

Н. А. Самойлов (д.т.н., проф., в.н.с.)

РАЗРАБОТКА МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ СОСТАВА СЫРЬЯ И КИНЕТИКИ ХИМИЗМА ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Научный исследовательский проектный институт нефти и газа «ПЕТОН»,
патентный отдел департамента науки и технологий
450071, г. Уфа, пр. Салавата Юлаева, 58; e-mail: naum.samoilow@yandex.ru

N. A. Samoilov

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR MODELING THE COMPOSITION OF RAW MATERIALS AND KINETICS OF CHEMISTRY OF POLYCOMPONENT SYSTEMS

Scientific Research Design Institute of Oil and Gas «PETON»
58, Prospekt Salavata Yulaeva Str., 450071, Ufa, Russia; e-mail: naum.samoilow@yandex.ru

Рассмотрены проблемы математического моделирования химических процессов в поликомпонентных системах, связанные с недостатками адекватного представления состава сырья процесса и отображения скоростей одновременно протекающих многочисленных реакций. Проанализированы основные модели состава поликомпонентного сырья. Предложена модель состава сырья гидроочистки дизельного топлива на основе псевдокомпонентов, характеризующих свойства узких фракций сырья, позволяющая в ходе математического моделирования оценивать кинетику гидродесульфуризации и формировать новые перспективные схемы реакторных блоков установок гидроочистки. Приведено обоснование дифференциальной гидроочистки с раздельным гидрированием широких фракций исходного сырья, позволяющей уменьшить количество необходимого катализатора, и сопоставительный анализ эффективности работы реакторных блоков.

Ключевые слова: алгоритмизация моделей; гидроочистка дизельного топлива; кинетика химических реакций; критерий оптимальности; математическое моделирование реакторов; псевдокомпоненты.

Математическое моделирование химических реакторов базируется на моделях кинетики, гидродинамики, импульса и переноса тепла и достаточно хорошо разработано для характерных реакций нефтехимического синтеза, когда исходное сырье подвергается превращению в ходе простых или многостадийных реакций. Однако для крупнотоннажных вторичных реакционных термических и каталитических процессов нефтепереработ-

The problems of mathematical modeling of chemical processes in multicomponent systems related to the shortcomings of an adequate representation of the composition of the raw materials of the process and the displaying of the rates of multiple simultaneous reactions are considered. The main models of the composition of polyc component raw materials were analyzing. A model of the composition of diesel fuel hydrotreating raw materials based on pseudo-components characterizing the properties of narrow fractions of raw materials is proposed. That model allows mathematical modeling to evaluate the kinetics of hydrodesulfurization and form new promising schemes for reactor units of hydrotreating plants. The rationale for differential hydrotreatment with separate hydrogenation of wide fractions of feedstock, which reduces the amount of necessary catalyst, and a comparative analysis of the efficiency of reactor units were presenting.

Key words: algorithmization of models; hydrotreating of diesel fuel; kinetics of chemical reactions; mathematical modeling of reactors; optimality criterion; pseudo-components.

ки, таких как термический и каталитических крекинг, каталитический риформинг, пиролиз, изомеризация, окисление, коксование и гидрирование широких нефтяных фракций¹⁻⁴, задача формирования адекватных моделей кинетики процесса сохраняет много вопросов. Это связано с тем, что в подобных процессах химическому превращению подвергается одновременно очень большое число разнообразных компонентов сырья со сложностью их идентификации и с различной ре-

Дата поступления 18.01.25

акционной активностью, и такие процессы следует рассматривать как сложные полимолекулярные реакционные системы с высоким уровнем неопределенности исходных данных⁵. Некорректность решения задач кинетики в подобных процессах сказывается на том, что расчетные режимы приводят к существенному увеличению продолжительности моделируемой реакции, что особенно характерно для процессов глубокого превращения исходных веществ, например, при гидродесульфуризации топлив. Поэтому в дальнейшем в качестве базового материала для анализа решаемых задач будет рассмотрен процесс гидроочистки дизельного топлива.

За 25–30 лет требования к качеству дизельного топлива по допустимому содержанию серы ужесточились с 0.5 до 0.001 % мас. (с 5000 до 10 ppm), что привело к увеличению числа реакторов на установке гидроочистки или их размеров и росту загрузки катализатора в реакторный блок при неизменной производительности установки по сырью или к снижению производительности установок для обеспечения необходимой глубины очистки топлива. Такая ситуация связана с тем, что в гидрируемом сырье гидроочистки (обычно прямогонные дизельные фракции) содержатся десятки различных сераорганических компонентов различных гомологических рядов, причем их реакционная активность в реакциях гидродесульфуризации резко падает с последовательным уменьшением значений констант скоростей реакции от меркаптанов к дибензотиофенам. Задачей настоящей работы является обобщение исследований по поиску модели поликомпонентного сырья и снятие противоречия в изменении константы скорости реакции во времени процесса.

Экспериментальная часть

Исходные данные для математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива были получены в результате обработки как литературных данных, так и экспериментов на фракциях прямогонного дизельного топлива на проточной лабораторной установке при давлении 5.0 МПа, температуре 250–350 °С, соотношении водород : сырье 400:1 и объемной скорости подачи сырья 2–6 ч⁻¹. В качестве катализатора гидроочистки использовался Со-Мо катализатор марки HR-626 фирмы Axens.

Содержание общей серы в исходном сырье и гидрогенизате определялось на приборе СПЕКТРОСКАН SU, гидроочистка осуществлялась до снижения содержания общей серы в гидрогенизате до уровня менее 10 мг/кг (10 ppm). Эффективная константа скорости реакции гидро-

десульфуризации, рассматриваемой как реакция первого порядка, имела значения в диапазоне 0.6–47 ч⁻¹ в зависимости от условий эксперимента.

Одной из основных задач компьютерного исследования являлась оценка влияния эффективности конкретного варианта используемой модели сырья на величину загрузки катализатора в реакторный узел установки гидроочистки; это позволило отказаться от громоздких математических моделей, учитывающих ряд частных характеристик (трехфазность системы, изменение температуры в слое катализатора, его дезактивацию и др.) и требующих знания значений большого числа параметров модели^{6–8}. Поэтому была использована предельно простая модель реактора при принятии ряда допущений:

- реакционная система рассматривается как квазигомогенная;
- гидродинамика реакторов по потоку реакционной смеси описывается как идеальное вытеснение;
- процесс гидроочистки изотермичен за счет качественного квенчинга;
- все фиксируемые реакции имеют первый порядок;
- режим работы реакторного блока – стационарный.

Упрощенная математическая модель реактора корректна, вырождается в модель кинетики процесса гидродесульфуризации сырья, включающего n сераорганических компонентов или псевдокомпонентов в зависимости от используемой модели сырья, и представляет собой систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{S1}}{d\tau} &= -k_{S1}C_{S1} \\ \frac{dC_{S2}}{d\tau} &= -k_{S2}C_{S2} \\ &*** \\ \frac{dC_{Si}}{d\tau} &= -k_{Si}C_{Si} \\ &*** \\ \frac{dC_{Sn}}{d\tau} &= -k_{Sn}C_{Sn} \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

где C_{Si} и k_{Si} – соответственно концентрация и эффективная константа скорости реакции рассматриваемой i -й сераорганической примеси.

Система уравнений (1) решалась методом Рунге-Кутты и позволяла рассчитывать изменение концентрации C_{Si} и суммарного содержания сераорганических примесей в потоке $C_{S\Sigma}$ в различные моменты времени гидрирования сырья τ , продолжительность его очистки τ_{np} до достижения $C_{S\Sigma} = 10$ мг/кг. Далее по величине τ_{np} рассчиты-

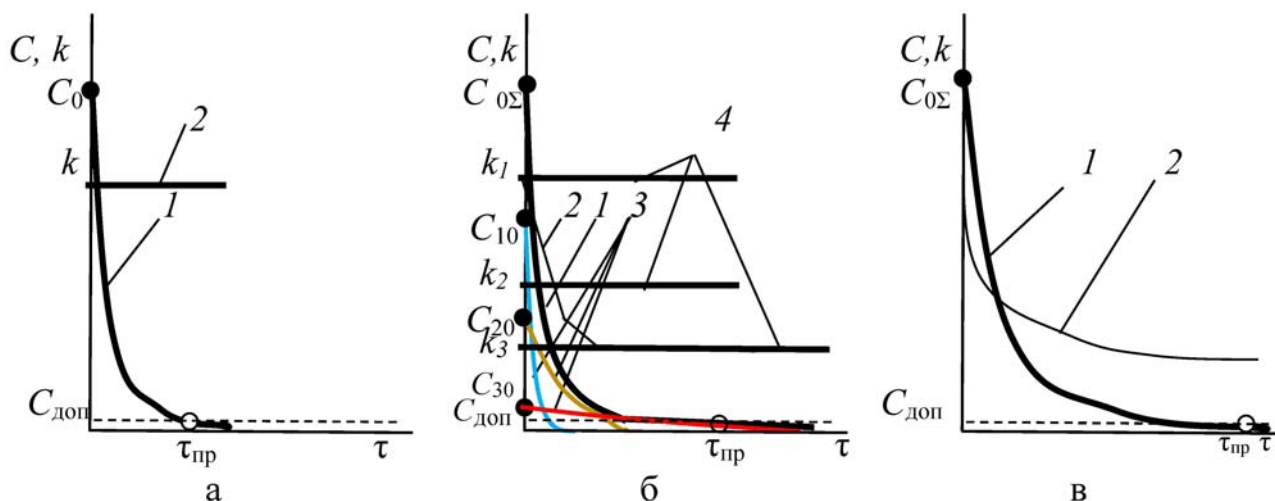


Рис. 1. Зависимость содержания сырьевых сераорганических компонентов в гидрогенизируемом потоке по общей сере C и значений констант скоростей реакции k от времени реакции τ до достижения конечной концентрации серы $C_{\text{доп}}$ при $\tau = \tau_{\text{пр}}$ при очистке сырья от одного компонента (а), трех компонентов (б) и поликомпонентной системы примесей (в): 1 – концентрация общей серы в реакторе; 2 – константа скорости реакции k в реагирующей системе; 3 и 4 – концентрации (C_{10} , C_{20} , C_{30}) и константа скорости реакции (k_1 , k_2 , k_3) каждого из трех компонентов примеси сырья

вался реакционный объем реактора и, соответственно, объем катализатора, загружаемого в реактор.

В ходе математического моделирования рассматривалась гидроочистка исходного сырья с различными вариантами распределения серы по узким фракциям сырья и изменением эффективных констант скоростей гидродесульфуризации от 2 до 17 ч⁻¹ для различных конфигураций реакционных блоков установок гидроочистки дизельного топлива.

Обсуждение результатов

В отличие от простой реакции (рис. 1а), для которой константа скорости реакции k рассчитывается, например, по уравнению ⁶

$$k = (\ln C_0 / C) / \tau, \quad (2)$$

где C_0 и C – начальная концентрация исходного компонента реакции в сырье и его концентрация в продуктах реакции при времени протекания реакции τ ,

при большом числе компонентов определение k усложняется ⁹.

В поликомпонентных системах при гидроочистке сначала быстро гидрируются наиболее активные компоненты с высокими значениями k , затем умеренно гидрируемые и завершает процесс гидроочистки десульфуризация трудногидрируемых примесей с низкими значениями констант скоростей реакции. В итоге, экспериментально определяемая величина k должна зависеть от времени пребывания реакционной смеси в зоне реакции (рис. 1б, 1в), что подтверждается расчетами k для приведенных в 5 вариантов сырья гидроочистки дизельного топлива при гидродеобессеривании модельных и реальных систем.

Из-за зависимости расчетных значений констант скоростей реакции от времени пребывания реагирующей поликомпонентной системы в зоне реакции корректнее вместо термина «константа» скорости реакции использовать переменное по величине понятие «кинетическая характеристика константы скорости реакции» ⁵ в виде функции $k(\tau)$ гиперболического вида

$$k(\tau) = A / (1 + B\tau), \quad (3)$$

где A и B – эмпирические коэффициенты аппроксимации кинетической характеристикой массива экспериментальных данных по значениям констант скорости реакции, вычисленных по (2).

Одновременно при разработке модели реакционного процесса с полиреакционными системами возникают затруднения в выборе модели сырья по реагирующим компонентам, а также по его фракционному составу, влияющему на качество конечного продукта ¹⁰. Часто при разработке и анализе эффективности новых катализаторов для гидроочистки дизельного топлива в качестве сырья используют бинарные модельные смеси химически чистых углеводорода и сераорганического компонента, обычно из ряда бензотиофенов или дибензотиофенов ^{11–14}. Большое число сераорганических компонентов в сырье гидроочистки препятствует созданию достаточно полной модели химизма, так в ¹⁵ для описания процесса гидродесульфуризации флюида каталитического крекинга, протекающего по 444 отдельным стадиям, рассматривалось упрощение модели сырья, в частности, за счет сокращения промежуточных реакций. С этой целью часто тем или иным способом условно группируют множество реагирующих сераоргани-

ческих компонентов в один условный компонент (в зарубежных исследованиях он называется *lump* – сгусток) или псевдокомпонент со свойствами достаточно близкими свойствам этой группы^{15–18}, причем число таких «сгустков» может достигать до 348¹⁴. При разработке формальных математических моделей процесса гидроочистки дизельного топлива такие группы порой просто характеризуются, например, как легкогидрируемые и трудногидрируемые. Подобная неоднозначность формирования математических моделей требует критической оценки характерных способов представления сырья гидроочистки, как частной модели, входящей в состав полной модели¹⁹.

Для сопоставительного анализа работы реакционных узлов установок гидроочистки используемое сырье может быть представлено четырьмя моделями (рис. 2).

Первая модель (рис. 2а) учитывает специфику гидродесульфуризации каждого сераорганического компонента и теоретически является наиболее адекватной, однако с учетом наличия в прямогонном дизельном топливе нескольких десятков сераорганических примесей становится практически неприменимой из-за необходимости проведения длительных и дорогостоящих анализов состава с использованием прецизионной аппа-

ратуры и определения констант скоростей реакций решением обратной задачи кинетики.

Вторая модель (рис. 2б) в противоположность первой предельно проста в аналитическом, экспериментальном и расчетном отношениях, позволяет рассматривать при моделировании гидроочистки только изменение общей серы (стандартный показатель качества топлива), но крайне чувствительна к используемому при моделировании работы реактора значению константы скорости реакции: завышенная константа скорости приведет к тому, что расчетный реактор не обеспечит заданной глубины обессеривания топлива, а заниженная – к чрезмерному увеличению размеров реактора и загрузки в него катализатор. Несмотря на этот недостаток, модель удобна для предварительного анализа процесса гидроочистки и оценки эффективности катализатора при сопоставлении гидроочистки на нескольких конкурирующих образцах. В частности, модель позволила сопоставить различные конфигурации промышленных реакторных блоков (последовательные, параллельные и смешанные схемы) и установить, что все они с позиций реализации процесса гидроочистки при работе на идентичном сырье и одинаковых технологических режимах нуждаются в одинаковой загрузке катализатора в реакторный блок⁸.

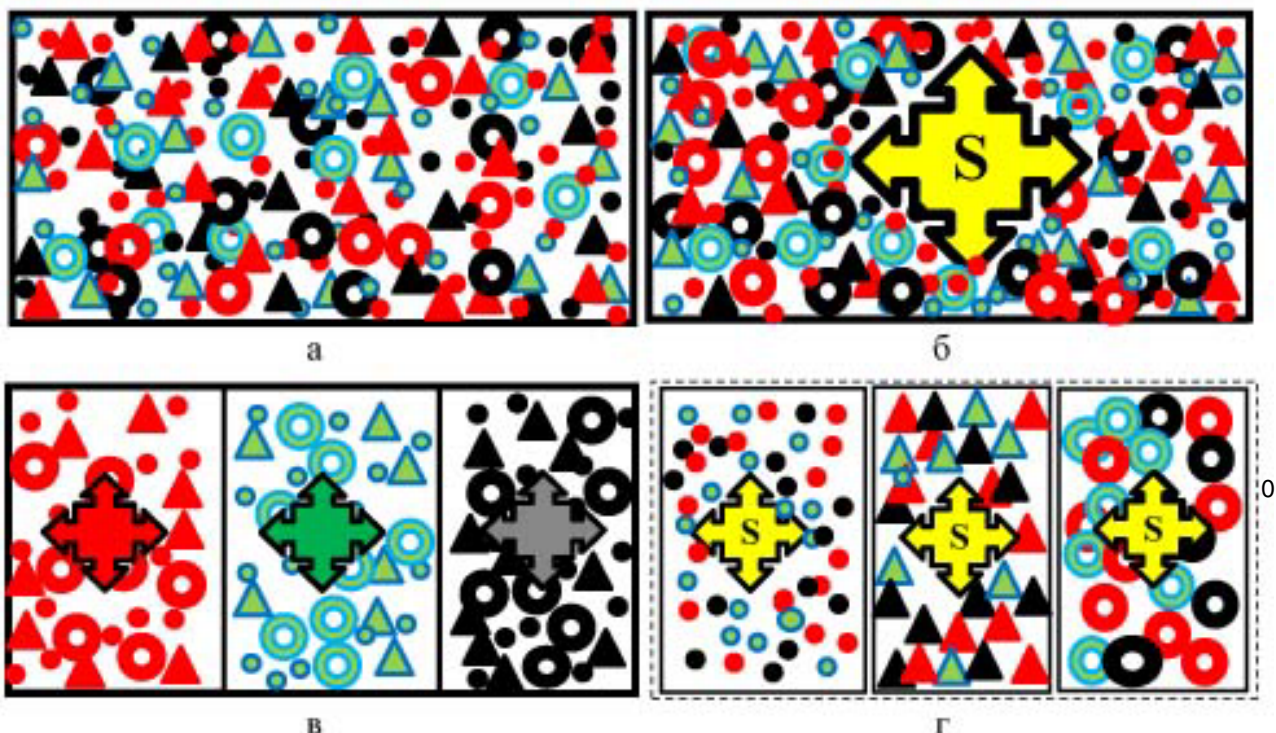


Рис. 2. Модели, описывающие содержание сераорганических примесей различной природы для трех гомологических рядов в сырье гидроочистки: а – множество компонентов различной природы с заданной концентрацией каждого компонента; б – совокупность сераорганики в сырье в целом характеризуется содержанием общей серы; в – сырье характеризуется объединениями гомологов определенного класса сераорганических примесей; г – сырье характеризуется делением на узкие фракции с определением в каждой из них сераорганики по анализу на общую серу. Символами ● ▲ ○ одного цвета обозначены гомологи одного класса примесей, например, сульфиды, с различными температурами кипения и реакционной активностью

При этом даже незначительное увеличение глубины очистки дизельного топлива требует существенного увеличения загрузки катализатора в реакторы, так, например, расчет реактора гидроочистки для обработки 250 м³/ч дизельного топлива с низким содержанием серы 6000 мг/кг при объемной скорости подачи сырья и принятой константе скорости реакции гидродеобессеривания 2 ч⁻¹ по данным¹⁹ для наиболее трудногидрируемых бензо- и дибензотиофенов, лимитирующих качество очистки топлива, показал, что снижение содержания общей серы C_S с 50 до 10 мг/кг (всего на 0.67% от исходного содержания серы) приводит к увеличению загрузки катализатора на установку на 30%. Учесть при моделировании процесса гидроочистки на основании анализа сырья по общей сере различие в скоростях реакций гидрирования для конкретных сераорганических компонентов можно при использовании в математической модели понятия кинетической характеристики процесса в форме уравнения (3), тогда модель кинетики гидроочистки из системы уравнений (1) преобразуется в форму

$$\frac{dC_S}{d\tau} = -\frac{A}{1+B\tau}C_S. \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет достаточно корректно рассчитать концентрацию совокупности сераорганических примесей по анализу на общую серу в реакционной смеси на выходе из реактора гидроочистки для любого времени пребывания как

$$C_S(\tau) = C_0 \exp(-A\tau / (1+B\tau)). \quad (5)$$

Третья модель состава сырья по сераорганическим примесям представляет условное объединение некоторых сераорганических примесей в псевдокомпонент (рис. 2в). Как форма объединения примесей в один псевдокомпонент, так и число используемых псевдокомпонентов у разных исследователей достаточно противоречивы. Например, в работе¹⁵, рассматривая исходное сырье гидроочистки по трем типам сераорганических соединений (первый тип – алифатические и негетероциклические соединения серы, второй тип – бензотиофен и бензотиофены, и третий тип – дибензотиофен и дибензотиофены), авторы в ходе моделирования процесса гидродесульфуризации топлива делили эти примеси достаточно произвольно на 2, 3 или 4 псевдокомпонента. Математические модели с характеристикой сырья на основе псевдокомпонентов широко используются и в других поликомпонентных системах, например, в работе²⁰ рассмотрены математические модели процесса каталитического крекинга на основе четырех, пяти, шести, девяти, одиннадцати, двенадцати и четырнадцати псевдокомпонентов, отлича-

ющиеся подходом к группировке компонентов сырья, в зависимости от продукта, выбранного также в зависимости от необходимой точности модели.

Представление сырья гидроочистки в форме третьей модели хотя и позволяет достаточно качественно моделировать процесс, рассчитывать изменение концентраций псевдокомпонентов в расчете на сырье в ходе гидроочистки, но не дает возможности практически воспользоваться тем, что для компонентов с различной реакционной активностью необходимо разное время пребывания для достижения необходимой глубины гидродесульфуризации, кроме того необходима достаточно прецизионная аппаратура для проведения кинетических исследований.

Сопоставительный анализ второй и третьей моделей сырья должен приводить к достаточно близким результатам математического моделирования химического процесса в полимолекулярных системах, однако некоторые нюансы свидетельствуют о том, что вторая модель с использованием непрерывной кинетической характеристики константы скорости реакции $k(\tau)$ при прочих равных условиях должна быть более точной, чем при использовании дискретных констант скоростей реакции k_i для конкретных псевдокомпонентов третьей модели.

Анализ кинетики реакций отдельных сераорганических компонентов сырья, например, бензотиофена и его гомологов, служит, в основном, базой теоретических исследований для углубления представлений о химизме процесса. В этом ряду традиционных работ, пожалуй, впервые в статье²¹ была выдвинута гипотеза о том, что разницу в реакционной способности отдельных сераорганических классов и компонентов сырья гидроочистки можно использовать не только для уточнения математической модели гидроочистки, но и для интенсификации промышленного процесса в целом: «...можно предположить, что при раздельном гидродеобессеривании фракций 180–300 °С и 300–360 °С совокупная степень превращения превысит степень превращения фракции 180–360 °С, так как во фракции 180–300 °С, освобожденной от влияния трудногидрируемых сернистых соединений, степень превращения будет выше». При этом разделение исходного сырья на две части являлось достаточно произвольным и не был сформулирован критерий, объективно обеспечивающий логику принципа разделения сырья. Существующие модели сырья позволяют рассчитывать изменение концентрации каждого псевдокомпонента системы в ходе гидродесульфуризации сырья, но остается неизвестной позиция этого компонента в пространстве потока сырья. Отсутствие приемле-

мого подхода к математическому моделированию этой задачи потребовало разработки новой модели сырья поликомпонентной химической системы.

Четвертая модель состава сырья гидроочистки по сераорганическим примесям, разработанная совместно с В.А. Жилиной ^{7, 22}, представляет собой учет фракционного состава сырья и распределения в нем сераорганических примесей. По данной модели сырье рассматривается как последовательный ряд из n узких фракций с объединением совокупности сераорганических примесей в каждой фракции в виде псевдокомпонента с концентрацией его уже не в сырье, а в соответствующей узкой фракции по общей сере (рис. 2г). Это позволяет моделировать гидроочистку каждой узкой фракции как самостоятельного сырья при одинаковых для всех узких фракций условиях процесса и в ходе расчета гидроочистки выяснить в каких узких фракциях сырья в данное время процесс десульфуризации уже завершился, а в каких гидроочистка еще продолжается.

На рис. 3 в полулогарифмических координатах приведены расчетные кинетические кривые гидроочистки двадцати пятипроцентных узких фракций, получаемых при разгонке сырья – пря-

могонной фракции дизельного топлива 180–360 °С. При расчете кинетики по уравнению

$$C_{s,i}(\tau) = C_{0,i} \exp(-k_i \tau) \quad (6)$$

был принят линейный характер распределения констант скоростей реакций от 21 ч⁻¹ для первой легкой узкой фракции до 2 ч⁻¹ для двадцатой наиболее тяжелой узкой фракции.

Расчеты показали, что значительная легкая часть сырья может десульфироваться в четыре раза быстрее тяжелой части. При этом любое разделение исходного сырья на две широкие фракции – легкую и тяжелую – требует для реализации гидроочистки меньше катализатора, чем при десульфуризации всего сырья.

Детальный анализ расчетов гидроочистки дизельного топлива (фракция 180–360 °С) на различное число узких фракций (16, 8 и 4) показал, что при определенной границе деления сырья на легкую и тяжелую фракции возможна реализация процесса при минимальной загрузке катализатора, причем уменьшение числа узких фракций приводит к повышению загрузки катализатора (рис. 4), поскольку снижается эффективность деления сырья на узкие фракции. При сохранении неиз-

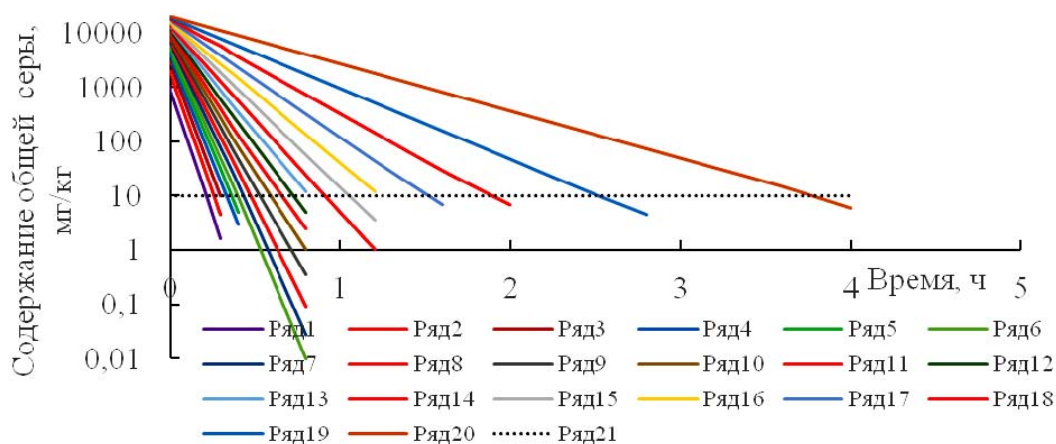


Рис. 3. Кинетика раздельной гидроочистки узких фракций сырья: номера рядов – номера узких фракций с 1 по 20, начиная с самой легкой; ряд 21 – допустимое содержание общей серы в узких фракциях после гидроочистки – 10 мг/кг

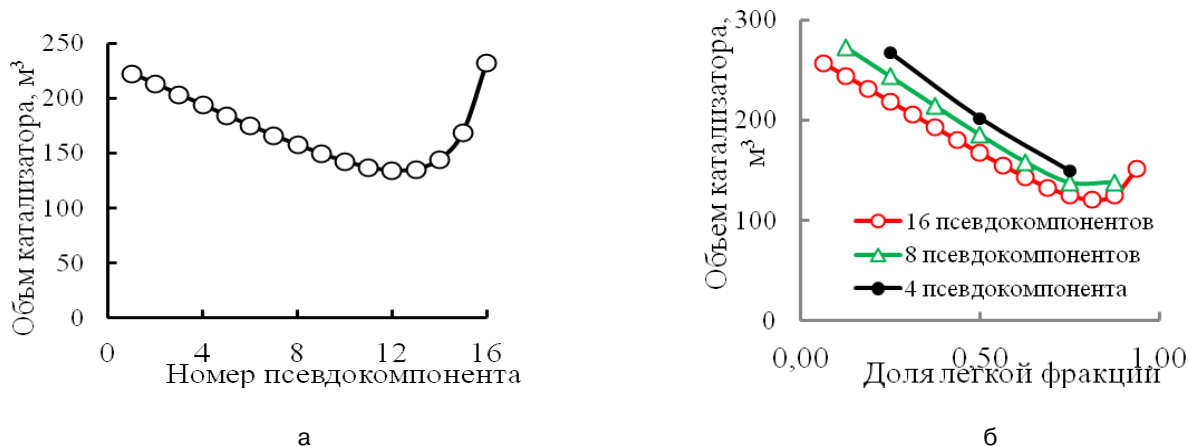


Рис. 4. Зависимость объема катализатора: а – от номера псевдокомпонента на границе деления легкой и тяжелой фракций сырья; б – от доли легкой фракции в сырье, характеризуем различным числом псевдокомпонентов

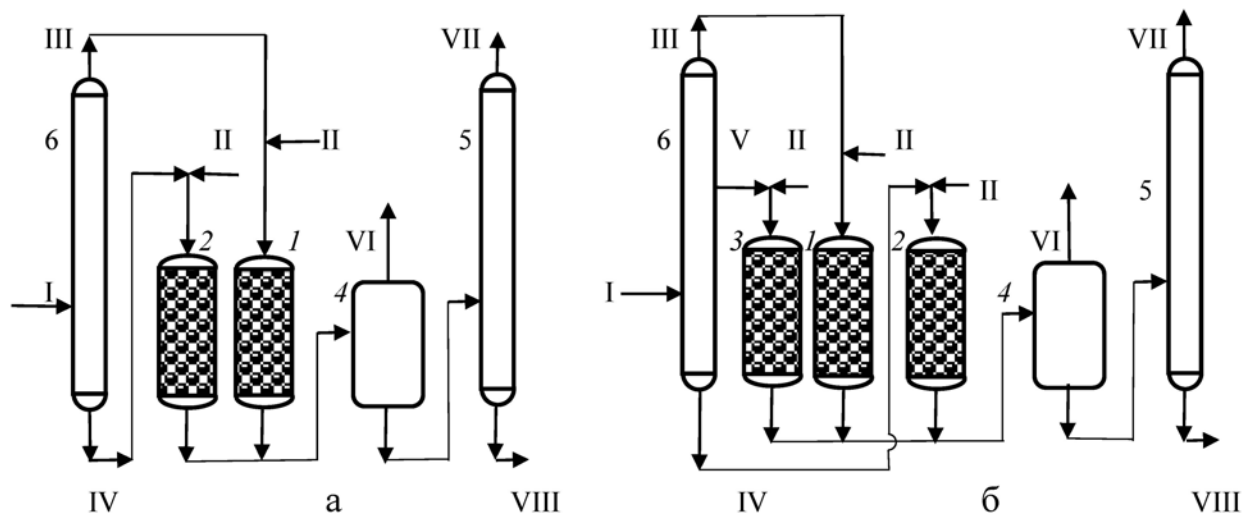


Рис. 5. Принципиальные схемы перспективных реакторных узлов установок дифференциальной гидроочистки дизельного топлива: а – двухреакторные; б – трехреакторные. 1 – реактор R-1; 2 – реактор R-2; 3 – реактор R-3; 4 – сепаратор; 5 – стабилизатор; 6 – ректификационная колонна; I – исходное сырье; II – водородсодержащий газ (ВСГ); III – легкая широкая фракция сырья; IV – тяжелая широкая фракция сырья; V – средняя широкая фракция сырья; VI – рециркулирующий ВСГ; VII – углеводородный газ; VIII – очищенное дизельное топливо

менной загрузки катализатора подбор границы деления сырья позволяет увеличить глубину его десульфуризации.

С позиций технического решения, можно выполнять дифференциальную гидроочистку сырья, разделяя его ректификацией на две широкие фракции, гидрируемые отдельно в двух реакторах R-1 и R-2 (рис. 5а) ²³.

Оптимальная температурная граница деления сырья на две широкие фракции может быть определена, рассматривая в качестве критерия оптимизации минимум загрузки катализатора в блок из двух реакторов R, варьируя Z в функции оптимальности

$$R = \sum_{i=1}^{i=Z} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{S0i}}{C_{Siend}}}{R1_{F/C} k_i} + \sum_{i=Z+1}^{i=n} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{S0i}}{C_{Siend}}}{R2_{F/C} k_i} = \min, \quad (7)$$

где Z – число последовательных узких фракций в сырье первого реактора, формирующих легкую широкую фракцию;

G_{Fi} – расход i-й узкой фракции $\text{м}^3/\text{ч}$;

C_{S0i} – начальная концентрация общей серы в псевдокомпоненте i-й узкой фракции перед гидроочисткой, $\text{мг}/\text{кг}$;

C_{Siend} – конечная концентрация общей серы в псевдокомпоненте i-й узкой фракции после гидроочистки, $\text{мг}/\text{кг}$;

k_i – эффективная константа скорости реакции гидродесульфуризации i-го псевдокомпонента в i-й узкой фракции, ч^{-1} ;

$R1_{F/C}$ и $R2_{F/C}$ – соответственно удельная объемная производительность катализатора в первом и втором реакторах, $\text{м}^3 \text{сырья}/\text{м}^3 \text{катализатора в час}$.

Дальнейший расчетный анализ показал, что разделение исходного сырья на три широкие

фракции – легкую, тяжелую и промежуточную среднюю – с их гидрированием в трех реакторах (рис. 4б) позволит дополнительно уменьшить загрузку катализатора в реакторный блок ²⁴. Функция оптимальности (7) в этой задаче принимает форму преобразуется к виду

$$R = \sum_{i=1}^{i=X} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{S0i}}{C_{Siend}}}{R1_{F/C} k_i} + \sum_{i=X+1}^{i=Y} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{S0i}}{C_{Siend}}}{R3_{F/C} k_i} + \sum_{i=Y+1}^{i=n} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{S0i}}{C_{Siend}}}{R2_{F/C} k_i} = \min, \quad (8)$$

где X и Y – соответственно номера последних узких фракций, входящих в состав легкой и средней широких фракций;

$R3_{F/C}$ – удельная объемная производительность катализатора в третьем реакторе

В зависимости от числа узких фракций, входящих в состав средней широкой фракции, решение функции (8) имеет несколько локальных минимумов, из которых выбирается глобальный минимум. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты расчета реакторного блока установки гидроочистки мощностью 800000 т/г для однореакторной схемы и для дифференциальной гидроочистки с двумя и тремя реакторами.

Дифференциальная гидроочистка по сравнению с традиционной однореакторной схемой позволяет уменьшить загрузку катализатора в реакторный блок очистки на 42.2% при двухреакторной схеме и на 50% при трехреакторной.

Дальнейшее увеличение числа реакторов в блоке также формально позволяет снизить суммарный объем катализатора, однако при этом прирост эффективности дифференциальной гидро-

**Сопоставление характеристик гидроочистки дизельного топлива
в одном реакторе и в двух- и трехреакторных блоках дифференциальной гидроочистки**

Характеристика реакторного блока	Реакторы		
	P-1	P-3	P-2
Однореакторный блок (R= 231.7 м³)			
Распределение узких фракций	1...16		
Расход сырья, м ³ /ч	100		
Продолжительность контакта сырья с катализатором, ч	231.7		
Объем катализатора в реакторе, м ³			
Двухреакторный блок (глобальный оптимум R= 134.2 м³)			
Температурные границы широких фракций, °C	180–315		315–360
Распределение узких фракций	1...12		13...16
Расход сырья, м ³ /ч	75		25
Продолжительность контакта сырья с катализатором, ч	0.78		3.00
Объем катализатора в реакторе, м ³	59.0		75.2
Квазиоптимальный трехреакторный блок (вариант №1 – локальный оптимум; R = 123.9 м³)			
Температурные границы широких фракций, °C	180–270	270–315	315–360
Распределение узких фракций	1...8	9...12	13...16
Расход сырья, м ³ /ч	50	25	25
Продолжительность контакта сырья с катализатором, ч	0.49	0.97	3.00
Объем катализатора в реакторе, м ³	24.4	24.3	75.2
Квазиоптимальный трехреакторный блок (вариант №2 – локальный оптимум; R = 119.4 м³)			
Температурные границы широких фракций, °C	180–303.7	303.7–348.7	348.7–360
Распределение узких фракций	1...11	12...15	16
Расход сырья, м ³ /ч	68.75	25	6.25
Продолжительность контакта сырья с катализатором, ч	0.68	2.00	3.70
Объем катализатора в реакторе, м ³	46.6	23.1	49.7
Оптимальный трехреакторный блок (вариант №3 – глобальный оптимум; R = 116.3 м³)			
Температурные границы широких фракций, °C	180–292.5	292.5–337.5	337.5–360
Распределение узких фракций	1...10	11...14	15...16
Расход сырья, м ³ /ч	62.5	25	12.5
Продолжительность контакта сырья с катализатором, ч	0.60	1.48	3.35
Объем катализатора в реакторе, м ³	37.4	41.9	32.0

очистки резко снижается: например, при деления сырья на 16 узких фракций с их раздельным гидрированием в 16 реакторах загрузка катализатора в них будет последовательно возрастать от 2.3 м³ в первом реакторе до 23.1 м³ в последнем и полная загрузка катализатора в реакторный блок состав

вит 108.5 м³, что лишь на 7.8 м³ меньше глобально-го оптимума трехреакторной схемы (табл. 1), приводя при этом к чрезмерному усложнению и удорожанию реакторного блока. Таким образом, дифференциальную гидроочистку рекомендуется ограничить двух- и трехреакторными блоками.

Литература

1. Gartman T.N., Sovetin F.S., Podsekina Y.I., Shvets V.F., Kozlovskii R.A., Sapunov V.N. Kinetic simulation of initiated cracking of tar // Theoretical foundations of chemical engineering. – 2018. – V.52, №1. – Pp.57-61.
2. Barkalov R., Gubaydullin I., Kozinov E., Lebedev I., Faskhutdinova R., Faskhutdinov A., Enikeeva L. On solving the problem of finding kinetic parameters of catalytic isomerization of the pentane-hexane fraction using a parallel global search algorithm // Mathematics. – 2022. – V.10, №19. – Pp.1-13.
3. Пискунов И.В., Панкин А.А., Башкирцева Н.Ю. Математическое моделирование процессов производства нефтяных окисленных битумов // Вестник технологического университета. – 2022. – Т.25, №4. – С.83-94.
4. Ганцев А.В., Горская А.Р., Тангатаров Т.Р. Исследование получения высокоструктурированного кокса моделированием в среде ASPEN PIMS // Между-

References

1. Gartman T.N., Sovetin F.S., Podsekina Y.I., Shvets V.F., Kozlovskii R.A., Sapunov V.N. [Kinetic simulation of initiated cracking of tar]. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2018, vol.52, no.1, pp.57-61.
2. Barkalov R., Gubaydullin I., Kozinov E., Lebedev I., Faskhutdinova R., Faskhutdinov A., Enikeeva L. [On solving the problem of finding kinetic parameters of catalytic isomerization of the pentane-hexane fraction using a parallel global search algorithm]. *Mathematics*, 2022, vol.10, no.19, pp.1-13.
3. Piskunov I.V., Pankin A.A., Bashkirtseva N.Yu. *Matematicheskoe modelirovanie processov proizvodstva neftyanykh okislennykh bitumov* [Mathematical modeling of the production processes of petroleum oxidized bitumen]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2022, vol.25, no.4, pp.83-94.
4. Gantsev A.V., Gorskaya A.R., Tangatarov T.R. *Issledovanie polucheniya vysokostrukturirovannogo*

народный научно-исследовательский журнал.– 2021.– №5 (107).– С.184-189.

5. Samoilov N. A. Kinetic characteristic of the reaction rate constant in multicomponent reaction systems // *Petrol. Chem.*– 2021.– V.61, №9.– Pp.1040-1051.
6. Petrova D., Lyubimenko V., Ivanov E., Guchchin P., Kolesnikov I. Energy basics of catalytic hydrodesulfurization of diesel fuels // *Catalysts.*– 2022.– V.12, Art.1301.– Pp.1-15.
7. Tataurshikov A., Ivanchina E., Krutvcjva N., Krivtsov E., Syskina A. Mathematical modeling of diesel fuel hydrotreating // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science.*– 2015.– V.27(1).– Art.012046.– Pp.1-6.
8. Samoilov N.A. Mathematical modeling and optimization of diesel-fuel hydrotreating // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.*– 2021.– V.55, №1.– Pp.91-100.
9. Kol'tsov N.I. Estimation of the rate constants of the chemical reaction stages in a enclosed non-isothermal gradientless reactor // *Russ. J. of Appl. Chem.* – 2021.– V.94, №3.– Pp.284-288.
10. Solmanov, P.S., Maximov, N.M., Eremina, Yu.V., Zhilkina, E.O., Dryaglin. Yu.Yu., Tomina N.I. Hydrotreating of mixtures of diesel fractions with gasoline and light coking gas oil // *Petrol. Chem.*– 2013.– V.53(3).– Pp.177-185.
11. Al-Zeghayer Y.S., Jibril B.Y. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst // *The Journal of Engineering Research.*– 2006.– V.3(1).– Pp.38-42.
12. Saba A.Gheni, Saad A. Awad, Safaa M. R. Ahmed; Ghassan H. Abdullah, Muthanah Al Dahhan. Nanoparticle catalyzed hydrodesulfurization of diesel fuel in a trickle bed reactor: experimental and optimization study // *RSC Advances.*– 2020.– V.10(56).– Pp.33911-33927.
13. Xiang Li, Feng Zhou, Anjie Wang, Linying Wang, Yao Wang. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over MCM-41-supported Pd and Pt catalysts // *Energy & Fuels.*– 2012.– V.26(8).– Pp.4671-4679.
14. Jing Ren, Anjie Wang, Xiang Li, Yongying Chen, Haiou Liu, Yongkang Hu. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite // *Applied Catalysis A: General.*– 2008.– V.344(1-2).– Pp.175-182.
15. Ghosh P., Andrews A.T., Quann R.Q., Halber T.R. Detailed kinetic model for the hydrodesulfurization of FCC // *Naphtha. Energy Fuels.*– 2009.– V.23(12).– Pp.5743-5759.
16. Xun Nang, Shuyuan Li, Changtag Yue, Jilai He, Jili Hou. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from chinese shale oil // *Oil Shale.*– 2013.– V.30, №4.– Pp.517-535.
17. Papop Bannatham, Sornsawan Teeraboonchaikul, Tanaree Patirupanon, Wannarat Arkardvipart, Sunun Limtrakul, Terdthai Vatanatham, Palghat A. Ramachandran. Kinetic evaluation for hydrodesulfurization via lumpedmodel in a trickle-bed reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2016.– V.55, №17.– Pp.4878-4886.
18. Yachen Yin, Wenbin Chen, Guilian Wu, Feng Xin, Kang Qin, Yutao Lu, Le Zhang, Mingfeng Li. Kinetics towards mechanism for ultra-deep *koksa modelirovaniem v srede ASPEN PIMS* [Investigation of the production of highly structured coke by modeling in the ASPEN PIMS environment]. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International Scientific Research Journal], 2021, no.5 (107), pp.184-189.
5. Samoilov N. A. [Kinetic characteristic of the reaction rate constant in multicomponent reaction systems]. *Petrol. Chem.*, 2021, vol.61, no.9, pp.1040-1051.
6. Petrova D., Lyubimenko V., Ivanov E., Guchchin P., Kolesnikov I. [Energy basics of catalytic hydrodesulfurization of diesel fuels]. *Catalysts*, 2022, vol.12, art.1301, pp.1-15.
7. Tataurshikov A., Ivanchina E., Krutvcjva N., Krivtsov E., Syskina A. [Mathematical modeling of diesel fuel hydrotreating]. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol.27(1), art.012046, pp.1-6.
8. Samoilov N.A. [Mathematical modeling and optimization of diesel-fuel hydrotreating]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2021, vol.55, no.1, pp.91-100.
9. Kol'tsov N.I. [Estimation of the rate constants of the chemical reaction stages in a enclosed non-isothermal gradientless reactor]. *Russ. J. of Appl. Chem.*, 2021, vol.94, no.3, pp.284-288.
10. Solmanov, P.S., Maximov, N.M., Eremina, Yu.V., Zhilkina, E.O., Dryaglin. Yu.Yu., Tomina N.I. [Hydrotreating of mixtures of diesel fractions with gasoline and light coking gas oil]. *Petrol. Chem.*, 2013, vol.53(3), pp.177-185.
11. Al-Zeghayer Y.S., Jibril B.Y. [Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst]. *The Journal of Engineering Research*, 2006, vol.3(1), pp.38-42.
12. Saba A.Gheni, Saad A. Awad, Safaa M.R. Ahmed; Ghassan H. Abdullah, Muthanah Al Dahhan. [Nanoparticle catalyzed hydrodesulfurization of diesel fuel in a trickle bed reactor: experimental and optimization study]. *RSC Advances*, 2020, vol.10(56), pp.33911-33927.
13. Xiang Li, Feng Zhou, Anjie Wang, Linying Wang, Yao Wang. [Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over MCM-41-supported Pd and Pt catalysts]. *Energy & Fuels*, 2012, vol.26(8), pp.4671-4679.
14. Jing Ren, Anjie Wang, Xiang Li, Yongying Chen, Haiou Liu, Yongkang Hu. [Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol.344(1-2), pp.175-182.
15. Ghosh P., Andrews A.T., Quann R.Q., Halber T.R. [Detailed kinetic model for the hydrodesulfurization of FCC]. *Naphtha. Energy Fuels*, 2009, vol. 23(12), pp.5743-5759.
16. Xun Nang, Shuyuan Li, Changtag Yue, Jilai He, Jili Hou. [Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from chinese shale]. *Oil Shale*, 2013, vol.30, no.4, pp.517-535.
17. Papop Bannatham, Sornsawan Teeraboonchaikul, Tanaree Patirupanon, Wannarat Arkardvipart, Sunun Limtrakul, Terdthai Vatanatham, Palghat A. Ramachandran. [Kinetic evaluation for hydrodesulfurization via lumpedmodel in a trickle-bed reactor]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, vol.55, no.17, pp.4878-4886.

- hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel // *AICHE Journal*.– 1921.– V.67, №7.
19. Самойлов Н.А. Некоторые гносеологические проблемы математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива -Промышленные процессы и технологии.– 2022.– Т.2, №2(4).– С.50-63.
20. Исламова Г.И., Губайдуллин И.М. Обзор и анализ математических моделей процесса каталитического крекинга // Труды международной конференции «Актуальные проблемы прикладной и вычислительной математики».– Новосибирск.– 2019.– С.175-180.
21. 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.
22. Samoilov N.A., Zhilina V.A. On the formation of organosulfur pseudo-components in the raw materials of the diesel fuel hydrotreating process // *Progress in Petrochemical Science*.– 2020.– V.3, №5.– Pp.800-801.
23. Патент №2691965 РФ. Способ гидроочистки дизельного топлива / Мнушкин И.А., Самойлов Н.А., Жилина В.А. // Изобретения. Полезные модели.– 2019.– №17.
24. Патент №2798566 РФ. Способ гидроочистки дизельного топлива / Мнушкин И.А., Мальцев Д.И., Самойлов Н.А. // Изобретения. Полезные модели.– 2023.– №18.
18. Yachen Yin, Wenbin Chen, Guilian Wu, Feng Xin, Kang Qin, Yutao Lu, Le Zhang, Mingfeng Li. [Kinetics towards mechanism for ultra-deep hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel]. *AICHE Journal*, 1921, vol.67, no.7.
19. Samoilov N.A. *Nekotorye gnoseologicheskie problemy matematicheskogo modelirovaniya protsessa gidroochistki dizel'nogo topliva* [Some epistemological problems of mathematical modeling of the diesel fuel hydrotreating process]. *Promyshlennyye protsessy i tekhnologii* [Industrial processes and technologies], 2022, vol.2, no.2(4), pp.50-63.
20. Islamova G.I., Gubaydullin I.M. *Obzor i analiz matematicheskikh modeley protsessa kataliticheskogo krekinga* [Review and analysis of mathematical models of the catalytic cracking process]. *Trudy mezhdunarodnoy konferentsii «Aktual'nye problemy prikladnoy i vychislitel'noy matematiki»* [Proceedings of the international conference «Actual problems of applied and computational mathematics»]. Novosibirsk, 2019, pp.75-180.
21. Loginov S.A., Lebedev B.L., Kapustin V.M., Lugovskoj A.I., Kurganov V.M., Rudyak K.B. *Razrabotka novoy tekhnologii protsessa gidroobesserivaniya dizel'nykh topliv* [Development of a new technology for the hydrodesulfurization of diesel fuels]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2001, no.11, pp.67-74.
22. 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, vol.3, no.5, pp.800-801.
23. Mnushkin I.A., Samoilov N. A., Zhilina V.A. *Sposob gidroochistki dizel'nogo topliva* [Diesel fuel hydrotreatment method]. Patent RF no.2691965, 2019.
24. Mnushkin I.A., Maltsev D. I., Samoilov N. A. *Sposob gidroochistki dizel'nogo topliva* [Diesel fuel hydrotreatment method]. Patent RF no.2798566, 2023.