

**ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ  
ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ОЛЕФИНАХ  
С ОБРАЗОВАНИЕМ ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗОЛА**

**Багдасарян Н.С., Алтынов А.А.**

Научный руководитель - инженер А.А. Алтынов

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

В последние годы наблюдается возрастание числа внедряемых в промышленность процессов переработки углеводородного сырья на цеолитных катализаторах. Это объясняется высокой активностью и селективностью данного типа катализаторов, низкой стоимостью и высокой устойчивостью цеолитов к дезактивации и воздействию каталитических ядов. Однако существенным ограничением применения цеолитов является, обусловленная их микропористой структурой, возможность переработки только легкого углеводородного сырья. В качестве такого сырья могут выступить стабильные газовые конденсаты. Перспективным процессом получения компонентов автомобильных бензинов из легкого углеводородного сырья, в частности, из стабильных газовых конденсатов, является цеоформинг [1].

Отличительной особенностью цеоформинга, по сравнению с наиболее распространенным в Российской Федерации процессом, используемым для повышения октанового числа бензинов – риформингом, является отсутствие в технологическом процессе водородосодержащего газа. Важно отметить, что процесс цеоформинг возможно реализовать на малотоннажных установках, что позволяет перерабатывать сырье 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 химико-технологических процессов на физико-химической основе. Для построения математической модели цеоформинга легкого углеводородного сырья необходимо понимание химизма процесса, то есть основных протекающих реакций, а также знание термодинамических и кинетических 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. Тетраметилбензол является одним из ароматических соединений, встречающихся в продуктах цеоформинга легкого углеводородного сырья.

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

В данной работе приведен расчет термодинамических характеристик реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием тетраметилбензола и парафинов.

На первом этапе работы был составлен список теоретически возможных реакций перераспределения водорода в олефинах, которые являются продуктами крекинга легкого углеводородного сырья. Список содержал 120 теоретически возможных реакций. Реагентами в реакциях являлись олефины в ряду от этилена до гептена.

Следующим этапом работы стал расчет термодинамических параметров реакций в программном пакете Gaussian (GaussianView 5.0) [2]. Расчет осуществлялся при условиях реализации процесса цеоформинга: температура – 648, 673 и 698 К (375, 400 и 425 °С соответственно), давление – 2,5 атм.

В таблице 1 представлены результаты расчета термодинамических параметров реакций перераспределения водорода в олефинах при температуре 648 К, характеризующиеся минимальной энергией Гиббса.

**Таблица 1**

**Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода в олефинах с образованием тетраметилбензола при 648 К**

№	Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , кДж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
1	5 этилен + 3 пропилен = тетраметилбензол + 3 пропан	-702,86	-644,48	-285,23
2	5 этилен + 4 бутен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-755,37	-327,42	-543,20
3	4 этилен + пентен = тетраметилбензол + 3 метан	-456,45	-232,63	-305,70
4	4 этилен + 3 гексен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-589,02	-43,10	-561,09
5	6 этилен + гептен = тетраметилбензол + 3 пропан	-621,92	-474,51	-314,43
6	3 пропилен + бутен = тетраметилбензол + 3 метан	-315,40	-122,45	-236,05
7	пропилен + 2 пентен = тетраметилбензол + 3 метан	-234,51	24,69	-250,51
8	5 пропилен + 4 гексен = 3 тетраметилбензол + 9 метан	-687,48	90,65	-746,22
9	2 пропилен + гептен = тетраметилбензол + 3 метан	-232,93	30,39	-252,62
10	3 бутен + 4 пентен = 2 тетраметилбензол + 6 этан	-476,48	-56,64	-439,78
11	2 бутен + 3 гексен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-349,08	224,74	-494,71
12	3 бутен + 2 гептен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-348,95	228,97	-497,32
13	4 пентен + гексен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-375,12	205,92	-508,56
14	пентен + 3 гептен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-284,49	371,28	-525,08
15	3 гексен + 2 гептен = 2 тетраметилбензол + 6 этан	-308,50	256,22	-474,53

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

Исходя из таблицы 1, видно, что протекание всех приведенных реакций термодинамически возможно. Наиболее вероятным является протекание реакции № 8.

В таблице 2 представлены результаты расчета термодинамических параметров реакции перераспределения водорода в олефинах при температуре 673 К, характеризующиеся минимальной энергией Гиббса.

**Таблица 2**

**Термодинамические параметры реакций перераспределения водорода в олефинах  
с образованием тетраметилбензола при 673 К**

№	Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , кДж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
1	5 этилен + 3 пропилен = тетраметилбензол + 3 пропан	-702,09	-643,34	-269,13
2	5 этилен + 4 бутен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-755,23	-327,21	-535,01
3	4 этилен + пентен = тетраметилбензол + 3 метан	-450,35	-231,07	-294,84
4	4 этилен + 3 гексен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-589,33	-43,56	-560,02
5	6 этилен + гептен = тетраметилбензол + 3 пропан	-621,38	-473,73	-302,56
6	3 пропилен + бутен = тетраметилбензол + 3 метан	-315,45	-122,50	-233,00
7	пропилен + 2 пентен = тетраметилбензол + 3 метан	-222,95	26,86	-241,03
8	5 пропилен + 4 гексен = 3 тетраметилбензол + 9 метан	-688,29	89,47	-748,51
9	2 пропилен + гептен = тетраметилбензол + 3 метан	-233,20	29,98	-253,38
10	3 бутен + 4 пентен = 2 тетраметилбензол + 6 этан	-453,34	-52,27	-418,16
11	2 бутен + 3 гексен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-349,84	223,60	-500,33
12	3 бутен + 2 гептен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-349,72	227,80	-503,03
13	4 пентен + гексен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-352,22	209,92	-493,49
14	пентен + 3 гептен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-279,57	371,05	-529,29
15	3 гексен + 2 гептен = 2 тетраметилбензол + 6 этан	-309,48	254,76	-480,94

Из таблицы 2 видно, что реакция № 8, как и при температуре 648 К, характеризуется наименьшим значением энергии Гиббса, причем при увеличении температуры вероятность протекания данной реакции стала выше.

В таблице 3 представлены результаты расчета термодинамических параметров реакции перераспределения водорода в олефинах при температуре 698 К, характеризующиеся минимальной энергией Гиббса.

**Таблица 3**

**Термодинамические характеристики реакций перераспределения водорода в олефинах  
с образованием тетраметилбензола при 698 К**

№	Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , кДж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
1	5 этилен + 3 пропилен = тетраметилбензол + 3 пропан	-435,00	-255,80	-256,45
2	5 этилен + 4 бутен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-755,08	-326,97	-526,86
3	4 этилен + пентен = тетраметилбензол + 3 метан	-450,16	-230,78	-289,08
4	4 этилен + 3 гексен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-606,86	-54,49	-568,82
5	6 этилен + гептен = тетраметилбензол + 3 пропан	-354,53	-86,53	-294,13
6	3 пропилен + бутен = тетраметилбензол + 3 метан	-315,49	-122,57	-229,94
7	пропилен + 2 пентен = тетраметилбензол + 3 метан	-223,23	26,45	-241,69
8	5 пропилен + 4 гексен = 3 тетраметилбензол + 9 метан	-712,05	74,28	-763,90
9	2 пропилен + гептен = тетраметилбензол + 3 метан	-233,49	29,57	-254,12
10	3 бутен + 4 пентен = 2 тетраметилбензол + 6 этан	-453,77	-53,44	-416,47
11	2 бутен + 3 гексен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-367,83	211,98	-515,79
12	3 бутен + 2 гептен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-350,52	226,64	-508,71
13	4 пентен + гексен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-358,74	205,26	-502,02
14	пентен + 3 гептен = 2 тетраметилбензол + 6 метан	-280,62	369,53	-538,55
15	3 гексен + 2 гептен = 2 тетраметилбензол + 6 этан	-327,59	242,41	-496,79

Представленные результаты позволяют заключить, что протекание всех рассмотренных реакций в условиях проведения процесса цеоформинга легкого углеводородного сырья термодинамически возможно ( $\Delta G < 0$ ). Кроме того, из представленных результатов наглядно видно, что значение энергии Гиббса минимально в реакциях, продуктами которых являются низкомолекулярные парафины такие, как метан, этан и пропан, а также в реакциях, в которых участвует наибольшее число молей олефинов.

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

**Литература**

1. 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.
2. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc. 2000, 19 с.