

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

Музюкова Елена Сергеевна

магистрант

Зотов Юрий Львович

д-р хим. наук, профессор

ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»

г. Волгоград, Волгоградская область

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ
ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

***Аннотация:** работа посвящена изучению термодинамических функций процесса гидроочистки дизельных топлив. На примере основной реакции гидрирования тиюфена с образованием бутана и сероводорода рассчитаны зависимости энтальпии, энергии Гиббса и константы равновесия от температуры в интервале 298–1000 К. Полученные результаты позволили сделать выводы об оптимальных условиях проведения процесса, а также выбрать тип реактора.*

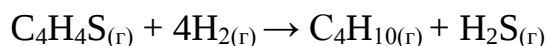
***Ключевые слова:** термодинамический анализ, энтальпия, энергия Гиббса, гидроочистка дизельных фракций, адиабатический реактор.*

В настоящее время происходит интенсивное накопление экспериментальных данных о термодинамических свойствах различных веществ и термодинамических параметрах химических реакций. Это приводит к качественно новым возможностям – на основе справочных данных расчетным путем определять положение равновесия, тепловые эффекты и другие термодинамические параметры для большого числа реакций, не прибегая к непосредственному экспериментальному определению этих величин, которое обычно бывает гораздо более трудоемким, более длительным и даже не всегда доступным. Особенно важно, что такие расчеты позволяют дать сравнительную оценку и найти оптимальные условия проведения реакции.

В то же время, все химические процессы осуществляют в реакторах, который является главным элементом в химической технологической схеме производства любого целевого продукта [1].

Поэтому, сделав расчет химической термодинамики и определив зависимости термодинамических функций от температуры, можно подобрать оптимальные условия проведения реакции и выбрать тип реактора для исследуемого процесса.

Гидроочистка дизельных фракций – процесс, протекающий с участием большого количества серо-, азот- и кислородсодержащих веществ. Наиболее трудно в процессе гидроочистки проходит гидрирование тиафена и его производных, поэтому для термодинамического анализа была выбрана реакция гидрирования тиафена с образованием бутана и сероводорода:



На основании справочных данных по стандартным значениям были рассчитаны зависимости следующих термодинамических функций: энтальпии (ΔH), энергии Гиббса (ΔG) и константы равновесия (K_p), которые представлены на рисунках 1, 2, 3. Термодинамические расчеты проводились в интервале температур 298–1000 К по известным методикам [2–5].

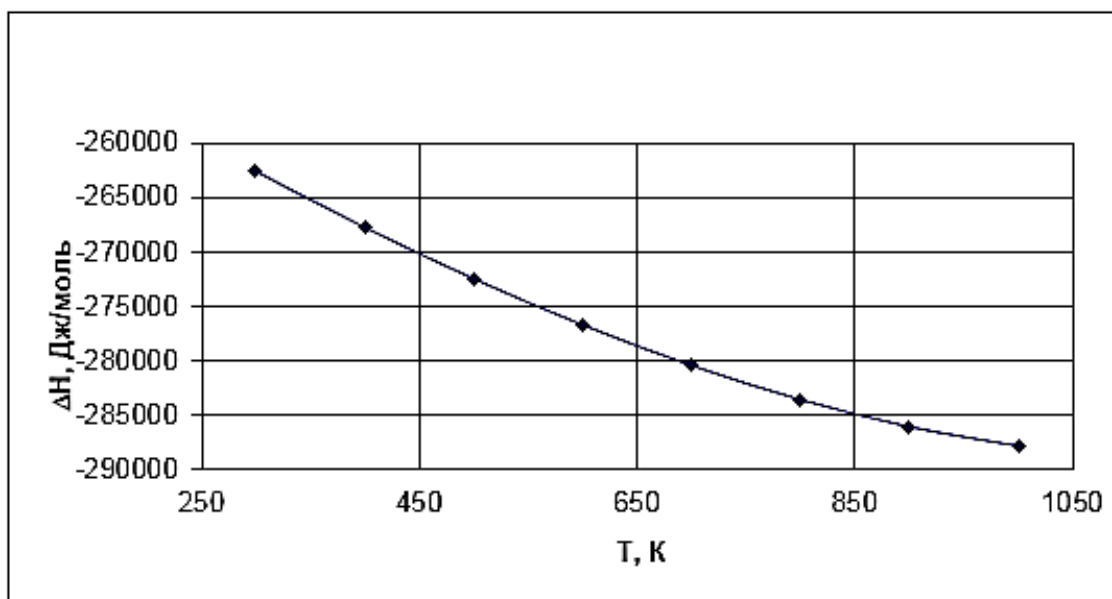


Рис.1. Зависимость изменения энтальпии от температуры

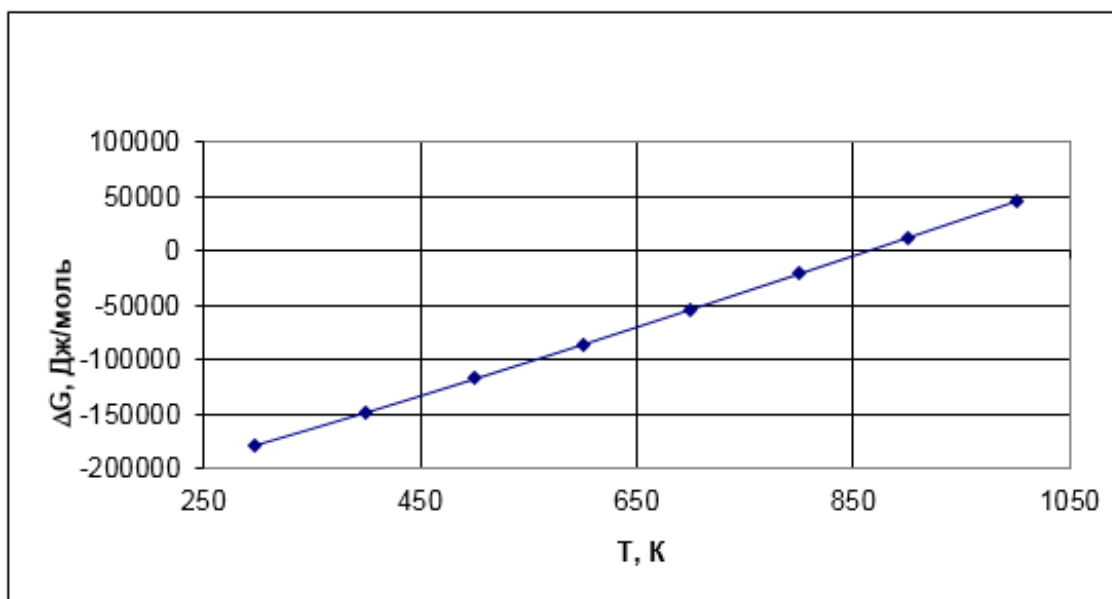


Рис.2 Зависимость изменения энтальпии от температуры

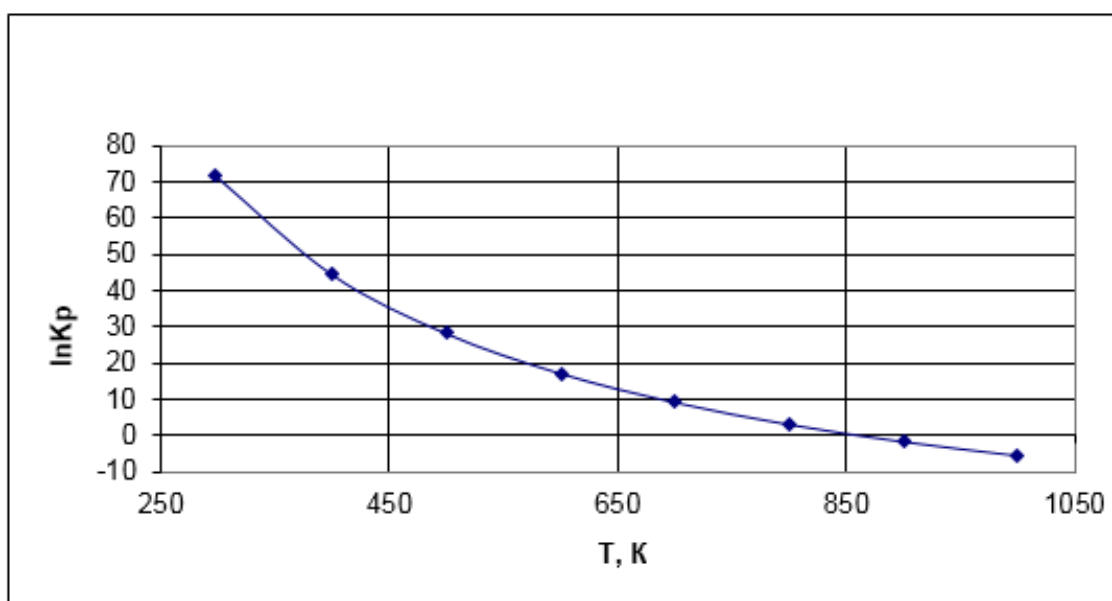


Рис.2 Зависимость lnKp от температуры

На основании проведенных расчетов можно сделать ряд выводов. Так как $\Delta H < 0$, то реакция экзотермическая, т.е. протекает с выделением тепла. Также ΔH с ростом температуры уменьшается, т.е. растет тепловыделение. Из значений константы равновесия и ΔG (по графику) видно, что во всем интервале температур равновесие смещено в сторону прямой реакции. В то же время, в соответ-

ствии с уравнением $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, т.е. с ростом температуры K_p уменьшается, а значит, равновесие смещается в сторону обратной реакции.

Таким образом, с повышением температуры скорость реакций гидрирования увеличивается. Однако при применяемых обычно давлениях возрастание температуры выше 400–420°C ограничивает возможную степень очистки термодинамическим равновесием гидрирования тиофенов и, вероятно, азоторганических соединений типа хинолина, бензохинолина и других [3; 5]. Повышение температуры увеличивает скорость гидрокрекинга на алюмокобальтмолибденовом катализаторе. Увеличивается также термодинамически возможный и реально достигаемый выход непредельных углеводородов и продуктов дегидрирования полициклических циклоалканов. В зависимости от качества исходного сырья и требуемого качества очищенного продукта применяют температуры 250–420°C, что соответствует термодинамическим расчетам.

На основании правила Ле-Шателье, повышение давления будет смещать равновесие в сторону прямой реакции, т.к. реакция протекает с уменьшением числа молей газообразных веществ, т.е. с уменьшением объема. Также повышение общего давления в системе способствует увеличению глубины сероочистки и возрастанию срока службы катализатора. Это связано с повышением концентрации реагентов (водорода) в единице объема (увеличением числа эффективных столкновений реагирующих молекул).

Хотя реакции, протекающие при гидроочистке, экзотермичны, отводить теплоту обычно не нужно, так как повышение температуры продуктов на выходе из реактора обычно не превышает 10°C [6] из-за малого содержания гидрируемых веществ в сырье.

Таким образом, на основании анализа рассчитанных термодинамических функций и опыта проведения процесса гидроочистки, оптимальным аппаратом для проведения исследуемого процесса будет являться реактор, работающий в адиабатическом режиме с неподвижным слоем катализатора.

Рассчитанный перепад температур в реакторе составил 36°C, что допустимо в адиабатических процессах (перепад не более 40°C).

Список литературы

1. Попов Ю.В. Химические реакторы: учебное пособие / Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, В.А. Панчехин; ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – 240 с.
2. Стал Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Стал, Э. Вестрам, Г. Зинке; пер. с англ. В.А. Левицкого. – М.: Мир, 1971. – 708 с.
3. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен. – М.: Химия, 1976. – 114 с.
4. Джон Г. Перри. Справочник инженера-химика: В 3 т. / Пер. с англ.; под ред. Жаворонкова Н.М. – Т.1. – Л.: Химия, 1969. – 640 с.
5. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
6. Левинсон С.З. Производство всесезонного гидравлического масла ВМГЗ / С.З. Левинсон, Н.И. Алехина // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – №2. – С. 9–11.