

рии функционала плотности DFT. Метод теории функционала плотности обладает достаточной точностью для расчета углеводородов дизельной фракции [2]. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP (теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP)) [3, 4].

Для оценки энергий взаимодействия были взяты парафиновый углеводороды одного гомологического ряда начиная с н-декана и заканчивая н-октадеканом. Также для численных вычислений в качестве присадки была использована молекула изопропилнитрата.

В таблице 1 приведены значения энергии взаимодействия н-парафинов и изопропилни-

трата.

Исходя из данных таблицы, можно предположить, что эффект увеличения цетанового числа дизельного топлива (в данном случае н-парафинов) объясняется некоторым взаимодействием веществ друг с другом. Данное взаимодействие может быть охарактеризовано энергией взаимодействия. Как видно из табл. 1 величина энергии положительна и предположительно скорость реакции образования радикалов увеличивается вследствие уменьшения значения энергетического барьера и, чем больше данная энергия, тем на большую величину увеличивается цетановое число.

### Список литературы

1. Данилов А.М. Применение присадок в топливах: Справочник.– СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010.– 368с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Киселева С.В., Романовский Р.В. Термодинамическая устойчивость коксогенных соединений, образующихся на поверхности платиносодержащих катализаторов дегидрирования, при окислении их водой // Нефтехимия, 2013.– Т.53.– №4.– С.302–312.
3. Бурштейн К.Я., Бурый П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии.– М.: Наука, 1989.– 104с.
4. Герзелиев И.М., Гюльмалиев А.М., Попов Ю.С., Хаджиев С.Н. Термодинамическое и квантово-химическое исследование реакции окислительного дегидрирования этана в этилен // Нефтехимия, 2015.– Т.55.– №2.– С.154–162.

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СЫРЬЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Г.Ю. Назарова, Т.А. Шафран, А.А. Кислинская  
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, silko@tpu.ru

Применение цеолитсодержащих катализаторов в технологии каталитического крекинга позволило значительно сократить время контакта сырья и катализатора и обеспечило значительное увеличение выхода целевых продуктов. Вместе с тем, важной проблемой является необратимая дезактивация катализаторов тяжелыми металлами, содержащимися в сырье крекинга, снижающая эффективность технологии и увеличение расхода свежего катализатора в систему.

Целью работы является прогнозирование

активности цеолитсодержащих катализаторов в зависимости от содержания тяжелых металлов в сырье каталитического крекинга с применением математической модели процесса.

В работе предложен количественный учет влияния концентрации ванадия и никеля на активность катализатора крекинга при математическом моделировании процесса в соответствии с [1], поскольку они оказывают наибольшее дезактивирующее действие. Так, в потоке воздуха в процессе регенерации происходит образование оксидов из металлов, адсорбированных на

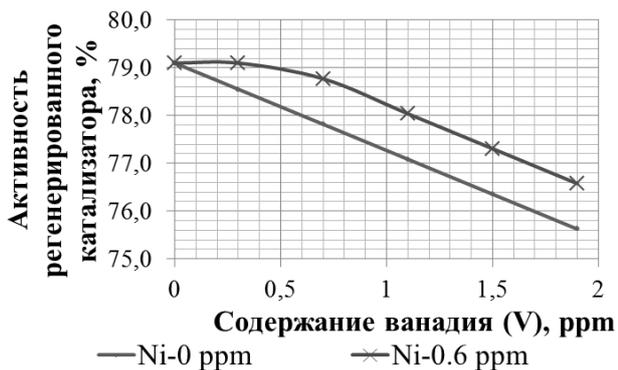


Рис. 1. Активность катализатора в зависимости от содержания ванадия и никеля

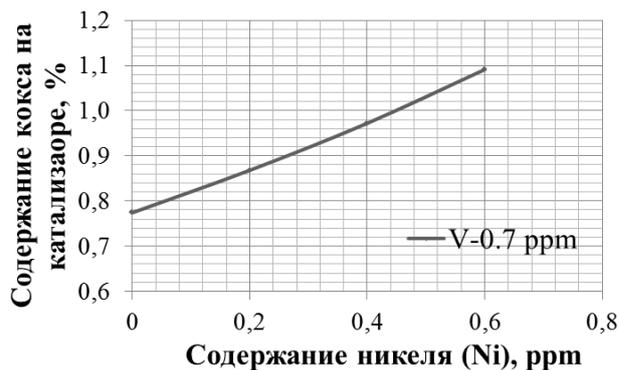
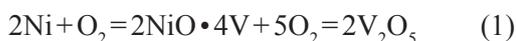


Рис. 2. Содержание кокса на катализаторе в зависимости от содержания никеля

поверхности катализатора [2]:



Далее при взаимодействии оксида ванадия с водяным паром происходит образование ванадиевой кислоты (2):



При контакте ванадиевой кислоты с катализатором происходит деалюминирование цеолита (3), снижение активности катализатора и общего объема пор что, кстати, препятствует отложению кокса на катализаторе:



С одной стороны, никель снижает дезактивирующее действие ванадия при взаимодействии с ванадиевой кислотой (4), что приводит к снижению деалюминирования каркаса цеолита, сохранению площади поверхности, кислотных центров и его активности (рисунок 1):



С другой стороны, никель ( $C_{Ni}$ ) способствует увеличению дегидрирующей функции катализатора ( $Y$ ), следствием этого является значительное коксообразование на катализаторе, снижение его активности по высоте реакционного аппарата и выхода целевых продуктов (рисунки 2, 3):  $Y = 0,142 \cdot e^{1,1554 \cdot C_{Ni}}$

Выполненные расчеты относительно массы катализатора, находящейся в системе реакторно-регенераторного блока (380 тонн), показали,

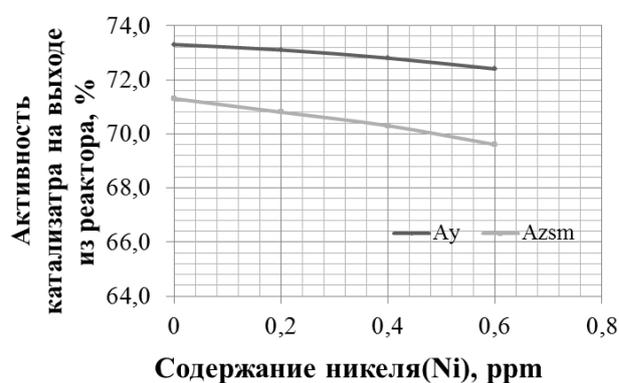


Рис. 3. Активность катализатора в зависимости от содержания никеля

что при переработке годового объема сырья (2,4 млн. т) при увеличении содержания на 1,9 ppm активность катализатора снижается на 3,5%, одновременное увеличение никеля на 0,6 ppm снижает дезактивирующее действие ванадия, активность катализатора при этом снижается на 2,52%. Вместе с тем, при увеличении содержания никеля в сырье крекинга на 0,6 ppm при постоянном содержании ванадия (0,7 ppm) возрастает содержание кокса на катализаторе с 0,774 до 1,02 % мас., активность катализатора на выходе из реактора снижается на 1,7 и 0,9% в отношении реакций, протекающих на цеолитах Y и ZSM-5.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МД-4620.2018.8

### Список литературы

1. Борзаев Х.Х. Дисс. канд. хим. наук. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – 178с.
2. Etim U.J., Xu B., Bai P., Ullah Rooh, Subhan F., Yan Z. // Journal of Energy Chemistry, 2016. – Vol.25. – P.667–676.