

УДК 66.01

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ В ТЕХНОЛОГИИ FCC НА ОСНОВЕ УЧЕТА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОРОДОВ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Ивашкина Елена Николаевна¹,
ivashkinaen@tpu.ru

Форутан Саба Казвини¹,
Foroutan.Saba@hotmail.com

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность работы обусловлена ростом потребления низших олефинов как ценного нефтехимического сырья и развитием технологий их производства, таких как каталитический крекинг. Наиболее востребованными продуктами нефтехимии являются низшие олефины, такие как пропилен, бутилен. Ежегодно 400 млн т олефинов производятся различными способами. Около 60 % мирового нефтяного сырья используется в процессе каталитического крекинга, с применением этой технологии производится 59 % всех олефинов. В соответствии с анализом современного состояния нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности для увеличения выхода олефинов необходим глубокий анализ процесса и реакций каталитического крекинга. Установление термодинамических закономерностей является первым этапом анализа химического процесса.

Цель: установление влияния структуры изомеров углеводородов на термодинамическую вероятность реакций с образованием непредельных газообразных продуктов крекинга.

Методы: математические расчеты на основе метода функциональных групп (Constantinou–Gani и Joback) и методов квантовой химии с целью определения термодинамических параметров, таких как энтальпия и свободная энергия Гиббса реакций каталитического крекинга при различной температуре; оценка эффективности методов на основе сравнения результатов математических расчетов с литературными данными.

Результаты. Установлено, что влияние структуры образующихся изомеров на термодинамические закономерности реакций гораздо более значительно, чем изменение температуры каталитического крекинга. В результате термодинамического анализа сделаны выводы о том, что для получения газообразных продуктов наиболее предпочтителен крекинг: 1) 2,2,3-триметилбутана для получения пропилена; 2) 2-метилгексана, 3-метилгексана и 3-этилпентана для получения пропана и изобутилена; 3) октен-1 для получения бутилена. Вышеперечисленные реакции образования газообразных продуктов получаются при вторичном крекинге углеводородов бензиновой фракции. Таким образом, достичь максимальной селективности процесса по олефинам можно, подбирая условия проведения процесса (температура, время контакта). Показано, что метод функциональных групп на основе Constantinou–Gani достаточно точно описывает термодинамические закономерности реакций крекинга, но вместе с тем не рассматривает превращения неароматических соединений и влияние вариаций цис- и транс-конфигураций в структуре молекулы. Таким образом, в этих случаях рекомендуется использовать методы квантовой химии.

Ключевые слова:

каталитический крекинг, термодинамика, изомеры, углеводороды, функциональные группы, квантовая химия.

Введение

Рост численности населения на планете прогнозируется с 7,7 в 2019 г. до 9,2 млн человек к 2040 г. Мировое городское население составляет 56 % в 2019 г. и, как ожидается, вырастет до 64 % в 2040 г. [1]. В связи с этим современному обществу необходим источник для поддержания качества жизни и экономики. Нефть и газ по-прежнему остаются надежными источниками энергии. Современная нефтегазовая отрасль обладает зрелыми технологиями и развитой инфраструктурой. Хотя пандемия COVID-19 повлияла на спрос на нефть в 2019 г., все же он устойчиво растет. Потребление тока составляет 100 мб/сутки и будет увеличиваться со скоростью 1 мб/сутки ежегодно. Спрос на углеводородное сырье для нефтехимии увеличивается со скоростью 4 мб/сутки. На сегодняшний день нефтехимия составляет 15 % спроса на нефть и будет равна 34 и 50 % соответственно в 2040 и 2050 гг. [2, 3].

Наиболее востребованными продуктами нефтехимии являются низшие олефины, такие как этилен, пропилен, бутилен. Ежегодно 400 млн т олефинов

производятся различными способами, такими как каталитический крекинг, паровой крекинг и дегидрирование. Около 60 % мирового нефтяного сырья используется в процессе каталитического крекинга, с применением этой технологии производится 59 % всех олефинов [4–6]. Кроме того, производство светлых нефтепродуктов с выходом до 70 % является одной из важных задач нефтяной отрасли в Российской Федерации до 2035 г. [7]. Производство пропилена и бутилена характеризуется одним из самых высоких темпов роста в год, около 4–5 % [8, 9].

Для увеличения выхода олефинов необходим глубокий анализ процесса и реакций каталитического крекинга. Установление термодинамических закономерностей является первым этапом анализа процесса. Теоретические модели для описания и расчета молекулярных структур, их оптимальных конфигураций и энергий связей и, следовательно, термодинамических свойств подразделяются на две основные группы: 1) теоретические модели молекулярной механики, основанные на оценке влияния функциональных

групп в структуре молекулы на термодинамические и термохимические свойства компонента и реакции и 2) квантово-химические теоретические модели, основанные на фундаментальных законах квантовой механики [10].

В классической истории науки разные ученые предлагали квантовые уравнения для расчета свойств молекул. K.S. Pitzer предложил $(H^0 - H_0^0)/T$ и $-(F^0 - H_0^0)/T$ функции для газообразных парафинов, в которых рассматривались постоянные для всех молекул коэффициенты для связи С-С растяжения, изгиба и внутреннего вращения соответственно, а также коэффициент вибрации связи С-Н. В качестве функций рассматривались параметры группового взаимодействия и симметрии молекулы типа цис и транс. Основой работы Pitzer являются статистико-механические расчеты [11, 12]. J.L. Franklin разработал функции Pitzer для разветвленных парафинов. Научная работа Franklin основана на установлении влияния атомных групп на свойства молекул. Им показано, что суммарное влияние различных групп в молекуле предсказывает свойство молекулы довольно точно, и результаты расчетов свойств углеводородов показали высокую точность с погрешностью 1 ккал/моль [13]. Метод Franklin позволил получить результаты при конкретных температурах, таких как 0, 298, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200 и 1500 К. По этой причине D.W. van Krevelen рассматривал вклад атомных групп как линейную функцию от температуры. Научная работа была направлена на изучение энтальпии образования неуглеводородных атомных групп, таких как –ОН, –СН=О, –С=О, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, –О–, –NH₂, –NO₂, –SH, –S–, SO₂, –F, Cl, –B₂ и –I. Результаты научной работы van Krevelen показали среднюю погрешность $\pm 0,6$ ккал/моль [14].

В работе D.R. Stull для первых 92 элементов табулированы экспериментальные термодинамические параметры для диапазона температур от 298 до 3000 К. Это такие параметры, как C_p^0 , $H_T^0 - H_{298,15}^0$, S_T^0 , $-(F^0 - H_{298,15}^0)/T$, ΔH_f^0 , ΔF_f^0 , а также даны вспомогательные параметры, такие как температура и теплота фазового перехода, температура плавления и испарения и давление пара [15]. В дальнейшем на основе экспериментальных данных Stull в научной работе S.W. Benson были предложены различные подходы к расчету термодинамических функций. В работе рассматривалось приближение первого и второго порядка, показывающее аддитивность свойств связи и аддитивность свойств атомов в молекуле соответственно. В работе Benson рассматривались 250 функциональных групп и 25 поправок для эффектов кольца и соседней группы. С одной стороны, достигнутые автором функции сложны, и рассмотрение функциональных групп затруднено, с другой стороны, функции метода Benson показали наиболее точные результаты [16]. В полученных функциях при исследовании van Krevelen [14] представлены разные коэффициенты в двух диапазонах температур: 300–600 и 600–1500 К для каждой функциональной группы. В связи с этим в работе K.K. Verma разработаны линейные температурные зависимости функции для новых температурных диа-

пазонов, а именно 300–750, 750–1500 или 300–850, 850–1500 К. Погрешность результатов теплоты образования для углеводородных компонентов составляет 0,35 ккал/г-моль и неуглеводородных компонентов 0,26 ккал/г-моль [17]. Параллельно D.N. Rihani представил функции теплоемкости органических компонентов из функциональных групповых вкладов. В отличие от предыдущих линейных функций, в работе Rihani была предложена функция, зависящая от температуры в виде $a+bt+cT^2+dT^3$. Средняя погрешность результатов при 300 К составляет 3 %, а в диапазоне 400–1500 К – менее 2 % [18].

Хотя в работах авторов [14, 17, 18] были предложены полиномиальные уравнения, в исследованиях T.P. Thinh получена экспоненциальная функция вида $A + B_1 e^{\frac{-c_1}{T^{n_1}}} - B_2 e^{\frac{-c_2}{T^{n_2}}}$ для получения теплоемкости углеводородов с помощью техники группового вклада [19]. В работе K.G. Joback предложены полиномиальные функции термодинамических свойств, такие как $\Delta H_{f,298,15}^0$, $\Delta G_{f,298,15}^0$, C_p^0 , ΔH_{vb} , T_b , T_f , T_c , P_c , V_c , для 42 функциональных групп. Представляется важным метод Joback, который позволяет рассчитывать многие термодинамические параметры в постоянном диапазоне температур. Кроме того, 42 функциональные группы охватывают многие углеводородные компоненты [20]. В работе L. Constantinou, R. Gani получены полиномиальные функции термодинамических свойств, учитывающие структуру молекул. В методе Constantinou–Gani молекулярная структура представляет собой набор двух типов групп: простые функциональные группы, то есть группы первого порядка, и функциональные группы, составляющими которых являются группы первого порядка, то есть группы второго порядка. Группы второго порядка добавляют больше информации к структуре, по этой причине в методе Constantinou–Gani возможны расчеты термодинамических параметров изомеров. Кроме того, представляется важным, что метод Constantinou–Gani рассматривает разные термодинамические параметры, такие как $\Delta H_{f,298,15}^0$, $\Delta G_{f,298,15}^0$, C_p^0 , ΔH_v , T_b , T_m , T_c , P_c , V_c [21]. В работе Coniglio были рассмотрены теплофизические свойства тяжелых углеводородов на основе функций Peng–Robinson. В работе Coniglio были рассмотрены несколько функциональных групп, таких как CH₃, CH₂, CH, C, и ароматических колец [22]. После того как был учтен вклад функциональных групп Constantinou–Gani [21], Coniglio разработал расчетный метод для значительного количества веществ. Однако метод не был исчерпывающим для многих углеводородов [23].

Квантовая химическая механика возникла из уравнения Schrödinger, названного в честь Erwin Schrödinger, который сформулировал уравнение в 1925 г. и опубликовал в 1926 г., в результате чего ему была присуждена Нобелевская премия по физике в 1933 г. [24]. Уравнение Schrödinger – это линейное дифференциальное уравнение в частных производных, или, точнее, дифференциальное уравнение многих тел, управляющее волновой функцией квантово-механической системы [25]. Это уравнение описывает

молекулы с точки зрения взаимодействия между ядрами и электронами. Уравнения (1), (2), соответственно, показывают зависящее от времени и независимое от времени уравнение Schrödinger в целом. Это зависит от физического состояния системы, например, система развивается со временем или нет.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle. \quad (1)$$

Здесь t – время; $|\Psi(t)\rangle$ – вектор состояния квантовой системы; \hat{H} – оператор Hamiltonian (наблюдаемый).

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2)$$

Здесь E – энергия системы, которая применима, когда Hamiltonian не зависит от времени, даже в этом случае полная волновая функция зависит от времени [26]. Оператор Hamiltonian соответствует полной энергии системы, а волновая функция $\Psi(x,t)$ включает в себя всю измеримую информацию о системе. Для системы с N электроном и M ядрами уравнение (3) показывает нерелятивистский молекулярный оператор Hamiltonian.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right] + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \frac{-\nabla_A^2}{2m_A} + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (3)$$

Здесь $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ – электрон-электронное взаимодействие; четвертый член – кинетическая энергия ядер, а последний член – отталкивание между ядрами, поэтому остальные члены показывают электронное движение уравнения Schrödinger, описывающего движение N электронов в поле M точечных зарядов (электронное и ядерное движение разделены). Решение этого уравнения выражается в терминах движения электронов, молекулярной структуры и энергии, а также информации о связях.

Одной из стратегий решения этого сложного уравнения является разделение переменных. В некоторых случаях этого разделения достаточно, но во многих случаях разделение не является точным и должно рассматриваться как приближение, используемое для облегчения численной процедуры. Приближение Born–Oppenheimer, широко известно как теория электронной структуры, в которой электронное и ядерное движения разделены. Так как ядра намного тяжелее электронов, во время движения электронов ядра можно считать стационарными, зафиксированными в определенном положении в пространстве. Кроме того, предполагается, что электроны мгновенно реагируют на изменения в ядерной конфигурации. В рамках этого приближения можно пренебречь членом кинетической энергии, отталкивание между ядрами может быть постоянным, поэтому можно решить другие члены, рассматриваемые как электронный Hamiltonian. В электронном Hamiltonian можно решить член электрон-электронного взаимодействия, но электронное уравнение Schrödinger нельзя решить точно, поэтому для решения уравнения можно сле-

дательное дополнительное приближение [27]. Были предложены различные приближения с точки зрения надежности, экономических и временных затрат, такие как орбитальное приближение, метод волновой функции и теория функционала плотности (DFT).

Орбитальное приближение

Волновая функция квантовой системы $\Psi(x,t)$ содержит информацию для определения всех свойств системы. Эта волновая функция очень сложна, и для ее определения для многоэлектронных атомов и молекул обязательно использование приближения. Одно из приближений называется орбитальным приближением, в котором говорится, что каждый электрон занимает одноэлектронную функцию, обозначаемую как орбиталь. Поэтому волновая функция зависит от $3N$ координат электронов (в N -электронной системе). Более того, волновая функция должна быть антисимметричной из-за обмена координатами двух электронов.

Метод волновой функции

Важнейшим представителем этого семейства является метод Hartree–Fock. Орбитальное приближение используется для построения волновой функции и набора несвязанных одночастичных уравнений, поэтому получается уравнение Hartree–Fock. Этот метод предполагает, что каждый электрон движется независимо в поле, создаваемом остальными электронами и ядрами. Метод HF обеспечивает очень хорошее описание равновесной молекулярной геометрии и конформации, за исключением случаев, когда речь идет о переходных металлах. Но, с другой стороны, этот метод очень плохо действует для предсказания термодинамики реакций расщепления и образования связи. Может быть, это из-за неполного описания корреляции электронов, того, как движение одного электрона влияет на движение всех других электронов. Для решения этой проблемы было разработано несколько квантово-химических методов, таких как метод post Hartree–Fock [28]. Наиболее важными моделями этого семейства являются конфигурационное взаимодействие (Configuration Interaction – CI) [29], теория возмущений Moller–Plesset (MP) [30] и подходы связанных кластеров (Coupled-Cluster Approach – CC) [31]. Эти методы улучшили гибкость метода HF за счет смешивания волновых функций основного и возбужденного состояний. Кроме того, эти методы являются более дорогостоящими, но обеспечивают превосходное описание равновесной геометрии и конформационных и термодинамических свойств при разрыве и образовании связей.

Теория функционала плотности (Density Functional Theory – DFT)

по сравнению с методом волновой функции DFT имеет другую концептуальную методологию. Эта теория основана на электронной плотности, ρ , в отличие от многоэлектронной волновой функции $\Psi(x,t)$. Этот фундаментальный принцип делает DFT более экономичным, поскольку вероятность распределения электронов в пространстве зависит от трех координат,

а не от 3N пространственных координат в теории волновой функции. О первом опыте применения DFT сообщалось в работах Р. Hohenberg [32] и Lu J. Sham [33]. В истории квантовой механики Т. Fermi в первую очередь предложил работу по DFT, но ей уделялось мало внимания [33]. Принцип DFT в работе Kohn-Sham был формализован таким образом, что энергия основного состояния представляет собой сумму кинетической энергии (E_T), энергии электронно-ядерного взаимодействия (E_V), энергии Коломба (E_J) и энергии обменной корреляции (E_{xc}), показанных в уравнении (4)

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{xc}. \quad (4)$$

Единственным неизвестным термином является обменно-корреляционный функционал E_{xc} , который включает эффекты электрон-электронного взаимодействия. Этот член обычно подбирается эмпирически с использованием экспериментальных данных [32]. Зависимая от времени функция DFT (TD-DFT), разработанная на основе анализа линейного отклика плотности основного состояния на зависящее от времени внешнее возмущение, привела к точным значениям энергии возбужденного состояния и силы осциллятора [34, 35].

В данной работе представлены результаты расчетов термодинамических параметров реакций каталитического крекинга, таких как энтальпия и свободная энергия Гиббса, с помощью: 1) классических математических функций функциональных групп в постоянном температурном диапазоне; 2) квантово-химического метода и 3) экспериментальных данных, представленных в справочной литературе. В работах [20, 21] представлен вклад функциональных групп первого и второго порядков в значения термодинамических параметров. В то же время в методе Constantinou–Gani функциональная группа неароматического кольца не рассматривалась, по этой причине при проведении расчетов в данной работе использовался метод Joback для нескольких неароматических циклических изомеров, участвующих в реакциях каталитического крекинга. Математические расчеты, выполненные квантово-химическим методом, реализованы с использованием программного пакета Gaussian 9.0 (метод DFT). Таким образом, в настоящей работе обсуждается точность перечисленных методов и рекомендуется применение каждого метода на примере термодинамического анализа реакций, протекающих в процессе каталитического крекинга, с получением газообразных углеводородных продуктов, таких как пропилен, пропан, бутилен, бутан.

Объект и методы исследования

Каталитический крекинг характеризуется разными реакциями. Реакции делятся на 9 групп: крекинг (первичный и вторичный крекинг), изомеризация, перенос водорода, dealкилирование, трансалкилирование, ароматизация олефинов, дегидрирование, конденсация, коксообразование. Получение целевых продуктов (пропан, пропилен, бутан, бутилен, изобутилен) осуществляется с помощью нескольких реак-

ций. В табл. 1 показаны основные реакции, приводящие к образованию целевых продуктов, в частности, пропана, пропилена, бутана и бутилена [36–39].

Таблица 1. Реакции вторичного крекинга с целью получения газообразных продуктов

Table 1. Reactions of secondary cracking for obtaining gaseous products

№	Реакции/Reactions	Уравнения реакции Reaction equations
1	Крекинг n-парафинов в парафины и олефины Cracking of n-parafins to parafins and olefins	$n-C_7H_{16} \rightarrow C_3H_6 + C_4H_{10}$
2	Крекинг изопарафинов в парафины и изоолефины Cracking of iso-parafins to parafins and iso-olefins	$i-C_7H_{16} \rightarrow i-C_4H_8 + C_3H_8$
3	Крекинг олефинов с получением пропан-пропиленовой фракции Cracking of olefins for obtaining propane and propylene fractions	$C_6H_{12} \leftrightarrow C_3H_6 + C_3H_6$
4	Крекинг непредельных углеводородов с производством бутан-бутиленовой фракции Cracking of unsaturated hydrocarbons for production of butane and butylene fractions	$C_8H_{16} \leftrightarrow C_4H_8 + C_4H_8$

Термодинамический анализ на основе вклада функциональных групп

В данном исследовании классические методы Constantinou–Gani и Joback использовались для расчета таких термодинамических параметров, как стандартная энтальпия образования газа, теплоемкость, энтальпия, свободная энергия Гиббса. Суть указанных методов заключается в том, что термодинамические параметры рассчитывают на основе влияния каждой функциональной группы в молекулярной структуре соединения. На первом этапе для каждого углеводородного компонента и изомеров рассчитывались термодинамические параметры: стандартная энтальпия образования газа, теплоемкость, энтальпия и свободная энергия Гиббса при различной температуре каталитического крекинга: 490 °C (788,15 K), 550 °C (845,15 K) и 605 °C (903,15 K). На втором этапе для каждой реакции рассчитывались термодинамические параметры: энтальпия реакции, а также свободная энергия Гиббса реакции при минимальной и максимальной температуре процесса каталитического крекинга. Уравнения (5)–(7) демонстрируют метод получения термодинамических параметров по Constantinou–Gani.

$$\Delta H_f^0(298,15 \text{ K}) = 10,835 + \left[\sum_k N_k (hf1k) + W \sum_j M_j (hf2j) \right] (kJ \text{ mol}^{-1}), \quad (5)$$

$$\Delta G_f^0(298,15 \text{ K}) = 14,83 + \left[\sum_k N_k (gf1k) + W \sum_j M_j (gf2j) \right] (kJ \text{ mol}^{-1}), \quad (6)$$

$$C_p^0(T) = \left[\sum_k N_k (C_{pA1k}) + W \sum_j M_j (C_{pA2j}) - 19,7779 \right] +$$

$$+ \left[\sum_k N_k (C_{pB1k}) + W \sum_j M_j (C_{pB2j}) + 22,5981 \right] \theta + \left[\sum_k N_k (C_{pC1k}) + W \sum_j M_j (C_{pC2j}) - 10,7983 \right] \theta^2 \quad (J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}). \quad (7)$$

здесь $\theta = \frac{T-298}{700}$; N_k – количество функциональных групп первого порядка в молекуле; M_j – количество функциональных групп второго порядка в молекуле; $hf1$ и $hf2$ – параметры расчета стандартной энтальпии образования; $gf1$ и $gf2$ – параметры расчета свободной энергии Гиббса; C_{pA1k} , C_{pA2} , C_{pB1} , C_{pB2} , C_{pC1} , C_{pC2} – параметры расчета стандартной теплоемкости образования. В методе Constantinou–Gani функциональная группа неароматического кольца не рассматривается, по этой причине в расчетах использовался метод Joback, содержащий коэффициенты для функциональной группы неароматического кольца.

Уравнения (8)–(10) показывают метод получения термодинамических параметров по Joback.

$$\Delta H_f^0(298,15 \text{ K}) = \left[68,29 + \sum_k N_k (\Delta hf_k) \right] (kJ \text{ mol}^{-1}), \quad (8)$$

$$\Delta G_f^0(298,15 \text{ K}) = \left[53,88 + \sum_k N_k (\Delta gf_k) \right] (kJ \text{ mol}^{-1}), \quad (9)$$

$$C_p^0(T) = \left\{ \sum_k N_k (C_{pAk}) - 37,93 \right\} + \left\{ \sum_k N_k (C_{pBk}) + 0,210 \right\} T + \left\{ \sum_k N_k (C_{pCk}) - 3,91E - 04 \right\} T^2 + \left\{ \sum_k N_k (C_{pDk}) + 2,06E - 07 \right\} T^3 \quad (J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}), \quad (10)$$

Таблица 3. Функциональные группы и их коэффициенты в методе Joback

Table 3. Functional groups and their coefficients in the method of Joback

Функциональные группы Functional groups	Δhf_k	Δgf_k	C_{pAk}	C_{pBk}	C_{pCk}	C_{pDk}
CH ₂	-20,64	-8,42	-0,909	0,095	-5,44E-05	1,19E-08
CH ₃	-76,45	-43,96	19,5	-8,08E-03	1,53E-04	-9,67E-08
C (ss)	79,72	87,88	-90,9	0,557	-0,0009	4,69E-07
CH (ss)	8,67	40,99	8,67	0,162	-1,6E-04	6,24E-08
CH ₂ (ss)	-26,8	-3,68	-6,03	8,54E02	-8E-06	-1,8E-08

Термодинамический анализ
на основе квантово-химического метода DFT

Квантово-химические методы основаны на квантовой механике из уравнения Schrödinger (уравнение (1)). Для решения электронного уравнения Schrödinger были предложены различные приближения, такие как орбитальное приближение, метод волновой функции и теория функционала плотности (DFT). Самым популярным и эффективным методом с точки зрения точности является метод DFT, теоре-

N_k – количество функциональных групп в структуре молекулы; Δhf – параметры расчета стандартной энтальпии образования; Δgf – параметры расчета стандартной энтальпии образования; C_{pA} , C_{pB} , C_{pC} – параметры расчета стандартной теплоемкости образования.

В табл. 2 показаны функциональные группы и их коэффициенты, используемые в методе Constantinou–Gani. Здесь рассматриваются углеводородные компоненты и их изомеры, участвующие в реакциях (табл. 1), которые имеют только функциональные группы первого порядка, поэтому M_j равно нулю при использовании метода Constantinou–Gani. В табл. 3 показаны функциональные группы и их коэффициенты в методе Joback.

Таблица 2. Функциональные группы и их коэффициенты в методе Constantinou–Gani

Table 2. Functional groups and their coefficients in the method of Constantinou–Gani

Функциональные группы Functional groups	hflk	gflk	C_{pA1k}	C_{pB1k}	C_{pC1k}
C (4)	17,119	37,977	0,3456	74,0368	-45,7878
CH	-3,766	19,848	8,9272	59,9786	-29,5143
CH ₂	-20,763	8,231	22,6346	45,0933	-15,703
CH ₃	-45,947	-8,03	35,1152	39,5923	-9,9232
CH ₂ =CH	53,712	84,926	49,2506	59,384	-21,7908
CH ₂ =C	64,145	88,402	37,6299	62,1218	-26,0637
CH=CH	69,939	92,9	35,2248	62,1924	-24,8156
CH=C	82,528	93,745	21,3528	66,3947	-29,3703
C=C	104,293	116,613	10,2797	65,5372	-30,6057

Уравнения (11), (12) позволяют рассчитать энтальпию и свободную энергию Гиббса реакции соответственно.

$$\Delta H_{\text{реакция}}(T) = \Delta H_f^0(\text{реакция}) + \sum \mathcal{G}_i \Delta H_{\text{продукты}}(T) - \sum \mathcal{G}_i \Delta H_{\text{реагенты}}(T), \quad (11)$$

$$\Delta G_{\text{реакция}}(T) = \sum \mathcal{G}_i \Delta G_{\text{продукты}}(T) - \sum \mathcal{G}_i \Delta G_{\text{реагенты}}(T). \quad (12)$$

тическое приближение B3LYP, базис 3-21G в отношении таких исследуемых термодинамических параметров, как энтальпия и энергия Гиббса [7, 37, 40]. В данной работе использовался метод DFT, реализованный в программе Gaussian 9.0, а также метод DFT для расчетов термодинамических параметров и оптимальной 3D молекулярной конфигурации (в которой молекула имеет минимальную энергию) каждого компонента. Также рассчитывались термодинамические параметры каждой реакции, такие как энтальпия и свободная энергия Гиббса.

Экспериментальные данные, представленные в справочной литературе

Stull [41] представил табулированные параметры для органических соединений до C_{20} . Здесь обсуждены данные для группы алканов C_1 – C_{10} . Для углеводородов от C_{11} до C_{20} обсуждены только нормальные парафины, а данные для углеводородов C_{20+} не представлены. Для группы алкенов C_1 – C_6 представлены данные для всех изомеров. Из углеводородов ряда C_7 – C_{20} представлены только нормальные алкены, сведений для C_{20+} не приведено.

Результаты и обсуждение

Выполненный термодинамический анализ позволил установить принципиальную возможность протекания реакций каталитического крекинга. На графиках 1, 2 показаны результаты математических расчетов (метод функциональных групп и метод квантовой химии) термодинамических параметров, таких как энтальпия для реакций 1 и 2, соответственно. В табл. 4 представлены результаты расчетов реакции 3 и 4 (все реакции показаны в табл. 1) при минимальной и максимальной температуре процесса каталитического крекинга. Также показано сравнение результатов расчетов энтальпии реакций с литературными данными [41–43]. Сравнение подтверждает достаточную точность полученных результатов. Энтальпия всех рассмотренных реакций положительна, что свидетельствует об их эндотермическом эффекте и подтверждается экспериментальными данными. Анализ энтальпии реакций важен при анализе теплового баланса реактора. Установлено, что изменение температуры каталитического крекинга не влияет на энтальпию реакции. С другой стороны, влияние структуры изомеров на термодинамические параметры реакции значительно.

Анализ реакций 1 и 2 показывает, что изомеры парафина (i - C_7H_{16}) реагируют легче, чем изомеры n -парафина (n - C_7H_{16}), которые потребляют меньше энергии на основе меньшей энтальпии по результатам математических расчетов. Среди изомеров i - C_7H_{16} 2-метилгексан, 3-метилгексан и 3-этилпентан показы-

вают наименьшую и одинаковую энтальпию. Анализ реакции 3 показывает, что крекинг изомера гексен-1 для получения пропилена имеет наименьшую среднюю энтальпию – 76,71 и 73,66 кДж/моль – между температурами 788,15 и 903,15 К на основе метода функциональных групп и квантовой химии соответственно. В реакции получения пропана максимальный вклад строения изомеров на энтальпии реакции составляет 10 кДж/моль (реакция 2), в то время как для получения пропилена – почти 50 кДж/моль (реакция 3) на основе того и другого методов. Анализ вариаций цис- и транс-конфигураций в структуре молекулы по энтальпии невозможен в методе функциональных групп, поэтому рекомендуется использовать метод квантовой химии, хотя его применение требует гораздо больше времени. Для реакции крекинга циклогексана с использованием методов квантовой химии не удалось определить значение энтальпии с достаточной точностью. Поэтому в этом случае рекомендуется использовать метод функциональных групп. При анализе реакции 4 для получения бутилена в каталитическом крекинге определено, что среди изомеров октена октен-1 показал почти на 50 % меньше энтальпии на основе двух методов. В промышленном масштабе это снижение имеет большое значение. Крекинг изомера циклооктана с целью получения бутен-1 имеет наибольшую среднюю энтальпию (143,16 кДж/моль на основе метода функциональных групп) среди всех вариантов. Как и в случае крекинга циклогексана, метод квантовой химии не представил удовлетворительного результата по определению энтальпии для крекинга циклооктана. Вместе с тем, если неароматическое кольцо имеет метил-, этилрадикалы или несколько метиленовых радикалов, метод квантовой химии является достаточно точным. В методе Constantinou–Gani (на основе учета функциональных групп) математические расчеты неароматических колец не рассматриваются. В этом случае использовался метод Joback. Выполненные расчеты показали, что метод Constantinou–Gani более точен, чем метод Joback.

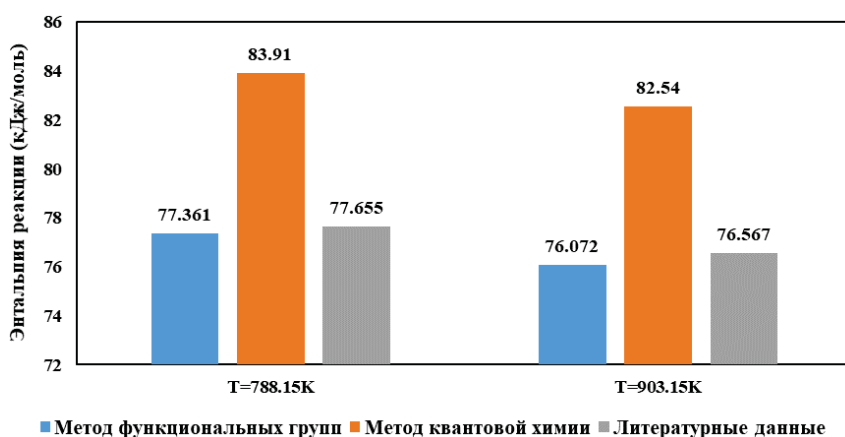


График 1. Энтальпия реакции 1 (крекинг n -гептана) на основе функционально-группового метода и квантово-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

Figure 1. Enthalpy of reaction 1 (n -heptane cracking) based on methods of functional groups and quantum chemistry and comparison of results with literature data in minimum and maximum temperature of catalytic cracking

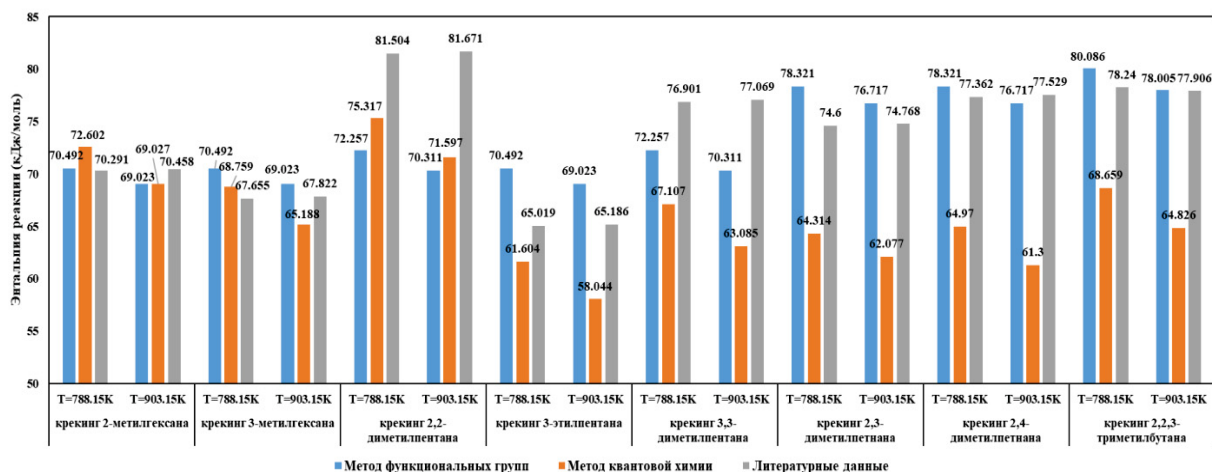


График 2. Энтальпия реакции 2 (крекинг изомеров гептана) на основе функционально-группового метода и кванто-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

Figure 2. Enthalpy of reaction 2 (cracking of heptane isomers) based on methods of functional groups and quantum chemistry and comparison of results with literature data in minimum and maximum temperature of catalytic cracking

Таблица 4. Энтальпия целевых реакций 3 и 4 на основе функционально-группового метода и кванто-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

Table 4. Enthalpy of desired reactions 3, 4 based on methods of functional groups and quantum chemistry and comparison of results with literature data in minimum and maximum temperature of catalytic cracking

Продукты Products	Реагенты Reactans	Энтальпия реакции/Reactions enthalpy ΔH_f , кДж/моль/kJ/mole					
		788,15 К			903,15 К		
		Метод функциональных групп Method of functional groups	Метод квантовой химии Method of quantum chemistry	Литературные данные [15, 41] Literature data [15, 41]	Метод функциональных групп Method of functional groups	Метод квантовой химии Method of quantum chemistry	Литературные данные [15, 41] Literature data [15, 41]
Реакция 3/Reaction 3		С₃H₆					
Пропилен Propylene	Циклогексан Cyclohexane	130,605	74,249	162,046	128,912	76,483	159,619
	Метилциклопентан Methylcyclopentane	128,029	152,796	147,569	122,491	154,392	146,398
	Гексен-1 1-hexene	77,361	67,829	77,864	76,072	79,508	76,776
	2-этил-1-бутен 2-ethyl-1-butene	92,058	87,765	86,525	90,813	86,352	85,311
	2-гексен (транс) 2-hexene (trans)	87,124	86,715	90,709	86,061	91,089	89,872
	2-метил-1-пентен 2-methyl-1-pentene	92,058	90,949	87,194	90,813	89,508	85,939
	2-метил-2-пентен 2-methyl-2-pentene	100,739	96,500	97,738	99,866	95,675	96,901
	2,3-диметил-1-бутен 2,3-dimethyl-1-butene	99,887	91,272	88,073	98,506	89,676	86,650
	2,3-диметил-2-бутен 2,3-dimethyl-2-butene	104,198	97,784	99,788	103,415	93,824	99,118
	Гексен-3 (транс) 3-hexene (trans)	87,324	85,113	90,541	86,261	89,878	89,537
	3-метил-1-пентен 3-methyl-1-pentene	85,189	72,324	77,194	83,765	77,134	75,688
	3-метил-2-пентен (транс) 3-methyl-2-pentene (trans)	100,739	74,561	96,650	99,866	93,231	95,813
	3,3-диметил-1-бутен 3,3-dimethyl-1-butene	86,954	88,012	80,876	85,053	86,413	80,039
	4-метил-1-пентен 4-methyl-1-pentene	85,189	78,413	82,466	83,765	84,701	81,797
	4-метил-2-пентен (транс) 4-methyl-2-pentene (trans)	95,154	73,978	87,989	93,955	95,310	86,692

C ₄ H ₈		Реакция 4/Reaction 4					
		C ₈ H ₁₆					
Бутен-1 1-butene	Октен-1 1-octene	77,361	82,490	78,198	76,071	78,098	77,069
	1,1-диметилциклогексан 1,1-dimethylcyclohexane	134,583	78,814	176,062	132,728	80,752	172,841
	1,2-диметилциклогексан (транс) 1,2-dimethylcyclohexane (trans)	139,006	182,545	167,192	129,333	181,453	164,263
	1,3-диметилциклогексан (транс) 1,3-dimethylcyclohexane (trans)	139,006	159,564	171,878	129,333	158,535	169,075
	1,4-диметилциклогексан (цис) 1,4-dimethylcyclohexane (cis)	139,006	159,864	171,962	129,333	158,800	169,159
	Циклооктан cyclooctane	144,158	92,191	127,402	142,175	92,323	125,603
	Этилциклогексан Ethylcyclohexane	134,689	151,798	166,272	129,071	150,813	163,385
	Пропилциклопентан propylcyclopentane	127,795	146,492	147,737	122,388	145,394	146,442
Бутен-2 (цис) 2-butene (cis)	Октен-1 1-octene	57,431	64,201	58,534	55,691	64,666	56,735
	1,1-диметилциклогексан 1,1-dimethylcyclohexane	114,653	60,525	156,397	112,348	67,320	152,506
	1,2-диметилциклогексан (транс) 1,2-dimethylcyclohexane (trans)	119,076	164,256	147,527	108,953	168,021	143,929
	1,3-диметилциклогексан (транс) 1,3-dimethylcyclohexane (trans)	119,076	141,275	152,213	108,953	145,103	148,741
	1,4-диметилциклогексан (цис) 1,4-dimethylcyclohexane (cis)	119,076	141,574	152,297	108,953	145,368	148,824
	Циклооктан Cyclooctane	124,228	73,902	107,738	121,795	78,891	105,269
	Этилциклогексан Ethylcyclohexane	114,759	133,509	146,607	108,691	137,381	143,050
	Пропилциклопентан propylcyclopentane	107,865	128,203	128,072	102,008	131,962	126,105
2-метилпропен 2-methylpropene	Октен-1 1-octene	74,965	60,278	45,898	46,589	51,706	47,362
	1,1-диметилциклогексан 1,1-dimethylcyclohexane	105,187	56,603	143,762	103,246	54,360	143,134
	1,2-диметилциклогексан (транс) 1,2-dimethylcyclohexane (trans)	109,61	160,334	134,892	99,851	155,062	134,557
	1,3-диметилциклогексан (транс) 1,3-dimethylcyclohexane (trans)	109,61	137,353	139,578	99,851	132,144	139,369
	1,4-диметилциклогексан (цис) 1,4-dimethylcyclohexane (cis)	109,61	137,652	139,661	99,851	132,409	139,452
	Циклооктан cyclooctane	114,762	69,980	95,102	112,693	65,931	95,897
	Этилциклогексан Ethylcyclohexane	105,293	129,586	133,971	99,589	124,422	133,678
	Пропилциклопентан propylcyclopentane	98,399	124,280	115,436	92,906	119,003	116,733

На графиках 3, 4 показаны результаты расчетов свободной энергии Гиббса реакций 1 и 2, соответственно, на основе метода функциональных групп и метода квантовой химии. В табл. 5 представлены результаты расчетов параметров реакции 3 и 4, а также приведены результаты сравнения термодинамических параметров реакций крекинга с литературными данными. Энергия Гиббса для всех реакций и изомеров отрицательна, и это значит, что все реакции при данных условиях термодинамически возможны. В отличие от энтальпии реакции, на величину которой температура практически не влияет, значение энергии Гиббса реакции изменяется значительно при изменении температуры из-за увеличения энтропии системы. Для всех рассматриваемых реакций с ростом температуры энергия Гиббса реакции увеличивается. Анализ реакций 1 и 2 показал, что свободная энергия Гиббса реакции крекинга 2,2,3-триметилбутан наибольшая абсолютная величина (–52,25| кДж/моль при 788,15 К и –

|71,41| кДж/моль при 903,15 К на основе метода функциональных групп). Это означает, что крекинг 2,2,3-триметилбутана более вероятен среди всех изомеров. Реакции крекинга с участием многоветвленных молекул углеводородов более вероятны. По причине трехмерной молекулярной структуры повышение температуры более значительно влияет на увеличение энтропии, таким образом наблюдается большее абсолютное значение величины энергии Гиббса реакции крекинга. На основе этого принципа в реакции 3 крекинга 3,3-диметил-1-бутена наблюдается наибольшее значение абсолютной величины энергии Гиббса реакции для получения пропилена (–53,41| кДж/моль при 788,15 К и –|73,75| кДж/моль при 903,15 К на основе метода функциональных групп). Расчеты, выполненные с использованием метода квантовой химии, не представили точных результатов, поэтому здесь рекомендуется использовать литературные данные и метод функциональных групп. В случае других изомеров все исполь-

зубые в данной работе методы показали достаточную точность. Анализ реакции 4 показал, что для получе-

ния бутилена в крекинге изомеров октана более вероятно образование 2-метилпропена.

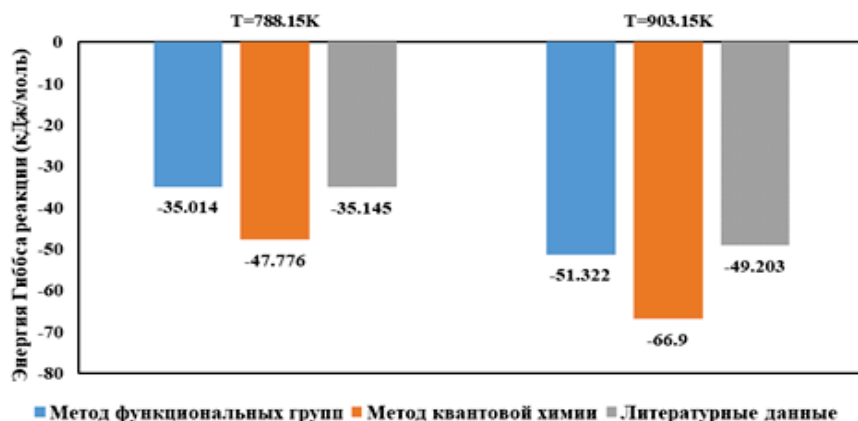


График 3. Энергия Гиббса реакций 1 (крекинг *n*-гептана) на основе функционально-группового метода и кванто-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

Figure 3. Gibbs free energy of reaction 1 (cracking of *n*-heptane) based on methods of functional groups and quantum chemistry and comparison of results with literature data in minimum and maximum temperature of catalytic cracking

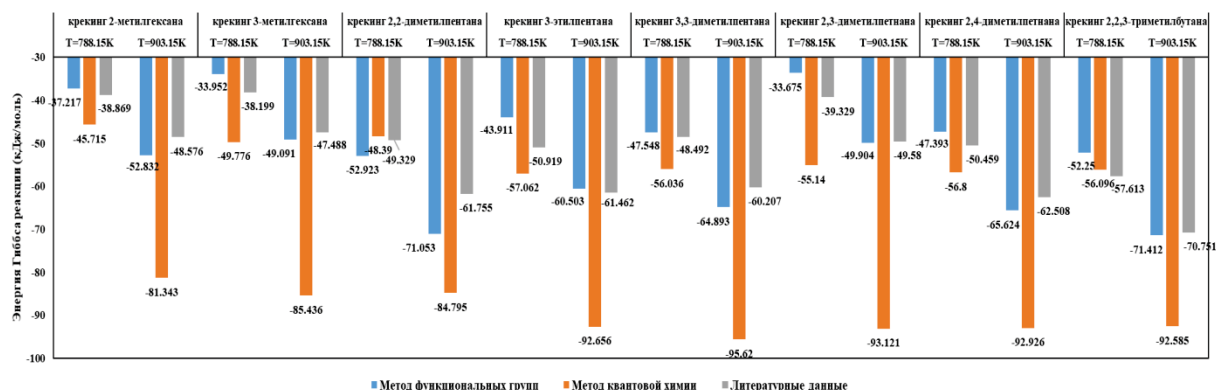


График 4. Энергия Гиббса реакций 2 (крекинг изомеров гептана) на основе функционально-группового метода и кванто-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга.

Figure 4. Gibbs free energy of reaction 2 (cracking of heptane isomers) based on methods of functional groups and quantum chemistry and comparison of results with literature data in minimum and maximum temperature of catalytic cracking

Таблица 5. Энергия Гиббса целевых реакций на основе функционально-группового метода и кванто-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

Table 5. Gibbs free energy of desired reactions based on methods of functional groups and quantum chemistry and comparison of results with literature data in minimum and maximum temperature of catalytic cracking

Продукты Products	Реагенты Reactants	Энергия Гиббса реакции/Gibbs energy of reactions ΔG_f , кДж/моль/kJ/mole					
		788,15 К			903,15 К		
		Метод функциональных групп Method of functional groups	Метод квантовой химии Method of quantum chemistry	Литературные данные [15, 41] Literature data [15, 41]	Метод функциональных групп Method of functional groups	Метод квантовой химии Method of quantum chemistry	Литературные данные [15, 41] Literature data [15, 41]
Реакция 3/Reaction 3							
C_3H_6	C_6H_{12}						
Пропилен Propylene	Циклогексан Cyclohexane	-48,757	-138,390	-26,359	-74,814	-169,581	-49,831
	Метилциклопентан Methylcyclopentane	-1,950	-6,975	-9,539	-20,535	-22,253	-29,162
	Гексен-1 1-hexene	-35,080	-63,069	-34,601	-51,397	-67,131	-48,618

	2-этил-1-бутен 2-ethyl-1-butene	-26,532	-43,798	-30,459	-43,749	-62,912	-45,061
	2-гексен (транс) 2-hexene (trans)	-25,389	-40,758	-24,016	-41,733	-53,733	-38,367
	2-метил-1-пентен 2-methyl-1-pentene	-22,146	-35,811	-25,145	-38,723	-54,216	-38,325
	2-метил-2-пентен 2-methyl-2-pentene	-19,345	-62,171	-22,677	-36,807	-46,471	-37,739
	2,3-диметил-1-бутен 2,3-dimethyl-1-butene	-26,946	-37,786	-32,969	-45,357	-56,889	-48,074
	2,3-диметил-2-бутен 2,3-dimethyl-2-butene	-26,682	-35,011	-35,856	-45,725	-45,492	-52,843
	Гексен-3 (транс) 3-hexene (trans)	-29,805	-41,708	-29,539	-46,823	-54,164	-44,517
	3-метил-1-пентен 3-methyl-1-pentene	-31,043	-63,828	-34,810	-47,903	-74,994	-11,129
	3-метил-2-пентен (транс) 3-methyl-2-pentene (trans)	-19,345	-50,976	-21,087	-36,807	-49,926	-35,773
	3,3-диметил-1-бутен 3,3-dimethyl-1-butene	-53,411	-50,099	-58,659	-73,757	-70,142	-85,520
	4-метил-1-пентен 4-methyl-1-pentene	-40,178	-58,047	-47,070	-58,371	-66,451	-63,262
	4-метил-2-пентен (транс) 4-methyl-2-pentene (trans)	-31,3078	-55,017	-33,011	-49,676	-51,606	-48,116
Реакция 4/Reaction 4							
C_4H_8	C_8H_{16}						
Бутен-1 1-butene	Октен-1 1-octene	-34,618	-48,983	-33,932	-50,869	-67,971	-47,864
	1,1-диметилциклогексан 1,1-dimethylcyclohexane	-61,377	-147,952	-16,694	-89,851	-181,172	-40,542
	1,2-диметилциклогексан (транс) 1,2-dimethylcyclohexane (trans)	-4,066	2,559	-17,572	-24,275	-23,587	-40,459
	1,3-диметилциклогексан (транс) 1,3-dimethylcyclohexane (trans)	-4,428	-14,154	-11,840	-24,691	-39,529	-34,601
	1,4-диметилциклогексан (цис) 1,4-dimethylcyclohexane (cis)	-8,880	-14,847	-16,359	-29,792	-40,214	-39,706
	Циклооктан cyclooctane	-54,974	-101,956	-74,182	-83,899	-130,282	-99,244
	Этилциклогексан Ethylcyclohexane	-24,045	-22,560	-11,045	-46,821	-47,923	-33,011
	Пропилциклопентан propylcyclopentane	-2,066	-8,485	-8,911	-20,642	-30,933	-28,367
Бутен-2 (цис) 2-butene (cis)	Октен-1 1-octene	-36,728	-46,841	-36,191	-50,346	-89,112	-47,948
	1,1-диметилциклогексан 1,1-dimethylcyclohexane	-63,487	-145,809	-18,953	-89,328	-202,313	-40,626
	1,2-диметилциклогексан (транс) 1,2-dimethylcyclohexane (trans)	-6,175	4,702	-19,832	-23,752	-44,728	-40,542
	1,3-диметилциклогексан (транс) 1,3-dimethylcyclohexane (trans)	-6,538	-12,011	-14,100	-24,168	-60,670	-34,685
	1,4-диметилциклогексан (цис) 1,4-dimethylcyclohexane (cis)	-10,990	-12,704	-18,618	-29,269	-61,355	-39,789
	Циклооктан cyclooctane	-57,084	-99,813	-76,441	-83,376	-151,423	-99,328
	Этилциклогексан Ethylcyclohexane	-26,155	-20,418	-13,305	-46,298	-69,063	-33,095
	Пропилциклопентан propylcyclopentane	-4,176	-6,343	-11,171	-20,119	-52,074	-28,451
2-метилпропен 2-methylpropene	Октен-1 1-octene	-45,450	-43,129	-49,413	-58,986	-94,972	-61,253
	1,1-диметилциклогексан 1,1-dimethylcyclohexane	-72,209	-142,097	-32,174	-97,968	-208,173	-53,931
	1,2-диметилциклогексан (транс) 1,2-dimethylcyclohexane (trans)	-14,897	8,414	-33,053	-32,392	-50,588	-53,848
	1,3-диметилциклогексан (транс) 1,3-dimethylcyclohexane (trans)	-15,260	-8,299	-27,321	-32,807	-66,530	-47,990
	1,4-диметилциклогексан (цис) 1,4-dimethylcyclohexane (cis)	-19,712	-8,992	-31,840	-37,909	-67,215	-53,094
	Циклооктан cyclooctane	-65,806	-96,101	-89,663	-92,015	-157,283	-112,633
	Этилциклогексан Ethylcyclohexane	-34,876	-16,706	-26,526	-54,938	-74,923	-46,400
	Пропилциклопентан propylcyclopentane	-12,898	-2,630	-24,392	-28,759	-57,934	-41,756

Заключение

Сравнивая описанные выше методы и подходы к определению термодинамических параметров органических соединений, можно сделать вывод о том, что функционально-групповой термодинамический подход основан на оценке влияния функциональной группы в структуре молекулы на такие свойства веществ, как энтальпия и свободная энергия Гиббса. Этот метод более практичен, чем квантово-химические расчеты. В справочной литературе не приводятся значения термодинамических параметров для углеводородов с длиной цепи C_{20+} , что ограничивает применение данных источников для анализа реакций с участием высокомолекулярных соединений нефти.

Таким образом, можно заключить, что квантово-химические методы, в частности DFT (B3LYP, 3-21G), достаточно точно позволяют рассчитать параметры реакций крекинга C_8 . Метод функциональных групп

на основе Constantinou–Gani достаточно точен и малозатратен по времени для углеводородов C_6 – C_7 (алканы и алкены).

Сравнительная оценка различных методов расчетов показала, что для углеводородов C_6 – C_7 (алканы и алкены) наиболее применим метод функциональных групп (погрешность расчетов энтальпии от 0,38 до 7,28 % и энергии Гиббса от 0,37 до 14,96 %). Для непредельных углеводородов C_8 наиболее применим метод DFT (B3LYP, 3-21G), погрешность расчетов энтальпии 12,22 % и энергии Гиббса 35,84 %).

Выбор того или иного метода определяется областью его использования, будь то нефтехимия, биотехнология или, как в нашем случае, процессы нефтепереработки.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-71-10015-П.

Список сокращений

T	температура
P	давление
V	объем
T_b	нормальная температура кипения
T_f	нормальная температура замерзания
T_c	критическая температура
P_c	критическое давление
V_c	критический объем
C_p	теплоемкость
$H_T^0 - H_{298.15}^0$	теплосодержание

S_T^0	энтропия
$-(F^0 - H_{298.15}^0)/T$	функция свободной энергии
ΔF_f^0	свободная энергия
ΔH_f^0	энтальпия
$\Delta H_{f,298.15}^0$	энтальпия образования
$\Delta H_f(T)$	энтальпия при температуре T
$\Delta G_{f,298.15}^0$	свободная энергия Гиббса образования
$\Delta G_f(T)$	свободная энергия Гиббса при температуре T
ΔH_{vb}	энтальпия парообразования при T_b
v_i	коэффициент молекулы в реакции

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- World Energy Model Documentation. 2020. IEA Report. URL: https://iea.blob.core.windows.net/assets/fa87681d-73bd-4719-b1e569670512b614/WEM_Documentation_WEO2020.pdf (дата обращения 10.06.2022).
- A view on the refinery of the future: catalyst and process challenges // M. Alabdullah, A.R. Gomez, J. Vittenet, A. Bendjtrious-Sedjerari, W. Xu, A.I. Abba, J. Gascon // ACS Catalysis. – 2020. – V. 10. – P. 8131–8140.
- Oil 2021: analysis and forecast to 2026. 2021. IEA Report. URL: <https://www.iea.org/reports/oil-2021> (дата обращения 10.06.2022).
- Zacharopoulou V., Lemonidou A.A. Olefins from biomass intermediates: a review // Catalysts. – 2017. – V. 8. – P. 2–21.
- Corma A., Corresa E., Mathieu Y., Sauvanaud L., Al-Bogami S., Al-Ghrami M.S., Bourane A. Crude oil to chemicals: light olefins from crude oil // Catalysis Science and Technology. – 2017. – V. 7. – P. 12–46.
- Gholami Z., Gholami F., Tisler Z., Tomas M., Vakili M. A review on production of light olefins via fluid catalytic cracking // Energies. – 2021. – V. 14. – P. 1089–1125.
- Назарова Г.Ю. Повышение эффективности процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята в лифт-реакторе с применением метода математического моделирования: дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2020. – 191 с.
- Седghi Р.Б. Получение пропилена и легких олефинов в процессе каталитического крекинга вакуумного дистиллята: дис. ... канд. тех. наук. – М., 2013. – 240 с.
- 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. – 2018. – V. 57. – P. 10071–10085.
- Jensen F. Introduction to computational chemistry. 3rd ed. – New York: Wiley, 2001. – 664 p.

- Pitzer K.S. The vibration frequencies and thermodynamic functions of long chain hydrocarbons // Journal of Chemical Physics. – 1940. – V. 8. – P. 711–720.
- Pitzer K.S., Gwinn W.D. Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation: I. Rigid frame with attached tops // Journal of Chemical Physics. – 1942. – V. 10. – P. 428–440.
- Franklin J.L. Prediction of heat and free energies of organic compounds // Industrial and Engineering Chemistry. – 1949. – V. 41. – P. 1070–1079.
- Van Krevelen D.W., Chermis H.A.G. Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) of formation of organic compounds from group contributions // Chemical Engineering Science. – 1951. – V. 1. – P. 66–80.
- Stull D.R., Sinke G.C. Thermodynamic properties of the elements // Advances in Chemistry Series. – Washington DC: American Chemical Society, 1956. – 237 p.
- Benson S.W., Buss J.H. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties // Journal of Chemical Physics. – 1958. – V. 29. – P. 546–572.
- Verma K.K., Doraiswamy L.K. Estimation of heats of formation of organic compounds // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1965. – V. 4. – P. 389–396.
- Rihani D.N., Doraiswamy L.K. Estimation of heat capacity of organic compounds from group contributions // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1965. – V. 4. – P. 17–21.
- Thinh T.P., Duran J.L., Ramalho R.S. Estimation of ideal gas heat capacities of hydrocarbons from group contribution techniques // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1971. – V. 10. – P. 576–582.
- Joback K.G., Reid R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions // Chemical Engineering Communications. – 1981. – V. 57. – P. 233–243.
- Constantinou L., Gani R. New group contribution for estimating properties of pure compounds // AIChE Journal. – 1994. – V. 40. – P. 1697–1710.

22. Coniglio L., Rauzy E., Berro C. Representation and prediction of thermophysical properties of heavy hydrocarbons // *Fluid Phase Equilibria*. – 1993. – V. 87. – P. 53–88.
23. Coniglio L., Daridon J.L. A group contribution method for estimating ideal gas heat capacities of hydrocarbons // *Fluid Phase Equilibria*. – 1997. – V. 139. – P. 15–35.
24. Schrödinger E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules // *Physical Review*. – 1926. – V. 28. – P. 1049–1070.
25. Griffiths David J. *Introduction to quantum mechanics*. 2nd ed. – New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2004. – 480 p.
26. Shankar R. *Principles of Quantum Mechanics*. 2nd ed. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1994. – 453 p.
27. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // *Annalen der Physik*. – 1927. – V. 84. – P. 457–484.
28. Szabo A., Ostlund N.S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. – New York: Dover, 1996. – 480 p.
29. Kutzelnigg W. Present and future trends in quantum chemical calculations // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 1988. – V. 181. – P. 33–54.
30. Møller C., Plesset M.S. Note on an approximation treatment for many-electron systems // *Physical Review*. – 1934. – V. 46. – P. 618–622.
31. Bartlett R.J. *Recent Advances in Coupled-Cluster Methods*. – Singapore: World Scientific, 1997. – 340 p.
32. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Physical Review*. – 1964. – V. 136. – B864.
33. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical Review*. – 1965. – V. 140. – A1133.
34. Runge E., Gross E.K.U. Density-functional theory for time-dependent systems // *Physical Review Letters*. – 1984. – V. 52. – P. 997–1000.
35. Gross E.K.U., Kohn W. Local density-functional theory of frequency-dependent linear response // *Physical Review Letters*. – 1985. – V. 55. – P. 2850–2852.
36. Sadeghbeigi R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities*. 2nd ed. – Houston: Gulf Publishing Co., 2000. – 384 p.
37. Ivanchina E., Ivashkina E., Nazarova G. Mathematical modeling of catalytic cracking riser reactor // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 329. – P. 262–274.
38. Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil // I. Pitault, D. Nevicato, M. Forissier, J.R. Bernard // *Chemical Engineering Science*. – 1994. – V. 49. – P. 4249–4262.
39. A model of catalytic cracking: product distribution and catalyst deactivation depending on saturates, aromatics and resins content in feed // G. Nazarova, E. Ivashkina, E. Ivanchina, A. Vosmerikov, L. Vosmerikov, A. Antonov // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – P. 701–717.
40. Игнатов С.К. *Квантовая химия- Химическая связь и теория молекул*. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2016. – 136 p.
41. Stull D.R. *The chemical thermodynamics of organic compounds*. – New York: Wiley, 1969. – 865 p.
42. Stull D.R. The thermodynamic transformation of organic chemistry. // *American Scientist*. – 1971. – V. 59. – P. 734–743.
43. Integrated mathematical modeling of catalytic cracking and zeolite-containing catalyst oxidative regenerative // G. Nazarova, E. Ivashkina, E. Ivanchina, A. Oreshina, E. Vumyatnin, G. Burumbaeva // *Petroleum Science and Technology*. – 2020. – V. 38. – P. 754–762.

Поступила 15.07.2022 г.

Прошла рецензирование 14.10.2022 г.

Сведения об авторах

Ивашкина Е.Н., доктор технических наук, профессор отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Форулан С.К., аспирант отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 66.01

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF FCC REACTIONS BASED ON FUNCTIONAL GROUPS IN HYDROCARBON MOLECULES AND QUANTUM CHEMISTRY FOR PRODUCTION OF LIGHT OLEFINS

Elena N. Ivashkina¹,
ivashkinaen@tpu.ru

Saba G. Foroutan¹,
Foroutan.Saba@hotmail.com

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the article is caused by the growth of lower olefins consumption as valuable petrochemical feedstock and the development of technologies for their production, such as fluid catalytic cracking. The most popular petrochemical products are lower olefins, such as propylene, butylene. Every year, 400 million tons of olefins is produced from different technological ways. About 60 % of the world's crude oil is used in fluid catalytic cracking, with application of this technology 59 % of all olefins is produced globally. In accordance with the analysis of the current state of the oil refining and petrochemical industry, in order to increase the yield of olefins, it is indispensable deeply analyze fluid catalytic cracking process and reactions. The establishment of thermodynamic laws is the first step in the analysis of a chemical process.

The main aim of the research is to determine the influence of the structure of hydrocarbon isomers on thermodynamic parameters and probability of reactions with the aim of formation of unsaturated gaseous cracking products.

Methods: mathematical calculations based on the methods of functional groups including Constantinou–Gani and Joback and the quantum chemistry method done to analyze thermodynamic parameters such as enthalpy and Gibbs free energy of catalytic cracking reactions at various temperatures; assessment of the effectiveness of the methods was done based on the comparison of the mathematical calculation results with literature data.

Results. It was perceived that the influence of the structure of isomers on the thermodynamic laws of reactions is much more significant than the change of temperature of fluid catalytic cracking process. As a result of thermodynamic analysis, it was concluded that cracking such isomers is more preferable to obtain gaseous products: 1) 2,2,3-trimethylbutane for production of propylene; 2) 2-methylhexane, 3-methylhexane and 3-ethylpentane for production of propane and iso-butylene; 3) 1-octene for production of butylene. The above gaseous products are obtained by secondary cracking of hydrocarbons in the gasoline fraction. Thus, it is possible to achieve the maximum process selectivity for olefins by selecting the process conditions (temperature, contact time). It is concluded that the method of functional groups based on Constantinou–Gani accurately describes the thermodynamic laws of cracking reactions, but at the same time does not consider the transformation of non-aromatic compounds and the effect of variations cis- and trans-configurations in the molecular structure. Thus, in these cases it is recommended to use quantum chemistry methods.

Key words:

catalytic cracking, thermodynamics, isomers, hydrocarbons, functional groups, quantum chemistry.

The study was supported by the Russian Science Foundation grant no. 19-71-10015-P.

REFERENCES

1. *World Energy Model Documentation*. 2020. IEA Report. Available at: https://iea.blob.core.windows.net/assets/fa87681d-73bd-4719-b1e569670512b614/WEM_Documentation_WEO2020.pdf (accessed 10 June 2022).
2. Alabdullah M., Gomez A.R., Vittenet J., Bendjtrious-Sedjerari A., Xu W., Abba A.I., Gascon J. A view on the refinery of the future: catalyst and process challenges. *ACS Catalysis*, 2020, vol. 10, pp. 8131–8140.
3. Oil 2021: analysis and forecast to 2026. 2021. *IEA Report*. Available at: [iea.org https://www.iea.org/reports/oil-2021](https://www.iea.org/reports/oil-2021) (accessed 10 June 2022).
4. Zacharopoulou V., Lemonidou A.A. Olefins from biomass intermediates: a review. *Catalysts*, 2017, vol. 8, pp. 2–21.
5. Corma A., Corresa E., Mathieu Y., Sauvanaud L., Al-Bogami S., Al-Ghrami M.S., Bourane A. Crude oil to chemicals: light olefins from crude oil. *Catalysis Science and Technology*, 2017, vol. 7, pp. 12–46.
6. Gholami Z., Gholami F., Tisler Z., Tomas M., Vakili M. A review on production of light olefins via fluid catalytic cracking. *Energies*, 2021, vol. 14, pp. 1089–1125.
7. Nazarova G. *Povyshenie effektivnosti protsessy kataliticheskogo krekninga vakuumnogo raspysleniya v lift-reaktore s primeneniye metoda matematicheskogo modelirovaniya*. Dis. Kand. nauk [Improving the efficiency of the process of catalytic cracking of vacuum distillate in a riser reactor using the method of mathematical modeling. Cand. Diss.]. Tomsk, 2020. 191 p.
8. Sedghi R.B. *Poluchenie propilena i legkikh olefinov v protsesse kataliticheskogo krekninga vakuumnogo distillyata*. Dis. Kand. nauk [Obtaining propylene and light olefins in the process of catalytic cracking of vacuum distillate. Cand. Diss.]. Moscow, 2013. 240 p.
9. 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*, 2018, vol. 57, pp. 10071–10085.
10. Jensen F. *Introduction to computational chemistry*. 3rd ed. New York, Wiley, 2001. 664 p.
11. Pitzer K.S. The vibration frequencies and thermodynamic functions of long chain hydrocarbons. *Journal of Chemical Physics*, 1940, vol. 8, pp. 711–720.
12. Pitzer K.S., Gwinn W.D. Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation: I. Rigid frame with attached tops. *Journal of Chemical Physics*, 1942, vol. 10, pp. 428–440.
13. Franklin J.L. Prediction of heat and free energies of organic compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1949, vol. 41, pp. 1070–1079.

14. Van Krevelen D.W., Chermin H.A.G. Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) of formation of organic compounds from group contributions. *Chemical Engineering Science*, 1951, vol. 1, pp. 66–80.
15. Stull D.R., Sinke G.C. Thermodynamic properties of the elements. *Advances in Chemistry Series*. Washington DC, American Chemical Society, 1956. 237 p.
16. Benson S.W., Buss J.H. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties. *Journal of Chemical Physics*, 1958, vol. 29, pp. 546–572.
17. Verma K.K., Doraiswamy L.K. Estimation of heats of formation of organic compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1965, vol. 4, pp. 389–396.
18. Rihani D.N., Doraiswamy L.K. Estimation of heat capacity of organic compounds from group contributions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1965, vol. 4, pp. 17–21.
19. Thinh T.P., Duran J.L., Ramalho R.S. Estimation of ideal gas heat capacities of hydrocarbons from group contribution techniques. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1971, vol. 10, pp. 576–582.
20. Joback K.G., Reid R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*, 1981, vol. 57, pp. 233–243.
21. Constantinou L., Gani R. New group contribution for estimating properties of pure compounds. *AIChE Journal*, 1994, vol. 40, pp. 1697–1710.
22. Coniglio L., Rauzy E., Berro C. Representation and prediction of thermophysical properties of heavy hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, 1993, vol. 87, pp. 53–88.
23. Coniglio L., Daridon J.L. A group contribution method for estimating ideal gas heat capacities of hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, vol. 139, – P. 15-35.
24. Schrödinger E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 1926, vol. 28, pp. 1049–1070.
25. Griffiths D.J. *Introduction to quantum mechanics*. 2nd ed. New Jersey, Pearson Prentice Hall, 2004. 480 p.
26. Shankar R. *Principles of quantum mechanics*. 2nd ed. New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1994. 453 p.
27. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln [On the quantum theory of molecules]. *Annalen der Physik*, 1927, vol. 84, pp. 457–484.
28. Szabo A., Ostlund N.S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. New York, Dover, 1996. 480 p.
29. Kutzelnigg W. Present and future trends in quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1988, vol. 181, pp. 33–54.
30. Møller C., Plesset M.S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 1934, vol. 46, pp. 618–622.
31. Bartlett R.J. *Recent advances in coupled-cluster methods*. Singapore, World Scientific, 1997. 340 p.
32. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 1964, vol. 136, B864.
33. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 1965, vol. 140, A1133.
34. Runge E., Gross E.K.U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 1984, vol. 52, pp. 997–1000.
35. Gross E.K.U., Kohn W. Local density-functional theory of frequency-dependent linear response. *Physical Review Letters*, 1985, vol. 55, pp. 2850–2852.
36. Sadeghbeigi R. *Fluid catalytic cracking handbook: design, operation and troubleshooting of FCC facilities*. 2nd ed. Houston, Gulf Publishing Co., 2000. 384 p.
37. Ivanchina E., Ivashkina E., Nazarova G. Mathematical modeling of catalytic cracking riser reactor. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 329, pp. 262–274.
38. 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*, 1994, vol. 49, pp. 4249–4262.
39. Nazarova G., Ivashkina E., Ivanchina E., Vosmerikov A., Vosmerikov L., Antonov A.A. A model of catalytic cracking: product distribution and catalyst deactivation depending on saturates, aromatics and resins content in feed. *Catalysts*, 2021, vol. 11, pp. 701–717.
40. Ignatov C.K., *Quantum chemistry – chemical bonding and theory of molecules*. Nizhny Novgorod, N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 2016. 136 p.
41. Stull D.R. *The chemical thermodynamics of organic compounds*, Wiley, New York, 1969. 865 p.
42. Stull D.R. The thermodynamic transformation of organic chemistry. *American Scientist*, 1971, vol. 59, pp. 734–743.
43. Nazarova G., Ivashkina E., Ivanchina E., Oreshina A., Vymyatnin E., Burumbaeva G. Integrated mathematical modeling of catalytic cracking and zeolite-containing catalyst oxidative regenerative. *Petroleum Science and Technology*, 2020, vol. 38, pp. 754–762.

Received: 15 July 2022.

Reviewed: 14 October 2022.

Information about the authors

Elena N. Ivashkina, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Saba G. Foroutan, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.