

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И  
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Методические указания к практическим занятиям  
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2021**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра химических технологий и переработки энергоносителей

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И  
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Методические указания к практическим занятиям  
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2021

УДК 665.6 (073)

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ:**

Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, Д.О. Кондрашев, Р.Р. Габдулхаков*. СПб, 2021. 54 с.

В методических указаниях изложены теоретические и технологические основы химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов при переработке углеводородного сырья. Приведены примеры и задачи по определению химизма, механизма, термодинамических и кинетических параметров различных термических и каталитических реакций, протекающих в ходе химико-технологических процессов переработки углеводородного сырья. Приведены вопросы для самоконтроля и рекомендуемый библиографический список.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 18.03.01 «Химическая технология», направленность (профиль) «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Также будет полезным для студентов бакалавриата, магистратуры и аспирантов смежных направлений и профилей подготовки.

Научный редактор проф. *А.И. Алексеев*

Рецензент к.т.н., доцент *Д.А. Сладковский* (Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет))

## ВВЕДЕНИЕ

Методические указания по дисциплине «Теоретические основы химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов» предназначены для выполнения практических занятий студентами направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» по профилю «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

Цель дисциплины: приобретение компетенций по определению химизма, механизма, кинетических и термодинамических параметров протекания химических реакций при термолитических и каталитических химико-технологических процессах переработки углеводородного сырья, формирование способности использовать в профессиональной деятельности приобретенную совокупность знаний, умений и навыков.

Основные задачи дисциплины:

- установление связи между пройденными общеобразовательными и общетехническими дисциплинами и последующими специальными дисциплинами;

- получение общих представлений о химизме и механизмах протекания реакций в ходе термических (термолитических) и каталитических процессов переработки природных энергоносителей и углеродных материалов;

- сформировать понимание практической значимости теоретических основ химической технологии для проектирования и осуществления бесперебойного ведения процессов в современной нефтепереработке, нефтехимии и на предприятиях коксохимического профиля.

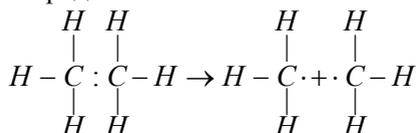
В данных методических указаниях для дисциплины «Теоретические основы химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов» рассматриваются такие темы как: химизм и механизм протекания термических и каталитических реакций процессов переработки углеводородного сырья; расчет термодинамических параметров реакций процессов переработки углеводородного сырья; расчет кинетических параметров реакций процессов переработки углеводородного сырья.

# 1. ХИМИЗМ И МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

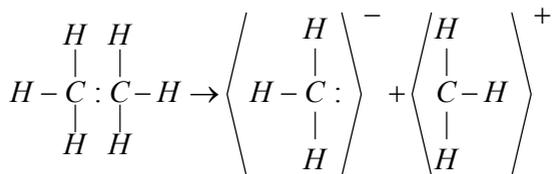
## 1.1. Теоретические сведения

Существуют два основных способа разрыва или образования химических (ковалентных) связей и соответственно механизма:

1) Гомолитический разрыв (радикальный механизм) с образованием свободных радикалов:



2) Гетеролитический разрыв (карбоний-ионный механизм) с образованием ионов:



Таким образом, любые химические преобразования, рассматриваемые нами, являются разрывом или образованием ковалентных связей. Энергия активации таких реакций равна их тепловому эффекту.

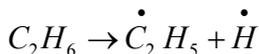
### 1.1.1. Радикально-цепной механизм

Радикалом называется активная промежуточная частица, имеющая во внешней оболочке неспаренные s или p электроны, которая со значительно большей скоростью, чем молекула вступает в свойственные ей реакции.

Например, молекула этана может распадаться по C – C :



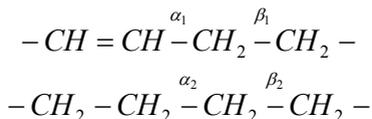
и по  $C - H$  связям:



Энергия разрыва их соответственно 360 и 410 кДж/моль.

Следовательно  $w_{C-C}/w_{C-H} = e^{\frac{-E_a^{C-C}}{RT} - \frac{-E_a^{C-H}}{RT}} = e^{\frac{50000}{RT}}$ . При 600 °С  $w_{C-C}/w_{C-H} \approx 10^3$ . Т.е. распад по  $C - H$  связям не существенен, по сравнению с распадом по  $C - C$  связям.

В молекулах алкенов (олефинов) связи  $C - C$  и  $C - H$  ( $\alpha$ -связи) у атома углерода с двойной связью значительно прочнее, чем в молекулах алканов, а связи сопряжённые с ней, т.е. находящиеся к ней в  $\beta$ -положении, сильно ослаблены, относительно таких же связей в алканах.

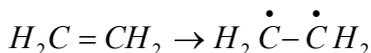


$$E_{\alpha_1} > E_{\alpha_2} \text{ и } E_{\beta_1} < E_{\beta_2} .$$

В случае алкенов это происходит из-за смещения электронной плотности к двойной связи, называемого мезомерным эффектом. Тем самым усиливается энергия связи в  $\alpha$  и ослабевает в  $\beta$ -положении.

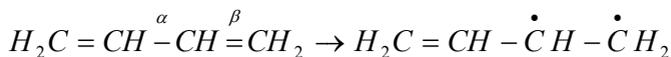
Двойная связь прочнее одинарна, но значительно менее чем в два раза.

Энергия разрыва  $\pi$ -связи в алкене (тепловой эффект реакции) равна 249 кДж/моль:



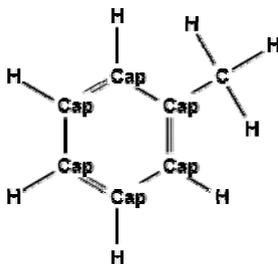
Если двойная связь сопряжённая (т.е. связь находящаяся в  $\beta$ -положении, по сравнению с двойной связью, двойная), то энергия разрыва  $\pi$ -связи меньше на  $\approx 60$  кДж/моль.

Например, для реакции



тепловой эффект равен 192 кДж/моль .

В молекулах аренов связи  $C_{ар} - H$  и  $C_{ар} - C$  ( $C_{ар}$  - атом углерода, находящийся в ареновом кольце) прочнее, чем  $C - H$  и  $C - C$  в алканах.



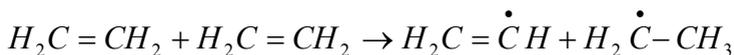
$$E_{C_{ар}-H} > E_{C-H} \text{ и } E_{C_{ар}-C} > E_{C-C} .$$

Связи, сопряжённые с ареновым кольцом, ослаблены. Сопряжение с ареновым кольцом ослабляет прочность связи приблизительно так же, как и сопряжение с двойной связью, т.е. на  $\approx 60$  кДж/моль .

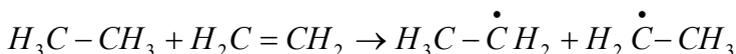
Прочность связи  $C - H$  в циклоалкановых (нафтеновых) кольцах такая же, как связь  $C_{втор} - H$  в алканах. Связь  $C - C$  в циклогексановом кольце приблизительно на 8 кДж/моль , а в циклопентановом на 25 кДж/моль менее прочны, чем в молекулах алканов:

$$E_{C_{циклан}-H} = E_{C_{втор}-H} \text{ и } E_{C_{циклан}-C} \approx E_{C-C} .$$

Радикалы могут образовываться не только при мономолекулярном распаде, но и при бимолекулярных реакциях типа:



или



Свойства радикалов:

1) Распад углеводородов на радикалы происходит по самой слабой связи;

2) Во всех углеводородах связи  $C-H$  обладают большей энергией, чем связи  $C-C$ . Следовательно  $C-H$ -связи прочнее и разрыв осуществляется преимущественно по  $C-C$  связям;

3) Энергия, затрачиваемая на отрыв водорода, возрастает в ряду:  $E_{C_{\text{трет}}-H} > E_{C_{\text{втор}}-H} > E_{C_{\text{перв}}-H}$ ;

4) Энергия связи  $C-H$  у первого атома углерода в цепи выше, чем у второго атома углерода и понижается от края к середине цепи;

5) Энергия связи  $C-C$  в углеводородной цепи уменьшается от края к середине;

6) Двойная связь сильнее, чем одинарная, но не в два раза. Связь, находящаяся в  $\beta$ -положении от двойной сильно ослаблена, а  $\alpha$ -связь усилена;

7) Прочность связи  $C-H$  в циклоалкановых (нафтеновых) кольцах такая же, как связь  $C_{\text{втор}}-H$  в алканах;

8) В молекулах аренов связи  $C_{\text{ар}}-H$  и  $C_{\text{ар}}-C$  прочнее, чем  $C-H$  и  $C-C$  в алканах;

9) Энергия распада по  $C-H$  связям во всех молекулах углеводородов больше энергии распада по  $C-C$  связям  $\approx 50$  кДж/моль;

10) Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем  $C-C$ -связи в комбинациях с первичным, вторичным или третичным атомами углерода:

$$E_{C-C} > E_{C-C_{\text{втор}}} > E_{C-C_{\text{трет}}} > E_{C_{\text{втор}}-C_{\text{втор}}} > E_{C_{\text{втор}}-C_{\text{трет}}} > E_{C_{\text{трет}}-C_{\text{трет}}}$$

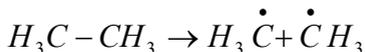
11) Радикалы вступают в реакции замещения, присоединения, распада по  $\beta$ -связи, изомеризации, рекомбинации и диспропорционирования.

Цепные реакции свободных радикалов.

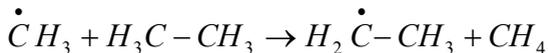
Образовавшийся радикал при распаде или реакции с молекулой превращается в другой радикал; так происходит до тех пор, пока

не произойдёт столкновение двух радикалов, приводящее к их рекомбинации или диспропорционированию. Реакции такого типа называются цепными реакциями или цепными процессами.

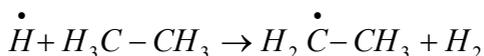
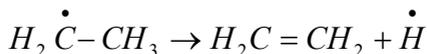
1) Реакция инициирования цепи:



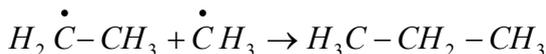
2) Реакция продолжения цепи:



3) Стадия звено цепи (реакции повторяются):



4) Реакция обрыва цепи (или гибели радикалов):



Суммарная реакция чередующихся элементарных реакций стадии звено цепи даёт уравнение распада этана:



Некоторое конечное число звеньев до обрыва цепи называется длиной цепи.

### 1.1.2. Карбоний-ионный механизм

Как установлено выше, образование ионов при разрыве ковалентной связи (гетеролитическом разрыве) энергетически невыгодно по сравнению с радикальным разрывом. Поэтому при обычном подведении тепла (термолизе) происходит только радикальный (гомолитический) разрыв  $C - C$  связи. Однако в нефтепереработке широко распространён катализ – процесс нефтепереработки (например, деструкции углеводородов), идущий в присутствии катализаторов.

Катализаторы – это вещества, ускоряющие химическую реакцию и не влияющие на термодинамику процесса. Таким образом, катализатор в процессе реакции (теоретически) не расходуется.

Классификация каталитических реакций.

По агрегатному состоянию:

1) Гомогенный – когда реагент и катализатор находятся в одной фазе;

2) Гетерогенный – когда каталитическая система включает несколько фаз.

По природе промежуточного химического взаимодействия реагирующих химических веществ:

1) Гомолитический – когда взаимодействие идёт по гомолитическому механизму;

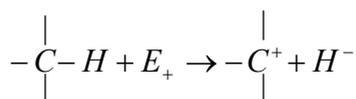
2) Гетеролитический – когда взаимодействие идёт по гетеролитическому механизму;

3) Бифункциональный – когда взаимодействие включает оба механизма.

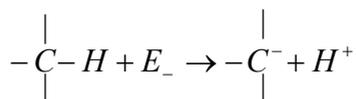
Катализ углеводородов ускоряется кислотными поверхностями (кислотно-основными катализаторами) и протекает через образование на поверхности промежуточных частиц – карбоний-ионов (К-И).

Гетеролитический разрыв  $C - H$  -связи молекулы углеводорода может привести к образованию:

Карбоний-иона:



Карбаниона:



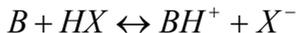
Энергия, необходимая для образования К-И, возрастает с увеличением числа атомов водорода, связанных с атомом углерода, от которого отрывают гидрид-ион. Т.о. стабильность карбоний-иона уменьшается в порядке увеличения  $E_+$ :

*третичный > вторичный > первичный > метил*

Механизм образования карбоний-ионов (К-И):

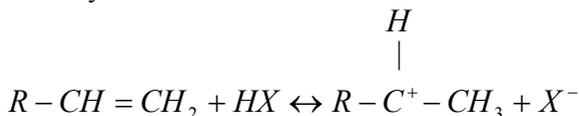
1) Классический способ

Характерным примером служит взаимодействие кислоты с ненасыщенным углеводородом, играющим роль слабого основания (по Бренстеду – это акцептор протонов):



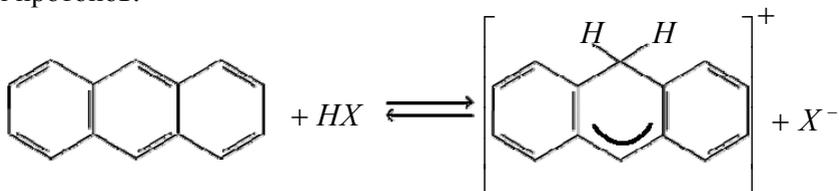
где  $B$  – это основание по Бренстеду (акцептор протонов).

При этом скорее образуется вторичный К-И, нежели первичный, т.к. он более устойчив:



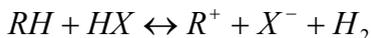
В результате взаимодействия олефина и протона кислоты получается карбоний-ион. В отличие от радикалов карбоний-ионы не существуют в свободном состоянии и всегда связаны с кислотными остатками.

Ароматические углеводороды также могут быть акцепторами протонов:

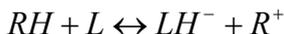


## 2) Неклассический способ

Кислоты бывают настолько сильными, что они способны протонировать даже протонированный углеводород, благодаря этому возможно образование карбоний-иона из парафинового углеводорода, путём отрыва гидрид-иона:

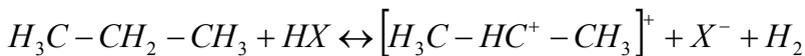


или

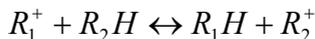


где  $L$  – это кислота по Льюису (акцептор электронной пары).

Например:



Сходный с этим перенос гидрид-иона наблюдается при взаимодействии К-И с насыщенным углеводородом, в результате чего образуется новый К-И:

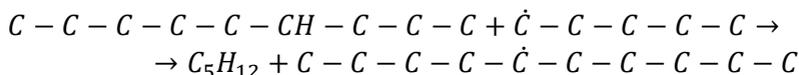
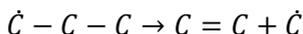
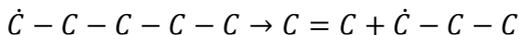
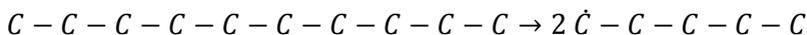


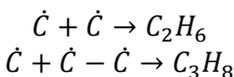
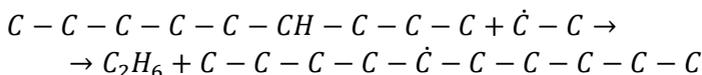
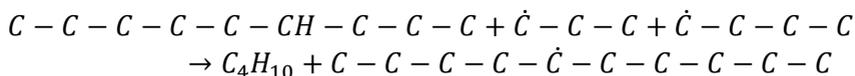
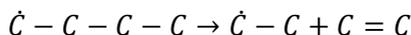
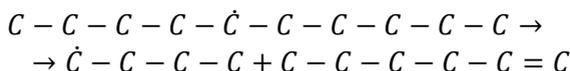
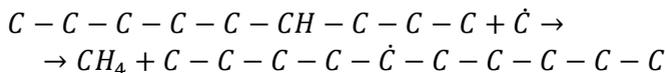
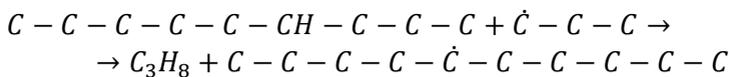
Таким образом, образование К-И по классическому способу происходит в соответствии с протонной теорией Бренстеда, где кислоты выступают донорами протонов, а основания (например, olefins) – акцепторами протонов. Образование К-И же по неклассическому способу происходит в соответствии с электронной теорией Льюиса, в которой кислоты – акцепторы электронной пары, а основания – её доноры.

Карбоний-ионы также как радикалы обладают свойствами, вступают в реакции замещения, присоединения, крекинга по  $\beta$ -связи относительно атома углерод, несущего заряд, с дальнейшим превращением во вторичный или третичный карбоний-ион изомеризации (в отличие от радикалов могут вступать в реакции структурной и 1,2-изомеризации), рекомбинации и диспропорционирования.

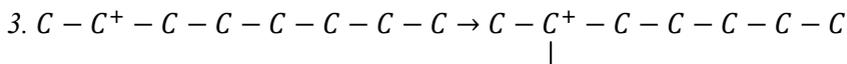
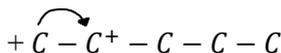
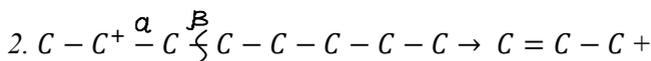
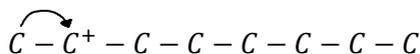
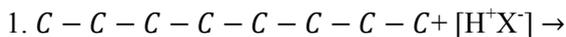
## 1.2. Примеры выполнения заданий

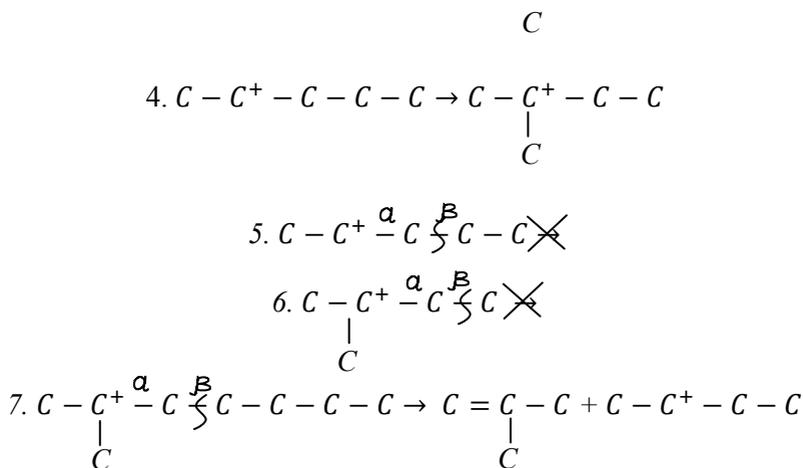
**Пример 1.1.** Распишите стадии превращения и состав образующих продуктов в процессе термического крекинга н-декана.





**Пример 1.2.** Опишите стадии превращения и состав образующихся продуктов в процессе каталитического крекинга н-октана.





### 1.3. Контрольные вопросы

1. Основные способы разрыва или образования химических (ковалентных) связей и соответствующие механизмы.
2. Силы связей в различных молекулах.
3. Радикалы и их свойства.
4. Цепные реакции свободных радикалов.
5. Классификации каталитических реакций.
6. Механизм образования карбоний-ионов
7. Свойства карбоний-ионов

### 1.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Опишите наиболее вероятные стадии превращения и определите состав образующихся продуктов при термическом крекинге тридекана.
2. Опишите наиболее вероятные стадии превращения и определите состав образующихся продуктов при термическом крекинге 3-этилдекана.

3. Опишите наиболее вероятные стадии превращения и определите состав образующихся продуктов при каталитическом крекинге 3-этилоктана.

4. Опишите наиболее вероятные стадии превращения и определите состав образующихся продуктов при каталитическом крекинге нонена.

## **2. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

### **2.1. Теоретические сведения**

#### **2.1.1. Термодинамические характеристики химических реакций**

Химическая термодинамика базируется на трех основных законах, общей термодинамики и применяет их для изучения химических явлений.

Первый закон термодинамики – закон сохранения энергии позволяет рассчитывать тепловые балансы различных процессов, в том числе и химических реакций.

Второй закон термодинамики – закон о возможности протекания самопроизвольных процессов, на основании которого можно предсказывать внешние условия, при которых возможен процесс и направление его развития.

Третий закон термодинамики – закон об абсолютном значении энтропии, позволяющий вычислять константу равновесия химической реакции, следовательно, и максимально возможный выход продукта реакции, не прибегая к опытному ее определению ни при одной из температур.

Термодинамическое описание происходящих химических процессов начинается с описания системы, в которой протекает реакция, и внешних условий – окружающей среды, в которой осуществляется превращение. Термодинамические системы по характеру взаимодействия с окружающей средой делятся на три типа:

– изолированные системы, не обменивающиеся с внешней средой ни энергией, ни веществом;

– закрытые системы, обменивающиеся с внешней средой энергией, но не обменивающиеся веществом;

– открытые системы, обменивающиеся с внешней средой и энергией, и веществом.

Система может быть гомогенной, состоящей из одной фазы, или гетерогенной, содержащей несколько фаз. Фаза – однородная часть системы, обладающая одинаковыми физическими, химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей системы поверхностью раздела, на которой скачкообразно меняются ее свойства. Свойства системы можно подразделить на две группы: экстенсивные – пропорциональные массе системы (внутренняя энергия, ее объем, теплоемкость энтропия и т. п.) и интенсивные – не зависящие от нее (например, температура, давление, молярная теплоемкость, молярный объем и др.).

Любая химическая реакция сопровождается изменением функций состояния системы – внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ) и т. п., определяющихся переменными состояниями системы, такими как объем ( $V$ ), давление ( $P$ ), температура ( $T$ ), число молей химических компонентов ( $Nk$ ).

Если термодинамическая система изолирована, то ее состояние необратимо эволюционирует к инвариантному во времени состоянию, в котором в системе не наблюдается ни физических, ни химических изменений. Такое состояние называется термодинамическим равновесием.

Для закрытой системы энергию, которой она обменивается с окружающей средой, можно разделить на две части: на количество теплоты  $\delta Q$  и количество механической энергии  $\delta W$ .

Равновесная термодинамика не включает рассмотрение необратимых процессов, а все преобразования материи подаются как идеализированные бесконечно медленные обратимые процессы. В этом случае  $\delta Q$  невозможно определить, указав интервал времени  $dt$ , так как преобразование происходит не за конечное время, и по определению  $\delta Q$  – это разность теплот начального и конечного состояний.

Когда система участвует в каких-либо процессах, то она может при этом производить работу (или над ней может совершаться

работа) и принимать участие в теплообмене с окружающей средой (выделять или поглощать теплоту). Из закона сохранения энергии следует соотношение:

$$Q = \Delta U + W, \quad (2.1)$$

где  $Q$  – количество сообщенной системе теплоты;  $\Delta U = U_2 - U_1$  – приращение внутренней энергии;  $W$  – суммарная работа, совершенная системой. Для бесконечно малых элементарных процессов уравнение (2.1) принимает вид:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV + \delta W', \quad (2.2)$$

где  $PdV$  – элементарная работа, совершаемая системой против внешнего давления (работа расширения);  $\delta W'$  – сумма всех остальных видов элементарных работ (электрическая, магнитная и т. п.).

Уравнения (2.1) и (2.2) являются математическими выражениями первого закона термодинамики. Очень часто при протекании термодинамических процессов единственной работой является работа расширения. При этом уравнение (2.2) принимает вид:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV. \quad (2.3)$$

Если сообщить системе, содержащей один моль вещества, бесконечно малое количество теплоты  $\delta Q$ , то температура ее повысится на бесконечно малую величину  $dT$ . Тогда

$$\delta Q = CdT \quad (2.4)$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \bar{C} \quad (2.5)$$

где  $C$  и  $\bar{C}$  – истинная и средняя молярная теплоемкости соответственно.

Молярная теплоемкость численно равна количеству теплоты, которую необходимо сообщить одному молю вещества для нагревания его на 1 К. Размерность молярной теплоемкости – Дж/моль•К. Изменение температуры зависит от того, поддерживается ли вещество при постоянном объеме или при постоянном давлении. Соот-

ветствующие теплоемкости обозначают:

$$\text{При } V=\text{const } C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (2.6)$$

$$\text{При } P=\text{const } C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (2.7)$$

Для идеальных одноатомных газов  $C_V = (3/2)R$ , а для двухатомных газов –  $C_p = (5/2)R$ . Между молярной теплоемкостью идеальных газов при постоянном объеме  $C_V$  и постоянном давлении  $C_p$  существует зависимость:

$$C_p - C_V = R \quad (2.8)$$

Теплота как форма передачи энергии может быть преобразована в механическую, электрическую, энергию электромагнитного поля и т. п.; может носить дискретный, квантовый, волновой характер и переходить из одного вида в другой с сохранением энергии. Первое начало термодинамики гласит: «Когда система претерпевает превращение, алгебраическая сумма различных изменений энергии (теплообмена, совершаемой работы и т. д.) не зависит от способа превращения. Она зависит только от начального и конечного состояния». Закон Гесса – «закон постоянства сумм теплот реакций» по сути является законом сохранения энергии в химических реакциях. Закон Гесса касается количества теплоты, которое выделяется в химической реакции при постоянном (атмосферном) давлении. При таких условиях энергия, выделяющаяся в ходе реакции, частично может быть

превращена в работу  $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ , если объем изменяется от  $V_1$  до

$V_2$ . Из первого начала термодинамики следует, что теплота  $Q_p$ , выделяющаяся в реакции при постоянном давлении, составляет:

$$\begin{aligned} Q_p &= - \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} p dV = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 - pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Функция состояния системы  $H=U+pV$  называется энтальпией  $H$ , а теплота, выделяющаяся в химической реакции  $Q_p = H_2 - H_1$ , – разность конечного и начального значений функций состояний. С точки зрения равновесной термодинамики, тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии системы:  $Q_p = \Delta H$ , а для реакции, протекающей при постоянном объеме, тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы:  $Q_V = \Delta U$ . Для экзотермических процессов  $\Delta H < 0$  и  $\Delta U < 0$ , так как в термодинамике отрицательной считается теплота, отданная системой в окружающую среду, а положительной – поглощенная системой из окружающей среды, то есть для эндотермических процессов  $\Delta H > 0$  и  $\Delta U > 0$ .

Реальные химические процессы в промышленности или в лабораторной практике в большинстве случаев протекают в условиях постоянства давления, то есть при  $P = const$  (главным образом при атмосферном давлении). Поэтому для химии и химической технологии изобарные процессы представляют больший интерес, чем изохорные ( $V = const$ ).

Взаимосвязь изобарного и изохорного тепловых эффектов реакции описывается уравнением

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (2.10)$$

Если реакция протекает с участием только жидких и твердых веществ, то изменение объема в такой системе близко к нулю ( $\Delta V = 0$ ). В таких процессах тепловой эффект реакции при постоянном давлении практически равен тепловому эффекту при постоянном объеме ( $\Delta H = \Delta U$ ). Если в реакции участвуют газообразные вещества, подчиняющиеся законам идеальных газов, то при постоянной температуре и давлении:

$$p \Delta V = \Delta \nu RT \quad (2.11)$$

где  $\Delta \nu$  – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции, равное разности между суммой числа молей продуктов реакции и суммой числа молей исходных веществ.

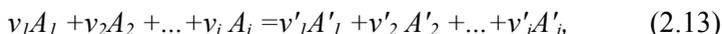
Таким образом, для реакций, протекающих с участием идеальных газов, соотношение между  $\Delta H$  и  $\Delta U$  можно выразить уравнением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT \quad (2.12)$$

Важными термодинамическими характеристиками реакции, непосредственно связанными с направлением ее протекания и величиной константы равновесия, являются: изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала)  $\Delta G$  для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, и энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала)  $\Delta F$  для реакций, протекающих при постоянном объеме и температуре. При равновесии  $\Delta G=0$  и  $\Delta F=0$   $G$  и  $F$  достигают минимума. Термодинамические функции приводятся в виде их изменения ( $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta H$  и т. д.).

Изменение энергии Гиббса или Гельмгольца характеризует максимальную работу процесса и равно разности между соответствующим тепловым эффектом и связанной энергией системы ( $T\Delta S$ ):  $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ ,  $\Delta F=\Delta U-T\Delta S$ , где  $\Delta S$  – изменение энтропии при протекании химической реакции.

Стехиометрическое уравнение реакции в общем виде записывается следующим образом:



где  $A_i$  – химический символ участников реакции;  $v_i$  – соответствующий стехиометрический коэффициент.

Тогда изменение какой-либо термодинамической характеристики реакции  $\Delta Y$  ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и т. д.) можно рассчитать с помощью обобщенного уравнения:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^i v'_i Y'_i - \sum_{i=1}^i v_i Y_i \quad (2.14)$$

где  $Y'_i, Y_i$  – мольные значения термодинамических функций веществ, относящиеся к продуктам реакции и исходным реагентам.

Химическая реакция через некоторое время после ее начала приходит в равновесное состояние. В этом состоянии состав системы (концентрации или парциальные давления исходных веществ и продуктов) со временем не изменяется. Равновесное состояние химической реакции характеризуется константой равновесия. Практическое значение имеют константы равновесия, выраженные через парциальное давление  $K_p$  или концентрации  $K_c$

Если все вещества (исходные и конечные), участвующие в реакции (2.13), находятся в стандартном состоянии, то в этом случае уравнение изотермы реакции ( $P=\text{const}$ ;  $T=\text{const}$ ) будет:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \quad (2.15)$$

где  $\Delta G_T^0$  – стандартное изменение энергии Гиббса.

Из последнего уравнения  $\ln K_p = -\Delta G_T^0/RT$ . Соответственно для процесса, протекающего при  $V=\text{const}$  и  $T=\text{const}$ ,  $\ln K_C = -\Delta F_T^0/RT$ .

Для неидеальных (реальных) систем концентрации участников реакции необходимо заменить активностью, а парциальные давления – летучестью.

Знание константы равновесия химической реакции позволяет рассчитать количественную сторону химического превращения, то есть количество веществ, вступающих в реакцию и образующихся в ходе ее протекания. Обычно степень полноты реакции, ее завершенности характеризуется степенью превращения одного из реагирующих веществ.

Степень превращения – это отношение количества вещества, вступившего в реакцию  $x$ , к исходному количеству этого вещества  $n_0$ :  $\eta = x/n_0$ . Как видно из этого уравнения, степень превращения является своеобразным коэффициентом полезного действия реакции. Если химическая реакция заключается в распаде какого-либо вещества, степень превращения обычно именуется как степень диссоциации.

Степень превращения зависит от константы равновесия и от соотношения между исходными количествами реагентов. Конкретный вид связи между этими величинами определяется стехиометрией химической реакции.

### **2.1.2. Тепловые эффекты процессов деструктивной переработки нефти**

Тепловые эффекты процессов деструктивной переработки нефти определяют экспериментально, подсчитывают по закону Гесса или на основе материалов обследования реакционных устройств

промышленных установок. Последний метод наиболее точен. При расчете теплового эффекта процесса по закону Гесса даже небольшая неточность в значениях теплоты сгорания или выхода продуктов приводит к весьма большим погрешностям. Тем не менее закон Гесса широко применяют для подсчета тепловых эффектов процессов. Расчет ведут следующим образом:

1. Составляют материальный баланс процесса:

$$A = X_1 B + X_2 B + X_3 G \quad (2.16)$$

где  $A$  — сырье процесса;  $B$ ,  $B$ ,  $G$  — полученные продукты;  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  — выходы полученных продуктов, массовые доли.

2. Определяют теплоту сгорания сырья и продуктов любым доступным методом. Теплоту сгорания газа можно рассчитать по его составу, либо подобрать в литературе. Данные о теплоте сгорания бутана, жидких нефтепродуктов и кокса представлены в таблицу 2.1.

Таблица 2.1

**Теплота сгорания нефтепродуктов**

Нефтепродукт	$d_4^{20}$	Вода, % масс.	Элементный состав, % масс.				Теплота сгорания, кДж/кг	
			С	H <sub>2</sub>	S	зола	высшая	низшая
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Бутан	0,5810	—	83,0	17,0	—	—	508700	47260
Бензин	0,7165	—	86,0	14,0	—	—	47520	44250
Мазут	0,9218	0,05	87,4	11,1	0,42	1,03	43700	41270
Остаток термического крекинга	0,9909	0,3	86,5	10,04	1,49	1,67	42110	39900
Гудрон	1,0136	0,25	88,5	9,07	0,67	1,51	42070	40060
Котельное топливо	1,0173	0,10	87,5	9,38	1,37	1,65	41820	39760
№ 1	—	2,0	88,6	1,8	6,4	—	32640	32560
№ 2	—	1,2	96,0	2,1	0,41	0,29	35490	35030
Газ коксования сухой	—	—	—	—	—	—	—	54240
жирный	—	—	—	—	—	—	—	53100

Теплоту сгорания жидких нефтепродуктов, кроме того, можно определить по элементному составу, либо по рисунку 2.1, если известны плотности и характеризующие факторы нефтепродуктов.

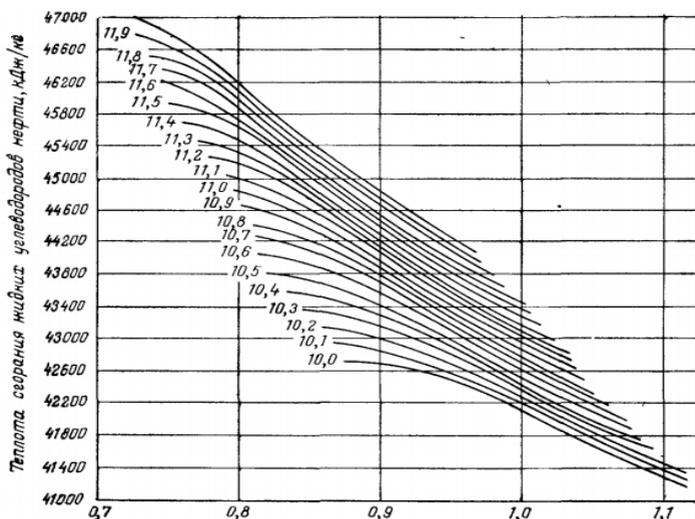


Рис. 2.1. График для определения теплоты сгорания жидких углеводородов нефти.  
Цифры на кривых – характеризующий фактор

3. Тепловой эффект процесса при нормальной температуре  $q_p$ , кДж/кг сырья) подсчитывают по разности теплот сгорания исходного сырья и полученных продуктов

$$q_p = Q - X_1 Q_1 - X_2 Q_2 - X_3 Q_3 \quad (2.17)$$

где  $Q$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  — теплоты сгорания соответственно сырья и получаемых продуктов, кДж/кг сырья.

4. Для подсчета теплового эффекта при температуре процесса:

Определяют разность энтальпий исходного сырья при температуре процесса ( $I_A$ ) и при нормальной температуре ( $I'_A$ ), т.е. тепло, необходимое для нагревания сырья до температуры процесса

$$q_1 = I_A - I'_A \quad (2.18)$$

Находят энтальпию продуктов при температуре процесса прибавляют к ней тепловой эффект процесса при нормальной температуре, т.е. определяют необходимое тепло для проведения процесса при нормальной температуре и нагревания полученных про-

дуктов до температуры процесса

$$q_2 = I'_B + I'_B + I'_Г + q_p \tag{2.19}$$

Тепловой эффект при температуре процесса составляет

$$q'_p = q_2 - q_1 \tag{2.20}$$

Тепловые эффекты для эндотермических процессов на 1 кг пропущенного сырья приблизительно можно определять по рисунку 2.2, если известны средние молекулярные массы сырья и полученных продуктов.

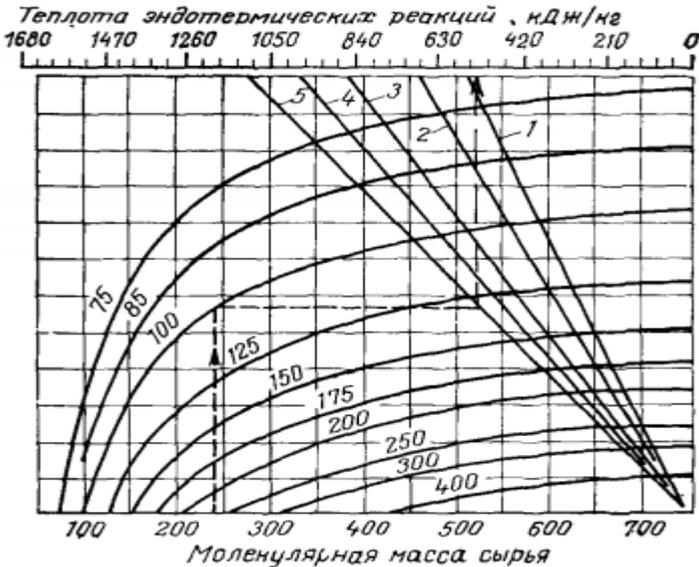


Рис. 2.2. График для определения теплового эффекта процессов  
 1 — гидрирование бензина; 2 — гидрирования газойля; 3 — каталитического риформинга бензина; 4 — каталитического крекинга легкого газойля; 5 — каталитического крекинга тяжелого газойля. Цифры на кривых — средняя молекулярная масса

В таблице 2.2 приведены тепловые эффекты процессов деструктивной переработки нефти и газа.

Для расчета теплового эффекта ( $q_p$ , кДж/кг сырья) каталитического риформинга при 500 °С Жоров, Панченков и др. вывели

уравнение

$$q_p = \frac{\alpha g_a - g_{0a}}{M_a} 312,5 \cdot 10^3 + \frac{\alpha g_H - g_{0H}}{M_H} 98,0 \cdot 10^3 + \frac{\alpha g_{\Pi} - g_{0\Pi}}{M_{\Pi}} 56,1 \cdot 10^3 \quad (2.21)$$

где  $\alpha$  – массовый выход стабильного катализата, % масс.;  $g_{0a}$ ,  $g_{0H}$ ,  $g_{0\Pi}$  – содержание ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов в сырье, массовые доли;  $g_a$ ,  $g_H$ ,  $g_{\Pi}$  – то же в катализате, массовые доли,  $M_a$ ,  $M_H$ ,  $M_{\Pi}$  – молекулярные массы ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов.

Таблица 2.2

**Тепловые эффекты процессов деструктивной переработки нефти и газа**

Процессы	Тепловой эффект, кДж/кг сырья	Литература
1	2	3
Термические		
Термический крекинг		
газойля	От +1257 до +1466 (на 1 кг бензина)	—
мазута	От +1257 до +1676 (на 1 кг бензина)	—
гудрон (легкий)	От +125 до +230	33
Пиролиз		
этана	+4470	33
пропана	От +1257 до +1466	6
<i>n</i> -бутана	+1257	33
бензина	От +1466 до +2095	6
Коксование гудрона		
замедленное	От +84 до +170	86,87
контактное	+209	86,87

В этой формуле теплота эндотермических реакций имеет положительное значение.

Молекулярная масса различных групп углеводородов равна

$$M_a = 14m - 6; \quad M_H = 14m; \quad M_{\Pi} = 14m + 2 \quad (2.22)$$

Среднее число атомов в молекуле сырья ( $m$ ) определяется по

формуле

$$m = \frac{1}{14}(M - 2N_{0\Pi} + 6N_{0a}) \quad (2.23)$$

где  $M$  — средняя молекулярная масса сырья, которую можно подсчитать по формуле Воинова;  $N_{0\Pi}$  и  $N_{0a}$  — содержание парафиновых и ароматических углеводородов в сырье, мольные доли.

Но так как обычно состав сырья дается в массовых долях ( $m'$ ), то приближенно определяют

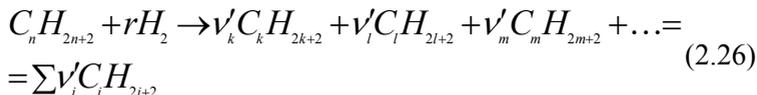
$$m' = \frac{1}{14}(M - 2g_{0\Pi} + 6g_{0a}) \quad (2.24)$$

Затем по уравнениям (6) приближенно определяют  $M_a$ ,  $M_H$ ,  $M_{\Pi}$ ; мольные доли  $N_i$  определяют по уравнению

$$N_i = \frac{g_i/M_i}{\sum g_i/M_i} \quad (2.25)$$

Подстановка приближенных величин  $N_i$  в уравнение (2.23) дает уточненную величину  $m$ .

Жоров и Панченков разработали аналитический метод расчета теплот ( $q'_p$ , кДж/моль сырья или  $q_p$ , кДж/кг сырья) гидрокрекинга парафиновых фракций. Пусть, например, сложный процесс гидрокрекинга описывается общим уравнением:



где  $n$  — среднее число атомов углерода в молекуле сырья;  $r$  — число молекул водорода, вступившего в реакцию;  $k$ ,  $l$  и  $m$  — средние числа атомов углерода в молекулах продуктов гидрокрекинга;  $v'_k$ ,  $v'_l$ ,  $v'_m$  — количество продуктов (в моль) образовавшихся из 1 моль сырья.

При разработке аналитического метода расчета авторы исходят из числа связей С–С и их энергии. В парафиновом углеводороде  $C_n H_{2n+2}$  число связей С–С всегда равно  $i - 1$ . Найдено, что число атомов углерода в молекуле парафинового углеводорода всегда состав-

ляет:

$$i = \frac{M_i - 2}{14}, \quad (2.27)$$

где  $M_i$  — молекулярная масса парафинового углеводорода.

Значит, число атомов углерода в молекулах сырья и продуктах реакции будет равна

$$\begin{aligned} n &= \frac{M_n - 2}{14}; & k &= \frac{M_k - 2}{14} \\ l &= \frac{M_l - 2}{14}; & m &= \frac{M_m - 2}{14} \end{aligned}$$

Тогда мольную теплоту реакции можно подсчитать следующим образом (в кДж/моль)

$$\begin{aligned} q'_p &= h \left[ \left( \frac{M_n - 2}{14} - 1 \right) - v'_k \left( \frac{M_k - 2}{14} - 1 \right) - v'_l \left( \frac{M_l - 2}{14} - 1 \right) - \right. \\ &\quad \left. - v'_m \left( \frac{M_m - 2}{14} - 1 \right) \right] = \frac{h}{14} \left[ (M_n - 16) - \sum v_i (M_i - 16) \right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

где  $h$  — теплота разрыва одной связи С-С с гидрированием и изомеризацией образовавшихся молекул в результате реакции гидрокрекинга, кДж/моль.

$$q_p = \frac{h \cdot 10^3}{14M_n} \left[ (M_n - 16) - \sum \frac{M_n}{M_i} v_i (M_i - 16) \right] \quad (2.29)$$

где  $v_i$  — массовые коэффициенты, представляющие собой массовые выходы продуктов на 1 кг сырья, % масс.

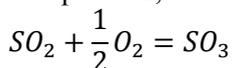
Для реальных процессов гидрокрекинга, которые проводят при температуре около 400 °С, можно принять  $h = -62,8$  кДж/моль. Тогда

$$q_p = -\frac{4485}{M_n} \left[ (M_n - 16) - \sum \frac{M_n}{M_i} v_i (M_i - 16) \right] \quad (2.30)$$

Таким образом, подсчитав молекулярную массу сырья и продуктов и зная массовые выходы продуктов на 1 кг сырья (в % масс.), можно подсчитать тепловой эффект процесса гидрокрекинга парафинового сырья для индивидуальных углеводородов и для технических смесей.

## 2.2. Примеры выполнения заданий

**Пример 2.1.** Рассчитать среднюю скорость реакции окисления  $SO_2$  в  $SO_3$  на первом слое катализатора, если степень превращения 0,67. Процентное содержание веществ в смеси:  $SO_2 - 10\%$ ,  $O_2 - 11\%$ ,  $N_2 - 79\%$ . Константа скорости  $2,81 \cdot 10^5$ .



Пусть 100 моль смеси, тогда  $n(SO_2) = 10$  моль,  $n(O_2) = 11$  моль,  $n(N_2) = 79$  моль (таблица 2.3).

Таблица 2.3

Материальный баланс

	$SO_2$	$O_2$	$SO_3$
Было	10	11	0
Реакция	$10 \cdot 0,67 = 6,7$	$6,7/2 = 3,35$	3,35
Стало	$10 - 6,7 = 3,3$	$11 - 3,35 = 7,65$	6,7

$$\Delta C = (C_{SO_2} - C_{SO_2}^*)(C_{O_2} - C_{O_2}^*)^{\frac{1}{2}}$$

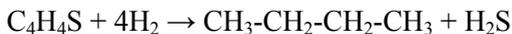
$$C_{SO_2}^* = \frac{3,3}{100 - 3,35} \cdot 100\% = 3,41\%$$

$$C_{O_2}^* = \frac{7,65}{100 - 3,35} \cdot 100\% = 7,92\%$$

$$C_{SO_3}^* = \frac{6,7}{100 - 3,35} \cdot 100\% = 6,93\%$$

$$\Delta C = 2,81 \cdot 10^5 \cdot (10 - 3,41) \cdot (11 - 7,92)^{\frac{1}{2}} = 32,5 \cdot 10^5$$

**Пример 2.2.** Произвести термодинамический расчёт гидрирования тиофена и определить изменение энергии Гиббса, константу равновесия, выход целевого продукта в интервале температур 500-800 К с шагом – 100 К.



Из краткого справочника физико-химических величин выпишем исходные термодинамические данные (таблица 2.4):

Таблица 2.4

**Исходные термодинамические данные**

	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$
$\Delta_r H_{298}^0$ , кДж/моль	81,04	0	-126,15	-20,60
$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль	181,17	130,52	310,12	205,70
$a$ , Дж/моль	-4,27	27,28	29,37	18,23
$b \cdot 10^3$ , Дж/моль · К	296,52	3,26	15,4	303,56
$c \cdot 10^6$ , Дж/моль · К	-126,82	0	-92,65	0
$c' \cdot 10^6$ , Дж/моль · К	0	0,5	0	0

$$\Delta_r H_{298}^0 = -126,15 - 20,6 - 81,04 = -225,89 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 310,12 + 205,7 - 181,17 - 4 \cdot 130,52 = 187,43 \text{ Дж/моль}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - \Delta_r S_{298}^0 T = -225,89 + 187,43 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \\ &= -170,04 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\Delta_r a = (29,37 + 18,23) - (-4,27 + 4 \cdot 27,28) = -57,25 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r b &= (15,4 + 303,56) - (296,52 + 4 \cdot 3,26) \cdot 10^{-3} \\ &= 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r c &= (-92,65 + 0) - (-126,82 + 4 \cdot 0) \cdot 10^{-6} \\ &= 34,17 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned}$$

$$\Delta_r c' = (0 + 0) - (0,5 + 4 \cdot 0) \cdot 10^5 = -2 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

По уравнению Тёмкина-Шварцмана

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - \Delta_r S_{298}^0 T - T \\ &\quad \cdot (\Delta_r a \cdot M_0 + \Delta_r b \cdot M_1 + \Delta_r c \cdot M_2 + \Delta_r c' \cdot M_{-2}) \end{aligned}$$

Рассмотрим для каждой из температур ряда 500 – 800 К.

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^0 &= -170,04 \cdot 10^3 - 500 \\ &\quad \cdot (-57,25 \cdot 0,1133 + 9,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0407 \cdot 10^3 + 34,17 \\ &\quad \cdot 10^{-6} \cdot 0,149 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^5 \cdot 0,0916 \cdot 10^{-5}) \\ &= -171,3 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_{600}^0 = -167,025 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r G_{700}^0 = -162,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r G_{800}^0 = -158,3 \text{ кДж/моль}$$

Составим материальный баланс реакции (таблица 2.5):

Таблица 2.5

Материальный баланс

	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S
Было	n	4n	0	0
Реакция	-nα	-4nα	nα	nα
Стало	n·(1-α)	4n·(1-α)	nα	nα

$$\sum n = n \cdot (5 - 3\alpha)$$

Расчёт мольных долей

$$X_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}} = \frac{n \cdot (1 - \alpha)}{n \cdot (5 - 3\alpha)}$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{4 \cdot (1 - \alpha)}{n \cdot (5 - 3\alpha)}$$

$$X_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3} = \frac{\alpha}{(5 - 3\alpha)}$$

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\alpha}{(5 - 3\alpha)}$$

Константа равновесия:

$$K_p = \frac{X_{\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3} \cdot X_{\text{H}_2\text{S}}}{X_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}} \cdot X_{\text{H}_2}^4} = \frac{\alpha^2 \cdot (5 - 3\alpha)^3}{(1 - \alpha)^5 \cdot 256}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p; K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

$$K_p = e^{\frac{-171,3 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 500}} = 7,89 \cdot 10^{17}$$

$$K_p = e^{\frac{-167 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 600}} = 3,46 \cdot 10^{14}$$

$$K_p = e^{\frac{-162,4 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 700}} = 1,31 \cdot 10^{12}$$

$$K_p = e^{\frac{-158,3 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 800}} = 2,17 \cdot 10^{10}$$

$$\alpha_{500} = 0,9998$$

$$\alpha_{600} = 0,9994$$

$$\alpha_{700} = 0,9981$$

$$\alpha_{800} = 0,9957$$

Оптимальным является температура 500 К.

**Пример 2.3.** Определить тепловой эффект процесса замедленного коксования гудрона ( $d_4^{20} = 0,975$ ), если известны выходы продуктов (в % масс): газа 6,2; бензина (40-200 °С,  $d_4^{20} = 0,739$ ) 12,1; легкого газойля (200-350 °С,  $d_4^{20} = 0,862$ ) 39,4; тяжелого газойля (350-500 °С,  $d_4^{20} = 0,914$ ) 22,7; кокса 19,6.

**Решение.** Подсчитывают характеризующие факторы для сырья и жидких продуктов. Определяют теплоты сгорания ( $Q_p^B$ , кДж/кг) жидких продуктов по рис. 1, газа по табл. 1, кокса по табл. 1 и гудрона по эмпирической формуле

$$Q_p^B = 51956 - 8799(d_4^{20})^2$$

Результаты подсчетов сводят в таблицу (см. таблицу 2.6).

Теплота сгорания 1 кг сырья

$$Q = -43534 \text{ кДж/кг}$$

Таблица 2.6

**Результаты подсчетов характеризующих факторов и теплот сгорания**

Продукт	$d_4^{20}$	Характеризующий фактор К	Теплота сгорания кДж/кг
Гудрон	0,9750	—	—43534
Газ	—	—	—53028
Бензин	0,7439	12,0	—47134
Газойль			
легкий	0,8662	11,5	—44874
тяжелый	0,9179	11,8	—44455
Кокс	—	—	—35455

Теплота сгорания продуктов (в кДж/кг)  
газа

$$Q_1 = 0,062(-53028) = -3287$$

бензина

$$Q_2 = 0,121(-47134) = -5703$$

легкого газойля

$$Q_3 = 0,394(-44874) = -17680$$

тяжелого газойля

$$Q_4 = 0,227(-44455) = -10091$$

кокса

$$Q_5 = 0,196(-35455) = -6969$$

Итого... -43710

Тепловой эффект процесса при 15 °С составляет

$$q_p = -43534 - (-43710) = +176 \text{ кДж/кг}$$

**Пример 2.4.** Определить тепловой эффект процесса каталитического крекинга тяжелого газойля (350-500 °С), если молекулярная масса продуктов крекинга 145.

**Решение.** Определяют молекулярную массу сырья по формуле Воинова

$$M = 60 + 0,3 \frac{350 + 500}{2} + 0,001 \left( \frac{350 + 500}{2} \right)^2 = 368$$

Тепловой эффект процесса находят по рис. 2.

$$q_p = +376 \text{ кДж/кг}$$

**Пример 2.5.** Подсчитать тепловой эффект процесса платформинга прямогонной фракции 85-170 °С, если известно, что групповой углеводородный состав сырья (в массовых долях): ароматические 0,081; нафтеновые 0,255; парафиновые 0,664; выход стабильного платформата 89,0% масс.; состав платформата (в % масс.): ароматические 39,8; нафтеновые 3,6; парафиновые 56,6.

**Решение.** По формуле Воинова определяют молекулярную массу сырья

$$M = 60 + 0,3 \frac{85 + 170}{2} + 0,001 \left( \frac{85 + 170}{2} \right)^2 = 124,7$$

Приблизительно подсчитывают среднее число атомов углерода в молекуле сырья

$$m' = \frac{1}{14} (M - 2g_{оп} + 6g_{оа}) = \frac{1}{14} (124,7 - 2 \cdot 0,664 + 6 \cdot 0,081) = 8,8$$

Вычисляют приблизительно молекулярную массу групп углеводородов

$$M_a = 14m - 6 = 14 \cdot 8,8 - 6 = 117,2$$

$$M_n = 14m = 14 \cdot 8,8 = 123,2 \quad M_{п} = 14m + 2 = 125,2$$

Рассчитывают тепловой эффект платформинга:

$$q_p = \frac{0,83 \cdot 0,398 - 0,081}{117,2} 312,5 \cdot 10^3 + \frac{0,89 \cdot 0,036 - 0,255}{123,2} 98,0 \cdot 10^3 + \frac{0,89 \cdot 0,566 - 0,664}{125,2} 56,1 \cdot 10^3 = 559 \text{ кДж/кг сырья}$$

Пример 6. Подсчитать тепловой эффект процесса гидрокрекинга вакуумного газойля (350-460 °С,  $d_4^{20} = 0,934$ ), если известно, что выходы продуктов (в % масс.) следующие: сухой газ 3,1; бутановая фракция 3,2; фракция 40-82 °С 5,4; фракция 82-149 °С 9,7; фракция 149-288 °С 78,6.

Решение. Подсчитывают молекулярную массу сырья и получаемых продуктов

- газа:

$$M_1 = 30 \text{ (принимают)}$$

- фракции 40-82 °С:

$$M_2 = 60 + 0,3 \frac{40+82}{2} + 0,001 \left( \frac{40+82}{2} \right)^2 = 82$$

- фракция 82-149 °С:

$$M_3 = 60 + 0,3 \frac{82+149}{2} + 0,001 \left( \frac{82+149}{2} \right)^2 = 108,2$$

- фракция 149-288 °С:

$$M_4 = 60 + 0,3 \frac{149+288}{2} + 0,001 \left( \frac{149+288}{2} \right)^2 = 172,9$$

- сырья:

$$M = 60 + 0,3 \frac{350+460}{2} + 0,001 \left( \frac{350+460}{2} \right)^2 = 345$$

Тепловой эффект процесса:

$$q_p = -\frac{4485}{M_n} \left[ (345 - 16) - \frac{345}{30} 0,031(30 - 16) - \frac{345}{58} (58 - 16) 0,032 - \right. \\ \left. - \frac{345}{82} 0,054(82 - 16) - \frac{345}{108,2} 0,097(108,2 - 16) - \right. \\ \left. - \frac{345}{172,9} 0,786(172,9 - 16) \right] = -340,7 \text{ кДж/кг сырья}$$

### 2.3. Контрольные вопросы

1. Основные законы термодинамики.
2. Виды и описание термодинамических систем.
3. Равновесие термодинамических систем.
4. Основные параметры термодинамической системы. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца  $\Delta F$ .
5. Константа равновесия и степень превращения.
6. Какие основные способы расчета используют для определения тепловых эффектов процессов деструктивной переработки нефти?
7. Основные этапы расчета тепловых эффектов по Гессу.
8. Уравнение Жорова-Панченкова для расчета теплового эффекта каталитического крекинга

### 2.4. Задачи для самостоятельного решения

**Задача 2.1.** Определить тепловой эффект процесса легкого термического крекинга гудрона при 482 °С и 1,75 МПа. Материальный баланс процесса, характеристика сырья и продуктов приведены ниже (выходом газа пренебрегают):

Продукт	Выход, % масс.	$d_4^{20}$	Средняя температура кипения, °С
Взято			
Сырье	100,0	0,9283	420
Получено			
Бензин	5,7	0,7500	120
Газойль	11,0	0,8430	300
Остаток	82,9	0,9500	480

**Задача 2.2.** Определить тепловой эффект процесса коксования гудрона в кипящем слое кокса, если известно, что плотность гудрона  $d_4^{20} = 1,0205$ ; выход продуктов (в % масс) газа 8,8; бензина (40-220 °С,  $d_4^{20} = 0,7539$ ) 12,6; газойля (220-546 °С,  $d_4^{20} = 0,9488$ ) 57,6; кокса 21,0.

**Задача 2.3.** Определить тепловой эффект процесса каталитического крекинга вакуумного газойля, если известны выходы продуктов (в % масс): сухого газа 5,5; головки стабилизации 11,5; стабильного бензина 32,4; легкого газойля 23,7; тяжелого газойля 18,9; кокса 8,0.

**Задача 2.4.** Определить теплоту реакции каталитического крекинга тяжелого газойля, если молекулярные массы сырья и продуктов соответственно 360 и 185.

**Задача 2.5.** Определить тепловой эффект процесса каталитического риформинга бензина, если известно, что плотность и средняя температура кипения сырья  $d_4^{20} = 0,762$  и 148 °С; выход продуктов (в % масс) сухого газа 5,2; бутановой фракции 7,8; катализата ( $d_4^{20} = 0,777$ ;  $t_{\text{кр кип}} = 130$  °С) 87,0.

**Задача 2.6.** Определить тепловой эффект при 15 °С каталитического риформинга бензиновой фракции 122-182 °С плотностью  $d_4^{20} = 0,763$ , если выход продуктов составляет (в % масс.): водорода 1,8; метана 1,8; этана 2,8; пропана 4,2; бутанов 4,6; бензина ( $d_4^{20} = 0,775$ ,  $t_{\text{кр кип}} = 112$  °С) 84,8.

**Задача 2.7.** Определить тепловой эффект процесса платформинга бензиновой фракции 60-105 °С по уравнению Жорова и Панченкова.

**Задача 2.8.** Определить стандартную теплоту образования глицерина  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , используя справочные данные для теплоты сгорания и образования.

**Задача 2.9.** Определить стандартное изменение энергии Гиббса при температуре 500 К для реакции  $2\text{H}_2^{\text{г}} + \text{CO}^{\text{г}} = \text{CH}_3\text{OH}^{\text{г}}$  с помощью трех приближений.

**Задача 2.10.** Вычислить константу равновесия по методу Темкина-Шварцмана для химической реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ , протекающей в газовой фазе при  $T = 1200 \text{ K}$ .

**Задача 2.11.** Рассчитать истинные молярные теплоемкости газа (CO) при температурах  $T = 300, 400, 500, 600 \text{ K}$  и давлении  $P = 1 \text{ атм}$ , а также при  $T = 300$  и  $P = 50, 100, 200, 300 \text{ атм}$  по зависимостям (кал/моль·град):

- при  $P = 1 \text{ атм}$   $C_{n,p} = 6,615 + 0,00106T$ ;
- при  $P = 50 \text{ атм}$   $C_{n,p} = 8,1117 - 0,003085T + 3,21 \cdot 10^{-6}T^2$ ;
- при  $P = 100 \text{ атм}$   $C_{n,p} = 9,59854 - 0,0073287T + 6,44 \cdot 10^{-6}T^2$ ;
- при  $P = 200 \text{ атм}$   $C_{n,p} = 11,38698 - 0,0122755T + 10,2 \cdot 10^{-6}T^2$ ;
- при  $P = 300 \text{ атм}$   $C_{n,p} = 11,48452 - 0,0116437T + 9,20 \cdot 10^{-6}T^2$ .

**Задача 2.12.** По данным задания 1.1. рассчитать истинные теплоемкости: молярные при  $V = \text{const}$ , массовые при  $P = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  для  $P = 50 \text{ атм}$  и  $T = 400 \text{ K}$ . Тепло выразить в калориях и Джоулях.

**Задача 2.13.** Рассчитать истинные массовые теплоемкости концентрированной уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при температурах  $T = 20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$  по зависимости:

$$C_T = 1,96 + 0,0039T \text{ (в Дж/г·град)}.$$

Определить истинные молярные теплоемкости в Дж/моль·град.

**Задача 2.14.** Рассчитать истинные массовые и молярные теплоемкости разбавленной уксусной кислоты при  $t = 20^\circ\text{C}$  и содержании воды

$X_{\text{mH}_2\text{O}} = 50, 60, 70, 80\% \text{ масс.}$ , если  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 5,038 \text{ Дж/г·град}$ ,

$C_{\text{mH}_2\text{O}} = 4,187 \text{ Дж/г·град}$ .

**Задача 2.15.** Рассчитать истинные массовые и молярные теплоемкости муравьиной кислоты  $\text{НСOOH}$  при температурах  $T = 20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$  по зависимости: (в Дж/г·град):

$$C_m = 2,08 + 0,00297T.$$

**Задача 2.16.** Рассчитать массовые теплоемкости твердого вещества ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при  $T = 100^\circ\text{C}$  по зависимостям (в Дж/г·град):

- истинную  $C_m = 0,800 + 1,735 \cdot 10^{-4} T$  (для  $T = 0 \div 1500^\circ\text{C}$ ),
- среднюю  $C_m^- = 0,872 + 3,68 \cdot 10^{-4} T$  (для  $T = 0 \div 1000^\circ\text{C}$ ).

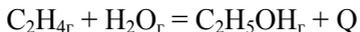
Определить их молярные теплоемкости.

**Задача 2.17.** Кислород массой  $m = 150 \text{ г}$  находится при тем-

пературе  $t_1 = 20^\circ\text{C}$  и давлении  $P_1 = 1$  атм. Найти  $Q$ ,  $\Delta U$  и  $L$  при:

- 1) изотермическом расширении до объема 180 л;
- 2) изохорном увеличении давления до  $P = 2$  атм;
- 3) изобарном расширении до двукратного объема ( $V_2/V_1 = 2$ ).

**Задача 2.18.** Рассчитать тепловой эффект реакции синтеза этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  взаимодействием этилена с водяным паром



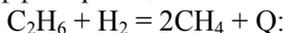
по следующим теплотам образования:

$$\Delta H^{\text{об}}_{\text{C}_2\text{H}_4} = +52,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\text{об}}_{\text{H}_2\text{O, г}} = -242,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\text{об}}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -235,5 \text{ кДж/моль}.$$

**Задача 2.19.** По представленным ниже данным значений  $\Delta H$  определить тепловой эффект реакции



Реагенты и продукты реакции	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$
Теплота образования $\Delta H^{\text{об}}$ , кДж/моль	-84,7	-	-74,9
Теплота сгорания $\Delta H^{\text{сг}}$ , кДж/моль	-1561,0	-286	-891,2

**Задача 2.20.** Определить теплоту сгорания этилена в стандартных условиях



исходя из значений теплот образования и сгорания участников реакции:

Реагенты и продукты реакции	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
Теплота образования $\Delta H^{\text{об}}$ , кДж/моль	52,3	-393,9	-284,9
Теплота сгорания $\Delta H^{\text{сг}}$ , кДж/моль	-1264,9	-110,6	-

**Задача 2.21.** Найти тепловой эффект реакции хлорирования метана

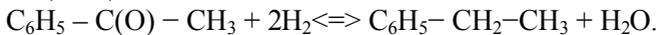


при температуре 20°C, исходя из справочных по теплотам образования и сгорания:

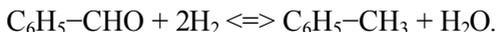
Реагенты и продукты реакции	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> Cl	HCl
Теплота образования ΔH <sup>об</sup> , кДж/моль	-74,9	-86,4	-92,4
Теплота сгорания ΔH <sup>сг</sup> , кДж/моль	-891,0	-687,5	0

**Задача 2.22.** Используя метод Франклина, вычислить ΔH<sub>T</sub><sup>об</sup> и ΔG<sub>T</sub><sup>об</sup> газообразного ацетофенона C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub> для температур T=298, 400, 500, 600 К и ΔG<sub>T</sub><sup>об</sup> для тех же условий.

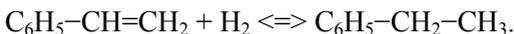
**Задача 2.23.** Определить величины ΔH, ΔS, ΔG газовой реакции гидрирования ацетофенона до этилбензола для температур T = 298, 400, 500, 600 К:



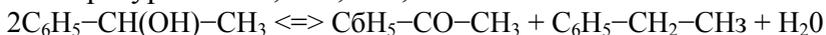
**Задача 2.24.** Определить величины ΔH, ΔS, ΔG газовой реакции гидрирования бензальдегида до толуола для температур T = 298, 400, 500, 600 К:



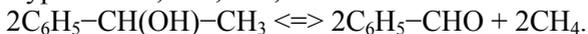
**Задача 2.25.** Определить величины ΔH, ΔS, ΔG газовой реакции гидрирования стирола до этилбензола для температур T = 298, 400, 500, 600 К:



**Задача 2.26.** Определить величины ΔH, ΔS, ΔG газовой реакции дегидрирования метилфенилкарбинола до ацетофенона для температур T = 298, 400, 500, 600 К.



**Задача 2.27.** Определить величины ΔH, ΔS, ΔG газовой реакции дегидрирования метилфенилкарбинола до бензальдегида для температур T = 298, 400, 500, 600 К:



**Задача 2.28.** Термодинамическим расчетом определите минимальную температуру пиролиза этана.

**Задача 2.29.** Термодинамическим расчетом определите минимальную температуру пиролиза пропана. Подберите такой температурный режим, при котором степень превращения указанного сырья составила бы 50% и 70%.

**Задача 2.30.** Термодинамическим расчетом определите минимальную температуру пиролиза н-бутана. Подберите такой температурный режим, при котором степень превращения указанного сырья составила бы 60%.

### **3. РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

#### **3.1. Теоретические сведения**

Большинство существующих методов нахождения кинетических параметров непосредственно связаны с обработкой экспериментальных данных термоаналитических кривых по уравнениям скоростей реакций. Термоаналитический сигнал может быть выражен суммарной энтальпией для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), либо суммарной потери массы для термогравиметрического анализа (ТГА).

Существует две группы методов кинетического анализа термоаналитических данных – *изотермические* и *динамические (неизотермические)*. Изотермические методы основаны на том, что исследуемый образец нагревается до температуры изотермической выдержки, при которой изучается дальнейшее поведение образца.

Динамические методы основаны на изменении температуры при постоянной скорости нагрева. Динамические методы в свою очередь также делятся на два направления кинетического анализа – *безмодельные* или *изокоэффициентные (model-free)* и *модельные (model-fitting)*.

При применении *модельного метода* достаточно провести одно термоаналитическое измерение, но необходимо учитывать, что несколько наборов кинетических параметров могут соответствовать разным кинетическим механизмам, описывающим термоаналитическую кривую.

Особенностью *изоконверсионных методов* является то, что корректные значения энергии активации и предэкспоненциального фактора могут быть получены только для одностадийных процессов при постоянном механизме реакции с одним измеренным пиком (ступенью) на термогравиметрической кривой или кривой тепловых эффектов, и при этом *кинетические параметры не зависят от типа реакции*. Во всех остальных случаях полученные параметры применяются в качестве исходной информации для предположения вероятного механизма в кинетическом моделировании, а также позволяют определить стадийность процесса.

Параметры кинетики реакции, включая энергию активации и предэкспоненциальный фактор, могут быть получены с помощью уравнений кинетического анализа, комбинируя основное уравнение скорости реакции и уравнение Аррениуса. Для реакций термолиза уравнение скорости может быть выражено следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha), \quad (3.1)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции;  $\alpha$  – конверсия, определяемая по формуле (3.2);  $f(\alpha)$  – функция, выражающая модель реакции, определяемая по формуле (3.3);  $t$  – время реакции, мин.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m}, \quad (3.2)$$

где  $m$  – масса образца (мг) в момент времени  $t$ ;  $m_0$  – начальная масса образца, мг.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad (3.3)$$

где  $n$  – порядок реакции (или стехиометрический коэффициент в уравнении реакции), который для реакций термолиза процессов переработки углеводородного сырья *принимается равным 1*.

Константа скорости реакции  $k$  может быть определена согласно уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3.4)$$

где  $E_a$  – энергия активации химической реакции, Дж/моль;  $k_0$  – предэкспоненциальный фактор;  $T$  – абсолютная температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К).

Подставив уравнение (3.4) в (3.1) получим:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} dt. \quad (3.5)$$

Уравнение (3.5) представляет собой *дифференциальный вид уравнения скорости реакции*, который содержит скорость потери массы во время термоллиза углеводородного сырья. Данное уравнение может быть преобразовано в *интегральный вид*, который содержит общую потерю массы или интеграл скорости потери массы:

$$g(\alpha) = \int_0^1 \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k_0 \int_{t_0}^t e^{-\frac{E_a}{RT}} dt = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT, \quad (3.6)$$

где  $\beta = dT/dt$  – скорость нагрева, К/мин.,  $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$  – функция, выражающая потерю массы.

### 3.1.1. Метод Фридмана

Метод Фридмана – это изоконверсионный метод, в котором используется дифференциальный вид уравнения скорости реакции. Логарифмируя уравнение (3.5), получаем:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(k_0) + \ln(f(\alpha)) - \frac{E_a}{RT}, \quad (3.7)$$

Предполагая, что  $f(\alpha)$  не зависит от  $T$ , строим график зависимости в координатах  $\ln(d\alpha/dt)$  от  $1/T$ , который будет являться прямой. Энергию активации можно найти из угла наклона прямой. Предэкспоненциальный фактор будет определяться величиной свободного члена уравнения прямой.

### 3.1.2. Метод Одзавы-Флинна-Уолла

Метод Одзавы-Флинна-Уолла (ОФУ) также является изоконверсионным методом, который основан на использовании интегрального вида уравнения скорости реакции:

$$g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{k_0 E_a}{\beta R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.8)$$

В предположении, что реакция термоллиза является реакцией первого порядка, находим натуральный логарифм по уравнению:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln\left[\frac{k_0 E_a}{\beta R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right], \quad (3.9)$$

Согласно исследованию Дойла, в случае когда  $E_a/RT > 20$ , тогда  $\lg[p(E_a/RT)]$  можно приблизительно представить как:

$$\lg\left[p\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right] \approx -2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT}, \quad (3.10)$$

Итоговое уравнение скорости для расчета по методу Одзавы-Флинна-Уолла может быть выведено комбинируя (3.9) и (3.10):

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{k_0 E_a}{R}\right) - \ln[-\ln(1 - \alpha)] - 5,330 - 1,052\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.11)$$

Необходимо обратить внимание, что разница коэффициентов в уравнениях (3.10) и (3.11) вызваны преобразованием десятичного логарифма в натуральный. Основываясь на приведенном выше уравнении, строим график зависимости в координатах  $\ln(\beta)$  от  $1/T$ , который, как и в методе Фридмана, будет являться прямой.

### 3.1.3. Метод Киссинджера-Акахира-Суносе

Метод Киссинджера-Акахира-Суносе (КАС), основанный на приближении Коутса-Редферна, выражается следующим уравнением:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}, \quad (3.12)$$

Основываясь на приведенном выше уравнении, строим график зависимости в координатах  $\ln(\beta/T^2)$  от  $1/T$ , который, как и в предыдущих двух методах, будет являться прямой.

### 3.2. Примеры выполнения заданий

**Пример 3.1.** В результате термогравиметрического дифференциального термического анализа (ТГА-ДТА) тяжелой дистиллятной углеводородной фракции, выполненной на термоанализаторе SDT Q600 в интервале значений температуры от 50 до 1000 °С в инертной среде азота, было получено два набора данных – первый при скорости нагрева 4 °С/мин., а второй – при 8 °С/мин. (таблица 3.1). Необходимо определить кинетические параметры – энергию активации  $E_a$  и предэкспоненциальный фактор  $k_0$  процесса термолитической тяжелой дистиллятной углеводородной фракции для степеней конверсии от 0,10 до 0,90 с шагом 0,10 неизотермическим изоконверсионным методом Фридмана и занести результаты в таблицу 3.2. Построить график зависимости полученных значений энергии активации  $E_a$  от степени конверсии  $\alpha$ .

Таблица 3.1

Результаты ТГА-ДТА анализа углеводородной фракции при скоростях нагрева 4 и 8 °С/мин.

Конверсия $\alpha$	4 °С/мин.			8 °С/мин.		
	Время, мин.	Температура, °С	Масса, мг	Время, мин.	Температура, °С	Масса, мг
0,00	0,00	20,69	32,8383	0,00	35,49	36,5540
0,05	38,98	177,69	31,1944	19,50	190,03	34,7234
0,10	45,30	203,06	29,5529	22,35	212,73	32,8962
0,15	49,03	217,97	27,9076	24,10	226,64	31,0709
0,20	51,68	228,51	26,2699	25,40	237,00	29,2317
0,25	53,74	236,73	24,6203	26,45	245,30	27,4067
0,30	55,43	243,45	22,9752	27,35	252,35	25,5794
0,35	56,89	249,24	21,3318	28,13	258,54	23,7455
0,40	58,18	254,36	19,7029	28,82	264,00	21,9265

Окончание таблицы 3.1

Конверсия $\alpha$	4 °С/мин.			8 °С/мин.		
	Время, мин.	Температура, °С	Масса, мг	Время, мин.	Температура, °С	Масса, мг
0,45	59,38	259,13	18,0470	29,46	269,07	20,0857
0,50	60,49	263,54	16,4077	30,05	273,75	18,2692
0,55	61,55	267,74	14,7766	30,63	278,33	16,4243
0,60	62,60	271,91	13,1323	31,18	282,71	14,6050
0,65	63,65	276,14	11,4755	31,72	287,04	12,7856
0,70	64,74	280,49	9,8425	32,27	291,48	10,9575
0,75	65,90	285,17	8,1971	32,85	296,13	9,1153
0,80	67,19	290,36	6,5555	33,45	301,02	7,3051
0,85	68,71	296,52	4,9253	34,13	306,61	5,4775
0,90	70,92	305,43	3,2805	35,04	314,14	3,6556
0,95	76,21	326,62	1,6408	37,35	333,01	1,8268

**Решение.** Для нахождения кинетических параметров процесса термолитиза углеводородной фракции по методу Фридмана достаточно знать результаты термоаналитических данных, полученные как минимум при двух скоростях нагрева.

Фактически уравнение 3.7 является уравнением прямой вида  $y = b - kx$ , в котором  $y = \ln(da/dt)$ ,  $b = \ln(k_0) - \ln(f(\alpha))$ ,  $k = E_a/R$ ,  $x = 1/T$ .

Таким образом, исходя из результатов ТГА-ДТА анализа известными являются  $y$  и  $x$ . Так как коэффициенты уравнения  $b$  и  $k$ , в которых содержатся соответственно  $k_0$  и  $E_a$  являются одинаковыми для одной и той же степени конверсии, составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} y_4 = b - kx_4, \\ y_8 = b - kx_8. \end{cases}$$

Разберем расчет кинетических параметров для степени конверсии 0,10 (или 10 %). Найдем  $y$  и  $x$  уравнений прямых для двух скоростей нагрева:

$$y_4 = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt_4}\right) = \ln\left(\frac{0,10}{45,30}\right) = -6,12,$$

$$y_8 = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt_8}\right) = \ln\left(\frac{0,10}{22,35}\right) = -5,41,$$

$$x_4 = \frac{1}{T_4} = \frac{1}{203,06 + 273,15} = 0,002100,$$

$$x_8 = \frac{1}{T_8} = \frac{1}{212,73 + 273,15} = 0,002058.$$

Подставим полученные значения в систему уравнений:

$$\begin{cases} -6,12 = \ln(k_0) + \ln(f(\alpha)) - 0,002100 \frac{E_a}{R} \\ -5,41 = \ln(k_0) + \ln(f(\alpha)) - 0,002058 \frac{E_a}{R}, \end{cases}$$

$$\begin{cases} -6,12 = \ln(k_0) + \ln(1 - 0,10) - 0,002100 \frac{E_a}{8,314} \\ -5,41 = \ln(k_0) + \ln(1 - 0,10) - 0,002058 \frac{E_a}{8,314}, \end{cases}$$

Вычитая из первого уравнения системы второе найдем энергию активации  $E_a$ :

$$-6,12 + 5,41 = \frac{-0,002100 E_a}{8,314} + \frac{0,002058 E_a}{8,314},$$

$$E_a = \frac{8,314(5,41 - 6,12)}{0,002058 - 0,002100} = \frac{-5,90294}{-0,000042} = 140546,19 \text{ Дж/моль.}$$

Подставляя полученное значение энергии активации  $E_a$ , например, в первое уравнение системы найдем предэкспоненциальный фактор  $k_0$ :

$$-6,12 = \ln(k_0) + \ln(1 - 0,10) - 0,002100 \frac{140546,19}{8,314},$$

$$-6,12 = \ln(k_0) - 0,11 - 35,49,$$

$$\ln(k_0) = 29,48,$$

$$k_0 = e^{29,48} = 6,35 \cdot 10^{12}.$$

Аналогичным образом рассчитываем энергии активации  $E_a$  и предэкспоненциальные факторы  $k_0$  для остальных степеней конверсии и заносим полученные результаты в таблицу 3.2.

Таблица 3.2

**Результаты расчета энергии активации и предэкспоненциального фактора углеводородной фракции**

Конверсия $\alpha$	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	Предэкспоненциальный фактор $k_0$
0,10	140,55	$6,35 \cdot 10^{12}$
0,20	178,06	$1,08 \cdot 10^{16}$
0,30	179,17	$4,96 \cdot 10^{15}$
0,40	171,67	$4,12 \cdot 10^{14}$
0,50	167,12	$7,62 \cdot 10^{13}$
0,60	162,62	$1,47 \cdot 10^{13}$
0,70	164,71	$1,13 \cdot 10^{13}$
0,80	176,05	$4,97 \cdot 10^{13}$
0,90	228,66	$5,59 \cdot 10^{17}$

График зависимости энергии активации  $E_a$  от степени конверсии  $\alpha$  представлен на рисунке 3.1.

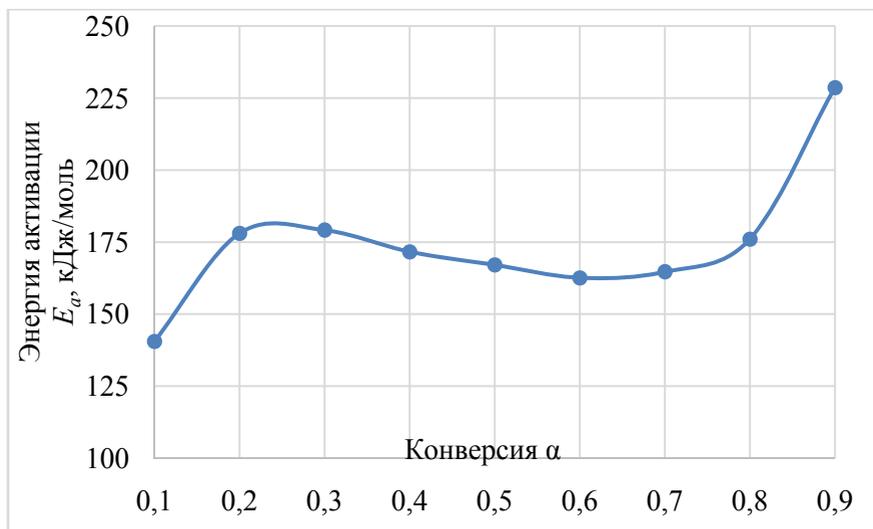


Рис. 3.1. График зависимости энергии активации  $E_a$  от степени конверсии  $\alpha$

### 3.3. Контрольные вопросы

1. Между какими параметрами устанавливает взаимосвязь уравнение Аррениуса?

2. Какой из изученных методов использует дифференциальный вид уравнения скорости реакции?

3. Какой из изученных методов использует интегральный вид уравнения скорости реакции?

4. Какие две группы методов кинетического анализа термоаналитических данных существуют?

5. Возможно ли при помощи безмодельного неизотермического метода анализа термоаналитических данных, полученных только при одной скорости нагрева, определить кинетические параметры процесса термолитиза? Возможно ли это при наличии результатов анализа для двух и более скоростей нагрева?

6. Какой вид уравнения по методу КАС представляет собой график, построенный в координатах  $\ln(\beta/T^2)$  от  $1/T$ ?

7. Какой вид уравнения по методу ОФУ представляет собой график, построенный в координатах  $\ln(\beta)$  от  $1/T$ ?

8. Какой вид уравнения по методу Фридмана представляет собой график, построенный в координатах  $\ln(da/dt)$  от  $1/T$ ?

9. В чем заключается глобальное отличие нахождения кинетических параметров процесса термоллиза по методам Фридмана, ОФУ и КАС?

10. Как определить энергию активации  $E_a$  по графику в любом из трех рассмотренных методов?

11. Как определить предэкспоненциальный фактор  $k_0$  по графику в любом из трех рассмотренных методов?

12. Каким образом кинетические параметры в изоконверсионных методах зависят от типа реакции?

### 3.4. Задачи для самостоятельного решения

**Задача 3.1.** В результате термогравиметрического дифференциального термического анализа (ТГА-ДТГА) тяжелой дистилятной углеводородной фракции, выполненной на термоанализаторе SDT Q600 в интервале значений температуры от 50 до 1000 °С в инертной среде азота, было получено четыре набора данных – первый при скорости нагрева 4 °С/мин., второй – при 8 °С/мин., третий – при 12 °С/мин., а четвертый – при 16 °С/мин., представленные соответственно в таблицах 3.1 и 3.3. Необходимо определить кинетические параметры – энергию активации  $E_a$  и предэкспоненциальный фактор  $k_0$  процесса термоллиза тяжелой дистилятной углеводородной фракции и построить график зависимости полученных значений энергии активации  $E_a$  от конверсии  $\alpha$ .

В соответствии с вариантом необходимо из таблицы 3.4 выбрать исходные данные для расчета кинетических параметров термоллиза: два из четырех наборов термоаналитических данных, начальное и конечное значение степеней конверсии (от 0,10 до 0,90 или от 0,05 до 0,85 с шагом 0,10) и неизотермический изоконверсионный метод расчета – Фридмана, Одзавы-Флинна-Уолла (ОФУ) или Киссинджера-Акахира-Суносе (КАС).

Таблица 3.3

**Результаты ТГА-ДТА анализа углеводородной фракции при скоростях нагрева 12 и 16 °С/мин.**

Кон- версия $\alpha$	12 °С/мин.			16 °С/мин.		
	Время, мин.	Темпера- тура, °С	Масса, мг	Время, мин.	Темпера- тура, °С	Масса, мг
0,00	0,00	27,16	35,3373	0,00	21,56	29,8345
0,05	14,89	202,54	33,5696	11,67	202,81	28,3431
0,10	16,95	227,13	31,8021	13,16	226,58	26,8465
0,15	18,13	241,16	30,0238	14,07	240,94	25,3548
0,20	18,99	251,32	28,2590	14,74	251,45	23,8595
0,25	19,68	259,49	26,4842	15,26	259,72	22,3762
0,30	20,25	266,27	24,7291	15,71	266,80	20,8786
0,35	20,76	272,25	22,9548	16,10	272,96	19,3911
0,40	21,22	277,66	21,1864	16,46	278,59	17,8743
0,45	21,65	282,69	19,4007	16,78	283,58	16,4122
0,50	22,04	287,32	17,6476	17,09	288,45	14,8903
0,55	22,41	291,78	15,8967	17,37	292,93	13,4081
0,60	22,78	296,15	14,1351	17,65	297,29	11,9128
0,65	23,15	300,56	12,3465	17,91	301,56	10,4390
0,70	23,51	304,99	10,5652	18,19	305,99	8,9252
0,75	23,89	309,56	8,8033	18,46	310,46	7,4488
0,80	24,29	314,46	7,0338	18,75	315,27	5,9688
0,85	24,74	320,06	5,2930	19,10	320,97	4,4583
0,90	25,34	327,61	3,5329	19,55	328,59	2,9824
0,95	27,09	349,25	1,7661	20,60	346,08	1,4911

Таблица 3.4

## Исходные данные для нахождения кинетических параметров

Вариант	I скорость нагрева	II скорость нагрева	Степень конверсии		Метод
			начальная	конечная	
1.	4	8	0,10	0,90	Фридмана
2.	4	8	0,05	0,85	Фридмана
3.	4	8	0,10	0,90	ОФУ
4.	4	8	0,05	0,85	ОФУ
5.	4	8	0,10	0,90	КАС
6.	4	8	0,05	0,85	КАС
7.	12	16	0,10	0,90	Фридмана
8.	12	16	0,05	0,85	Фридмана
9.	12	16	0,10	0,90	ОФУ
10.	12	16	0,05	0,85	ОФУ
11.	12	16	0,10	0,90	КАС
12.	12	16	0,05	0,85	КАС
13.	8	12	0,10	0,90	Фридмана
14.	8	12	0,05	0,85	Фридмана
15.	8	12	0,10	0,90	ОФУ
16.	8	12	0,05	0,85	ОФУ
17.	8	12	0,10	0,90	КАС
18.	8	12	0,05	0,85	КАС
19.	4	16	0,10	0,90	Фридмана
20.	4	16	0,05	0,85	Фридмана
21.	4	16	0,10	0,90	ОФУ
22.	4	16	0,05	0,85	ОФУ
23.	4	16	0,10	0,90	КАС
24.	4	16	0,05	0,85	КАС
25.	8	16	0,10	0,90	Фридмана
26.	8	16	0,05	0,85	Фридмана
27.	8	16	0,10	0,90	ОФУ
28.	8	16	0,05	0,85	ОФУ
29.	8	16	0,10	0,90	КАС
30.	8	16	0,05	0,85	КАС
31.	4	12	0,10	0,90	Фридмана
32.	4	12	0,05	0,85	Фридмана
33.	4	12	0,10	0,90	ОФУ
34.	4	12	0,05	0,85	ОФУ
35.	4	12	0,10	0,90	КАС
36.	4	12	0,05	0,85	КАС

## РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Потехин В. М.* Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки : учебник / *В. М. Потехин, В. В. Потехин.* 3-е изд., испр. и доп. СПб.: Лань, 2014. 896 с. ISBN 978-5-8114-1662-2. Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. URL: <https://e.lanbook.com/book/53687>

2. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. *А. А. Равделя* и *А.М. Пономаревой* изд. 10-е, испр. и доп. СПб.: «Иван Федоров», 2003 240 с. ISBN 5-8194-0071-2.

3. *Магарил Р. З.* Теоретические основы химических производств переработки нефти : учебное пособие. М.: КДУ, 2008. 278 с. ISBN 978-5-98227-371-0.

4. *Kondrasheva N. K.* Thermogravimetric Determination of the Kinetics of Petroleum Needle Coke Formation by Decantoil Thermolysis / *N. K. Kondrasheva, V. A. Rudko, J. Ancheyta* // ACS Omega. 2020. Vol. 45. No. 5. P. 29570–29576. DOI: 10.1021/acsomega.0c04552.

5. *Духанин Г. П.* Термодинамические расчеты химических реакций. Учебное пособие / *Г. П. Духанин, В.А. Козловцев.* Волгоград: ВолгГТУ, 2010. 96 с. ISBN 978-5-9948-0427-8.

6. *Сарданашвили А. Г.* Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа : учебное пособие / *А. Г. Сарданашвили, А. И. Львова.* 5-е изд., стер. СПб.: Лань, 2019. 256 с. ISBN 978-5-8114-3990-4. Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. URL: <https://e.lanbook.com/book/113946>.

7. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа : учебное пособие для вузов / *С. А. Ахметов.* СПб.: Недра, 2013. 544 с. ISBN 978-5-905153-44-2.

8. *Москвичев Ю. А.* Теоретические основы химической технологии : учебное пособие / *Ю. А. Москвичев, А. К. Григоричев, О. С. Павлов.* 4-е изд., стер. СПб.: Лань, 2020. 272 с. ISBN 978-5-8114-4983-5. Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. URL: <https://e.lanbook.com/book/130185>.

9. *Анчита Х.* Переработка тяжелой нефти : реакторы и моделирование процессов / *Х. Анчита*; пер. с англ. под ред.

*О.Ф.Глаголевой, В. А. Винокурова.* СПб.: Профессия, 2015. 588 с.  
ISBN 978-5-91884-068-9.

10. *Ancheyta J.* Chemical Reaction Kinetics: Concepts, Methods and Case Studies / *J. Ancheyta* John Wiley & Sons Ltd., 2017. 304 p.  
ISBN: 978-1-119-22700-7. DOI:10.1002 / 9781119226666.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Химизм и механизм протекания термических и каталитических реакций процессов переработки углеводородного сырья .....	4
1.1. Теоретические сведения .....	4
1.1.1. Радикально-цепной механизм.....	4
1.1.2. Карбоний-ионный механизм.....	8
1.2. Примеры выполнения заданий .....	11
1.3. Контрольные вопросы .....	13
1.4. Задачи для самостоятельного решения .....	13
2. Расчет термодинамических параметров реакций процессов переработки углеводородного сырья.....	14
2.1. Теоретические сведения .....	14
2.1.1. Термодинамические характеристики химических реакций .....	14
2.1.2. Тепловые эффекты процессов деструктивной переработки нефти.....	20
2.2. Примеры выполнения заданий .....	28
2.3. Контрольные вопросы .....	35
2.4. Задачи для самостоятельного решения .....	35
3. Расчет кинетических параметров реакций процессов переработки углеводородного сырья.....	40
3.1. Теоретические сведения .....	40
3.1.1. Метод Фридмана.....	42
3.1.2. Метод Одзавы-Флинна-Уолла.....	43
3.1.3. Метод Киссинджера-Акахира-Суносе.....	43
3.2. Примеры выполнения заданий .....	44
3.3. Контрольные вопросы .....	48
3.4. Задачи для самостоятельного решения .....	49
Рекомендуемый библиографический список.....	52

# **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Методические указания к практическим занятиям  
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

Сост.: *Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, Д.О. Кондрашев, Р.Р. Габдулхаков*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой  
химических технологий и переработки энергоносителей

Ответственный за выпуск *Н.К. Кондрашева*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 01.12.2021. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 3,1. Усл.кр.-отт. 3,1. Уч.-изд.л. 2,7. Тираж 50 экз. Заказ 1081 .

Санкт-Петербургский горный университет

РИЦ Санкт-Петербургского горного университета

Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2