

**Таблица 1.** Результаты исследований

Образец	Доля Ni <sup>0</sup> , % (РФЭС)	Дисперсность активной фазы, % (ПЭМ)	ГДС, %	СФ	Емкость, мг S/г
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,9	15,8	96,6	1,37	22,1
Ni/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,4	19,4	95,5	0,98	30,3
Ni/SiO <sub>2</sub>	41,1	8,7	98,4	2,37	11,7
Ni/ZnO–SiO <sub>2</sub>	34,6	12,0	95,8	5,66	15,5

Результаты исследований показали, что наибольшую обессеривающую активность проявляют системы с поверхностной концентрацией никеля 8 ат/нм<sup>2</sup>. При этом наибольший ГДС/ГИД селективный фактор (СФ) проявили SiO<sub>2</sub>-системы (таблица 1).

Можно отметить, что увеличение доли металлического никеля на поверхности частиц активной фазы и снижение дисперсности позволяет увеличить СФ. Однако наилучшую ГДС/ГИД селективность показали системы, нанесенные на ZnO–SiO<sub>2</sub>, что является следствием сильного Ni–Zn взаимодействия. В свою очередь, преимуще-

ством Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-систем является более высокая емкость по сере.

Исходя из проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальными сорбентами для селективного реакционного обессеривания БКК являются Ni/ZnO–SiO<sub>2</sub> нанесенные системы с высокой поверхностной концентрацией никеля, низкой дисперсностью частиц активной фазы, сильным Ni–Zn взаимодействием и слабым взаимодействием активной фазы с SiO<sub>2</sub>-носителем.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-58-56019.

### Список литературы

1. Fan J., Wang G., Sun Y., Xu C., Zhou H., Zhou, G., Gao J. Research on reactive adsorption desulfurization over Ni/ZnO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent in a fixed-fluidized bed reactor // *Industrial & engineering chemistry research*, 2010. – V. 49. – P. 8450–8460.
2. Meng X., Huang H., Shi L. Reactive mechanism and regeneration performance of NiZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-diatomite adsorbent by reactive adsorption desulfurization // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. – V. 52. – P. 6092–6100.

## РАЗРАБОТКА НЕСТАЦИОНАРНОЙ МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

А. А. Бунаев, И. М. Долганов, И. О. Долганова  
 Научный руководитель – к.т.н., доцент И. О. Долганова

ФГАОУ ВО «Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет»  
 634034, г. Томск, пр. Ленина, д. 43а, aiurbunaev@gmail.com

На сегодняшний день производство полимерных материалов является одной из критических отраслей промышленности. Сырьевая база для данного сектора экономики, в свою очередь формируется на предприятиях производства олефинов. Основным способом производства мономеров на данный момент является пиролиз углеводородов в трубчатых печах. Тем не менее, в течение процесса пиролиза помимо основных химических процессов, в результате которых образуются непредельные соединения, протекают

также побочные процессы коксообразования. Вследствие отложения кокса в змеевиках печей снижаются выходы целевых продуктов, а также могут возникать аварийные ситуации.

Целью настоящей работы является оптимизация процесса пиролиза бензиновой фракции через управление скоростью роста слоя кокса. Для достижения данной цели необходимо решить такую задачу как разработка нестационарной модели пиролиза, в основе которой

лежит схема превращений, представленная на рисунке 1.

Расчеты в модели происходят итеративно. Внешним циклом расчета является шаг по оси астрономического времени. В ходе одной итерации по времени происходит расчет всей длины змеевика печи – то есть, модель проходит все шаги по оси длины. После расчета последней точки на оси длины, на выходе из змеевика, происходит переход на следующую координату по времени

Начальным этапом расчета в некоторой точке координатной плоскости времени и длины является расчет плотности потока по уравнению Пенга-Робинсона исходя из состава потока на данный момент времени, в предыдущей точке длины змеевика.

На следующем этапе рассчитываются константы скоростей реакций в текущий момент времени, но уже в рассматриваемой точке змеевика [1]:

$$K_{j,t,l} = K_{0j} \frac{K_{0t,l}}{T_{t,l}^2} \exp\left(\frac{-E_{a,j}}{RT_{t,l}}\right)$$

Далее, соответственно, рассчитываются скорости реакций, внесенных в схему превращений. Модель является псевдостационарной. То есть, учитываются изменения концентраций компонентов по длине реактора. Изменения концентраций происходит вследствие участия данного компонента в химических реакциях:

$$\frac{dC}{dl} u = \sum a_{ij} \cdot K_{j,t,l} \cdot \prod c_{i,t,l}^{\beta_{i,j}}$$

Данное выражение для коксогенных компонентов имеет следующий вид [2]:

$$\frac{dC}{dl} u = \sum w - R_s$$

### Список литературы

1. Samedov F. A., Morozov A. Y., Samoilov N. A., Prosochkina T. R. *Mathematical Modeling of the Unsteady Hydrocarbon Pyrolysis Process.* // *Pet. Chem.*, 2019. – V. 59. – P. 151–159.
2. Fernandez-Baujín J. M., Solomon S. M. *New reactor design offers benefits* // *Oil Gas J.*, 1976. – V. 74. – P. 94–95.

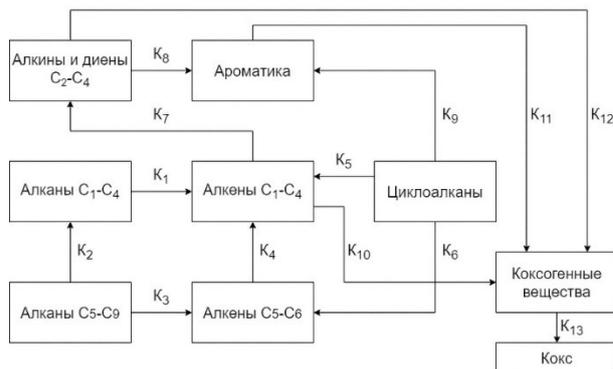


Рис. 1. Формализованная схема реакций процесса пиролиза

Здесь  $R_s$  является скоростью осаждения веществ-прекурсоров кокса к пристеночной области змеевика пиролиза из реакционного потока:

$$R_s = \frac{0,023}{(0,25\pi)^{0,8}} \left( \frac{R^{0,8} \mu^{0,2} \omega_{\text{коксогены}}}{D^{1,8} S C^{\frac{2}{3}} M_{\text{см}}} \right)$$

Данное значение имеет размерность моль/(м<sup>2</sup> · с), то есть выражает количество коксогенов на единицу поверхности змеевика. Соответственно, объемная концентрация коксогенов, из которых образуется в результате химических реакций кокс выражается как:

$$R_m = \frac{2R_s}{r_{\text{эфф}}}$$

где  $r_{\text{эфф}}$  – внутренний радиус змеевика с учетом толщины слоя кокса, м.

Интегрирование целевых функций изменения концентраций производится по методу Рунге-Кутты четвертого порядка.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 21-79-00233 и в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.