

КИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

© 2021 г. Н. А. Самойлов^{1,*}

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062 Россия

*E-mail: naum.samoilov@yandex.ru

Поступила в редакцию 6 апреля 2021 г.

После доработки 18 мая 2021 г.

Принята к публикации 2 июля 2021 г.

Рассмотрены принципы математического моделирования многокомпонентных реакционных систем на примере процесса гидроочистки дизельного топлива. Исходное сырье, содержащее большое количество сераорганических компонентов с позиций повышения уровня адекватности модели и точности расчетов может характеризоваться содержанием общей серы в целом (а), содержанием общей серы в псевдокомпонентах в исходном сырье или его узких фракциях (б), концентрацией индивидуальных сераорганических веществ (в). Показано, что в случаях (а) и (б) понятие константы скорости реакции как постоянной величины, характеризующей физико-химический процесс, вырождается и в расчетах следует рассматривать ее как кинетическую характеристику, учитывающую неоднородность химического процесса во времени. Приведены примеры расчетов кинетической характеристики процессов гидроочистки для ряда вариантов модельного и реального сырья и дан анализ изменения кинетической характеристики во времени процесса.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, сераорганические примеси, константа скорости реакции, кинетическая характеристика, псевдокомпоненты, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0028242121050105

Особенность протекания химических реакций в многокомпонентных системах, в частности, в нефтехимических процессах, заключается в большом числе взаимодействующих веществ, что существенно осложняет математическое моделирование массообменных и реакционных процессов химической технологии. Часто для сложной реакции возможны одновременно несколько траекторий процесса от набора исходных компонентов до получения конечного продукта, что дополнительно увеличивает число компонентов, формирующих реакционную смесь. Даже в тех случаях, когда в химическом процессе участвуют не все молекулы исходного сырья, математическое моделирование осложняется необходимостью использования большого объема исходной информации, требующего выполнения такого количества исходных экспериментов, что их невозможно реализовать из-за стои-

мости или длительности предварительных опытов. В связи с этим, при математическом моделировании таких процессов, как каталитический и термический крекинг, гидроочистка топлив, риформинг, коксование остатков, окисление битума, весь сложный химический процесс рассматривается чаще всего как некая условно простая мономолекулярная химическая реакция псевдопервого порядка; кинетика такой реакции описывается классическим уравнением, учитывающим конверсию исходного сырья [1–3] 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 в сырье и их концентрация в продуктах к моменту времени протекания реакции τ .

Рассчитанная по уравнению (1) константа скорости объединения протекающих реакций достаточно условна и носит эффективный характер; 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.

Даже в тех случаях, когда в работе рассматривается несколько реакций, протекающих в моделируемой системе, приводимые уравнения носят сугубо теоретический характер [4], учитывают интегральные характеристики процесса [5] или его макрокинетическую [6].

Во всех случаях математического моделирования многокомпонентных систем базовой проблемой является формирование состава исходного сырья по реагирующим компонентам. Формирование состава исходного сырья должно быть:

во-первых, в достаточной степени адекватным исходному сырью процесса и траекториям химизма его превращения;

во-вторых, не чрезмерно трудоемким при экспериментальном определении физико-химических характеристик многочисленных частных реакций (константы скорости реакций, энергии активации реакций, предэкспоненциальные коэффициенты и т.д.).

В настоящей статье эта задача рассматривается на примере процесса гидроочистки дизельного топлива.

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 (см. уравнение 1). По мере ужесточения требо-

ваний к качеству дизельного топлива и снижения уровня допустимого содержания серы потребовалось существенно увеличить время контакта очищаемого топлива с катализатором и, как следствие, объем катализатора, загружаемого в реактор гидроочистки, что привело к переходу от однореакторной схемы процесса к многореакторной (чаще всего двухреакторной) с параллельно или последовательно работающими аппаратами [7]. Подобная ситуация требует при математическом моделировании процесса гидроочистки перехода от формального определения содержания серы в сырье к достаточно корректному учету состава топлива по гидрируемым сераорганическим соединениям из-за того, что скорость гидрирования различных компонентов уменьшается в ряду меркаптаны > сульфиды > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены.

На эффективность гидроочистки дизельного топлива существенно влияет не только принадлежность гидрируемого компонента к соответствующему классу сераорганики, но и его концентрация в сырье. В работе [8] 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 трудногидрируемых компонентов с константами скорости реакции соответственно 20 и 5 ч⁻¹. Показано, что по мере увеличения концентрации трудногидрируемого серосодержащего компонента в сырье роль вещества, лимитирующего качество очистки дизельного топлива, может постепенно переходить от легкогидрируемого к трудно гидрируемому компоненту.

Можно рассмотреть три основных направления детализации состава сырья гидроочистки при математическом моделировании этого процесса.

Первое направление, наиболее строгое в теоретическом отношении, – попытка идентификации достаточно представительного набора сераорганических соединений дизельного топлива и разработка банка данных возможных маршрутов реакций [9, 10]. Например, в работе [10] приводится характеристика 38 реакций гидрирования сераорганических компонентов (от меркаптанов до дибензотиофенов), входящих в дизельное топливо. Однако, если учесть, что в составе дизельной фракции может находиться большое число сераорганических сое-

динений (более 300 [11]), то для решения конкретной задачи приходится выполнять многочисленные предварительные кинетические эксперименты для получения физико-химических характеристик реакций, необходимых для моделирования процесса, в первую очередь, констант уравнения Аррениуса, которые не могут служить справочными данными, поскольку существенно различаются у различных авторов в силу особенностей моделей кинетики и свойств катализатора и исходного сырья [12–14]. Это направление достаточно сложно реализовать из-за микроконцентраций многих сераорганических веществ в реакционной смеси, что требует использования дорогостоящих препаратов и прецизионного аналитического инструментария.

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 уже не только эффективный, но и условный характер, а формируемые группировки компонентов весьма произвольны [10, 15, 16–19]. Основные недостатки этого направления: произвольность и субъективность формирования псевдокомпонентов; необходимость идентификации отдельных групп сераорганических компонентов и их концентрации в сырье, а также в продуктах реакции при исследовании кинетики гидроочистки дизельного топлива для расчета условных эффективных констант скорости реакции гидродесульфурзации псевдокомпонентов, что также требует большого объема предварительных экспериментов.

Более удобен при математическом моделировании гидроочистки дизельного топлива третий вариант характеристики сырья: сырье разделяется на узкие фракции, в каждой из которых совокупность сераорганических веществ рассматривается как псевдокомпонент [20, 21]. Концентрацию псевдокомпонента в узкой фракции можно определить по анализу на общую серу, что существенно упрощает стадию предварительной экспериментальной проработки процесса по сравнению с вторым вариантом. Третий вариант формирования модели сырья необходим прежде всего при разработке перспективного процесса гидроочистки с предварительным фракционированием сырья на две широкие фракции с их последующим отдельным гидрированием.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использован метод математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива при использовании новой формы представления сырья по удаляемым примесям по принципу формирования псевдокомпонента как совокупности сераорганических компонентов, находящихся в узких фракциях исходного дизельного топлива.

Объектом исследования являлась сформированная по приведенным в литературных материалах сведениям база данных по кинетике гидроочистки дизельного топлива на лабораторных и пилотных установках, позволяющая рассчитать константу скорости реакции гидродесульфурзации k по уравнению (1).

При расчетном анализе процесса гидроочистки использовался также близкий по параметрам к реальному сырью гидроочистки ряд вариантов модельного сырья, в котором сераорганические компоненты были представлены 10 псевдокомпонентами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным параметром, позволяющим выполнять математическое моделирование процесса гидроочистки, является константа скорости реакции гидродесульфурзации индивидуального компонента или псевдокомпонента, характеризующего в той или иной форме совокупность ряда сераорганических веществ в сырье гидроочистки или его узкой фракции. Сложность трехфазного процесса гидроочистки привела к тому, что его кинетика обычно рассматривается относительно достаточно условной объемной скорости подачи сырья v по отношению к объему катализатора (ОСПС) в ч^{-1} , однако в обсуждаемых расчетах для наглядности кинетика процесса будет анализироваться по обессериванию сырья за конкретное условное время контакта сырья с катализатором $\tau = 1/v$.

При приборном исследовании и математическом моделировании реакционных сложных многокомпонентных систем преимущественно процесс исследуется при постоянном времени контакта сырья с катализатором с расчетом константы скорости реакции гидроочистки сырья как по-

Таблица 1. Зависимость содержания общей серы в гидрогенизате от удельного объемного расхода сырья при гидроочистке фракций дизельного топлива

Фракция дизельного топлива, °С	Температура, °С	Давление, МПа	Кратность циркуляции водородсодержащего газа, нм ³ /м ³	ОСПС, ч ⁻¹	Содержание общей серы, ppm	Литература
155–354	360	6.4	0.84 ^a	∞	5752	[9]
				1	870	
				2	1177	
				3	1979	
				4	2280	
180–300	360	4.0	200	5	2708	[23]
				∞	9200	
				1	150	
				2	250	
				3	400	
				4	500	
				5	600	
180–360	360	4.0	200	6	700	[23]
				7	900	
				∞	11700	
				2	1100	
				3	1300	
				4	1600	
				5	1800	
300–360	360	4.0	200	6	2200	[23]
				∞	14700	
				1	1400	
				2	2500	
				3	3700	
Газойль	350	2,5	100	4	5000	[24]
				∞	1100	
				1	440	
				2	473	
				3	495	
				4.5	1045	

^a Размерность параметра, мас. %.

стоянной характеристики процесса [22]. Однако в немногочисленных исследованиях, выполненных при варьировании времени контакта реакционной смеси с катализатором, наблюдаются ситуации, противоречащие классическим подходам – константа скорости реакции изменяется в ходе процесса. Ниже приводятся некоторые подобные обобщенные литературные данные по исследованиям гидроочистки дизельного топлива, когда рассматривалось изменение содержания общей серы в гидрогенизате при постоянстве всех параметров

процесса кроме объемной скорости подачи сырья v (табл. 1). При увеличении v вполне закономерно происходило увеличение концентрации серы в нарабатываемом гидрогенизате, однако при этом наблюдалось не постоянство расчетной по уравнению (1) эффективной константы скорости $k_{эф}$ реакции гидродесульфуризации, а ее существенное возрастание при уменьшении времени контакта сырья с катализатором (рис. 1), причем это изменение носит системный характер и не является следствием погрешности эксперимента [23]. При этом

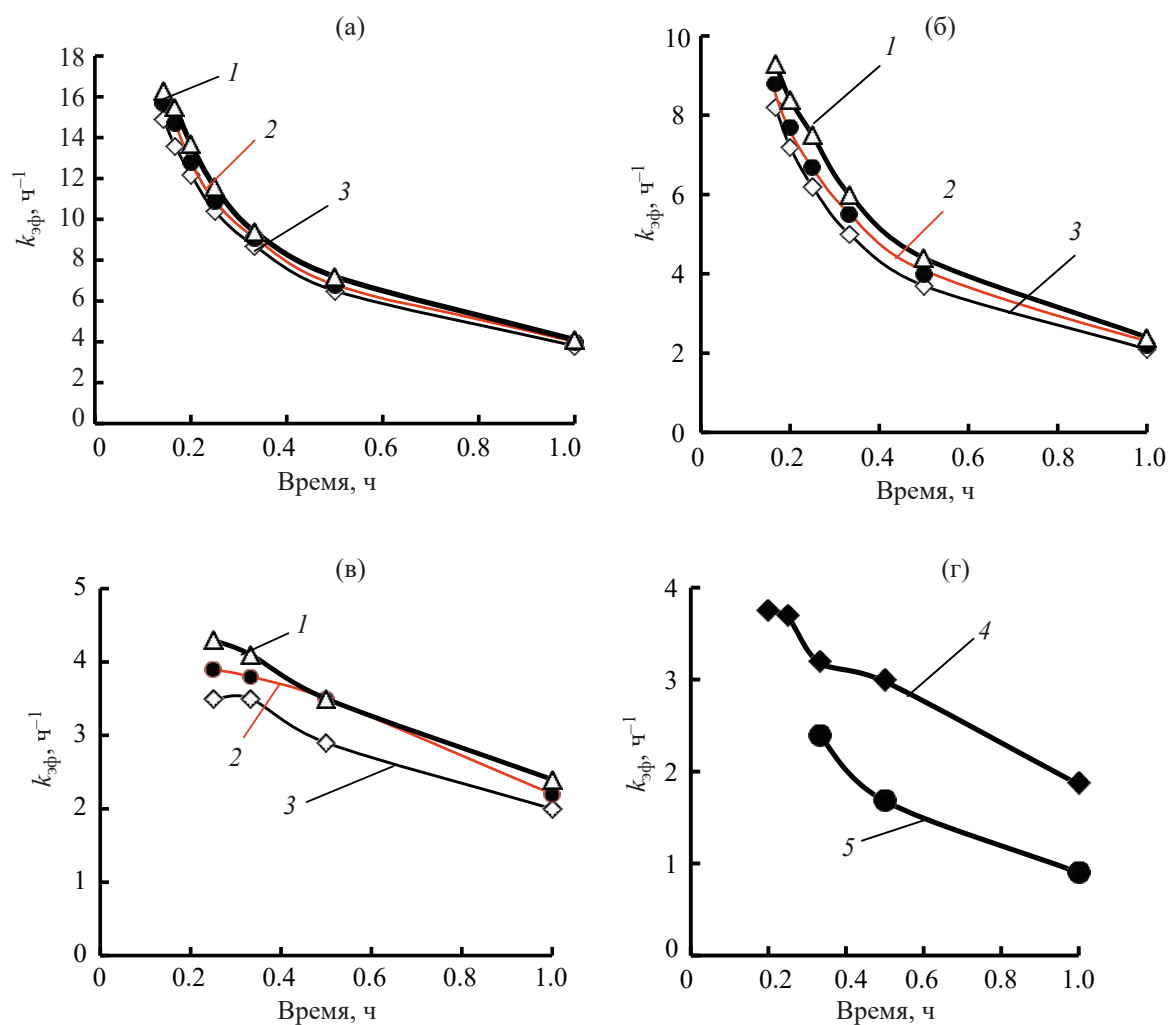


Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости реакции $k_{эф}$ от времени контакта гидроочищаемого продукта с катализатором: а – фракция 180–300°C; б – фракция 180–360°C; в – фракция 300–360°C по [23] (кривые: температура гидроочистки 1 – 360°C, 2 – 350°C, 3 – 340°C); г – фракция 155–354°C по [9] (4) температура гидроочистки – 360°C, 5 – лигроин по [24] (температура – 360°C). Точки – опытные данные соответствующих авторов.

расчетные значения $k_{эф}$ для различных фракций дизельного топлива по мере утяжеления фракций и концентрирования в них наиболее трудногидрируемых сераорганических веществ уменьшается, что полностью согласуется с теоретическими представлениями о специфике гидроочистки дизельного топлива.

В целом для всех рассмотренных в табл. 1 примерах значения эффективной константы скорости реакции $k_{эф}$ лежат в пределах 4–16 (рис. 1), что достаточно хорошо согласуется с данными работы [25], в которой значения констант скорости реакции гидродесульфуризации для циклических сера-

органических компонентов определены от 15 ч⁻¹ для бензотиофена до 0.42 ч⁻¹ для триметилдибензотиофена. Можно также предполагать, что значения $k_{эф}$ для более активно гидрируемых сульфидов будут существенно больше, чем 16 ч⁻¹. Так в [26] при гидроочистке смеси дизельной фракции и рапсового масла при времени контакта 0.5 ч, соотношении водород:сырье = 600, давлении 4 МПа, температуре 340 осконстанта $k_{эф}$ составляла от 18 до 24 ч⁻¹, а при очистке дизельного топлива доходила до 44 ч⁻¹.

Наблюдаемое изменение константы $k_{эф}$ во времени процесса позволяет считать, что химизм

Таблица 2. Характеристика вариантов модельного сырья гидроочистки

Номер псевдокомпонента	Константа скорости реакции, ч ⁻¹	Содержание сераорганики в псевдокомпоненте, ppm			
		вариант 1	вариант 2	вариант 3	вариант 4
1	19	1000	3000	100	300
2	17	1000	2000	200	500
3	15	1000	1500	300	1000
4	13	1000	1000	400	1200
5	11	1000	900	600	2000
6	9	1000	600	900	2000
7	7	1000	400	1000	1200
8	5	1000	300	1500	1000
9	3	1000	200	2000	500
10	1	1000	100	3000	300

процесса гидроочистки в целом должен характеризоваться не вырождающимися по существу константами скорости реакции, а переменными по величине кинетическими характеристиками K , изменяющимися в ходе процесса

Парадокс непостоянства параметра, рассчитываемого формально как константа скорости реакции гидродесульфуризации, ставит три задачи:

- анализ особенностей непостоянства во времени величины $k_{эф}$;
- формирование математической модели варьруемости $k_{эф}$ во времени;
- оценка условий постановки эксперимента для адекватной оценки $K(\tau)$.

Анализ особенностей изменения во времени величины $k_{эф}$ на базе расчетов гидроочистки модельного сырья

Математическая модель гидрируемости индивидуальных сераорганических компонентов в псевдокомпоненте или псевдокомпонентов в исходном сырье гидроочистки имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{S1}}{d\tau} &= -k_{эф1}C_{S1} \\ \frac{dC_{S2}}{d\tau} &= -k_{эф2}C_{S2} \\ \frac{dC_{Si}}{d\tau} &= -k_{эфi}C_{Si} \\ \frac{dC_{Sm}}{d\tau} &= -k_{эфm}C_{Sm} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$C_{PS} = C_{S1} + C_{S2} + \dots + C_{Sm}, \quad (3)$$

$$\frac{dC_{PS}}{d\tau} = K(\tau)C_{PS}, \quad (4)$$

где C_{Si} и $k_{эфi}$ – соответственно концентрация сераорганического i -го компонента и эффективная константа скорости i -ой реакции гидрогенолиза при известных m сераорганических компонентах в сырье гидроочистки или соответственно концентрация сераорганического i -го псевдокомпонента по общей сере и константа скорости i -ой реакции гидрогенолиза i -го псевдокомпонента при принятых m сераорганических псевдокомпонентах в сырье гидроочистки; C_{PS} – текущая концентрация сераорганики в гидрогенизате по общей сере; $K(\tau)$ – кинетическая характеристика в виде зависимости, формализующей изменение константы скорости гидрогенолиза по сере в целом $k_{эфS}$ во времени.

В реальной многокомпонентной реагирующей системе, в частности сераорганической, очевидно, что компоненты, участвующие в высокоскоростных реакциях, быстро выводятся из реакционной среды, благодаря чему на начальной стадии процесса при высокой начальной концентрации таких компонентов расчетные значения константы скорости реакции будут высокими, а затем начнут уменьшаться. В качестве примера рассмотрим расчет процесса обессеривания модельного дизельного топлива для четырех вариантов распределения состава сырья по сере при одинаковом содержании общей серы 10000 ppm в сырье (табл. 2) при делении сырья на 10 узких фракций, в каждой из

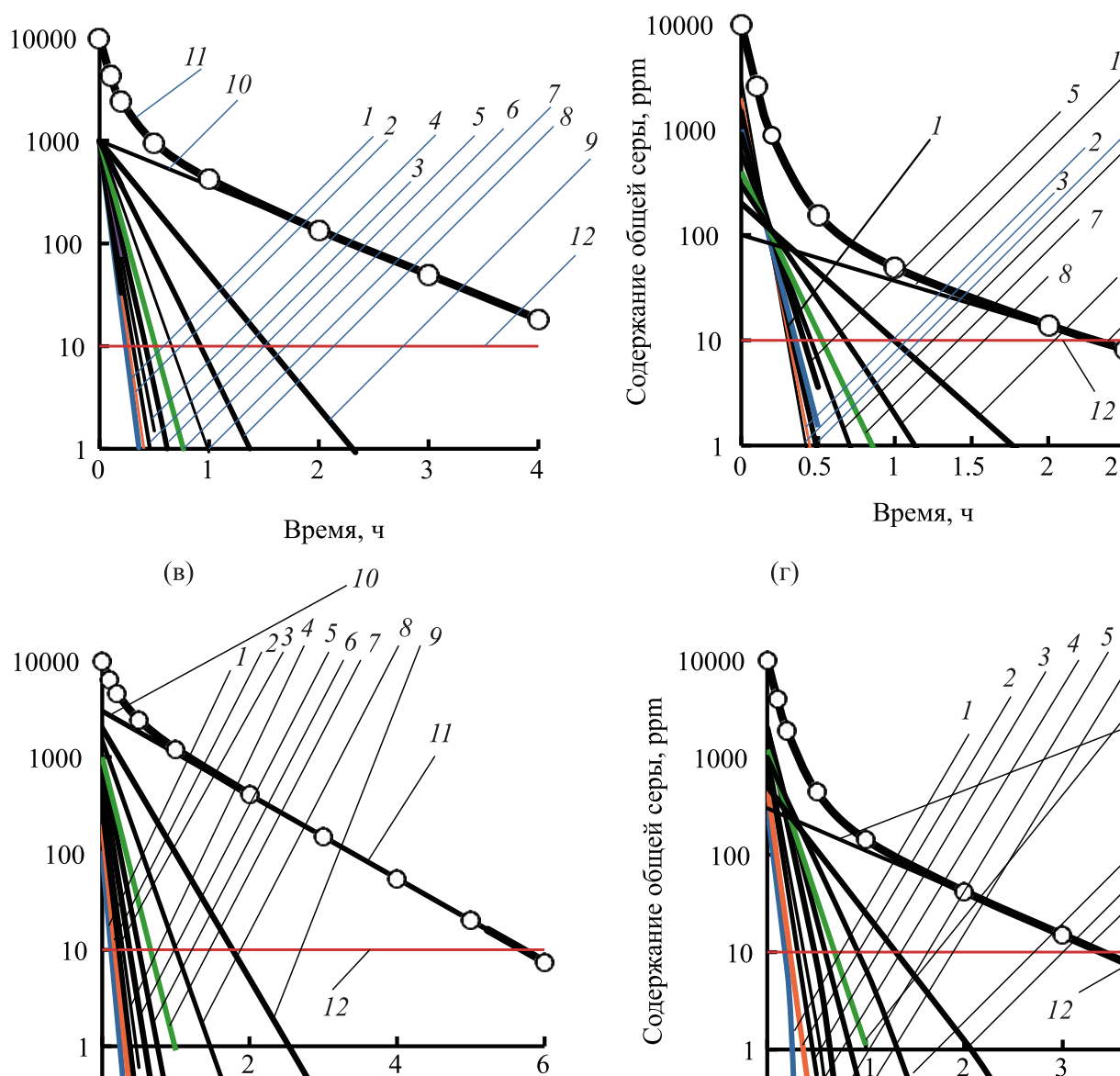


Рис. 2. Изменение содержания общей серы в гидрогензате и сераорганических псевдокомпонентах в процессе гидроочистки модельного сырья различного состава: а – вариант 1; б – вариант 2; в – вариант 3; г – вариант 4. Линии 1, 2, ..., 10 – содержание общей серы в соответствующих номерах псевдокомпонентов (в узких фракциях); 11 – содержание общей серы в гидрогензате; 12 – допустимое содержание серы в очищенном дизельном топливе.

которой сформирован сераорганический псевдокомпонент; диапазон констант скоростей реакций гидродесульфуризации псевдокомпонентов принят от 1 до 19. Поскольку кривая истинных температур кипения фракций дизельного топлива практически линейна, то при формировании псевдокомпонентов по равнотемпературным узким фракциям принят линейный характер распределения констант скоростей реакции гидродесульфуризации по псевдокомпонентам. Так как в сырье гидроочистки из

нефтей различных месторождений встречаются разнообразные виды распределения сераорганики, то в первом варианте рассмотрено равномерное распределение сераорганики по всем псевдокомпонентам, во втором – параболическое изменение распределения с концентрированием ее легкогидрируемых компонентов в низкокипящих узких фракциях, в третьем – параболическое распределение с концентрированием трудногидрируемых компонентов в высококипящих узких фракциях, в

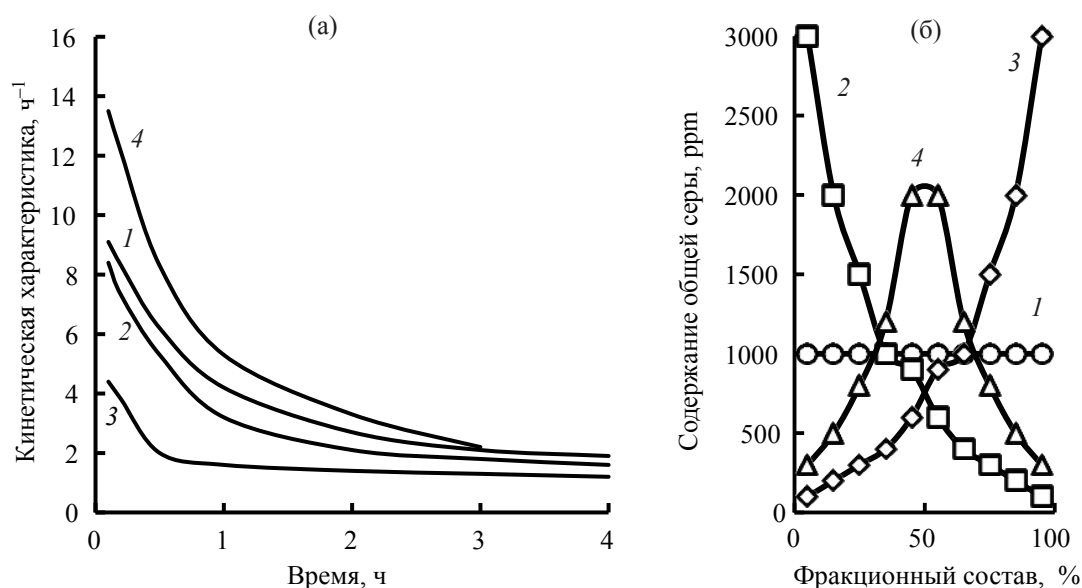


Рис. 3. Зависимость кинетической характеристики от времени гидроочистки (а) при различной функции распределения содержания общей серы в псевдокомпонентах сырья по табл. 2 (б): 1 – равномерное распределение (вариант 1); 2 – параболическое распределение (вариант 2); 3 – параболическое распределение (вариант 3); 4 – синусоидальное распределение (вариант 4).

четвертом – близкое к синусоидальному с максимумом концентрации сераорганики в средних узких фракциях, что по сути качественно охватывает все потенциально возможные варианты распределений сераорганических компонентов в сырье гидроочистки.

Расчет кинетики гидроочистки модельных смесей выполнялся до достижения остаточного содержания общей серы в псевдокомпоненте 0.1–1 ppm при допустимом содержании серы в очищенном гидрогенизате 10 ppm.

На основе уравнения (3)

$$C_S(\tau) = C_{S0} e^{-K(\tau)\tau} = \sum_{i=1}^{i=m} C_{S0i} e^{-k_{effi}\tau} = \aleph, \quad (5)$$

тогда

$$K(\tau) = (\ln C_{S0} - \ln \aleph) / \tau. \quad (6)$$

В уравнениях (5), (6): \aleph – численное значение текущей концентрации сераорганики в гидрогенизате, рассчитываемое как $C_S(\tau)$; C_{S0} и C_{S0i} – исходное содержание сераорганики по общей сере в сырье и псевдокомпонентах.

Результаты расчетов $C_S(\tau)$ и $K(\tau)$; приведены на рис. 2 и рис. 3.

Расчеты показали, что во всех рассмотренных случаях глубокая гидроочистка дизельного топлива лимитируется наиболее трудно гидрируемым псевдокомпонентом, при этом для достижения необходимой глубины гидродесульфуризации дизельного топлива до 10 ppm концентрация каждого сераорганического псевдокомпонента в гидрогенизате должна быть меньше 10 ppm и необходимое время контакта очищаемого дизельного топлива с катализатором в зависимости от распределения сераорганики в исходном сырье может изменяться в 1.5–2 раза. Изменение кинетической характеристики $K(\tau)$ во времени гидроочистки носит асимптотический характер и стремится к значению константы скорости реакции наиболее трудно гидрируемого компонента или псевдокомпонента. На форму зависимости $K(\tau) = f(\tau)$ существенное значение имеет закономерность распределения концентрации сераорганических веществ в исходном сырье (рис. 3), при этом пропорциональное изменение концентраций этих веществ даже в широком диапазоне значений не влияет на величину кинетической характеристики (рис. 4).

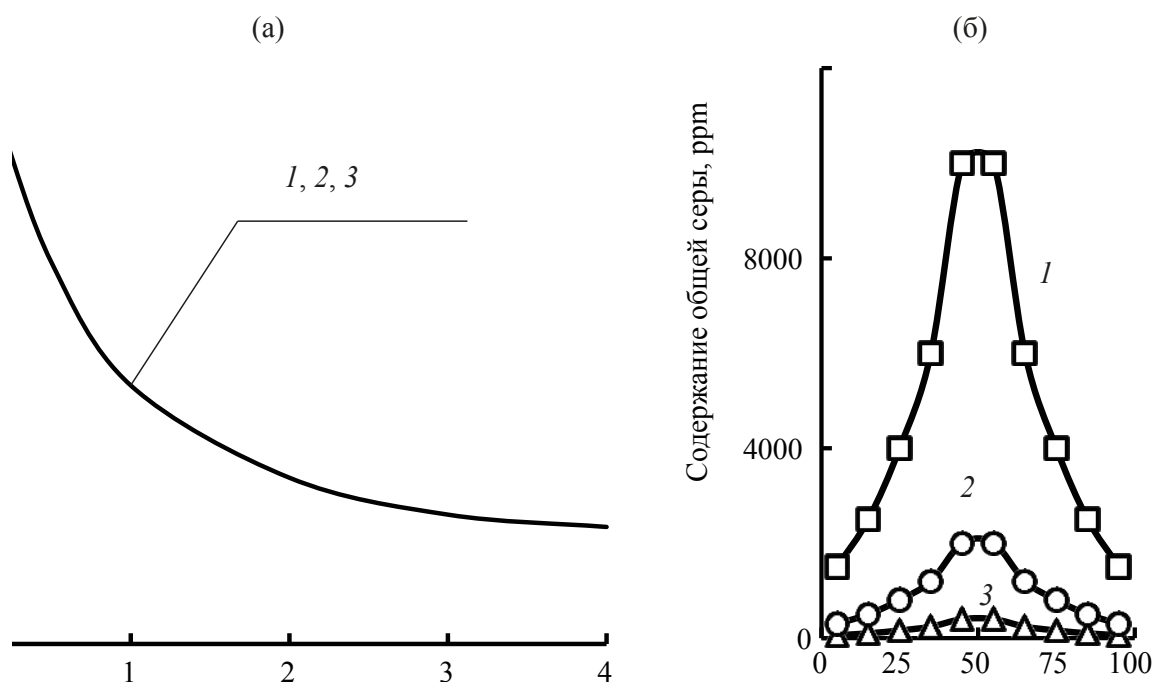


Рис. 4. Зависимость кинетической характеристики от времени гидроочистки (а) по варианту 4 (табл. 2) при инвариантном распределении содержания общей серы в псевдокомпонентах сырья (б): 1 – 50000 ppm; 2 – 10000 ppm; 3 – 2000 ppm.

Формирование эмпирической математической модели варьированности $k_{эф}$ во времени для модельного сырья

Анализ особенностей гидроочистки модельного сырья позволяет сделать вывод, что в широком диапазоне распределения концентрации сераорганики по псевдокомпонентам (табл. 2) независимо от необходимого времени гидроочистки, начиная от времени около двух часов, кривая изменения концентрации общей серы в гидрогенизате асимптотически стремится к линии концентрации наиболее трудно гидрируемого компонента (рис. 2), а кинетическая характеристика определяется при этом значениями констант скоростей реакции наиболее трудногидрируемых компонентов. Зависимость кинетической характеристики $K(\tau)$ от времени процесса в всех рассматриваемых случаях может быть описана уравнением вида:

$$K(\tau) = \frac{A}{1 + B\tau}, \quad (7)$$

где A и B – коэффициенты.

Для расчета коэффициентов A и B использованы многочисленные расчетные значения $K(\tau)$, полученные по уравнению (6) для четырех вариантов процесса гидроочистки модельного сырья. При решении задачи были учтены особенности проведения реальных исследований процесса гидроочистки дизельного топлива, когда в реактор загружается всего 5–10 см³ катализатора и трудно обеспечивать подачу реагентов в микроколичествах (например, при продолжительности реакции 2 ч в реактор необходимо подавать всего 2.5–5 см³ дизельного топлива в час при гарантировании стационарности процесса) и исследователи выполняют эксперименты обычно только при одной-двух скоростях подачи сырья. В связи с этим пришлось отказаться от обработки массивов значений $K(\tau) = f(\tau)$, обобщенных на рис. 3, методом наименьших квадратов, обеспечивающим наиболее достоверный расчет коэффициентов A и B , а рассчитывать значения коэффициентов A и B только по двум значениям $K(\tau)$ при произвольных значениях τ при продолжительности опыта не более одного часа для нескольких вариантов исходных данных, рассчитанных по (6),

Таблица 3. Сопоставление кинетических характеристик, рассчитанных по кинетике гидроочистки аппроксимиремых уравнением (7)

Метод расчета	A	B	Значения $K(\tau)$, ч^{-1} , для времени реакции, ч							
			0	0.1	0.2	0.5	1	2	3	4
Вариант сырья 1 по табл. 2										
Кинетика по уравнению (6)	–	–	–	8.40	7.06	5.60	3.16	2.15	1.77	1.58
Аппроксимация по уравнению (7)	24.57	6.77	24.57	14.54	10.43	5.60^a	3.16^a	1.68	1.15	0.87
	8.54	1.05	8.54	7.73	7.06	5.60	4.16	2.75	2.05	1.64
	9.60	1.86	9.60	8.40	7.46	5.60	3.95	2.48	1.81	1.43
	10.37	2.36	10.37	8.40	7.06	4.77	3.09	1.82	1.29	0.99
Вариант сырья 2 по табл. 2										
Кинетика по уравнению (6)	–	–	–	13.53	12.14	8.33	5.32	3.78	2.34	
Аппроксимация по уравнению (7)	19.18	2.60	19.18	15.21	12.61	8.33	5.32	3.08	2.17	1.68
	17.46	2.19	17.46	14.32	12.14	8.33	5.46	3.24	2.30	1.78
	16.03	1.85	16.03	13.53	11.70	8.33	5.62	3.41	2.45	1.90
	17.86	2.35	17.86	14.45	12.14	8.19	5.32	3.15	2.21	1.74
Вариант сырья 3 по табл. 2										
Кинетика по уравнению (6)	–	–	–	4.47	3.86	2.82	2.10	1.59	1.40	1.30
Аппроксимация по уравнению (7)	4.29	1.04	4.29	3.88	3.55	2.82	2.10	1.39	1.03	0.83
	5.12	1.04	5.12	4.40	3.86	2.82	1.96	1.20	0.86	0.68
	5.23	1.71	5.23	4.47	3.89	2.82	1.92	1.18	0.85	0.66
	5.30	1.87	5.30	4.47	3.86	2.74	1.84	1.16	0.80	0.62
Вариант сырья 4 по табл. 2										
Кинетика по уравнению (6)	–	–	–	9.54	8.31	6.22	4.24	2.73	2.16	1.90
Аппроксимация по уравнению (7)	11.67	1.75	11.67	9.92	8.64	6.22	4.24	2.16	1.86	1.45
	10.70	1.44	10.70	9.35	8.31	6.22	4.38	2.75	2.00	1.58
	11.00	1.54	11.00	9.54	8.41	6.22	4.33	2.27	1.96	1.53
	11.02	1.55	11.02	9.54	8.31	6.20	4.32	2.25	1.95	1.52

^a при аппроксимации $K(\tau)=f(\tau)$ по (7) для расчета коэффициентов A и B использовались два значения $K(\tau)$ из расчета кинетики по (6), отмеченные жирным шрифтом.

например при базовом времени контакта 0.5 и 1 ч, 0.2 и 0.5 ч, 0.1 и 0.5 ч, 0.1 и 0.2 ч. В табл. 3 занесены некоторые результаты аппроксимации зависимости $K(\tau) = f(\tau)$, рассчитанные по (7) для вариантов 1–4 по табл. 2.

Несмотря на некоторый разброс аппроксимиремых значений $K(\tau) = f(\tau)$, рассчитанных по уравнению (7) по различным парам исходных данных для определения величин коэффициентов A и B, корреляция между значениями $K(\tau)$, рассчитанными по уравнению кинетики (6) и аппроксимиремыми по (7) вполне приемлема (рис. 5). При этом сходимость между результатами кинетических расчетов гидроочистки по (6) и их аппроксимации по (7) по четырем вариантам использовавшегося модельно-

го сырья процесса достигалась не только в зоне базовых точек, но и за их пределами.

Особенности формирования эмпирической математической модели варьированности $K(\tau)$ во времени для гидроочистки реального сырья

Была выполнена проверка возможности описания изменения кинетической характеристики $K(\tau)$ во времени при помощи уравнения (7) по данным гидроочистки реальных фракций дизельного топлива на пилотной установке, приведенным в [23]. На рис. 6 дано сравнение значений кинетических характеристик, полученных по опытным данным [23] при гидроочистке трех фракций дизельного топлива при 350°C на CoMo-катализаторе в ди-

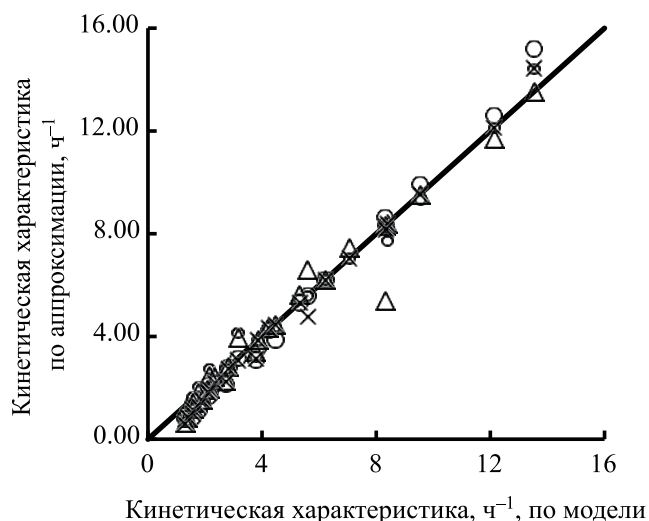


Рис. 5. Корреляция между значениями $K(\tau)$, рассчитанными по уравнению кинетики (6) и аппроксимируемым по (7) для различных пар исходных данных по табл. 3 для четырех вариантов модельного сырья (точки \times , \circ , Δ и \circ).

апазоне условного времени контакта от 0.143 до 1 ч и рассчитанных по уравнению (6) с значениями $K(\tau)$, определенными по уравнению $K(\tau) = A/(1 + B\tau)$, в котором численные значения коэффициентов A и B были определены для каждой кривой по двум точкам: значениям $K(\tau)$ для времени реакции 0.5 и 1 ч. При этом для фракции 180–300°C значения A и B составили соответственно 22.68 и 4.66, для фракции 180–360°C – 22.0 и 8.99 и для фракции 300–360°C – 8.55 и 2.88. Как следует из материалов, приведенных на рис. 6, уравнение $K(\tau) = A/(1 + B\tau)$, позволяет количественно и качественно рассчитывать изменение кинетической характеристики процесса гидроочистки во времени процесса. Необходимо отметить, что решение аналогичной задачи, когда $K(\tau)$ определялось по уравнению $K(\tau) = A/(1 + B\tau)$, в котором численные значения коэффициентов A и B вычислялись для другой пары базовых точек (времени реакции (0.333 и 1 ч вместо 0.5 и 1 ч), количественно совпадало с решением, приведенным на рис. 6, с погрешностью не более 2 отн. %. Коэффициент A уравнения (7) можно интерпретировать как константу скорости реакции наиболее легкогидрируемого компонента сырья, подвергающегося интенсивному превращению в

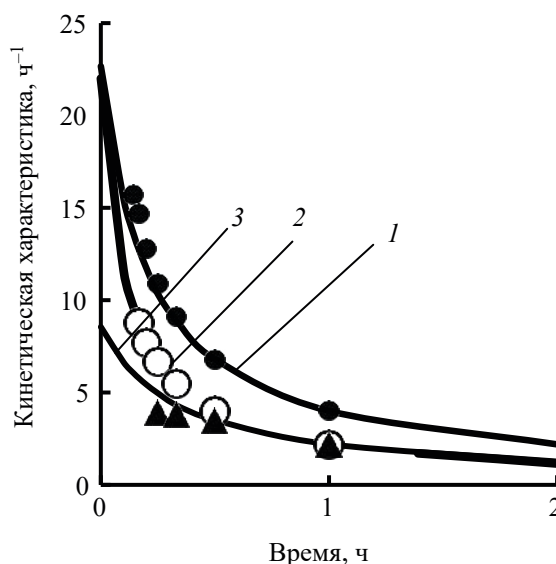


Рис. 6. Зависимость кинетической характеристики гидроочистки дизельного топлива от времени процесса при температуре 350°C: 1 – фракция 180–300°C, 2 – фракция 180–360°C, 3 – фракция 300–360°C. Линии – расчет по (7); точки – обработка опытных данных [23]: \bullet для 1, \circ для 2, \blacktriangle для 3.

первый момент контакта сырья с катализатором, поэтому значения коэффициентов A для гидроочистки сырья (180–360°C) и его легкой фракции (180–300°C) достаточно близки (22.68 и 22.0).

Использование кинетических характеристик позволяет намного более точно рассчитывать кинетику гидроочистки, чем при использовании в математической модели единичной константы скорости реакции, полученной на основе достаточно произвольного эксперимента. Практическая инвариантность расчета кинетической характеристики по отношению к базовым точкам, по которым определяются значения коэффициентов A и B , позволяет корректировать математическую модель гидроочистки дизельного топлива при использовании псевдокомпонентов, заменяя в системе уравнений (2) выражение вида

$$\frac{dC_{Si}}{d\tau} = -k_{\phi i} C_{Si}$$

на

$$\frac{dC_{Si}}{d\tau} = -\frac{A}{1 + B\tau} C_{Si},$$

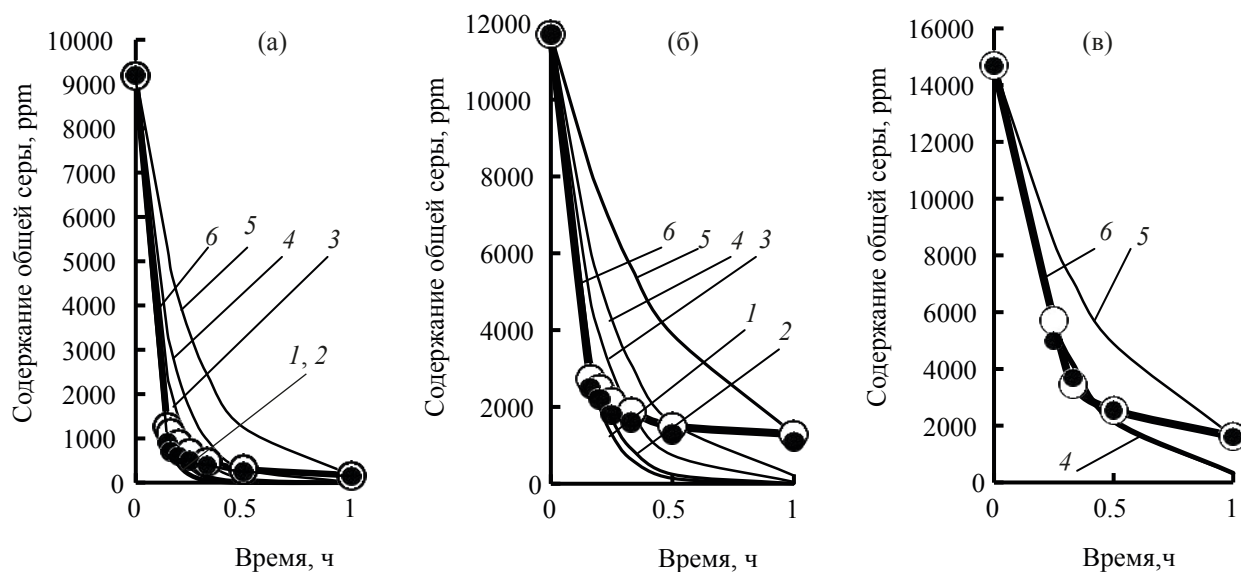


Рис. 7. Изменение содержания общей серы в гидрогенизате во времени для гидроочистки фракций дизельного топлива 180–300°C (а), 180–360°C (б), 300–360°C (в), рассчитанное по единичным константам скорости реакции, определенным по опытным данным [23] для времени реакции 0.147 ч (1), 0.2 ч (2), 0.25 ч (3), 0.33 ч (4), 0.5 ч (5), и по кинетическим характеристикам (кривые (б) и о). ● – опытные данные по [23], соответствующие кривым 1, 2, 3, 4, 5, 6.

а в случае моделирования гидроочистки по содержанию общей серы в сырье

$$\frac{dC_{PS}}{d\tau} = -\frac{A}{1+B\tau} C_{PS},$$

аналитическое решение задачи в последнем случае имеет вид

$$C(\tau) = C_0 e^{-\frac{A}{1+B\tau}}. \quad (8)$$

Контрольный расчет процесса гидроочистки трех фракций дизельного топлива (180–360, 180–300, 300–360°C) по исходным опытным данным [23] наглядно показывает, насколько учет кинетической характеристики по (8) вместо единичных констант скорости реакции повышает уровень валидации математического моделирования (рис. 7). 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 единственной точке, принятой в качестве базовой для расчета эффективной константы скорости реакции.

Таким образом, результаты математического моделирования кинетики гидроочистки дизельного топлива свидетельствуют о том, что при невозможности детального представления состава дизельного топлива по сераорганическим компонентам как многокомпонентной сложной смеси и выражения его через псевдокомпоненты, объединяющие совокупность сераорганических компонентов в узких фракциях, переход от константы скорости реакции гидроdesульфуризации к кинетической характеристике процесса позволяет существенно повысить уровень валидации математической модели процесса гидроочистки. Можно полагать, что рассмотренный прием решения задачи будет полезен и при моделировании других многокомпонентных реакционных систем нефтехимических процессов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Самойлов Наум Александрович, д.т.н., профессор, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3690-7531>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юсубов Ф. В., Халилов С.П. Математическое моделирование процесса коксования // Наука, техника, технологии (политехнический вестник). 2020. № 1. С. 454–457.
2. Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Назарова Г.Ю. Математическое моделирование процесса каталитического крекинга // Neftegaz.ru. 2019. № 9. С. 114–120.
3. Шариков Ю.В., Титов О.В. Моделирование и управление процессами окисления битумов в колонных окислительных аппаратах непрерывного действия // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. № 4 (23). С. 81–84.
4. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Стебнева В.И., Шафран Т.А., Киселева С.В., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга // Катализ в промышленности. 2017. № 6. С. 477–486. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-477-486>
5. Швец В.Ф., Сусков Ю.П., Козловский Р.А., Луганский А.И., Горбунов А.В. Термоокислительный крекинг мазута. Исследование процесса в проточном реакторе // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10. С. 19–25.
6. Доломатов М.Ю., Низамова Г.И., Хайрутдинова С.С. Особенности макрокинетики термолиза многокомпонентных углеводородных систем // Нефтегазовое дело. Электронный научный журн. 2015. № 4. С. 172–185. <https://doi.org/10.17122/ogbus-2015-4-172-185>.
7. Жилина В.А., Самойлов Н.А. Направления модернизации установок гидроочистки дизельного топлива // Нефтегазовое дело. Электронный научный журн. 2017. № 2. С. 90–109. <https://doi.org/10.17122/ogbus-2017-2-90-109>.
8. Samoilov N.A. Mathematical modeling and optimization of diesel-fuel hydrotreating // Theor. Foundations of Chemical Engineering. 2021. V. 55. № 1. P. 91–100. <https://doi.org/10.1134/S0040579520060202>
9. 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. V. 17. № 2. P. 1–8.
10. Кривцова Н.И., Кривцов Е.Б., Иванчина Э.Д., Головкин А.К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 640–644.
11. Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурциков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // Известия Томского политехнического университета. 2012. № 3. С. 121–125.
12. Чузлов В.А., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Кривцова Н.И., Коткова Е.П. Интеллектуальная гидроочистка // Neftegaz.ru. 2020. № 9. С. 121–105.
13. Акимов А.С., Морозов М.А., Федущак Т.А., Уймин М.А., Петренко Т.В., Восьмериков А.В., Журяков С.П. Гидродесульфирование дибензотиофена в присутствии массивных сульфидных катализаторов. Механизм реакций // Известия Томского политехнического университета. 2015. Т. 326. № 4. С. 91–98.
14. Tataurshikov A., Ivanchina E., Krivtcova E., Syskina A. Mathematical modeling of die sel fuel hydrotreating // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2015. V. 21. № 1. P. 2046. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/27/1/012046>
15. Al-Zeghayer Y.S., Jibri B.Y. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co–Mo/γ-Al₂O₃ catalyst // J. of Engineering Research. 2006. V. 3. № 1. P. 38–45. <https://doi.org/10.24200/tjer.vol3iss1pp38-42>
16. Bannatham P., Teeraboonthaikul 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. P. 4878–4886. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00382>
17. Xun Tang, Shuyuan Li, Changtao Yue, Jilai He, Jili Hou. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil // OilShale. 2013. V. 30. № 4. P. 517–535. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.798-799.12>
18. Yachen Yin, Wenbin Chen, Guilian Wu, FengXin, Kang Qin, Yitao Lu, Le Zhang, Mingfeng Li. Kinetics towards mechanism and real operation for ultra-deep hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel // AIChE Journal. 2021. 18 Jan. First published: 18 January 2021.
19. 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. V. 66. № 3. P. 479–490. <https://doi.org/10.2516/ogst/2010005>
20. 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. P. 380–381.
21. Самойлов Н.А., Жилина В.А. Принципы формирования сераорганических псевдокомпонентов при рас-

- чете процесса гидроочистки дизельного топлива. // Башкирский химический журн. 2020. № 4. С. 42–48. <https://doi.org/10.17122/bcj-2020-4-46-52>
22. *Кривцова Н.И., Иванчина Э.И., Занин И.В., Ландль Ю.И., Татаурицков А.А.* Кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракции нефти // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 3. С. 83–86.
23. *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.
24. *Elfgi 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 // J. Teknologi. 2011. V. 56. P. 53–73.
25. *Song C.* An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catalysis to day. 2003. V. 86. P. 211–263. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7)
26. *Vlasova E.N., Dely I.V., Nuzhdin A.I., Aleksandrov P.V., Gerasimov E.Yu., Aleshina G.I., Bukhtiyarova G.A.* Catalytic properties of CoMo/Al₂O₃ sulfide catalysts in the hydrorefining of strait-run diesel fraction mixed with rapeseed oil // Kinetics and catalysis. 2014. V. 55. № 4. P. 481–491. <https://doi.org/10.1134/S0023158414040144>