

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

<sup>1</sup>Кривцова Н.И., <sup>2</sup>Кривцов Е.Б., <sup>1</sup>Иванчина Э.Д., <sup>2</sup>Головко А.К.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: krivtcova@tpu.ru;

<sup>2</sup>ФГБУН «Институт химии нефти» СО РАН, Томск, e-mail: john@ipc.tsc.ru

Проведена каталитическая гидроочистка дизельного топлива на лабораторной установке с применением катализатора гидрооблагораживания ГКД-202. На основании данных по изменению концентраций индивидуальных сернистых соединений (СС), полученных при анализе исходной и гидроочищенной фракции с использованием газожидкостной хроматографии и предположения о псевдопервом порядке реакции гидрообессеривания, рассчитаны константы скорости превращения и энергии активации реакций гидрирования. Исследовано влияние температуры на превращение индивидуальных СС, преимущественно относящихся к наиболее трудно удаляемым – бенз- и дибензтиофенам. Разработана кинетическая модель гидрирования ряда СС в процессе гидроочистки дизельной фракции, представляющая собой систему дифференциальных уравнений, решение которой позволило построить кинетические кривые процесса. Полученные значения величин констант скоростей превращения индивидуальных серосодержащих соединений и их температурные зависимости могут быть использованы для прогнозирования остаточного содержания серы в очищаемом сырье на данном типе катализатора.

**Ключевые слова:** гидроочистка, серосодержащие соединения, реакционная способность

## KINETIC REGULARITIES OF HYDRO-DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL

<sup>1</sup>Krivtsova N.I., <sup>2</sup>Krivtsov E.B., <sup>1</sup>Ivanchina E.D., <sup>2</sup>Golovko A.K.

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: kateha007@bk.ru;

<sup>2</sup>Institute of petroleum chemistry SB RAS, Tomsk, e-mail: john@ipc.tsc.ru

Catalytic hydro-desulfurization of diesel fuel was carried out in a laboratory setting using the catalyst hydrotreating GCD-202. Based on changes in the concentrations of individual sulfur compounds (SC) which were obtained by analysis of the initial fraction and fraction after hydro-desulfurization with using gas chromatography and the suggestion about pseudo first order reaction were calculated rate constant conversion SC and activation energy. The effect of temperature on the conversion of individual SC mainly related to the most difficult to remove – benzo- and dibenzthiophen was investigated. Established kinetic model the conversion of a number of SC during hydro-desulfurization of diesel fraction, which is a system of differential equations. This model allowed us to construct the kinetic curves of the process. The obtained values of the rate constants for the conversion of individual sulfur-containing compounds and their temperature dependencies can be used to predict the residual sulfur content in this type of catalyst.

**Keywords:** hydrotreating, sulfur compounds, reactivity

Повсеместное ужесточение требований к содержанию вредных соединений в выхлопных газах автомобильных двигателей закономерно привело к необходимости введения новых спецификаций на моторные топлива. Вслед за европейскими странами в 2006 году в Российской Федерации принят Федеральный закон «Специальный технический регламент о требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам». Согласно этому закону, содержание серы в дизельном топливе с 01.01.2009 не должно превышать 500 ppmw, с 01.01.2010 – 350 ppmw, а с 01.01.2014 – 50 ppmw [6].

В связи с этим в последние годы в России и за рубежом наблюдается устойчивое увеличение спроса на технологии и катализаторы, позволяющие получать дизельное топливо с низким остаточным содержанием серы. Известные фирмы-производители катализаторов гидроочистки постоянно разрабатывают и предлагают новые, улучшенные марки катализаторов, позволяющие достичь

высоких степеней очистки дизельных фракций от серы на уже существующих установках после незначительной модернизации [1].

Реализация процессов гидроочистки сопровождается сложной совокупностью химических и физических процессов на поверхности катализатора [2]. Очищаемое сырьё содержит большое количество индивидуальных серосодержащих компонентов, превращающихся с различными скоростями. При гидрообессеривании прямогонных фракций на катализаторах последнего поколения легко удаляются меркаптаны и сульфиды, остаточное содержание серы представлено преимущественно серосодержащими соединениями тиофенового ряда [5].

**Целью настоящей работы** было выявление кинетических закономерностей превращения ряда наиболее трудно удаляемых серосодержащих соединений (СС) и составление кинетической математической модели гидрирования соединений, принадлежащих к классу тиофенов, в процессе каталитической гидроочистки дизельной фракции.

## Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования выбрано дизельное топливо (фракция 200-360°C, прямогонная) используемое на установке гидроочистки дизельного топлива ЛГ-24/7, с общим содержанием серы 0,494% мас.

Каталитическую гидроочистку проводили на стандартной лабораторной установке, представляющей собой проточную систему с испарителем, реактором, на специальную металлическую сетку которого помещен неподвижный слой катализатора и сепаратором-приемником гидрогенизата. Гидроочистку проводили при следующих условиях:

- Давление водорода 4,0 МПа.
- Отношение  $H_2$ :сырьё = 320:1.
- Скорость подачи водорода 1,5 мл/с.
- Объёмная скорость подачи сырья 3 ч<sup>-1</sup>.
- Масса катализатора 4,0 г.
- Размер частиц катализатора 0,75 мм.
- Температура процесса 320, 350, 380°C.

В качестве катализатора выбран один из катализаторов гидрооблагораживания нефтяных фракций установки гидроочистки ЛГ-24/7 – алюмоникельмолибденовый катализатор ГКД-202, предназначенный для использования в процессах глубокой гидроочистки дизельных фракций нефтяного происхождения (производитель – ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов»).

Основные технические характеристики катализатора:

- Внешний вид – цилиндрические гранулы зеленого цвета.
- Насыпная плотность – 0,55–0,75 г/см<sup>3</sup>.
- Химический состав – никель (NiO) 2,2 вес.%, молибден (MoO<sub>3</sub>) вес.%, кобальт (CoO) 12,0 вес.%, остальное  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Размер гранул – 1,7–3,0 мм.
- Прочность – не менее 2,0 кг/мм.

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

Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД), линейное повышение температуры составляло от 50 до 290°C, скорость нагрева колонки – 4 град/мин. Качественный состав сернистых соединений определяли путём сравнения времён удерживания индивидуальных соединений (ди-н-гексилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен) и анализируемых компонентов, а также использовали литературные данные [3, 4, 7]. Количественное содержание групп сернистых соединений и отдельных изомеров определяли по площадям хроматографических пиков, пересчитывая полученные площади пиков (в% отн.) на общее содержание серы в исследуемом образце (в% мас.).

## Результаты исследования и их обсуждение

В результате гидрообессеривания дизельной фракции с общим содержанием серы 0,494% мас. степень очистки сырья при  $T = 320^\circ\text{C}$  составила 92,9%, при  $T = 350^\circ\text{C}$  – 93,2%, при  $T = 380^\circ\text{C}$  – 93,5%, что соответствует остаточному содержанию серы в гидрогенизате 0,0348% мас., 0,0335% мас. и 0,0323% мас. соответственно.

При обработке хроматограмм исходной фракции и гидрогенизатов были идентифицированы пики, соответствующие наиболее трудногидрируемым серосодержащим соединениям – замещенным бензотиофенам (БТ) и дибензотиофенам (ДБТ) (табл. 1).

Таблица 1

Содержание сернистых соединений в исходной дизельной фракции и продуктах очистки при различных температурах процесса

Сернистое соединение	Содержание, % мас.			
	Исходная фракция	Продукты гидроочистки		
		320	350	380
Σс2-бт	0,4248	0,04185	0,04134	0,04103
Σс3-бт	0,6885	0,06746	0,06688	0,06554
Σс4-бт	0,6576	0,03918	0,03467	0,02940
дбт	0,1559	0,01466	0,01414	0,01399
Σс1-дбт	0,0484	0,00372	0,00368	0,00365
Σс2-дбт	0,0026	0,00023	0,00019	0,00019
Σ идентифицированных	1,9778	0,16710	0,16090	0,15379

Исходная фракция содержит широкий набор СС: сульфиды, гомологи бензо- и дибензотиофены. Продукты, полученные после обессеривания, содержат в своем составе ограниченный набор соединений – в основном это гомологи бензо- и дибензотиофенов. В исходной фракции на долю БТ приходилось 65% мас. серы, ДБТ – не более 8% мас., в продуктах очист-

ки при  $T = 320^\circ\text{C}$  доля данных соединений возрастает бензотиофеновой до 78% мас. и дибензотиофеновой серы до 9% мас. Сульфидная сера, наоборот, снижается, если в исходной фракции она составляла 28% мас., то в гидрогенизате – 13% мас. При повышении температуры процесса гидроочистки степень удаления всех представленных соединений возрастает,

а общее удаление СС при  $T = 380^\circ\text{C}$  достигает 93,4%.

Для идентифицированных СС были рассчитаны константы скорости гидрирования на катализаторе ГДК-202, на основании предположения о псевдопервом порядке реакции гидрообессеривания. Для расчета кинетических параметров превращения идентифицированных гомологов СС использовали кинетическое уравнение первого порядка:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k \cdot \tau, \quad (1)$$

где  $c$  – содержание серы в гидрогенизате, % мас.;  $c_0$  – содержание серы в дизельной фракции, % мас.;  $k$  – константа скорости реакции превращения индивидуального СС,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\tau$  – время контакта, с.

Полученные значения констант химической реакции представлены в табл. 2

Таблица 2

Значения констант скоростей реакций гидрирования СС,  $\text{ч}^{-1}$

Компонент	$T = 320^\circ\text{C}$	$T = 350^\circ\text{C}$	$T = 380^\circ\text{C}$
Сульфиды	4,14	4,19	4,19
ΣС2-БТ	2,79	2,81	2,82
ΣС3-бт	2,79	2,81	2,83
ΣС4-бт	3,39	3,55	3,74
дбт	2,84	2,89	2,91
ΣС1-дбт	3,09	3,10	3,11
ΣС2-дбт	2,09	3,13	3,17

Установлено, что наибольшая константа скорости реакции наблюдается для сульфидов, константы скорости для СС ряда бенз- и дибензтиофеновых в среднем в два раза меньше, степень удаления которых составила в среднем 90% мас., в то время как содержание сульфидов удалось снизить на 97% мас.

С увеличением температуры процесса скорость реакций гидрообессеривания увеличивается, так известно, что при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  интенсифицируются реакции деструктивной гидрогенизации, что приводит к снижению выхода жидких

продуктов и увеличению отложения кокса на катализаторе [2].

Для определения энергии активации по данным табл. 2 были построены температурные зависимости для каждой из групп гомологов. Графики приведены на рис. 1 и 2. Тангенс угла наклона прямой численно равен отношению энергии активации к величине газовой постоянной. Следовательно, энергия активации вычисляется по формуле:

$$E_a = R \cdot \text{tg } \alpha, \quad (2)$$

где  $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ .

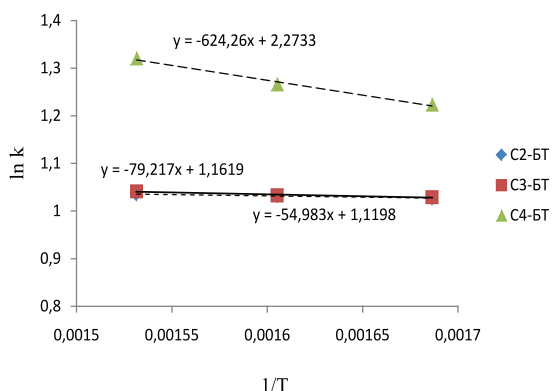


Рис. 1. Температурная зависимость для тиюфеновых соединений

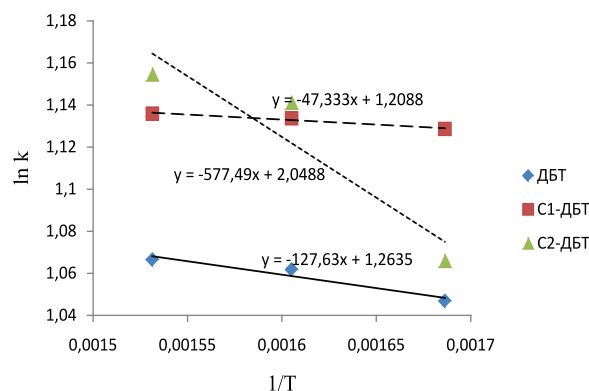


Рис. 2. Температурная зависимость для дибензтиофеновых соединений

Результаты расчета энергии активации представлены в табл. 3.

При использовании катализатора ГДК-202 гидрообессеривания величины энергии активации индивидуальных се-

росодержащих компонентов находятся в диапазоне 55–272 кДж/моль. Поскольку величина энергии активации превращения сернистых соединений по маршруту гидрирования составляет 80–100 кДж/моль, по

маршруту гидрогенолиза от 110 кДж/моль [8], можно предположить, что в данном случае реакции гидрообессеривания протекают по обоим маршрутам.

**Таблица 3**  
Значения энергии активации групп гомологов БТ и ДБТ в реакции гидроочистки

Компонент	$E_a$ , кДж/моль $S_0 = 0,494\% \text{ мас.}$
Сульфиды	87,9
ΣС2-БТ	54,8
Σс3-бт	79,8
Σс4-бт	225,9
дбт	126,7
Σс1-дбт	147,1
Σс2-дбт	271,5

При протекании реакций гидрирования сернистых соединений в большом избытке водорода происходит разрушение молекул по связи С–S с одновременным насыщением водородом и образованием соответствующего углеводорода и сероводорода. При допущении, что реакции протекают в кинетической области, можно расписать скорости химических реакций по закону действующих масс, согласно которому скорость химической реакции пропорциональна произведению константы скорости на концентрации исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, где

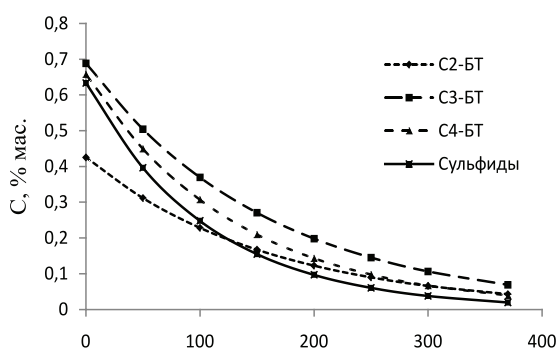


Рис. 3. Кинетическая кривая изменения концентраций сульфидов и бензтиофенов от времени

### Заклучение

Разработана кинетическая модель превращения гомологов СС, преимущественно относящихся к соединениям тиофенового типа, в процессе гидроочистки дизельного топлива. Удовлетворительная аппроксимация экспериментальных скоростей превра-

в качестве исходных компонентов выступают соответствующие СС, подвергающиеся гидрированию, и водород. Кинетическая модель превращения сернистых соединений в процессе гидроочистки будет представлять собой систему дифференциальных уравнений скоростей расходования индивидуальных сернистых соединений:

$$\frac{dC_{\text{сульфиды}}}{dt} = -k_1 C_{\text{сульфиды}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{С2-БТ}}}{dt} = -k_2 C_{\text{С2-БТ}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{С3-БТ}}}{dt} = -k_3 C_{\text{С3-БТ}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{С4-БТ}}}{dt} = -k_4 C_{\text{С4-БТ}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{ДБТ}}}{dt} = -k_5 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{С1-ДБТ}}}{dt} = -k_6 C_{\text{С1-ДБТ}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{С2-ДБТ}}}{dt} = -k_7 C_{\text{С2-ДБТ}} C_{\text{водород}}.$$

Начальные условия  $t=0$ ,  $C_i = C_{0i}$ , где  $i$  – соответствующее СС (сульфиды, С2-БТ, С3-БТ, С4-БТ, ДБТ, С1-ДБТ, С2-ДБТ).

Решение полученной системы уравнений позволило построить кинетические кривые процесса гидрообессеривания, которые представлены на рис. 3 и 4.

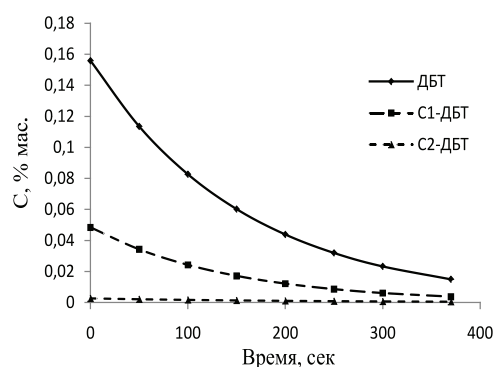


Рис. 4. Кинетическая кривая изменения концентраций дибензтиофенов от времени

щения индивидуальных серосодержащих соединений уравнениями первого порядка подтверждает имеющиеся в литературе сведения о том, что, несмотря на сложную совокупность химических и физических процессов, протекающих на поверхности катализатора в процессе гидроочистки, при

изучении кинетики процессов гидроочистки можно использовать простые кинетические модели, принимающие во внимание наблюдаемую кинетику процесса.

Полученные значения величин констант скоростей превращения индивидуальных серосодержащих соединений и их температурные зависимости могут быть использованы для прогнозирования остаточного содержания серы в очищаемом сырье на данном типе катализатора.

#### Список литературы

1. Дружинин, О.А., Коновальчиков О.Д., Хавкин В.А. Деструктивные процессы гидрогенизационного облагораживания дизельных дистиллятов // Наука и технология углеводородов. – 2003. – № 1. – С. 71–74.
2. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника. – 2001. – 384 с.
3. Anne Belinda Bjerre, Emil Sorensen. Hydrodesulfurization of Sulfur-Containing Polyaromatic Compound in Light Oil // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1992. – Vol. 5, № 31 – P. 1577–1580.
4. 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 / *PITTCON*, 2002: Book Abstr. New Orleans. La. 2002. – P. 256.
5. 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.
6. Prasenjeet Ghosh, Arthur T. Andrews, Richard J. Quann, and Thomas R. Halbert. Detailed Kinetic Model for the Hydro-desulfurization of FCC Naphtha // *Energy Fuels*. 2009. – № 23. – P. 5743–5759.
7. Shelling R.D. Analisis of sulfur compounds in diesel fuel using gas chromatography with pulsed flame photometric detection // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spektrosc.*, Atlanta, Ga, March 16–21, 1997. / *PITTCON*, 97: Book Abstr. – Atlanta. Ga. 1997. – P. 118.
8. Vradman L. M.V. Landau, M. Herskowitz Deep desulfurization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle bed // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 48. – P. 41–48.

#### References

1. Druzhinin O.A., Konovalchikov O.D., Havkin V.A., *Science and Technology of hydrocarbons*, 2003, no. 1, pp. 71–74.
2. Kaminski E.F., Havkin V.A. Каминский *Glubokaya pererabotka nefi: technologicheski i ekologicheskia spect.* Moscow: technology, 2001. 384 p.
3. Anne Belinda Bjerre, Emil Sorensen. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, Vol. 5, no. 31, pp. 1577–1580.
4. Chambers Laura L. Duffy Michael. *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectroscop.*, New Orleans, La (March 17–22, 2002 / *PITTCON*, 2002: Book Abstr. New Orleans. La.), New Orleans, 2002.
5. Inoue S., Takatsuka T., Wada Y., Hirohama S., Ushida T. *Fuel*, 2000, Vol. 79, pp. 843–849.
6. Prasenjeet Ghosh, Arthur T. Andrews, Richard J. Quann, and Thomas R. Halbert. *Energy Fuels*, 2009, no. 23, pp. 5743–5759.
7. Shelling R.D. *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spektrosc.*, Atlanta, Ga, (March 16–21, 1997. / *PITTCON*, 97: Book Abstr.-Atlanta. Ga.), Atlanta, 1997.
8. Vradman L., Landau M.V., Herskowitz M. *Catalysis Today*, 1999, Vol. 48, pp. 41–48.

#### Рецензенты:

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;  
Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.  
Работа поступила в редакцию 01.07.2013.