

УДК 665.658.62

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-50-63

Некоторые гносеологические проблемы математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива

Н. А. Самойлов^{*,1}

** Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

Аннотация

В статье обсуждены особенности моделирования сложного многокомпонентного процесса гидродесульфуризации дизельного топлива. Показано, что смысл ряда параметров, в частности констант скоростей реакций гидродесульфуризации, используемых при математическом моделировании гидроочистки дизельного топлива, не соответствует реальным закономерностям физико-химических процессов, при этом предлагаемые численные значения этих параметров приемлемы только для описания тех конкретных процессов, в ходе исследования которых они были получены. Предложено понятие кинетической характеристики и дана модификация расчета константы скорости реакции.

Ключевые слова

Гидроочистка дизельного топлива, реакции обессеривания, псевдокомпонент, состав сырья, константа скорости реакции, кинетическая характеристика, реакторный блок.

Введение. Математическая химия как наука очень молода, она родилась всего полтора века тому назад открытием закона действия масс и после работ С. Аррениуса и Я. Х. Вант Гоффа появилась возможность математического моделирования химических реакций, анализа их поведения в промышленных аппаратах, поиска оптимальных условий проведения реакционных процессов. За короткий срок математическая химия успешно решила большой объем прикладных задач, постоянно повышая уровень достоверности и формальной адекватности разрабатываемых математических моделей изучаемых систем. Пожалуй, наибольшее количество

проблем возникает при математическом моделировании процесса гидроочистки дизельных топлив.

Моделирование и последующая реализация процесса гидроочистки осложняются:

- необходимостью обеспечения крайне глубокой степени очистки дизельного топлива по общей сере от 10000–20000 мг/кг до уровня не более 10 мг/кг (10 ppm), диктуемого экологическими ограничениями;
- низкой концентрацией сераорганических примесей в исходном сырье процесса — прямогонном дизельном топливе или в фракциях дизельного топлива,

¹ Для переписки:

Email: naum.samoilow@yandex.ru

вырабатываемых вторичными процессами нефтепереработки, что при прочих равных условиях снижает скорость химического процесса;

- десятками конкретных сераорганических примесей в исходном сырье с различной скоростью реакций гидродесульфуризации, что делает неэффективной традиционную схему установок гидроочистки;

- трехфазностью моделируемой системы: жидкая пленка дизельного топлива на поверхности гранул катализатора в среде водородсодержащего газа;

- высокой мощностью установок гидроочистки (миллионы тонн/г по сырью) и необходимостью в уникальном реакторном оборудовании объемом сотни м³, что требует высокого уровня адекватности моделей, используемых при разработке процесса и управления им в дальнейшем.

Сложность решаемых при моделировании задач привела к тому, что традиционные подходы как к математическому описанию процесса гидроочистки, так и гносеологическому восприятию некоторых фундаментальных понятий, требуют по крайней мере существенной корректировки. Задачей настоящей статьи является обсуждение некоторых понятий, в частности таких как константа скорости реакции гидродесульфуризации, относительный объемный расход сырья, описание состава сырья гидроочистки по удаляемым примесям. В силу ограниченного объема статьи будет рассматриваться процесс гидроочистки только с позиций его обессеривания.

Аналитическая часть

О константах скорости реакции при математическом описании процесса гидроочистки

В этом разделе продолжено развитие идей о некорректности использования понятия константы скорости реакции для

сложного многокомпонентного многофазного химического процесса [1–3].

Весь сложный химический процесс рассматривается чаще всего как некая условно простая химическая реакция псевдопервого порядка, кинетика которой описывается классическим уравнением, учитывающим конверсию исходного сырья [4–8] как мономолекулярной реакции совокупности сераорганических компонентов и позволяющим рассчитать константу скорости реакции k как

$$k = \frac{\ln(C_0/C)}{\tau}, \quad (1)$$

где C_0 и C — соответственно совокупная концентрация исходных компонентов реакции в сырье и их концентрация в продуктах реакции к моменту времени протекания реакции τ . В тех случаях, когда имеется возможность изучать гидроочистку топлива по анализу отдельных компонентов или групп компонентов или по гидродесульфуризации модельных смесей, также используется уравнение (1).

Рассчитанная по уравнению (1) константа скорости объединения протекающих реакций достаточно условна и носит эффективный характер и ее правильнее записывать как $k_{эф}$, поскольку численное значение константы скорости опосредовано учитывает все допущения, неизбежно принимаемые при расчете кинетики процесса:

- постоянство скоростей локальных струй потока и гидродинамический режим идеального вытеснения в реакторе;
- стационарность процесса в течение проведения всего эксперимента;
- квазигомогенность двухфазного или трехфазного потока в реакторе;
- постоянство активности катализатора в каталитическом эксперименте.

Поскольку при постановке экспериментов вклады допущений в расчетную величину эффективной константы скорости

реакции могут значительно изменяться в различных сериях опытов, то расчетные значения констант скоростей для одних и тех же реакций гидродесульфуризации могут у различных исследователей существенно отличаться (таблица 1). На энергетику реакций гидродесульфуризации существенное влияние оказывает не только специфика строения сераорганических молекул как стерический фактор, но и природа углеводородной среды: при исследовании реакции гидрогенолиза дибензтиофена в среде различных растворителей энергия активации изменялась десятикратно, в пределах от 5.3 до 53.1 ккал/(моль · К) [7]. Вообще информация о численных значениях констант скоростей реакции гидродесульфуризации весьма фрагментарна, часто исследователи для характеристики гидроочистки приводят значения констант скоростей реакции без указания температуры или

энергии активации без сведений о значении предэкспоненциального множителя, что снижает возможность использования этих данных в других разработках.

Существенные расхождения между значениями констант скоростей реакции могут привести к значительной разнице в результатах математического моделирования, особенно опасно при проектировании новых установок гидроочистки, когда проектный реактор не может обеспечить необходимую глубину очистки дизельного топлива. На рисунке 1 приведены результаты расчета двух вариантов времени пребывания очищаемого дизельного топлива с концентрацией общей серы 1 % масс в реакторе гидроочистки до снижения содержания серы в гидролизате до 0.001 %, если принять по данным таблицы 1 полуторную разницу между усредненными константами скорости реакции: в варианте 1 по [4] $k=2 \text{ ч}^{-1}$, в варианте 2 по [5] $k=3 \text{ ч}^{-1}$.

Таблица 1 — Значения констант скоростей гидродесульфуризации сераорганических примесей дизельного топлива

Вещество ^{*)}	Гидроочистка дизельного топлива по [4]				Гидроочистка дизельного топлива по [5]				Константа скорости реакции, ч ⁻¹ , по [6]	Константа скорости реакции, ч ⁻¹ , по [7] при 410 °C/360 °C	Константа скорости реакции, ч ⁻¹ , по [8]
	Содержание серы в сырье, % масс доли	Константа скорости реакции, ч ⁻¹ , при температуре, °C			Содержание серы в сырье, % масс доли	Константа скорости реакции, ч ⁻¹ , при температуре, °C					
		340	360	380		320	350	380			
S	0.6813	1.907	1.971	2.036							
Сульфиды						4,14	4,19	4,19			0.3114
C1BT	0.1063	2.191	2.153	2.114					15.0		0,109
C2BT	0.6313	2.104	2.030	1.956	0,4248	2,79	2,81	2,82			
C3BT	1.0969	2.094	2.080	2.065	0,6885	2,79	2,81	2,83			
(C4+C5)BT	1.1688	2.140	2.201	2.262	0,6576	3,39	3,55	3,74		72.7/4.03	
DBT	0.1125	1.877	1.907	1.937	0,1559	2,84	2,89	2,91			0.0722
C1DBT	0.2750	1.907	1.938	1.969	0,0484	3,09	3,10	3,11	3.48		
C2DBT	0.2500	1.761	1.786	1.810	0,0026	2,09	3,13	3,17	1.20		
C3DBT	0.0531	0.968	1.043	1.118					0.42		
*) S — общая сера, BT — бензтиофены, DBT — дибензтиофены, C1–C5 — соответственно число углеводородных радикалов как боковых цепей молекул бенз- и дибензтиофенов.											

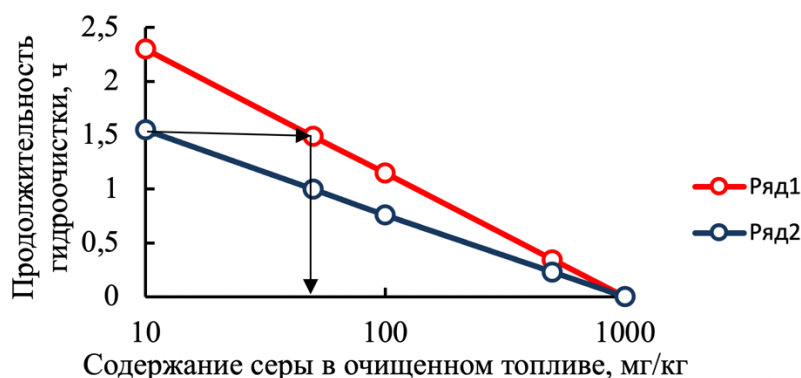


Рисунок 1 — Зависимость продолжительности гидроочистки дизельного топлива от допустимого содержания серы в очищенном топливе при значениях констант скорости реакции десульфуризации 2 ч^{-1} (ряд 1) и 3 ч^{-1} (ряд 2)

Расчет показал, что при учете константы скорости реакции $k=3 \text{ ч}^{-1}$ на стадии проектирования установки при реальном значении $k=2 \text{ ч}^{-1}$ установка обеспечит очистку топлива только до уровня 45 мг/кг и персонал сможет добиться запланированной сортности дизельного топлива лишь за счет повышения температуры процесса в реакторе, что приводит к росту энергозатрат на реализацию процесса гидроочистки, или снижения производительности установки по сырью на 40%. При этом становится понятным, что расчетная продолжительность процесса явно многократно завышена и не имеет реального смысла. При постановке классического эксперимента по исследованию кинетики гомогенного химического процесса определение реального фиксируемого времени процесса τ , при котором обеспечивается конкретная величина конверсии исходного сырья, не представляет сложности, однако для гетерогенных процессов вместо реального времени τ в уравнении (1) традиционно используют величину, обратную относительной скорости подачи сырья ОСПС (отношение часового объемного расхода жидкого сырья к объему катализатора в реакторе гидроочистки), с размерностью ч^{-1} . Как правило, при исследовании гетерогенных процессов

эксперименты проводят при ОСПС в пределах $1\text{--}2 \text{ ч}^{-1}$, подбирая таким образом необходимый расход гидроочищаемого сырья, и в подобных случаях при расчете константы скорости реакции гидродесульфуризации величина $\tau = 1/\text{ОСПС}$ составляет $1\text{--}0,5$ часа. Подобная ситуация, вероятно, связана с тем, что при начале внедрения каталитических процессов в нефтепереработку и нефтехимию при относительно небольшой конверсии целевых компонентов ОСПС, равные $1\text{--}2 \text{ ч}^{-1}$, как раз соответствовали условиям работы промышленных реакторов. Углубление каталитических процессов настоятельно требует расширения диапазона применяемых ОСПС и уточнения самой сущности понятия «константа скорости реакции сложного многофазного процесса». При применении ОСПС совершенно не учитываются расход водородсодержащего газа и структура слоя катализатора. Флуктуации этих параметров при проведении экспериментов по кинетике сложных многофазных процессов приводят к разбросу экспериментальных значений не корректных по своей сущности эффективных констант скорости реакции при неизменном значении ОСПС. Кинетику гидродесульфуризации дизельного топлива правильнее анализировать не по бессмысленной величине

$\tau = 1/\text{ОСПС}$, а по достаточно близкой к реальности продолжительности реакции гидродесульфуризации τ , которая в ходе эксперимента может быть рассчитана, например, по уравнению

$$\tau = \frac{V_K \varphi}{v \left(\frac{ZHT}{2730P} + 1 \right)}, \quad (2)$$

где V_K — объем катализатора в лабораторном реакторе, см^3 ; φ — порозность слоя катализатора; v — подача дизельного топлива в реактор на очистку, $\text{см}^3/\text{мин}$; Z — коэффициент сжимаемости водородсодержащего газа; H — удельный расход водородсодержащего газа, подаваемого в реактор, $\text{см}^3/\text{см}^3$ дизтоплива;

T — температура в реакторе, К; P — давление в реакторе, МПа.

Понятие ОСПС остается полезным для характеристики процесса гидроочистки в промышленных условиях.

Константа скорости реакции или кинетическая характеристика?

При анализе результатов исследования процесса гидроочистки дизельного топлива неизбежно возникает вопрос о сущности понятия константа скорости реакции десульфуризации. В процессе гидрогенолиза участвуют десятки сераорганических компонентов (таблица 2).

Таблица 2 — Некоторые сераорганические компоненты, входящие в состав дизельного топлива

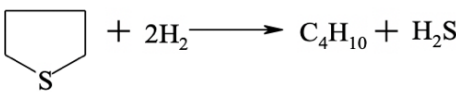
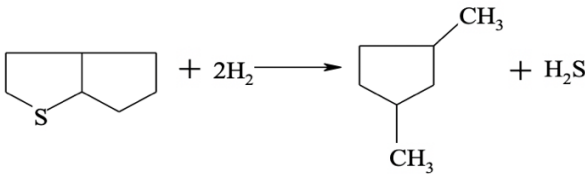
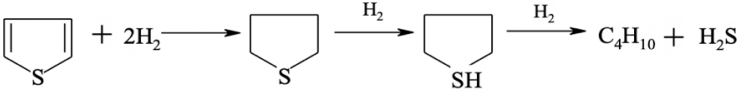
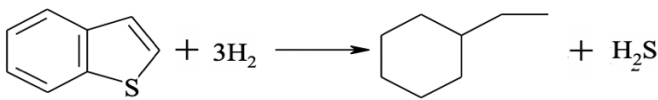
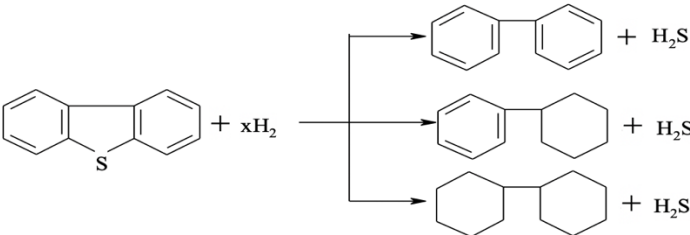
Компонент	Температура кипения, °C	Компонент	Температура кипения, °C
Диаллилдисульфид	180	2-фенилтиофен	256
Фенилвинилсульфид	180	Н-ундецилмеркаптан	257
Дибутилсульфид	188	Этилбензотиофены	258+/-9
Метилфенилсульфид	188	Дигексилсульфид	260
Дипропилдисульфид	196	Пропилбензотиофены	274+/-9
Н-октилмеркаптан	199	Н-додецилмеркаптан	277
Этилфенилсульфид	204	Бутилбензотиофены	291+/-9
Диизопентилсульфид	211	Дифенилсульфид	294
Н-нонилмеркаптан	220	Дигептилсульфид	298
Бензотиофен	221	Пентилбензотиофены	307+/-11
Аллилфенилсульфид	224	Дифенилдисульфид	310
Дипентилсульфид	229	Дибензотиофен	333
Дибутилдисульфид	236	Дибензилсульфид	335
Н-децилмеркаптан	240	Метилдибензотиофены	349+/-11
Метилбензотиофены	243+/-9	Этилдибензотиофены	359+/-11

Исследовать реакцию гидрогенолиза каждой сераорганической примеси практически невозможно, поэтому в лучшем случае можно исследовать гидрогенолиз отдельных классов сераорганических компонентов в пределах их гомологических рядов (таблица 3).

В этом случае константа скорости реакции гидродесульфуризации, например, для гомологов дибензотиофена (C1ДБТ, C2ДБТ, C3ДБТ в таблице 1), рассматриваемых как псевдокомпоненты [5, 7, 9–12], уже теряет физический смысл, поскольку при различной химической активности гомологов расчетное численное значение

константы начинает зависеть от концентраций отдельных гомологов в смеси. Многие исследователи просто объединяют компоненты различных классов в отдельные псевдокомпоненты или «кучки компонентов» (lump [10]). И, наконец, часто рассматривают обессеривание как единый процесс, рассчитывая константу скорости реакции, а правильное — процесса, по изменению концентрации общей серы в гидрогенизате, обеспечивая наиболее быструю и простую методику выполнения эксперимента. При этом эффективность гидроочистки в экспериментах начинает зависеть от значения ОСПС (рисунок 2).

Таблица 3 — гомологические ряды сераорганических компонентов

Меркаптаны	$R-SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$
дисульфиды	$R-SS-R' + 3H_2 \rightarrow RH + R'H + 2H_2S$
ациклические сульфиды	$R-S-R' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + 2H_2S$
моноциклические сульфиды	
бициклические сульфиды	
тиофен	
бензотиофен	
дибензотиофен	

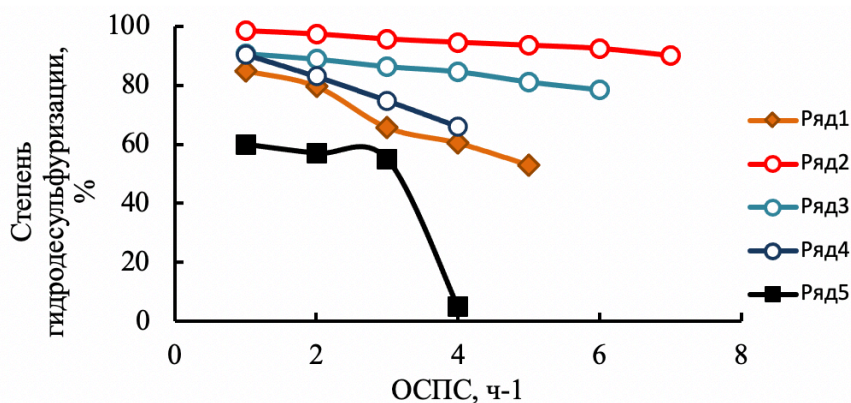


Рисунок 2 — Зависимость степени гидроdesульфуризации фракций дизельного топлива от величины ОСПС

Ряд 1 – фракция 155-354 °С по [13], ряд 2 – фракция 180-300 °С по [14],
3 – фракция 180-360 °С по [14], 4 – фракция 300-360 °С по [14], 5 – газойль 235-350 °С по [15]

В таблице 4 приведены результаты расчета эффективных констант скорости тотальной реакции по общей сере на основе ОСПС при гидроочистке на пилотной установке трех фракций дизельного топлива по данным [14].

Расчеты показали, что численные значения эффективных констант скорости реакции во всех случаях растут при уменьшении времени реакции. Это явление объясняется тем, что на начальной стадии процесса гидроочистки достаточно быстро протекают реакции гидроdesульфуризации наиболее легко гидрируемых сульфидов и дисульфидов с высокими значениями констант скоростей, а на заключительной стадии процесса все легкогидрируемые вещества уже завершили гидрогенолиз и медленно завершаются реакции с оставшимися трудногидрируемыми компонентами. В данной ситуации меняется сам физико-химический смысл константы скорости реакции, *теряющей форму константы*, как базы закона действия масс. Рационально в данной ситуации рассматривать вместо незначимых констант *кинетическую характеристику* многокомпонентного процесса $K=f(\tau)$, изменяющуюся в течение процесса, отражающую

его особенности и участвующую в законе действия масс. Можно полагать, что понятие кинетической характеристики будет приемлемо для всех нефтехимических процессов, в которых одновременно участвует в однотипных реакциях большое число компонентов, при оценке результативности процесса одним интегральным параметром. К таким процессам можно отнести процессы гидрирования и дегидрирования широких фракций, окисление битума, коксование, риформинг и др.

Расчетная закономерность кинетической характеристики $K(\tau) = f(\tau)$ как для ряда модельных систем, так и для реального дизельного топлива, качественно аналогичны зависимости эффективной константы скорости реакции $k_{эф} = f(\tau)$ от времени и имеют вид, характерный для функции гиперболического типа вида

$$K(\tau) = f(\tau_{уст}) = M/(1 + N\tau), \quad (3)$$

где N и M — эмпирические коэффициенты аппроксимации кинетической характеристикой массива экспериментальных данных по значениям эффективных констант скорости.

Таблица 4 — Изменение концентрации общей серы на выходе из реактора С и эффективной константы скорости k_{ef} в процессе гидроочистки фракций дизельного топлива 160–300 °С, 160–360 °С и 300–360 °С

ОСПС, ч ⁻¹	Время по ОСПС, ч	Темпе- ратура, °С	Фракция 160–300 °С		Фракция 160–360 °С		Фракция 300–360 °С	
			С, %	k_{ef} , h ⁻¹	С, %	k_{ef} , h ⁻¹	С, %	k_{ef} , h ⁻¹
1	1	340	0.020	3.8	0.15	2.1	0.19	2.0
		350	0.017	4.0	0.13	2.2	0.16	2.2
		360	0.015	4.1	0.11	2.4	0.14	2.4
2	0.50	340	0.035	6.5	0.18	3.7	0.35	2.9
		350	0.030	6.8	0.16	4.0	0.29	3.2
		360	0.025	7.2	0.13	4.4	0.25	3.5
3	0.33	340	0.050	8.7	0.22	5.0	0.46	3.5
		350	0.044	9.1	0.19	5.5	0.41	3.8
		360	0.040	9.4	0.16	6.0	0.37	4.1
4	0.25	340	0.068	10.4	0.25	6.2	0.62	3.5
		350	0.060	10.9	0.22	6.7	0.55	3.9
		360	0.050	11.6	0.18	7.5	0.5	4.3
5	0.20	340	0.080	12.2	0.28	7.2	—	—
		350	0.071	12.8	0.25	7.7	—	—
		360	0.060	13.7	0.22	8.4	—	—
6	0.16	340	0.095	13.6	0,30	8.2	—	—
		350	0.080	14.7	0.27	8.8	—	—
		360	0.070	15.5	0.25	93	—	—
7	0.14	340	0.110	14.9	—	—	—	—
		350	0.097	15.7	—	—	—	—
		360	0.090	16.3	—	—	—	—

На рисунке 3 показана приемлемость описания уравнением (3) кинетических характеристик, описывающих процесс гидроочистки трех фракций дизельного топлива на основе набора эффективных констант скоростей реакций, приведенных в таблице 4 и имеющих форму:

для фракции 160–300 °С

$$K = 25.03 / (1 + 5.26\tau), \quad (4)$$

для фракции 160–360 °С

$$K = 21.9 / (1 + 8.95\tau), \quad (5)$$

для фракции 300–360 °С

$$K = 5.96 / (1 + 1.71\tau). \quad (6)$$

С учетом кинетической характеристики математическая модель изотермического реактора идеального вытеснения для гидроочистки дизельного топлива с оценкой качества процесса по концентрации общей серы C_S имеет вид:

$$\frac{dC_S}{d\tau_{cond}} = - \frac{M}{1 + N\tau_{cond}} C_S - W \frac{dC_S}{dl}, \quad (7)$$

где W — скорость потока, проходящего сквозь слой катализатора, м/с;
 l — координата длины слоя катализатора.

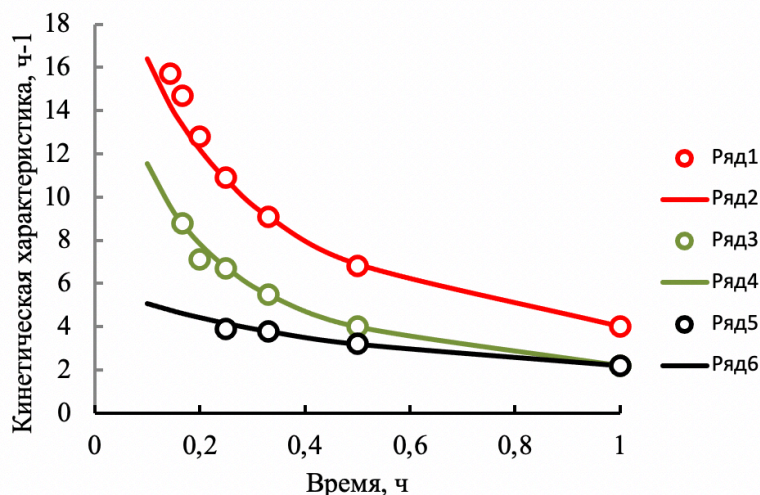


Рисунок 3 — Изменение кинетической характеристики гидроdesульфуризации во времени реакции по ОСПС для гидроочистки дизельных фракций 160–300 °С (ряды 1, 2), 160–360 °С (ряды 3,4) и 300–360 °С (ряды 5,6).

Точки — экспериментальные данные [14],
линии — расчет по уравнениям соответственно (4)–(6).

Предлагаемая кинетическая характеристика как эквивалент в неявной форме фактической картины кинетики процесса в виде уравнения (4) не только охватывает широкий диапазон условных времён контакта реакционной смеси и катализатора, но и обладает хорошей прогностикой, так как расчет коэффициентов N и M уравнения (3) по опытным значениям при $ОСПС = 1-0.5 \text{ ч}^{-1}$ формирует с приемлемой точностью кинетическую характеристику для ОСПС в пределах 1–10, причем ошибка в расчете эффективных констант скорости с высокими значениями $k_{эф}$ при ОСПС в пределах 2–10 ч^{-1} роли практически не играет, ибо процесс гидроочистки в целом лимитируется трудногидрируемыми компонентами.

Использование кинетической характеристики при математическом моделировании сложного процесса позволяет существенно упростить модель, ускорить симуляцию и повысить уровень адекватности модели. На рисунке 4 приведён пример расчета процесса гидроочистки фракции

160–360 °С с использованием кинетической характеристики, данной на рисунке 3.

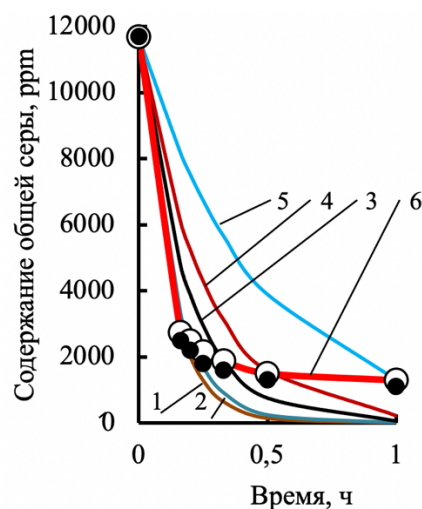


Рисунок 4 — Изменение содержания общей серы в гидрогенизате во времени для гидроочистки фракции b дизельного топлива 180–360 °С, рассчитанное по единичным константам скорости реакции, определенным по опытным данным [14] для времени реакции 0.147 ч (1), 0.2 ч (2), 0.25 ч (3), 0.33 ч (4), 0.5 ч (5), и по кинетическим характеристикам (кривые (6) и $\circ$). Опытные данные из работы [23] — $\bullet$.

Контрольный расчет процесса гидроочистки фракции дизельного топлива 180–300 °С по исходным опытным данным [14] наглядно показывает, насколько учет кинетической характеристики по (5) вместо единичных констант скорости реакции повышает уровень валидации математического моделирования (рисунок 4). Расчет кинетики обессеривания дизельного топлива на основе единичной константы скорости реакции, вычисленной по опытным данным на конкретный момент времени эксперимента, обеспечивает пересечение расчетной кинетической кривой с опытными данными только в этой единственной точке, принятой в качестве базовой для расчета эффективной константы скорости реакции.

Заключение

Традиционные подходы анализа химической кинетики становятся неприемлемыми при исследовании сложных полиреакционных химико-технологических процессов. Введение обобщающей кинетической характеристики вместо изменяющейся константы скорости реакции псевдокомпонентов позволяет нагляднее интерпретировать и обрабатывать кинетические эксперименты, а также повышает уровень адекватности модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Самойлов Н. А. Специфика математического моделирования сложных многокомпонентных химических процессов. *Промышленные процессы и технологии*. 2021, №1, с. 37–52.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-1-37-52

[2]. Samoilov N. A. Kinetic characteristic of the reaction rate constant in multi-component reaction system. *Petroleum Chemistry*, 2021, № 61, pp. 1040–1051. DOI: 10.1134/S0965544121090036

[3]. Самойлов Н. А. Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива на основе кинетических характеристик его фракций. *Технологии нефти и газа*, 2021, № 5, С. 8–13. DOI: 10.32935/1815-2600-2021-136-5-8-13

[4]. Krivtcova N. I., Tataurshikov A. A., Ivanchina E. D., Krivtsov E. B. Mathematical modelling of diesel fuel hydrodesulfurization kinetics. *Procedia Chemistry*. 2015, vol. 15, pp. 180–186.

DOI: 10.1016/j.proche.2015.10.029

[5]. Кривцова Н. И., Кривцов Е. Б., Иванчина Э. Д., Головкин А. К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции. *Фундаментальные исследования*. 2013, № 8 (часть 3), С. 640–644.

[6]. Song C. As overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis today*. 2013, vol. 86, № 4, pp. 112–163. DOI: 0.1016/S0920-5861(03)00412-7

[7]. Al-Zeghayer Y. S., Jibri B. Y. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst. *The Journal of Engineering Research*. 2006, vol. 3, №1, pp. 38–45. DOI: 10.24200/tjer.vol3iss1pp38-42

[8]. Ивашкина Е. Н., Чузлов В. А., Долганов И. М., Иванчина Э. Д. и др. Интеллектуальная гидроочистка. *Neftegaz.RU*. 2020, № 9, С. 38–44.

[9]. Bannatham P., Teeraboonchaikul S., Patirupanon T., Arkardvipart W. [et al.] Kinetic Evaluation of the hydrodesulfurization process using a lumpy model in a thin-layer reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, vol. 55, № 17, pp. 4878–4886.

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00382

[10]. Xun Tang, Shuyuan Li, Changtao Yue, Jilai He, Jili Hou. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and

hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil. *Oil Shale*. 2013, vol. 30, № 4, pp. 517–535.

DOI: 10.3176/oil.2013.4.05

[11]. Yachen Yin, Wenbin Chen, Guilian Wu, Feng Xin [et al.]. Kinetics towards mechanism and real operations for ultra-deep hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel. *AIChE Journal*. 2021. DOI: 10.22541/au.158879111.13354748

[12]. Charon-Revelin N., Dulot H., Lopez-Garcia C., Jose J. Kinetic modeling of vacuum gas oil hydrotreatment using a molecular reconstruction approach. *Oil & gas science and technology*. 2010, vol. 66, № 3, pp. 479-490. DOI: 10.2516/ogst/2010005

[13]. Li Hua, Yang Ginliang, Wang Jining. Kinetic study on liquid-phase

hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors. *China petroleum processing and petrochemical technology*. 2015, vol. 17, № 2, pp. 1–8.

[14]. Лебедев Б. Л., Логинов С. А., Коган О. Л., Лобзин Е. В. и др. Исследование состава и реакционной способности сернистых соединений в процессе гидрообессеривания на промышленной установке. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2001, № 11, с. 62–67.

[15]. Elfghi Fawzi M., Amin N.A.S. Parametric study of hydrodesulfurization and hydrodearomatization of gasoil in hydrotreating process over Co-Mo-S catalyst using a pilot plant integral reactor. *Jurnal Teknologi*. 2011, vol. 56, pp. 53–73.

Самойлов Наум Александрович — д-р техн. наук, профессор, кафедра нефтехимии и химической технологии Уфимского государственного нефтяного технического университета (Российская Федерация, 450062, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1)

Some epistemological problems of mathematical modeling of diesel fuel hydrotreating process

N. A. Samoilov^{*,1}

^{*} Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia

Abstract

The article discusses the features of modeling a complex multicomponent process of hydrodesulfurization of diesel fuel. It is shown that the meaning of a number of parameters, in particular, the rate constants of hydrodesulfurization reactions used in mathematical modeling of diesel fuel hydrotreatment, does not correspond to the real laws of physico-chemical processes, while the proposed numerical values of these parameters are acceptable only for describing those specific processes in the course of which they were obtained. The concept of kinetic characteristics and modification of the calculation of the reaction rate constant are proposed.

Keywords

Hydrotreating of diesel fuel, desulfurization reactions, pseudocomponent, composition of raw materials, reaction rate constant, kinetic characteristic, reactor unit.

REFERENCES

- [1]. N. A. Samoilov. The specifics of mathematical modeling complex multicomponent chemical processes. Industrial processes and Technologies, 2021, no. 1, pp. 37–52. (In Russ.)
DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-1-37-52
- [2]. Samoilov N. A. Kinetic characteristic of the reaction rate constant in multicomponent reaction system. *Petroleum Chemistry*, 2021, № 61, pp. 1040–1051.
DOI: 10.1134/S0965544121090036
- [3]. Samoilov N. A. Matematicheskoe modelirovanie processa gidroochistki dizel'nogo topliva na osnove kineticheskikh harakteristik ego frakcij. [Mathematical modeling of the diesel hydrotreating process based on the kinetic characteristics of its fractions]. *Tekhnologii nefti i gaza* [Technologies of oil and gas], 2021, № 5, pp. 8–13. (In Russ.)
DOI: 10.32935/1815-2600-2021-136-5-8-13
- [4]. Krivtcova N. I., Tataurshikov A. A., Ivanchina E. D., Krivtsov E. B. Mathematical modelling of diesel fuel hydrodesulfurization kinetics. *Procedia Chemistry*. 2015, vol. 15, pp. 180–186.
DOI: 10.1016/j.proche.2015.10.029
- [5]. Krivtsov E. V., Ivanchina E. D., Golovko A. K. Kineticheskie zakonomernosti gidroobesserivaniya dizel'noi fraktsii [Kinetic laws of hydrodesulfurization of the diesel fraction]. *Fundamental'nye issledovaniya*

¹ Corresponding author:

Email: naum.samoilow@yandex.ru

[Basic research], 2013, no. 8, pp. 640–644. (In Russ).

[6]. Song C. As overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis today*. 2013, vol. 86, № 4, pp. 112–163. DOI: 0.1016/S0920-5861(03)00412-7

[7]. Al-Zeghayer Y. S., Jibri B. Y. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst. *The Journal of Engineering Research*. 2006, vol. 3, №1, pp. 38–45. DOI: 10.24200/tjer.vol3iss1pp38-42

[8]. Ivashkina E. N., Chuzlov V. A., Dolganov I. M., Ivanchina E. D. [et al.] Intel'lektual'naya gidrochistka [Intelligent hydrotreatment] *Neftegaz.ru*, 2020, № 9 (105), c. 121–105. (In Russ.)

[9]. Bannatham P., Teeraboonchaikul S., Patirupanon T., Arkardvipart W. [et al.] Kinetic Evaluation of the hydrodesulfurization process using a lumpy model in a thin-layer reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, vol. 55, № 17, pp. 4878–4886.

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00382

[10].Xun Tang, Shuyuan Li, Changtao Yue, Jilai He, Jili Hou. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil. *Oil Shale*. 2013, vol. 30, № 4, pp. 517–535.

DOI: 10.3176/oil.2013.4.05

[11].Yachen Yin, Wenbin Chen, Guilian Wu, Feng Xin [et al.]. Kinetics

towards mechanism and real operations for ultra-deep hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel. *AIChE Journal*. 2021. DOI: 10.22541/au.158879111.13354748

[12].Charon-Revelin N., Dulot H., Lopez-Garcia C., Jose J. Kinetic modeling of vacuum gas oil hydrotreatment using a molecular reconstruction approach. *Oil & gas science and technology*. 2010, vol. 66, № 3, pp. 479-490. DOI: 10.2516/ogst/2010005

[13].Li Hua, Yang Ginliang, Wang Jining. Kinetic study on liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors. *China petroleum processing and petrochemical technology*. 2015, vol. 17, № 2, pp. 1–8.

[14].Lebedev B. L., Loginov S. A., Kogan O. L., Lobzin E. V. [et al.] Issledovanie sostava i reakcionnoj sposobnosti sernistykh soedinenij v processe gidroobesserivaniya na promyshlennoj ustanovke [Study of the composition and reactivity of sulfur compounds in the hydrodesulfurization process at an industrial plant] *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2001, no.11, pp. 62–67. (In Russ).

[15].Elfghi Fawzi M., Amin N.A.S. Parametric study of hydrodesulfurization and hydrodearomatization of gasoil in hydrotreating process over Co-Mo-S catalyst using a pilot plant integral reactor. *Jurnal Teknologi*. 2011, vol. 56, pp. 53–73.

Samoilov N. A. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Department of Petrochemical and Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (Kosmonavtov st. 1, Ufa, 450062 Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Некоторые гносеологические проблемы математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива / Н. А. Самойлов // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2 № 2(4). С. 50 – 63.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-50-63

Please cite this article as:

Samoilov N. A. Some epistemological problems of mathematical modeling of diesel fuel hydrotreating process. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 2(4), pp. 50 – 63.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-50-63