

УДК 665.658.62

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

Специфика математического моделирования сложных многокомпонентных химических процессов

Н. А. Самойлов^{1,*}

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Аннотация

В работе приводится критический анализ проблемы идентификации сырья гидроочистки дизельного топлива по сераорганическим компонентам и количественной оценки значения константы скорости реакции гидродесульфирования. Предложено описывать сырье как совокупность узких фракций, в каждой из которых содержание разнообразных сераорганических компонентов рассматривается как единый псевдокомпонент. Подтверждена перспективность отдельной гидроочистки дизельного топлива, предварительно фракционированного на широкие легко- и трудногидрируемые фракции, что позволяет уменьшить загрузку катализатора в реакционный блок установки в 1.4–1.7 раза по сравнению с традиционной схемой процесса. Предложено использовать для математического моделирования процесса гидроочистки понятие кинетический коэффициент вместо некорректной в данном случае константы скорости реакции. На примере моделирования гидроочистки дизельного топлива для ряда вариантов сырья доказана зависимость константы скорости брутто-превращения сырья от времени фиксирования глубины его гидродесульфуризации.

Ключевые слова

Математическое моделирование, гидроочистка дизельного топлива, удаление серосодержащих примесей, состав сырья по удаляемым примесям, псевдокомпоненты, константа скорости реакции, кинетическая характеристика реакции.

Введение. При разработке адекватной математической модели химического процесса необходим учет ряда частных моделей: химической, гидродинамической, тепловой, энергетической и др. Основополагающая химическая модель, рассматривающая кинетику процесса, требует предварительного экспериментального определения таких физико-химических характеристик процесса как порядок

реакции, константа скорости реакции, энергия активации. Для многочисленных химико-технологических процессов, заключающихся во взаимодействии двух реагентов, эта задача является тривиальной. Даже в тех случаях, когда получение конечного продукта реакции связано с рядом промежуточных стадий или образованием побочных продуктов реакции, например, окисление параксилола в терефталевую кислоту или

* Для переписки

Email address: naum.samoilow@yandex.ru

пиролиз этан-пропановой фракции, расчет констант скоростей реакции на основании анализа состава реакционной смеси как обратная задача кинетики достаточно прост. Намного сложнее задача математического моделирования сложных многокомпонентных процессов нефтехимии, таких как риформинг, гидроочистка, крекинг, коксование. Подобную задачу рассмотрим на примере гидроочистки дизельных топлив на Co-Mo катализаторе.

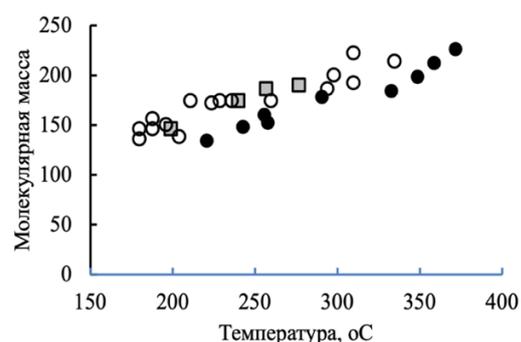
При формировании математической модели гидроочистки, особенно для тех случаев, когда она разрабатывается для сопоставительного анализа различных технологических схем осуществления процесса при одинаковых режимных показателях, можно упрощать модель, допуская первый порядок квазигомогенных реакций гидродесульфуризации серосодержащих компонентов, их изотермичность и гидродинамику идеального вытеснения для описания структуры потоков в реакторе. Однако при этом возникают две существенные проблемы:

- каким образом характеризовать сырье по сераорганическим компонентам;
- как определять количественно константу скорости реакции гидродесульфуризации.

Пока требования к качеству дизельного топлива оставались низкими, грубая гидроочистка с приемлемой точностью описывалась как некая обобщенная квазигомогенная реакция первого порядка с константой скорости, определяемой по изменению содержания общей серы в гидрогенизате во времени. По мере ужесточения требований к качеству дизельного топлива и снижения уровня допустимого содержания серы потребовалось существенно увеличить время контакта очищаемого топлива с

катализатором и, как следствие, объем загружаемого в реактор гидроочистки катализатора, что привело к переходу от одnoreакторной схемы процесса к многореакторной, чаще всего двухреакторной схеме с параллельно или последовательно работающими аппаратами [1]. Кроме того, материалы по моделированию гидроочистки дизельного топлива на основе изменения содержания общей серы достаточно противоречивы [2-3].

Подобная ситуация требует при математическом моделировании процесса гидроочистки перехода к достаточно корректному учету состава топлива по гидрируемым сераорганическим соединениям из-за того, что скорость гидрирования различных компонентов существенно различается в ряду меркаптаны > сульфиды > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены. Распределение сераорганических компонентов по специфике строения молекул в дизельном топливе по температурам кипения близко к линейному (рис.1) и охватывает весь диапазон фракционного состава дизельного топлива.



O – сульфиды и дисульфиды; □ – меркаптаны; ● – бензотиофены

Рисунок 1 – Распределение серосодержащих компонентов различных классов в прямогонном дизельном топливе

На эффективность гидроочистки дизельного топлива существенно влияет не только принадлежность гидрируемого компонента к соответствующему классу сераорганики, но и его концентрация в сырье.

В [4] выполнен анализ этой ситуации на примере расчета ряда вариантов процесса гидроочистки модельного дизельного топлива с содержанием общей серы 1000 ppm, но с различным

содержанием легко и трудно гидрируемых компонентов с константами скорости реакции соответственно 20 и 5 ч^{-1} , который показал, что по мере увеличения концентрации трудно гидрируемого серосодержащего компонента в сырье роль вещества, лимитирующего качество очистки дизельного топлива, постепенно переходит от легко гидрируемого к трудно гидрируемому компоненту (рис.2).

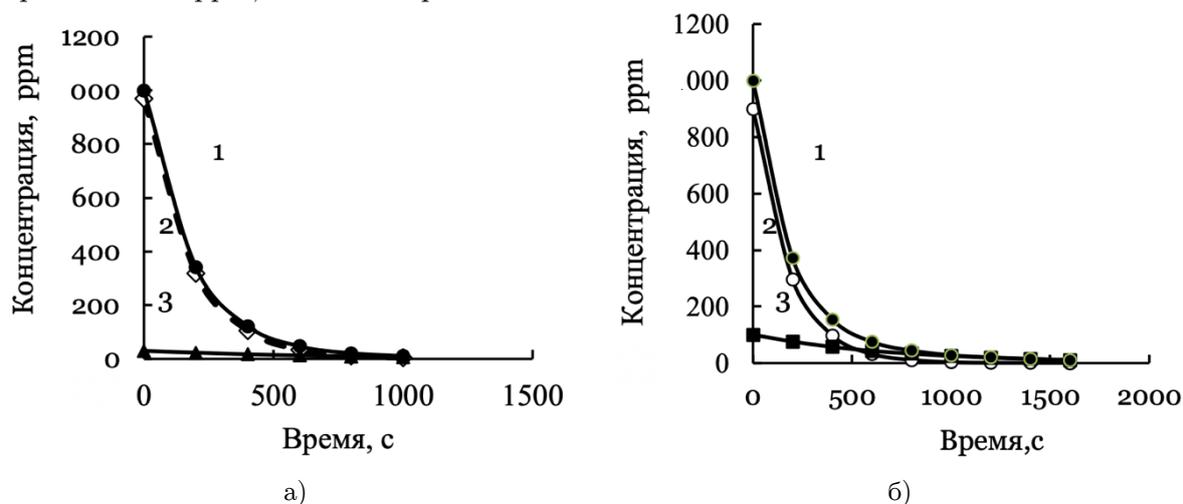


Рисунок 2 – Кинетика гидроочистки модельного дизельного топлива при доле трудно гидрируемого компонента (Z) в общем количестве серосодержащих веществ $Z=0.03$ (а) и $Z=0.1$ (б). Содержание сераорганических веществ: общее – 1, легкогидрируемое – 2, трудногидрируемое – 3.

Кроме того, даже небольшое углубление гидроочистки дизельного топлива со снижением общего содержания серы с 1000 до 10 ppm вместо с 1000 до 50 ppm приводит к удвоению продолжительности процесса гидроочистки (табл.1) и, как следствие, к удвоению необходимой загрузки катализатора в реакторный блок установки.

Одной из основных задач математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива как многокомпонентного процесса является разработка направлений адекватного представления сырья по реагирующим компонентам и константам скоростей реакций гидродесульфирования.

Направления решения

Решение этой задачи возможно по нескольким направлениям. Первым направлением, наиболее строгим в теоретическом отношении, является попытка идентификации достаточно представительного набора сераорганических соединений дизельного топлива и разработка банка данных возможных маршрутов реакций [5,6]. Например, в [6] приводится характеристика 38 реакций гидрирования сераорганических компонентов с числом атомов углерода в молекуле от 2 до 12, входящих в характерные для дизельных топлив группы веществ от меркаптанов до дибензотиофенов. Однако, если учесть,

что в состав дизельной фракции входит большое число сераорганических соединений (более 300 [7]), то приходится выполнять для решения конкретной задачи многочисленные кинетические эксперименты для получения необходимых для моделирования процесса физико-химических характеристик реакций, в первую очередь, констант уравнения Аррениуса (энергии активации и предэкспоненциального множителя), которые не могут служить справочными данными, поскольку существенно различаются у различных авторов в силу особенностей моделей кинетики,

катализатора и свойств исходного сырья. Например, константа скорости реакции гидродесульфуризации дибензотиофена k может составлять $k = 0.62 \text{ ч}^{-1}$ [8], $k = 1.877 \text{ ч}^{-1}$ [9], а при превращении его в циклогексилбензол или бициклогексил были получены соответственно значения $k = 72.69$ и $11.04 \text{ г}/(\text{г}\cdot\text{ч}^{-1})$ [10]. Это направление достаточно сложно реализовать из-за микроконцентраций многих сераорганических веществ в реакционной смеси, что требует использования дорогостоящих препаратов и прецизионного аналитического инструментария.

Таблица 1 – Влияние доли трудногидрируемого компонента Z в общем количестве серосодержащих веществ в модельном дизельном топливе на показатели гидроочистки сырья до уровня 95% и 99%

Параметры	Z, % масс					
	0.20	0.15	0.10	0.07	0.05	0.03
Содержание серы в сырье, ppm						
–общей	1000	1000	1000	1000	1000	1000
–легкогидрируемой	800	850	900	930	950	970
–трудногидрируемой	200	150	100	70	50	30
Содержание серы в гидрогенезате, ppm						
–общей	50	50	50	50	50	50
–легкогидрируемой	2.54	6.19	14.43	22.43	29.09	36.76
–трудногидрируемой	47.45	43.81	35.56	27.57	20.90	13.24
Продолжительность процесса, с, до достижения степени очистки						
– 95% ($S_{\text{доп}} = 50 \text{ ppm}$)	1035	886	744	670	627	589
– 99% ($S_{\text{доп}} = 10 \text{ ppm}$)	2200	1950	1600	1400	1200	1000

Второе, менее затратное, направление заключается в объединении компонентов одной группы сераорганических веществ в условный псевдокомпонент, но при этом рассчитываемые константы как уравнения Аррениуса, так и сами константы скорости реакции носят эффективный характер, а формируемые группировки компонентов весьма произвольны [11]. Например, в [12] исследование процесса обессеривания дизельного топлива выполнялось по следующим условным псевдокомпонентам:

объединенные сульфиды, объединенные этилбензотиофены, объединенные пропилбензотиофены, объединенные бутилбензотиофены, дибензотиофен, объединенные метилдибензотиофены и объединенные этилдибензотиофены, а в [6] использовалась иная группировка: объединенные алифатические и негетероциклические серосодержащие компоненты, включая тиолы, сульфиды и тиофены, бензотиофен, объединенные бензотиофены, включающие алкильные

цепи от 1 до 5 углеродных атомов, дибензотиофен, объединенные дибензотиофены. В подобные группировки сераорганических веществ (псевдокомпонентов) могут входить и различные по природе сераорганические соединения, которые являются близкими по интенсивности гидрирования. Например, в [13] предложено рассматривать гидроочистку дизельного топлива на основе двух, трех или четырех псевдокомпонентов с различной скоростью гидрирования.

Несмотря на существенные условности, второе направление формирования модели сырья гидроочистки весьма перспективно и может быть использовано для повышения уровня адекватности моделирования как единичных реакторов гидроочистки, так и блоков из двух и более параллельно или последовательно работающих аппаратов, так как во всех этих вариантах реакторных блоков общая загрузка катализатора на установку будет одинаковой при прочих равных условиях [14].

Однако такой подход к представлению состава гидроочищаемого дизельного топлива становится неприемлемым при реализации процесса отдельного гидрирования в двух реакторах сырья, предварительно разделенного на две широкие фракции: низкотемпературную фракцию, содержащую легко гидрируемую сераорганику, и высокотемпературную фракцию, содержащую трудно гидрируемую сераорганику [15]. Подбор оптимальной границы деления на две фракции позволяет загружать в реакторный блок в 1.5-2 раза меньше катализатора, чем при традиционной гидроочистке в группе последовательно или параллельно работающих реакторов [16]. Однако в этом случае становится неприемлемым

представление состава сырья на основе псевдокомпонентов, группирующих в себе сераорганику определенного класса, поскольку одни и те же псевдокомпоненты оказываются в разных широких фракциях. В связи с этим предлагается третий подход к формированию состава сырья по сераорганике: исходное сырье разделяется на N узких фракций с диапазоном температур кипения 3-5 °С, в каждой из которых формируется сераорганический псевдокомпонент с концентрацией серы, определяемой как общая сера [17]. Такая характеристика исходного сырья гидроочистки наиболее легко реализуется по сравнению с вышеописанными, поскольку анализ узких фракций на содержание общей серы достаточно прост и общедоступен, однако при этом потребуются иная интерпретация понятия «константа скорости реакции».

Если при гидрогенолизе индивидуальных сераорганических веществ естественна классическая трактовка константы скорости реакции K , то для псевдокомпонентов, объединяющих сераорганические компоненты одного класса (гомологического ряда), существенно отличающихся между собой по величине, константа скорости реакции гидродеобессеривания псевдокомпонента носит эффективный характер K_{ef} , учитывающий уже дополнительно концентрацию индивидуальных сераорганических компонентов в псевдокомпоненте. При третьем подходе к выражению состава очищаемого дизельного топлива в виде совокупности сераорганических компонентов различных классов в узких фракциях как псевдокомпонентов, характеризующихся содержанием общей серы, константа скорости реакции гидродесульфуризации должна изменяться во времени τ при осуществлении процесса гидроочистки, то есть теряет физический смысл константы

и становится кинетической характеристикой $K_k=f(\tau)$. Тогда, например, при наличии в узкой фракции сырья гидроочистки m сераорганических компонентов, кинетическую модель для псевдокомпонента можно записать в форме:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{S1}}{d\tau} &= -K_1 C_{S1} \\ \frac{dC_{S2}}{d\tau} &= -K_2 C_{S2} \\ &: \\ \frac{dC_{Si}}{d\tau} &= -K_i C_{Si} \\ &: \\ \frac{dC_{Sm}}{d\tau} &= -K_m C_{Sm} \\ C_{PS} &= C_{S1} + C_{S2} + \dots + C_{Sm} \\ \frac{dC_{PS}}{d\tau} &= K_k C_{PS} \end{aligned}$$

или

$$\frac{dC_{PS}}{d\tau} = f(\tau) \sum_{i=1}^{i=m} C_{Si}$$

где C_{Si} и K_i соответственно концентрация сераорганического i -го компонента в псевдокомпоненте по общей сере и константа скорости i -й реакции гидрогенолиза;

C_{PS} – концентрация совокупности сераорганических компонентов в псевдокомпоненте по общей сере.

Для анализа рассмотренной модели кинетики гидрогенолиза псевдокомпонентов в узких фракциях были использованы материалы цикла исследований Логинова С.А. с коллегами [18-20], в котором, пожалуй, наиболее полно исследована кинетика гидроочистки в прикладном отношении, однако кинетические параметры процесса авторами не определялись.

В [18] описан обширный цикл исследований по гидроочистке дизельного топлива на трехреакторном блоке, где в первых двух ректорах Р-1 и Р-2 осуществлялась предварительная очистка двумя параллельными потоками с преимущественным удалением легкогидрируемой сераорганики, а затем совместный гидрогенизат доочищался в третьем реакторе Р-3. При описании экспериментов авторами [18] не указывалось время контакта реакционной смеси с катализатором, поэтому при расчете констант скоростей реакций гидродесульфуризации по материалам [18-20] была принята продолжительность контакта реакционной среды с катализатором 0.5 час, в связи с чем расчетные значения констант носят условный характер, но их соотношения могут быть использованы при моделировании процесса. На рис.3 приведены расчетные данные по эффективным константам скорости гидроочистки k_1, k_2, k_3 по общей сере в реакторах Р-1, Р-2 и Р-3.

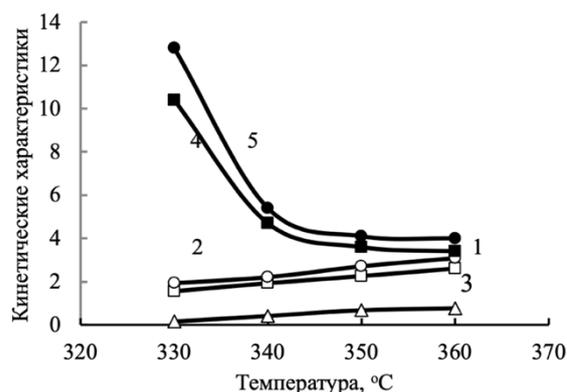


Рисунок 3 – Зависимость эффективных констант скорости реакции k для Р-1(1), Р-2(2), Р-3(3), k_1/k_3 (4) и k_2/k_3 (5) от температуры

Их соотношения k_1/k_3 и k_2/k_3 , характеризующие относительную интенсивность гидроочистки в различных

реакторах, достаточно объективны и лежат в пределах 4-15. Эффективные константы скорости k_1 и k_2 в реакторах гидрирования легкой фракции P-1 и P-2 близки между собой (расхождения в значениях связаны с небольшими отличиями в режиме работы P-1 и P-2) и вдвое больше k_3 в реакторе гидрирования тяжелой фракции P-3.

На основании работ [19, 20] сформированы массивы исходных данных для моделирования реакторного блока

установки гидроочистки на двух видах сырья с достаточно близким средним содержанием сераорганики. Первый вид сырья (табл.2) характеризуется пикообразным концентрированием трудногидрируемых сераорганических компонентов в высококипящих фракциях, во втором виде сырья (табл. 3) сераорганические компоненты относительно равномерно распределены по всем фракциям исходного дизельного топлива.

Таблица 2 – Исходные данные и результаты моделирования процесса гидроочистки на первом виде сырья

Параметры	Величины			
Исходные данные по [18, 19]				
Расход сырья, м ³ /ч	100			
Содержание серы в сырье, ppm	11600			
Номера узких фракций	1	2	3	4
Пределы выкипания узких фракций, °С	150-200	200-250	250-300	300-350
Расход узких фракций, м ³ /ч	25	25	25	25
Содержание серы в узкой фракции (концентрация псевдокомпонента), ppm	2100	7100	17000	20300
Эффективная константа скорости реакции гидрогенолиза псевдокомпонента, ч ⁻¹	16	8	4	2
Расход широкой легкогидрируемой фракции в P-1, м ³ /ч	75			
Расход широкой трудногидрируемой фракции в P-2, м ³ /ч				25
Результаты математического моделирования процесса				
Моделируемый реакционный блок	Типовая установка	Перспективная установка		
		P-1	P-2	P-1 + P-2
Очистка сырья до уровня 300 ppm: - продолжительность очистки, ч -загрузка катализатора в реакторы, м ³ -кинетическая характеристика, ч ⁻¹	1,45 143,7 2,54	0,74 55,5 4,55	2.1 52.6 2.0	108.1
Очистка сырья до уровня 50 ppm: - продолжительность очистки, ч -загрузка катализатора в реакторы, м ³ -кинетическая характеристика, ч ⁻¹	2,31 231,3 2.35	1.08 88.7 4.36	3.0 75.0 2.0	163.7
Очистка сырья до уровня 10 ppm: - продолжительность очистки, ч -загрузка катализатора в реакторы, м ³ -кинетическая характеристика, ч ⁻¹	3,11 311,4 2,26	1.58 118,8 4,27	4.0 95.1 2.0	203.9

Таблица 3 – Исходные данные и результаты моделирования процесса гидроочистки на втором виде сырья

Параметры		Величины								
Исходные данные по [18,20]										
Расход сырья, м ³ /ч		100								
Содержание серы в сырье, ppm		11700 по [20] и 11440 в модели								
Номера узких фракций	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Доля узкой фракции в сырье, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Содержание серы в узкой фракции (концентрация псевдокомпонента), ppm	9200	9200	9200	9200	9200	9200	14700	14700	14700	14700
Эффективная константа скорости реакции гидрогенолиза псевдокомпонента, ч ⁻¹	15.5	14	12.5	11	9.5	8	6.5	5	3.5	2
Расход широкой легкогидрируемой фракции в P-1, м ³ /ч	60									
Расход широкой трудногидрируемой фракции в P-2, м ³ /ч							40			
Результаты математического моделирования процесса										
Моделируемый реакционный блок	Типовая установка	Перспективная установка								
		P-1			P-2			P-1 + P-2		
Очистка сырья до уровня 300 ppm: - продолжительность очистки, ч -загрузка катализатора в реакторы, м ³ -кинетическая характеристика, ч ⁻¹	0.93 93.5 3.89	0.317 20.9 10.77			1.326 45.0 2.94			65.9		
Очистка сырья до уровня 50 ppm: - продолжительность очистки, ч -загрузка катализатора в реакторы, м ³ -кинетическая характеристика, ч ⁻¹	1.72 172.9 3.13	0.505 33.3 10.33			2.16 73.7 2.62			107.0		
Очистка сырья до уровня 10 ppm: - продолжительность очистки, ч -загрузка катализатора в реакторы, м ³ -кинетическая характеристика, ч ⁻¹	2.5 250.6 2.90	0.68 45.1 9.97			2.95 100.5 2.46			145.6		

Математическое моделирование работы установки гидроочистки

В ходе математического моделирования были выполнены расчеты двух вариантов работы установки гидроочистки: последовательное гидродесульфирование сырья в двух реакторах по тривиальной схеме процесса (рис. 4,а) и перспективный процесс с предварительным фракционированием сырья на две широкие легко- и трудногидрируемые фракции, каждая из которых подвергается гидроочистке с последующим смешиванием двух гидрогенизаторов (рис. 4,б). При моделировании гидроочистки первого вида сырья с

концентрацией сераорганики по общей сере 11600 ppm исходное сырье разделялось аналогично эксперименту [19] на четыре пятидесятиградусные узкие фракции, из которых первые три формировали низкотемпературную легкогидрируемую широкую фракцию с концентрацией сераорганики (псевдокомпонентов) от 2100 до 17000 ppm, а четвертая рассматривалась как высокотемпературная трудногидрируемая широкая фракция с концентрацией сераорганики (псевдокомпонента) 20300 ppm. Эффективные константы скоростей реакций были приняты соответственно 16,8,4 и 2 ч⁻¹ (табл.2).

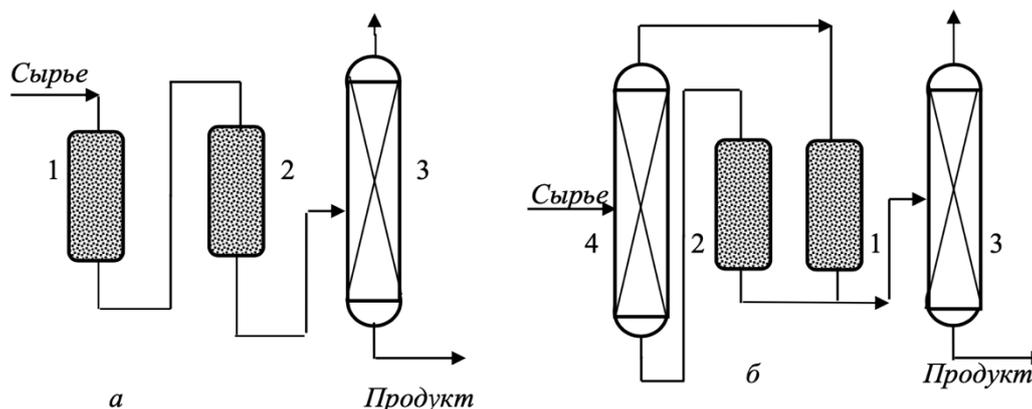


Рисунок 4 – Стандартная (а) и перспективная (б) принципиальные схемы реакторных блоков установки гидроочистки дизельного топлива

1 – реактор, 2 – реактор, 3 – колонна стабилизации гидрогенизатора,
4 – ректификационная колонна разделения сырья на две широкие фракции.

Решение задачи в форме системы четырех дифференциальных уравнений выполнялось методом Рунге-Кутты первого порядка с шагом интегрирования 0.0001ч и позволяло фиксировать кинетику процесса до необходимой глубины очистки дизельного топлива (300, 50 и 10 ppm), а также рассчитывать загрузку катализатора в реакторный блок установки и оценивать величину кинетической характеристики K_k , которая по нашему мнению является более корректным понятием, чем константа

скорости реакции в тех случаях, когда рассматривается сложный многокомпонентный химический процесс неопределенного состава.

При моделировании гидроочистки второго вида сырья с концентрацией сераорганики по общей сере 11700 ppm, которое авторы разделяли на две широкие фракции исходное сырье разделялось на 10 узких фракций и, в связи с отсутствием информации о распределении серы в широких фракциях, было принято постоянство концентраций серы во всех

узких фракциях, формирующих широкие фракции (табл.3). Эффективные константы скоростей реакций были приняты в пределах от 15.5 до 2 ч⁻¹ с шагом 1.5 ч⁻¹ от фракции к фракции.

Решение задачи в форме системы десяти дифференциальных уравнений выполнялось аналогично предыдущей.

Сопоставление результатов математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива для двух видов сырья с практически одинаковой концентрацией общей серы, но существенно различающихся по распределению серы по фракциям показало, что для всех вариантов решения перспективная схема гидроочистки с отдельным гидрированием сырья предварительно разделенного на две широкие фракции (рис 4,б) более эффективна, чем распространенная типовая схема (рис. 4,а): скорость процесса повышается, а загрузка катализатора в реакторный блок уменьшается в 1.4-1.7 раз.

В табл. 2 и 3 также включены расчетные значения кинетических характеристик K_k в момент достижения необходимой глубины очистки сырья τ , рассчитанных как

$$K_k = \frac{1}{\tau} \ln(S_0/S_\tau),$$

где S_0 и S_τ – соответственно принятая концентрация общей серы в исходном сырье и в гидрогенизате, рассчитанная по материальному балансу для времени реакции τ .

Расчеты показали, что величина кинетической характеристики существенно изменяется не только по виду гидрируемого дизельного топлива (первый и второй вид сырья), но и по моменту времени процесса, в который выполняется расчет кинетической характеристики. Об

этом косвенно свидетельствуют и данные [20] о глубине обессеривания дизельного топлива при 340 °С при времени контакта с катализатором в пределах 0.14-1 ч, позволившие рассчитать величину кинетических характеристик K_k как для всего реального топлива (фракция 180-360 °С), так и для соответствующих его широких фракций 180-300 °С и 300-360 °С.

Поскольку второй вид сырья рассматривался как идеализированный (содержание общей серы во всех узких фракциях каждой широкой фракции было принято постоянным), то было дополнительно выполнено моделирование гидроочистки на двух модифицированных вариантах второго вида сырья:

- первый модифицированный вариант (сырье №3) характеризуется неравномерным содержанием общей серы в узких фракциях при обеспечении неизменного общего серосодержания в соответствующей широкой фракции при сохранении распределения констант скоростей гидрообессеривания по узким фракциям,

- второй модифицированный вариант (сырье №4) соответствовал по распределению содержания общей серы в узких фракциях сырью №3, но предусматривалось наличие в одной из узких фракций двух широких фракций аномальных псевдокомпонентов, содержащих трудногидрируемую сераорганику с $K_5=2$ вместо 9.5 и $K_9=1$ вместо 3.5. (рис. 5). На рис. 6 приведены расчетные значения кинетических характеристик K_k для дизельного топлива и двух его фракций по результатам математического моделирования процесса гидроочистки и значения K_k , полученные обработкой опытных данных [20] для реального сырья.

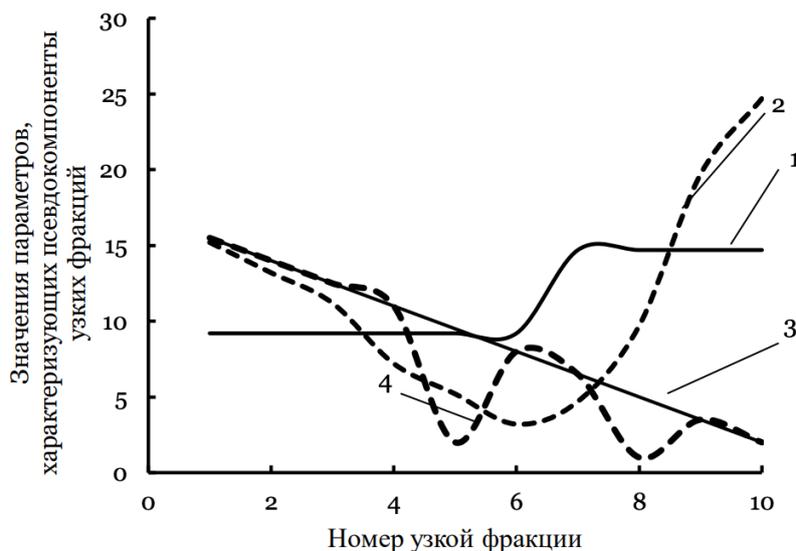


Рисунок 5 – Распределение значений параметров, характеризующих псевдокомпоненты узких фракций (концентрация псевдокомпонента (1,2), ppm·10⁻², и константы скорости его гидродесульфуризации (3,4), ч⁻¹) по узким фракциям при формировании сырья видов №2, №3 и №4

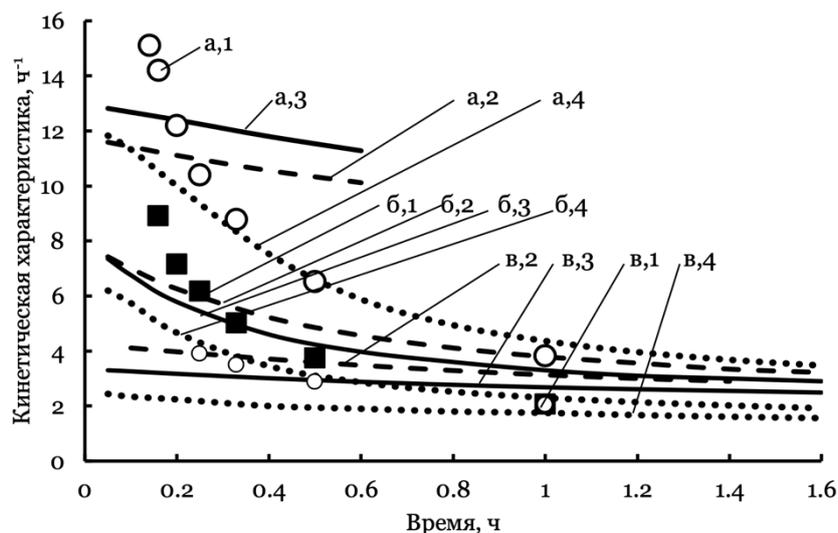


Рисунок 6 – Изменение кинетической характеристики в процессе гидроочистки фракций дизельного топлива 180-300 °С (а), 180-360 °С (б) и 300-360 °С (в) по экспериментальным данным [20] (1) и для модельных вариантов сырья №2 (2), №3 (3) и №4 (4)

Качественно расчетная зависимость $K_k=f(\tau)$ хорошо согласуется с опытными данными [20]. Более того, очевидно, что при корректировании принимаемых характеристик сырья по содержанию общей серы и значениям эффективных констант скорости реакций несложно обеспечить практически полное совпадение расчетных и опытных данных.

Обсуждение и выводы

Полученные результаты свидетельствуют о справедливости предлагаемой гипотезы, согласно которой при математическом моделировании сложного химического процесса при выражении реакционной активности совокупности сераорганических компонентов в псевдокомпоненте как условной общей серы применение

константы скорости реакции недостаточно корректно и необходимо вместо нее использовать изменяющуюся во времени процесса кинетическую характеристику K_k .

Подобная ситуация характерна для сложных процессов нефтехимии, обычно описываемых брутто-превращениями. В связи с этим неизбежно встает проблема, к которой необходимо привлечь внимание авторов исследований сложных химических процессов: до какого уровня глубины реализации процесса необходимо проводить эксперименты для получения расчетных значений кинетических параметров подобных реакций для последующего использования этих параметров при математическом моделировании. Так, определив относительно легко по достижении конкретного времени гидрогенолиза дизельного топлива константу скорости реакции по общей сере, исследователь еще не может однозначно адекватно решить задачу математического моделирования процесса: если время гидрогенолиза мало и константа скорости реакции как кинетическая характеристика имеет завышенное значение, то моделируемый реактор не обеспечит необходимой глубины очистки топлива, а при достаточно глубоком гидрогенолизе в ходе эксперимента расчетная кинетическая характеристика имеет заниженную величину, что при моделировании процесса приведет к излишнему увеличению размеров реакторов. Возможно, при решении подобных задач следует учитывать время половинного превращения исходного сырья аналогично периоду полураспада.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Жилина В.А., Самойлов Н.А. Направления модернизации установок гидроочистки дизельного топлива. Нефтегазовое дело. Электронный научный

журнал, 2017, № 2, с. 90-109, <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2017-2-90-109>.

[2] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*. 2003, v. 86, №2, pp. 211-263.

[3] Koji Nakano, Syed A. Ali, Hyun-Jong Kimet, Taegon Kim, Khalid Alhooshani, Joo-II Park, Isao Mochida. Deep desulfurization of gas oil over NiMoS catalysis supported on alumina coated USY-zeolite. *Fuel Processing Technology*. 2013, vol. 116, pp. 44-51.

[4] Samoilov N. A. Mathematical modeling and optimization of diesel-fuel hydraulic treatment, *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2021, vol. 55, No. 1, pp. 91-100

[5] 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, No.2, pp. 1-8.

[6] Кривцова Н.И., Кривцов Е.Б., Иванчина Э.Д., Головкин А.К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции. *Фундаментальные исследования*. 2013, №8, с. 640-644.

[7] Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива. *Известия Томского политехнического университета*. 2012, №3, с. 121-125.

[8] Чузлов В.А., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Кривцова Н.И., Коткова Е.П. Интеллектуальная гидроочистка. *Neftegaz.ru*, 2020, №9 (105), с. 121-105.

- [9] Акимов А.С., Морозов М.А., Федущак Т.А., Уймин М.А., Петренко Т.В., Восьмериков А.В., Журавков С.П. Гидродесульфирование дибензотиофена в присутствии массивных сульфидных катализаторов. Механизм реакций. Известия Томского политехнического университета, 2015, т.326, №4, с.91-98.
- [10] Tataurshikov A., Ivanchina E., Krivtcova E., Syskina A. Mathematical modeling of diesel fuel hydrotreating. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 27(2015), 01, 2046, pp. 1-6.
- [11] 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.
- [12] Bannatham P., Teeraboonchaikul S., Patirupanon T., Arkardvipart W., Limtrakul S., Vatanatham T., Ramachandran P. A. Kinetic Evaluation of the hydrodesulfurization process using a lumpy model in a thin-layer reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 2016, v. 55, № 17, pp. 4878-4886.
- [13] 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, v.30, № 4, pp. 517-535.
- [14] Самойлов Н.А. Анализ схем углубления гидроочистки дизельного топлива. Технология-2019: Матеріали ХХІІ Міжнародної науково-технічної конференції, част. 1. Северодонецьк 26-27 квітня, 2019 року.– Северодонецьк, СГУ. 2019, с. 22-24.
- [15] Патент № 2247140 РФ. Способ получения дизельного топлива / Логинов С.А., Капустин В.М., Луговский А.И., Лебедев Б.Л., Рудяк К.Б., Курганов В.М. Офиц. бюл. Федер. службы по интеллектуальной собственности (РОСПАТЕНТ). 2005, № 6.
- [16] Патент № 2691965 РФ. Способ гидроочистки дизельного топлива / Мнушкин И.А., Самойлов Н.А., Жилина В.А. Офиц. бюл. Федер. службы по интеллектуальной собственности (РОСПАТЕНТ). 2019, № 17.
- [17] Samoilov N.A., Zhilina V.A. On the formation of organosulfur pseudo-components in the raw materials of the diesel fuel hydrotreating process. Progress in petrochemical science, 2020, v.3, №5, pp. 380-381.
- [18] Логинов С.А., Капустин В.М., Луговской А.И., Рудяк К.Б., Лебедев Б.Л. Промышленное производство высококачественных дизельных топлив с содержанием серы 0.035 и 0.05%. Нефтепереработка и нефтехимия. 2001, № 11, с.57-61.
- [19] Лебедев Б.Л., Логинов С.А., Коган О.Л., Лобзин Е.В., Капустин В.М., Луговской А.И., Рудяк К.Б. Исследование состава и реакционной способности сернистых соединений в процессе гидрообессеривания на промышленной установке. Нефтепереработка и нефтехимия. 2001, № 11, с. 62-67.
- [20] Логинов С.А., Лебедев Б.Л., Капустин В.М., Луговской А.И., Курганов В.М., Рудяк К.Б. Разработка новой технологии процесса гидрообессеривания дизельных топлив, Нефтепереработка и нефтехимия. 2001, №11, с. 67-74.

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)

The specifics of mathematical modeling complex multicomponent chemical processes

Naum Samoilov^{1,*}

¹*Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia*

Abstract

A critical analysis of the problem of identifying raw materials for hydrotreating diesel fuel by organosulphuric components and quantifying the value of the rate constant of the hydrodesulphurization reaction is presented. It is proposed to describe the raw material as a set of narrow fractions, in each of which the content of various organosulphuric components is considered as a single pseudo-component. The prospects of separate hydrotreatment of diesel fuel pre - fractionated into wide easily and hardly hydrogenated fractions are confirmed, which allows reducing the loading of the catalyst into the reaction unit of the plant by 1.4-1.7 times compared to the traditional process scheme.. It is proposed to use the concept of kinetic coefficient for mathematical modeling of the hydrotreating process instead of the incorrect reaction rate constant in this case. The dependence of the gross conversion rate constant of the raw material on the time of fixing the depth of its hydrodesulfurization is proved by the example of modeling the hydrotreatment of diesel fuel for a number of raw material variants.

Keywords

mathematical modeling, diesel fuel hydrotreatment, removal of sulfur-containing impurities, raw material composition by removed impurities, pseudocomponents, reaction rate constant, reaction kinetic characteristic.

REFERENCES

- [1] Zhilina V.A., Samoilov N.A. *Napravleniya modernizatsii ustanovok gidroochistki dizel'nogo topliva [Directions of modernization of diesel hydrotreating units]. Neftegazovoe delo. Elektronnyi nauchnyi zhurnal [Oil and gas business. Electronic scientific journal]*, 2017, no.2, pp. 90-109. URL: <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2017-2-90-109>. (In Russ.)
- [2] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*.2003, v. 86, №2, pp. 211-263.
- [3] Koji Nakano, Syed A. Ali, Hyun-Jong Kimet, Taegon Kim, Khalid Alhooshani, Joo-Il Park, Isao Mochida. Deep desulfurization of gas oil over NiMoS catalysis supported on alumina coated USY-zeolite. *Fuel Processing Technology*. 2013, vol. 116, pp. 44-51.
- [4] Samoilov N. A. Mathematical modeling and optimization of diesel-fuel hydraulic treatment, *Theoretical foundations*

* *Corresponding author*

Email address: naum.samoilow@yandex.ru

of chemical engineering, 2021, vol. 55, No. 1, pp. 91–100.

[5] 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, No.2, pp. 1-8.

[6] Krivtsova N.I., Krivstov E.B., Ivanchina E.D., Golovko A.K. Kineticheskie zakonomernosti gidroobeserivaniya dizel'noi fraktsii [Kinetic laws of hydrodesulfurization of the diesel fraction]. Fundamental'nye issledovaniya [Basic research], 2013, no.8, pp. 640-644. (In Russ.)

[7] Afanas'eva Yu.I., Krivcova N.I., Ivanchina E.D., Zanin I.K., Tataurshchikov A.A. Razrabotka kineticheskoy modeli processa gidroochistki dizel'nogo topliva [Development of a kinetic model of diesel hydrotreatment process]. Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2012, no. 3, pp. 121-125. (In Russ.)

[8] Chuzlov V.A., Dolganov I.M., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Krivcova N.I., Kotkova E.P. Intellektual'naya gidroochistka. [Intelligent hydrotreatment] Neftegaz.ru, 2020, №9 (105), c. 121-105. (In Russ.)

[9] Akimov A.S., Morozov M.A., Fedushchak T.A., Uymin M.A., Petrenko T.V., Vosmerikov A.V., Zhuravkov S.P. Gidrodesulfirovaniye dibenzotiofena v prisutstvii massivnykh sulfidnykh katalizatorov. Mekhanizm reaktsiy. [Hydrodesulfonation of dibenzothiophene in the presence of massive sulfide catalysts. The mechanism of reactions] Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. 2015 (In Russ.)

[10] Tataurshikov A., Ivanchina E., Krivcova E., Syskina A. Mathematical

modeling of diesel fuel hydrotreating. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 27(2015) 01 2046, pp. 1-6.

[11] 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.

[12] Bannatham P., Teeraboonchaikul S., Patirupanon T., Arkardvipart W., Limtrakul S., Vatanatham T., Ramachandran P. A. Kinetic Evaluation of the hydrodesulfurization process using a lumpy model in a thin-layer reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 2016, v. 55, № 17, pp. 4878-4886.

[13] 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, v.30, №4, pp. 517-535.

[14] Samoilo N.A. Analiz skhem uglubleniya gidroochistki dizel'nogo topliva [Analysis of schemes for deepening hydrotreating of diesel fuel]. Tekhnologiya-2019: Materiali XXII Mizhnarodnoi naukovno-tekhnichnoi konferencii, chast. 1. Severodonec'k 26-27 kvitnya, 2019 roku, Severodonetsk, SSU, 2019, pp. 22-24. (In Russ.)

[15] Loginov S.A., Kapustin V.M., Lugovskiy A.I., Lebedev B.L., Rudyak K.B., Kurganov V.M. Sposob polucheniya dizel'nogo topliva [Method for producing diesel fuel] Patent RF, no 2247140, 2005. (In Russ.)

[16] Mnushkin I.A., Samojlov N.A., Zhilina V.A. Sposob gidroochistki dizel'nogo topliva [Method hydrotreating diesel fuel] Patent RF, no. 2691965, 2019. (In Russ.)

[17] Samoilo N.A., Zhilina V.A. On the formation of organosulfur pseudo-

components in the raw materials of the diesel fuel hydrotreating process. Progress in petrochemical science, 2020, v.3, №5, pp. 380-381.

[18] Loginov S.A., Kapustin V.M., Lugovskoj A.I., Rudyak K.B., Lebedev B.L. Promyshlennoe proizvodstvo vysokokachestvennyh dizel'nyh topliv s sodержaniem sery 0.035 i 0.05% [Industrial production of high quality diesel fuels with a sulfur content of 0.035 and 0.05%] Neftepererabotka i neftekhimiya [Oil refining and petrochemistry], 2001, no.11, pp. 57-61. (In Russ.)

[19] Lebedev B.L., Loginov S.A., Kogan O.L., Lobzin E.V., Kapustin V.M., Lugovskoj A.I., Rudyak K.B. 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.)

[20] Loginov S.A., Lebedev B.L., Kapustin V.M. Razrabotka novoi tekhnologii protsessa gidroobesserivaniya dizel'nykh topliv [Development of a new process for hydrodesulfurization of diesel fuels]. Neftepererabotka i neftekhimiya [Oil refining and petrochemistry], 2001, no.11, pp.67-74. (In Russ.)

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:

Специфика математического моделирования сложных многокомпонентных химических процессов / Н. А. Самойлов // Промышленные процессы и технологии. 2021. № 1. С. 37 – 52

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

Please cite this article as:

N.A. Samoilov. The specifics of mathematical modeling complex multicomponent chemical processes. Industrial processes and Technologies, 2021, no. 1, pp. 37 – 52.

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