621,69	-354,12	-392,22
616	3 (Бутен-2) + 2 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-346,86	-237,18	-193,17	642	2 (Пентен-2) + 3 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гексан)	-347,10	-255,16	-181,75

Продолжение Таблицы А.3

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
643	5 (Пентен-2) + (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-436,91	-431,53	-157,28	664	10 (Этилен) + 9 (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Нонан)	-1550,24	-1819,31	-371,33
644	2 (Пентен-2) + 4 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-408,96	-398,70	-150,60	665	(Этилен) + 5 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-428,50	-413,90	-160,29
645	(Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Метан)	-284,49	371,28	-525,08	666	3 (Пропилен) + 7 (Бутен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-722,41	-1027,04	-56,89
646	5 (Пентен-2) + (Гептен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Этан)	-412,02	85,67	-467,54	667	4 (Пропилен) + 5 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-695,56	-911,48	-104,92
647	(Пентен-2) + 2 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пропан)	-197,54	69,57	-242,62	668	11(Пропилен)+13(Гексен-2) → 3(1,2,4,5-тетраметилбензол) + 9(Нонан)	-1764,80	-2223,31	-324,09
648	3 (Пентен-2) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Бутан)	-282,40	-94,87	-220,92	669	3 (Пропилен) + 4 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-509,44	-583,87	-131,09
649	3 (Пентен-2) + 5(Гептен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6(Пентан)	-543,95	-193,95	-418,27	670	3 (Бутен-2) + 5 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-578,65	-743,29	-97,00
650	7 (Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6(Гексан)	-713,53	-518,10	-377,80	671	5 (Бутен-2) + 9 (Гексен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Нонан)	-950,38	-1149,71	-205,37
651	2 (Пентен-2) + 3 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-346,28	-266,17	-173,81	672	4 (Бутен-2) + 3 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-475,00	-568,52	-106,60
652	4 (Пентен-2) + 2 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-421,85	-403,88	-160,13	673	5 (Пентен-2) + 2 (Гексен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-507,74	-598,38	-119,99
653	(Гексен-2) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Метан)	-139,02	186,94	-260,16	674	6 (Пентен-2) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-514,19	-600,98	-124,75
654	3 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Этан)	-308,50	256,22	-474,53	675	5 (Гексен-2) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-404,22	-427,84	-126,98
655	2 (Гексен-2) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пропан)	-191,09	72,16	-237,85	676	11 (пропен) → 3 (н-нонан) + (бензол)	-856,34	-1223,71	-63,38
656	5 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Бутан)	-454,83	-16,60	-444,08	677	4 (пентен-2) + 3 (гексен-2) → 2 (толуол) + 6 (н-бутан)	-438,31	19,88	-451,19
657	3 (Гексен-2) + 1 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Пентан)	-262,31	-93,09	-201,99	678	(пентен-2) + 4 (гексен-2) → (п-ксилол) + 3 (н-гептан)	-325,83	-228,24	-177,93
658	7 (Гексен-2) + 2 (Гептен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Гексан)	-597,12	-342,36	-375,27	679	7 (пропен) + (пентен-2) → (п-ксилол) + 3 (н-гексан)	-619,68	-686,36	-174,92
659	4 (Гексен-2) + (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Гептан)	-333,39	-260,98	-164,28	680	4 (пентен-2) + (гексен-2) → (этилбензол) + 3 (н-гексан)	-339,42	-251,46	-176,48
660	(Гексен-2) + 4 (Гептен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Октан)	-324,77	-235,93	-171,89	681	(пентен-2) + 4 (гексен-2) → (этилбензол) + 3 (н-гептан)	-319,27	-254,69	-154,24
661	8 (Этилен) + 7 (Пропилен) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-1319,21	-1730,91	-197,58	682	31 (пентен-2) → 5 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 15 (н-гептан)	-2294,54	-2330,78	-784,19
662	13 (Этилен) + 12 (Бутен-2) → 2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 6 (Нонан)	-2049,27	-2672,28	-317,64	683	4 (пентен-2) + 2 (гексен-2) → (этилбензол) + 3 (н-октан)	-401,28	-395,00	-145,33
663	6 (Этилен) + 5 (Пентен-2) → (1,2,4,5-тетраметилбензол) + 3 (Нонан)	-938,56	-1145,05	-196,57	684	4 (октен-2) + (пропен) → (п-ксилол) + (3 н-нонан)	-330,34	-226,87	-183,33

Таблица А.4 – Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием нафтенов

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
1	Этилен + Пропилен → Циклопентан	-163,62	-180,84	-46,43	24	Циклогексан + Этилен → Этилциклогексан	-125,37	-145,52	-31,07
2	Этилен + Бутен-2 → Метилциклопентан	-158,00	-173,68	-45,46	25	Циклопентан + Пропилен → 1,3,4-триметилциклопентан	-90,05	-165,31	17,07
3	2 (Пропилен) → Метилциклопентан	-156,47	-190,81	-32,83	26	Метилциклопентан + Этилен → 1,3,4-триметилциклопентан	-97,19	-155,34	3,47
4	Этилен + Бутен-2 → Циклогексан	-149,60	-202,59	-18,33	27	Циклогексан + Пропилен → Этил-4-метилциклогексан	-118,15	-161,56	-13,45
5	2 (Пропилен) → Циклогексан	-148,07	-219,72	-5,69	28	Метилциклогексан + Этилен → Этил-4-метилциклогексан	-97,53	-149,70	-0,52
6	Этилен + Пентен-2 → Метилциклогексан	-189,76	-207,84	-55,08	29	Циклопентан → Этилен + Пропилен	163,62	180,84	46,43
7	Пропилен + Бутен-2 → Метилциклогексан	-170,22	-214,45	-31,26	30	Метилциклопентан → Этилен + Бутен-2	158,00	173,68	45,46
8	Этилен + Пентен-2 → 1,3-диметилциклопентан	-169,28	-173,06	-57,13	31	Метилциклопентан → 2 (Пропилен)	156,47	190,81	32,83
9	Пропилен + Бутен-2 → 1,3-диметилциклопентан	-149,73	-179,67	-33,31	32	Циклогексан → Этилен + Бутен-2	149,60	202,59	18,33
10	Этилен + Гексен-2 → 1,4-диметилциклогексан	-189,13	-214,54	-50,10	33	Циклогексан → 2 (Пропилен)	148,07	219,72	5,69
11	Пропилен + Пентен-2 → 1,4-диметилциклогексан	-182,60	-230,56	-33,20	34	Метилциклогексан → Этилен + Пентен-2	189,76	207,84	55,08
12	2 (Бутен-2) → 1,4-диметилциклогексан	-164,59	-220,04	-22,01	35	Метилциклогексан → Пропилен + Бутен-2	170,22	214,45	31,26
13	Этилен + Гексен-2 → Этилциклогексан	-179,53	-208,69	-44,30	36	1,3-диметилциклопентан → Этилен + Пентен-2	169,28	173,06	57,13
14	Пропилен + Пентен-2 → Этилциклогексан	-173,01	-224,71	-27,40	37	1,3-диметилциклопентан → Пропилен + Бутен-2	149,73	179,67	33,31
15	2 (Бутен-2) → Этилциклогексан	-155,00	-214,18	-16,21	38	1,4-диметилциклогексан → Этилен + Гексен-2	189,13	214,54	50,10
16	Этилен + Гексен-2 → 1,3,4-триметилциклопентан	-159,76	-189,61	-36,89	39	1,4-диметилциклогексан → Пропилен + Пентен-2	182,60	230,56	33,20
17	Пропилен + Пентен-2 → 1,3,4-триметилциклопентан	-153,24	-205,62	-19,99	40	1,4-диметилциклогексан → 2 (Бутен-2)	164,59	220,04	22,01
18	2 (Бутен-2) → 1,3,4-триметилциклопентан	-135,23	-195,10	-8,80	41	Этилциклогексан → Этилен + Гексен-2	179,53	208,69	44,30
19	Этилен + Гептен-2 → Этил-4-метилциклогексан	-185,28	-211,31	-48,35	42	Этилциклогексан → Пропилен + Пентен-2	173,01	224,71	27,40
20	Пропилен + Гексен-2 → Этил-4-метилциклогексан	-172,31	-224,73	-26,68	43	Этилциклогексан → 2 (Бутен-2)	155,00	214,18	16,21
21	Бутен-2 + Пентен-2 → Этил-4-метилциклогексан	-167,32	-223,62	-22,41	44	1,3,4-триметилциклопентан → Этилен + Гексен-2	159,76	189,61	36,89
22	Циклопентан + Этилен → 1,3-диметилциклопентан	-106,09	-132,75	-20,07	45	1,3,4-триметилциклопентан → Пропилен + Пентен-2	153,24	205,62	19,99
23	Циклогексан + Этилен → 1,4-диметилциклогексан	-134,96	-151,37	-36,87	46	1,3,4-триметилциклопентан → 2 (Бутен-2)	135,23	195,10	8,80

Продолжение Таблицы А.4

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
47	Этил-4-метилциклогексан → Этилен + Гептен-2	185,28	211,31	48,35	53	1,3,4-триметилциклопентан → Циклопентан + Пропилен	90,05	165,31	-17,07
48	Этил-4-метилциклогексан → Пропилен + Гексен-2	172,31	224,73	26,68	54	1,3,4-триметилциклопентан → Метилциклопентан + Этилен	97,19	155,34	-3,47
49	Этил-4-метилциклогексан → Бутен-2 + Пентен-2	167,32	223,62	22,41	55	Этил-4-метилциклогексан → Циклогексан + Пропилен	118,15	161,56	13,45
50	1,3-диметилциклопентан → Циклопентан + Этилен	106,09	132,75	20,07	56	Этил-4-метилциклогексан → Метилциклогексан + Этилен	97,53	149,70	0,52
51	1,4-диметилциклогексан → Циклогексан + Этилен	134,96	151,37	36,87	57	пропен + гексен-2 → 1-этил-4-метилциклогексан	-172,31	-224,73	-26,68
52	Этилциклогексан → Циклогексан + Этилен	125,37	145,52	31,07	58	пропен + пентен-2 → этилциклогексан	-173,01	-224,71	-27,40

Таблица А.5 – Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических соединений и нафтенов через диеновый синтез

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
1	2 (Пропилен) → Пропан + Пропадиен	31,03	-5,70	34,73	13	2 (Гептен-2) → Гептан + Гептадиен-2,5	4,26	-9,09	10,15
2	2 (Бутен-2) → Бутан + Бутадиен-1,3	5,92	-11,10	13,10	14	2 (Гептен-2) → Гептан + Гептадиен-3,5	-19,72	-15,49	-9,68
3	2 (Пентен-2) → Пентан + Пентадиен-1,3	-20,52	-19,26	-8,04	15	2 (Бутен-2) → Бутан + Бутадиен-1,2	45,95	4,78	42,85
4	2 (Пентен-2) → Пентан + Пентадиен-1,4	11,38	-21,45	25,28	16	2 (Пентен-2) → Пентан + Пентадиен-1,2	32,80	-10,88	39,85
5	2 (Гексен-2) → Гексан + Гексадиен-1,3	-7,14	-13,94	1,89	17	2 (Пентен-2) → Пентан + Пентадиен-2,3	25,34	-7,19	30,00
6	2 (Гексен-2) → Гексан + Гексадиен-1,4	15,45	-6,00	19,34	18	2 (Гексен-2) → Гексан + Гексадиен-1,2	44,89	-6,78	49,28
7	2 (Гексен-2) → Гексан + Гексадиен-1,5	23,39	-10,31	30,06	19	2 (Гексен-2) → Гексан + Гексадиен-2,3	37,84	-2,15	39,23
8	2 (Гексен-2) → Гексан + Гексадиен-2,4	-20,58	-17,95	-8,95	20	2 (Гептен-2) → Гептан + Гептадиен-1,2	45,25	-10,73	52,20
9	2 (Гептен-2) → Гептан + Гептадиен-1,3	-7,53	-17,37	3,72	21	2 (Гептен-2) → Гептан + Гептадиен-2,3	37,53	-6,40	41,68
10	2 (Гептен-2) → Гептан + Гептадиен-1,4	16,36	-10,83	23,38	22	2 (Гептен-2) → Гептан + Гептадиен-3,4	37,88	-7,97	43,04
11	2 (Гептен-2) → Гептан + Гептадиен-1,5	11,90	-11,55	19,39	23	Этилен + Пентадиен-1,3 → 6-метилциклогексен-1	-167,73	-194,50	-41,69
12	2 (Гептен-2) → Гептан + Гептадиен-1,6	23,45	-21,29	37,24	24	Этилен + Гексадиен-1,3 → 6-этилциклогексен-1	-165,87	-195,69	-39,06

Продолжение Таблицы А.5

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
25	Этилен + Гексадиен-2,4 → 3,6-диметилциклогексен-1	-159,42	-197,86	-31,20
26	Этилен + Гептадиен-3,5 → 3-этил-6-метилциклогексен-1	-157,57	-200,52	-27,63
27	Пропилен + Пентадиен-1,3 → 5,6-диметилциклогексен-1	-157,69	-209,69	-21,81
28	Пропилен + Гексадиен-1,3 → 5-метил-6-этилциклогексен-1	-154,37	-212,68	-16,55
29	Пропилен + Гексадиен-2,4 → 3,5,6-триметилциклогексен-1	-145,88	-213,40	-7,59
30	Пропилен + Гептадиен-3,5 → 3-этил-4,5-диметилциклогексен-1	-147,63	-216,72	-7,20
31	Бутен-2 + Пентадиен-1,3 → 5-этил-6-метилциклогексен-1	-142,06	-209,00	-6,63
32	Бутен-2 + Гексадиен-1,3 → 5,6-диэтилциклогексен-1	-130,45	-214,70	8,67
33	Бутен-2 + Гексадиен-2,4 → 3,6-диметил-5-этилциклогексен-1	-134,02	-205,44	-0,90
34	Пентен-2 + Пентадиен-1,3 → 5-пропил-6-метилциклогексен-1	-148,68	-217,45	-7,77
35	3 (6-метилциклогексен-1) → 2 (Метилциклогексан) + Толуол	-177,28	1,93	-178,53
36	3 (6-этилциклогексен-1) → 2 (Этилциклогексан) + Этилбензол	-177,94	-15,62	-167,81
37	3 (3,6-диметилциклогексен-1) → 2 (1,4-диметилциклогексан) + п-Ксилол	-182,74	17,66	-194,18
38	3 (3-этил-6-метилциклогексен-1) → 2 (Этил-4-метилциклогексан) + Этил-4-метилбензол	-188,40	-26,14	-171,46
39	3 (5,6-диметилциклогексен-1) → 2 (1,2-диметилциклогексан) + о-Ксилол	-176,68	-31,84	-156,04
40	3 (5-метил-6-этилциклогексен-1) → 2 (Метил-2-этилциклогексан) + Метил-2-этилбензол	-171,81	-7,75	-166,79
41	3 (3,5,6-триметилциклогексен-1) → 2 (1,3,4-триметилциклогексан) + 1,3,4-триметилбензол	-192,98	25,52	-209,51

Таблица А.6 – Термодинамические характеристики реакций конденсации олефинов

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
1	2 (этен) → (бутен-2)	-119,97	-133,92	-33,19	6	(этен) + (пентен-2) → (гептен-2)	-102,01	-146,23	-7,26
2	(этен) + (пропен) → (пентен-2)	-100,43	-140,53	-9,37	7	(пропен) + (бутен-2) → (гептен-2)	-82,47	-152,84	16,57
3	3 (этен) → (гексен-2)	-215,41	-273,33	-38,29	8	2 (этен) + (пропен) → (гептен-2)	-202,44	-286,76	-16,62
4	2 (пропен) → (гексен-2)	-93,91	-156,55	7,53	9	3 (бутен-2) → 2 (гексен-2)	-70,91	-144,91	22,99
5	(этен) + (бутен-2) → (гексен-2)	-95,44	-139,41	-5,10					

Таблица А.7 – Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода с участием олефинов и нафтенов, продуктом которых являются ароматические соединения

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
1	5 (метилциклопентан) + 5 (гексен-2) → 3 (п-ксилол) + 9 (н-бутан)	-291,76	331,22	-506,39	10	8 (1,3-диметилциклопентан) + 2 (пентен-2) → 3 (толуол) + 9 (н-пентан)	-55,66	315,62	-260,18
2	3 (метилциклопентан) + 4 (пентен-2) → 2 (толуол) + 6 (н-бутан)	-250,61	122,67	-330,10	11	(1,4-диметилциклогексан) + 3 (гексен-2) → (п-ксилол) + 3 (н-гексан)	-155,35	13,85	-164,32
3	4 (циклопентан) + 3 (гексен-2) → 2 (толуол) + 6 (н-бутан)	-185,55	181,13	-302,92	12	5 (1,4-диметилциклогексан) + 2 (пентен-2) → 2 (толуол) + 6 (н-гексан)	42,68	368,99	-196,43
4	9 (циклопентан) + 9 (пентен-2) → 5 (бензол) + 15 (н-бутан)	-576,45	127,58	-659,12	13	(1,3,4-триметилциклопентан) + 3 (гексен-2) → (п-ксилол) + 3 (н-гексан)	-184,72	-11,09	-177,53
5	5 (циклогексан) + 5 (гексен-2) → 3 (п-ксилол) + 9 (н-бутан)	-333,77	475,75	-642,06	14	5 (1,3,4-триметилциклопентан) + 2 (пентен-2) → 2 (толуол) + 6 (н-гексан)	-104,16	244,30	-262,46
6	3 (циклогексан) + 4 (пентен-2) → 2 (толуол) + 6 (н-бутан)	-275,82	209,40	-411,51	15	(этилциклогексан) + 3 (гексен-2) → (п-ксилол) + 3 (н-гексан)	-164,94	7,99	-170,12
7	4 (метилциклогексан) + 3 (гексен-2) → 2 (п-ксилол) + 6 (н-пентан)	-74,32	288,52	-261,28	16	5 (этилциклогексан) + 2 (пентен-2) → 2 (толуол) + 6 (н-гексан)	-5,30	339,73	-225,44
8	8 (метилциклогексан) + 2 (пентен-2) → 3 (толуол) + 9 (н-пентан)	108,22	593,87	-276,60	17	5 (1-этил-4-метилциклогексан) + 6 (пентен-2) → 3 (толуол) + 9 (н-гексан)	-244,11	273,48	-421,32
9	4 (1,3-диметилциклопентан) + 3 (гексен-2) → 2 (п-ксилол) + 6 (н-пентан)	-156,26	149,39	-253,07	18	5 (1-этил-4-метилциклогексан) + 7 (гексен-2) → 3 (п-ксилол) + 9 (н-гептан)	-295,74	134,15	-382,67

Таблица А.8 – Термодинамические характеристики реакций деалкилирования тяжелых ароматических соединений, продуктом которых являются олефины и устойчивые ароматические соединения

№	Реакция	ΔH	ΔS	ΔG
		кДж/моль	кДж/моль·К	кДж/моль
1	(1,2,4,5-тетраметилбензол) → (этен) + (п-ксилол)	109,57	178,97	-6,40
2	2 (1,2,4,5-тетраметилбензол) → 3 (этен) + 2 (толуол)	329,01	477,76	19,42

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Термодинамические характеристики реакций изомеризации парафиновых углеводородов

Индивидуальное вещество/псевдокомпонент	Класс	Количество атомов углерода	Индивидуальное вещество/псевдокомпонент	Класс	Количество атомов углерода
2-methylpropane	изопарафин	4	n-C ₆ H ₁₄	н-парафин	6
2-methylbutane	изопарафин	5	n-C ₇ H ₁₆	н-парафин	7
2,2-dimethylpropane	изопарафин	5	n-C ₈ H ₁₈	н-парафин	8
2-methylpentane	изопарафин	6	n-P ₉₊	н-парафин	9+
3-methylpentane	изопарафин	6	C ₂ H ₄	олефин	2
2,2-dimethylbutane	изопарафин	6	C ₃ H ₆	олефин	3
2,3-dimethylbutane	изопарафин	6	Butenes	олефин	4
methylhexanes	изопарафин	7	Pentenes	олефин	5
dimethylpentanes	изопарафин	7	Pentadiene-1,3	олефин	5
iso-C ₇ H ₁₆	изопарафин	7	Hexenes	олефин	6
iso-C ₈ H ₁₈	изопарафин	8	Hexadiene-1,3	олефин	6
iso-P ₉₊	изопарафин	9	Hexadiene-2,4	олефин	6
CH ₄	н-парафин	1	Heptenes	олефин	7
C ₂ H ₆	н-парафин	2	Heptadiene-3,5	олефин	7
n-C ₃ H ₈	н-парафин	3	Methylcyclohexene	олефин	7
n-C ₄ H ₁₀	н-парафин	4	Dimethylcyclohexenes	олефин	8
n-C ₅ H ₁₂	н-парафин	5	Ethylcyclohexene	олефин	8

Продолжение Таблицы Б.1

Индивидуальное вещество/псевдокомпонент	Класс	Количество атомов углерода
O8+	олефин	8+
c-O9+	олефин	9+
Benzene	ароматическое соединение	6
Toluene	ароматическое соединение	7
Xylenes	ароматическое соединение	8
Ethylbenzene	ароматическое соединение	8
A9+	ароматическое соединение	9+
Cyclopentane	нафтен	5
Methylcyclopentane	нафтен	6
Cyclohexane	нафтен	6
Methylcyclohexane	нафтен	7
Dimethylcyclopentanes	нафтен	7
Dimethylcyclohexanes	нафтен	8
Ethylcyclohexane	нафтен	8
N8	нафтен	8
N9+	нафтен	9+

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 – Подобранные значения констант скоростей

Номер реакции	Константа скорости																
1	3,82E+00	21	8,20E-01	41	2,24E-01	61	3,28E-01	81	1,82E+07	101	1,61E+00	121	1,97E+00	141	4,33E+00	161	3,60E+00
2	2,26E+00	22	3,28E+00	42	1,23E-01	62	3,60E+06	82	1,31E+00	102	3,18E+00	122	4,58E+00	142	6,00E-05	162	5,73E-01
3	1,17E+00	23	7,50E-04	43	2,76E+00	63	5,24E+00	83	7,43E+11	103	3,16E+00	123	9,83E-01	143	0,00E+00	163	3,76E+00
4	2,33E+00	24	5,12E+00	44	1,70E+00	64	1,30E+04	84	1,65E+05	104	2,95E+00	124	3,93E+00	144	3,00E-05	164	8,58E-01
5	4,03E+00	25	3,94E-01	45	1,13E+00	65	2,85E+03	85	3,21E+00	105	3,92E-03	125	4,17E-01	145	2,39E+01	165	1,43E+00
6	0,00E+00	26	1,82E+00	46	2,05E-01	66	1,00E-05	86	4,00E-05	106	5,17E-03	126	2,34E+03	146	3,20E-04	166	2,10E+00
7	0,00E+00	27	2,54E+00	47	9,66E+02	67	1,98E+01	87	4,68E+03	107	3,31E+00	127	5,20E+00	147	1,20E-04	167	2,59E+00
8	2,38E+00	28	2,00E-05	48	2,00E-05	68	4,00E-05	88	7,42E+04	108	1,57E+00	128	9,45E-01	148	1,00E-05	168	2,62E+00
9	2,32E+00	29	3,68E-01	49	6,84E-03	69	7,65E+11	89	0,00E+00	109	5,16E+00	129	0,00E+00	149	6,80E-04	169	1,23E-01
10	1,74E+00	30	4,95E+00	50	1,10E-04	70	3,96E+05	90	0,00E+00	110	2,65E+00	130	1,87E-02	150	3,30E+00	170	5,73E-01
11	1,18E+00	31	8,17E-01	51	1,37E+23	71	8,01E+08	91	1,45E+00	111	3,10E+00	131	4,10E-02	151	-1,00E-05	171	2,62E+00
12	3,55E-01	32	3,49E+01	52	6,65E+01	72	4,79E+07	92	4,58E+00	112	3,94E+00	132	0,00E+00	152	1,00E-05	172	4,43E-02
13	4,38E-01	33	2,50E+01	53	6,12E+02	73	6,07E+16	93	2,54E+00	113	4,16E+00	133	2,65E-01	153	1,00E-05	173	4,81E+00
14	7,27E+00	34	1,00E-05	54	5,24E+00	74	2,96E+08	94	1,90E+00	114	4,61E+00	134	8,14E+01	154	3,70E-01	174	4,91E+00
15	8,00E-05	35	1,16E-01	55	5,60E+02	75	4,11E+06	95	2,42E+00	115	1,17E-01	135	3,12E-01	155	1,35E-01	175	2,61E+00
16	4,07E-01	36	1,61E+00	56	2,58E+06	76	7,17E+06	96	6,78E-01	116	4,92E-01	136	8,86E-01	156	0,00E+00	176	3,84E+00
17	2,81E+00	37	4,26E+00	57	5,24E+00	77	4,93E+06	97	1,62E+00	117	1,36E+02	137	1,05E+00	157	1,00E-05	177	4,56E+00
18	3,92E+00	38	4,47E+00	58	1,06E+00	78	1,03E+07	98	2,29E+00	118	1,00E+03	138	6,43E-01	158	6,00E-05	178	1,63E+00
19	6,40E-04	39	5,05E+00	59	7,71E+06	79	3,25E-01	99	5,07E-01	119	1,93E+03	139	6,10E+00	159	3,26E+00	179	5,23E+00
20	1,96E+00	40	3,37E-02	60	0,00E+00	80	5,24E+00	100	5,24E+00	120	2,70E+00	140	0,00E+00	160	2,44E+00	180	1,85E+00