УДК 665.658.62

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2021 г. Н.А. Самойлов*

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия *e-mail: naum.samoilow@yandex.ru Поступила в редакцию 10.07.2020 г. После доработки 13.07.2020 г. Принята к публикации 14.07.2020 г.

Рассмотрены основные подходы к разработке реакторного блока процесса гидрообессеривания дизельных топлив с учетом реакционной способности сераорганических компонентов, входящих в состав дизельного топлива, и формирования псевдокомпонентов, условно объединяющих группу сераорганических компонентов. По мере увеличения концентрации легко- или трудногидрируемых серосодержащих компонентов в сырье роль лимитирующего качество очистки дизельного топлива вещества может переходить от легкогидрируемого к трудногидрируемому псевдокомпоненту и наоборот. Сопоставлена эффективность работы пяти вариантов реакторного узла установок гидроочистки. Показано, что с позиции минимизации загрузки катализатора оптимальной является двухреакторная схема процесса гидроочистки с раздельной подачей в реакторы низкокипящей и высококипящей фракций прямогонного дизельного топлива. Обоснована необходимость определения температурной границы их деления с учетом качественного и количественного состава этих фракций по сераорганическим веществам.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, математическое моделирование и оптимизация гидроочистки, кинетика химической реакции, сераорганические вещества

DOI: 10.31857/S0040357120060202

введение

Гидроочистка дизельного топлива относится к наиболее крупнотоннажным процессам нефтехимии. Специфика процесса заключается в том, что его реализация выполняется при наличии целого ряда неблагоприятных факторов [1]. К ним можно отнести:

проведение процесса при весьма высоких давлениях 3–8 МПа;

 низкое содержание сераорганических соединений в исходном сырье — 1.5—0.8 мас. %, в результате чего гидроочистка как химический процесс происходит при весьма низких скоростях реакции обессеривания;

 процесс в целом осуществляется в наиболее сложной в реализации трехфазной системе: жидкофазное сырье, водородсодержащий газ, бифункциональные твердые катализаторы, обеспечивающие реализацию гомолитических и гетероциклических реакций [2, 3];

 – большое количество разнообразных сераорганических соединений, что существенно осложняет формирование математических моделей процесса; одновременно с гидрообессериванием происходит большое число дополнительных реакций с участием водорода (гидродеазотирование, гидрирование ароматических углеводородов);

 жесткие требования к качеству дизельного топлива, ограничивающие содержание серы;

 постепенная дезактивация катализатора, приводящая к нестабильности работы установок гидроочистки.

Пока невысокие требования к качеству дизельного топлива обеспечивались за счет снижения содержания общей серы в результате гидроочистки в 5–10 раз, не играло особого значения то, что различные сераорганические компоненты сырья имеют различную скорость гидрирования. Это позволяло использовать в расчетах квазигомогенную схему процесса обессеривания в целом [4, 5] по схеме обобщенной реакции

$$RS + H_2 \rightarrow HC + H_2S$$
,

где RS, H_2 , HC, H_2S – соответственно совокупное сераорганическое вещество, водород, углеводород, сероводород.

В этом случае благодаря тому, что водород вводится в процесс гидроочистки в большом из-

бытке (расход водородсодержащего газа 200– 800 м³/м³ сырья), реакцию обессеривания можно было рассматривать как реакцию псевдопервого порядка и кинетика гидроочистки описывалась уравнением

$$\frac{dC_{RS}}{d\tau} = -KC_{RS}$$

где C_{RS} — концентрация обобщенной совокупности сераорганических компонентов в реакционной системе, τ — время реакции, K — константа скорости реакции, носящая в силу принятых допущений эффективный характер.

По мере ужесточения требований к качеству дизельного топлива и снижения уровня допустимого содержания серы стандартами от Евро-3 (350 млн^{-1}) к Евро-5 (10 млн^{-1}) стали совершенствоваться схемы реакторных блоков установки гидроочистки с переходом от единичных реакторов к более сложным системам: двухреакторные схемы с последовательно и параллельно работающими реакторами, трехреакторные схемы, реакторы с несколькими слоями различных по селективности катализаторов, использование рецикла очищенного сырья и др. [6–14].

Одновременно начали углубляться математические модели гидроочистки.

Степень активности соединений серы в реакциях гидрогенолиза различна и убывает в ряду: меркаптаны > сульфиды > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены. При этом наиболее трудногидрируемые соединения тиофенового ряда сконцентрированы преимущественно в тяжелых фракциях, выкипающих выше 330°С. При увеличении температуры проведения процесса возрастает степень гидрирования сернистых и непредельных соединений, увеличивается дегидрогенизация нафтенов, однако при значениях выше 420°С эффективность целевых реакций заметно снижается по причине перехода процесса в диффузионную зону, зато повышается скорость реакций крекинга, провоцирующих образование кокса, а сам катализатор начинает спекаться с разрушением пористой структуры. Поэтому основное внимание уделяется формированию математических моделей кинетики гидрогенизации в диапазоне температур 320-380°С [15-20] с альтернативными подходами к решению задачи. Первый подход заключается в идентификации предельно полного набора сераорганических компонентов дизельного топлива и разработки банка данных возможных маршрутов реакций, например в [21] приводится характеристика 38 реакций гидрирования сераорганических компонентов с числом атомов углерода в молекуле от 2 до 12, входящих в следующие группы веществ: меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены, дибензотиофены. Однако реализовать кинетические эксперименты для получения необходимых для моделирования процесса физико-химических характеристик реакций, в первую очередь констант уравнения Аррениуса (энергии активации и предэкспоненциального множителя), достаточно проблематично из-за микроконцентраций многих компонентов в реакционной смеси. Второй подход заключается в определенной мере формальном 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 и не позволяют формировать объективный анализ реакционного процесса. Например, в [15] 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 [22] 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, включающие алкильные цепи от 1 до 5 углеродных атомов, при этом в ходе математического моделирования гидроочистки учитываются далеко не эквивалентные составы сырья, в том числе по сераорганическим компонентам (табл. 1).

С позиций непосредственного использования математических моделей для управления промышленными реакторами гидроочистки более рационально второе направление, однако при этом необходим детальный анализ процесса с учетом сераорганических компонентов, лимитирующих глубину гидродесульфуризации дизельного топлива.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Очевидно, что обеспечение глубины очистки дизельного топлива до необходимого допустимого уровня содержания серы $S_{\text{доп}}$ определяется не общим содержанием сераорганических компонентов в очищаемом топливе, а совокупностью двух факторов: концентрации и реакционной способности наиболее характерных примесей [21–23], объединяемых в псевдокомпоненты. Увеличение концентрации любого псевдокомпонента приводит к увеличению продолжительности гидроочистки и, соответственно, пропорциональному росту загрузки катализатора в реактор. Наличие в сырье гидроочистки трудногидрируемого псевдокомпо-

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА

Таблица 1. Содержание псевдокомпонентов в дизельных топливах

Псевдокомпонент	Доля псевдон сераорганических	компонента в веществах, мас. %
	по данным [15]	по данным [22]
Объединенные алифатические и негетероциклические серосодержащие компоненты, тиолы, сульфиды, тиофены	_	3.2
Бензотиофен	—	11.5
Объединенные метилбензотиофены	—	14.1
Объединенные этилбензотиофены	21.5	17.9
Объединенные пропилбензотиофены	34.8	20.5
Объединенные бутилбензотиофены	33.2	22.2
Объединенные пентилбензотиофены	—	23.2
Дибензотиофен	7.9	2.6
Объединенные метилдибензотиофены	2.4	6.4
Объединенные этилдибензотиофены	0.1	0.4

 $\frac{dC_{S1}}{d\tau} = -K_1C_{S1}$ $\frac{dC_{S2}}{d\tau} = -K_2C_{S2}$ $\frac{dC_{S3}}{d\tau} = -K_3C_{S3}$ $\frac{dC_{S4}}{d\tau} = -K_4C_{S4}$

 $C_{RS} = C_{S1} + C_{S2} + C_{S3} + C_{S4},$

нента также приводит к увеличению продолжительности гидроочистки и росту загрузки катализатора в реактор.

На рис. 1 представлены варианты обобщенных схем химизма процесса гидроочистки с различным числом условных псевдокомпонентов.

Модель кинетики процесса гидроочистки, например, для четырех псевдокомпонентов имеет вид системы уравнений



Рис. 1. Обобщенные схемы процесса гидроочистки с числом псевдокомпонентов два (а), три (б) и четыре (в) по [22].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 1 2021



Рис. 2. Принципиальные схемы реакторных блоков: (а) – однореакторный блок [24], (б) – двухреакторный блок с параллельной подачей сырья [25], (в) – двухреакторный блок с последовательной подачей сырья [25, 26], (г) – однореакторный блок с рециркуляцией очищенного дизельного топлива [27], (д) – двухреакторный блок с предварительным фракционированием сырья [28]; *1* – реактор, *2* – сепаратор, *3* – ректификационная колонна.

где C_{Si} и K_i — соответственно концентрация сераорганического псевдокомпонента и константа скорости *i*-й реакции.

Разнообразие аппаратурного оформления реакторного блока установок гидроочистки (рис. 2) требует выполнения достаточно детального анализа с позиций минимизации загрузки катализатора для получения высококачественного дизельного топлива. Поскольку конструктивно реакторы во всех схемах одинаковы, то при решении поставленной задачи предполагалось, что в реакторах реализуется с позиций гидродинамики режим идеального вытеснения и для упрощения расчетов была допущена изотермичность процесса, так как при постоянстве глубины гидроочистки и при прочих равных условиях процесса в реакторах разных схем температурный профиль по высоте слоя катализатора должен быть практически одинаков.

Для сопоставления различных реакторных систем гидроочистки (рис. 2) выполнено математическое моделирование процесса гидрообессеривания 250 м³/ч дизельного топлива с содержанием серы 6000 мг/кг (6000 млн⁻¹) при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и принятой эффективной константе скорости реакции гидрообессеривания 2 ч⁻¹ [15], что при постоянстве технологических параметров (температура, давление, расход водородсодержащего газа) позволяло корректно рассматривать достаточно сложный каталитический процесс гидроочистки как квазигомогенную реакцию первого порядка. Расчеты дифференциальных уравнений модели выполнялись методом Рунге-Кутты с определением необходимого времени контакта реакционной смеси с катализатором. Эффективность работы реакционной системы при обеспечении конечной концентрации серы в очищенном дизельном топливе от 500 до 10 мг/кг оценивалась по общему объему катализатора в реакционной системе, представленной единичным реактором, двумя параллельно работающими реакторами, двумя последовательно работающими реакторами и единичным реактором с подачей в него в качестве рецикла очищенной дизельной фракции после сепарации водородсодержащего газа, что должно было сократить продолжительность реакции за счет снижения концентрации серы на входе в реактор. Расчеты показали (табл. 2), что объем катализатора и в единичном реакторе, и при параллельной и последовательной системе реакторов, необходимый для достижения заданной остаточной кон-

Реакционная система	Расход рециркулята, т/ч	Конечная концентрация серы, мг/кг	Продолжи- тельность реакции, ч	Объем катализатора, м ³
Схемы рис. 2а, 2б, 2в – один реактор, два последовательных или два параллельных реактора	0	2000	0.550	68.8
Схемы рис. 2а, 2б, 2в	0	500	1.245	155.6
Схемы рис. 2а, 2б, 2в	0	350	1.420	177.5
Схемы рис. 2а, 2б, 2в	0	50	2.395	299.4
Схемы рис. 2а, 2б, 2в	0	10	3.199	400.0
Схема рис. 2г – реактор с рециркуляцией	10	500	1.220	164.7
Схема рис. 2г	30	500	1.175	182.1
Схема рис. 2г	50	500	1.130	197.7
Схема рис. 2г	10	350	1.400	189.0
Схема рис. 2г	30	350	1.350	209.2
Схема рис. 2г	50	350	1.310	229.2
Схема рис. 2г	10	50	2.370	319.9
Схема рис. 2г	30	50	2.325	360.4
Схема рис. 2г	50	50	2.285	399.8
Схема рис. 2г	10	10	3.175	428.6
Схема рис. 2г	30	10	3.130	485.1
Схема рис. 2г	50	10	3.085	539.8

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА

Таблица 2. Моделирование различных реакционных систем гидроочистки дизельного топлива

центрации серы в дизельном топливе, одинаков и конфигурация схемы установки определяется лишь техническими ограничениями.

Подача рецикла очищенного дизельного топлива из сепаратора в реактор нерациональна, поскольку этот прием приводит к увеличению реакционного объема при прочих равных условиях (рис. 3, табл. 2), так как, несмотря на некоторое уменьшение продолжительности процесса гидрообессеривания, существенно увеличивается фактический расход очищаемого потока за счет дополнительного рециркуляционного вклада.

Расчет нескольких вариантов процесса гидроочистки модельного дизельного топлива с содержанием общей серы 1000 млн^{-1} , но с различным содержанием легко- и трудногидрируемых условных псевдокомпонентов с константами скорости реакции соответственно 20 и 5 ч^{-1} показал, что для процесса, реализуемого в одном реакторе, по мере увеличения концентрации трудногидрируемых серосодержащих псевдокомпонентов в сырье роль лимитирующего качество очистки дизельного топлива постепенно переходит от легкогидрируе-

Продолжительность реакции, ч; объем катализатора, $M^3 \times 0.01$



Рис. 3. Зависимость продолжительности реакции (*1*) и объема катализатора (*2*) от расхода рециркулята при остаточной концентрации серы в дизельном топливе 10 млн⁻¹.

мого к трудногидрируемому псевдокомпоненту (рис. 4, табл. 3).

Для перехода от степени гидроочистки сырья от 95% (остаточное содержание серы 50 млн⁻¹) до уровня 99% (остаточное содержание серы 10 млн⁻¹) необходимо удвоение продолжительности процесса и, соответственно, загрузки катализатора в единичный реактор (табл. 2).

Наибольший интерес с позиций минимизации загрузки катализатора в реакторы гидроочистки представляет оригинальная схема (рис. 2д), предложенная в работах [28, 29] и рассматривающая предварительное разделение исходного дизельного топлива на легкую (180–300°С) и тяжелую (300–360°С) фракции с раздельной их гидроочисткой в двух реакторах до необходимой глубины гидродесульфуризации, что позволило повысить глубину гидроочистки дизельного топлива на установке Л-24-6 РНПЗ без изменения загрузки катализатора в реакторы [29].

Недостатком этой двухреакторной схемы является жесткая температурная граница 300°С разделения исходного дизельного топлива на легкую и тяжелую фракции, поскольку на эффективность и глубину гидроочистки влияет не только реакционная активность сераорганических веществ, но и их концентрация (табл. 3). Для детального анализа влияния одновременно реакционной активности и концентрации сераорганических веществ и поиска оптимальной границы деления сырья на легкую и тяжелую фракции было выполнено математическое моделирование процесса гидроочистки прямогонного дизельного топлива с пределами кипения 180–365°С, в котором потенциально содержащиеся более 30 сераорганических компонентов (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены) по аналогии с [22] были сгруппированы в четырех условных псевдокомпонентах, содержащихся в четырех узких фракциях и характеризуемых условными константами скорости реакции, значения которых приняты пропорционально соответствующим скоростям реакций гидродесульфуризации различных классов сераорганических компонентов (табл. 4).

В ходе математического моделирования процесса гидроочистки варьировались концентрации четырех псевдокомпонентов (соответственно C_1, C_2, C_3, C_4) и определялись время реакции и необходимый объем катализатора для четырех вариантов реализации процесса при условии, что концентрация серы в конечном гидрогенизате не превышает 10 млн⁻¹. В первом варианте все исходное сырье в количестве 100 м³/ч поступает в один реактор, в остальных вариантах сырье предварительно фракционируется в ректификационной колонне на легкую и тяжелую фракции, каждая из которых включает конкретные узкие фракции и псевдокомпоненты по табл. 5, раздельно поступающие соответственно в первый и второй реактор (табл. 5).

Во всех сериях расчетов наблюдалось изменение объема катализатора, загружаемого в реакторный блок, при перераспределении легкой и тяжелой фракций исходного дизельного топлива по двум реакторам с наличием минимума объема при определенной температурной границе разделения сырья в ректификационной колонне.



Рис. 4. Примеры расчета кинетики гидроочистки модельного дизельного топлива при доле трудногидрируемого компонента в общем количестве серосодержащих веществ Z = 0.03 (а) и 0.1 (б): 1 -общее содержание сераорганических веществ; 2 -легкогидрируемые вещества; 3 -трудногидрируемые вещества.

Пороматру			<i>Z</i> , м	ac. %		
параметры	0.20	0.15	0.10	0.07	0.05	0.03
Содержание серы в сырье, млн ⁻¹ :						
— общей	1000	1000	1000	1000	1000	1000
– легкогидрируемой 800	800	850	900	930	950	970
– трудногидрируемой 200	200	150	100	70	50	30
Содержание серы в гидрогенизате, млн ⁻¹ :						
— общей	50	50	50	50	50	50
— легкогидрируемой	2.54	6.19	14.43	22.43	20.09	36.76
— трудногидрируемой	47.45	43.81	35.36	27.57	20.90	13.24
Продолжительность процесса (с) до дости-						
жения степени очистки						
$-95\% (S_{\text{доп}} = 50 \text{ млн}^{-1})$	1035	886	744	670	627	589
$-99\% (S_{\text{доп}} = 10 \text{ млн}^{-1})$	2200	1950	1600	1400	1200	1000

Таблица 3. Влияние доли трудногидрируемого компонента Z в общем количестве серосодержащих веществ в модельном дизельном топливе на показатели гидроочистки сырья до уровня 95 и 99%

Таблица 4. Характеристика модельного дизельного топлива

Номер узкой фракции	Пределы кипения узкой фракции, °С	Содержание фракции в сырье, мас. %	Число сераорга- нических компонентов в фракции	Номер псевдо- компонента	Условная константа скорости реакции гидрообес- серивания, ч ⁻¹
1	180-240	50	14	1	15
2	240-320	25	14	2	9
3	320-350	10	3	3	5
4	350-365	15	2	4	1

Результаты моделирования показали, что по мере повышения концентрации трудногидрируемых сераорганических веществ в тяжелых фракциях температурная граница деления сырья на легкую и тяжелую фракции смещается в зону более низких температур. Так, например, при росте концентрации наиболее трудногидрируемого псевдокомпонента 4 от 500 (табл. 5, серия опытов В) до 20000 млн⁻¹ (табл. 5, серия опытов Б) оптимальная граница деления легкой и тяжелой фракций, обеспечивающая уменьшение суммарного объема катализатора в двух реакторах, смещается с зоны между компонентами 2 и 3 (320°С) в зону между компонентами 3 и 4 (350°С). Моделируемые системы по концентрации сераорганических веществ достаточно характерны для гидроочищаемых дизельных топлив, например, для прямогонного дизельного топлива с установки гидроочистки дизельного топлива Г-43-107М/1 ГКП ПП "УНПЗ" (фракция 180–365°С) с содержанием

общей серы 24800 млн⁻¹ при делении его на фракции 180–320°С (78 мас. %) и 320–365°С (22 мас. %) содержание общей серы в этих фракциях составляло соответственно 21700 и 32700 млн⁻¹.

Характерно, что при оптимальных условиях ведения процесса объемы катализатора, загружаемого в каждый из реакторов, близки между собой, что позволяет формировать реакционный блок установки гидроочистки из двух одинаковых реакторов, компенсируя некоторую недогрузку или перегрузку катализатора по сравнению с расчетными дополнительным регулированием температуры в каждом из реакторов.

Таким образом, оптимальное положение температурной границы деления исходного сырья на легкую и тяжелую фракции определяется одновременно концентрацией и скоростью реакций гидродесульфуризации сераорганических компонентов, при этом температурная граница деления сырья может смещаться как в сторону увеличе-

Таблица 5. Р.	езультаты моде	лирования раб	оты двухреакто	орной схемы ги	дроочистки ди	зельного топли	ва, состоящег	о из четырех псев	цокомпонентов
Номер варианта	Псевдоко в реакцион	мпоненты зной смеси	Время пребыв в реак:	ания продукта горе, ч	3arpy	зка катализатој	Ja, M ³	Концентрация из реакто	серы на выходе ра, млн ⁻¹
aprimita	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Bcero	Реактор 1	Реактор 2
Υ				Концентраг $C_1 = 12000,$	ция псевдокомі $C_2 = 8000, C_3 =$	тонентов, млн ⁻ = 3000, <i>C</i> ₄ = 500	0		
1	1,2,3,4	I	5.29	I	529.50	Ι	529.50	66.6	
2	1,2,3	4	1.14	5.29	97.24	79.43	176.67	96.6	9.99
3	1,2	3,4	0.74	5.29	55.65	132.40	188.05	9.78	9.99
4	1	2,3,4	0.47	5.29	23.50	264.50	288.00	9.87	9.99
Б				Концентраг $C_1 = 5000, C_2$	ция псевдокомі $_2 = 10000, C_3 =$	тонентов, млн ^{<math>-15000, $C_4 = 200$</math>}	1. 00		
1	1,2,3,4	I	7.59	Ι	760.0	I	760.0	66.6	I
2	1,2,3	4	1.46	7.59	124.1	113.9	238.0	9.95	9.99
3	1,2	3,4	0.76	7.59	58.4	189.9	248.3	9.91	96.9
4	1	2,3,4	0.41	7.59	20.6	379.9	400.5	9.88	9.99
В				Концентраг $C_{\rm l}=20000,$	ция псевдокоми, $C_2 = 5000, C_3 =$	тонентов, млн ^{$- = 2000, C_4 = 500$}	1. •		
1	1,2,3,4	I	1.96	I	196.00	Ι	196.00	9.89	
2	1,2,3	4	1.07	1.96	90.95	29.40	120.35	9.37	9.89
3	1,2	3,4	0.70	1.6	52.50	49.00	101.50	8.93	9.89
4	1	2,3,4	0.51	1.96	25.50	98.00	123.50	8.98	9.89
Ц				Концентраг $C_{\rm l} = 30000$	ия псевдокомі, $C_2 = 3000, C_3$	тонентов, млн ^{$- = 300, C_4 = 100$}			
1	1, 2, 3, 4	I	1.20	I	120.0	I	120.0	9.84	
2	1, 2, 3	4	0.80	1.20	68.0	18.0	96.0	7.01	9.83
3	1,2	3,4	0.70	1.20	52.5	30.0	82.5	6.11	9.83
4	1	2,3,4	09.0	1.20	30.0	60.0	90.06	4.05	9.83

106

САМОЙЛОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 1 2021

ния, так и в сторону уменьшения в зависимости от состава сераорганических примесей в сырье, обеспечивая при этом минимизацию критерия оптимальности процесса гидроочистки, в качестве которого может быть принята минимальная суммарная загрузка катализатора в два реактора, характеризующая экономичность процесса [30]. При разделении исходного дизельного топлива на две фракции желательно рассматривать комплексы сераорганических веществ в форме не менее четырех-шести псевдокомпонентов, распределенных в соответствующих узких фракциях, которые суммарно формируют две гидроочищаемые фракции. Следует отметить, что при характеристике сырья по сераорганическим компонентам шестью псевлокомпонентами обеспечивается приемлемая точность моделирования процесса гидроочистки [31]. Естественно, увеличение числа псевдокомпонентов приводит к увеличению объема проводимых экспериментов для формирования исходных данных, необходимых для математического моделирования процесса гидроочистки. При этом приходится формировать модельные смеси с использованием дорогостоящих образцов конкретных сераорганических компонентов. Значительно проще решается задача оптимизации, если в качестве псевдокомпонентов рассматривать не конкретные группы гомологов сераорганических компонентов, как это предлагается при гидроочистке всего сырьевого потока в работах [15, 22, 31], поскольку принципиально разные по структуре и реакционной активности сераорганические компоненты могут иметь близкие температуры кипения (например, 2-фенилтиофен и н-ундецилмеркаптан имеют температуры кипения соответственно 256 и 257°С), а рассматривать псевдокомпонент как совокупность сераорганики в конкретной узкой фракции и определять параметры уравнения Аррениуса для реакции гидродесульфуризации этой фракции исходного дизельного топлива по общей сере по нескольким опытам при различных температурах процесса.

Загрузка катализатора при раздельной подаче в два реактора легкой и тяжелой фракций в 2–3 раза меньше, чем при подаче сырья в один реактор или два последовательно или параллельно работающих реактора (рис. 5), причем по мере увеличения концентрации сераорганических веществ в сырье это соотношение возрастает.

Поскольку фракционирование исходного сырья на легкую и тяжелую фракции требует обеспечения дополнительных энергозатрат на теплоподвод и создание орошения в ректификационной колонне и последующий нагрев полученной легкой фракции, компенсирующий теплосъем в ректификационной колонне подготовки двух фракций сырья, то в принципе возможно исключение этой колонны из схемы установки гидроочистки с получением двух фракций дизельного топлива с заданной



Рис. 5. Зависимость загрузки катализатора в реакторную систему установки гидроочистки от концентрации серы в исходном дизельном топливе: *1* – единичный реактор, два последовательно или параллельно работающих реактора, *2* – подача легкой и тяжелой фракций сырья раздельно в два реактора.

температурной границей деления фракций непосредственно на установке первичной переработки нефти [32]. В этом случае энергозатраты на установке гидроочистки будут даже несколько ниже по сравнению с распространенными схемами (рис. 3а–3г) за счет поступления на установку гидроочистки двух достаточно горячих фракций с температурой 150–200°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для сопоставительного анализа эффективности работы реакторного блока установок гидроочистки дизельного топлива методом математического моделирования в качестве критерия оптимальности рассмотрена загрузка катализатора в реакторный блок при прочих равных условиях процесса с представлением совокупности сераорганических компонентов сырья в виде нескольких условных псевдокомпонентов. Из рассмотренных вариантов аппаратурного оформления реакторного блока в виде проточного реактора, реактора с рециркуляцией части гидроочищенного топлива, двух реакторов с последовательной и параллельной работой реакторов и двух раздельно работающих реакторов с загрузкой легкой и тяжелой фракций предварительно разделенного сырьевого дизельного топлива наименьшая загрузка катализатора обеспечивается в последнем двухреакторном варианте, составляя при этом от 70 до 30% по сравнению с другими вариантами. Для обоснования температурной границы деления сырья гидроочистки на легкую и тяжелую фракции необходимо предварительное разделение сырья на 4–6 узких фракций, в каждой из которых совокупность сераорганических компонентов рассматривается как псевдокомпонент, для которого экспериментально определяются кинетические характеристики, необходимые для расчетного анализа процесса гидроочистки.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- *C*₁, ..., *C*₄ концентрации псевдокомпонентов в сырье гидроочистки, млн⁻¹
- *C_{RS}* текущая концентрация обобщенной совокупности сераорганических компонентов в реакционной системе, млн⁻¹
- С_{Si} текущая концентрация гидрируемого сераорганического псевдокомпонента в *i*-й реакции, млн⁻¹
- K_i константа скорости *i*-й реакции, с⁻¹
- *Z* доля трудногидрируемого компонента в общем количестве серосодержащих веществ
- τ время реакции, с

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гелем, 2002.
- Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1971.
- Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001.
- 4. Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Фасхутдинов Р.А., Волошин Н.Д., Золотарев П.А. Технологические расчеты установок переработки нефти. М.: Химия, 1987.
- 5. Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.В., Ландль Ю.И., Татаурщиков А.А. Кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракции нефти // Изв. Томск. политех. унив. 2013. № 3. С. 83.
- 6. *Song C*. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catal. Today. 2003. V. 86. № 2. P. 213.
- 7. Гаврилов Н.В., Дуров О.В., Сорокин Ю.Б., Сыркин А.М. Определение причин повышения содержания серы в продукте гидроочистки сырья риформинга // Башк. хим. ж. 2008. Т. 15. № 2. С. 110.
- 8. Иванова Л.С., Илалдинов И.З. Проектирование установки гидроочистки дизельного топлива // Вестн. Казан. технол. унив. 2013. Т. 16. № 7. С. 229.
- 9. Канашевич Д.А., Федущак Т.А., Петренко Т.В. Гидрообессеривание дизельной фракции в присутствии катализаторов, полученных с помощью механохимической активации // Изв. Томск. политех. унив. 2010. Т. 317. № 3. С. 58.
- 10. Solmanov P.S., Maximov N.M., Eremina Yu.V., Zhilkina E.O., Dryaglin Yu.Yu., Tomina N.I. Hydro-

treating of mixtures of diesel fractions with gasoline and light coking gas oil // Pet. Chem. 2013. V. 53. № 3. P. 177. [Солманов П.С., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Дряглин Ю.Ю., Томина Н.И. Гидроочистка смесей дизельных фракций с бензином и легким газойлем коксования // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 199.]

- 11. *Нагиев Р.С., Чернов Е.Б.* Разработка современных отечественных носителей для катализаторов гидроочистки на основе γ-Al₂O₃ // Башк. хим. ж. 2015. Т. 22. № 2. С. 38.
- 12. *Руденко А.В.* Повышение эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива // Актуал. пробл. гуманит. естеств. наук. 2014. № 5-1. С. 25.
- 13. Фомиченко И.В., Ускач Я.Л. Совершенствование процесса гидроочистки дизельного топлива // Междунар. ж. прикл. фундам. исслед. 2010. № 8. С. 145.
- 14. *Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Мойсеев И.К.* Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Росс. хим. ж. 2008. Т. 52. № 4. С. 41.
- Кривцова Н.И., Кривцов Е.Б., Иванчина Э.Д., Головко А.К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции // Фундам. исслед. 2013. № 8. С. 640.
- Li H., Yang J., Weng H., Wang J. Kinetic study of liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors // China Pet. Process. Petrochem. Technol. 2015. V. 17. № 2. P. 1.
- Великов С.В., Покровская С.В., Булавка Ю.А. Кинетические закономерности процесса гидрообессеривания дизельного топлива на установке Л-24/6 // Вестн. Полоцк. унив. Сер. В. Пром-сть. Прикл. науки. Хим. технол. 2014. № 11. С. 153.
- Nakano K., Ali S.A., Kim H.-J., Kim T., Alhooshani K., Park J.-I., Mochida I. Deep desulfurization of gas oil over NiMoS catalysis supported on alumina coated USY-zeolite // Fuel Process. Technol. 2013. V. 116. P. 44.
- 19. *Shokri S., Marvast M.A., Tajerian M.* Production of ultra low sulfur diesel: simulation and software development // Pet. Coal. 2007. V. 49. № 2. P. 48.
- Al-Zeghayer Y.S., Jibri B.Y. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co-Mo/γ-Al₂O₃ catalyst // J. Eng. Res. 2006. V. 3. № 1. P.38.
- Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // Изв. Томск. политех. унив. 2012. № 3. С. 121.
- 22. *Tang X., Li S., Yue C., He J., Hou J.* Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil // Oil Shale. 2013. V. 30. № 4. P. 517.
- 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 // Нефтеперераб. нефтехим. 2001. № 11. С. 62.

- 24. *Мановян А.К.* Технология первичной переработки нефти и природного газа. М.: Химия, 2001.
- Рудин М.Г., Сомов В.Е., Фомин А.С. Карманный справочник нефтепереработчика. М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 2004.
- 26. *Солодова Н.Л., Терентьева Н.А.* Гидроочистка топлив. Казань: КГТУ, 2008.
- 27. Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф., Попадин Н.В., Тараканов А.Г. Способ гидроочистки дизельного топлива. Пат. 2323958 РФ. 2008.
- 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 // Нефтеперераб. нефтехим. 2001. № 11. С. 67.
- 29. Логинов С.А. Совершенствование технологии промышленного производства высококачественных

дизельных топлив. Дис. ... канд. техн. наук. Рязань: Рязанский нефтеперерабатывающий завод, 2002.

- 30. Самойлов Н.А. Перспективы математического моделирования и оптимизации гидроочистки дизельного топлива // Материалы IV Всероссийского (с международным участием) симпозиума "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов". Иваново, 2019. С. 379.
- 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. P. 4878.
- 32. *Мнушкин И.А., Самойлов Н.А., Жилина В.А.* Способ гидроочистки дизельного топлива. Пат. 2691965 РФ. 2019.