

УДК 665.658.62

РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Ю.И. Афанасьева, Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, И.К. Занин, А.А. Татаурщиков

Томский политехнический университет

E-mail: afanasjevay@ibmail.com

ООО «КИНЕФ», г. Кириши

E-mail: Zanin_I_K@kinef.ru

На основе термодинамического анализа реакций гидрирования серосодержащих соединений, присутствующих в дизельном топливе, проведена оценка вероятности протекания реакций и составлена формализованная схема превращений, учитывающая превращения всех классов серосодержащих соединений. На базе приложенной формализованной схемы превращений, разработана кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива.

Ключевые слова:*Гидроочистка, обессеривание, дизельное топливо, квантово-химические расчеты, термодинамика, кинетическая модель.***Key words:***Hydrotreating, desulphurization, diesel fuel, quantum-chemical calculations, thermodynamic, kinetic model.*

Процессы гидроочистки нефтяных фракций занимают одно из ведущих мест в переработке нефти, что обусловлено высокими требованиями к качеству продукции — дизельным топливам. Основная цель процесса гидроочистки дизельного топлива — снижение содержания серы в продукте-гидрогенизате [1].

В дизельной фракции сернистые соединения (СС) представлены сульфидами, гомологами и бензологами тиофена, в меньшей степени меркаптанами и дисульфидами. По сравнению с бензиновой фракцией дизельная фракция содержит сульфидов на порядок больше. Если во фракции 40...200 °С содержание их может быть до 0,34 мас. %, то во фракции 200...360 °С — до 7,33 мас. % в дистилляте. Содержание дисульфидной серы в дизельных фракциях составляет менее 0,006 мас. %.

Исключение — дистилляты меркаптановых нефтей [2]. Содержание меркаптанов и дисульфидов с повышением температуры кипения фракции увеличивается медленнее, чем содержание сульфидов и тиофенов.

Основным представительным классом сероорганических соединений в дизельной фракции являются соединения, содержащие атом серы в составе ароматических гетероциклов — тиофены, бензотиофены и их алкилзамещенные гомологи.

Современные средства моделирования для анализа работы различных производств весьма многообразны. Они позволяют автоматизировать стадии инженерного труда и свести к минимуму затраты рабочего времени, трудовых ресурсов и денежных средств. При этом поставленная задача решается оптимально, с учетом накопленного опыта и данных.

В последнее время широкое распространение получили различные программные пакеты, позволяющие моделировать процесс гидроочистки. Среди зарубежных программ следует отметить такие, как HYSYS канадской компании Huprotech Ltd.

Hysim, Aspen Plus американской компании Aspen Technologies Inc., Pro II компании Simulation Sciences Inc., CHEMCAD III фирмы ChemStations, PROSIM компании Bryan Research & Engineering Inc., DESIGN II — новый пакет компании WinSim Inc. Среди Российских программ следует отметить КОМФОРТ ВНИИГАЗа и GIBBS фирмы «Топэнергобизнес» [3]. Основным недостатком этих моделирующих систем является отсутствие возможности полного учета реакционной способности компонентов сырья, что приводит к погрешностям расчетов. Компьютерная моделирующая система, построенная на физико-химической основе, позволяет учитывать изменение состава сырья. Основу такой системы составляет кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива.

Целью данных исследований является проведение термодинамического анализа протекающих реакций для классов сернистых соединений: меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов, формализация механизма и составление схемы превращений веществ, разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива.

Для расчета термодинамических параметров процесса гидроочистки (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) была использована программа Gaussian 03 и GaussView. В качестве метода расчета выбран метод DFT — Density Functional Study. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP, теория функционала плотности Беке (B3), электронная корреляция Ли, Янга и Пара (LYP). Базисом был избран набор 6–311G. Расчет проводился при средних условиях процесса гидроочистки (327 °С и 3 МПа). Результаты расчетов некоторых сернистых соединений представлены в табл. 1.

Таким образом, исследования показали, что при гидрообессеривании наиболее реакционноспособными являются меркаптаны, сульфиды, дисульфиды.

Таблица 1. Значения термодинамических параметров реакций гидрирования сернистых соединений (при 327 °С и 3 МПа)

Группа сернистых соединений	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
меркаптан	$C_2H_5SH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2S$	-67,29	-78,35
	$C_6H_{13}SH + H_2 \rightarrow C_6H_{14} + H_2S$	-67,63	-76,84
	$C_7H_{15}SH + H_2 \rightarrow C_7H_{16} + H_2S$	-67,62	-76,66
	$C_9H_{19}SH + H_2 \rightarrow C_9H_{20} + H_2S$	-67,51	-76,72
	$C_9H_{19}SH + H_2 \rightarrow C_9H_{20} + H_2S$ (изобутилмеркаптан)	-55,41	-70,00
сульфид	$C_4H_9SC_4H_9 + H_2 \rightarrow C_4H_9SH + C_4H_{10}$	-65,77	-81,04
	$C_4H_9SH + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	-67,74	-77,06
	$C_4H_9SC_4H_9 + H_2 \rightarrow 2C_4H_{10} + H_2S$	-133,51	-158,10
	$C_5H_{11}SC_5H_{11} + H_2 \rightarrow C_5H_{11}SH + C_5H_{12}$	-65,60	-81,32
	$C_5H_{11}SH + H_2 \rightarrow C_5H_{12} + H_2S$	-67,66	-77,45
	$C_5H_{12}SC_5H_{12} + H_2 \rightarrow 2C_5H_{12} + H_2S$	-133,26	-158,77
	$CH_3SC_2H_5 + H_2 \rightarrow CH_3SH + C_2H_6$	-63,06	-78,69
	$CH_3SH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$	-78,46	-76,61
дисульфид	$CH_3SC_2H_5 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + C_2H_6 + H_2S$	-141,51	-155,30
	$CH_3SSC_4H_9 + H_2 \rightarrow CH_3SH + C_4H_9S$	-38,39	-57,74
	$CH_3SH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$	-78,46	-76,61
	$C_4H_9SH + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	-55,41	-70,00
	$CH_3SSC_4H_9 + 3H_2 \rightarrow CH_4 + C_4H_{10} + 2H_2S$ (метил-трет-бутилдисульфид)	-172,25	-204,35
	$C_3H_7SSC_3H_7 + H_2 \rightarrow 2C_3H_7SH$	-36,78	-53,30
	$C_3H_7SH + H_2 \rightarrow C_3H_8 + H_2S$	-67,65	-77,57
тиофен	$C_4H_4S + 2H_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2S$ (тиофен) (бутадиен-1,3)	-78,56	-52,47
	$C_4H_6 + H_2 \rightarrow C_4H_8$ (бутен-2)	-121,06	-62,89
	$C_4H_8 + H_2 \rightarrow C_4H_{10}$	-111,04	-46,92
	$C_4H_4S + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$ (тиофен) (бутан)	-310,66	-162,29
	$C_5H_6S + 2H_2 \rightarrow C_5H_8 + H_2S$ (3-метилтиофен)	-76,21	-44,22
	$C_5H_8 + H_2 \rightarrow C_5H_{10}$ (2-метилбутадиен-1,3)	-117,41	-63,29
	$C_5H_{10} + H_2 \rightarrow C_5H_{12}$ (2-метилбутен-2)	-104,23	-36,55
	$C_5H_6S + 4H_2 \rightarrow C_5H_{12} + H_2S$ (тиофен) (2-метилбутан)	-297,85	-144,06
	$C_8H_6S + H_2 \rightarrow C_8H_8S$	-78,97	-17,96
	$C_8H_8S + H_2 \rightarrow C_8H_{10}S$	-50,61	-13,21
бензотиофен	$C_8H_{10}S + H_2 \rightarrow C_8H_{10} + H_2S$	-72,00	-84,16
	$C_8H_6S + 3H_2 \rightarrow C_8H_{10} + H_2S$ (бензотиофен) (этилбензол)	-201,58	-115,33
	$C_9H_8S + H_2 \rightarrow C_9H_{10}S$	-69,48	-5,20
	$C_9H_{10}S + H_2 \rightarrow C_9H_{12}S$	-42,27	-4,08
	$C_9H_{12}S + H_2 \rightarrow C_9H_{12} + H_2S$	-71,52	-85,83
	$C_9H_8S + 3H_2 \rightarrow C_9H_{12} + H_2S$ (2-метилбензотиофен) (пропилбензол)	-183,28	-95,11
	$C_{12}H_8S + H_2 \rightarrow C_{12}H_8 + H_2S$ (дифенил)	-94,79	-64,99

Причем меркаптаны разрушаются по связи C—S с образованием сероводорода и углеводорода. Энергия Гиббса гидрирования меркаптанов составляет в среднем -77 кДж/моль. При этом способность к гидрированию у разветвленных меркаптанов (например, изобутилмеркаптана) чуть ниже (-70 кДж/моль). Это может быть объяснено стягиванием электронной плотности с метильных групп на атом углерода, соединенный с серой, что приводит к возникновению более прочной связи C—S, чем в линейном меркаптани и, следовательно, необходимости затратить больше энергии для разрыва данной связи.

Сульфиды проходят две стадии гидрирования: первая — разрыв связи C—S с образованием более легкого меркаптана и соответствующего углеводорода; вторая — гидрирование образовавшегося меркаптана с выделением углеводорода и сероводорода. Средняя энергия Гиббса гидрирования сульфидов до меркаптанов по группе составляет -80 кДж/моль, тепловой эффект реакций -65 кДж/моль.

При гидрировании дисульфидов первоначально происходит насыщение связи S—S в молекуле дисульфида водородом и ее последующий разрыв с образованием двух соответствующих меркаптанов, после этого их гидрирование до углеводорода и сероводорода (табл. 1). Энергия Гиббса гидрирования дисульфидов до меркаптанов составляет в среднем -54 кДж/моль, энтальпия реакций равна -37 кДж/моль.

Соединения ряда тиофена наименее активны. Доказано, что первой реакцией тиофена является не гидрирование связи C=C, а расщепление связи C—S с образованием бутадиена-1,3 [4], который в последующем гидрируется сначала до бутена-2 и потом до бутана. Средняя энергия Гиббса гидрирования тиофенов до диеновых углеводородов и сероводорода составляет -50 кДж/моль. Внутри группы сернистых соединений скорость гидрообессеривания снижается с увеличением молекулярной массы: так суммарная энергия Гиббса реакции гидрирования тиофена до УВ составляет $-162,29$ кДж/моль, а для метилтиофена она снижается до $-144,06$ кДж/моль.

Гидрогенолиз бензотиофенов протекает через гидрирование тиофенового кольца. При гидрогенолизе замещенного бензотиофена после насыщения тиофенового кольца происходит насыщение связи C—S в нем с образованием арилмеркаптанов. Они являются промежуточными соединениями, т. к. были найдены продукты их гидрирования (при гидрировании 2-метилбензотиофена образуется 75 % н-пропилбензола) [4]. Энергия Гиббса реакции гидрирования бензотиофена до УВ составляет $-17,96$ кДж/моль.

Гидрообессеривание дибензотиофена происходит с высокой селективностью до дифенила [4] с энергией Гиббса $-64,99$ кДж/моль.

При гидрогенолизе соединений ряда тиофена с увеличением молекулярной массы вещества (с увеличением числа бензольных колец в молекуле, числа радикалов), уменьшается способность к гидрированию данного соединения. Например, гидрирование тиофена протекает с энергией Гиббса $-52,47$ кДж/моль, в то время как данное значение для гидрирования бензотиофена $-17,96$ кДж/моль, т. е. в 2,5 раза меньше.

Таким образом, скорость гидрирования сернистых соединений уменьшается в ряду: меркаптаны > сульфиды > дисульфиды > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены, что соответствует увеличению их стабильности. Так, согласно [5], из всех сернистых соединений легче всего гидрируются меркаптаны и сульфиды, труднее — тиофены и бензолы, что подтверждено расчетами (табл. 1) и литературными данными [4]. При одних и тех же условиях первые гидрируются на 95 %, а тиофены на 45...50 %. Значительно труднее гидрируются алкилированные дибензотиофены и конденсированные полиядерные сероароматические соединения, превращения которых при гидрообессеривании недостаточно глубоки [6].

При составлении математической модели процесса невозможно учесть реакции превращения всех индивидуальных компонентов, т. к. их количество в дизельной фракции достигает 300–400 веществ. Поэтому для сокращения списка протекающих реакций необходима формализация схемы превращений. При этом построенная на основании формализованной схемы превращений математическая модель должна оставаться чувствительной к составу перерабатываемого сырья. Только в этом случае она будет обладать прогнозирующей способностью.

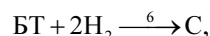
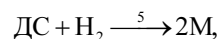
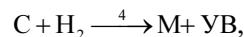
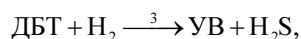
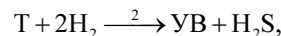
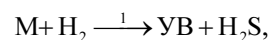
На основании расчетов термодинамических параметров реакций, протекающих в процессе сероочистки дизельного топлива, была составлена схема превращений веществ (рис.). Все группы серосодержащих органических соединений (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены и дибензотиофены) были формализованы в отдельные группы псевдокомпонентов по значению изобарно-изотермического потенциала их гидрирования водородом до соответствующих углеводородов и сероводорода. Такое объединение для сульфидов, меркаптанов и дисульфидов было сделано на основании нескольких фактов. Во-первых, расчеты показали (табл. 1), что энергия Гиббса реакций гидрирования в каждой группе для всех

компонентов примерно одинакова и почти не зависит от длины углеводородной цепи. Во-вторых, содержание данных компонентов в сырье исследуемого процесса (дизельной фракции) минимально, и при средних условиях процесса 327°C и 3 МПа степень превращения данных веществ составляет в среднем 95 % [4].

Вместе с тем скорость реакций гидрогенолиза различных групп сернистых соединений весьма различается. Таким образом, в зависимости от преобладания тех или иных СС в топливе остаточное содержание общей серы на выходе из установки гидроочистки, при неизменных технологических параметрах, может колебаться в широких пределах. Для прогнозирования остаточного содержания серы на выходе из установки, активности катализатора, подбора оптимальной температуры необходимо создание математической модели, учитывающей компонентный состав СС, с последующей разработкой компьютерной моделирующей системы (КМС).

В основе КМС лежит модель превращения СС, присутствующих в сырье процесса гидроочистки. На основании формализованной схемы составлена кинетическая модель, разработка которой представлена ниже.

Согласно формализованной схеме в процессе гидрообессеривания дизельного топлива с учетом перечисленных групп псевдокомпонентов протекают следующие реакции:



где М — меркаптаны; С — сульфиды; ДС — дисульфиды; Т — тиофены; БТ — бензотиофены; ДБТ — дибензотиофены; УВ — углеводороды; H_2 — водород; H_2S — сероводород.

Примем допущение, что во всех рассматриваемых превращениях порядок реакции по компонентам равен их стехиометрическим коэффициентам. Из допущения о том, что реакция протекает в кинетической области согласно закону действующих масс, скорость химической реакции пропорциональна произведению константы скорости на кон-

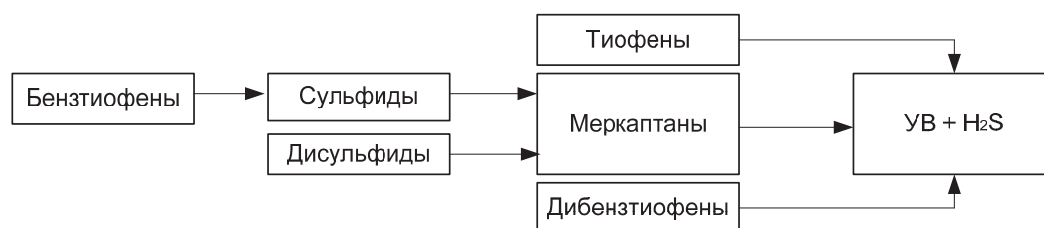


Рисунок. Формализованная схема превращений серосодержащих веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива

Таблица 2. Погрупповая кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива

Группа веществ	Зависимость концентрации веществ от времени
Меркаптаны	$\frac{dC_M}{d\tau} = -k_1 \cdot C_M \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_C \cdot C_{H_2} + 2 \cdot k_5 \cdot C_{ДС} \cdot C_{H_2}$
Сульфиды	$\frac{dC_C}{d\tau} = -k_4 \cdot C_C \cdot C_{H_2} + k_6 \cdot C_{БТ} \cdot C_{H_2}^2$
Дисульфиды	$\frac{dC_{ДС}}{d\tau} = -k_5 \cdot C_{ДС} \cdot C_{H_2}$
Тиофены	$\frac{dC_T}{d\tau} = -k_2 \cdot C_T \cdot C_{H_2}^2$
Бензотиофены	$\frac{dC_{БТ}}{d\tau} = -k_6 \cdot C_{БТ} \cdot C_{H_2}^2$
Дибензотиофены	$\frac{dC_{ДБТ}}{d\tau} = -k_3 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}$
Углеводороды	$\frac{dC_{УВ}}{d\tau} = k_1 \cdot C_M \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_T \cdot C_{H_2}^2 + k_3 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_C \cdot C_{H_2}$
Сероводород	$\frac{dC_{H_2S}}{d\tau} = k_1 \cdot C_M \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_T \cdot C_{H_2}^2 + k_3 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}$
Водород	$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = -k_1 \cdot C_M \cdot C_{H_2} - 2 \cdot k_2 \cdot C_T \cdot C_{H_2}^2 - k_3 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2} - k_4 \cdot C_C \cdot C_{H_2} -$ $-k_5 \cdot C_{ДС} \cdot C_{H_2} - k_6 \cdot C_{БТ} \cdot C_{H_2}^2$

центрации исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов [7]. Отсюда можно расписать скорости превращения и составить кинетическую модель, учитывающую изменение концентраций каждого из псевдокомпонентов:

$$W_1 = k_1 \cdot C_M \cdot C_{H_2},$$

$$W_2 = k_2 \cdot C_T \cdot C_{H_2}^2,$$

$$W_3 = k_3 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2},$$

$$W_4 = k_4 \cdot C_C \cdot C_{H_2},$$

$$W_5 = k_5 \cdot C_{ДС} \cdot C_{H_2},$$

$$W_6 = k_6 \cdot C_{БТ} \cdot C_{H_2}^2,$$

где W_i — скорость i -й химической реакции; k_i — константа скорости i -й реакции.

Кинетическая модель по группам веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива представлена в табл. 2.

Начальные условия $t=0$, $C_i=C_{0i}$, где i — соответствующее СС (меркаптан, сульфид, тиофен и т. д.).

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, следовательно, константы k_1 – k_6 являются эффективными,

т. е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Для численной реализации модели проводится оценка этих кинетических параметров на основе экспериментальных данных по концентрациям веществ в сырье и продукте реакций [8].

Таким образом, проведена оценка реакционной способности основных групп серосодержащих веществ при средних условиях процесса (327 °С и 3 МПа) с использованием квантово-химических методов расчета. Составлена формализованная схема превращений, состоящая из 6 групп сернистых псевдокомпонентов. Предложенный уровень формализации заключается в объединении углеводородов в реакционные серии по значению изобарно-изотермического потенциала. Разработанная кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Кинетическая модель процесса является основой для построения компьютерной моделирующей системы для расчета и прогнозирования оптимального технологического режима работы промышленных установок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. – 224 с.
2. Ахметов С.А.. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.
3. Моделирующие программы для нефтяной и газовой промышленности. 2012. URL: www.old.technoil.ru/reviews/amodeling_review.htm (дата обращения: 11.07.2012).
4. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II / под ред. В.А. Столяровой. – СПб.: Изд-во НПО «Профессионал», 2005. – 1142 с.
5. Технологический регламент установки гидроочистки дизельного топлива ЛГ-24/7 завода ООО «КИНЕФ». Индекс регламента: ТР.СМК П-007–2011, г. Кириши.
6. Солодова Н.Л. Гидроочистка топлив: учебно-методическое пособие. – Казань: Изд-во КГТУ, 2008. – 104 с.
7. Зактейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. Математическое описание процессов: учебное пособие. – М.: Химия, 1973. – 223 с.
8. Иоффе И.И. Гетерогенный катализ; Физико-химические основы. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.

Поступила 26.06.2012 г.

УДК 66.01

МОНИТОРИНГ РАБОТЫ УСТАНОВОК ПРОИЗВОДСТВА ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В УСЛОВИЯХ ОПТИМАЛЬНОГО РАСХОДА ВОДЫ В РЕАКТОР ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Е.В. Францина, Р.В. Романовский, И.М. Долганов

Томский политехнический университет
E-mail: ivashkinaen@tpu.ru

С использованием разработанной кинетической модели процесса проведен мониторинг работы установки дегидрирования в условиях постоянного и увеличивающегося расхода воды. Показано, что проведение процесса в режиме увеличивающегося расхода воды в реактор позволяет увеличить длительность рабочего цикла установки в среднем на 15 %.

Ключевые слова:

Математическая модель, прогнозирование, нестационарность, оптимизация.

Key words:

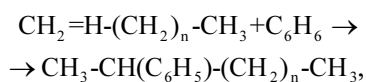
Mathematical model, forecasting, nonstationarity, optimization.

Введение

Одними из важнейших многостадийных производств современной нефтехимии является производство линейных алкилбензолов (ЛАБ) — полуфабрикатов для получения синтетических моющих средств (СМС), — включающее в себя комплекс промышленных установок дегидрирования, гидрирования и алкилирования.

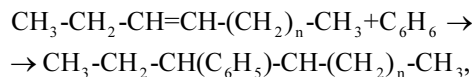
Вместе с тем экологичность поверхностно-активных веществ на основе ЛАБ обеспечивается поддержанием низкого содержания нелинейных алкилбензолов, образующихся при алкилировании бензола разветвленными алкенами, а также дифенилалканов, образующихся при взаимодействии бензола с диеновыми углеводородами. Целевые ЛАБ образуются при алкилировании бензола алкенами-1 (в результате появляются поверхностно-активные вещества с высокой степенью биохимической разлагаемости), а также алкенами-2,3... Происходит образование:

1) 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола:



где n от 7 до 11;

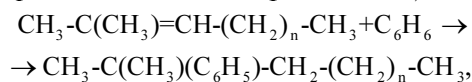
2) 3...7-фенилалканов из алкенов-2,3... и бензола (показано на примере образования 3-фенилалкана):



где n от 5 до 9;

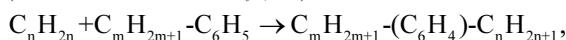
Процесс алкилирования, кроме реакций получения линейных алкилбензолов, включает ряд побочных реакций, которые значительно влияют на качество и выход продукта:

3) фенилалканов с разветвленной боковой цепью из изоалкенов и бензола (показано на примере образования 2-метил-2-фенилалкана):



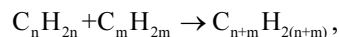
где n от 5 до 9;

4) диалкилбензолов (ДАБ) из ЛАБ и алкенов:



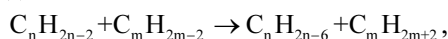
где n от 10 до 14; m от 10 до 14;

5) димеров из алкенов:



где n от 10 до 14; m от 10 до 14;

6) ТАР (тяжелых ароматических углеводородов) из диенов:



где n от 10 до 14; m от 10 до 14.