



Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Институт природных ресурсов

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

Инновационный подход к совершенствованию многокомпонентных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии

Ивашкина Елена Николаевна, д.т.н.

АКТУАЛЬНОСТЬ

Промышленные установки должны эксплуатироваться максимально ресурсо- и энергоэффективно.

- **80%** процессов нефтепереработки и нефтехимии являются каталитическими.
- Определяющую роль играют эксплуатационные свойства катализаторов, загруженных в соответствующие реакторные устройства.

Последние 40-50 лет:

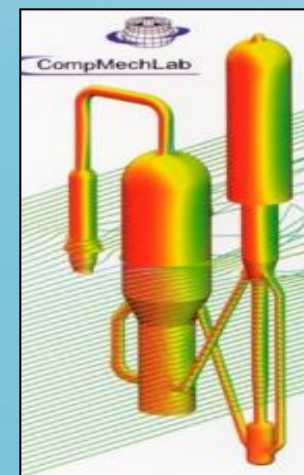
производительность катализаторов крекинга возросла в **300** раз

мощность установок увеличилась в **200** раз

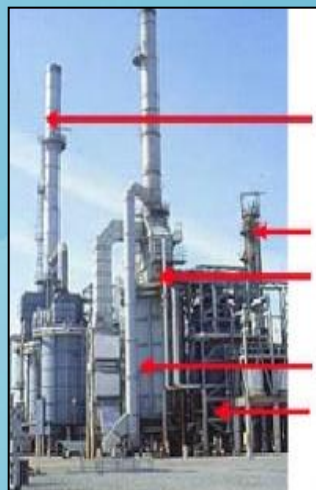
выход бензина увеличился с **30-40%** до **50-70%**

Эволюция процесса каталитического крекинга

Показатель	Неподвижный слой катализатора	Движущийся слой катализатора	Псевдооживенный слой катализатора	Восходящий поток (лифт-реактор)
Катализаторы	аморфные			цеолитсодержащие
Время, мин				
реакции	15-20	15-30	18	0,05
в регенераторе	40-80	80-90	60-70	30-40
Мощность установки, тыс. т/год	50-100	250-400	1200	2500
Выход бензина, %	20-25	30-37	40-53	55-65



Эволюция процесса каталитического риформинга



Труба печи блока гидроочистки

Верх колонны стабилизации реформата
Котел-утилизатор

Многосекционная печь каталитического
риформинга

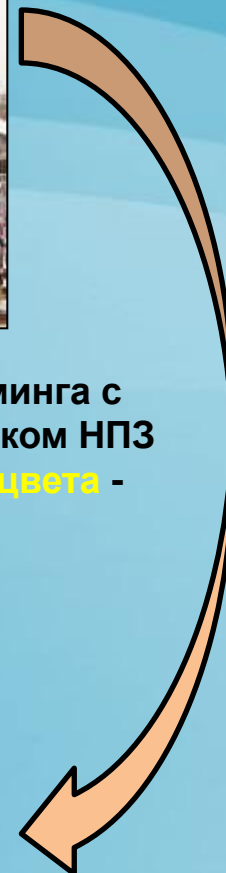
Один из реакторов риформинга

Установка каталитического риформинга бензинов с периодической регенерацией катализатора с предварительной гидроочисткой сырья

Установка каталитического риформинга с непрерывной регенерацией по технологии фирмы UOP на НПЗ компании ExxonMobil (октанайзинг). Реакторы расположены на этажерке вертикально, друг над другом



Установка каталитического риформинга с периодической регенерацией на Омском НПЗ (дуалформинг). Аппараты **желтого цвета** - реакторы



«Хороший катализатор можно легко загубить плохим технологическим оформлением процесса», а также поддержанием неэффективных (жестких) технологических режимов, приводящих к его быстрой дезактивации

А.С. Носков. «Два века математического моделирования»



Необходимость использования математических моделей для оптимизации химико-технологических процессов

Математические модели на физико-химической основе, учитывающие:

- термодинамику и кинетику превращений углеводородов на поверхности катализатора;
- нестационарность протекания процессов ввиду обратимой дезактивации катализатора, изменения влажности в системе, изменения химического состава перерабатываемого сырья и т.д.

АКТУАЛЬНОСТЬ

«Энергетическая стратегия России 2030»



Меры по модернизации и повышению
ресурсоэффективности установок переработки
нефти



Требуются новые информационные технологии
для оптимизации и прогнозирования химико-
технологических процессов

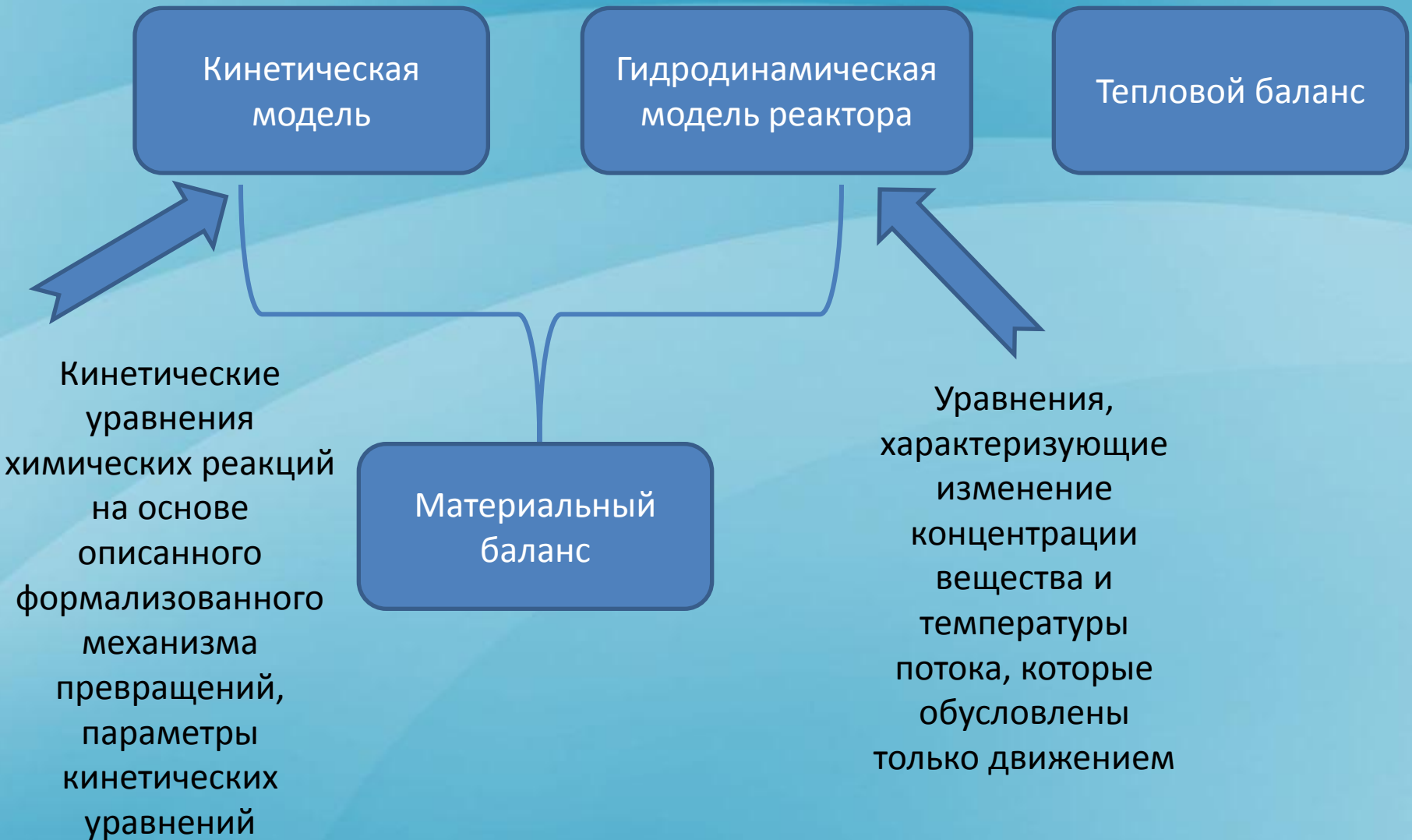


Инновационный подход к моделированию многокомпонентных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии

Ресурсо-, энергоэффективность



Составляющие математической модели



МОДЕЛИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ПОЗВОЛЯЮТ

Реализовать* наиболее эффективный вариант реконструкции промышленной установки

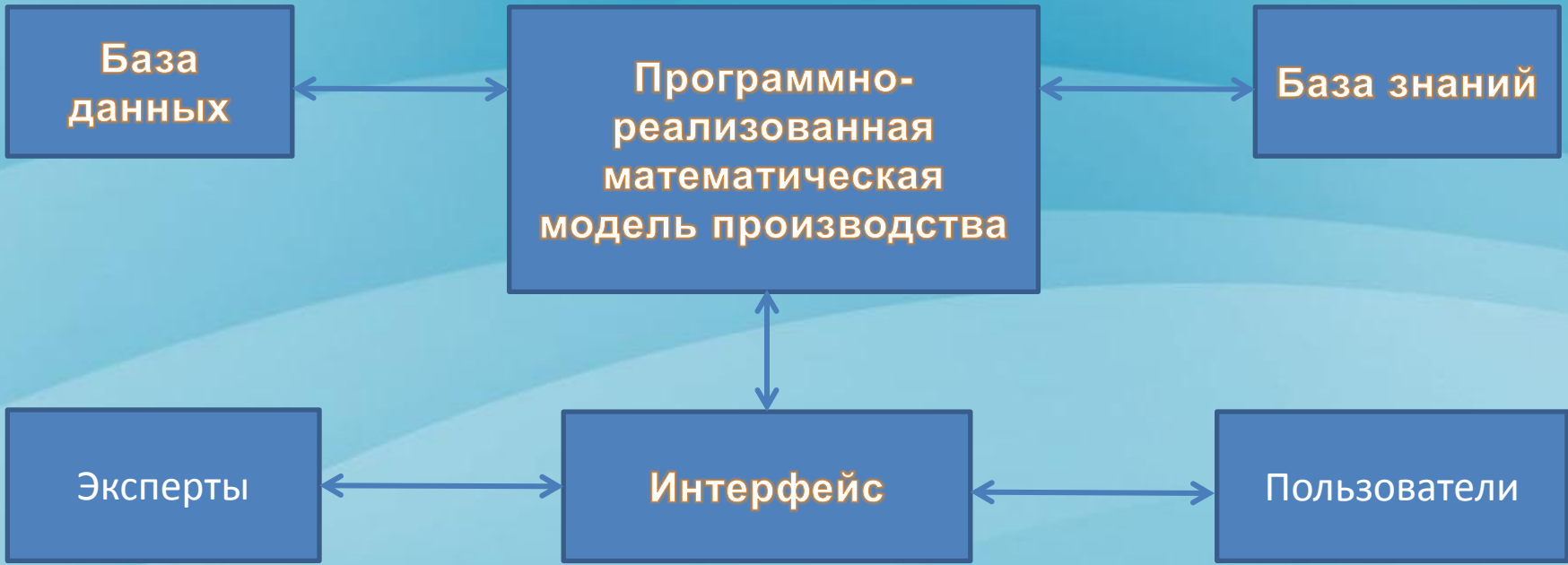


катализатор

Обеспечить загрузку наиболее активного и селективного катализатора (перезагрузка нового катализатора – **несколько десятков и сотен млн. долларов!**)



СТРУКТУРА МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ



Экраны программного обеспечения системы "Панора-Дифин".

Состав ВСГ Пакет

№	Компонент	Значение
1	Воздух	97,87
2	М/пакет	2,13

Состав ВСГ Дезин

№	Компонент	Значение
1	Воздух	98,11
2	М/пакет C1	0
3	М/пакет C2	0,02
4	М/пакет C3	1,21
5	М/пакет C4	0,25
6	М/пакет C5	0,41

Состав сырья Пакет

№	Компонент	Значение
1	Парафин C5	0,01
2	Парафин C10	13,9
3	Парафин C11	29,16
4	Парафин C12	29,39
5	Парафин C13	22,31
6	Парафин C14	0,41
7	Цикл ПАБ	0,19
8	Отстой	3,63
9	Плотность, кг/л	750

Экраны содержат параметры для расчета давления, температуры, расхода сырья и массы катализатора.

Выбор установки производства бензинов

- Ачинский НПЗ (ЛК-6У)
- Саратовский НПЗ (Л-35-11/300)
- Лисинский НПЗ (ЛЧ-35-11/1000)
- Омский НПЗ (Л-35-11/1000)
- Ангарский НПЗ (Л-35-11/1000)
- КИНЕФ (ЛЧ-35-11/1000)
- КИНЕФ (ЛЧ-35-11/600)
- КИНЕФ (Л-35-11/600)
- КИНЕФ (ЛГ-35-8/300Б)
- Сургутский ЗСК (ЛКС-35-64/1000)
- Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-6)
- Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-8)
- Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-11)
- Рязанский НПЗ (Л-35-6/300)
- Рязанский НПЗ (ЛЧ-35-11/600)
- Стрежневский НПЗ
- Сургутский ЗСК Петрофак

Технологические параметры процесса риформинга

Дата отбора: 11.2006

Дата регенерации катализатора: 12.10.2006

Объем переработанного сырья, т: 81505

Расход ВСГ, м.куб/час: 196000,0

Влажность ВСГ, ppm: 19,0

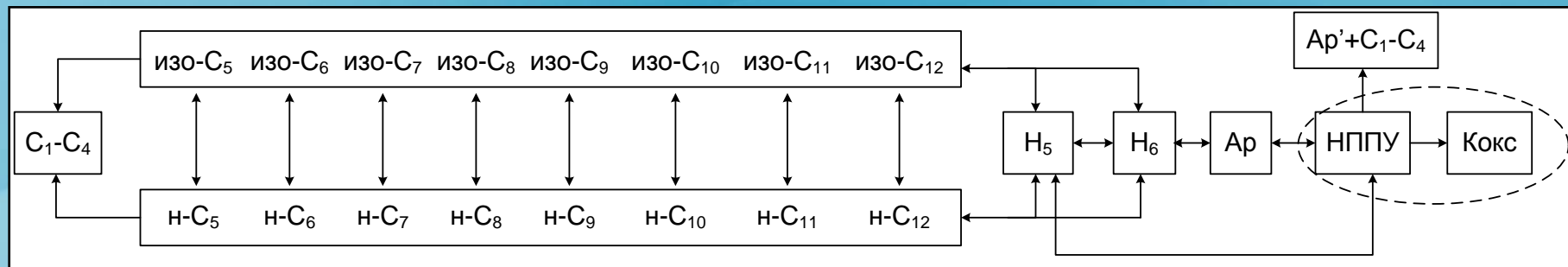
Серы в гидрогенизате, ppm: 0,20

Расход сырья, м.куб/час: 155,0

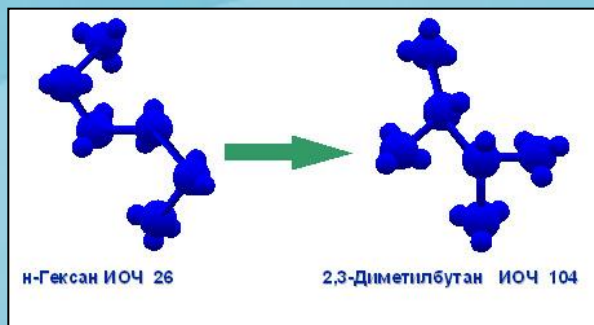
Параметр	Р-2	Р-3	Р-4
Давление, атм	14,84	14,42	14,15
Температура, °С	486,0	486,0	486,0
Перепад темп., °С	66,0	40,0	20,0

Состав ВСГ: H₂ 85,90; C1 4,77; C2 3,91; C3 3,05; n-C4 0,75; iso-C4 0,86; n-C5 0,18; iso-C5 0,34; C6 0,25 (100,0%)

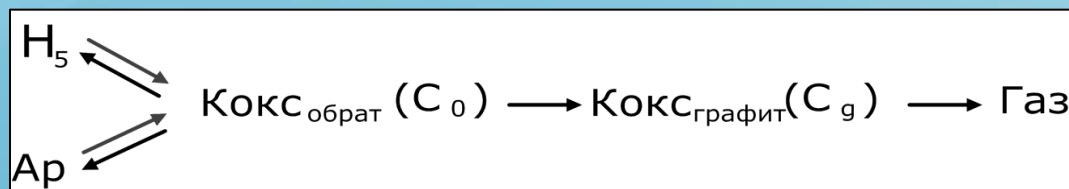
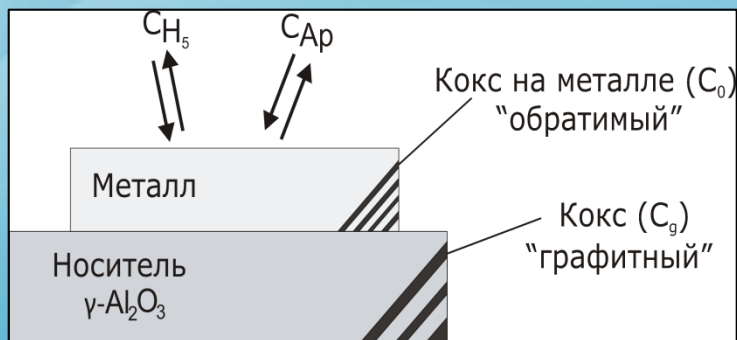
Нестационарная кинетическая модель процесса риформинга



Формализованная схема превращений веществ в процессе каталитического риформинга



Углеводород	ОЧИ	Углеводород	ОЧИ
2,2-диметилбутан	91,8	2,2-диметилпентан	92,8
2,3-диметилбутан	101,7	2,4-диметилпентан	83,1
2-метилпентан	73,4	2,2,3-триметилбутан	105,7
3-метилпентан	74,5	2,3-диметилпентан	91,1



Формализованная схема коксообразования в процессе каталитического риформинга

- Плешкова О.Е.** Математическое моделирование процесса каталитического риформинга бензинов. Дис. канд. техн. наук. – Томск, 1984 г.,
Кузьменко Е.А. Повышение эффективности работы промышленных установок каталитического риформинга бензинов, Дис. канд. техн. наук. – Томск, 1994 г.,
Стибнев А.В. Разработка модели процесса селективного гидрокрекинга для расчета комплексных технологий высокооктановых бензинов. Дис. канд. техн. наук. – Томск, 2000 г.,
Иванчина Э.Д. Совершенствование промышленной технологии переработки углеводородного сырья с использованием платиновых катализаторов на основе нестационарной модели. Дис. докт. техн. наук. – Томск, 2002. – 295 с. и др. работы

Решение новых научно-прикладных задач

- Тестирование каталитических систем с учетом специфики технологии конкретного НПЗ и состава перерабатываемого сырья.
- Прогнозирование работы катализаторов в реальных условиях их эксплуатации.
- Оптимизация конструкции каталитических реакторов.
- Мониторинг работы промышленных установок.

Компьютерная система тестирования и выбора катализаторов процесса риформинга

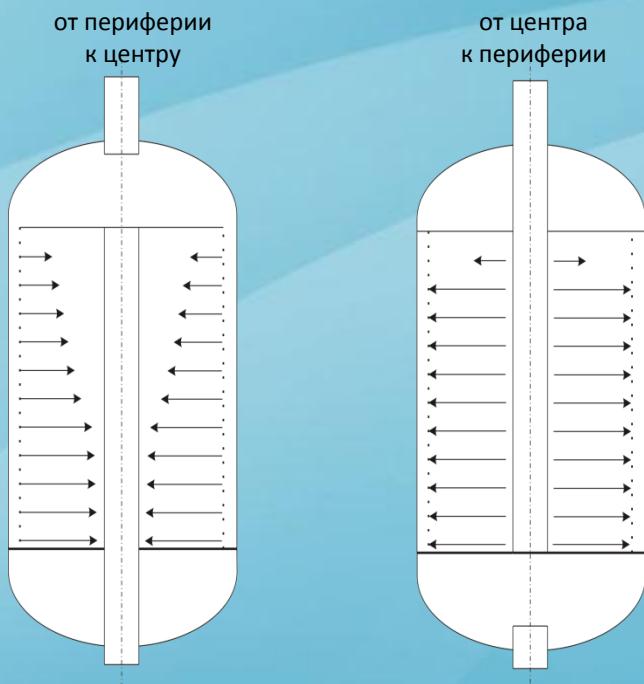
Выбор установки производства бензинов	Выбор катализатора
<ul style="list-style-type: none"><input type="radio"/> Ачинский НПЗ (ЛК-6У)<input type="radio"/> Саратовский НПЗ (Л-35-11/300)<input type="radio"/> Лисичанский НПЗ (ЛЧ-35-11/1000)<input type="radio"/> Омский НПЗ (Л-35-11/1000)<input type="radio"/> Ангарский НПЗ (Л-35-11/1000)<input type="radio"/> КИНЕФ (ЛЧ-35-11/1000)<input type="radio"/> КИНЕФ (ЛЧ-35-11/600)<input type="radio"/> КИНЕФ (Л-35-11/600)<input type="radio"/> КИНЕФ (ЛГ-35-8/300Б)<input type="radio"/> Сургутский ЗСК (ЛКС-35-64/1000)<input type="radio"/> Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-6)<input type="radio"/> Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-8)<input type="radio"/> Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-11)<input type="radio"/> Рязанский НПЗ (Л-35-6/300)<input type="radio"/> Рязанский НПЗ (ЛЧ-35-11/600)<input type="radio"/> Стрежевской НПЗ<input type="radio"/> Сургутский ЗСК Петрофак	<p>Установка</p> <p>КИНЕФ (ЛЧ-35-11/1000)</p> <p>Выберите катализатор</p> <ul style="list-style-type: none">РБ-44УRG-482RG-582RG-682PR-51MPR-71R-86Ru-125PR-9 <p>Далее</p>

Реконструкция реакторных устройств



Схема направления движения потоков в реакторе с радиальным вводом сырья:

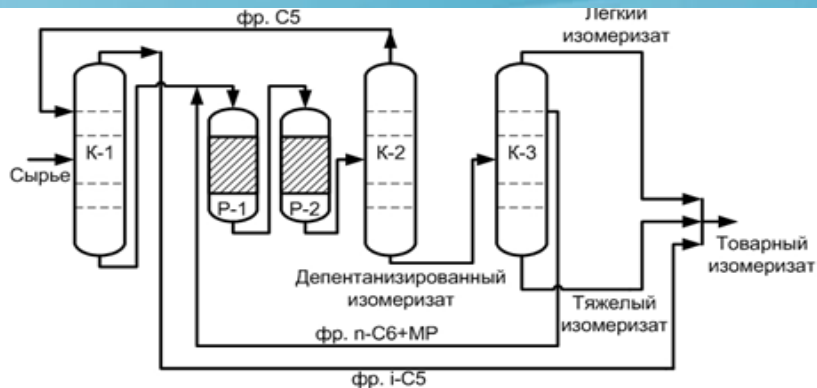
Результаты работы реактора с радиальным вводом сырья на установке ЛЧ-35-11/1000



Направление движения потоков:	от периферии к центру		от центра к периферии			
	январь	февраль	апрель	июнь	июль	ноябрь
Месяц	январь	февраль	апрель	июнь	июль	ноябрь
Переработанное сырье, т	199440	221760	241920	285840	307440	396000
Водород, %	80,00	81,00	84,00	83,00	81,00	83,00
Температура входа, °С	489	492	483	486	489	486
Расход сырья, м ³ /ч	45	48	38	41	40	37
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1222,20	1166,70	1631,60	1536,60	1575,00	1756,80
Степень изомеризации	53,00	53,00	54,00	54,00	54,00	54,00
Степень ароматизации	18,13	16,92	15,82	16,57	16,58	17,34
Ароматика, % мас.	61,11	59,78	58,71	59,47	59,45	60,30
Кокс, % мас.	2,50	2,57	3,37	3,48	3,54	3,76
Октановое число	94,30	93,70	93,20	93,50	93,50	94,00
Выход риформата, % мас.	85		88			

Степень использования катализатора с учетом нестационарности процесса после смены направления движения потоков в реакторе увеличилась на 7,5-10 %

Оптимизация процесса изомеризации легких алканов



K-1 – деизопентанизатор; P-1, P-2 – реакторы изомеризации; K-2 – депентанизатор; K-3 – деизогексанизатор.

Принципиальная технологическая схема установки

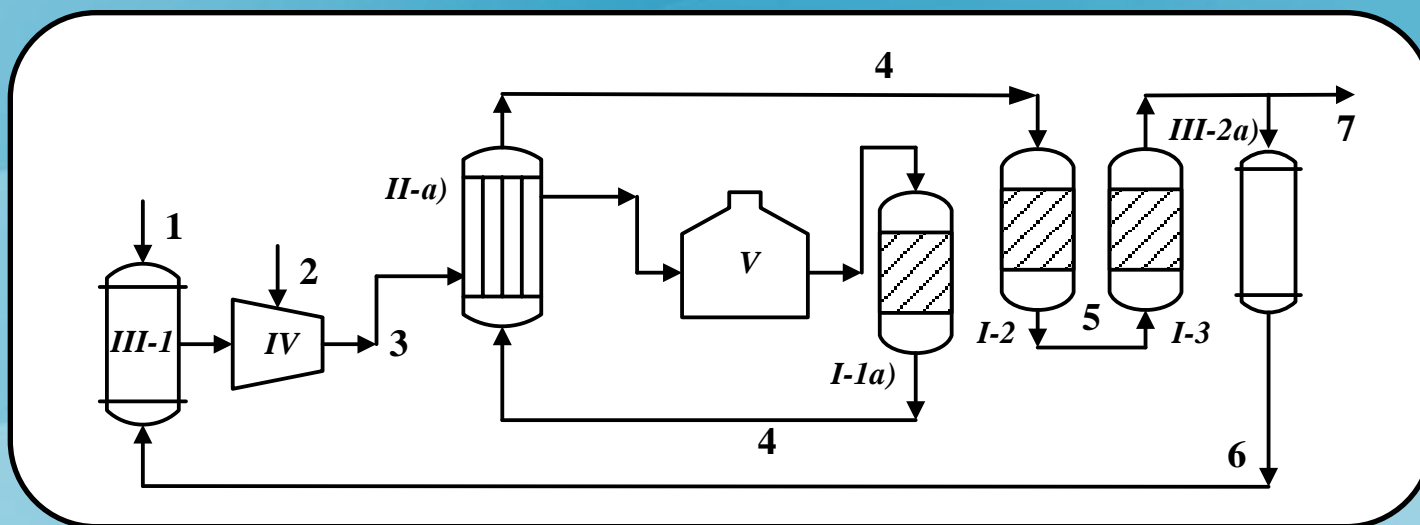
Составы потоков (результаты моделирования), % мас.

Показатель	Сырье	Низ K-1	Верх K-1	В реактор	В K-2	Верх K-2	Низ K-2	Верх K-3	Низ K-3	Боковой погон K-3	Товарный изомеризат
изобутан	0,00	0,00	0,10	0,00	0,03	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
н-бутан	0,02	0,00	0,10	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
н-пентан	31,97	37,77	0,05	26,53	9,73	22,63	3,20	10,67	0,00	0,00	4,29
изопентан	14,97	11,11	99,75	7,80	25,96	77,20	0,03	0,09	0,00	0,00	59,29
н-гексан	16,93	16,31	0,00	16,11	7,22	0,00	10,87	0,00	0,07	16,65	0,00
2-метилпентан	13,73	13,23	0,00	20,96	18,09	0,00	27,25	0,00	0,00	39,20	0,00
3-метилпентан	7,81	7,53	0,00	12,26	10,82	0,00	16,30	0,00	0,00	23,45	0,00
2,2-диметилпентан	0,57	0,55	0,00	0,74	16,76	0,00	25,24	81,35	0,00	1,20	32,49
2,3-диметилпентан	1,84	1,77	0,00	4,64	5,27	0,00	7,94	0,05	0,00	11,40	0,02
Сумма и-C7	0,08	0,07	0,00	0,14	0,14	0,00	0,21	0,00	0,07	0,30	0,00
Циклопентан	3,84	3,71	0,00	2,61	1,58	0,06	2,35	7,84	0,00	0,00	3,13
Метилциклопентан	6,84	6,59	0,00	6,43	2,79	0,00	4,20	0,00	0,81	6,04	0,01
Циклогексан	0,84	0,81	0,00	1,39	1,60	0,00	2,41	0,00	98,42	2,77	0,64
Метилциклогексан	0,56	0,54	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,1-диметилциклопентан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Октановое число (и.м.)	67,75	66,51	92,99	67,90	79,80	85,95	79,68	89,33	83,04	71,18	91,46

Производство линейных алкилбензолов



17 Производство линейных алкилбензолов



Действующая технологическая схема производства ЛАБ:

аппараты: *I-1a*) – реактор дегидрирования; *I-2* – реактор гидрирования; *I-3* – реактор алкилирования; *II-a*) – кожухотрубчатый сырьевой теплообменник; *IV* – компрессор; *V* – трубчатая печь; *III-1* – смеситель; *III-2a*) – разделительная колонны для отделения алканов; *IV* – компрессор; *V* – трубчатая печь;

потоки: 1 – n-алканы; 2 – водородсодержащий газ (ВСГ); 3 – общий сырьевой поток; 4 – продукты процесса дегидрирования; 5 – продукты процесса гидрирования; 6 – рециклические алканы; 7 – продукты процесса алкилирования.

Показатели работы действующей технологической схемы производства ЛАБ

Мощность установки, тыс. т/год	Максимальная нагрузка по сырью, м ³ /час	Тип теплообменника	Расход целевого продукта(ЛАБ), т/сут : побочных продуктов (диенов), т/сут	Потребление мазута для нагрева сырья в трубчатой печи, тыс. т в год	Глубина переработки сырьевой фракции алканов C ₉ –C ₁₄ ,%
60	75-80	Одноходовой кожухотрубчатый	175 : 8	9,9	14–16

Сложности моделирования многостадийных процессов нефтепереработки и нефтехимии

1. Многокомпонентность и многообразие химических реакций с участием различных углеводородов.
2. Изменение активности катализаторов под действием каталитических ядов и коксогенных соединений - нестационарность процессов.
3. Сопряженность процессов и аппаратов химико-технологической схемы - изменение режимов работы одного аппарата влечет за собой изменение режимов эксплуатации последующих аппаратов, расположенных по ходу технологической схемы.



Создана методология построения нестационарных математических моделей и моделирующих систем для расчета, оптимизации и прогнозирования ресурсоэффективных режимов эксплуатации промышленных установок переработки углеводородного сырья на примере многостадийной технологии ЛАБ

Термодинамический анализ

Изменение энергии Гиббса:

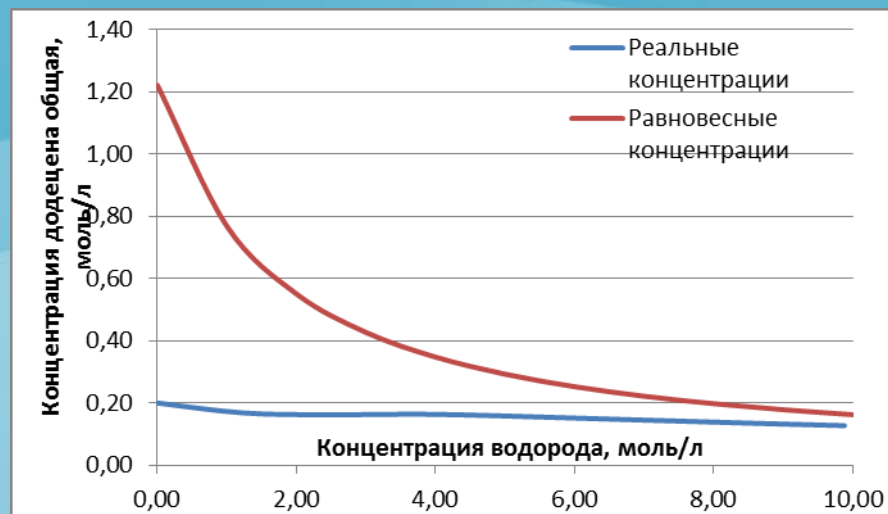
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Уравнение Гесса:

$$\Delta H_p = \sum_{i=1}^n (\Delta H_{\text{прод}}^i) - \sum_{j=1}^m (\Delta H_{\text{исх}}^j)$$

$$C_{\text{олефина}}^* = \frac{-(C_{\text{H}_2}^0 + K_c) + \sqrt{(C_{\text{H}_2}^0 + K_c)^2 + 4K_c C_{\text{парафина}}^0}}{2}$$

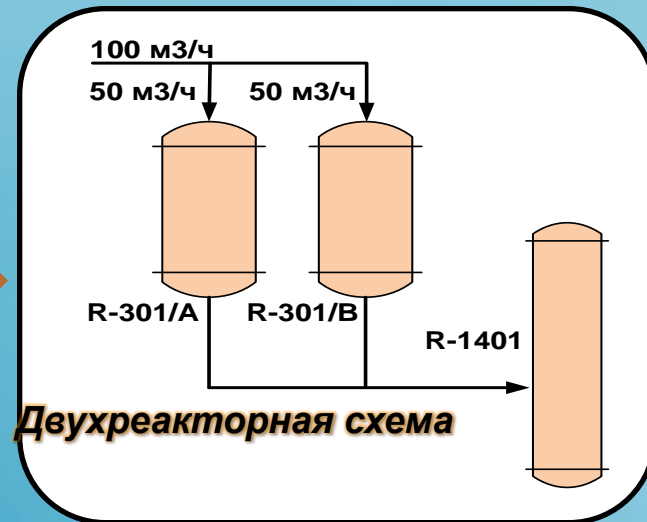
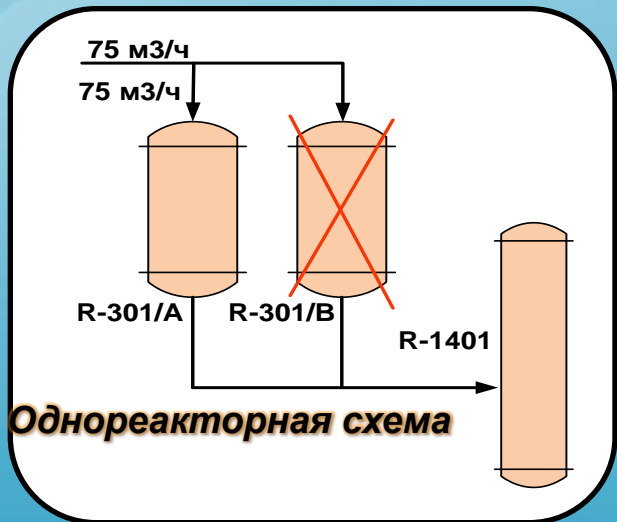
Сравнение равновесной и текущей концентраций додецена



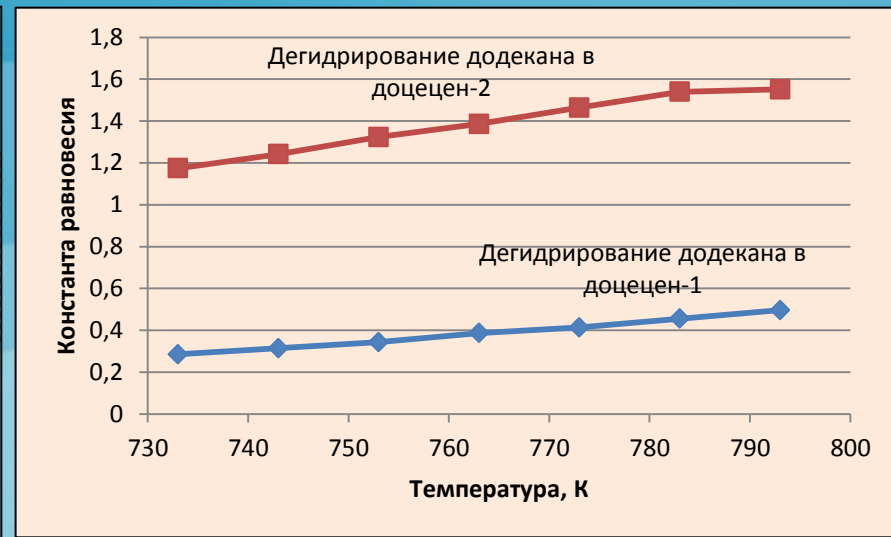
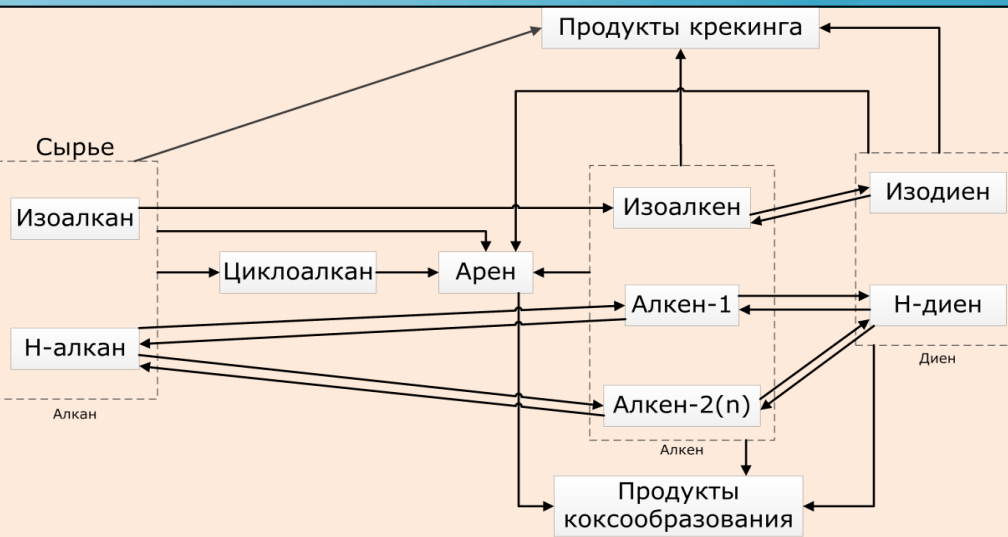
Средние значения термодинамических характеристик реакций процесса дегидрирования высших алканов (при $T = 750 \text{ K}$)

№	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
1	Дегидрирование алканов	-71,58	173
2	Дегидрирование алкенов	-6,59	84,77
3	Изомеризация алканов	-77,75	-9,68
4	Дегидроциклизация диенов	-49,96	-17,76
5	Дегидроциклизация изо-, n-алканов	-50,38	237
6	Гидрокрекинг алканов	-139,23	-35,0

Формализованная схема превращения углеводородов в процессе дегидрирования



Расширенная схема превращения углеводородов в процессе дегидрирования



58 линейно- независимых химических реакций

Уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{R}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{R}, t)$$

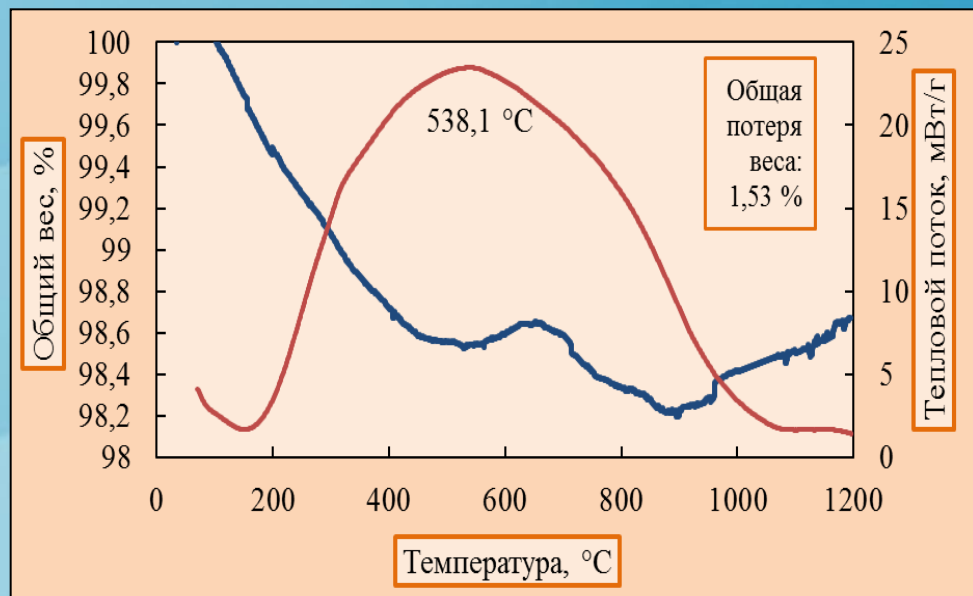
где Ψ – волновая функция, H – оператор Гамильтона, $\hbar = h/2\pi$.

1. $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$ (додецен-1)
2. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$ (додецен-2)
3. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ (додецен-3)
4. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ (додецен-4)
5. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ (додецен-5)
6. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ (додецен-6)

Термодинамические параметры реакций дегидрирования алканов в алкены, Semi-empirical PM3 3-21G**

T, K	Образующийся алкен					
	1	2	3	4	5	6
	ΔG_r	ΔG_r	ΔG_r	ΔG_r	ΔG_r	ΔG_r
733	-45,35	-68,03	-67,19	-67,52	-63,22	-67,52
743	-46,65	-69,38	-68,57	-68,90	-64,57	-68,90
753	-47,95	-70,74	-69,94	-70,28	-65,92	-70,27
763	-49,25	-72,10	-71,32	-71,65	-67,27	-71,65
773	-50,55	-73,46	-72,69	-73,03	-68,62	-73,03
783	-51,85	-74,81	-74,07	-74,41	-69,96	-74,41
793	-53,15	-76,17	-75,44	-75,79	-71,31	-75,79

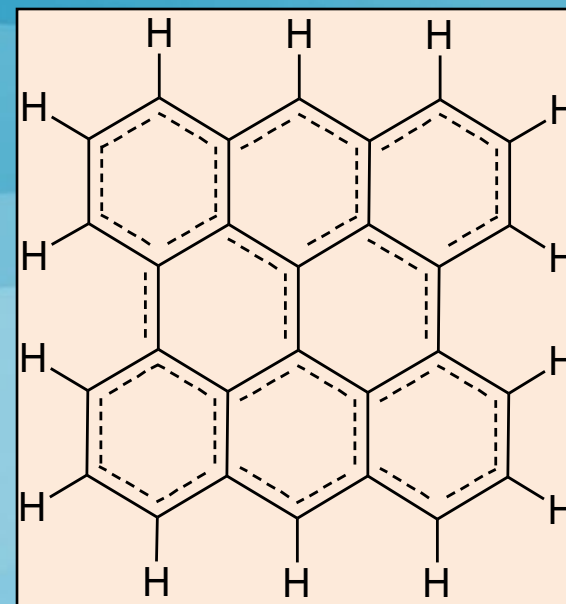
Исследование структуры и состава образующегося кокса



Данные термогравиметрического анализа для отработанного платинового катализатора дегидрирования высших алканов

Было сделано предположение:
аморфный кокс для данного процесса имеет структуру **CН_{0,5}**

Было подтверждено данными дериватографического анализа.



Принятая структура аморфного кокса с соотношением **C:H=1:0,5**

Структура аморфного кокса не имеет определенного состава и характеризуется соотношением количества атомов водорода к углероду - **индекс водорода**, колеблется от 0,2 до 2.

Кинетическая модель дегидрирования

$$\frac{dC_{C_nH_{2n+2}(n-alkan)}}{dt} = -k_1 C_{C_nH_{2n+2}(n-alkan)} + k_{17} C_{C_nH_{2n}(alken-1)} C_{H_2} - k_2 C_{C_nH_{2n+2}(n-alkan)} + k_{18} C_{C_nH_{2n}(alken-2(n))} C_{H_2} - k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum alkan)} - k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum alkan)} - k_{11} C_{C_nH_{2n+2}(\sum alkan)}$$

$$\frac{dC_{C_nH_{2n}(alken-1)}}{dt} = k_1 C_{C_nH_{2n+2}(n-alkan)} - k_{17} C_{C_nH_{2n}(alken-1)} C_{H_2} - k_3 C_{C_nH_{2n}(n-alken)} + k_{19} C_{C_nH_{2n-2}(n-alkadiene)} C_{H_2} - k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum alken)} - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum alken)} - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum alken)}$$

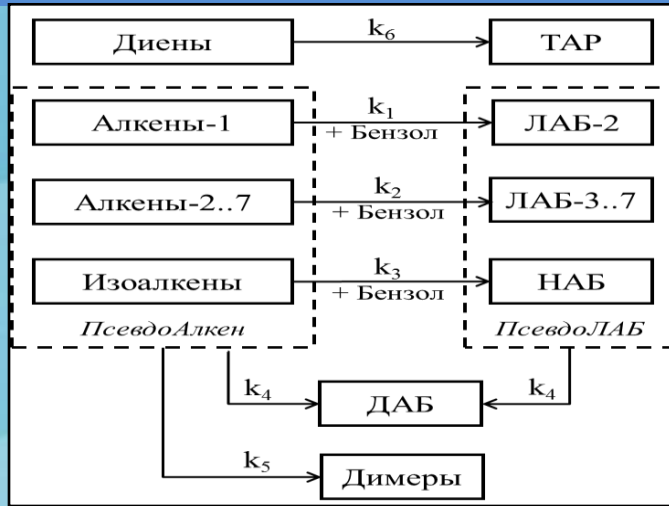
$$\frac{dC_{C_nH_{2n}(alken-2(n))}}{dt} = k_2 C_{C_nH_{2n+2}(n-alkan)} - k_{18} C_{C_nH_{2n}(alken-2(n))} C_{H_2} - k_{21} C_{C_nH_{2n}(alken-2(n))} + k_{22} C_{C_nH_{2n-2}(n-alkadiene)} C_{H_2} - k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum alken)} - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum alken)} - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum alken)}$$

$$\frac{dC_{C_nH_{2n+2}(isoalkan)}}{dt} = -k_4 C_{C_nH_{2n+2}(isoalkan)} - k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum alkan)} - k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum alkan)} - k_{11} C_{C_nH_{2n+2}(\sum alkan)}$$

$$\frac{dC_{C_nH_{2n}(isoalken)}}{dt} = k_4 C_{C_nH_{2n+2}(isoalkan)} - k_5 C_{C_nH_{2n}(isoalken)} + k_{20} C_{C_nH_{2n-2}(isoalkadiene)} C_{H_2} - k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum alken)} - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum alken)} - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum alken)}$$

Начальные и граничные условия
 $t=0, C_i = C_{0i}$,
 где i -соответствующий углеводород

Кинетическая модель алкилирования



Формализованная блок-схема превращений углеводородов в процессе алкилирования

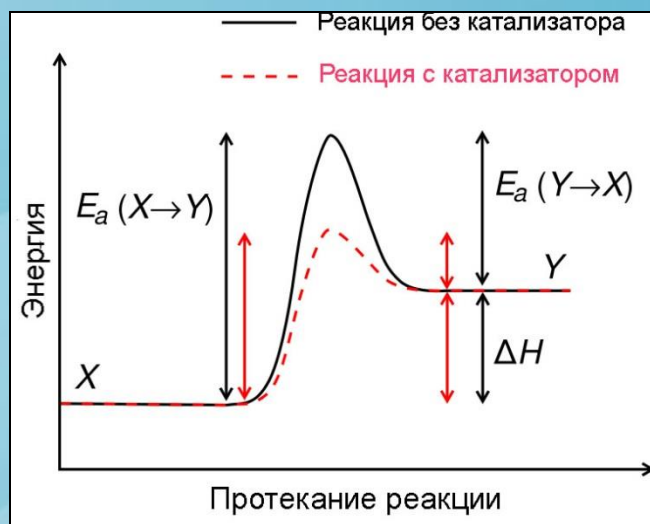
Термодинамические характеристики реакций процесса алкилирования бензола алкенами (при $T=328\text{ K}$), Semi-empirical PM3, 3-21G**

Реакция	Изменение энергии Гиббса, кДж/моль	Изменение энтальпии, кДж/моль
1. Образование 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола	-33,7	-94,4
2. Образование 3..7-фенилалканов из алкенов-2..7 и бензола	-26,3	-71,8
3. Образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных алкенов и бензола	-10,0	-52,6
4. Образование диалкилбензолов	-10,5	-76,4
5. Образование димеров из алкенов	-13,2	-66,6
6. Образование ТАР и алканов из диенов	-140,6	-150,2

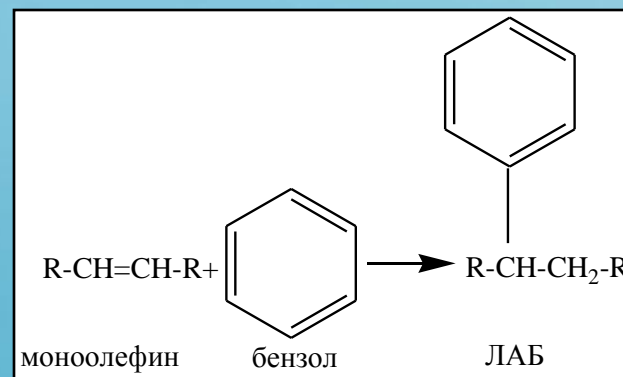
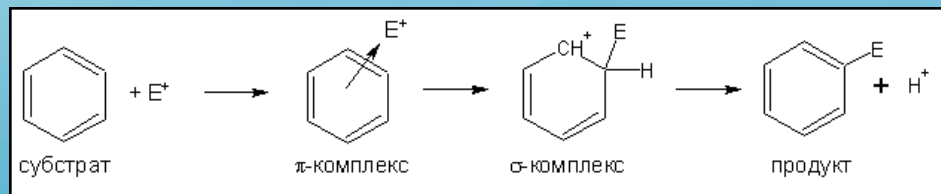
Компонент	Выражение для скорости
Алкен-1	$\frac{dC_{\text{алкен-1}}}{dt} = -k_1 \cdot C_{\text{алкен-1}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\text{алкен-1}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) -$ $-k_5 \cdot C_{\text{алкен-1}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
Алкен-2..7	$\frac{dC_{\text{алкен-2..7}}}{dt} = -k_2 \cdot C_{\text{алкен-2..7}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\text{алкен-2..7}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) -$ $-k_5 \cdot C_{\text{алкен-2..7}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
Изоалкен	$\frac{dC_{\text{изоалкен}}}{dt} = -k_3 \cdot C_{\text{изоалкен}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\text{изоалкен}} \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) -$ $-k_5 \cdot C_{\text{изоалкен}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
Диен	$\frac{dC_{\text{диен}}}{dt} = -k_6 \cdot C_{\text{диен}}^2$
Бензол	$\frac{dC_{\text{бензол}}}{dt} = -k_1 \cdot C_{\text{алкен-1}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_2 \cdot C_{\text{алкен-2..7}} \cdot C_{\text{бензол}} - k_3 \cdot C_{\text{изоалкен}} \cdot C_{\text{бензол}}$
2-фенилалкан (ЛАБ-2)	$\frac{dC_{\text{ЛАБ-2}}}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{алкен-1}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ-2}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
3..7-фенилалкан (ЛАБ-3..7)	$\frac{dC_{\text{ЛАБ-3..7}}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{алкен-2..7}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ-3..7}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
НАБ	$\frac{dC_{\text{НАБ}}}{dt} = k_3 \cdot C_{\text{изоалкен}} \cdot C_{\text{бензол}} -$ $-k_4 \cdot C_{\text{НАБ}} \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
ДАБ	$\frac{dC_{\text{ДАБ}}}{dt} = k_4 \cdot (C_{\text{ЛАБ-2}} + C_{\text{ЛАБ-3..7}} + C_{\text{НАБ}}) \cdot$ $(C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})$
Димер	$\frac{dC_{\text{димер}}}{dt} = k_5 \cdot (C_{\text{алкен-1}} + C_{\text{алкен-2..7}} + C_{\text{изоалкен}})^2$
ТАР	$\frac{dC_{\text{ТАР}}}{dt} = k_6 \cdot C_{\text{диен}}^2$
Алкан	$\frac{dC_{\text{алкан}}}{dt} = k_6 \cdot C_{\text{диен}}^2$

Решение обратной кинетической задачи

Теория абсолютных скоростей химических реакций Г. Эйринг, М. Эванс, М. Поляни



$$k = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$$



Механизм электрофильного замещения реакции алкилирования

Глестон С. Ю., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. /Пер. с англ.; под ред. А. А. Баландина и Н. Д. Соколова. М.: Издатинлит, 1948. - 583 с.

Решение обратной кинетической задачи

Энергии активации реакций в процессе алкилирования бензола алкенами при температуре $T=328\text{ K}$, QST, 3-21G**

Тип реакции	Энергия активации, кДж/моль
1. Образование 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола	42,8
2. Образование 3..7-фенилалканов из алкенов-2..7 и бензола	45,0
3. Образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных алкенов и бензола	42,6
4. Образование диалкилбензолов	49,5
5. Образование димеров из алкенов	67,2
6. Образование ТАР и алканов из диенов	63,9

Итоговые значения кинетических параметров модели процесса алкилирования при $T=328\text{ K}$, QST, 3-21G**

Тип реакции	Предэкспоненциальный множитель, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Константа скорости, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$
1. Образование 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола	$4,10 \cdot 10^5$	$6,33 \cdot 10^{-2}$
2. Образование 3..7-фенилалканов из алкенов-2..7 и бензола	$3,75 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^{-2}$
3. Образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных алкенов и бензола	$3,20 \cdot 10^5$	$5,19 \cdot 10^{-2}$
4. Образование диалкилбензолов	$2,50 \cdot 10^5$	$3,24 \cdot 10^{-3}$
5. Образование димеров из алкенов	$9,09 \cdot 10^7$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
6. Образование ТАР и алканов из диенов	$2,97 \cdot 10^7$	$1,98 \cdot 10^{-3}$

28 Оценка внутридиффузионных осложнений

Модуль Тиле:

Фактор эффективности для
сферической гранулы
и квазистационарного режима:

Эффективные коэффициенты диффузии,
 $\text{м}^2/\text{с} \cdot 10^8$

$$\varphi = l \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эфф}}}}$$

$$\eta = \frac{3}{\varphi} \left(\frac{1}{\text{th}\varphi} - \frac{1}{\varphi} \right)$$

$$D_{K,i} = 0,97 \left(\frac{T}{M_i} \right)^{0,5} r$$

$$D_{\text{эфф},i} = D_i \left[1 - e^{-\left(\frac{D_{K,i}}{D_i} \right)} \right]$$

$$D_i = \frac{0,43 \times 10^{-7} \times T^{1,5}}{P \times (V_i^{1/3} + V_{\text{см}}^{1/3})^2} \times \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{\text{см}}} \right)^{0,5}$$

Реакция	Марка 1	Марка 2	Марка 3
Дегидрирование алканов	3,68	3,31	2,21
Дегидрирование алкенов	3,73	3,35	2,25
Коксообразование из диенов	3,76	3,37	2,26
Изомеризация алканов	3,71	3,33	2,24
Дегидроциклизация алканов	3,71	3,33	2,24
Коксообразование из аренов	3,08	2,76	1,86
Крекинг алканов	3,71	3,33	2,24
Дегидроциклизация диенов	3,76	3,37	2,26

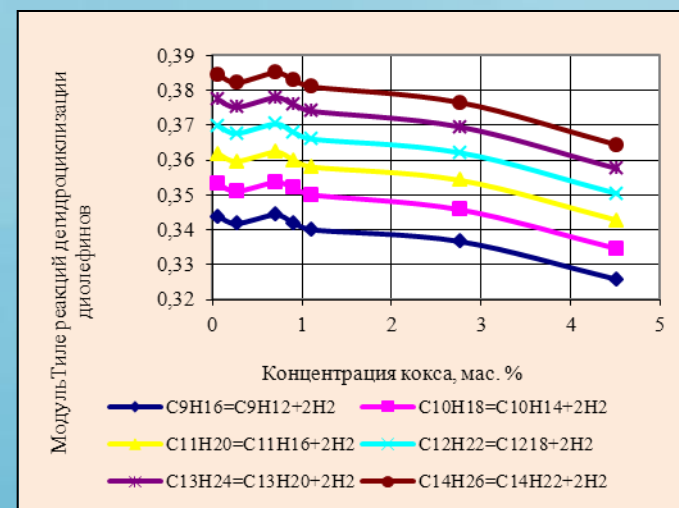
Характеристики образцов	Марка 1	Марка 2	Марка 3
$S_{\text{уд}}$ (по БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	140	37	40
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,640	0,151	0,110
Диаметр пор, Å	183	164	110

T - температура, К; P - давление, МПа; r - радиус частицы катализатора, м; k - константа скорости химической реакции, с^{-1} ($\text{л моль}^{-1} \text{с}^{-1}$); $D_{\text{эфф}}$ - эффективный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; D_i - коэффициент молекулярной диффузии компонента в смеси газов, $\text{м}^2/\text{с}$; M_i , $M_{\text{см}}$ - молекулярные массы i -го компонента и газовой смеси; V_i , $V_{\text{см}}$ - мольные объемы i -го компонента и газовой смеси.

Оценка внутридиффузионных осложнений

Химическая реакция	Область протекания реакции
Катализатор марки 1	
Дегидрирование алканов	Переходная
Дегидрирование алкенов	Переходная
Изомеризация алканов	Кинетическая
Дегидроциклизация изоалканов	Переходная
Гидрокрекинг алканов	Кинетическая
Дегидроциклизация алкадиенов	Кинетическая
Катализатор марки 2	
Дегидрирование алканов	Переходная
Дегидрирование алкенов	Переходная
Изомеризация алканов	Кинетическая
Дегидроциклизация изоалканов	Переходная
Гидрокрекинг алканов	Кинетическая
Дегидроциклизация алкадиенов	Переходная
Катализатор марки 3	
Дегидрирование алканов	Переходная
Дегидрирование алкенов	Переходная
Изомеризация алканов	Переходная
Дегидроциклизация изоалканов	Переходная
Гидрокрекинг алканов	Кинетическая
Дегидроциклизация алкадиенов	Кинетическая

$$\eta = \frac{W_{набл}}{W_{x.p.}}$$



Фактор эффективности для целевой реакции дегидрирования 45-50%

Оценка области протекания процесса

1. Оценка вклада диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов в сферической капле катализатора диаметром 1,5 мм:

- для кинетической области характерно: $D_{AB} \cdot F / \Delta r \gg k' \cdot \Delta V$ $k' = k \cdot C_{\text{бенз}}^{\text{ср}}$
 где D_{AB} – коэффициент молекулярной диффузии олефинов в кислотной фазе, $\text{м}^2/\text{с}$; Δr – радиус капли, м ; F – площадь поверхности капли, м^2 ; k' – константа скорости реакции псевдопервого порядка, с^{-1} ; k – константа скорости реакции, $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$; $C_{\text{бенз}}^{\text{ср}}$ – усредненная концентрация бензола, $\text{моль}/\text{м}^3$; ΔV – объем капли, м^3 .

Результаты оценки вклада диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов при температуре 55 °С

Реакция	$D_{AB} \cdot F / \Delta r, \text{м}^3/\text{с}$	$k' \cdot \Delta V, \text{м}^3/\text{с}$
1. Образование 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола	6,2·10 ⁻⁷	5,7·10 ⁻¹¹
2. Образование 3..7-фенилалканов из алкенов-2,3... и бензола		2,3·10 ⁻¹¹
3. Образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных алкенов и бензола		4,7·10 ⁻¹¹

2. Сравнение значений константы скорости химической реакции и коэффициента массоотдачи:

- при движении капли катализатора в потоке со скоростью, равной скорости движения реагентов имеем: $Nu \rightarrow 2$ $\beta = D_{AC} \cdot Nu / (2\Delta r)$
- для кинетической области характерно: $k^* \ll \beta$ $k^* = k' \cdot \Delta V / F$
 где β – коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$; Nu – критерий Нюссельта; k^* – константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности, $\text{м}/\text{с}$; D_{AC} – коэффициент молекулярной диффузии олефинов в углеводородной фазе, $\text{м}^2/\text{с}$.

Сравнение значений константы скорости и коэффициента массоотдачи при температуре 55 °С

Реакция	$\beta, \text{м}/\text{с}$	$k^*, \text{м}/\text{с}$
1. Образование 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола	4,1·10 ⁻²	8,1·10 ⁻⁶
2. Образование 3..7-фенилалканов из алкенов-2,3... и бензола		3,3·10 ⁻⁶
3. Образование нелинейных алкилбензолов из разветвленных олефинов и бензола		6,7·10 ⁻⁶

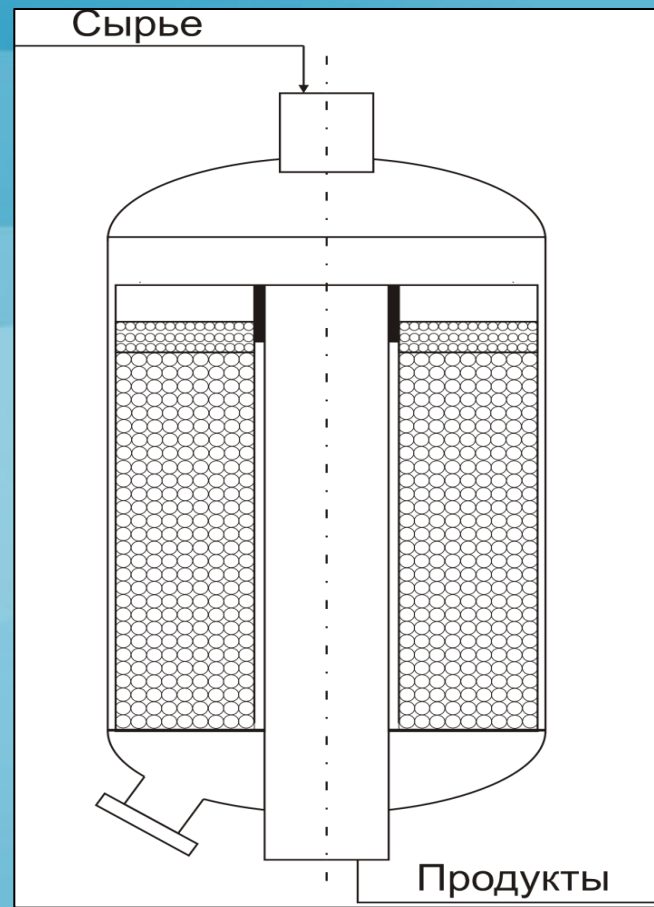
Математическая модель реактора дегидрирования

$$\left\{ \begin{array}{l} G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^n a_j r_j \\ G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = -(1 - \varepsilon) \frac{\sum_{j=1}^n (\Delta H_j a_j r_j)}{C_p \cdot \rho} \end{array} \right.$$

Начальные и граничные условия:

$$\begin{array}{l} z=0: C_i=0, T=T_{\text{нач}}; \\ V=0: C_i=C_{i,\text{вх}}, T=T_{\text{вх}}. \end{array}$$

- C_i – концентрация i -го углеводорода, моль/м³;
- V – объем катализатора, м³;
- a – коэффициент дезактивации катализатора коксом;
- r_j – скорость j -й реакции, моль/м³·ч;
- G – часовой расход сырья, м³/ч;
- z – «приведенное время» или суммарный объем переработанного сырья, м³, $z = G \cdot t$;
- t – время, ч;
- M – количество компонентов;
- N – количество реакций;
- T – температура процесса, К;
- ΔH_j – тепловой эффект реакции, Дж/моль;
- C_p – теплоемкость смеси, Дж/кг·К;
- ρ – плотность смеси, кг/м³;
- ε – порозность слоя катализатора.



Принципиальное устройство реактора дегидрирования

Математическая модель реактора гидрирования

Кинетическая модель

$$\frac{dC_H^*}{d\tau} = -\beta(C_H^* - C_{HL})$$

$$\frac{dC_{HL}}{d\tau} = \beta(C_H^* - C_{HL}) - k_1 C_O C_{H_2} - k_2 C_{DO} C_{H_2} - k_3 C_{iO} C_{H_2} - k_4 C_{iDO} C_{H_2};$$

$$\frac{dC_P}{d\tau} = k_1 C_O C_{H_2};$$

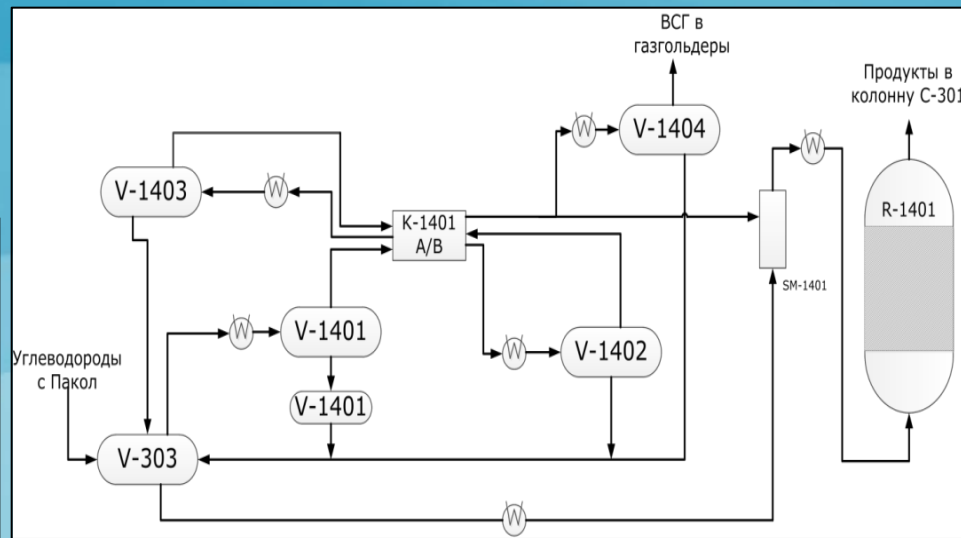
$$\frac{dC_{iP}}{d\tau} = k_3 C_{iO} C_{H_2};$$

$$\frac{dC_O}{d\tau} = -k_1 C_O C_{H_2} + k_2 C_{DO} C_{H_2};$$

$$\frac{dC_{iO}}{d\tau} = -k_3 C_{iO} C_{H_2} + k_4 C_{iDO} C_{H_2};$$

$$\frac{dC_{DO}}{d\tau} = -k_4 C_{DO} C_{H_2};$$

$$\frac{dC_{iDO}}{d\tau} = -k_4 C_{iDO} C_{H_2};$$



Принципиальная технологическая схема блока гидрирования

Начальные условия

$$\tau = 0, C_{Gases} = C_{Gases}^{in}; C_H^* = C_{H^*}^{*,in};$$

$$C_{HL} = C_{HL}^{in}; C_P = C_P^{in};$$

$$C_{iP} = C_{iP}^{in}; C_O = C_O^{in};$$

$$C_{iO} = C_{iO}^{in}; C_{DO} = C_{DO}^{in};$$

$$C_{iDO} = C_{iDO}^{in}.$$

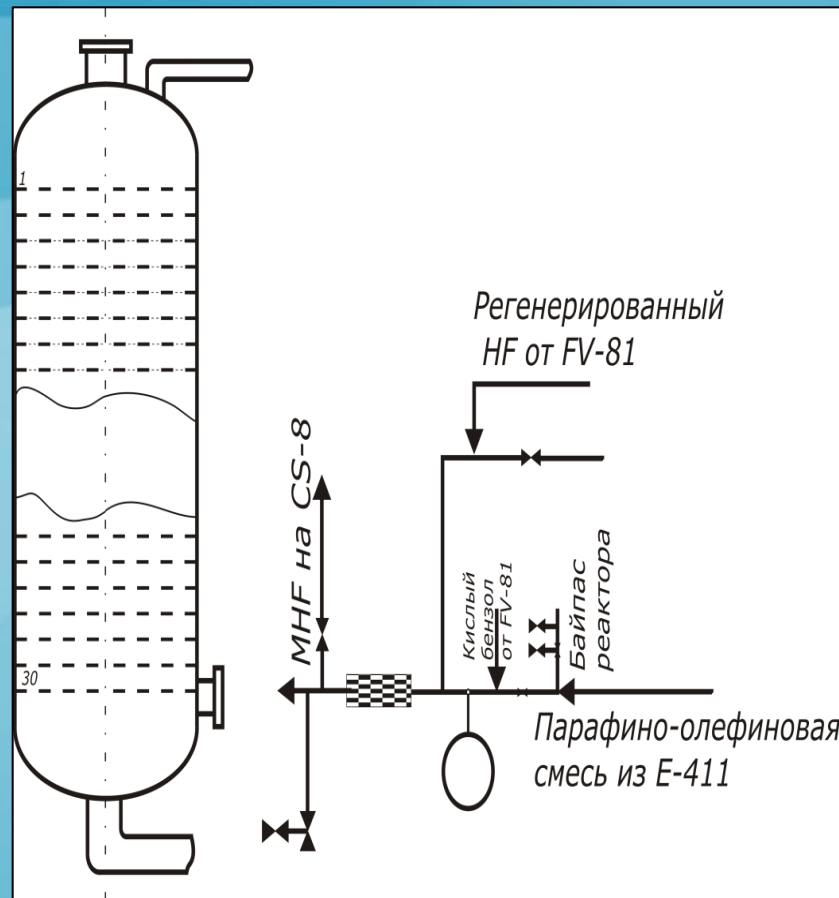
Математическая модель реактора алкилирования

Уравнение материального
баланса по i -му
компоненту:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_{x.p.i}$$

Уравнение теплового
баланса:

$$\rho^{CM} C_p^{CM} \frac{dT}{d\tau} = \pm \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j$$



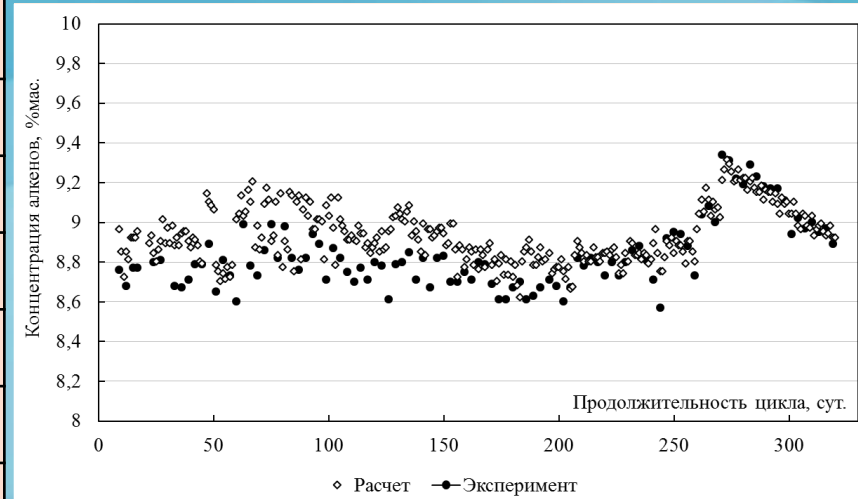
Принципиальное устройство реактора
алкилирования

Начальные условия: при $\tau = 0$ $C_i(0) = C_{i,0}$

$$\frac{D_{AB}}{\Delta r} \cdot F \gg k'_i \cdot \Delta V \quad k'_i = k_i \cdot C_{\text{бенз}}^{\text{ср}}$$

Верификация математической модели процесса дегидрирования

Дата	Диены, % мас.		
	Эксперимент	Расчет	Погрешность, % отн.
10.12.2010	0,66	0,63	4,55
14.12.2010	0,67	0,64	4,48
16.12.2010	0,67	0,7	4,47
17.12.2010	0,67	0,71	5,97
19.12.2010	0,72	0,71	1,39
20.12.2010	0,72	0,72	0,00
21.12.2010	0,75	0,71	5,33
24.12.2010	0,75	0,73	2,67
04.01.2011	0,85	0,85	0, 00
05.01.2011	0,85	0,84	1,18
06.01.2011	0,85	0,85	0, 00
07.01.2011	0,85	0,8	5,88
12.02.2011	0,85	0,89	4,71



Содержание алкенов на выходе из реактора дегидрирования: средняя погрешность 3-4 %

Среднеквадратичное отклонение:
0,028 по алкенам,
0,089 по диенам,
0,25 по концентрации кокса,
0,033 по перепаду температуры по реактору.

Верификация математической модели процесса гидрирования

Содержание алканов в выходном потоке реактора гидрирования, %		Абсолютная погрешность	Относительная погрешность, %
Расчет на модели	Лабораторный анализ		
9,9	9,64	0,26	2,71
10,54	9,94	0,6	6,08
10,16	10	0,16	1,56
10,45	9,91	0,54	5,46
9,95	9,73	0,22	2,22
10,46	9,75	0,71	7,32
10,23	9,87	0,36	3,66
10,19	9,64	0,55	5,72
10,04	9,73	0,31	3,15
10,21	9,64	0,57	5,92
10,07	9,88	0,19	1,90
10,21	9,67	0,54	5,63
10,22	9,5	0,72	7,53
10,19	9,99	0,2	2,00
10,33	9,83	0,5	5,11
10,21	9,92	0,29	2,90

Содержание диенов в выходном потоке реактора гидрирования, %		Абсолютная погрешность	Относительная погрешность, %
Расчет на модели	Лабораторный анализ		
0,2	0,2	0	0,00
0,23	0,24	0,01	4,17
0,2	0,2	0	0,00
0,19	0,2	0,01	5,00
0,19	0,2	0,01	5,00
0,2	0,22	0,02	9,09
0,21	0,22	0,01	4,55
0,2	0,2	0	0,00
0,21	0,2	0,01	5,00
0,21	0,2	0,01	5,00
0,21	0,2	0,01	5,00
0,22	0,24	0,02	8,33
0,23	0,22	0,01	4,55
0,25	0,24	0,01	4,17
0,28	0,26	0,02	7,69
0,36	0,38	0,02	5,26

Средняя погрешность 4-5 %

Верификация математической модели процесса алкилирования

Дата	Расход ТА, кг/ч		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.2011	292,3	298,2	2,2
08.11.2011	263,6	255,7	3,1
09.11.2011	257,5	258,5	0,1
10.11.2011	266,2	276,9	3,9
11.11.2011	243,6	244,3	0,3
12.11.2011	273,2	261,5	4,3
13.11.2011	314,1	295,2	5,8
14.11.2011	236,6	242,9	2,6

Дата	Расход ЛАБ, кг/ч		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.2011	7205,6	7309,2	1,4
08.11.2011	7102,3	7183,7	1,1
09.11.2011	6994,4	7074,8	1,1
10.11.2011	7123,7	7203,2	1,1
11.11.2011	7226,9	7281,8	0,8
12.11.2011	7495,5	7566,2	0,9
13.11.2011	7454,6	7564,5	1,5
14.11.2011	7373,5	7410,3	0,5

Дата	Бромный индекс ЛАБ, мг/100г		Отклонение, %
	эксперимент	расчет	
07.11.2011	2,00	1,92	4,1
08.11.2011	3,00	3,16	5,3
09.11.2011	3,00	3,06	1,9
10.11.2011	2,50	2,45	1,8
11.11.2011	4,00	3,68	8,2
12.11.2011	5,00	5,20	4,0
13.11.2011	3,50	3,39	3,1
14.11.2011	3,50	3,36	4,0

Средняя погрешность 1-3 %

Структура моделирующей системы



Программная реализация математических моделей

СМS "Pacol-Define-Alcylation" - Установка "Пакол-Дифайн"

Произшествия

№	Компонент	%[об.]
1	Водород	97,87
2	У/в газы	2,13

№	Компонент	%[масс.]
1	Парафин С9	0,01
2	Парафин С10	13,9
3	Парафин С11	31,16
4	Парафин С12	28,39
5	Парафин С13	22,31
6	Парафин С14	0,41
7	Цирк.ЛАБ	0,19
8	Остаток	3,63
9	Плотность, кг/куб.м	750

№	Компонент	%[об.]
1	Водород	98,11
2	У/в газ С1	0
3	У/в газ С2	0,02
4	У/в газ С3	1,21
5	У/в газ С4	0,25
6	У/в газ С5	0,41

Схема реакторов
 1 реактор
 2 реактора

Тип расчета Пакол
 Текущий
 Прогнозный
 Ступенч. прогноз

Дата: 22.05.2008
Начало цикла: 21.05.2008

Открыть файл
Сохранить в файл

Использовать ЕТВД
К ЕТВД
Расчет Пакол
Расчет Дифайн
ДАЛЕЕ>>>

Тип катализатора Пакол
 DEH-7
 DEH-7 реген.
 DEH-11
 NDC-6

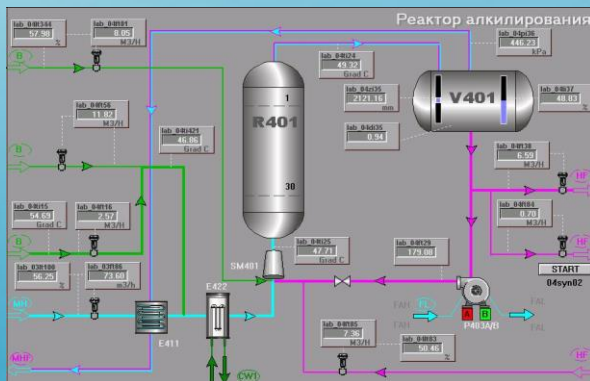
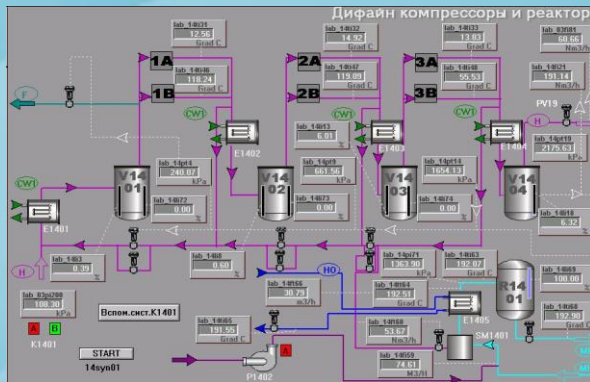
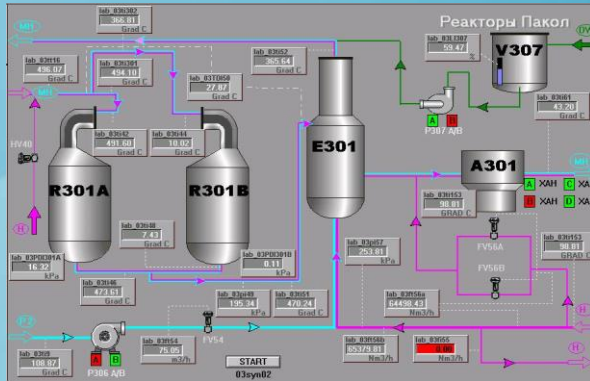
R-301A
Давление, МПа: 0,19 / 0,19
Температура, °C: 466,03 / 466,03
Расход сырья, куб.м/ч: 37 / 37
Молярное соотношение водород/сырье: 7,04 / 7,04

R-301B
Масса катализатора, кг: 1000 / 1000
Объем пропущенного сырья, тыс. куб. м: 8,6
Выход олефинов %[масс.] на сырье: 7,61

R-1401
Давление, МПа: 1,39
Температура, °C: 179,49
Расход УВ с Пакола, кг/ч: 56823,62
Молярное соотношение водород / диолефины: 0,95
Объем катализатора: 14,3
Расход сырья, ррп: 1,5

При расчете прогноза произведено

Диалоговое окно ЕТВД



Пример

Идентификатор	Наименование параметра	Дата	Значение
1	Дата предыдущей регенерации	02.03.2005	0
2	Температура входа в реактор P2, °C	15.10.2003	492
3	Температура входа в реактор P3, °C	15.10.2003	493
4	Температура входа в реактор P4, °C	15.10.2003	493
5	Давление в реакторе P2, атм	15.10.2003	15,34
6	Давление в реакторе P3, атм	15.10.2003	14,55
7	Давление в реакторе P4, атм	15.10.2003	14,07
8	Перепад температуры в реакторе ...	15.10.2003	68
9	Перепад температуры в реакторе ...	15.10.2003	38
10	Перепад температуры в реакторе ...	15.10.2003	17
11	Расход сырья, куб.м/час	15.10.2003	145
12	Объем переработанного сырья, т	15.10.2003	1390000
13	Расход ВСГ, куб.м/час	15.10.2003	184000
14	Влажность ВСГ, ррт	15.10.2003	23,5
15	Содержание серы в гидрогенизате...	15.10.2003	0,01
16	Состав ВСГ(H2), %	15.10.2003	86,7
17	Состав ВСГ(C1), %	15.10.2003	4,7
18	Состав ВСГ(C2), %	15.10.2003	3,6
19	Состав ВСГ(C3), %	15.10.2003	2,89
20	Состав ВСГ(и-C4), %	15.10.2003	0,68
21	Состав ВСГ(и-C4), %	15.10.2003	0,78
22	Состав ВСГ(и-C5), %	15.10.2003	0,14
23	Состав ВСГ(и-C5), %	15.10.2003	0,3

GetData, GetParamNameByID

GetParamsName

GetParamValueByID

GetPlants

SaveSetDescription

SaveResult

GetSavedInitData

GetResultParamsName

GetSavedResultDate

GetSavedResultData

Главное окно программы
ETVDRRelationSample

Тестирование катализаторов нефтепереработки и нефтехимии

Массовое содержание элементов в катализаторах дегидрирования высших парафинов

Эксплуатационные характеристики платиновых катализаторов дегидрирования трех марок, загруженных на установку в разное время

Содержание, мас. %	Марка 1 (Pt/Al ₂ O ₃)	Марка 2 (Pt/цеолит)	Марка 3 (Pt/цеолит)
C	4,11	5,46	7,45
O ²⁻	46,61	48,50	44,11
Na ⁺ , K ⁺	0,22	0,15	0,91
Al ³⁺	46,91	43,69	44,43
Cl ⁻	0,16	0,74	1,55
Cu ²⁺	0,33	0,09	0,11
Sn ⁰ , Sn ² Sn ⁴⁺	0,57	0,42	0,50
Pt ⁰	1,06	0,99	0,92
Σ	99,97	100,04	99,98

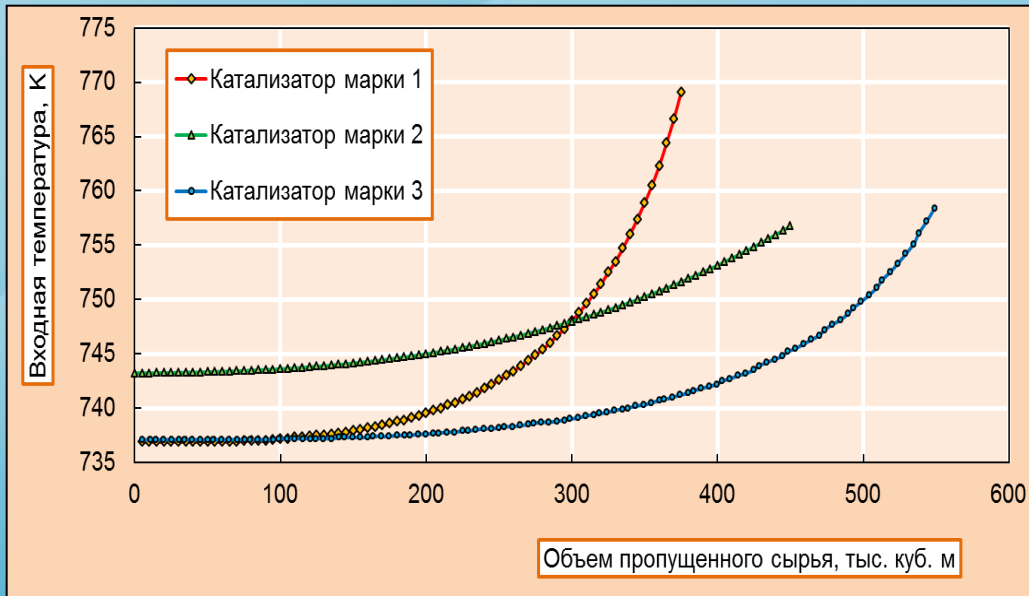
Характеристики образцов	Марка 1 (Pt/Al ₂ O ₃)	Марка 2 (Pt/цеолит)	Марка 3 (Pt/цеолит)
Активность, кг продукта/ кг катализатора·час	5,34	2,14	2,17
Удельная каталитическая активность, моль/м ² ·с·10 ⁸	4,42	6,78	6,45
Селективность, %	65–70	71–75	75–80
Средний срок службы, сут.	130–175	150–240	260–330
Температура в реакторе, °С	470–495	469–487	467–484
Содержание кокса в конце сырьевого цикла, мас. %	5-7	2-3,5	1,5-2

Метод сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом

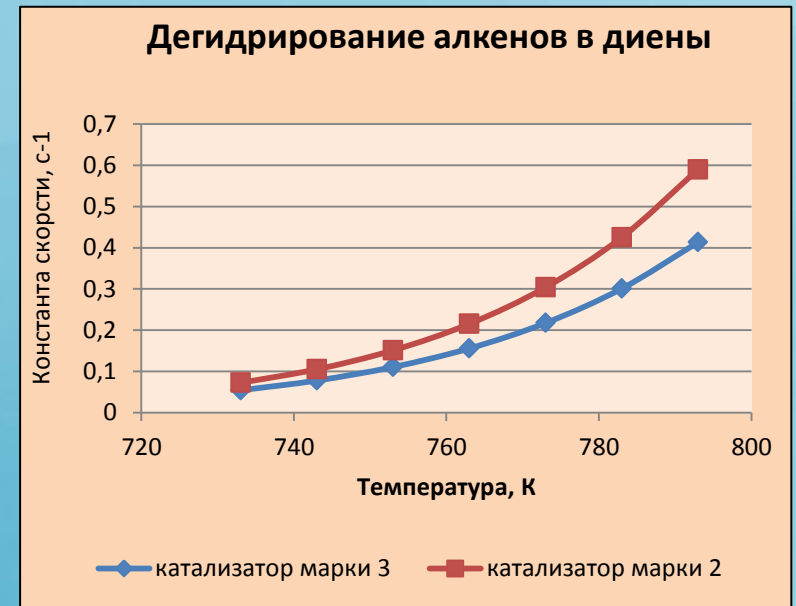
Кинетические закономерности

Энергия активации катализаторов дегидрирования различных марок, кДж/моль

Марка катализатора	Марка 1 (Pt/Al ₂ O ₃)	Марка 2 (Pt/цеолит)	Марка 3 (Pt/цеолит)
Энергия активации реакции дегидрирования алканов	165,7	164,3	163,6
Энергия активации реакции дегидрирования алкенов	169	169	168,9
Энергия активации реакции коксообразования	196	200	220



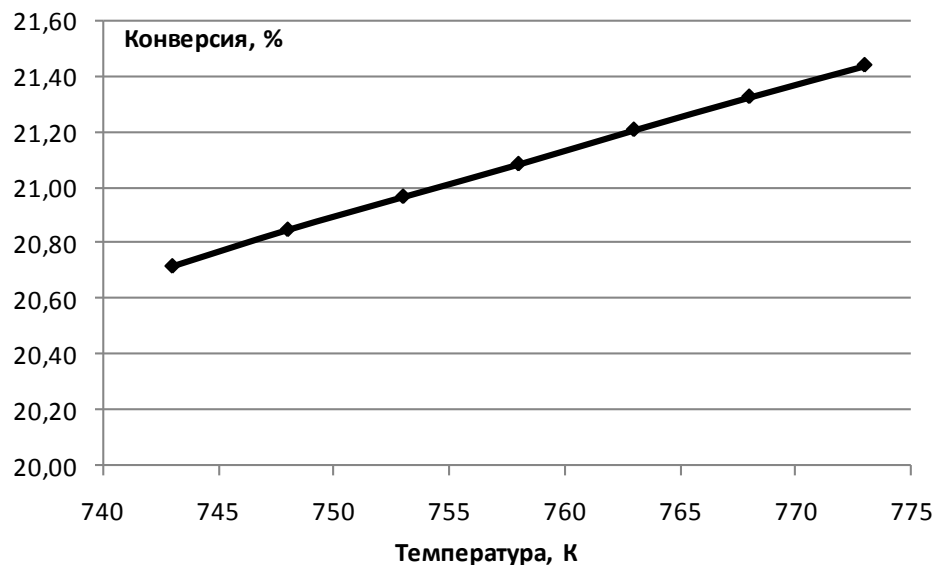
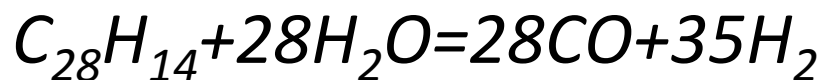
Изменение температуры процесса дегидрирования при эксплуатации различных катализаторов



Изменение константы скорости реакции дегидрирования алкенов в диены при эксплуатации различных катализаторов

Реакция конверсии аморфного кокса водой

С использованием квантово-химических методов был проведен термодинамический анализ реакции конверсии аморфной коксогенной структуры:



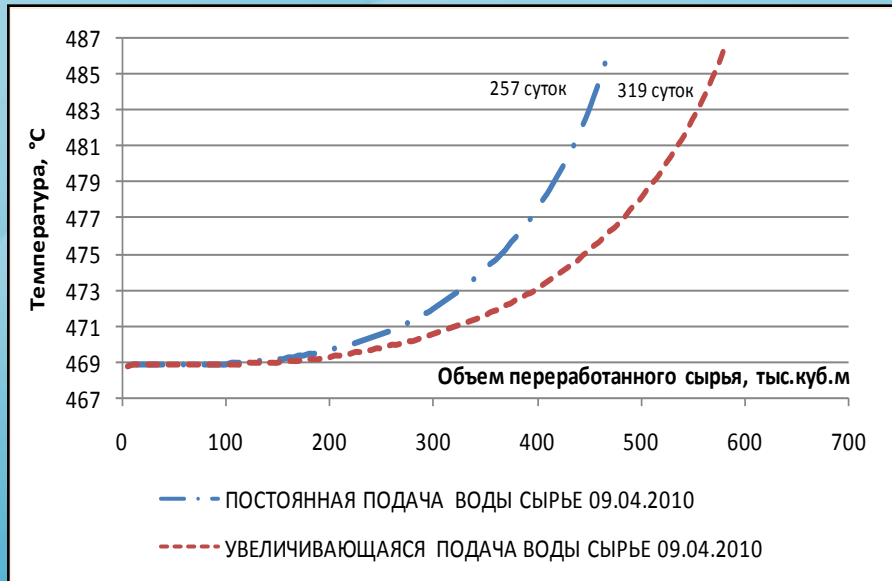
Зависимость конверсии коксогенных структур от температуры процесса

Повышение расхода подаваемой воды в течение сырьевого цикла обеспечивает сдвиг равновесия реакции в прямом направлении.

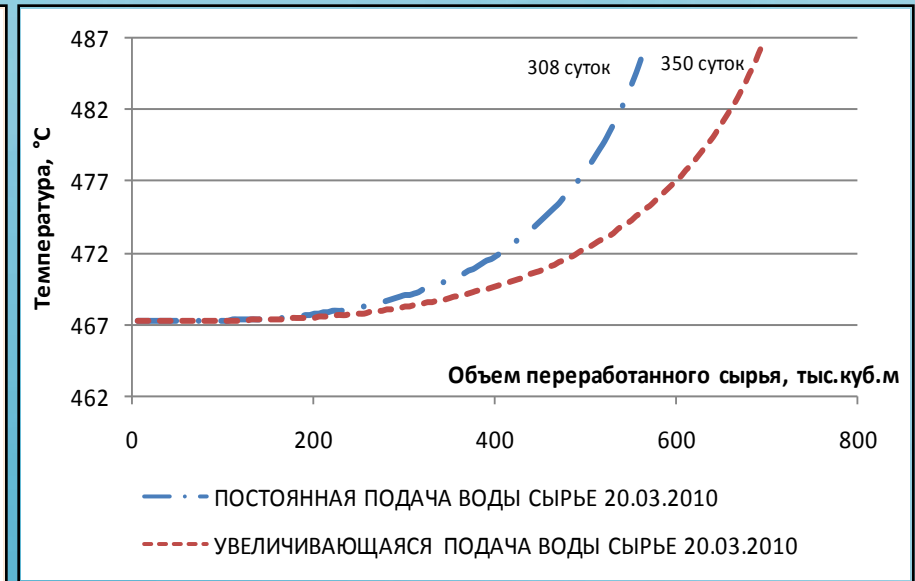
Согласно этой методике оптимальное количество подаваемой в реактор воды рассчитывается, исходя из условия равновесия реакции конверсии промежуточных аморфных коксогенных структур водой при изменении температуры.

Оптимальный график расхода воды в реактор дегидрирования при различной температуре

Температура процесса, °С	Расход воды, л/ч	Содержание кокса, % мас.	
		постоянный расход воды (4 л/ч)	увеличивающийся расход воды (л/ч)
467	4,00	0,0	0,0
472	4,58	0,9	0,8
473	5,01	1,0	0,9
477	6,35	1,2	1,1
482	7,74	1,5	1,3
486	8,93	1,7	1,5



Сырье состава 1



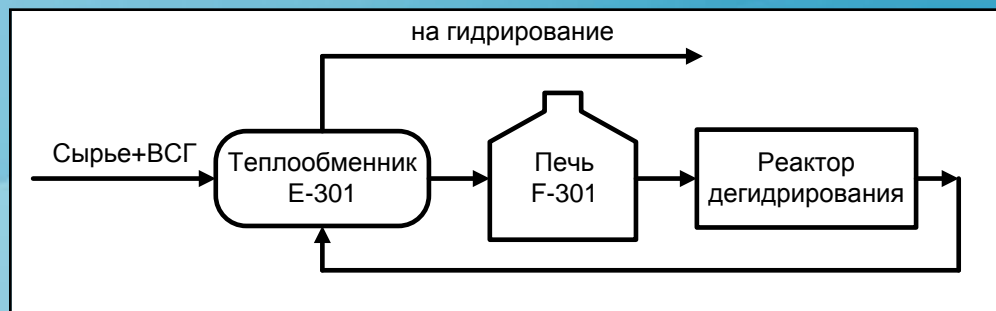
Сырье состава 2

Методика определения оптимального расхода воды в реактор дегидрирования

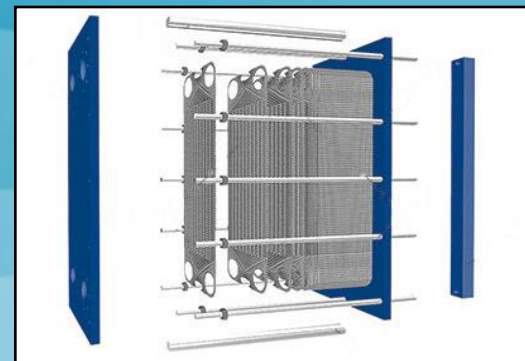
Сравнение основных качественных показателей работы реактора дегидрирования при различных режимах подачи воды

Показатель	Рабочий цикл	
	Октябрь '08 – Июль '09 (постоянный расход воды)	Март '10 – Март '11 (увеличивающийся расход воды)
Длительность цикла, дн	280	320
Среднесуточная выработка ЛАБ, т	177,45	178,40
Общая выработка ЛАБ за цикл, т	49686	57088
Средняя концентрация алкенов, % мас.	9,37	9,42
Средняя концентрация диенов, % мас.	0,62	0,59

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ АППАРАТОВ

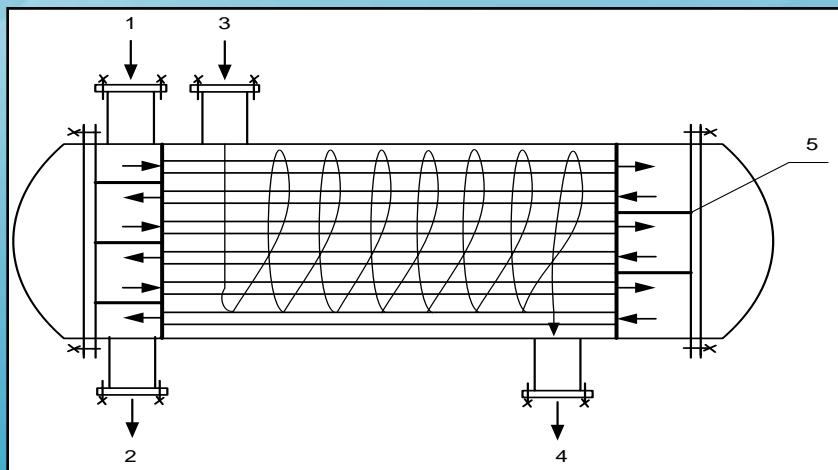


Блок-схема реакторного узла дегидрирования алканов



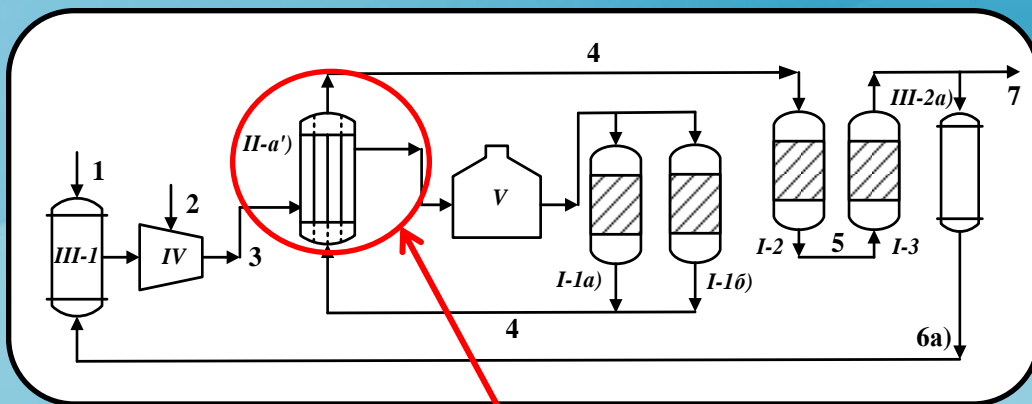
Сравнение коэффициентов теплопередачи различных теплообменных аппаратов

№	Тип теплообменника	Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·К)
1	Существующий (кожухотрубчатый одноходовой)	247,71
2	Реконструированный (кожухотрубчатый шестиходовой)	522,77
3	Пластинчатый	3418,42



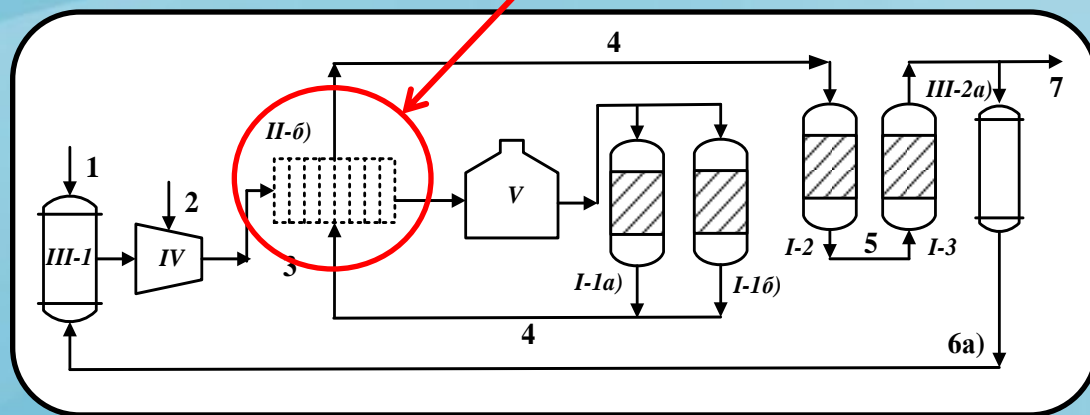
Схематическое изображение реконструированного кожухотрубного шестиходового теплообменника:
 1 - Вход в трубное пространство; 2 - Выход из трубного пространства; 3 - Вход в межтрубное пространство; 4 - Выход из межтрубного пространства; 5 - Перегородка.

Оптимизация работы химико-технологической схемы

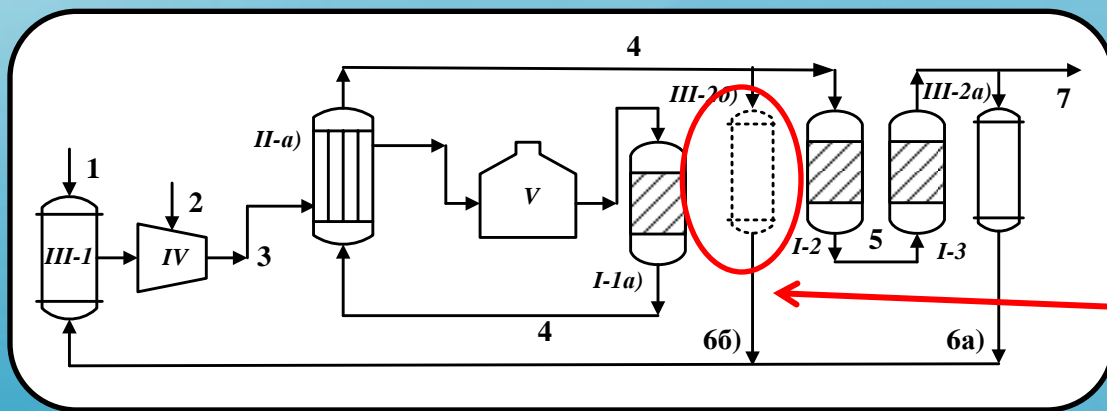


Двухреакторная схема работы установки с пластинчатым теплообменником

Двухреакторная схема работы установки с многоходовым кожухотрубчатый теплообменником



Однореакторная схема работы установки с дополнительной рециркуляцией алканов после реактора дегидрирования



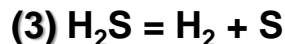
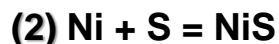
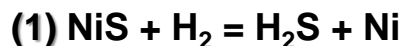
Оптимизация работы химико-технологической схемы

Сравнительные характеристики различных вариантов реконструкции технологической схемы

№ схемы	Максимальная нагрузка по сырью, м ³ /час	Характеристики теплообменника		Расход целевого продукта(ЛАБ), т/сут : побочных продуктов диенов), т/сут	Характеристики трубчатой печи		Глубина переработки сырьевой фракции алканов C9–C14, %
		Тип	Максимальная температура нагрева, °С		Тепловая нагрузка, кВт·час	Потребление мазута, тыс.тонн в год	
1	75	К/Т 1ход.	355	175 : 8	13500	9,9	14–16
2	120	К/Т 6ход.	388	305 : 13	10099,2	7,5	14–16
3	150	Пл.	431	350 : 16	5667,9	4,2	14–16
4	75	К/Т 1ход.	355	260-280 : 10	13500	9,9	45,9

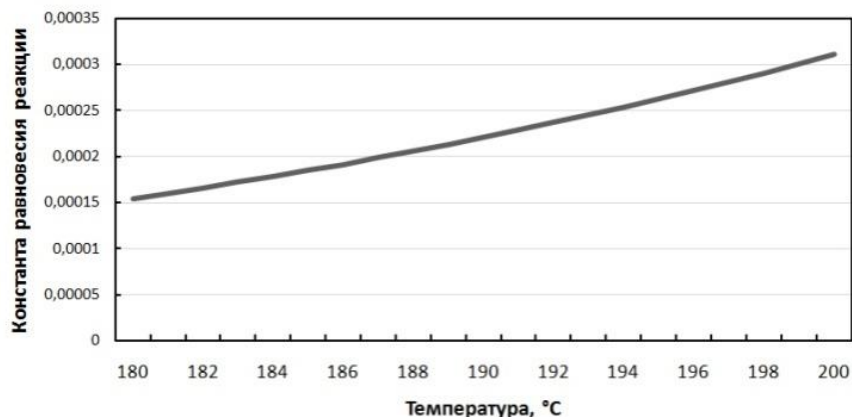
Методика расчета оптимального режима осернения

Возможные реакции в процессе осернения никелевого катализатора гидрирования:

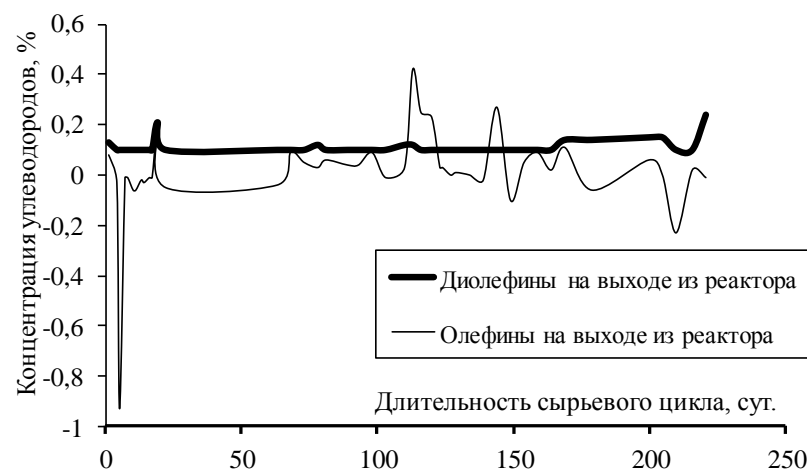


Термодинамические параметры реакций при 553 К

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	K_0
№1	64,43	52,11	40,82	$1,96 \cdot 10^{-5}$
№2	79,81	-10,13	-75,22	$4,7 \cdot 10^8$
№3	23,29	-41,98	42,31	$1,32 \cdot 10^{-5}$
№4	-286,63	-48,87	-264,61	$3,26 \cdot 10^{30}$
№5	-229,85	3,24	-231,32	$4,72 \cdot 10^{26}$

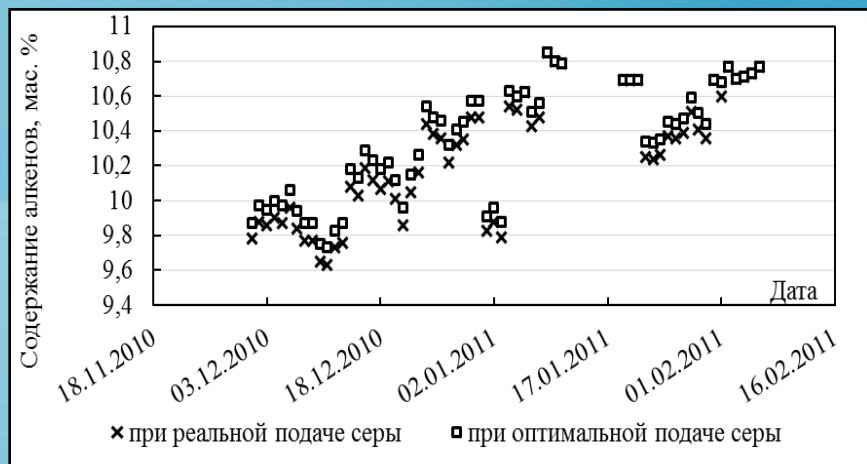


Зависимость константы равновесия реакции $\text{NiS} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + \text{Ni}$ от температуры



$$\omega(\text{ДМДС}) = \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot \omega(\text{ДО}) \cdot K(T) \cdot 10^6 \cdot \frac{Mr(\text{ДМДС})}{Mr(\text{УВ})}$$

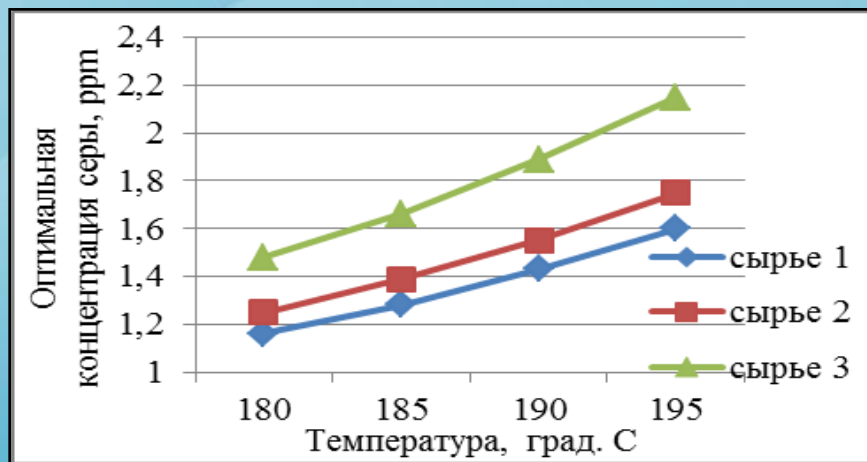
Методика расчета оптимального режима осернения



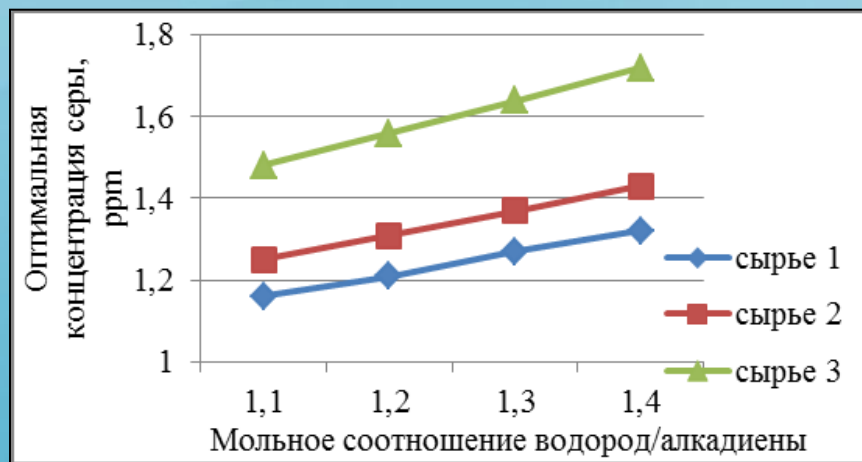
Содержание алкенов в продуктах процесса гидрирования при различных режимах осернения катализатора (модельные исследования)



Содержание алкадиенов в продуктах процесса гидрирования при различных режимах осернения катализатора (модельные исследования)



Зависимость оптимальной концентрации серы в реакторе гидрирования от температуры процесса и состава сырья



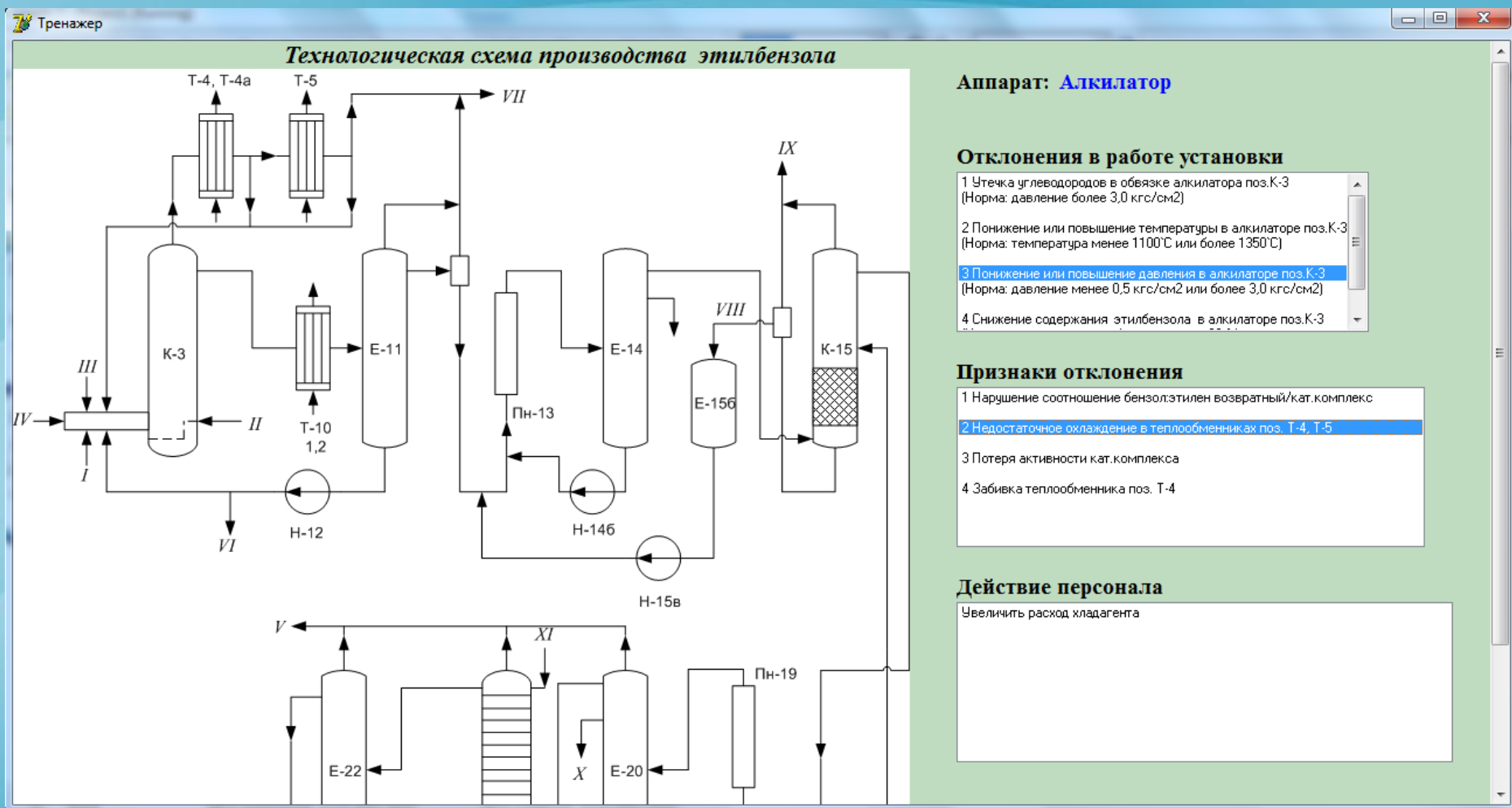
Зависимость оптимальной концентрации серы в реакторе гидрирования от мольного соотношения водород/алкадиены и состава сырья

Ресурсоэффективность производства линейных алкилбензолов достигнута за счет:

- оптимизации производства полуфабрикатов СМС и увеличение выхода продукта на 5-7% – дополнительная прибыль предприятия более 5 млн. руб.;
- **продления срока службы платиносодержащего катализатора на 15 % (вместо 260 суток проработал 320 суток) – дополнительная прибыль предприятия более 20 млн. руб.;**
- внедрения рекомендаций по оптимизация работы теплообменного и печного оборудования – перспективный проект .

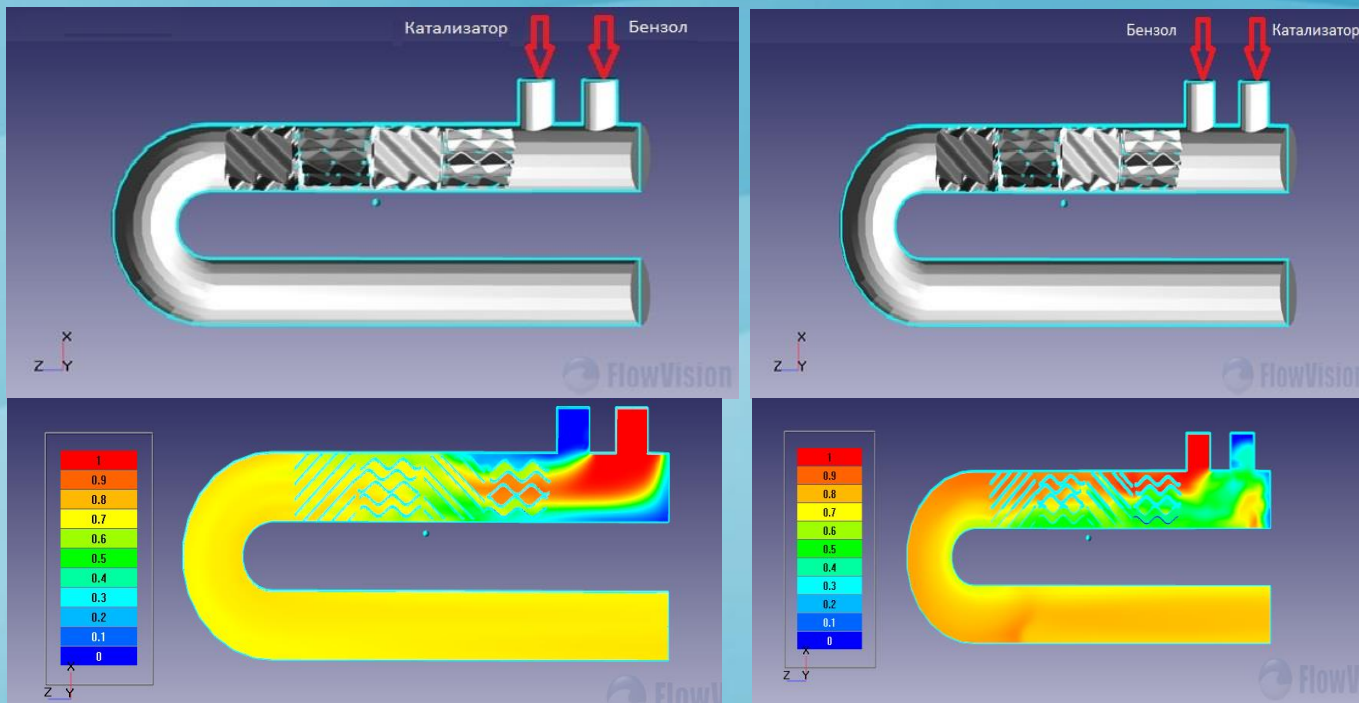


НАПРАВЛЕНИЯ ПРИКЛАДНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ

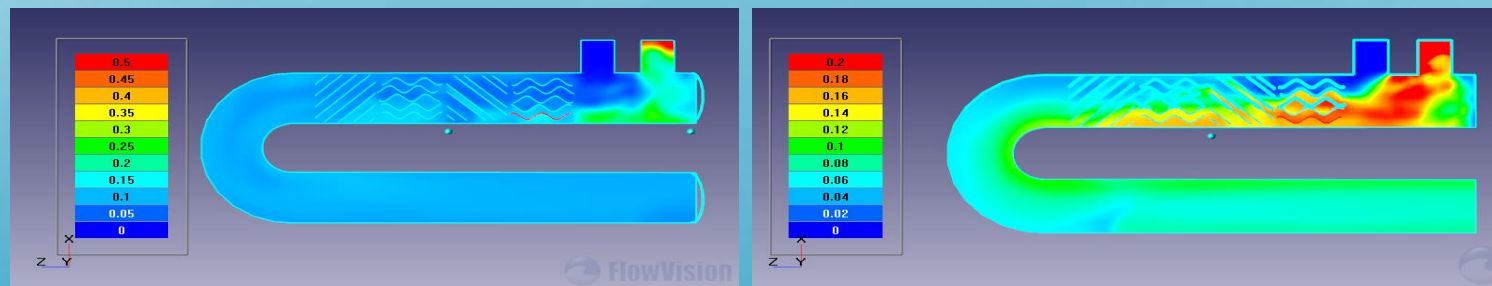


Активное окно программы диагностики отклонений в работе установки производства этилбензола

НАПРАВЛЕНИЯ ПРИКЛАДНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ



Мольная доля бензола в продольном сечении устройства



Мольная доля катализатора в продольном сечении устройства

С ПОМОЩЬЮ программного продукта *Abaqus 6.6 Student Edition* была создана геометрическая модель смесительного элемента *SMV* фирмы *Sulzer*

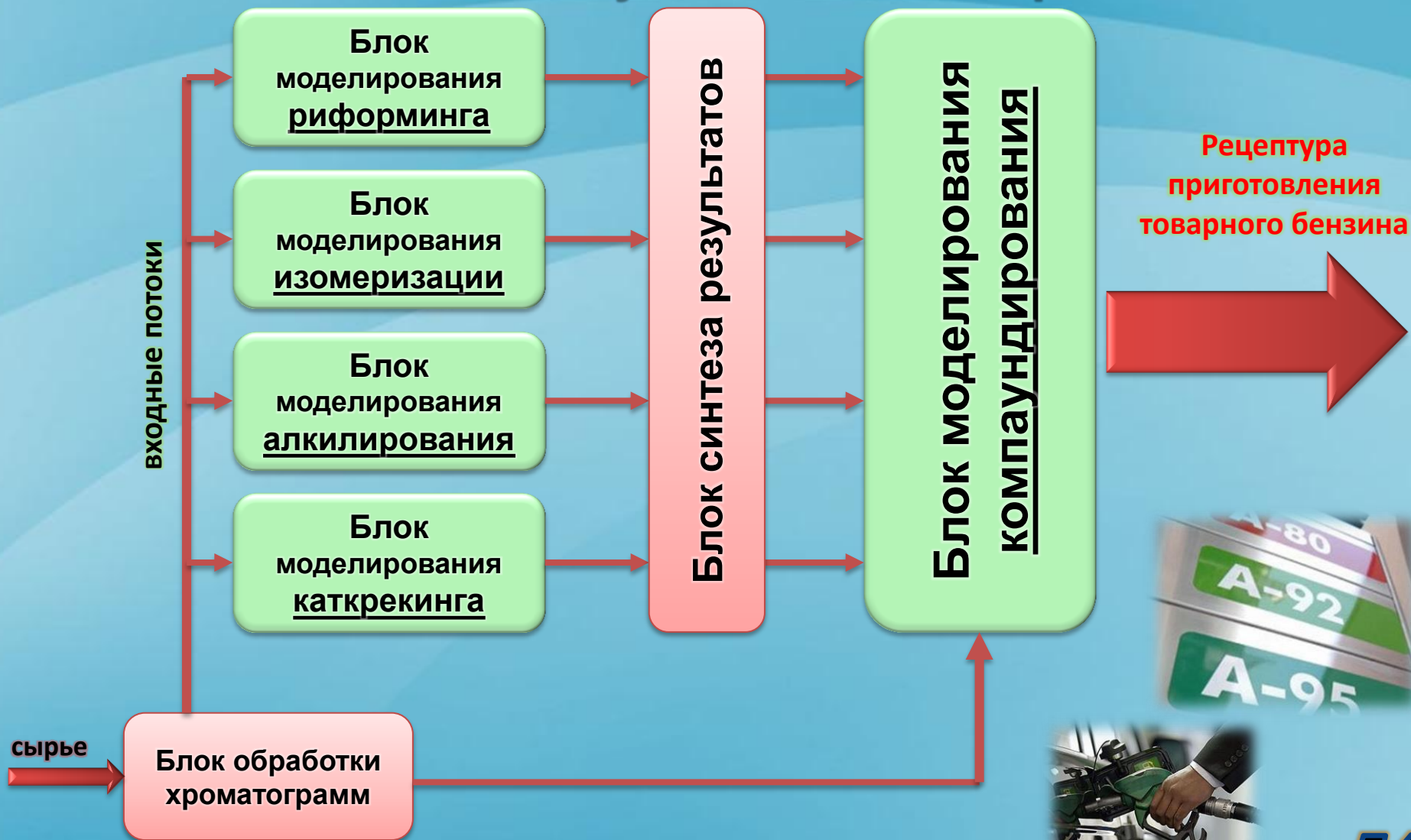
НАПРАВЛЕНИЯ ПРИКЛАДНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

В производстве кумола:

- Возможность оценки и сравнения эффективности различных катализаторов: сульфокатионитов и цеолитов различных марок.
- Определение целесообразности модернизации технологического оформления процесса (например, переоснащения реакционного узла для совместного получения изопропилбензола и этилбензола).

НАПРАВЛЕНИЯ ПРИКЛАДНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

Комплексная интеллектуальная компьютерная система



АНАЛОГИ

55

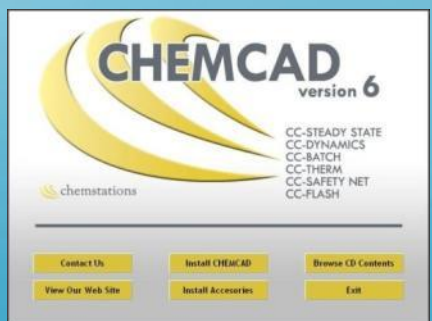
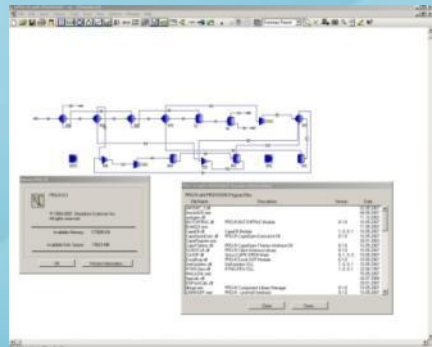
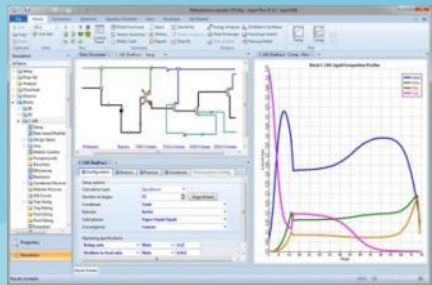
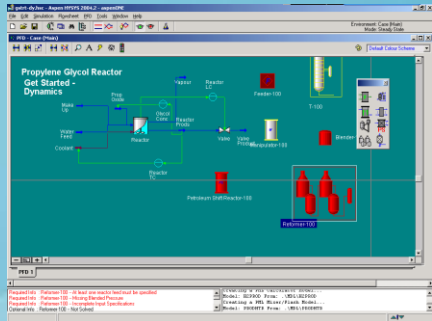
Hysys

- ✓ Позволяют проектировать новое оборудование и установки
- ✓ Моделируют процессы промышленной подготовки нефти и газа (отстаивание, сепарация, ректификация)
- ✗ Прогнозирующая способность

Aspen Tech

PIMS

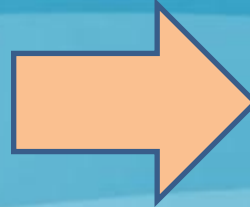
Chemcad +Pro II и др.



ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОГРАММНЫХ ПРОДУКТОВ

1

Учитывают специфику сырья и технологии каждого конкретного завода



На разных заводах разное сырье!

2

Оптимизируют работу действующего оборудования, повышая ресурсоэффективность производства



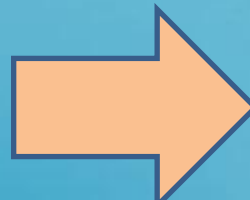
3

Моделируют работу установок глубокой переработки нефти (производство бензинов, дизельных топлив, моющих средств и др.)



4

Обладают прогнозирующей способностью, погрешность 4-5 %



Экономия – сотни тысяч рублей в сутки!

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПАРТНЕРЫ



РОСНЕФТЬ

ООО «РН-Комсомольский НПЗ»
Новокуйбышевский НПЗ
Ачинский НПЗ
Ангарский нефтехимический комбинат
Стрежевской НПЗ и др.



ООО «Томскнефтехим»
ООО «НИОСТ»

ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»,
завод ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ»



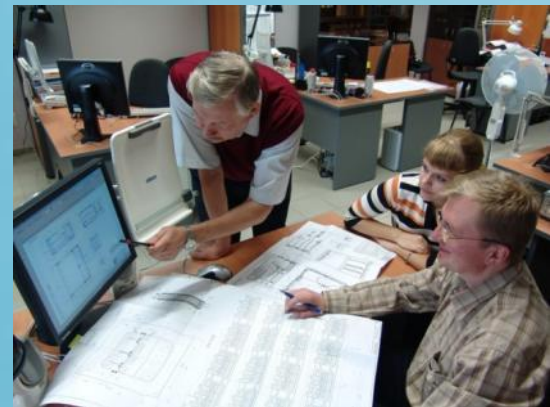
ОАО «ТАНЭКО» (Нижнекамский НПЗ)



ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ»



ОАО «Пермнефтеоргсинтез»



НАУЧНАЯ ШКОЛА

Иванчина Э.Д. – д.т.н., проф., ведущий специалист по моделированию

Ивашкина Е.Н., д.т.н., профессор

Францина Е.В., к.т.н., директор центра научной карьеры, и.о. начальника УМАД

Долганов И.М. , к.т.н., доцент

Шарова Е.С. , к.т.н., доцент

Кривцова Н.И. , к.х.н. , доцент

Аспиранты, магистранты, студенты каф. ХТТuХК