Кичатов, Константин Геннадьевич. Абсорбция ацетилена из этан-этиленовой фракции селективными растворителями : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13, 02.00.04 / Кичатов Константин Геннадьевич; [Место защиты: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т].- Уфа, 2011.- 136 с.: ил. РГБ ОД, 61 11-2/396

УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ

ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

04201157480

КИЧАТОВ КОНСТАНТИН ГЕННАДЬЕВИЧ

АБСОРБЦИЯ АЦЕТИЛЕНА ИЗ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ

ФРАКЦИИ СЕЛЕКТИВНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Специальности:

02.00.13 - Нефтехимия

02.00.04 — Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата

химических наук

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:

ДОКТОР ХИМИЧЕСКИХ НАУК, ПРОФЕССОР КАНТОР Е.А.

КАНДИДАТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК, ДОЦЕНТ ПРОСОЧКИНА Т.Р.

Уфа-2011

СОДЕРЖАНИЕ

с.

Введение 5

1 Извлечение ацетилена из промышленных, технологических газов 9

1.1 Методы извлечения ацетилена из промышленных и

технологических газов 9

1.2 Методы очистки технологических газов от ацетилена и извлечения

ацетилена в качестве товарного продукта 12

1.3 Технологические процессы извлечения ацетилена из смесей 15

1.4 Сравнительная характеристика растворителей 18

1.5 Термодинамика смешения в абсорбционных процессах 20

1.6 Структурирование растворов органических соединений.

Моделирование кластеров и межмолекулярных взаимодействий 25

1.7 Теоретические и экспериментальные исследования кластеров

ацетилена 34

1.8 Координационное число. Основные понятия, методы

определения и расчета 36

1.9 Учет влияния растворителя при квантово-химических расчетах 37

1.10 Методы компьютерного моделирования и экспериментального

определения коэффициентов активности и селективности 41

2 Моделирование процесса поглощения ацетилена селективными

абсорбентами . 56

2.1 Выбор квантово-химического метода расчета 56

2.2 Моделирование извлечения ацетиленовых углеводородов абсорбентами

(континуальная модель) 66

2.4 Применение дискретного подхода учета растворителя для определения

величины энтальпии растворения 74

2.5 Применение метода Hartree-Fock+Dispersion (HFD) для оценки энергии

взаимодействия (дискретная модель) 78

з

2.6 Подбор уравнения регрессии для расчета селективности растворителей

процесса извлечения ацетиленовых углеводородов из этан-этиленовой фракции 81

2.7 ^экспериментальная оценка применения 1,3-диметил-2-имидазолидинона

в качестве селективного абсорбента при извлечении ацетилена из этан¬этиленовой фракции 86

3. Методика и выбор метода квантово-химических расчетов для моделирования стадии процесса выделения ацетилена из этан-этиленовой фракции селективными абсорбентами , 89

3.1 Квантово-химические программы, использующиеся для компьютерного

моделирования реакций и межмолекулярных взаимодействий 89

3.2 Создание входного файла для определения молекулярной спецификации 92

3.3 Расчет изолированных молекул и ионов(процедура оптимизации) 93

3.4 Выполнение расчета учета электронной корреляции методом теории

возмущений Меллера-Плессе 94

3.5 Решение колебательной задачи и анализ порядка стационарных точек 95

3.6 Термохимический расчет изменения энтальпии, свободной энергии и

энтропии 95

3.7 Учет влияния растворителя - континуальная модель 97

3.8 Учет влияния растворителя — дискретная модель 98

3.9 Расчет пространственного строения молекулярных комплексов 98

3.10 Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в молекулярных

комплексах 99

3.11 Учет суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE) при расчете

комплексов 101

3.12 Методика определения состав первой сольватной оболочки 101

Выводы 102

Список использованных источников 103

Приложение А (справочное). Значения энергии комплексов Y-Xn 118

Приложение Б (справочное). Значения энергии комплексов Хп в геометрии

соответствующих комплексов Y'Xn 121

Приложение В (справочное). Значения энергии взаимодействия

комплексов Y'Xn 124

Приложение Г (справочное). Значения энергии взаимодействия

комплексов А Евз 127

Приложение Д (информационное). Программа для ЭВМ

«QChemi stry Utility» 13 О

Приложение Е (информационное). Программа для ЭВМ

«RegressionAdequacy Checker» 134

**Выводы**

1. Осуществлено моделирование взаимодействия ацетиленовых углеводородов, этилена и этана с ацетоном, NjN-диметилформамидом, N- метилпирролидоном, метанолом с применением квантово-химических методов RHF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p). Установлено, что:

-наименьшая относительная интегральная погрешность при расчете структурных параметров молекул (0,0011) получена при использовании метода МР2/6-3 lG(d,p);

* значения энтальпии растворения, рассчитанные с использованием дискретной модели учета растворителя, воспроизводят данные эксперимента со средней относительной погрешностью около 14% (MP2/6-31G(d,p));
* применение континуального подхода для моделирования процесса абсорбции приводит к недооценке энтальпии растворения (средняя относительная погрешность составляет 36%, метод MP2/6-31G(d,p)).
1. Метод HFD с применением коэффициентов Танга позволяет рассчитать энергии межмолекулярного взаимодействия, энтальпии растворения и коэффициенты селективности при точности, сопоставимой с методом МР2/6-3 lG(d,p).
2. Первая сольватная оболочка молекул ацетиленовых углеводородов и

этилена содержит 4 молекулы растворителя (ацетона, N,N-

диметилформамида N-метилпирролидона, метанола); сольватная оболочка этана содержит 3 молекулы (ацетон, 1чГ,]М-диметилформамид, N- метилпирролидон) и 4 молекулы (метанол).

1. Результаты расчета воспроизводят ряд уменьшения коэффициентов селективности растворителей: М,1чГ-диметилформамид > N-метилпирролидон > метанол > ацетон. Средняя относительная погрешность коэффициентов селективности составляет 31% (MP2/6-31G(d,p)).
2. 1,3-Диметил-2-имидазолидинон по результатам

доэкспериментальной оценки представляется перспективным абсорбентом для извлечения ацетилена из этан-этиленовой фракции, по прогнозу его селективность сравнима с N-метилпирролидоном.