

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

Н.С. Багдасарян, И.А. Богданов

Научный руководитель - аспирант ОХИ ИШПР ТПУ И.А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Перспективным процессом получения компонентов автомобильных бензинов из легкого углеводородного сырья, в частности, из стабильных газовых конденсатов, является цеоформинг [1]. В отличие от наиболее распространенного в Российской Федерации процесса, используемого для повышения октанового числа бензинов – риформинга, цеоформинг обладает рядом неоспоримых преимуществ. Так для реализации риформинга, используется дорогостоящий и чувствительный к серосодержащим соединениям платиновый катализатор, в то время как в цеоформинге используется относительно недорогой цеолитный катализатор, устойчивый к каталитическим ядам. Также цеоформинг не требует использования водородосодержащего газа. Преимуществом также является возможность реализации цеоформинга на малотоннажных установках, что позволяет перерабатывать сырьё сразу по месту его получения, использовать данный процесс на отдаленных территориях для обеспечения топливом небольших населенных пунктов.

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности все более актуальным становится использование математических моделей производств на физико-химической основе. Для построения математической модели цеоформинга необходимы знания химизма процесса, то есть основных протекающих реакций, а также возможности их протекания, то есть термодинамических параметров данных реакций.

Базовыми реакциями переработки легкого углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах являются крекинг и последующее перераспределение водорода в олефинах с образованием парафинов и ароматических углеводородов. Среди ароматических соединений в продуктах цеоформинга стабильных газовых конденсатов превалирует толуол. С термодинамической точки зрения образование бензола на цеолитах является маловероятным. Если бензол присутствует в исходном сырье, то он частично превращается в толуол и ксилол, вследствие алкилирования промежуточными олефинами и взаимодействия ароматических углеводородов [2].

Ароматические углеводороды, такие как толуол, являются ценным компонентом бензинов и позволяют не только повышать октановое число нефтепродукта, но и способствуют более полному и равномерному сгоранию топливовоздушной смеси.

Одним из основных углеводородов в составе стабильного газового конденсата является н-пентан, его доля составляет в среднем от 15 до 25 % об. В связи с чем, целью данной работы является исследование возможности протекания реакций перераспределения водорода в олефинах в условиях цеоформинга н-пентана с помощью квантово-химических методов расчета. В данной работе приведен расчет термодинамических характеристик реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием толуола, как основного ароматического углеводорода в составе продуктов цеоформинга.

На первом этапе работы был составлен список теоретически возможных реакций перераспределения водорода в олефинах, которые являются продуктами крекинга н-пентана. Суммарное число атомов углерода в исходных веществах варьировалось от 10 до 16. Список содержал 148 теоретически возможных реакций.

Следующим этапом работы стал расчет термодинамических параметров реакций в программном пакете Gaussian (GaussianView 3.0) [3]. Расчет осуществлялся при условиях реализации процесса цеоформинга: температура – 648 К (375 °С), давление – 25 атм. (2,5 МПа).

В Таблице представлены результаты расчета термодинамических параметров реакции перераспределения водорода в олефинах, характеризующиеся максимальной энергией Гиббса.

Таблица

Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода в олефинах в условиях процесса цеоформинга н-пентана

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
1	$5 C_2H_4 = C_7H_8 + 3 CH_4$	-453,12	-173,50	-340,70
2	$3 C_2H_4 + C_4H_8 = C_7H_8 + 3 CH_4$	-345,33	-62,44	-304,87
3	$2 C_2H_4 + 2 C_3H_6 = C_7H_8 + 3 CH_4$	-331,62	-75,88	-282,45
4	$4 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + C_2H_6 + 2 CH_4$	-433,33	-180,33	-316,48
5	$2 C_2H_4 + C_3H_6 + C_4H_8 = C_7H_8 + C_2H_6 + 2 CH_4$	-325,54	-69,27	-280,65
6	$C_2H_4 + 3 C_3H_6 = C_7H_8 + C_2H_6 + 2 CH_4$	-311,83	-82,71	-258,23
7	$6 C_2H_4 = C_7H_8 + C_3H_8 + 2 CH_4$	-542,29	-277,97	-362,16
8	$6 C_2H_4 = C_7H_8 + 2 C_2H_6 + CH_4$	-535,05	-284,78	-350,51
9	$4 C_2H_4 + C_4H_8 = C_7H_8 + C_3H_8 + 2 CH_4$	-434,50	-166,91	-326,34
10	$5 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + C_4H_{10} + 2 CH_4$	-529,51	-292,07	-340,25

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.**

Продолжение Таблицы

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
11	$5 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + C_3H_8 + CH_4 + C_2H_6$	-522,50	-284,81	-337,95
12	$5 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + 3 C_2H_6$	-515,26	-291,61	-326,29
13	$7 C_2H_4 = C_7H_8 + C_5H_{12} + 2 CH_4$	-637,82	-404,94	-375,42
14	$7 C_2H_4 = C_7H_8 + 2 C_3H_8 + CH_4$	-631,46	-382,45	-383,63
15	$7 C_2H_4 = C_7H_8 + C_4H_{10} + C_2H_6$	-631,23	-396,52	-374,29
16	$6 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + C_6H_{14} + 2 CH_4$	-625,04	-418,32	-353,97
17	$6 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + C_4H_{10} + CH_4 + C_3H_8$	-618,68	-396,55	-361,72
18	$6 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + C_2H_6 + 2 C_3H_8$	-611,67	-389,28	-359,41
19	$8 C_2H_4 = C_7H_8 + C_5H_{12} + CH_4 + C_3H_8$	-726,99	-509,42	-396,89
20	$8 C_2H_4 = C_7H_8 + 2 C_4H_{10} + CH_4$	-727,41	-508,26	-398,06
21	$8 C_2H_4 = C_7H_8 + 3 C_3H_8$	-720,63	-486,93	-405,10

Представленные результаты позволяют заключить, что в условиях проведения процесса цеоформинга н-пентана термодинамически возможно ($\Delta G < 0$) протекание всех рассмотренных реакций. Кроме того, из представленных результатов наглядно видно, что энергия Гиббса реакции возрастает с увеличением числа молей этилена участвующих в реакции, так наиболее вероятным является протекание реакции №21 (8 молей этилена), наименее вероятно протекание реакции №6 (1 моль этилена).

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

Литература

- Алтынов А.А., Богданов И., Белинская Н.С., Попок Е.В., Киргина М.В. Производство автомобильных бензинов с использованием стабильного газового конденсата и продуктов процесса «Цеоформинг» в качестве смесевых компонентов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2019. №. 2. – С. 217-242.
- Ахмедов Б.М., Рахимов Б.Р. Производство бензина из газового конденсата по процессу цеоформинг // Электронный научный журнал «Вопросы науки и образования». – 2017. – №. 1. – С. 19-20.
- Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc. 2000, 19 с.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

К.А. Баклашкина

Научный руководитель - доцент М.А.Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Мировое потребление дизельного топлива растет, так как дизельные ДВС на 25-40% экономичнее, чем бензиновые. Дизельное топливо используется в качестве топливного горючего для быстроходной и тяжеловесной техники. Но в его составе, есть компоненты, которые отрицательно влияют на окружающую среду, такие как серо- и азотсодержащие соединения, а также полициклические арены. Удаление этих соединений проходит в ходе подготовки топлива на нефтеперерабатывающих заводах в блоке гидроочистки, где протекают реакции гидрогенолиза гетероатомных соединений и гидрирование полициклических аренов.

Исходя из мировых показателей добываемого углеводородного сырья, содержание сернистых соединений в нефтяных фракциях возрастает. Ввиду этого, первоочередной задачей сероочистительных блоков на нефте- и газоперерабатывающих предприятиях является поиск и создание альтернативных методов сероочистки или модернизация действующих установок. Среди таких способов удаления серы, развивающихся в промышленности выделяют экстракцию, адсорбцию, окисление, осаждение и алкилирование и другие. В рамках данной работы будет произведено сравнение процессов окислительного обессеривания, гетерогенного окислительного обессеривания и окислительного обессеривания на фталоцианине кобальта и гидроочистки по степени десульфурзации и аспектам ведения процесса.

Цель данной работы: произвести сравнительную оценку процессов обессеривания дизельной фракции.

Способ предусматривает двухфазное окисление дистиллята перекисью водорода (30 %) на базе водного раствора муравьиной кислоты (80 %) для преобразования тиофеновой серы в соответствующие сульфоны. Условия ведения процесса: температура -70°C, давление- 0,1 МПа, мольное соотношение $S_{общ}:H_2O_2:1:15$, Мольное соотношение $H_2O_2:HCOOH:3:4$. Выход продуктов окисления составил 95-97% масс.

Полученные после окисления образцы подвергались адсорбционной очистке. Адсорбция проводилась на стеклянной колонке при комнатной температуре. В качестве адсорбента был выбран силикагель марки АСКГ,