

УДК 665.6

ВЛИЯНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА СЫРЬЯ НА ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО И СОСТАВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА

© 2018 г. Э. Д. Иванчина*, Е. Н. Ивашкина, Г. Ю. Назарова, Г. Ж. Сейтенова¹

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

**E-mail: ied@tpu.ru*

¹*Павлодарский гос. университет имени С. Торайгырова, Павлодар, Россия*

Поступила в редакцию 21.07.2017 г.

Представлены результаты расчета термодинамических параметров реакций процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята, протекающих в лифт-реакторе, с применением теории функционала плотности. Список реакций составлен на основании лабораторных исследований по определению группового и структурно-группового состава вакуумного дистиллята и результатов термодинамического анализа. Разработана кинетическая модель процесса каталитического крекинга на основании формализованной схемы механизма превращений углеводородов. С применением разработанной кинетической модели проведены исследования по оценке влияния группового состава четырех образцов вакуумного дистиллята на октановое число и состав бензиновой фракции процесса каталитического крекинга.

Ключевые слова: глубокая переработка нефти, каталитический крекинг, кокс, светлые фракции, ресурсоэффективность, бензин, дизельное топливо, олефины.

DOI: 10.7868/S0028242118020107

Проблема повышения энерго- и ресурсоэффективности процессов глубокой переработки нефтяного сырья (в том числе и каталитического крекинга) была освещена в работах российских и зарубежных ученых еще в начале 60-х гг. прошлого века и остается актуальной на современном этапе развития химической технологии топлива [1–4].

Основной подход к решению задач оптимизации таких сложных процессов – метод математического и кинетико-термодинамического моделирования [5–10]. На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета в течение нескольких десятков лет развивается направление по моделированию многокомпонентных каталитических процессов переработки легкого углеводородного сырья и активно ведутся работы по экспериментальному исследованию и моделированию процессов глубокой переработки нефтяного сырья – каталитического крекинга и гидродепарафинизации [11–13].

Формализация схемы превращений углеводородов (УВ) является важнейшим этапом при моделировании многокомпонентных процессов, тем более с участием высокомолекулярных УВ,

определяющим прогнозирующую способность модели и обеспечивающим требуемую адекватность расчетов при наличии доступных вычислительных мощностей для оценки кинетических параметров реакций.

Значительная часть работ посвящена моделированию процессов углубленной переработки нефтяного сырья с использованием принципа технологического агрегирования, в основном, в псевдокомпоненты, преимущественно, по фракционному составу [14–24]. Такой подход позволяет в целом оценить конверсию сырья и выход продуктов каталитического крекинга, однако углеводородный состав фракций каждой группы разнобразен и не учитывает различной реакционной способности УВ внутри выделенных групп.

С точки зрения прогнозирования группового состава продуктов крекинга и светлых фракций, актуальны работы по формализации схем превращений УВ по групповому признаку. При этом компоненты реакционной системы формализуют в соответствии с молекулярной массой и структурой УВ, исключая из схемы с целью упрощения, наименее вероятные реакции. Такой подход характеризуется информацией о механизме реакции

с усредненной реакционной способностью групп УВ. Сложность группового и структурно-ориентированного подходов для процессов глубокой переработки нефтяного сырья заключается в определении на регулярной основе группового состава тяжелых фракций сырьевого потока (фракционный состав 350–570 °С). Поэтому на практике, как правило, используют комбинированные модели, учитывающие не только химические реакции с участием псевдокомпонентов, но и химические превращения основных групп УВ сырьевого потока установки каталитического крекинга [25–37]. Такой подход позволяет прогнозировать конверсию сырья, групповой состав продуктов крекинга, выход светлых фракций, газа и кокса, что позволяет оценить степень дезактивации катализатора от большого числа параметров технологического режима. В данном случае формализация схемы превращений УВ выполнена по групповому признаку в соответствии с их молекулярной массой, с выделением псевдокомпонентов газа, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций и кокса.

Важно отметить, что формализованная схема превращений УВ учитывает термодинамические закономерности сложного многостадийного процесса каталитического крекинга. Такой подход позволяет оценить влияние большого числа параметров технологического режима работы реакторно-регенераторного блока и группового состава перерабатываемого сырья на выход продуктов с промышленной установки, групповой состав бензиновой фракции и октановое число бензина, концентрацию пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций в жирном газе, а также в перспективе оценить влияние этих параметров на степень дезактивации катализатора.

Состав сырья, температура и активность катализатора являются определяющими при прогнозировании энерго- и ресурсоэффективной эксплуатации промышленной установки. От этих показателей, в большей степени, зависит выход и качество целевых продуктов, а также состав и количество кокса, который образуется на поверхности катализатора в лифт-реакторе. Динамика коксонакопления, в свою очередь, определяет количество тепла, выделяемого при регенерации и температуру циркулирующего катализатора, а значит, температуру процесса, состав и выход светлых фракций с установки каталитического крекинга.

В связи с этим цель данной работы – исследование влияния группового состава вакуумного дистиллята на выход бензиновой фракции с промышленной установки с использованием разработанной кинетической модели.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Групповой состав и октановое число бензиновой фракции с установки каталитического крекинга определяется механизмом химических превращений УВ и скоростью химических реакций процесса.

В качестве катализаторов каталитического крекинга используют кислотные цеолитсо-держающие катализаторы (содержание цеолитов 18–20 мас.%), модифицированные оксидами редкоземельных элементов [38, 39]. Химические реакции сырья крекинга осуществляются по цепному карбений-ионному механизму. При этом центры различной природы могут претерпевать взаимные превращения; так, например, при нагревании до 500–600 °С в основном образуются брэнстедовские кислотные центры, при более высоких температурах растет концентрация льюисовских центров [40]. Образующиеся карбокатионы легко вступают в реакции изомеризации, в результате таких превращений групповой состав бензиновой фракции с установки каталитического крекинга обычно обогащен изомерными углеводородами и характеризуется высоким октановым числом.

Октановое число бензина каталитического крекинга увеличивается также вследствие протекания реакций перераспределения водорода с образованием ароматических и изопарафиновых УВ. Механизм реакции перераспределения водорода на поверхности катализатора с образованием диенового и насыщенного УВ представлен в работе [40].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Благоприятным сырьем [41, 42] в технологии каталитического крекинга является углеводородный поток, содержащий преимущественно высокомолекулярные парафины и нафтены, позволяющий получать высокооктановый бензин с высоким выходом за счет протекания реакций крекинга и изомеризации парафинов, перераспределения водорода и деалкилирования высокомолекулярных нафтен. В то же время, важно регулировать скорость реакций переноса водорода, в ходе которых образуется значительное количество ароматических УВ и, соответственно, кокса, что приводит к несбалансированному температурному режиму в системе “реактор-регенератор”.

Технология каталитического крекинга реализована в составе комбинированной установки глубокой переработки мазута КТ-1/1 на секции С-200. При этом нестабильный бензин секции С-200 направляется на стабилизацию в блок абсорбции и газофракционирования (секция С-300) с вовлечением дополнительных потоков (жирный газ висбрекинга, жирный газ каталитического крекинга, рефлюкс, углеводородный газ с установок

гидроочистки). Технологически процесс проводят в лифт-реакторе в восходящем потоке микросферического цеолитсодержащего катализатора. Основные технологические потоки лифт-реактора представлены на рис. 1, а технологические параметры работы лифт-реактора – в табл. 1.

Характеристика сырья и продуктов процесса каталитического крекинга. В данной работе сырьем процесса каталитического крекинга является гидроочищенный вакуумный дистиллят (фр. 300–570 °С).

Лабораторные исследования по определению группового и структурно-группового состава вакуумного дистиллята и продуктов процесса каталитического крекинга (легкий и тяжелый газойли) выполнены с применением жидкостно-адсорбционного хроматографического разделения на силикагеле марки АСК с размером зерен 0.2–0.3 мм по методике ВНИИ НП. Структурно-групповой состав парафино-нафтенных УВ определен по методу *n-d-m*, для ароматических УВ по методу Хазельвуда [43, 44].

Молекулярную массу сырья и продуктов каталитического крекинга определяли криоскопическим методом с использованием лабораторного оборудования CRYETTE WR, которое фиксирует температуру замерзания образцов (точность температурных измерений криоскопа составляет $\pm (2-5)$ миллиградуса Цельсия). Общее содержание серы в сырье определено с применением рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы “СПЕКТРОСКАН SL” (рабочий

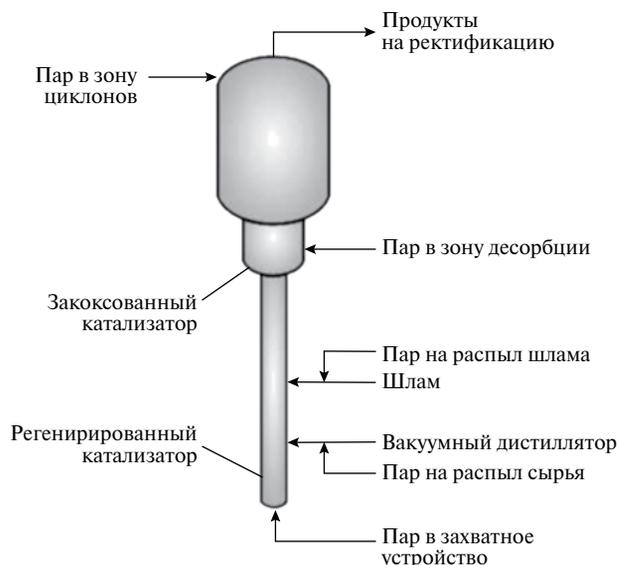


Рис. 1. Технологические потоки лифт-реактора каталитического крекинга.

диапазон концентраций серы 0.0007–5.0%, нижний предел обнаружения серы 0.0005%).

Индивидуальный и групповой состав бензиновой фракции с установки каталитического был определен с применением метода ГЖХ: газовый хроматограф “Хроматек–Кристалл 5000” с пламенно-ионизационным детектором, программное обеспечение “Хроматэк Аналитик” для управления, сбора и обработки хроматографической информации, капиллярная колонка ДВ-1, 100 × 0.25 × 0.5.

Таблица 1. Параметры технологического режима лифт-реактора каталитического крекинга

Параметры процесса	Значение
Расход сырья на установку, м ³ /ч	160.0–425.0
Температура сырья, °С	240.0–350.0
Расход пара на распыл сырья, кг/ч	не более 4800
Расход шлама в реактор, м ³ /ч	не более 14.0
Расход водяного пара в захватное устройство реактора, кг/ч	не менее 4000.0
Расход водяного пара в верхний барботер зоны десорбера, кг/ч	2000
Расход водяного пара в средний барботер зоны десорбера, кг/ч	400–1000
Расход водяного пара в нижний барботер зоны десорбера, кг/ч	400
Температура на выходе из баллистического сепаратора, °С	495–542
Давление в отстойной зоне реактора, МПа	0.078–0.16
Температура регенирированного катализатора, °С	не выше 730

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ вакуумного дистиллята. Согласно проведенным исследованиям по определению группового состава, вакуумный дистиллят процесса каталитического крекинга (фр. 300–557 °С, плотность при 15 °С 900 кг/м³) характеризуется высоким содержанием парафино-нафтеновых УВ (61.3 мас.%), содержание ароматических УВ и смол – 35.5 и 3.2 мас.% соответственно (рис. 2). Молекулярная масса вакуумного дистиллята – 382.43 г/моль, содержание серы в сырье – 0.0461 мас.%.

По методу *n-d-m* было найдено, что содержание количества С в парафиновых структурах составляет 66.0%, в нафтеновых структурах – 31%, среднее число нафтеновых колец – 2 ед. При этом, в парафиново-нафтеновой части содержится некоторое количество ароматических структур (ок. 3%), присутствие которых в насыщенной части объясняется практически их одинаковой с нафтенами сорбируемостью силикагелем, вследствие чего при адсорбционном разделении они вымываются растворителем.

Анализ ароматических соединений по методу Хазельвуда показал, что ароматика преимущественно представлена гибридными структурами. Ароматические УВ вакуумного дистиллята отличаются тем, что в них среднее число нафтеновых колец (4 ед.) преобладает над средним числом ароматических колец (1 ед.), общее содержание колец – 5 ед. Содержание С в ароматических и нафтеновых фрагментах вакуумного дистиллята составляет 27.5 и 55.5% соответственно. Содержание углерода в парафиновых фрагментах ароматических концентратов свидетельствует о наличии алкилзамещенных ароматических УВ и нафтенов, содержание парафиновых фрагментов – 17%. Простейшие представители ароматических УВ вакуумного дистиллята установки каталитического крекинга – моноалкилбензолы, метилалкилбензолы,

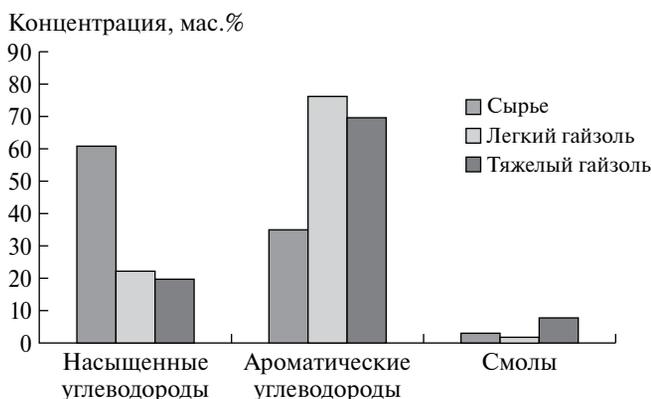


Рис. 2. Групповой состав вакуумного дистиллята, легкого и тяжелого газойля.

метилнафталины и замещенные нафталины, моноароматические стероиды и др.

Согласно результатам хромато-масс-спектрометрии вакуумного дистиллята до разделения на парафино-нафтеновую и ароматическую часть (хромато-масс-спектрометр Hewlett Packard 6890 Gas Chromatograph System с 5973 Mass Selective Detector, программное обеспечение GC Chemstation), определено, что парафиновые УВ вакуумного дистиллята представлены соединениями с числом углеродных атомов C₁₄–C₄₀. Нафтеновые УВ – моно- и полициклоалканы с длинными алкильными заместителями нормального и изостроения с числом атомов углерода в алкильных заместителях C₁–C₂₅.

Анализ продуктов каталитического крекинга. Легкий (фр. 192–320 °С, плотность при 15 °С – 954 кг/м³) и тяжелый газойль (T_{кип} 50%, 389 °С, плотность при 15 °С – 1053 кг/м³) с установки каталитического крекинга характеризуется высоким содержанием ароматических УВ (76.2 и 70.2 мас.% соответственно), молекулярная масса легкого и тяжелого газойлей – 164.71 и 234.15 г/моль. В тяжелом газойле обнаружено 1.8 мас.% асфальтенов. Среднее число колец тяжелого газойля составляет 6.8 ед.

Бензиновая фракция с установки каталитического крекинга (фр. 30–206 °С, плотность при 15 °С – 748 кг/м³) характеризуется высоким содержанием изопарафиновых (31.2 мас.%), ароматических УВ (34.7 мас.%) и олефинов (19.1 мас.%); содержание парафинов и нафтенов составляет 4,4 и 10,6 мас.% соответственно.

Термодинамический анализ реакций процесса каталитического крекинга позволяет установить вероятность их протекания по изобарно-изотермическому потенциалу при технологических условиях процесса. На основании анализа экспериментальных данных с промышленной установки с учетом результатов лабораторных исследований, нами составлен список реакций процесса каталитического крекинга.

С целью прогнозирования группового состава бензиновой фракции компоненты реакционной смеси разделены по групповому признаку в соответствии с молекулярной массой УВ (табл. 2) с выделением групп УВ бензиновой фракции, тяжелых фракций и псевдокомпонентов (газ, кокс, пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракций).

Термодинамические параметры реакций процесса каталитического крекинга определены с применением теории функционала плотности [45]. Теоретическим приближением являлась модель ВЗLYP (теория функционала плотности Беке (ВЗ), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP)), базис 3–21G. В табл. 3

Таблица 2. Химические превращения углеводородов при каталитическом крекинге

Группа углеводородов		Длина цепи	Реакция
Вакуумный дистиллят, легкий и тяжелый газойли	парафиновые углеводороды	$C_{14}-C_{40}$	крекинг
	нафтеновые углеводороды	моно- и полинафтенy с длинными заместителями C_1-C_{25} (среднее число нафтенowych колец – 1.5–2.0 ед.)	деалкилирование крекинг
	ароматические углеводороды	моно-и полиструктуры с длинными заместителями (среднее число ароматических колец – 1.0–2.0 ед.)	деалкилирование поликонденсация
Бензиновая фракция	парафиновые углеводороды	C_5-C_{11+}	крекинг изомеризация
	изопарафиновые углеводороды	C_5-C_{11+}	крекинг
	олефиновые углеводороды	C_5-C_{9+}	крекинг циклизация ароматизация перенос водорода
	нафтеновые углеводороды	C_5-C_{10+}	перенос водорода
	ароматические углеводороды	C_6-C_{11+}	деалкилирование конденсация

представлены значения термодинамических параметров реакций процесса каталитического крекинга.

Для нормальных парафинов, олефинов и разветвленных парафинов значения термодинамических параметров реакций представлены для минимального и максимального числа атомов углерода в молекулах, для циклических УВ на примере усредненной молекулы, характеризующей реакционные группы в соответствии с результатами лабораторных исследований.

Согласно расчетам термодинамических параметров процесса каталитического крекинга, с применением методов квантовой химии, в реакциях крекинга парафиновых УВ вакуумного дистиллята разрыв цепи происходит преимущественно у среднего атома углерода цепи. Изменение энергии Гиббса, косвенно отражающее относительную реакционную способность УВ парафинового ряда, растет с увеличением молекулярной массы *n*-парафина.

На рис. 3 представлено отношение изменения энергии Гиббса реакций крекинга и изомеризации с участием парафиновых и олефиновых УВ групп C_5-C_{11+} .

Согласно рис. 3 наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции крекинга *изо*- C_7 ($\Delta G = -68.2$ кДж/моль), относительно

реакций крекинга *n*- C_7 ($\Delta G = -66.2$ кДж/моль) и крекинга олефинового УВ C_7 ($\Delta G = -51.4$ кДж/моль). Обратимые реакции изомеризации парафиновых УВ характеризуются слабой термодинамической вероятностью ($\Delta G = -2.4$ кДж/моль).

При этом значения изменения энергии Гиббса изомеризации *n*-парафинов бензиновой фракции лежат в интервале $\Delta G = +28.9 \div -2.4$ кДж/моль и увеличиваются в ряду: 2,4-диметилпентан \rightarrow 2,3-диметилпентан \rightarrow 3,3-диметилпентан \rightarrow 3-метилгексан \rightarrow 2,2-диметилпентан \rightarrow 2-метилгексан. Реакции

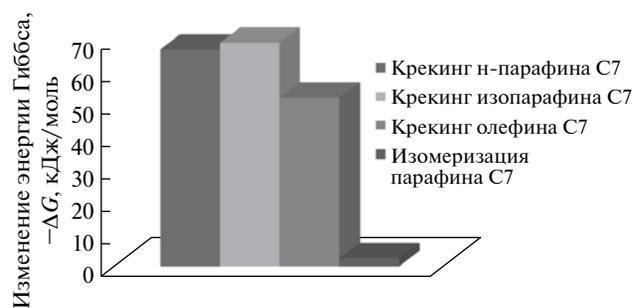


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса реакций с участием парафиновых и олефиновых углеводородов (крекинг и изомеризация).

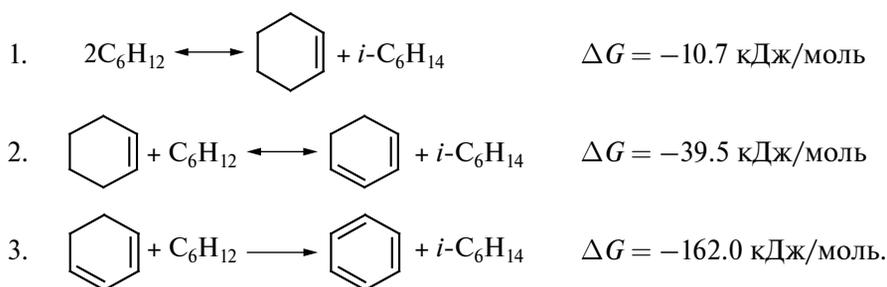
Таблица 3. Тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакций процесса каталитического крекинга (температура 848 °С, давление 1.77 атм)

Реакции	Структура углеводорода	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
Превращение углеводородов тяжелых фракций			
Крекинг <i>n</i> -парафинов	$C_{14} \div C_{40}$	64.2–68.5	(–75.5)–(–86.6)
Крекинг <i>n</i> -парафинов с образованием изопарафинов	$C_{14} \div C_{40}$	62.3–66.4	(–77.9)–(–88.7)
Деалкилирование нафтенов	$(C_{10}H_{21})_2-C_6H_{10} \div (C_{10}H_{21})_2-C_{10}H_{16}$	142.4–98.6	(–145.5)–(–186.9)
Крекинг нафтеновых углеводородов	$(C_{10}H_{21})_2-C_6H_{10} \div (C_{10}H_{21})_2-C_{10}H_{16}$	236.7–382.9	(–101.3)–(–330.9)
Деалкилирование ароматических углеводородов	$(C_{10}H_{21})_2-C_6H_4 \div (C_{10}H_{21})_2-C_{10}H_6$	156.0–134.8	(–109.1)–(–154.9)
Превращения углеводородов бензиновой фракции			
Крекинг <i>n</i> -парафинов	$C_5 \div C_{11+}$	80.9 \div 70.2	(–43.1)–(–74.0)
Изомеризация <i>n</i> -парафинов	$C_5 \div C_{11+}$	–1.9 \div –2.0	(–0.65)–(–3.5)
Крекинг изопарафинов	$C_5 \div C_{11+}$	63.8 \div 66.3	(–56.4)–(–68.4)
Крекинг олефинов	$C_5 \div C_{11+}$	104.4 \div 69.7	(–16.0)–(–63.4)
Циклизация олефинов и диенов с образованием нафтенов	$C_6H_{10} + C_6H_{12}$	–85.5	–38.2
Перераспределение водорода	$\pi-C_6H_8 + C_6H_{12}$	–169.7	–162.0
Деалкилирование ароматических углеводородов	$CH_3-C_6H_4-C_5H_{11}$	70.5	–84.0
Реакции конденсации и коксообразования			
Конденсация ароматических углеводородов бензиновой фракции с олефинами	$C_2H_3-C_6H_5 + C_3H_7-CH=CH-C_3H_7$	–4.9	–77.3
Конденсация ароматических углеводородов тяжелых фракций с олефинами	$C_{10}H_6-C_2H_3 + C_3H_7-CH=CH-C_3H_7$	–28.7	–120.4
Поликонденсация ароматических углеводородов	$C_{10}H_8$	114.0	–623.7

изомеризации *n*-парафинов в 2-метилзамещенные *n*-парафины обладают слабым экзотермическим эффектом и термодинамической вероятностью, характеризующей равновесные реакции.

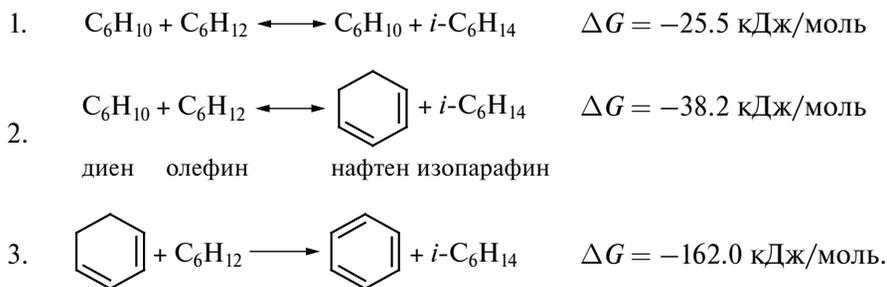
Важно учитывать, что изопарафиновые УВ бензиновой фракции с установки каталитического крекинга образуются не только в реакциях изомеризации. Более значителен вклад в образование изопарафинов реакций перераспределения водорода между нафтеновыми и олефиновыми

углеводородами. В соответствии с [46] наибольшей [H]-донорной активностью обладают УВ, содержащие нафтеновые структуры в силу их большей ароматизирующей активности в условиях каталитического крекинга. Реакцию переноса водорода можно записать через ряд стадий; с применением методов квантовой химии были выполнены расчеты термодинамических параметров реакций на каждой стадии при технологических условиях процесса ($T = 848^\circ\text{C}$, $P = 1.77$ атм):



Поскольку стадия 1 термодинамически маловероятна при технологических условиях процесса, а в соответствии с формализованной схемой превращений УВ (рис. 4) группа “олефины” включает в себя как

олефины, так и диолефины нормального и разветвленного строения, реакция переноса водорода записана через ряд стадий с участием диолефиновых углеводородов ($T = 848^\circ\text{C}$, $P = 1.77$ атм):



При этом первая стадия образования молекулы диолефина из олефинов исключена, из-за принадлежности их к одной группе в формализованной схеме превращений УВ. Таким образом, реакция переноса водорода записана через 2 стадии, наиболее вероятные с термодинамической точки зрения (стадии № 2 и № 3).

В реакциях деалкилирования нафтеновых УВ наиболее вероятно при технологических условиях процесса отщепление заместителей с образованием наиболее стабильной структуры нафтена, причем, изменение энергии Гиббса реакции увеличивается с числом циклов в структуре

нафтена ($\Delta G = -145.5 \div -186.9$ кДж/моль). Так, например, при деалкилировании 1.4-дидецилциклогексана до 1-децилциклогексана это значение составляет -56.05 кДж/моль, а при деалкилировании до циклогексана равно -145.5 кДж/моль. Вместе с тем, термодинамическая вероятность реакций крекинга бициклических нафтеновых УВ с образованием ароматических УВ выше, чем моноциклических нафтеновых УВ с образованием олефиновых УВ ($\Delta G = -101.3 \div -330.9$ кДж/моль).

Реакции деалкилирования и конденсации с участием ароматических УВ вакуумного дистиллята

характеризуются большей термодинамической вероятностью при технологических условиях каталитического крекинга, относительно реакций с участием ароматических УВ бензиновой фракции; при этом термодинамическая вероятность реакции коксообразования (образование коронена из нафталина) характеризуется наибольшей величиной изменения энергии Гиббса $\Delta G = -623.7$ кДж/моль.

Как видно из табл. 3, наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции крекинга парафинов $C_{14}-C_{40}$ ($\Delta G = -77.9 \div -88.7$ кДж/моль), dealкилирования ароматических УВ ($\Delta G = -109.1 \div -154.9$ кДж/моль), dealкилирования и крекинга нафтенов ($\Delta G = -145.5 \div -186.9$ кДж/моль и $\Delta G = -101.3 \div -330.9$ кДж/моль).

Кроме того, наблюдается высокая реакционная способность УВ при протекании вторичных экзотермических реакций перераспределения водорода, протекающих через 2 стадии: 1) циклизация олефинов ($\Delta G = -38.2$ кДж/моль); 2) перераспределение водорода между нафтеновыми и олефиновыми УВ ($\Delta G = -162.0$ кДж/моль). Наряду

с этим, при высоких температурах процесса, высокой термодинамической вероятностью характеризуются реакции конденсации ароматических УВ с олефинами ($\Delta G = -120.4$ кДж/моль и $\Delta G = -77.3$ кДж/моль) и коксообразования ($\Delta G = -623.7$ кДж/моль) [47].

Кинетическая модель процесса каталитического крекинга. По результатам термодинамического анализа составлена формализованная кинетическая схема превращений УВ в процессе каталитического крекинга (рис. 4). Выбранный уровень формализации механизма обеспечивает учет в кинетической модели превращений групп УВ вакуумного дистиллята в УВ бензиновой фракции, легкого и тяжелого газойля и кокс, согласно механизму реакций каталитического крекинга.

Кинетическая модель записана на основании формализованной схемы превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга и представлена системой дифференциальных уравнений (1). Выражения для скоростей реакций записаны согласно закону действующих масс.

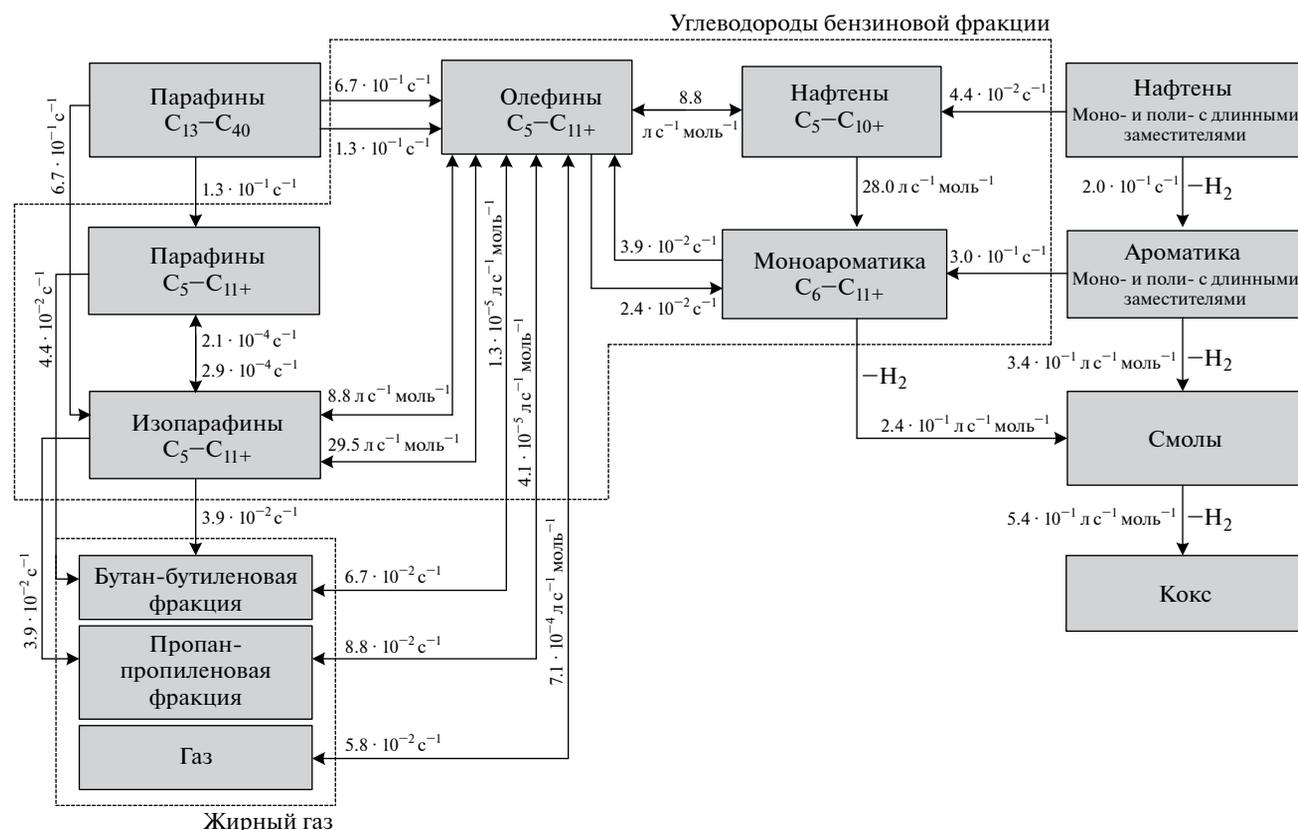
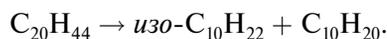


Рис. 4. Схема превращения углеводородов процесса каталитического крекинга и константы скорости реакций процесса каталитического крекинга при температуре 575°C , давлении 1.77 МПа.

$$\begin{cases}
 \frac{dC_{\text{парафиныВМ}}}{d\tau} = -k_1 C_{\text{парафиныВМ}} - k_2 C_{\text{парафиныВМ}}; \\
 \frac{dC_{\text{парафиныСрМ}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{парафиныВМ}} - k_6 C_{\text{парафиныСрМ}} - k_7 C_{\text{парафиныСрМ}} + k_{-7} C_{\text{изопарафины}}; \\
 \frac{dC_{\text{изопарафины}}}{d\tau} = k_2 C_{\text{парафиныВМ}} + k_7 C_{\text{парафиныСрМ}} - k_{-7} C_{\text{изопарафины}} - k_8 C_{\text{изопарафины}} + k_{14} C_{\text{олефины}} C_{\text{олефины}} - \\
 - k_{14} C_{\text{изопарафины}} C_{\text{нафтены}} + k_{15} C_{\text{олефины}} C_{\text{нафтены}}; \\
 \frac{dC_{\text{олефины}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{парафиныВМ}} + k_2 C_{\text{парафиныВМ}} + k_3 C_{\text{нафтеныВМ}} - 2k_5 C_{\text{нафтеныВМ}} + k_4 C_{\text{ароматикаВМ}} - k_9 C_{\text{олефины}} + k_{-9} C_{\text{газ}}^2 - \\
 - k_{10} C_{\text{олефины}} + k_{-10} C_{\text{ББФ}}^2 - k_{11} C_{\text{олефины}} + k_{-11} C_{\text{ППФ}}^2 - k_{12} C_{\text{олефины}} + k_{13} C_{\text{моноароматика}} - 2k_{14} C_{\text{олефины}} C_{\text{олефины}} + \\
 + 2k_{-14} C_{\text{изопарафины}} C_{\text{нафтены}} - k_{15} C_{\text{олефины}} C_{\text{нафтены}} - k_{16} C_{\text{моноароматика}} C_{\text{олефины}} - k_{17} C_{\text{олефины}} C_{\text{ароматикаВМ}}; \\
 \frac{dC_{\text{ББФ}}}{d\tau} = k_6 C_{\text{парафиныСрМ}} + k_8 C_{\text{изопарафины}} + 2k_{10} C_{\text{олефины}} - 2k_{-10} C_{\text{ББФ}}^2; \\
 \frac{dC_{\text{ППФ}}}{d\tau} = k_6 C_{\text{парафиныСрМ}} + k_8 C_{\text{изопарафины}} + 2k_{11} C_{\text{олефины}} - 2k_{-11} C_{\text{ППФ}}^2; \\
 \frac{dC_{\text{газ}}}{d\tau} = 2k_9 C_{\text{олефины}} - 2k_{-9} C_{\text{газ}}^2; \\
 \frac{dC_{\text{нафтены}}}{d\tau} = k_3 C_{\text{нафтеныВМ}} + k_{14} C_{\text{олефины}} C_{\text{олефины}} - k_{-14} C_{\text{изопарафины}} C_{\text{нафтены}} - k_{15} C_{\text{нафтены}} C_{\text{олефины}}; \\
 \frac{dC_{\text{моноароматика}}}{d\tau} = k_4 C_{\text{ароматикаВМ}} + k_{12} C_{\text{олефины}} - k_{13} C_{\text{моноароматика}} + k_{15} C_{\text{нафтены}} C_{\text{олефины}} - k_{16} C_{\text{моноароматика}} C_{\text{олефины}}; \\
 \frac{dC_{\text{нафтеныВМ}}}{d\tau} = -k_3 C_{\text{нафтеныВМ}} - k_5 C_{\text{нафтеныВМ}}; \\
 \frac{dC_{\text{ароматикаВМ}}}{d\tau} = -k_4 C_{\text{ароматикаВМ}} + k_5 C_{\text{нафтеныВМ}} - k_{17} C_{\text{олефины}} C_{\text{ароматикаВМ}}; \\
 \frac{dC_{\text{смолы}}}{d\tau} = k_{16} C_{\text{моноароматика}} C_{\text{олефины}} + k_{17} C_{\text{олефины}} C_{\text{ароматикаВМ}} - k_{18} C_{\text{смолы}}; \\
 \frac{dC_{\text{кокс}}}{d\tau} = k_{18} C_{\text{смолы}} \\
 \frac{dC_{\text{H}_2}}{d\tau} = 2k_5 C_{\text{нафтеныВМ}} + 2k_{17} C_{\text{олефины}} C_{\text{ароматикаВМ}} + 2k_{16} C_{\text{моноароматика}} C_{\text{олефины}} + 3k_{18} C_{\text{смолы}}.
 \end{cases} \tag{1}$$

Уравнение для скорости одиночной реакции можно представить на примере реакции крекинга *n*-парафиновых УВ с образованием изопарафинов:



Константы скоростей химических реакций определяли по уравнению Аррениуса.

Кинетическая модель процесса каталитического крекинга описывает изменение концентрации

реагирующих веществ по времени контакта с начальными условиями: $\tau = 0$, $C_i = C_{i0}$, где i – соответствующая углеводородная группа. Система дифференциальных уравнений решена методом Рунге–Кутты 4-го порядка, где C_i – концентрация соответствующей i -й группы УВ; τ – время контакта, с; k – константа скорости реакции, согласно рис. 4.

Определение кинетических параметров реакций осуществлено путем минимизации расхождения

между расчетными и экспериментальными данными по концентрациям групп УВ, входящих в продуктовую смесь при технологических параметрах процесса.

Исходные данные для решения обратной кинетической задачи представлены в табл. 3–6, к ним относятся материальный баланс установки каталитического крекинга (табл. 4), технологический режим лифт-реактора (табл. 5), состав сырья и продуктов каталитического крекинга (табл. 6).

Константы скоростей химических реакций, входящие в кинетическую модель, представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий, полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной. Константы скоростей реакций процесса каталитического крекинга представлены на рис. 4.

При высоких температурах процесса, с высокой скоростью протекают первичные реакции крекинга парафиновых УВ ($k_{пр} = 6.7 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$), dealкилирования нафтеновых ($k_{пр} = 4.4 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$) и ароматических УВ ($k_{пр} = 3.0 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$), а также реакции коксообразования ($k_{пр} = 5.4 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и конденсации, при этом, реакции с участием высокомолекулярных УВ характеризуются большей скоростью ($k_{пр} = 2.4 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ – для УВ бензиновой фракции, $k_{пр} = 3.4 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ – для УВ бензиновой фракции).

Присутствие цеолита Y с широкопористой структурой обеспечивает высокие скорости реакций переноса водорода ($k_{пр} = 28.0 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), что ведет к образованию изопарафиновых и ароматических УВ и снижению содержания олефинов в продуктах, т.е. олефины, находящиеся в порах цеолита Y подвергаются циклизации ($k_{пр} = 8.8 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$),

Таблица 4. Материальный баланс установки каталитического крекинга

Потоки	тн/сут	%
<i>Приход</i>		
Вакуумный дистиллят	6516	100.0
<i>Расход</i>		
Нестабильный бензин	3786	58.1
Легкий газойль	741	11.4
Тяжелый газойль	603	9.3
Жирный газ	1082	16.6
Кокс	279	4.3
Потери	24	0.3

ведущей к образованию циклоалканов, циклоалкенов и ароматических УВ.

Вторичные реакции крекинга парафинов ($k_{пр} = 4.4 \cdot 10^{-2}$), изопарафинов ($k_{пр} = 3.9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) и олефинов с образованием компонентов жирного газа ($k_{пр} = 5.8 \cdot 10^{-2}$, $k_{пр} = 6.7 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_{пр} = 8.8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) протекают наименее интенсивно, что обусловлено структурно-селективными свойствами катализатора, а также реакционной способностью групп углеводородов при технологических условиях процесса.

Численное значение константы равновесия (K_p) обратимых реакций изомеризации парафиновых и крекинга олефиновых УВ составляет 1.4 и 81,8 соответственно, что свидетельствует о низкой скорости протекания обратной реакции при данной температуре, значение K_p для реакций крекинга олефинов с образованием пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций и циклизации олефинов также много больше 1.

Проверка модели на адекватность. Модель позволяет рассчитывать выход продуктов с установки, групповой и индивидуальный состав бензина, а также октановое число по моторному и исследовательскому методам. Проверка модели на адекватность выполнена при сравнении выходов продуктов с установки, группового состава бензиновой фракции, и концентрации ППФ и ББФ в жирном газе (табл. 7).

Максимальная погрешность не превышает 5 мас.%, следовательно, кинетическая модель адекватно описывает процесс каталитического крекинга.

Влияние состава вакуумного дистиллята на показатели работы установки каталитического крекинга. Для оценки влияния группового состава вакуумного дистиллята на групповой состав бензиновой фракции, октановое число бензина и выходы нестабильного бензина, легкого и тяжелого газойля, жирного газа и кокса проведены расчеты с использованием разработанной кинетической модели. При проведении расчетов технологические параметры поддерживались на постоянном уровне и соответствовали данным, представленным табл. 5.

Для расчета были использованы 4 типа вакуумного дистиллята (табл. 8).

Полученные результаты расчета по модели позволили проследить влияние групп УВ (парафины, нафтены, ароматические УВ и смолы) на показатели процесса. Результаты расчета представлены в виде диаграмм на рис. 5.

При работе на сырье с высоким содержанием высокомолекулярных парафинов и нафтенов (сырье 3 и 4), выход нестабильного бензина

Таблица 5. Параметры технологического режима реактора каталитического крекинга

Параметры процесса	Значение
Расход вакуумного дистиллята на установку, м ³ /ч	378.22
Суммарный расход пара в реакционную зону лифт-реактора, кг/ч	7898.04
Суммарный расход пара в зону десорбции, кг/ч	7852.6
Температура на выходе из баллистического сепаратора, °С	521.4
Температура на входе реактор, °С	303.7
Температура в зоне вывода регенерированного катализатора, °С	690.6
Давление, кгс/см ²	1.4
Соотношение катализатор: сырье, тн _{кат} /тн _{сырья}	5.56

Таблица 6. Групповой состав сырья и продуктов процесса каталитического крекинга, мас.%

Группы углеводородов вакуумного дистиллята	Мас.%	Группы углеводородов легкого газойля	Мас.%
Парафины+нафтены	65.4	Парафины+нафтены	21.7
Ароматические углеводороды	31.1	Ароматические углеводороды	76.6
Смолы	3.5	Смолы	1.7
Группы углеводородов бензина	% мас	Группы углеводородов тяжелого газойля	% мас
Парафины	4.4	Парафины+нафтены	18.9
Изопарафины	31.2	Ароматические углеводороды	73.1
Олефины	19.1	Смолы	6.0
Нафтены	10.6	Асфальтены	2.0
Ароматические углеводороды	34.7		

Таблица 7. Сравнение расчетных значений по выходу продуктов и групповому составу бензина с экспериментальными, Δ – погрешность

По выходу продуктов, мас.%				По групповому составу бензина, мас.% масс			
Поток установки	Эксп.	Расчет	Δ	Группа углеводородов	Эксп.	Расчет	Δ
Бензин	58.10	58.19	0.3	Парафины	4.40	4.42	0.5
Легкий газойль	11.40	11.41	0.1	Изопарафины	31.20	31.10	0.3
Тяжелый газойль	9.30	9.29	0.1	Олефины	19.10	19.30	1.0
Кокс	4.30	4.33	1.0	Нафтены	10.60	10.56	0.4
Жирный газ, в т.ч.	16.60	16.68	0.5	Ароматические углеводороды	34.70	34.50	0.6
ППФ	34.60	34.70	0.3	Октановое число	91.50	91.59	0.5
ББФ	31.33	31.45	0.4				

Таблица 8. Состав сырья для расчета по модели, мас.%

Групповой состав сырья	1	2	3	4
Насыщенные углеводороды, мас.%	58.9	65.1	66.7	72.5
Ароматические углеводороды, мас.%	38.00	30.9	29.9	24.4
Смолы, мас.%	3.2	4.00	3.4	3.1
Соотношение насыщенные УВ: (ароматические УВ+смолы)	1.4	1.9	2.0	2.6

наибольший (59.0 и 60.4%): бензин, при этом, характеризуется высоким октановым числом по моторному методу 83 и 84. Выход газообразных продуктов на таком сырье выше (16.8 и 17.3%), чем при работе на сырье с повышенным содержанием ароматических углеводородов (сырье 1,2) – 16.0 и 16.5%.

При высокой концентрации ароматических УВ (38.0% мас) и смол (4.0% мас) в сырье каталитического крекинга (сырье 1, 2), выход бензина ниже (57.1 и 58.1%); бензин, при этом характеризуется высоким значением октанового числа по моторному методу (84 и 83), относительно других типов сырья. Кроме того, при работе на таком сырье

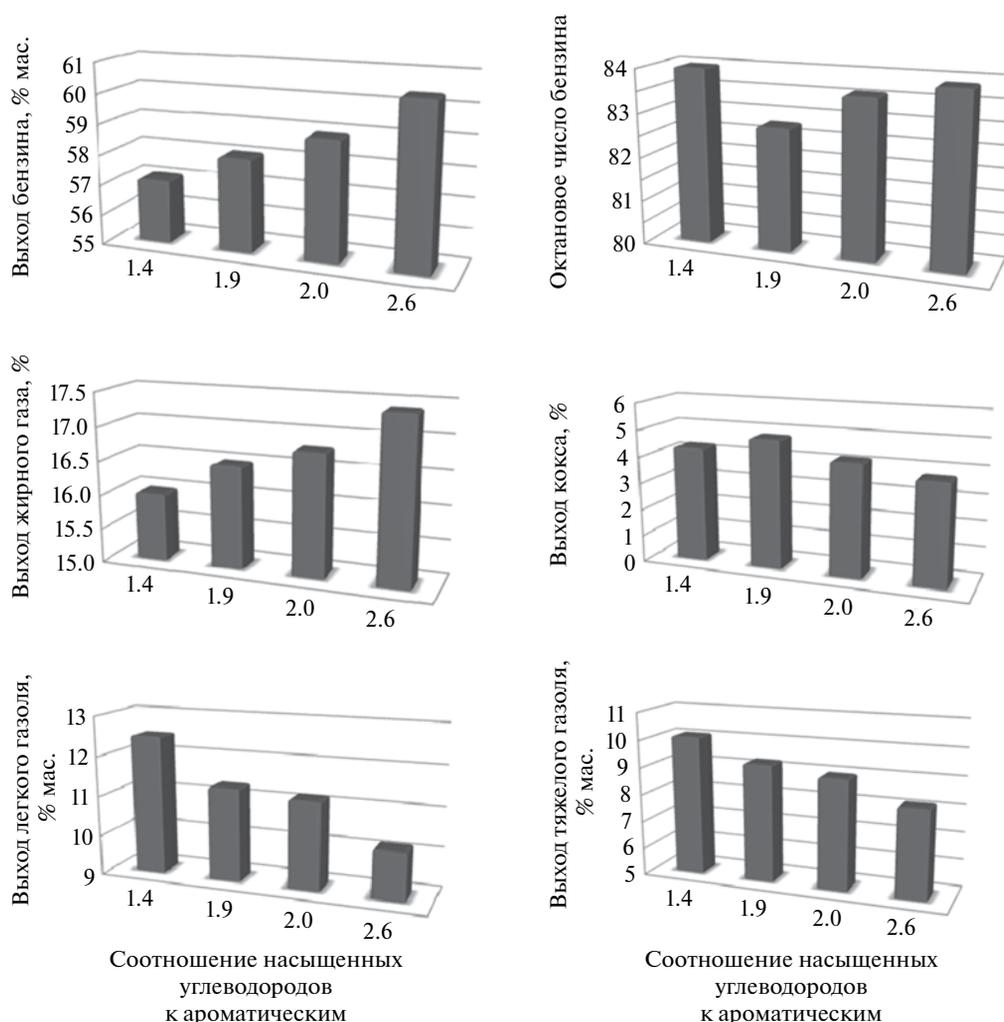


Рис. 5. Зависимость выхода продуктов и октанового числа бензина от состава вакуумного дистиллята в процессе каталитического крекинга.

выход легкого (12.5 и 11.3%), тяжелого (10.1 и 9.3%) газойля и кокса (4.3 и 4.8%) выше, чем при переработке вакуумного дистиллята с повышенным содержанием насыщенных УВ (11.2 и 10.2%).

При этом при работе на сырье № 4 содержание кокса низкое (3.8%), что не обеспечивает требуемую температуру катализатора на выходе из регенератора (697 °С) при прохождении следующего цикла. Вместе с тем, при работе на сырье, характеризующимся повышенным содержанием смол (4.0 мас.%), выход кокса составил 4.8%.

Таким образом, с учетом состава перерабатываемого сырья важно корректировать технологические условия работы реактора для регулирования выхода целевых продуктов и кокса. Например, для увеличения нагрузки по коксу возможно увеличить расход шлама и температуру сырья на входе в лифт-реактор при изменении кратности циркуляции катализатора и др.

На основании полученных результатов была составлена формализованная схема превращений, компонентами которой являются группы углеводородов по гомологическим рядам в соответствии с их молекулярной массой и псевдокомпоненты – пропан-пропиленовая фракция, бутан-бутиленовая фракция, газ и кокс, согласно которой записана и программно-реализована кинетическая модель процесса.

Кинетические параметры реакций процесса каталитического крекинга, определенные в ходе решения обратной кинетической задачи, соответствуют кинетическим закономерностям процесса. Установлено, что реакции циклизации олефинов ($k_{np} = 8.8 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), перераспределения водорода ($k_{np} = 28.0 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), крекинга парафиновых ($k_{np} = 6.7 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$), деалкилирования нафтеновых ($k_{np} = 4.4 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$) и ароматических углеводородов ($k_{np} = 3.0 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$), а также реакции конденсации и коксообразования ($k_{np} = 2.4 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k_{np} = 3.4 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k_{np} = 5.4 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) протекают с наибольшей скоростью.

Абсолютная погрешность расчетов по выходу продуктов и групповому составу бензинов не превышает 5%, что свидетельствует о том, что данная модель может быть использована для оптимизационных и прогнозных расчетов.

С применением кинетической модели процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята определено, что благоприятным сырьем для производства высокооктановой бензиновой фракции является вакуумный дистиллят, содержащий высокую концентрацию парафиновых и нафтеновых УВ (сырье № 1 и 4), высокие скорости реакций крекинга парафинов с образованием изопарафиновых УВ, а также перераспределения водорода

обеспечивают высокую концентрацию высокооктановых компонентов в бензине. Так, при увеличении соотношения насыщенных УВ к ароматическим на 1,2 ед. выход бензиновой фракции увеличивается на 3,3 мас.%, при сохранении высокого октанового числа бензиновой фракции (84 п.).

Кроме того, вакуумный дистиллят, содержащий высокую концентрацию ароматических углеводородов (сырье № 1), способствует большему выходу легкого газойля. Повышенное содержание смол в сырье способствует увеличению скорости реакции коксообразования (сырье № 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Froment G.* // Current Opinion in Chemical Engineering. 2014. V. 5. P. 1
2. *Gerzeliev I.M., Dement'ev K.I., Khadzhiev S.N.* // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 6. P. 481.
3. *Gao J., Xu C. Lin S., Yang G., Guo Y.* // AIChE J. 1999. V. 45. P. 1095.
4. *Varshney P., Kunzru D., Gupta S.K.* // Indian Chem. Engineer. 2014. V. 21. P. 1.
5. *Chen S., Fan Y., Yan Z., Wang W., Liu X., Lu C.* // Chem. Eng. Sci. 2016. V. 153. P. 58.
6. *Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C., Kopalidou E.P., Vasalos I.A.* // Chem. Engineering J. 2015. V. 278. P. 140.
7. *Kai Xiong, Chunxi Lu, Zhifeng Wang, Xionghou Gao* // Fuel. 2015. V. 142. P. 65.
8. *Слинько М.Г.* // Катализ в промышленности. 2008. № 5. С. 5.
9. *Доронин В.П., Лупин П.В., Сорокина Т.П.* // Катализ в промышленности. 2012. № 1. С. 27.
10. *Zagoruiko A.N., Belyi A.S., Smolikov M.D., Noskov A.S.* // Catalysis Today. 2014. V. 220–222. P. 168.
11. *Фалеев С.А., Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Назарова Г.Ю.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 10. С. 14.
12. *Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Frantsina E.V., Kiselyova S.V., Romanovsky R.V.* // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 267.
13. *Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Platonov, V.V.* // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 6. P. 445
14. *Weekman Jr V.W., Nace D.M.* // Indust. and Eng. Chemistry Process Design and Development. 1968. V. 7. № 1. P. 90.
15. *Wei J., Prater C.D.* // Advances in Catalysis. 1962 vol. 13. P. 203.
16. *Zhang J., Wang Z., Jiang H., Chu J., Zhou J., Shao S.* // Chem. Engineering Science. 2013. vol. 102. P. 87.
17. *Baudrez E., Heynderickx G.J., Marin G.B.* // Chem. Eng. Research and Design. 2010. V. 88. P. 290.

18. *Dagde K.K., Puyate Y.T.* // International J. of Engineering Research and Applications. 2012. V. 2. № 6. P. 557.
19. *Xiong K., Lu Ch., Wang Zh., Gao X.* // Fuel. 2015. V. 142. P. 65.
20. *Dupain X., Gamas E.D., Madon R., Kelkar C.P., Makkee M., Moulijn J.A.* // Fuel. 2003. V. 82. P. 1559.
21. *Corella J. Francés E.* // Am. Chem. Soc., ACS Symposium Series. 1991. V. 452. P. 165.
22. *Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B.* // Kinetics and Catalysis. 2016. V. 57 № 5. P. 610.
23. *Fusheng Q., Yongqian W., L. Qiao* // Petroleum Science and Technology. 2016. V. 34. № 2. P. 335.
24. *Das A.K., Baudrez E., Marin G.B., Heynderickx G.J.* // Industr. Eng. Chemistry Research. 2003. V. 42. № 12. P. 2602.
25. *Kang X., Guo X., You H.* // Energy Sources. Part A. 2013. V. 35:1921–1928. P. 343.
26. *Radu S., Ciuparu D.* // Revista de Chimie. 2014. V. 1. P. 113.
27. *Lan X., Xu C., Wang G., Wu L., Gao J.* // Chem. Eng. Science. 2009. V. 64. P. 3847.
28. *Jacob S.M., Gross B., Voltz S.E., Weekman V.W Jr.* // AIChE J. 1976. V. 22. P. 701.
29. *Coxon P.G., Bischoff K.B.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1987. V. 26. № 10. P. 1239.
30. *Theologos K.N., Markatos N.C* // AIChE J. 1993. V. 39. № 6. P. 1007.
31. *Pitault I., Nevicato D., Forissier M., Bernard. J.* // Chem. Eng. Science. 1994. V. 49. № 24A. P. 4249.
32. *Derouin C., Nevicato D., Forissier M., Wild G., Bernard J.R.* // Ind. and Eng. Chemistry Research. 1997. V. 36. P. 4504.
33. *Sa Y., Liang X., Chen X., Liu J.* // Petrochem. Eng. Cor. 1995. P. 145.
34. *Berry T.A., McKeen T.R., Pugsley T.S., Dalai A.K.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2004. V. 43. № 18. P. 5571.
35. *Carella J.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2004. V. 43. № 15. P. 4080.
36. *Oliveira L., Biscaia E.C.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1989. V. 28. № 3. P. 264.
37. *Ancheyta J., Sotelo R.* // Revista de la Sociedad Química de México. 2002. V. 46. № 1. P. 38.
38. *Глазов А.В., Дмитриченко О.И., Короткова Н.В., Горденко В.И., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В.* // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2012. № 9. С. 8.
39. *Горденко В.И., Доронин В.П., Короткова Н.В., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П.* // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 9.
40. *Потехин В.М., Потехин В.В.* Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник. – 3-е изд., испр. И доп. – СПб.: Издательство “Лань”, 2014. с. 896.
41. *Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 267. [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 6. P. 423]
42. *Lipin, P.V., Doronin, V.P., Gulyaeva, T.I.* // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 5. P. 362.
43. *Абрютина Н.Н., Абушаева В.В. Арефьев О.А. и др.* Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра. 1984. 431 с.
44. Труды ВНИИ НП. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов (нестандартные методики) / Под ред. Н.П. Сониной М.М., Дриацкой, М.М. Гринэ. М., 1984. с. 289.
45. *Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов.* Способы задания геометрии химических соединений для программы Gaussian. Казан. Нац. исслед. технол. ун-т. Казань. 2013. С. 93.
46. *Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P.* // Petrol. Chem. 2012. V. 52. № 1. P. 55.
47. *Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Frantsina E.V., Kiseleva S.V., Romanovskii R.V.* // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 267. Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 267.