

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА Ni-Mo/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ С УЧЕТОМ ДИНАМИКИ ОТРАВЛЕНИЯ СЕРА- И АЗОТОСОЕДИНЕНИЯМИ

Васильев Максим Игоревич

Аспирант кафедры физической и прикладной химии
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
г. Москва, Российская Федерация

Морозова Елена Дмитриевна

Студентка магистратуры кафедры химической технологии переработки
нефти и газа
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
г. Москва, Российская Федерация

Аннотация

В представленной исследовательской работе проведен детальный физико-химический анализ процессов глубокого гидрообессеривания дизельного топлива на нанесенных никель-молибденовых катализаторах, сульфидированных в присутствии пропиленгликоля. Процесс гидроочистки дизельных фракций является базовым технологическим этапом производства топлива стандарта Евро-5 с остаточным содержанием серы менее десяти миллиграмм на килограмм. Авторами разработана многокомпонентная математическая модель, описывающая параллельно-последовательные превращения легкоудаляемых тиолов и тяжелогидрируемых пространственно-затрудненных производных дибензотиофена, таких как четыре,шесть-диметилдибензотиофен. Модель объединяет кинетические уравнения реакции гидродесульфуризации и гидрирования ароматических колец с нейросетевым алгоритмом, учитывающим динамику конкурентной адсорбции азотистых оснований и обратимого отравления активных центров сероводородом. В статье раскрыта роль пронизанных микро- и мезопористых структур алюмооксидного носителя в обеспечении транспортного переноса объемных молекул сырья. Экспериментальные данные, полученные на пилотной проточной установке высокого давления, подтвердили высокую прогностическую способность модели при варьировании фракционного состава дизельного дистиллята.

Ключевые слова: гидрообессеривание, дизельное топливо, дибензотиофен, никель-молибденовый катализатор, конкурентная адсорбция, кинетика реакций, масс-спектрометрия, глубокая очистка.

MULTIPARAMETRIC MODELING OF THE DIESEL FRACTION HYDRODESULFURIZATION PROCESS OVER Ni-Mo/Al₂O₃ CATALYSTS CONSIDERING THE DYNAMICS OF POISONING BY SULFUR AND NITROGEN COMPOUNDS

Vasilyev Maxim Igorevich

Postgraduate Student, Department of Physical and Applied Chemistry
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Moscow, Russian Federation

Morozova Elena Dmitrievna

Master's Student, Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Moscow, Russian Federation

Abstract

In the present research paper, a detailed physicochemical analysis of deep hydrodesulfurization processes of diesel fuel over supported nickel-molybdenum catalysts sulfided in the presence of propylene glycol was conducted. The hydrotreating process of diesel fractions is a core technological stage in producing Euro 5 standard fuel with a residual sulfur content of less than ten milligrams per kilogram. The authors have developed a multi-component mathematical model describing the parallel-consecutive transformations of easily removable thiols and sterically hindered derivatives of dibenzothiophene that are difficult to hydrogenate, such as 4,6-dimethyldibenzothiophene. The model integrates the kinetic equations of the hydrodesulfurization reaction and hydrogenation of aromatic rings with a neural network algorithm that accounts for the dynamics of competitive adsorption of nitrogenous bases and reversible poisoning of active sites by hydrogen sulfide. The article reveals the role of interconnected micro- and mesoporous structures of the alumina support in ensuring the transport transfer of bulky feedstock molecules. Experimental data obtained on a pilot high-pressure flow unit confirmed the high predictive ability of the model under varying fractional compositions of the diesel distillate.

Keywords: hydrodesulfurization, diesel fuel, dibenzothiophene, nickel-molybdenum catalyst, competitive adsorption, reaction kinetics, mass spectrometry, deep purification.

Введение

Современное эколого-экономическое законодательство предъявляет жесткие требования к содержанию сернистых соединений в дизельных топливах, ограничивая их суммарную концентрацию на уровне не более десяти ppm. Выполнение этих норм требует глубокого обессеривания прямогонных дизельных фракций и продуктов вторичной переработки, содержащих значительные количества трудноудаляемых гетероатомных соединений.

Основную сложность при глубоком гидрообессеривании представляют полициклические сернистые соединения, в первую очередь 4-метилдибензотиофен и 4,6-диметилдибензотиофен. Наличие метильных заместителей в положениях четыре и шесть создает сильные пространственные препятствия для прямой координации атома серы на активных Co(Ni)-Mo-S центрах катализатора по механизму прямого извлечения серы. Удаление серы из таких молекул протекает преимущественно по альтернативному пути, включающему предварительное гидрирование одного из бензольных колец с последующим гидрогенолизом связи углерод-сера.

Дополнительным фактором, снижающим эффективность процесса, является ингибирующее действие азотистых соединений, таких как хинолины, индолы и их производные, а также выделяющегося в ходе реакции сероводорода. Азотистые основания обладают более высокой адсорбционной способностью по сравнению с тиафеновыми структурами и блокируют активные кислотные и координационно-ненасыщенные центры катализатора.

Для оптимизации работы промышленных реакторов гидроочистки необходимо создание комплексных моделей, способных одновременно рассчитывать превращения десятков индивидуальных гетероатомных компонентов и динамику изменения активности каталитической системы в условиях конкурентной адсорбции.

Методология эксперимента и структура входных параметров

Экспериментальная часть работы выполнялась на автоматизированной пилотной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В качестве сырья использовалась смесевая дизельная фракция, содержащая один и два десятых weight-процента серы и двести пятьдесят ppm азота. В реакционный блок загружался катализатор Ni-Mo/Al₂O₃, активированный сульфидированием со смесью диметилдисульфида.

Регистрируемый массив входных и выходных параметров процесса включает следующие данные.

Показатель температуры в реакционном объеме, изменяемый в диапазоне от трехсот двадцати до трехсот восьмидесяти градусов Цельсия, определяет соотношение скоростей прямого обессеривания и предварительного гидрирования.

Показатель парциального давления водорода, поддерживаемый на уровне от трех до шести мегапаскалей, регулирует степень насыщения ароматических фрагментов и стабильность активной фазы.

Показатель кратности циркуляции водородсодержащего газа к сырью определяет растворимость водорода в жидкой фазе и удаление сероводорода из зоны реакции.

Показатель объемной скорости подачи сырья определяет длительность взаимодействия молекул сернистых соединений с активными сульфидными фазами.

Контроль микроконцентраций серы и азота в гидрогенизате осуществлялся методом ультрафиолетовой fluorescence и хемилюминесценции.

Математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений массопереноса и химической кинетики, дополненную нейросетевым модулем коррекции адсорбционных коэффициентов. Алгоритм учитывает динамику покрытия поверхности катализатора азотистыми соединениями и сероводородом.

Аналитические направления модели распределены по следующим блокам.

Направление превращения легких сернистых соединений описывает кинетику гидрирования и гидрогенолиза тиолов, sulfides и простых тиюфенов.

Направление стерически затрудненного гидрообессеривания описывает двухмаршрутное превращение замещенных дибензотиофенов.

Направление гидроденатрификации оценивает скорость удаления органического азота и степень его ингибирующего влияния на гидрообессеривание.

Анализ полученных результатов и их обсуждение

В результате проведенных испытаний продолжительностью четыреста часов установлены основные кинетические закономерности процесса глубокого гидрообессеривания. Показано, что при температурах выше трехсот пятидесяти градусов Цельсия лимитирующей стадией процесса становится гидрирование 4,6-диметилдибензотиофене, скорость которого падает из-за термодинамических ограничений реакции гидрирования ароматики.

Применение разработанной математической модели позволило спрогнозировать выход серы с точностью до девяноста пяти и шести десятых процента на всем диапазоне исследованных режимов.

В процессе обработки физико-химических данных получен следующий комплекс результатов.

Во-первых, определены эффективные константы скоростей и энергии активации для реакций прямого извлечения серы и гидрирующего маршрута для основных классов сернистых соединений дизельной фракции.

Во-вторых, количественно оценен ингибирующий эффект азотистых оснований: установлено, что присутствие ста ppm базового азота снижает константу скорости гидрообессеривания 4,6-диметилдибензотиофене в два и четыре десятых раза.

В-третьих, разработаны рекомендательные карты технологических параметров, обеспечивающие стабильное получение дизельного топлива с содержанием серы менее пяти ppm при минимальном расходе водорода.

Заключение

Созданная кинетико-нейросетевая модель процесса гидрообессеривания дизельных фракций позволяет с высокой точностью учитывать сложное взаимное влияние сернистых и азотистых компонентов сырья на каталитическую активность Ni-Mo системы. Использование модели дает возможность оптимизировать технологические режимы промышленных установок гидроочистки и повышать их ресурсную эффективность.

В дальнейших исследованиях планируется распространить разработанный подходы на процессы гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков и вторичных вакуумных дистиллятов.

Литература

1. Радченко Е.Д., Алиев Р. Р., Пилюгин В. С. Промышленные катализаторы процессов гидроочистки нефтяных фракций. — М.: Химия, 1984. — 232 с.
2. Лезгинцев В. Т., Смидович Е. В. Технология переработки нефти. Ч. 2. — М.: Химия, 1980. — 288 с.
3. Капустин В. М., Чернышева Е. А., Карпов Н. В. Обновление процессов гидроочистки дизельных топлив. — М.: КолосС, 2010. — 184 с.
4. Томина Н. Н., Пимерзин А. А. Каталитический гидрогенолиз гетероатомных соединений нефти. — Самара: Самарский университет, 2012. — 312 с.
5. Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E. Hydrotreating Catalysis: Science and Technology. — Berlin: Springer-Verlag, 1996. — 310 p.
6. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization of middle distillate fuels // Catalysis Today. — 2003. — Vol. 86, No. 1–4. — P. 211–263.