



Рис. Структурная фигура цеолита, где X⁺ - компенсационный катион [7]

На рисунке представлена структура цеолита, в основном образованная этими двумя минералами. Также возможно присутствие различных минералов, таких как калий (K), кальций (Ca) и железо (Fe). Хотя присутствие этих минералов в высоких концентрациях снижает возможность образования цеолита. Причина этого - конкуренция между минералами за реакцию с основанием, приводящую к образованию другого продукта [2,5].

Есть много переменных, связанных с образованием цеолита, но главными параметрами, которые имеют влияние на синтез, являются термоядерный и гидротермальный климат и время. Температура определяет, насколько сильным будет взаимодействие основы с минералами, а время определяет фазы образования кристаллов в структуре цеолита [6,7].

Цеолиты, синтезированные этим методом, обладают кристалличностью и пористостью, которые определяют с помощью РСА (рентгеноструктурный анализ) и ВЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) анализа соответственно. Также подтверждение образовавшегося цеолита проводится, как правило, с использованием анализа сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), при котором изображение образовавшегося материала знакомится и сравнивается с материалами, полученными в результате анализа РСА [1,3,7].

Синтез может быть проведен с использованием оксидов основных минералов с использованием метода Международной ассоциации цеолитов (IZA) или варианта, содержащего сырье, с этими компонентами в высокой концентрации. Что касается различных доступных материалов, то основными продуктами, которые в настоящее время используются в синтезе, являются летучая зола угля и зола шелухи камыша. Способы синтеза имеют множество вариаций и зависят, например, от концентрации материалов в золе [1-5]. Следовательно, еще одним важным анализом является определение характеристик используемого материала с помощью РФА (рентгенофлуоресцентный анализ), при котором достигается основная концентрация оксидов [2,7].

Что касается Российской Федерации, то основными материалами, пригодными по доступности и благоприятным для синтеза характеристикам, являются угли Северной и Кемеровской областей. Кроме того, после использования метода синтеза проводится оптимизация для улучшения времени и температуры процесса, чтобы получить самую высокую конверсию цеолита [4,6].

Литература

1. Bulatov и B. Jirnov R. FCC process of heavy feed stock with improved yield of light olefins. Oil and Gas Business, p. 10, 2009.
2. Vieira L. H., Rodrigues M. V. e Martins I. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. Química Nova, т. 37, pp. 1515-1524, 2014.
3. International zeolite association (IZA). Databases. Washington: 2020.
4. Kargin A., Baev V., Mashkin N. and Uglyanica A. Fly ash: Perspective resource for geo-polymer materials production. American Institute of Physics, 2016.
5. Карташов К. К. Модернизация котла при переходе да другой тип угля. Томск: Наук, 2017. 96 с.
6. Fernandes Coriolano A. C. et al. Aplicações ambientais de zeólitas na indústria do petróleo. pp. 9-18, 2015.
7. Petkowicz D. I. Zeólitas sintetizadas como fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. Dissertação. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. 124 f.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Самойлов Е.Р.¹, Афанасьева Д.А.¹, Калиев Т.А.^{1,2}

Научный руководитель - профессор Е.Н. Ивашкина¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», Казахстан, г. Павлодар

Гидроочистка вакуумного газойля является важной частью нефтепереработки и тесно связана с другим процессом – каталитическим крекингом. Так как в каталитическом крекинге непосредственно получают топливные фракции, важно чтобы качество состава продуктов оставалось на высоком уровне. Для этого и необходим процесс гидропереработки, с помощью которого происходит очистка сырья от соединений, содержащих гетероатомы.

Для того, чтобы управлять химико-технологическими процессами разрабатываются и внедряются в управление производством математические модели. Создание математической модели основывается в первую

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

очередь на проведении кинетического и термодинамического анализов, протекающих в процессе химической реакции

Ранее был произведен термодинамический анализ гидроочистки вакуумного газойля, где рассматривались химические реакции гидрирования серо- и азотсодержащих соединений состава C₁₅ [2]. Настоящая работа направлена на определение термодинамических параметров реакций, протекающих в промышленном процессе гидроочистки вакуумного дистиллята с участием более высококипящих углеводородов.

Целью данной работы является установление термодинамических закономерностей процесса гидроочистки вакуумного газойля на основе расчета основных параметров реакций с участием углеводородов ряда C₂₈ и C₄₀, содержащих гетероатомы.

Для достижения поставленной цели необходимо проанализировать химизм процесса гидропереработки и установить физико-химические закономерности химических реакций гидроочистки.

В результате анализа литературных данных выяснилось, что основную массу серо- и азотсодержащих соединений вакуумного газойля представляют бензотиофен, дибензотиофен, пиридин, хинолин и акридин. Именно для этих соединений был проведен расчет термодинамических параметров, с помощью которых можно судить о возможности протекания химических реакций в условиях проведения промышленного процесса гидроочистки.

Расчет термодинамических параметров проводился в программе Gaussian, которая реализует метод DFT – Density Functional Theory [2]. Результаты квантово-химических расчетов приведены в таблице.

Энергии Гиббса реакции гидрирования пиридина до соответствующего алкана состава C₂₈ составляет -131,77 кДж/моль, а для C₄₀ - -132,75 кДж/моль. Гидрирование хинолина происходит с получением этилбензола с энергией Гиббса у C₂₈ составляет -73,07 кДж/моль, у C₄₀ - -76,52 кДж/моль. Восстановление акридина водородом до дифенила состава C₂₈ с энергией Гиббса -53,32 кДж/моль, а состава C₄₀ с энергией Гиббса -63,65.

По полученным данным изменения энергии Гиббса можно сделать вывод о снижении реакционной способности углеводородов с более сложной структурой. Полученная тенденция полностью коррелируется с литературным данными по гидроочистке вакуумного газойля [1,3].

Таблица 1

**Значения термодинамических параметров реакции гидрирования серо- и азотсодержащих соединений
(при 350 °C и 4 МПа)**

Группа сернистых и азотистых соединений	Химические реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
Бензотиофен	$C_{28}H_{46}S + 3H_2 \rightarrow C_{28}H_{50} + H_2S$	-188,78	-109,34
	$C_{40}H_{70}S + 3H_2 \rightarrow C_{40}H_{74} + H_2S$	-190,80	-112,56
Дибензотиофен	$C_{28}H_{40}S + 2H_2 \rightarrow C_{28}H_{42} + H_2S$	-69,84	-46,25
	$C_{40}H_{64}S + 2H_2 \rightarrow C_{40}H_{66} + H_2S$	-71,28	-43,15
Пиридин	$C_{28}H_{51}N + 5H_2 \rightarrow C_{28}H_{58} + NH_3$	-329,49	-131,77
	$C_{40}H_{75}N + 5H_2 \rightarrow C_{40}H_{82} + NH_3$	-329,61	-132,75
Хинолин	$C_{28}H_{45}N + 4H_2 \rightarrow C_{28}H_{50} + NH_3$	-214,33	-73,07
	$C_{40}H_{69}N + 4H_2 \rightarrow C_{40}H_{74} + NH_3$	-215,89	-76,52
Акридин	$C_{28}H_{39}N + 3H_2 \rightarrow C_{28}H_{42} + NH_3$	-129,03	-53,32
	$C_{40}H_{63}N + 3H_2 \rightarrow C_{40}H_{66} + NH_3$	-137,55	-63,65

Таким образом, в рамках данной работы были определены группы гетеросоединений в высококипящих фракциях вакуумного газойля, которые были заложены в схему превращений реакции гидроочистки. Также была проведена оценка их реакционной способности с использованием квантово-химических методов расчета.

Литература

1. Анчита Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт. Под редакцией О.Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 384с.
2. Афанасьева Д.А. Термодинамический анализ реакций серосодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля/ Д.А. Афанасьева, Н.И. Кривцова, Т.А. Калиев// Сборник материалов конференции Химия и химическая технология в XXI веке. – 2020. – с. 343-344.
3. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. I. – СПб.: Изд во НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.