



Рис.2. Рост слоя коронены на стенках трубки в течение 6 дней

Таким образом, был получен прототип модели процесса пиролиза. Дальнейший ход работы заключается в масштабировании схемы превращений— предлагается увеличить количество рассматриваемых веществ и, соответственно, реакций с их участием. Затем необходимо также составить помимо кинетической гидродинамическую, энергетическую и тепловую модели процесса. Другим важным аспектом в ходе разработки является получение соответствующих данных от действующего производства. И, наконец, требуется создание графической оболочки для разрабатываемой модели для реализации ее в качестве программного обеспечения.

Литература

1. Fernandez-Baujín J. M., Solomon S. M. New reactor design offers benefits//Oil Gas J. – 1976. – V. 74. – P. 94-95.
2. Битюков В.К., Тихомиров С.Г., Арапов Д.В., Саввин С.С. Моделирование процесса пиролиза прямогонного бензина с использованием генетического алгоритма//Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – Воронеж, 2015. – №3. – С. 79 – 84
3. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии / Под ред. Ю.М. Жорова – М.: Химия, 1978. – 376 с.
4. Малецкий В. Ю., Долганов И. М., Долганова И. О. Математическое моделирование процесса компаундирования бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы Comrounding // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых, 20–23 мая 2019 г., г. Томск. — Томск, 2019. — С. 380-381.
5. Самедов Ф.А., Морозов А.Ю., Самойлов Н.А., Просочкина Т.Р. Математическое моделирование нестационарного процесса пиролиза углеводородов//Нефтехимия. – Москва, 2019. – № 2. – С. 143 – 151.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА В ПРОЦЕССЕ ЦЕОФОРМИНГ

Р.А. Быков, В.В. Быкова

Научный руководитель - доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Важнейшим процессом получения высокооктановых бензинов на большинстве нефтеперерабатывающих заводов является риформинг. Но алюмоплатиновый катализатор, используемый в данном процессе, является весьма чувствительным к азотсодержащим и сернистым соединениям, в связи с чем необходима предварительная подготовка сырья, что приводит к дополнительным капитальным и эксплуатационным затратам. Перспективной альтернативой риформингу может служить процесс каталитической переработки стабильного газового конденсата (СГК) на цеолитных катализаторах, которые отличаются селективностью действия, стабильностью, высокой стойкостью к сернистым соединениям и повышенной активностью [3]. Кроме этого, данный процесс не требует использования водородсодержащего газа и позволяет перерабатывать сырье, имеющее температуру выкипания 120-250 °С, в автомобильные бензины, не используя при этом компаундирование и антидетонаторы. Конечно, цеолитные катализаторы имеют и отрицательные стороны, например, высокую крекирующую способность и сравнительно быстро дезактивируются, но подбор оптимальных технологических параметров позволит учесть эти особенности, а математическая модель упростит переход на промышленные масштабы.

Первой стадией создания математической модели химико-технологического процесса является разработка формализованной схемы превращения веществ на основе данных термодинамического анализа протекающих реакций. Значения термодинамических свойств молекул при стандартных условиях можно найти в различных

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

справочниках. Но промышленные процессы переработки углеводородного сырья протекают в условиях, отличных от стандартных. В связи с этим возникает необходимость применения квантово-химических методов расчета для нахождения термодинамических свойств молекул. Таким образом, целью данной работы является проведение термодинамического анализа превращений СГК при технологических параметрах реализации процесса цеоформинга.

Для достижения поставленной цели были проанализированы хроматограммы СГК и продуктов его переработки на цеолите при температуре 375 °С, давлении 2,5 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 °ч⁻¹ [1]. В результате анализа хроматограмм сбили составлены списки веществ, содержание которых в сырье и продуктах превышает 1 % мас. Полученный список для сырья включает в себя 19 веществ, в т.ч. 11 парафинов, 1 олефин, 7 нафтен; для продуктов включает в себя 34 вещества, в т.ч. 18 парафинов, 4 олефина, 6 нафтен, 6 ароматических углеводородов. Далее, для выбранных углеводородов, был составлен перечень теоретически возможных реакций превращения сырья в продукты. Основываясь на представлениях о механизме превращения углеводородов на цеолитных катализаторах, были рассмотрены следующие типы реакций: циклизация, гидрирование, изомеризация, крекинг, дегидрирование.

На следующем этапе исследования с помощью программного пакета «Gaussian» [2] был осуществлен расчет энтальпии и энтропии теоретически возможных реакций, протекающих на цеолитном катализаторе. На основании полученных значений были рассчитаны энергии Гиббса реакций. Результаты расчета термодинамических параметров для некоторых реакций представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Результаты расчёта термодинамических параметров для некоторых реакций

№	Реакции	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль \cdot °К)	ΔG , кДж/моль
Дегидрирование				
1.1	2-метилпентан = метилциклопентан + H ₂	72,902	79,593	21,325
1.2	3-метилпентан = метилциклопентан + H ₂	69,322	77,645	19,0156
1.3	н-гексан = циклогексан + H ₂	52,0851	40,995	25,520
1.3	н-гексан = бензол + 3H ₂	3329,784	252,523	3166,149
Крекинг				
2.1	н-гексан = пропен + пропан	82,776	145,988	-11,825
2.2	н-гексан = бутан + этен	95,544	131,838	10,113
2.3	1,2-диметилциклопентан = метиленициклопентан + CH ₄	70,814	-1272,0577	895,107
2.4	1,2-диметилциклопентан = циклопентан + этен	105,0869	125,742	23,606
2.5	1,3-диметилциклопентан = метиленициклопентан + CH ₄	70,814	360,897	-163,048
2.6	1,3-диметилциклопентан = циклопентан + этен	105,0869	1758,697	-1034,555
Изомеризация				
3.1	2-метилпентан = 3-метилпентан	3,572	1,948	2,31
3.2	н-гексан = 2-метилпентан	-1,797	2,062	-3,133

Как можно видеть из данных представленных в Таблице 1, ни одна из представленных реакций дегидрирования не протекает ($\Delta G > 0$); тогда как протекание части реакции крекинга является термодинамически возможным (реакции №№ 2.1, 2.5, 2.6), причем наблюдаются достаточно большие по модулю значения энергии Гиббса (реакции №№ 2.5, 2.6). Согласно результатам расчета энергии Гиббса, протекание представленных реакции изомеризации маловероятно – значения энергии Гиббса либо положительные, либо достаточно малы по модулю.

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. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и Gauss view. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 244 с.: ил.
3. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеоформинг – перспективный процесс производства неэтилированных автомобильных бензинов. Химия и технология топлив и масел, 2000. – № 1. – С. 8-12.