

УДК 665.658.26

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА УСТАНОВКЕ Л-24/6**

**С.В. ВЕЛИКОВ; канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ;
канд. техн. наук Ю.А. БУЛАВКА
(Полоцкий государственный университет)**

Представлены результаты исследования работы реактора гидроочистки дизельного топлива установки Л-24/6 ОАО «Нафтан» за годовой период с момента пуска. Определены основные кинетические показатели процесса гидрообессеривания: порядок реакции и кажущаяся энергия активации, которые позволили установить зависимости роста требуемой средневзвешенной температуры катализатора при увеличении объемной производительности реактора, при повышении содержания серы в сырье и снижении содержания серы в продукте. Описана методика определения срока эксплуатации каталитической системы при различных режимах работы установки с помощью нормализации средневзвешенной температуры. Предложена кинетическая модель каталитической системы реактора, в качестве входных переменных которой задаются объемная производительность установки, содержание серы в сырье, требуемое содержание серы в продукте, результатом расчета являются значения средневзвешенной температуры катализатора при заданных условиях. Выполнена проверка адекватности модели.

Введение. С течением времени требования к дизельным топливам регулярно повышаются. Главные цели ужесточения спецификаций на топлива – повышение качества последних, охрана окружающей среды, защита здоровья человека. Особое внимание уделяется экологической безопасности дизельных топлив. В большинстве промышленно развитых стран вопросы по ограничению содержания вредных веществ в выхлопных газах автомобилей (твердых частиц, оксидов углерода, серы и азота) решаются на государственном уровне. Снижению вредности выхлопных газов транспортных средств способствует производство экологически чистых топлив.

В январе 2012 года Республика Беларусь вступила в единое экономическое пространство с Российской Федерацией и Республикой Казахстан. На основании Соглашения о единых принципах и правилах технического регулирования Таможенного союза (ТС) разработан Технический регламент ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» [1], который вступил в действие 31 декабря 2012 года. Особенностью регламента является введение понятия экологического класса топлива – классификационного кода (К2, К3, К4, К5), определяющего требования безопасности топлива. Для Республики Беларусь не допускается выпуск и обращение дизельного топлива классов К2 и К3, дизельное топливо класса К4 допускается реализовывать до 31 января 2014 года. Помимо технического регламента, качество дизельного топлива регулируется государственным стандартом СТБ 1658-2012 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Топливо дизельное. Технические условия» [2].

Государственный стандарт Республики Беларусь СТБ 1658-2012 практически полностью соответствует европейскому стандарту EN590:2009 «Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods», отметим лишь особенности последнего. Во-первых, согласно EN 590:2009 с 1 января 2009 года допускается реализация ДТ с содержанием серы не выше 10 мг/кг. Во-вторых, допустимая массовая доля полициклических ароматических углеводородов ограничена на уровне 11 %.

С момента введения в ЕС стандарта EN 590 (1996) изменения требований к ДТ в ряду Euro-1...Euro-5 затрагивали в первую очередь содержание серы, которое ступенчато снижалось с 2000 до 10 ppm, а также минимального цетанового числа. Последнее при очередном пересмотре стандарта в 2000 году (Euro-3) поднято с 49 до 51 пункта [3]. Кроме этого, в последние годы в стандарте регламентируется содержание метиловых эфиров жирных кислот, что обусловлено все более широким распространением биодизельных топлив в странах Евросоюза. Возможно увеличение допустимого объемного содержания метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) до 10 %, что потребует изменения требований к окислительной стабильности дизельных топлив [6]. В Республике Беларусь технические требования к МЭЖК предъявляет государственный стандарт СТБ 1657-2012 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Метиловые эфиры жирных кислот для дизельных двигателей».

Достижение установленных на настоящий момент ограничений по содержанию серы в ДТ является достаточно сложной задачей для современных НПЗ. Развивается направление унификации требований по серосодержанию дизельных топлив, предназначенных для дорожного транспорта, и топлив для внедорожного применения, например, железнодорожного, судового транспорта, сельскохозяйственной техники, дизелей генераторных установок и других. На долю последних приходится около 10 % рынка, но

их вклад в загрязнение окружающей среды значительно превосходит загрязнение от автотранспорта [4]. В странах ЕС еще в 2009 году содержание серы в ДТ для внедорожного применения снижено до 10 ppm, хотя временно сохранены определенные исключения с возможностью использования топлив с серосодержанием до 500 ppm. Аналогичные изменения законодательства США, где содержание серы в ДТ для дорожного транспорта ограничено 15 ppm, запланировано на 2014 год. Требования к содержанию серы в дизельных топливах в различных странах представлены в таблице 1 [5].

Таблица 1

Требования к содержанию серы в дизельном топливе

Регион	Год	Содержание серы в ДТ, ppm	
		для дорожного транспорта	для внедорожного применения
Европейский Союз	2005	50	500
	2009	10	10
США и Канада	2006	15	500
	2007	15	500
	2014	15	15
Япония	2004	50	500
Южная Корея	2006	50	500
Австралия	2006	50	500

Для ОАО «Нафтан» достижение требований по содержанию серы и полициклических ароматических углеводородов в дизельном топливе не является проблемой, что обусловлено качеством перерабатываемой нефти. Однако для снижения содержания серы до 10 мг/кг (экологический класс K5 в соответствии с требованиями ТР ТС 013/2011) необходима комплексная модернизация существующего оборудования. С этой целью на установке Л-24/6 ОАО «Нафтан» введен в действие новый реакторный блок.

Методы исследований. Поскольку процесс гидроочистки ДТ направлен в первую очередь на удаление серы, в работе изучена кинетика реакций обессеривания. Процесс гидрообессеривания протекает в реакторе аксиального типа, в котором на поверхности твердого катализатора происходит взаимодействие жидкого и частично испаренного сырья с водородсодержащим газом. В исследуемом реакторе использована каталитическая система компании Альбемарле, представляющая собой комбинацию инертных компонентов, вспомогательных малоактивных катализаторов и основного алюмокобальтмолибденового катализатора марки KF-757.

На кинетику процесса гидроочистки оказывает влияние значительное число факторов: температура реакции, фракционный состав сырья, время контакта сырья с катализатором, равномерность распределения потока по сечению реактора, продолжительность работы катализатора, общее давление в системе и, в частности, парциальное давление водорода, парциальное давление сероводорода и другие. Некоторые из этих параметров являются неконтролируемыми и трудно устанавливаемыми в условиях работы коммерческой установки. Управление процессом гидроочистки осуществляется в первую очередь изменением температуры в зоне реакции. Данный параметр входит в одно из основных уравнений химической кинетики – уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, характеризующий частоту столкновений взаимодействующих молекул; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Поскольку температура изменяется по высоте реактора, принято использовать средневзвешенную температуру слоя катализатора:

$$WABT_i = \frac{1}{3}T_{i,in} + \frac{2}{3}T_{i,out}, \quad (2)$$

$$WABT = \frac{\sum (WABT_i \cdot V_i)}{\sum V_i}, \quad (3)$$

где $WABT_i$ – средневзвешенная температура i -го слоя катализатора; $T_{i,in}$, $T_{i,out}$ – соответственно температура на входе и температура на выходе i -го слоя катализатора; V_i – объем i -го слоя катализатора.

Использование для расчетов уравнения Аррениуса позволяет установить взаимосвязь между временем реакции (или обратной величиной – объемной скоростью подачи сырья $LHSV$), содержанием серы в сырье и продукте, средневзвешенной температурой. Влияние остальных параметров (содержание водорода, давление в системе, расход водородсодержащего газа (ВСГ) и др.) в данном случае не учитывается, поскольку их значение изменяется незначительно на протяжении всего периода работы установки.

Результаты и их обсуждение. С целью изучения кинетики процесса гидрообессеривания проанализированы технологические параметры и данные лабораторных анализов за годовой период работы установки.

Кинетическое уравнение для реакций удаления серы имеет вид [7]:

$$\frac{dC_S}{dt} = -kC_S^n, \quad (4)$$

где C_S – содержание серы; k – константа скорости реакции; n – порядок реакции.

При начальных условиях $t = 0$ и $C_S = C_{S,ex}$, конечных условиях $t = LHSV^{-1}$ и $C_S = C_{S,вых}$ аналитическое решение дифференциального уравнения имеет вид:

$$k = LHSV \cdot \ln \frac{C_{S,вых}}{C_{S,ex}}, \quad \text{при } n = 1, \quad (5)$$

$$k = \frac{LHSV}{n-1} \cdot \left(\frac{1}{C_{S,вых}^{n-1}} - \frac{1}{C_{S,ex}^{n-1}} \right), \quad \text{при } n \neq 1. \quad (6)$$

Порядок реакции был определен методом подстановки при помощи электронных таблиц. Основываясь на литературных данных [8], был выбран возможный диапазон порядка реакции от 0,1 до 2,0 с шагом 0,1. Для тех суток, когда установка работала в установившемся режиме, были рассчитаны значения констант скоростей реакции при различных принятых порядках реакции по уравнениям (5) и (6), затем были определены коэффициенты вариации. В результате было выявлено, что в изучаемом процессе гидроочистки реакции обессеривания протекают по порядку $n = 0,8$ по сере.

Логарифмированием уравнения (1) можно получить формулу линейной зависимости T^{-1} (в данном случае $WABT^{-1}$) от $\ln(k)$:

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \cdot WABT^{-1} + \ln(A). \quad (7)$$

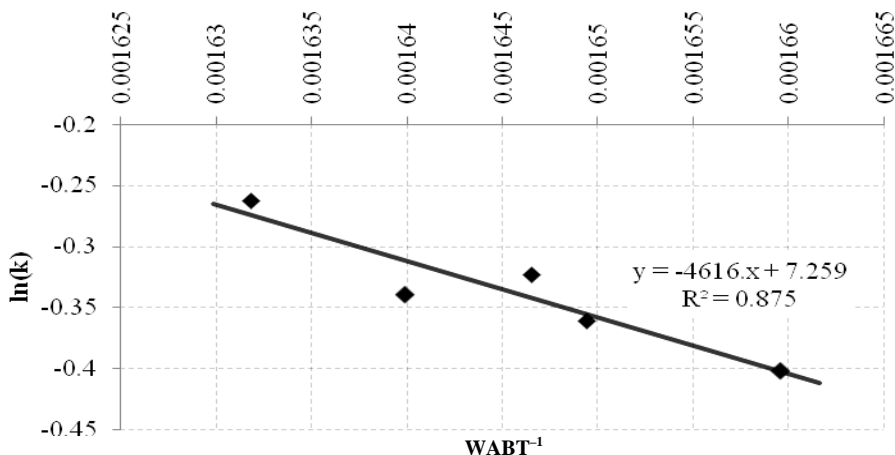
Согласно уравнениям (5), (6), константа скорости реакции k является функцией серосодержания сырья, серосодержания продукта, объемной скорости подачи сырья. Влияние остальных технологических параметров на кинетику процесса заключено в предэкспоненциальном множителе A . В работе было принято допущение, что большинство технологических параметров (кратность циркуляции ВСГ, давление в системе, содержание водорода в ВСГ и другие), за исключением $WABT$, на протяжении всего времени работы реактора в установившемся режиме изменяется незначительно и их влиянием можно пренебречь. На основании этого допущения были выбраны пять суток, в течение которых в реакторе поддерживалась различная температура, степень обессеривания различалась, а значения остальных технологических параметров были максимально близки. Указанные характеристики представлены в таблице 2.

Таблица 2

Выборка для расчета кажущейся энергии активации

День пробега	$WABT$, °C	$C_{S,ex}$, % масс.	$C_{S,вых}$, мг/кг	$F_{ВСГ}/F_C$, $\text{нм}^3/\text{м}^3$	ρ_C , $\text{кг}/\text{м}^3$	P_{ex} , кПа, (изб.)	$P_{вых}$, кПа, (изб.)	X_{H_2} , % об.
105	339,66	0,980	4,20	519,18	849,0	4867	4648	75,22
150	336,65	0,892	6,14	510,50	846,7	4843	4633	76,10
167	334,20	0,810	3,31	520,60	842,0	4867	4655	76,80
173	329,41	0,800	10,50	512,71	845,5	4865	4657	79,78
186	333,13	0,853	7,10	506,17	847,6	4867	4656	80,77

На рисунке 1 представлен график линейной функции $\ln(k) = f(WABT^{-1})$. Известно, что тангенс угла наклона графика к оси абсцисс равен $(-E_a/R)$, исходя из этого установлена кажущаяся энергия активации (E_a), которая составила 38384 Дж/моль.

Рис. 1. График функции $\ln(k) = f(WABT^{-1})$

Процедура нормализации температуры позволяет определить требуемую средневзвешенную температуру для неких заданных значений содержания серы в сырье и продукте, производительности установки по сырью [9]. При этом подразумевается, что остальные параметры работы установки равны фактическим значениям, что позволяет приравнять предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса для фактических и целевых условий:

$$\frac{k_{\text{факт}}}{e^{\frac{E_a}{R \cdot WABT_{\text{факт}}}}} = \frac{k_{\text{цел}}}{e^{\frac{E_a}{R \cdot WABT_{\text{цел}}}}} \quad (8)$$

В результате логарифмирования и упрощения приведенного выше уравнения для каждого суток работы установки из анализируемого периода (исследуемый период работы реактора гидроочистки принят продолжительностью 334 суток) было рассчитано значение $WABT_{\text{цел}}$. В качестве целевых были приняты средние значения производительности установки (108,4 м³/ч), серосодержания сырья (0,886 % масс.) и продукта (9,083 мг/кг) за исследуемый период.

На рисунке 2 приведена линия тренда $WABT_{\text{цел}}$, полученная на основе данных второй половины пробега реактора, позволяющая спрогнозировать скорость дезактивации катализатора и оставшийся срок его службы. Расчетная скорость дезактивации составила 0,72 °C/мес.

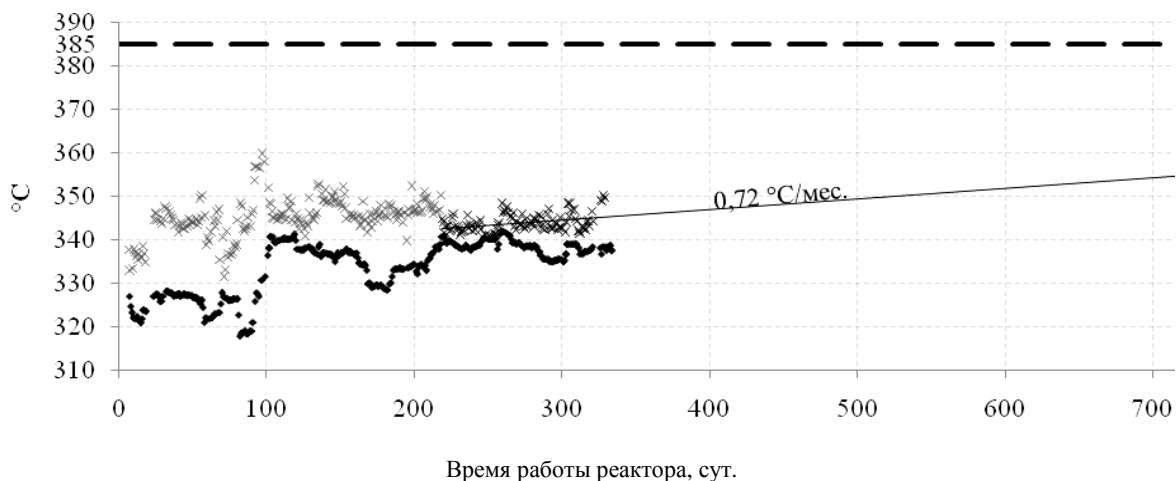


Рис. 2. Предполагаемый график роста WABT.

(темными маркерами указаны фактические значения WABT; X-образными – нормализованные)

Таким образом, фактически получена кинетическая модель реактора гидроочистки, однако в уравнение линии тренда со временем требуется вносить коррективы на актуальные параметры процесса с целью уточнения прогноза.

На рисунке 3 с помощью предлагаемой модели определены зависимости средневзвешенной температуры от объемного расхода сырья, содержания серы в продукте и содержания серы в сырье.

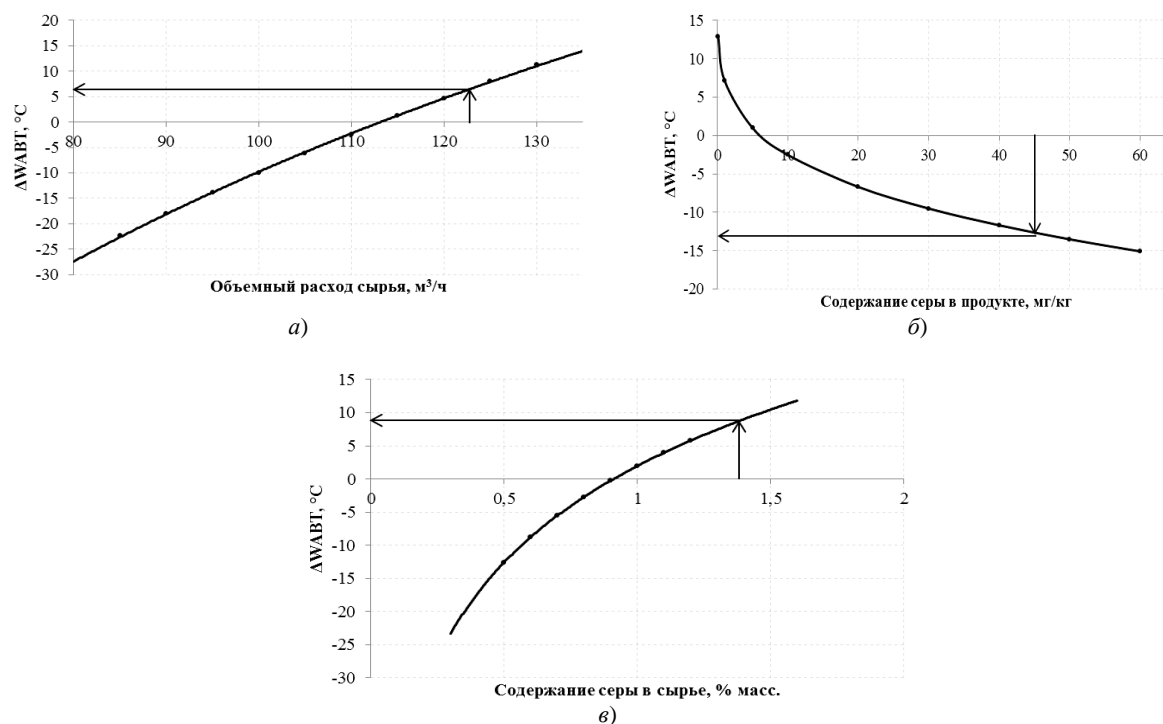


Рис. 3. Зависимость средневзвешенной температуры от объемного расхода сырья (а), содержания серы в продукте (б) и содержания серы в сырье (в)

Полученные графические зависимости позволяют прогнозировать требуемый температурный режим работы реактора при необходимости изменения производительности установки либо требуемой степени обессеривания.

Предлагаемая кинетическая модель процесса удаления серы в реакторе имеет три входные переменные: объемная производительность сырья, содержание серы в сырье, требуемое содержание серы в продукте. При проведении расчетов, осуществляемых при помощи электронных таблиц, определяются значения требуемой средневзвешенной температуры катализатора. Выдаваемые значения распространяются на прошедший период пробега, то есть показывают, при какой температуре требовалось вести процесс в конкретные сутки при заданных условиях. По рассчитанным значениям $WABT$ можно осуществлять прогнозирование для последующего периода. Однако следует учитывать ряд ограничений. Так, не следует моделировать температурный режим для слишком отдаленного периода времени. Также не рекомендуется при задании входных величин значительно выходить за рамки фактических их значений. Для созданной модели это 85...125 м³/ч дизельной фракции, 0,5...1,2 % масс. серы в сырье и 0,1...60 мг серы на килограмм гидроочищенного дизельного топлива. Кроме этого следует иметь в виду, что на протяжении большей части времени работы катализатора температура возрастает линейно, в то время как в начале и в конце цикла скорость роста температуры выше. Это объясняется тем, что в начале цикла катализатор очень активен, и только после достижения определенной равновесной степени закоксованности активность его стабилизируется. Ближе к концу цикла чрезмерный рост отложений кокса вынуждает интенсивнее поднимать температуру катализатора, что в свою очередь интенсифицирует процесс коксообразования.

Выполнена проверка адекватности кинетической модели. Для проверки адекватности модели обработаны данные для расчета значений $WABT$ за последующие 185 суток работы установки (суммарный пробег составил 519 сут.).

На рисунке 4, а представлена фактическая динамика средневзвешенной температуры в реакторе совместно с модельным графиком. Для прогнозирования использовались средние значения F_c , $C_{S,вх}$, $C_{S,вых}$ за период стабильной работы катализатора (219...334 сут.).

На рисунке 4, б график рассчитанной при помощи модели средневзвешенной температуры скорректирован на средние для прогнозируемого (335...519 сут.) периода значения входных переменных. Светлыми маркерами обозначены данные, по которым была построена модель (1...334 сут.); сплошной

линией показан прогнозный рост WABT, который получен при помощи созданной кинетической модели; темными маркерами отмечены фактические значения WABT в прогнозируемом периоде.

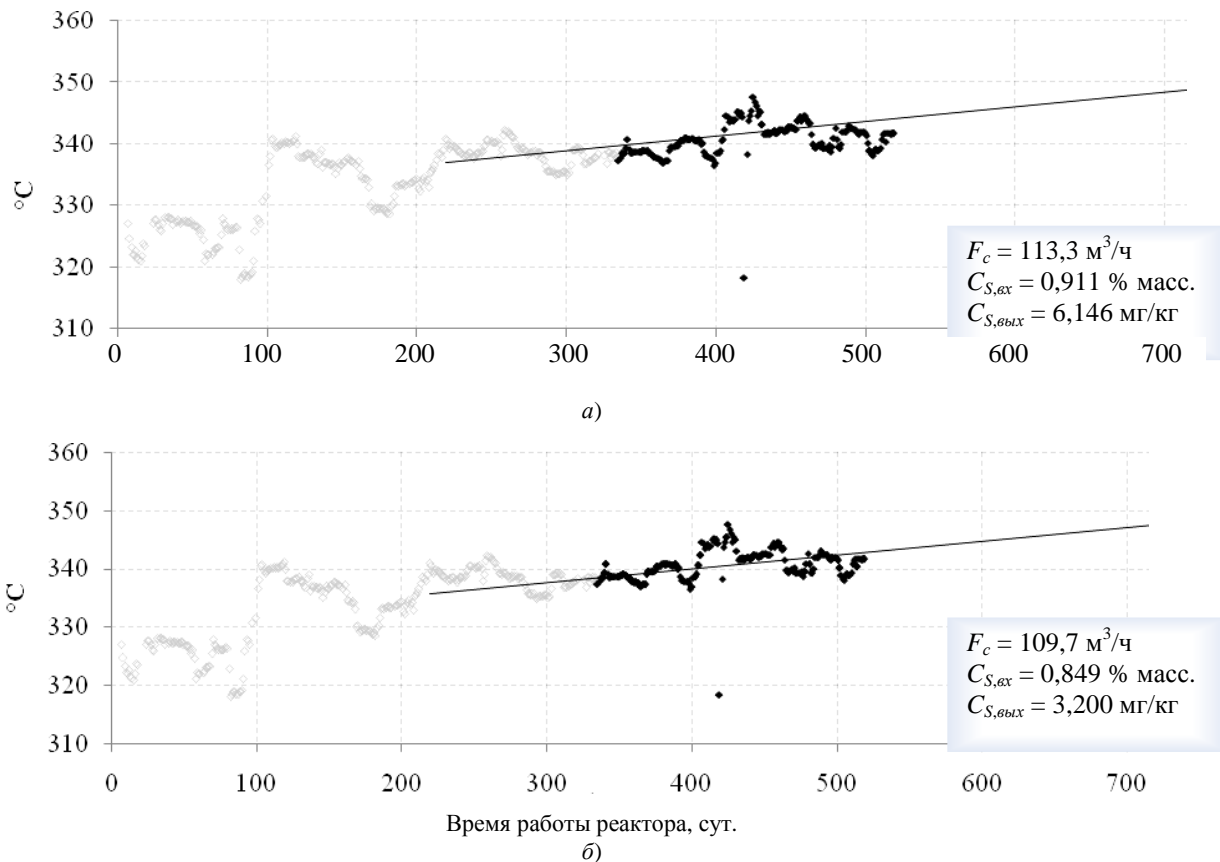


Рис. 4. Прогнозирование WABT по доступным на 334-е сутки пробега данным (а) и проверка модели по фактическим параметрам работы за 335...519-е сутки пробега (б)

На рисунке 5 показано, что кинетическая модель с достаточной точностью прогнозирует рост средневзвешенной температуры катализатора.

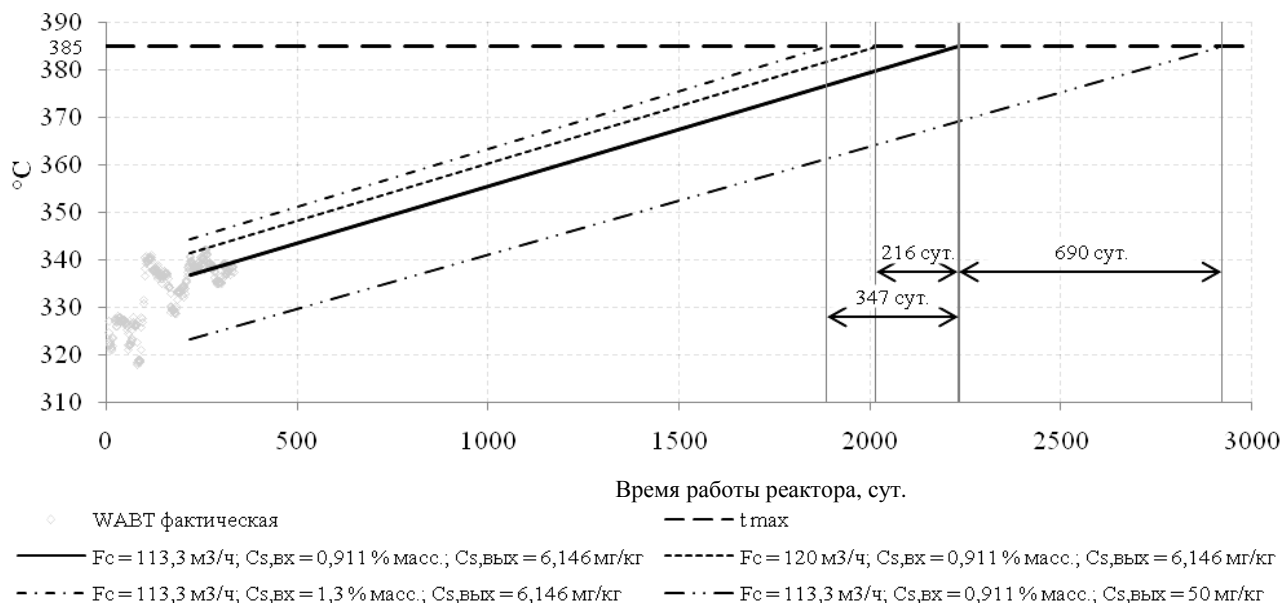


Рис. 5. Прогнозирование продолжительности пробега катализатора

Выводы. В результате анализа кинетических закономерностей процесса гидрообессеривания дизельного топлива на установке Л-24/6ОАО «Нафтан» установлено:

1) использование полученной модели позволит прогнозировать остаточный срок эксплуатации каталитической системы на основании конкретных данных, а не субъективной оценки, что актуально для организации, эксплуатирующей установку гидроочистки;

2) полученный модельный график нормализованной температуры предоставляет более эффективный метод поиска причин отклонений от технологического режима установки;

3) получена возможность моделировать влияние основных технологических и качественных параметров – производительность установки по сырью, содержание серы в сырье и продукте – на требуемую температуру в зоне реакции.

Таким образом, кинетическая модель дает возможность продлить срок службы каталитической системы за счет поддержания меньшего запаса по качеству, при этом не допуская выпуск некондиционной продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту: ТР ТС 013/2011. – Введ. 31.12.12.
2. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Топливо дизельное. Технические условия: СТБ 1658-2012. – Введ. 01.01.13. – Минск: Госстандарт Респ. Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2012. – 16 с.
3. EN 590[Electronic resource]. – Wikipedia, the free encyclopedia. – Mode of access: http://www.wikipedia.org/wiki/EN_590. – Dateofaccess: 20.01.2014.
4. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – Ч. 2: Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
5. Are you ready for ULSD? // Catalyst & Technology News. – 2004. – February/March. – С. 1.
6. Actual standardization initiatives. Future of EN 14214 and EN 590. Biodiesel: Improvement On Standards, Coordination Of Producers & Ethanol Studies: Brussels, March 26, 2008.
7. Технологические расчеты установок переработки нефти / М.А. Танатаров [и др.]. – М.: Химия, 1987. – 352 с.
8. Fahim, M.A. Fundamentals of Petroleum Refining / M.A. Fahim, T.A. Al-Sahhaf, A.S. Elkilani. – Kidlington: Elsevier, 2010. – 496 p.
9. CatalystAcademy: материалы семинара Albemarle по гидроочистке, Новополюк, 2012.

Поступила 23.09.2014

KINETIC REGULARITIES OF HYDRODESULFURIZATION OF DIESEL FUEL AT THE L-24/6

S. VELIKOV, S. POKROVSKAYA, Y. BULAUKA

The article presents the study of diesel hydrotreating reactor L-24/6 "Naftan". The statistical data describing the operation of the plant for a year has been collected and processed throughout the study. The main kinetic parameters of the hydrodesulfurization – reaction order and activation energy – was determined. With these known parameters the relationship between the reactor capacity, sulfur content of the feed and product and average bed temperature was set. The article describes a method of determining the lifetime of the catalyst system under different operating conditions by normalizing the temperature. The kinetic model of the catalytic reactor system was created. The liquid hourly space velocity, the sulfur content in the feedstock, the desired sulfur content in the product are input variables. The result of the calculation is the value of the weighted average bed temperature under the given conditions. The adequacy of the model was tested in this study.