

### Список литературы

- 1 Солодова Н. Л., Хасанов И. Р. Перспективные процессы алкилирования изопарафинов олефинами // Вестник технологического университета, 2015. – Т. 18. – № 9. – С. 117–121.
- 2 Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса / Под ред. Л. Ф. Олбрайта и А. Р. Голдсби. – Пер. с англ. / Под ред. В. Г. Липовича. – М.: Химия, 1982. – 336 с.
- 3 Технические условия ТУ 0272-027-00151638-99.
- 4 Honeywell Unisim Design. User Guide, 2013.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

П. Д. Безруких, А. А. Орешина  
 Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 г. Томск, просп. Ленина, 30, pdb1@tpu.ru

В качестве сырья процесса каталитического крекинга на нефтеперерабатывающих предприятиях используются: гидроочищенный и негидроочищенный вакуумный газойль, композиционное сырье с добавками деасфальтизата, остатков масляного производства и др. Распределение серы в сырье и продуктах крекинга существенно зависит от как типа перерабатываемого сырья (состава и предварительной обработки), так и технологических условий промышленных установок. Это обуславливает актуальность создания математической модели, пригодной для прогнозирования степени превращения углеводородов и серосодержащих соединений в продукты крекинга для возможности учета состава бензиновых компонентов и содержания серы на стадии компаундирования.

В основе математической модели положена реакционная схема каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений (рисунок 1). Для оценки термодинамических параметров реакций процесса каталитического крекинга сернистых соединений использованы методы квантово-химического моделирования (таблица 1). Расчеты были проведены с использованием функционалов B3LYP/6-31G(d,p) и ωB97X-D.

При выборе были использованы стандартные базисных наборов 6-31-G с расщепленной валентностью, базис 6-31-G+(d,p) с расщепленной валентностью, дополненный поляризонными и диффузными функциями.

Согласно полученным результатам для расчета реакций с участием высокомолекулярных сернистых соединений в условиях каталитического крекинга был выбран функционал wb97xd и базис 6-31G(d,p), обеспечивающий наименьшую погрешность по величинам энтальпии и энергии Гиббса реакции.

Модель представлена системой обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающей уравнения баланса массы и тепла с учетом изменения объема реакционной смеси.

$$\begin{cases} q \frac{dC_i}{dl} + C_i \frac{dq}{dl} = A_t \sum_{j=1}^{35} (\pm \Psi_j r_j) \\ q \rho C_p \frac{dT}{dl} = A_t \sum_{j=1}^{35} (\pm \Psi_j (\Delta_r H_T^\circ) r_j) \end{cases}$$

где  $q$  – объемный расход,  $C$  – концентрация,  $l$  – длина лифт-реактора,  $A_t$  – площадь сечения аппарата,  $r$  – скорость реакции,  $T$  – температура,  $\rho$  – плотность,  $c_p$  – теплоемкость,  $\Delta_r H_T^\circ$  – тепло-

Таблица 1. Выбор функционала при использовании базиса 6-31G(d,p)

№	Базис	$\Delta_r H^\circ$ 768–848, кДж/моль		$\Delta_r G^\circ$ 768–848, кДж/моль	
		768	848	768	848
1	Справочные данные	82,11	80,24	-76,10	-92,03
2	wb97xd 6-31G(d,p)	73,58	73,12	-67,26	-81,91
3	B3LYP 6-31G(d,p)	52,75	52,23	-108,42	-125,19
4	PBEPBE 6-31G(d,p)	95,17	94,62	-65,35	-82,05

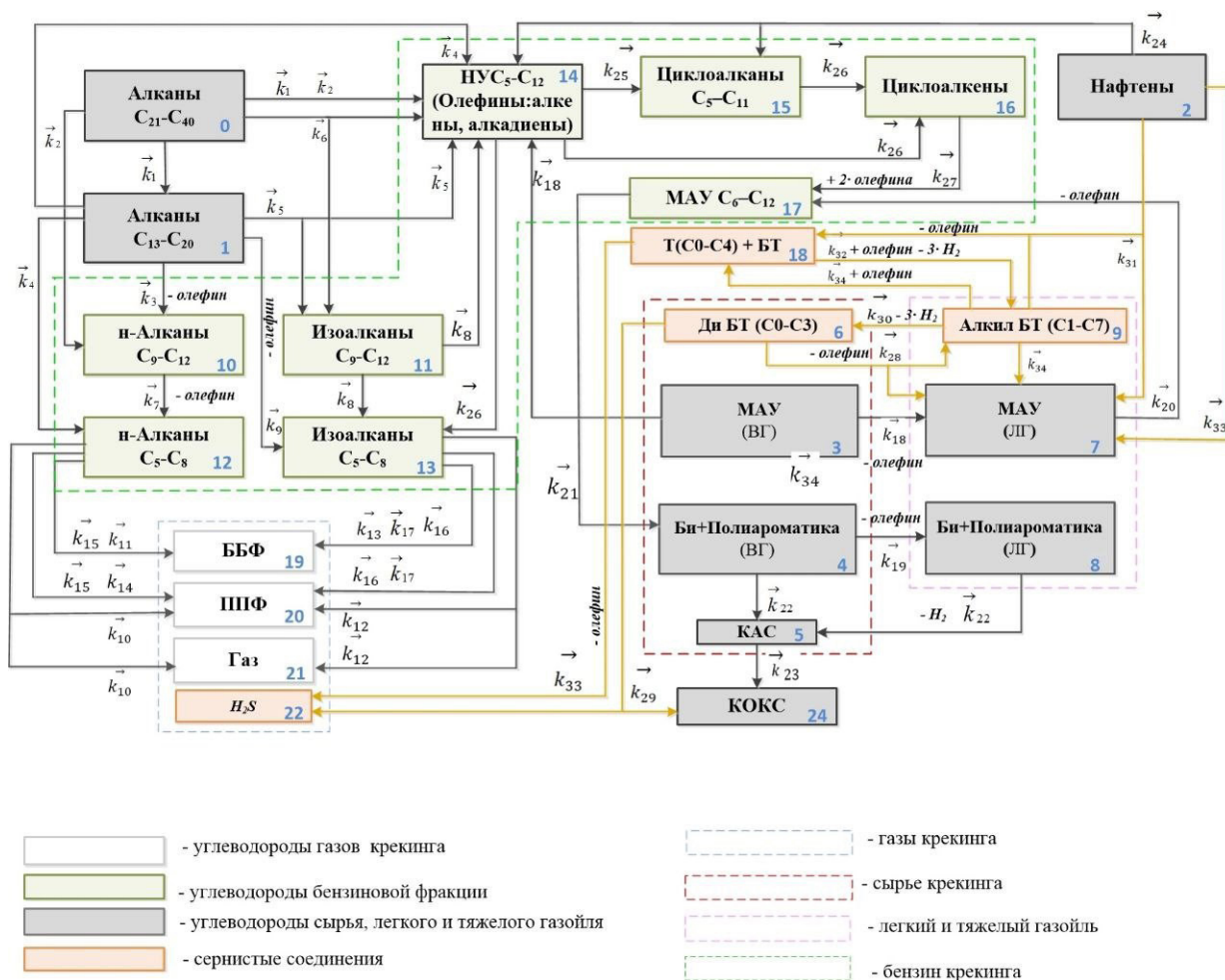


Рис. 1. Схема превращений химических соединений в процессе каталитического крекинга

вой эффект реакции,  $\psi$  – параметр дезактивации катализатора.

Такая модель позволяет прогнозировать влияние состава сырья, в том числе степени цикличности ароматических углеводородов и распределения алканов в соответствии с длин-

ной цепи, на выход и состав продуктов крекинга с учетом изменения реакционного объема, количество кокса, а также степень дезактивации катализатора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 22-79-00238.

### Список литературы

1. Corma A., Martinez C., Ketley G., Blair G., // *Applied Catalysis*, 2001. – Vol. 208. – P. 135.
2. Lappasb A. A., Vasalosa I. A., C. W. Kuehler N. J. Gudded J. A. Valla et al. // *Applied Catalysis*, 2004. – Vol. 276. – P. 75–87.