

УДК 544.431

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.4.8

ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**К. Ф. Коледина^{1,2}**

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Тел.: +7 (347) 284 27 50.

Email: koledinakamila@mail.ru

Работа посвящена разработке кинетической модели процесса каталитической гидроочистки дизельного топлива с применением информационной системы. В современной нефтепереработке гидроочистка применяется очень широко. Гидроочистке подвергают самые разные прямогонные фракции и продукты вторичного происхождения: бензины, реактивные и дизельные фракции, вакуумный газойль, различные виды масляного сырья. Основой кинетического моделирования является натурный эксперимент. Для расчетов применяли исследования процесса при температурах от 340 до 380 °С с шагом в 20 °С. Приведена блок-схема разработанной информационной системы и результаты кинетического моделирования процесса гидроочистки: рассчитанные константы скоростей стадий, предэкспоненциальные множители и энергии активации.

Ключевые слова: каталитическая гидроочистка дизельного топлива, кинетическая модель, информационная система, обратная кинетическая задача.

Введение

Метод гидроочистки состоит в воздействии на очищаемый продукт водорода в присутствии алюмокобальт-тмолибденовых катализаторов. Взаимодействуя с серо-, азот- и кислотосодержащими соединениями, водород образует сероводород, аммиак и воду. Условия: температура 320–430 °С, давление 3–6 МПа, объемная скорость 3–10 ч⁻¹. Катализаторы в основном алюмокобальт-тмолибденовый, алюмоникель-тмолибденовый [1–7].

Гидроочистка дизельных топлив проводится с целью удаления из них общей и меркаптановой серы, для гидрирования олефиновых и ароматических соединений с целью повышения цетанового числа или дизельного индекса, повышения стабильности топлив при хранении. Процесс гидроочистки основывается на реакции умеренной гидрогенизации, в результате которой органические соединения серы, кислорода и азота превращаются в углеводороды с выделением сероводорода, воды и аммиака, а олефины преобразуются в более стабильные углеводороды парафинового ряда. Относительная скорость и глубина протекания реакций зависит от условий процесса, физико-химических свойств перерабатываемого сырья, применяемого катализатора и его состояния.

Основные реакции гидрообессеривания связаны с разрывом связи углерод – сера и насыщением свободных валентных связей водородом. Одновременно происходит насыщение водородом олефиновых двойных связей у тиофенов. Ароматические кольца, как правило, не насыщаются (например, у бензотиофенов). Исключение составляют дибензотиофены. Здесь разрыву связи углерод – сера может предшествовать частичное насыщение бензольного кольца.

В работах [2–4] установлено, что из всех сернистых соединений легче всего гидрируются алифатические соединения (меркаптаны, сульфиды и др.) и труднее всего – тиофены. Так, при одних и тех же условиях гидроочистки степень гидрирования алифатических сернистых соединений достигает 95%, в то время как степень гидрирования тиофенов составляет 40–50%. На степень обессеривания преобладающее влияние оказывает молекулярный вес соединения. Скорость гидрообессеривания уменьшается с увеличением молекулярного веса нефтяной фракции. Это явление вызывается как изменением типа сернистых соединений с повышением пределов кипения фракций, так и возрастанием их молекулярного веса.

На кинетику реакций гидрогенолиза сильное влияние оказывают тип и строение гетероорганических соединений. Скорость гидрогенолиза в общем возрастает в ряду: тиофены < тиофаны < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны [1].

С увеличением числа ароматических и циклопарафиновых колец в молекуле сероорганического соединения его реакционная способность относительно гидрогенолиза падает. Основные сернистые соединения: М – меркаптаны, ДС – дисульфиды, С – сульфиды, Т – тиофен, БТ – бензотиофен, ДБТ – дибензотиофен. Данные компоненты принимаются за группированные псевдокомпоненты для кинетической модели.

Для анализа эффективности процесса необходимо комплексное экспериментальное и теоретическое исследование с разработкой кинетической модели реакции и ее реализацией в виде информационной системы.

Методика расчета. Математическая модель

Уравнения химической кинетики, составленные для описания реакций – система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) [8–9]:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^J v_{ij} w_j, i = 1, \dots, I; \quad (1)$$

$$w_j = k_j \cdot \prod_{i=1}^I (y_i)^{v_{i,j}}; \quad k_j = k_j^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right); \quad (2)$$

с начальными условиями: при $\tau = 0$, $y_i(0) = y_i^0$; где y_i – концентрации реагентов реакции, мольные доли; j – количество стадий; i – количество веществ; v_{ij} – стехиометрическая матрица; w_j – скорость j -ой стадии, 1/мин; k_j – константы скоростей стадий, 1/мин; k_j^0 – предэкспоненциальные множители, 1/мин; E_j – энергия активации реакции, ккал/моль; R – газовая постоянная, 2 кал/(моль*К); T – температура, К; τ – время, мин.

Система (1), (2) определяет изменение концентраций реагентов для непрерывного процесса. Модель (1), (2) предполагает допущение выполнения уравнения Аррениуса для неэлементарных стадий.

Математическое описание задач химической кинетики (1) – (2) представляет собой СОНДУ с начальными данными, то есть задачу Коши. Идентификацией кинетических параметров является решение прямой и обратной кинетических задач. Для решения СОНДУ применяли численный многошаговый метод Гира переменного порядка, основанного на использовании линейных многошаговых методов, удовлетворяющих дополнительному требованию жесткой устойчивости [10]. Обратная задача восстановления значений кинетических параметров была решена генетическим алгоритмом оптимизации с целью минимизации отклонения расчетных значений от экспериментальных данных по концентрациям компонент [11].

Информационная система кинетического моделирования

Информационная система подразумевает разработку модулей: 1) формирование математического описания кинетики реакции, 2) выбор алгоритма и решение прямой задачи расчета концентраций реагирующих компонент, 3) выбор алгоритма и решение обратной кинетической задачи. 4) вывод изменения концентраций реагирующих веществ, изменение скоростей стадий.

При расчете модели реакции происходит решение системы дифференциальных уравнений, зачастую большой размерности (прямая задача). В кинетических системах характерны быстро и медленно меняющиеся переменные. Это связано с тем, что в сложной химической реакции одновременно протекают быстрые и медленные стадии. Поэтому численные методы должны обладать свойством численного интегрирования жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. В модуле разработки кинетической модели реализованы численные методы: методы Розенброка; методы Гира; методы Кутты-Мерсона с автоматическим выбором шага.

Оптимизационной задачей является обратная задача восстановления кинетических параметров. Для ее решения необходимо провести минимизацию расхождения вычисленных расчетных значений и представленных экспериментальных данных. Используют следующие алгоритмы однокритериальной оптимизации: *globalsearch* и *multistart*; *patternsearch*; генетический алгоритм (*ga*); *simulated annealing* и другие. Данные алгоритмы имеют как локальный, так и глобальный характер. Алгоритмы мультистарта в расчетах используют градиентный поиск. Определяются локальные экстремумы в нескольких точках. Уточнение глобального решения происходит путем использования градиента.

Численные методы для решения прямой и обратной кинетической задачи для разработки полной кинетической модели каталитических реакций реализованы в виде отдельных модулей в системе Matlab. На *рис. 1* приведена условная блок-схема работы модулей разработки кинетической модели каталитической реакции.

При решении обратной кинетической задачи необходимо отметить неединственность решения. Обратная задача является некорректно поставленной [12]. Неединственность решения ведет к тому, что не существует одного метода решения обратной задачи. Используется алгоритм, который позволяет уменьшить расхождение расчетных значений с экспериментальными данными путем перебора решений прямых задач.

Для решения обратной задачи используется возвратно-циклический подход [13]. Данный подход снижает неоднозначность решения. Вследствие этого происходит снижение затрат времени на разработку кинетической модели. На первом этапе выбирается температура для расчета. При этой температуре определяются константы скорости реакции. На следующем этапе полученные константы уточняются для других температур. Происходит сравнение рассчитанных кривых с экспериментальными данными. Задается допустимое отклонения от эксперимента. При превышении допустимого отклонения определяется новый набор кинетических параметров. На каждой итерации происходит уточнение набора параметров, согласно методу решения обратной кинетической задачи (*рис. 2*).

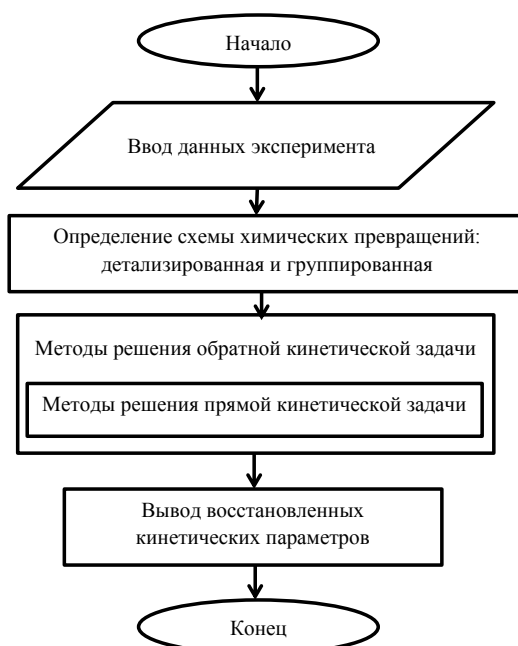


Рис. 1. Блок-схема модулей разработки кинетической модели реакции.



Рис. 2. Возвратно-циклический метод определения кинетических параметров.

Результаты исследования. Кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива

При разработке кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива учитывались следующие ограничения:

1. Ввиду отсутствия экспериментальных данных по насыщению олефинов и диенов, в модели рассмотрены только процессы обессеривания.
2. Экспериментальные данные по обессериванию взяты из литературы [1] для бензиотиофенов и дибензиотиофенов.
3. Схема химических превращений формализованная, с групповыми компонентами.
4. Значения энергий активации обессеривания для ДБТ (100 кДж/моль), БТ (90 кДж/моль) взяты литературные. Остальные параметры рассчитываются.

Схема химических превращений процесса гидроочистки дизельного топлива имеет вид: (гидрообессеривание (формализованная схема) УВ группа углеводородов)

- 1) $M(Y_1) + H_2(Y_2) \rightarrow UB(Y_3) + H_2S(Y_4)$;
- 2) $T(Y_5) + 2H_2(Y_2) \rightarrow UB(Y_3) + H_2S(Y_4)$;
- 3) $ДБТ(Y_6) + H_2(Y_2) \rightarrow UB(Y_3) + H_2S(Y_4)$;

- 4) $C(Y_7) + H_2(Y_2) \rightarrow M(Y_1) + H_2S(Y_4)$;
- 5) $DC(Y_8) + H_2(Y_2) \rightarrow 2M(Y_1)$;
- 6) $BT(Y_9) + 2H_2(Y_2) \rightarrow C(Y_7)$.

По указанной схеме химических превращений определены кинетические уравнения, задающие изменение скоростей стадий реакций по (2):

$$w_1 = k_1 * y_1 * y_2;$$

$$w_2 = k_2 * y_5 * y_2^2;$$

$$w_3 = k_3 * y_2 * y_6;$$

$$w_4 = k_4 * y_2 * y_7;$$

$$w_5 = k_5 * y_2 * y_8;$$

$$w_6 = k_6 * y_2^2 * y_9.$$

Дифференциальные уравнения изменения концентраций веществ по модели (1) имеют вид:

меркаптаны: $dy_1/dt = -w_1 + w_4 + 2 * w_5$;

водород: $dy_2/dt = -w_1 - 2 * w_2 - w_3 - w_4 - w_5 - 2 * w_6$;

углеводороды: $dy_3/dt = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$;

сероводород: $dy_4/dt = w_1 + w_2 + w_3$;

тиофены: $dy_5/dt = -w_2$;

дибензотиофены: $dy_6/dt = -w_3$;

сульфиды: $dy_7/dt = -w_4 + w_6$;

дисульфиды: $dy_8/dt = -w_5$;

бензиотиофены: $dy_9/dt = -w_6$.

Изменение содержания серы в результате обессеривания при различных температурах [3]: степень очистки сырья при T = 320 °C составила 92.9%; при T = 350 °C – 93.2%; при T = 380 °C – 93.5%.

По данным из экспериментальных работ [1]: 70% нефтя – 0.23% масс. серы; 30% бензин УЗК – 1.29% масс. серы. Следовательно, общее содержание серы в сырье 0.548% масс. Что соответствует остаточному содержанию серы в гидрогенизате для эксперимента из [3]: 0.039% масс. при T = 320 °C; 0.037% мас. при T = 350 °C; 0.035% масс. при T = 380 °C. Тогда концентрация серосодержащих соединений (при допущении аддитивности) в продукте $y_1 + y_7 + y_8 + y_5 + y_6 + y_9$: при T = 320 °C – 0.00711 м.д.; при T = 350 °C – 0.00675 м.д.; при T = 380 °C – 0.00639 м.д.

Невязка по концентрациям компонент формируется на основании экспериментальных данных [1]. По трудноудаляемым сероорганическим соединениям: $y_5 + y_9 - BT \rightarrow \min$; $y_6 - DBT \rightarrow \min$. Условное время реакции (при объемном расходе сырья 2 ч⁻¹) 30 мин.

Таблица 1

Кинетические параметры процесса гидроочистки

k_i	T = 340 °C	T = 360 °C	T = 380 °C	$\ln k_i^0$	E_i , кДж/моль
k_1	9.70	13.86	19.38	22.7	57.5
k_2	0.41	0.66	1.03	23.4	76.7
k_3	0.029	0.055	0.099	16.1	100
k_4	6.88	10.69	16.17	25.1	71
k_5	0.204	0.32	0.48	21.8	72
k_6	0.138	0.242	0.408	24.9	90

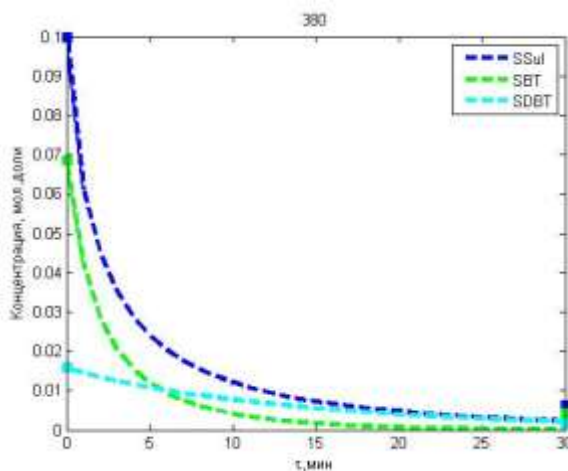


Рис. 3. Соответствие расчетных значений и экспериментальных данных при T = 380 °C.

Для идентификации кинетических параметров была решена прямая и обратная задачи в разработанной информационной системе, с целью минимизации отклонения экспериментальных данных концентраций от расчетных значений. Рассчитанные значения кинетических параметров приведены в *табл. 1*.

На *рис. 3* приведены изменения концентраций компонент гидроочистки дизельного топлива при температуре 380 °С: где SSul – сумма всех сернистых соединений: меркаптаны, дисульфиды, сульфиды, тиофен, бензиотеофен, дибензиотеофен; SBT – отдельно рассмотрена сумма тиофена и бензиотеофена; SDBT – дибензиотеофен. Показаны расчетные концентрации компонент (кривые) в соответствии с экспериментальными данными (маркеры) из [1]. Разработанная модель описывает данные концентраций вещества по времени в пределах экспериментальной погрешности.

Таким образом, разработана кинетическая модель каталитической гидроочистки дизельного топлива. Исследования проводились при температурах от 340 до 380 °С с шагом в 20 °С. Разработанная кинетическая модель позволит реализовать оптимальное управление [16] условиями процесса для максимального выхода целевого продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьева Ю. И., Кривцова Н. И., Иванчина Э. Д. и др. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива. Электронный архив томского политехнического университета. oai:earchive.tpu.ru:11683/4419
2. Krivtcova N. I., Tataurshikov A. A., Ivanchina I. D. et al. Calculation of the Kinetic Parameters of the Hydrofining Process of Diesel Fraction Using Mathematical Modeling // *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 113. P. 73–78.
3. Кривцова Н. И., Кривцов Е. Б., Иванчина Э. Д., Головкин А. К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции // *Fundamental research*. 2013. №8.
4. Солманов П. С., Максимов Н. М., Еремина Ю. В. и др. Гидроочистка смесей дизельных фракций с бензином и легким газойлем коксования // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. №3. С. 199–202.
5. Татауршиков А. А., Иванчина Э. Д., Кривцова Н. И., Занин И. К. Моделирование кинетики превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки на основе промышленных данных установки ЛГ-24/7 // *Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-инф. сб.* 2016. №7.
6. Мейерс Р. А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник. (пер.). СПб: ЦОП «Профессия», 2011. 944 с.
7. Kayode A. Coker. *Petroleum Refining Design and Applications Handbook*. Scrivener Publishing, 2018.
8. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А // *Вычислительные методы в химической кинетике*. М.: Наука, 1984. 280 с.
9. Димитров В. И. *Простая кинетика*. Новосибирск: Наука, 1982. 379 с.
10. Холл Дж., Уатт Дж. *Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений*. М.: Мир, 1979. 312 с.
11. Koledina K. F., Koledin S. N., Karpenko A. P. et al. Multi-objective optimization of chemical reaction conditions based on a kinetic model // *Journal of Mathematical Chemistry* February. 2019. Vol. 57. No. 1. P. 484–493.
12. Загидуллин Ш. Г., Коледина К. Ф. Математическое моделирование кинетики гидрирования полициклических ароматических углеводородов // *Вестник Башкирского университета*. 2021. Т. 26. №3. С. 664–669. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.23.
13. Коледина К. Ф. Устойчивость оптимальных режимов каталитических процессов при многокритериальной оптимизации // *Вестник Башкирского университета*. 2020. Т. 25. №4. С. 818–822. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.19.

Поступила в редакцию 12.08.2024 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.4.8

**INFORMATION SYSTEM FOR KINETIC MODELING
OF DIESEL FUEL HYDROTREATING PROCESS**© **K. F. Koledina***Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya ave., 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov st., 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 284 27 50.**Email: koledinakamila@mail.ru*

The work is devoted to the development of a kinetic model of the catalytic hydrotreating of diesel fuel using an information system. In modern oil refining, hydrotreating is used very widely. A variety of straight-run fractions and secondary products are subjected to hydrotreating: gasolines, jet and diesel fractions, vacuum gas oil, various types of oil feedstock. The kinetic modeling is based on a full-scale experiment. For calculations, we used process studies at temperatures from 340 to 380°C with a step of 20°C. A block diagram of the developed information system and the results of kinetic modeling of the hydrotreating process are given: calculated rate constants of the stages, pre-exponential factors and activation energies.

Keywords: catalytic hydrotreating of diesel fuel, kinetic model, information system, inverse kinetic problem.

Received 12.08.2024.