

Кинетическая модель гидрирования сернистых соединений тиафенового ряда

К.И. Кузьмина

Научный руководитель – доцент Н.И. Кривцова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, krivtcovani@mail.ru

Гидроочистка является одним из наиболее важных процессов в нефтепереработке. Гидроочистка дизельного топлива направлена на снижение содержания серы и полиароматических углеводородов в продукте [1].

Сернистые соединения в дизельной фракции представлены сульфидами и соединениями, содержащими атом серы в составе ароматических гетероциклов – тиафенами, бензотиафенами и их алкилзамещенными гомологами, а также в меньшей степени меркаптанами и дисульфидами. Поэтому их удаление осуществляется гидрированием этих соединений [2].

Гидроочистка сопровождается химическими и физическими процессами на катализаторе. Для гидроочистки используют разнообразные катализаторы, стойкие к отравлению различными ядами. Это оксиды и сульфиды дорогих металлов: никеля Ni, кобальта Co, молибдена Mo и вольфрама W, на оксиде алюминия Al_2O_3 с другими добавками [3]. При гидрооблагораживании прямогонных фракций на катализаторах последнего поколения легко ликвидируются меркаптаны и сульфиды, остаточное содержание серы представлено в основном серосодержащими соединениями тиафенового ряда [4].

Реакции гидрогенолиза сернистых соединений характеризуются разрывом связи C–S и насыщением водородом свободных валентных и олефиновых связей. При гидрообессеривании наиболее реакционно-способными являются меркаптаны, сульфиды, дисульфиды. Скорость гидрирования возрастает в ряду тиафены < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны. С увеличением числа ароматических и циклопарафиновых колец в молекуле серосодержащего соединения его реакционная способность относительно гидрогенолиза падает [2].

Меркаптаны гидрируются по связи C–S до сероводорода и соответствующего углеводорода. Сульфиды гидрируются в две стадии: сначала образуется более легкий меркаптан и соответствующий углеводород, затем гидрируется образовавшийся меркаптан с выделением углеводорода и сероводорода. Дисульфиды гидрируются образованием сероводорода и соответствующего углеводорода через стадию образования меркаптанов. Гидрогенолиз тиафенов и бензотиафенов протекает

Таблица 1. Кинетическая модель гидрообессеривания дизельной фракции

Группа сернистых соединений	Соединения	Реакция	Зависимость концентрации веществ от времени	Скорости превращения
1	2	3	4	5
Бензотиофен	$C_1 БТ$	$C_9H_8S + H_2 \rightarrow C_9H_{10}S$ $C_9H_{10}S + H_2 \rightarrow C_9H_{12}S$ $C_9H_{12}S + H_2 \rightarrow C_9H_{14}S$ $C_9H_{14}S + 3H_2 \rightarrow C_9H_{16}S$ (2-метилбензотиофен)	$\frac{dC_{C1BT}}{dt} = -k_1 \cdot C_{C1BT} \cdot C_{H_2}^3$	$W_1 = k_1 \cdot C_{C1BT} \cdot C_{H_2}^3$
	$C_2 БТ$	$C_{10}H_{10}S + H_2 \rightarrow C_{10}H_{12}S$ $C_{10}H_{12}S + H_2 \rightarrow C_{10}H_{14}S$ $C_{10}H_{14}S + H_2 \rightarrow C_{10}H_{16}S$ $C_{10}H_{16}S + 3H_2 \rightarrow C_{10}H_{18}S$ (2-этилбензотиофен)	$\frac{dC_{C2BT}}{dt} = -k_2 \cdot C_{C2BT} \cdot C_{H_2}^3$	$W_2 = k_2 \cdot C_{C2BT} \cdot C_{H_2}^3$
	$C_3 БТ$	$C_{11}H_{12}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{14}S$ $C_{11}H_{14}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{16}S$ $C_{11}H_{16}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{18}S$ $C_{11}H_{18}S + 3H_2 \rightarrow C_{11}H_{21}S$ (2-пропилбензотиофен)	$\frac{dC_{C3BT}}{dt} = -k_3 \cdot C_{C3BT} \cdot C_{H_2}^3$	$W_3 = k_3 \cdot C_{C3BT} \cdot C_{H_2}^3$

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5
Бензотиофен	C_4BT	$C_{12}H_{14}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{16}S$ $C_{12}H_{16}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{18}S$ $C_{12}H_{18}S + H_2 \rightarrow C_{12}H_{18} + H_2S$ $C_{12}H_{14}S + 3H_2 \rightarrow C_{12}H_{18} + H_2S$ (2-бутенбензотиофен) (гексилбензол)	$\frac{dC_{C_4BT}}{dt} = -k_4 \cdot C_{C_4BT} \cdot C_{H_2}^3$	$W_4 = k_4 \cdot C_{C_4BT} \cdot C_{H_2}^3$
	C_5BT	$C_{13}H_{16}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{18}S$ $C_{13}H_{18}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{20}S$ $C_{13}H_{20}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{20} + H_2S$ $C_{13}H_{16}S + 3H_2 \rightarrow C_{13}H_{20} + H_2S$ (2-пентенбензотиофен) (гептилбензол)	$\frac{dC_{C_5BT}}{dt} = -k_5 \cdot C_{C_5BT} \cdot C_{H_2}^3$	$W_5 = k_5 \cdot C_{C_5BT} \cdot C_{H_2}^3$
	$ДБТ$	$C_{12}H_8S + H_2 \rightarrow C_{12}H_8 + H_2S$ (дифенил)	$\frac{dC_{ДБТ}}{dt} = -k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_6 = k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}$
Дибензотиофен	$C_1ДБТ$	$C_{13}H_{10}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{12} + H_2S$ (4-метилдифенил)	$\frac{dC_{C_1ДБТ}}{dt} = -k_7 \cdot C_{C_1ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_7 = k_7 \cdot C_{C_1ДБТ} \cdot C_{H_2}$
	$C_2ДБТ$	$C_{14}H_{12}S + H_2 \rightarrow C_{14}H_{14} + H_2S$ (4,6-диметилдифенил)	$\frac{dC_{C_2ДБТ}}{dt} = -k_8 \cdot C_{C_2ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_8 = k_8 \cdot C_{C_2ДБТ} \cdot C_{H_2}$
	$C_3ДБТ$	$C_{15}H_{14}S + H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + H_2S$ (4,4',6'-триметилдифенил)	$\frac{dC_{C_3ДБТ}}{dt} = -k_9 \cdot C_{C_3ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_9 = k_9 \cdot C_{C_3ДБТ} \cdot C_{H_2}$

через гидрирование тиофенового кольца с образованием алкилмеркаптанов, которые являются промежуточными соединениями. Гидрогенолиз дибензотиофена протекает до дифенила [5].

Целью данных исследований является разработка кинетической модели гидрирования сернистых соединений тиофенового ряда в процессе гидроочистки дизельного топлива.

Общее содержание серы дизельного топлива определяли на спектрофотометре SPECTROSKAN-S, который позволяет измерять массовую долю серы в нефтепродуктах согласно ГОСТ Р 51947-2002.

Для определения серосодержащих соединений использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД), основанный на измерении хемилюминесценции образующихся при сгорании серосодержащих соединений групп S_2 . Чтобы определить качественный состав сравнивали время удерживания индивидуальных соединений (метилбензотиофен, дибензотиофен) и анализируемые компоненты, помимо этого использовали литературные данные [6, 7]. В ходе исследования были расписаны скорости химических реакций по закону действующих масс, где в качестве исходных компонентов выступают соответствующие сернистые соединения, подвергающиеся гидрированию, и водород. Кинетическая модель превращения сернистых соединений в процессе гидроочистки будет представлять собой систему дифференциальных уравнений скоростей расходования индивидуальных сернистых соединений (табл. 2).

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H_2S}}{d\tau} = & k_1 \cdot C_{C1BT} \cdot C_{H_2}^3 + k_2 \cdot C_{C2BT} \cdot C_{H_2}^3 + k_3 \cdot C_{C3BT} \cdot C_{H_2}^3 + \\ & + k_4 \cdot C_{C4BT} \cdot C_{H_2}^3 + k_5 \cdot C_{C5BT} \cdot C_{H_2}^3 + k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2} + \\ & + k_7 \cdot C_{C1ДБТ} \cdot C_{H_2} + k_8 \cdot C_{C2ДБТ} \cdot C_{H_2} + k_9 \cdot C_{C3ДБТ} \cdot C_{H_2} \\ \frac{dC_{H_2}}{d\tau} = & -k_1 \cdot C_{C1BT} \cdot C_{H_2}^3 - k_2 \cdot C_{C2BT} \cdot C_{H_2}^3 - k_3 \cdot C_{C3BT} \cdot C_{H_2}^3 - \\ & - k_4 \cdot C_{C4BT} \cdot C_{H_2}^3 - k_5 \cdot C_{C5BT} \cdot C_{H_2}^3 - k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2} - \\ & - k_7 \cdot C_{C1ДБТ} \cdot C_{H_2} - k_8 \cdot C_{C2ДБТ} \cdot C_{H_2} - k_9 \cdot C_{C3ДБТ} \cdot C_{H_2} \end{aligned}$$

Начальные условия: $t=0$, $C_i=C_{i0}$, где i -соответствующее серосодержащее соединение (C_1 -БТ, C_2 -БТ, C_3 -БТ, C_4 -БТ, C_5 -БТ ДБТ, C_1 -ДБТ, C_2 -

ДБТ, C_3 -ДБТ).

Разработанная модель является квазигомогенной и формализованной, следовательно, константы k_1 – k_9 являются эффективными.

Таким образом, разработанная кинетическая модель гидрирования сернистых соединений тиофенового ряда представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Данная модель является основой для последующего построения компьютерной моделирующей системы.

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. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты.– М.: Техника, 2001.– 384 с.
4. Inoue S., Takatsuka T., Wada Y., Hirohama S., Ushida T. Distribution function model for deep desulfurization of diesel fuel // Fuel, 2000.– Vol.79.–P.843–849.
5. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.II / подред. В.А. Столярной.– СПб.: Изд-во НПО «Профессионал», 2005.– 1142 с.
6. Anne Belinda Bjerre, Emil Sorensen. Hydrodesulfurization of Sulfur-Containing PolyaromaticCompound in Light Oil // Ind. Eng. Chem. Res., 1992.– Vol.5.– №31.– P.1577–1580.
7. Chambers Laura, L Duffy Michael.Optimization of sulfur analysis in petroleum products using a pulsed flame photometric detector (PFPD) // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectroscop., New Orleans, La, March 17–22, 2002 / PITTCO, 2002: Book Abstr. NewOrleans. La., 2002.– P.256.