

2. Lu K., Yongya W., Wangcheng H., Lin L. Mechanisms underlying reproductive toxicity induced by nickel nanoparticles identified by comprehensive gene expression analysis in GC-1 SPG cells // *Environmental Pollution*. – 2021. – Vol.275. – P.116-556.
3. Ning G., Kuishang S., Cheng C., Yequn S. Stability of nickel oxide nanoparticles and its influence on toxicity to marine algae *Chlorella vulgaris* // *Marine Pollution Bulletin*. – 2019. – Vol.149. – P.110-532.
4. Cátia A., Helena M. Toxic effects of nickel oxide (NiO) nanoparticles on the freshwater alga *Pseudokirchneriella subcapitata* // *Aquatic Toxicology*. – 2018. – Vol.204. – P.80-90.
5. Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N., Goncharova D.A., Kharlamova T.S., Stadnichenko A.I. Comparative Study of Magnetite Nanoparticles Obtained by Pulsed Laser Ablation in Water and Air // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 467–468. – P. 402–410.
6. Hewitt E.J. Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition // *Experimental Agricultural*. – 1966. Vol. 3 (2). – P.547.

Форутан Саба Казвини (Иран)

Томский политехнический университет, г.Томск

Научный руководитель: Ивашкина Елена Николаевна,
д-р техн. наук, профессор

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ
ФСС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ
ПРОПИЛЕНА И ПРОПАНА**

Химическая и нефтехимическая отрасли промышленности являются крупнейшим потребителем энергии. Это связано с 30% промышленного использования энергии и 10% конечного спроса на энергию. К 2050 году производство химикатов вырастет в четыре раза, при этом особое внимание будет уделяться производству ценных химикатов¹⁰, таких как этилен, пропилен, бутилен, ароматические соединения. В глобальных аналитических исследованиях пропилен показал одну из самых высоких тенденций роста за период с 2017 г. до 2025 г. В таблице 1 показаны темпы роста и перспективы мирового спроса на пропилен [1–3].

¹⁰ High-Valued Chemicals (HVCs)

Таблица 1

Перспективы мирового спроса на пропилен

Год	Пропилен (мировой масштаб)), млн. т.	
	спрос	производственная мощность
2017	100	120
2025	140	160
темп роста/год	4%	

Приблизительно 60% мирового объема нефтяного сырья перерабатывается в процессе каталитического крекинга. На основе технологии каталитического крекинга производится 59% олефинов [4]. По этой причине оптимизация процесса каталитического крекинга является наиболее важным техническим способом для увеличения выхода олефинов.

Процесс каталитического крекинга характеризуется разными реакциями, которые делятся на 9 типов: крекинг (первичный и вторичный крекинг), изомеризация, перенос водорода, деалкилирование, трансалкилирование, ароматизация олефинов, дегидрирование, конденсация, коксообразование [5_7]. Для совершенствования технологии каталитического крекинга необходим в том числе глубокий анализ термодинамических закономерностей. Функционально-групповой термодинамический анализ основан на влиянии углеводородных групп в структуре молекулы на свойства компонента, такие как стандартная энтальпия образования газа, теплоемкость, энтальпия. В классической истории науки разные ученые предлагали математические функции для расчета свойств молекул. На пути этой истории широко известна работа Stull [8], в которой систематизированы научные работы других ученых.

Пропилен и пропан образуются с помощью реакций 1 и 2, представленных в таблице 2. В данной исследовательской работе для математических расчетов термодинамических параметров использовались классические методы Constantinou-Gani и Joback на основе функциональных групп. На первом этапе исследования для каждого компонента и изомеров рассчитывались термодинамические параметры, такие как стандартная энтальпия образования газа, теплоемкость и энтальпия при минимальной, средней и максимальной температурах каталитического крекинга: 490°C (788.15K), 550°C (845.15K) и 605°C (903.15K). На втором этапе исследования для каждой реакции рассчитывался энтальпия реакции при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга: 490°C (788.15K) и 605°C (903.15K). Уравнения 1_2 лежат в основе метода получения термодинамических параметров по Constantinou-Gani. Уравнения 3_4 раскрывают суть метода получения термодинамических параметров по Joback. Общее уравнение 5 позволяет определить энтальпию при любых температурах.

Таблица 2

Реакции получения пропилена и пропана

№	Реакции
1	Крекинг олефинов с производством PPF ¹¹ $C_6H_{12} \leftrightarrow C_3H_6 + C_3H_6$
2	Крекинг изо-парафинов (C_{5-11+}) в парафины и изо-олефины $изо-C_7H_{16} \rightarrow изо-C_4H_8 + C_3H_8$

$$\Delta H_f^0(298.15K) = 10.835 + [\sum_k N_k(hf1k) + W \sum_j M_j(hf2j)] (kJ mol^{-1}) \quad (1)$$

$$C_p^0(T) = [\sum_k N_k(C_{pA1k}) + W \sum_j M_j(C_{pA2j}) - 19.7779] \quad (2)$$

$$+ [\sum_k N_k(C_{pB1k}) + W \sum_j M_j(C_{pB2j}) + 22.5981] \theta$$

$$+ [\sum_k N_k(C_{pC1k}) + W \sum_j M_j(C_{pC2j}) - 10.7983] \theta^2 (J mol^{-1} K^{-1})$$

$$\text{где } \theta = \frac{T-298}{700}$$

N_k – количество функциональных групп первого порядка в молекуле. M_j – количество функциональных групп второго порядка в молекуле.

$$\Delta H_f^0(298.15K) = [68.29 + \sum_k N_k(\Delta hfk)] (kJ mol^{-1}) \quad (3)$$

$$C_p^0(T) = \{\sum_k N_k(C_{pAk}) - 37.93\} \quad (4)$$

$$+ \{\sum_k N_k(C_{pBk}) + 0.210\}T$$

$$+ \{\sum_k N_k(C_{pCk}) - 3.91E - 04\} T^2$$

$$+ \{\sum_k N_k(C_{pDk}) + 2.06E - 07\} T^3 (J mol^{-1} K^{-1})$$

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f^0(298.15K) + \int_{298.15K}^T \Delta C_p^0(T) dT + \Delta H_t (kJ mol^{-1}) \quad (5)$$

В рис. 1 представлены результаты математических расчетов энтальпии для всех углеводородных компонентов и изомеров при минимальной, средней и максимальной температуре. Молекулярные компоненты, участвующие в реакции, предпочтут молекулярную конфигурацию, в которой энергия минимальна (высокая стабильность), а энтропия максимальна (высокая свобода). При анализе результатов, можно сделать вывод, что при увеличении температура сила между атомами в молекулах углеводородов уменьшается. Видно, что энтальпия каждого компонента

¹¹ Propane-propylene fraction

увеличивается с ростом температуры. В 3 показаны результаты математических расчетов энтальпии реакций. Реакции получения пропилена и пропана 1 и 2, эндотермические реакции. По этой причине при увеличении температуры каталитического крекинга энтальпия реакций уменьшается, чтобы компенсировать высокую температуру. Анализ реакции 1 показывает, что крекинг изомера 1-гексена для получения пропилена имеет наименьшую среднюю энтальпию 76.71 kJ/mol между температурами 788.15 и 903.15 К. Кроме того для получения пропана крекинг изомеров: 2-метилгексан, 3-метилгексан, 3-этилпентан имеет наименьшую среднюю энтальпию 79.75 kJ/mol в температурном диапазоне процесса.

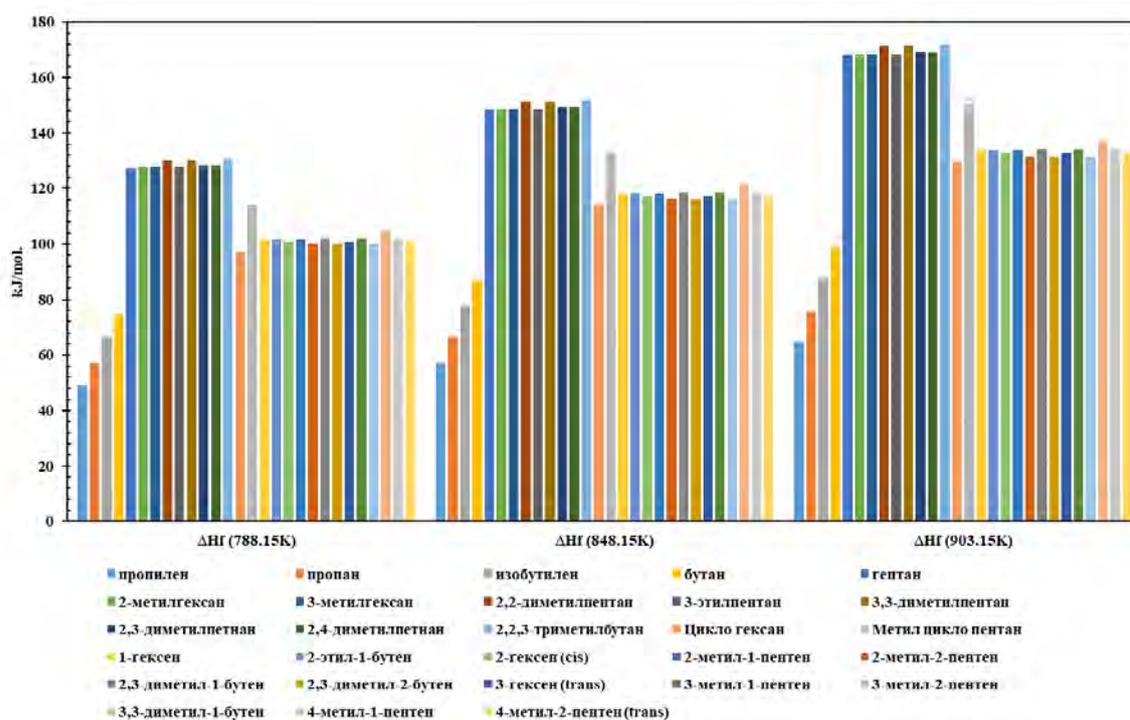


Рис. 1. Энтальпия компонентов и изомеров, принимающих участие в реакциях при трех температурах

Таблица 3

Результаты математических расчетов энтальпии 2 целевых реакций для получения пропилена и пропана

№ Реакции	продукты	Реагенты	ΔH_r	ΔH_r
			(788.15K) (kJ/mol.)	(903.15K)) (kJ/mol.)
1	C ₃ H ₆ (пропилен)	C ₆ H ₁₂		
		Циклогексан	130.605	128.912
		Метилциклопентан	128.029	122.491

			1-гексен	77.36	76.072
			2-этил-1-бутен	92.058	90.813
			2-гексен (cis trans)	87.124	86.061
			2-метил-1-пентен	92.058	90.813
			2-метил-2-пентен	100.739	99.866
			2,3-диметил-1-бутен	99.887	98.506
			2,3-диметил-2-бутен	104.198	103.415
			3-гексен (cis trans)	87.324	86.261
			3-метил-1-пентен	85.189	83.765
			3-метил-2-пентен	100.739	99.866
			3,3-диметил-1-бутен	86.954	85.053
			4-метил-1-пентен	85.189	83.765
			4-метил-2-пентен (cis trans)	95.154	93.955
2	C ₃ H ₈ (пропан)	i-C ₄ H ₈ (изо-бути- лен)	i-C ₇ H ₁₆		
			2-метилгексан	70.492	69.023
			3-метилгексан	70.492	69.023
			2,2-диметилпентан	72.257	70.311
			3-этилпентан	70.492	69.023
			3,3-диметилпентан	72.257	70.311
			2,3-диметилпентан	78.321	76.717
			2,4-диметилпентан	78.321	76.717
			2,2,3-триметилбутан	80.086	78.005

На основе полученных результатов анализа рекомендуется проводить крекинг изомера 1-гексена для получения пропилена и крекинг изомеров: 2-метилгексан, 3-метилгексан, 3-этилпентан для получения пропана. Анализ результатов реакции 1 и 2, находящихся в группе реакций вторичного крекинга, говорит о необходимости повышения селективности катализатора в реакциях первичного крекинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA Report, “Energy technology transitions for industry: Strategies for the next industrial revolution”, (2009).
2. Campos, A.C.C., Azevedo dos Reis, R., Ortiz, A., Gorri, D., Ortiz, I., “A perspective of solutions for membrane instabilities in olefin/paraffin separation: A Review”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 57 (2018).
3. IEA Report “The Future of Petrochemicals: Towards more sustainable plastics and fertilizers”, (2018).
4. Gholami, Z., Gholami, F., Tisler, Z., Tomas, M., Vakili, M., “A review on production of light olefins via fluid catalytic cracking”, Energies, 14 (2021), 1089-1125

5. Ivanchina, E., Ivashkina, E., Nazarova, G., “Mathematical modeling of catalytic cracking riser reactor”, Chemical Engineering Journal, 329 (2017), 262-274.
6. Pitault, I., Nevicato, D., Forissier, M. Bernard, J.R., “Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil”, Chemical Engineering Science, 49 (1994), 4249-4262.
7. Nazarova, G., Ivashkina, E., Ivanchina, E., Vosmerikov, A., Vosmerikov, L., Antonov, A., “A model of catalytic cracking: Product distribution and catalyst deactivation depending on saturates, aromatics and resins content in feed”, Catalysts, 11 (2021), 701-717.
8. Stull, D.R., Sinke, G.C., “Thermodynamic properties of the elements”, Advances in Chemistry Series, 18 (1956).

Хэ Яньни (Китай)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Годымчук Анна Юрьевна,
канд. техн. наук, доцент

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ НА ИХ АГРЕГАЦИЮ В БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

Введение

Наночастицы никеля обладают уникальными физико-химическими свойствами, поэтому имеют широкие перспективы применения для авиации, охраны окружающей среды, катализа и других областей. Примерами материалов, включающих наночастицы никеля, являются катализаторы [1], клеи [2], магнитные [3] и проводящие материалы [4]. В связи с растущим спросом увеличивается количество источников, выбрасывающих наночастицы в окружающую среду [5]. При попадании в гидросферу наночастицы могут быть токсичными для животных [6] и растений [7].

В литературе показано, что токсичность наночастиц преимущественно зависит от их размера [8] и концентрации [9, 10]. Не смотря на высокую актуальность, до сих пор очень мало данных о влиянии поведения наночастиц в водных средах, и тем более о прогнозировании биологических свойств с учетом их коллоидного состояния.

Таким образом целью данной работы было определение влияния концентрации наночастиц на их агрегацию в жидкой среде.

Экспериментальная часть