

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Э.Д. Иванчина, М.В. Киргина, Н.В. Чеканцев,
И.М. Долганов, Е.С. Шарова**

**МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ И ОРГАНИЗАЦИИ
ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2013

УДК 66.02:004(075.8)

ББК 35.11:32.97я73

П78

**Э.Д. Иванчина, М.В. Киргина, Н.В. Чеканцев, И.М. Долганов,
Е.С. Шарова**

П78 Методы оптимизации и организации энерго- и ресурсосберегающих химико-технологических систем нефтеперерабатывающих производств / Э.Д. Иванчина, М.В. Киргина, Н.В. Чеканцев, И.М. Долганов, Е.С. Шарова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 160 с.

В пособии изложена методология многокритериальной оптимизации реакторных систем нефтеперерабатывающих производств. Учебное пособие будет полезно научным работникам, преподавателям, инженерам и студентам, работающим в области моделирования и оптимизации многокомпонентных процессов нефтепереработки.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 240100 «Химическая технология», 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

УДК 66.02:004(075.8)

ББК 35.11:32.97я73

Рецензенты

Кандидат химических наук, начальник исследовательской лаборатории ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»

Г.В. Костина

Кандидат технических наук, начальник отдела Института сильноточной электроники СО РАН

В.Ф.Ковшаров

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013

© Э.Д. Иванчина, М.В. Киргина,
Н.В. Чеканцев, И.М. Долганов,
Е.С. Шарова, 2013

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2013

Оглавление

ОГЛАВЛЕНИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. Проблемы оптимизации и ресурсосбережения реакторных систем многокомпонентных процессов нефтепереработки	8
1.1. Постановка задачи многокритериальной оптимизации как задачи нелинейного программирования	9
1.2. Постановка задачи оптимизации по комплексному критерию.....	10
ГЛАВА 2. Классификация методов оптимизации реакторных систем...	13
ГЛАВА 3. Методология оптимизации реакторных систем многокомпонентных процессов нефтепереработки.....	18
3.1. Иерархическая структура автоматизированного синтеза.....	18
3.2. Техничко-экономический критерий функционирования реакторного блока процесса каталитического риформинга бензинов	26
3.3. Стратегия автоматизированного синтеза оптимальной реакторной системы	29
3.4. Декомпозиция по структурным и технологическим параметрам реакторных систем.....	30
3.5. Декомпозиция по составляющим векторного критерия.....	33
3.6. Оценка степени рассогласования по составляющим критерия эффективности	33
ГЛАВА 4. Оптимизация реакторных систем при проектировании.....	36
ГЛАВА 5. Оптимизация реакторной системы действующих промышленных установок.....	40
ГЛАВА 6. Техничко-экономическая оценка эффективности оптимизации реакторных систем.....	45
ГЛАВА 7. Оптимизация и повышение ресурсоэффективности процесса изомеризации пентан-гексановой фракции	47
7.1. Основные теоретические положения.....	47
7.1.1. Термодинамические и кинетические закономерности процесса	47
7.1.2. Технологическая схема	49
7.1.3. Технологические параметры	51
7.2. Оптимизация процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием программы расчета «Izomer»	51
7.2.1. Описание программы «Izomer»	53
7.2.2. Порядок расчета процесса изомеризации	53

7.2.3. Оптимизация технологической схемы процесса изомеризации	56
ГЛАВА 8. Оптимизация и повышение ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга бензинов	62
8.1. Основные теоретические положения.....	62
8.2. Оптимизация процесса каталитического риформинга бензинов с использованием программы расчета «Активность»	64
8.2.1. Ввод данных в программе «Активность».....	64
8.2.1.1. Набор данных в автоматическом режиме.....	64
8.2.1.2. Набор данных в ручном режиме.....	65
8.2.2. Расчет с использованием программы «Активность»	74
8.2.2.1. Расчет текущей активности катализатора.....	74
8.2.2.2. Расчет оптимальной активности катализатора.....	75
8.2.2.3. Исследование влияния состава сырья	75
8.2.2.4. Расчет скорости дезактивации катализатора.....	76
8.2.2.5. Прогноз активности катализатора	76
8.2.2.6. Исследование влияния режимов	77
8.2.2.7. Исследование катализаторов.....	78
8.2.3. Результаты расчета с использованием программы «Активность».....	86
8.2.4. Повышение ресурсоэффективности работы действующей установки каталитического риформинга.....	88
ГЛАВА 9 Оптимизация и повышение ресурсоэффективности процесса производства линейных алкилбензолов	96
9.1. Основные теоретические положения.....	96
9.2. Оптимизация процесса производства линейных алкилбензолов с использованием программы расчета «PDA»	99
9.2.1. Запуск программы «PDA».....	99
9.2.2. Ввод входных параметров в программе «PDA»	100
9.2.2.1. Ввод данных из ЕТВД.....	101
9.2.2.2. Ввод данных из файла.....	102
9.2.2.3. Ввод данных вручную.....	102
9.2.3. Расчет процессов с использованием программы «PDA».....	102
9.2.4. Просмотр результатов расчета в программе «PDA»	103
9.2.5. Возможности программы «PDA» для различных типов расчета	109
9.2.5.1. Тип расчета «Текущий»	109
9.2.5.2. Тип расчета «Прогнозный»	111
9.2.5.3. Тип расчета «Ступенчатый прогноз»	113

9.2.6. Повышение ресурсоэффективности работы действующей установки производства линейных алкилбензолов.....	117
ГЛАВА 10 Оптимизация и повышение ресурсоэффективности процесса компаундирования товарных бензинов.....	127
10.1. Основные теоретические положения.....	127
10.2. Оптимизация процесса компаундирования товарных бензинов с использованием программы расчета «Compounding»	131
10.2.1. Описание программы «Compounding»	131
10.2.2. Определение соотношения смешиваемых потоков с учетом требований, предъявляемых к качеству бензинов	134
10.2.3. Расчет оптимального соотношения потоков для получения бензина требуемой марки в автоматическом режиме.....	139
10.2.4. Повышение ресурсоэффективности производства товарных бензинов	145
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	149
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	153

Введение

Основной задачей развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности страны на ближайшее десятилетие является дальнейшее углубление переработки нефти с широким развитием вторичных процессов.

Наращивание мощностей этих процессов требует реконструкции и модернизации действующих, проектирования и строительства новых установок, интенсификации технологических режимов работы и модернизация оборудования, повышения качества и принципиального сокращения сроков проектирования и внедрения промышленных аппаратов. При этом необходимо учитывать, что основными факторами, определяющими особенности и пути повышения эффективности переработки углеводородного сырья в процессах нефтепереработки, является многокомпонентность сырья и продуктов реакций, а также нестационарность активности катализатора.

Поставленная задача невозможно осуществить без широкого внедрения в практику исследовательской и проектно-конструкторской работы методов и средств оптимизации технологических решений: конструкций и режимов работы реакторов, структурных вариантов реакторных систем.

Основополагающими работами, оказавшими существенное влияние на развитие и реализацию идей оптимизации реакторных систем явились исследования академика В.В. Кафарова, В.П. Мешалкина, Н.М. Островского, А.В. Кравцова и Э.Д. Иванчиной и др., представителей их научных школ, а также зарубежных специалистов [1] – [9].

В настоящее время разработаны и используются методы оптимизации реакторных схем. Однако в опубликованных работах по математическому моделированию и оптимизации химико-технологических схем и их функциональных отделений фактически не рассмотрены методологические вопросы разработки и применения алгоритмов оптимизации реакторных систем многокомпонентных и многокритериальных каталитических процессов нефтепереработки, включающего совместное проведение структурной и параметрической оптимизации. На различных этапах проектирования новых и реконструкции действующих установок не достаточно исследованы вопросы реализуемости оптимальных решений по повышению эффективности функционирования реакторных систем (РС).

Таким образом, до настоящего времени недостаточно разработаны и исследованы вопросы организации моделирующих систем, позволяющих генерировать альтернативные варианты структуры РС и находить оптимальные решения. Поэтому представляет научный и практический интерес разработка и внедрение в практику методологии оптимизации многокомпонентных многокритериальных РС, анализа технико-экономической эффективности вариантов их исполнения для проектируемых и действующих производств.

Глава 1. Проблемы оптимизации и ресурсосбережения реакторных систем многокомпонентных процессов нефтепереработки

Реакторный узел химико-технологической системы (ХТС) характеризуется следующими основными признаками, позволяющими отнести его к системам, сложным для многокритериальной оптимизации [3, 4]:

- аппараты химического превращения в ХТС и потоки между ними объединяются для общей цели – выпуска целевой продукции требуемого качества;
- существует взаимное влияние аппаратов и режимов в них на показатели функционирования отдельных элементов и ХТС в целом;
- рециклическая связь между реакторами и элементами блока разделения усложняют структуру узла, позволяет через нее воздействовать на эффективность химических превращений в реакторах.

Специфика химических многокомпонентных процессов в реакторах затрудняет оптимизацию их систем по сравнению с синтезом аппаратов подготовки сырья для химических реакций, разделение продуктов реакций и теплообменного оборудования, а именно:

- динамический характер режимов в аппаратах химического превращения;
- многомерность систем уравнений математического описания рассматриваемого класса процессов, обусловленная учетом взаимодействия индивидуальных компонентов реакций;
- многокритериальность и многоэкстремальность целевой функции оптимизации, вызванная необходимостью поиска компромиссных технико-экономических оценок;
- многовариантность ТС реакторных систем, вытекающая из специфики конкретного производства и состава перерабатываемого сырья.

Следует учесть, что обычный путь оптимизации ТС не предусматривает полного попарного сравнения возможных вариантов (их может быть достаточно много), поскольку это потребовало бы не приемлемых временных затрат и большого объема исследований. Оценке, как правило, подвергаются ограниченное число наиболее характерных вариантов, выбранных на основе эмпирических представлений об особенностях протекания процесса, что не исключает возможности не верных выво-

дов. В то время как решение оптимизационной задачи по комплексному критерию с учетом углеводородного состава перерабатываемого сырья, активности катализатора, структурных, параметрических и экономических факторов, обеспечивает объективное сравнение вариантов организации ТС реакторной системы за ограниченное время.

Оптимизация и организация РС с позиции системного анализа [1 – 5] предполагает следующие пути:

1. При заданной совокупности химических превращений, структуре технологических связей между аппаратами, значениях конструкционных и технологических параметров провести поверочный расчет, то есть определить выходные характеристики РС посредством математического описания и оценить степень адекватности математической модели реальному процессу (для действующих реакторных систем).

2. Выбрать интервалы изменения структурных, технологических и конструкционных параметров РС, исходя из регламента на проектирование или технологических характеристик действующих производств.

3. При заданном множестве альтернативных вариантов технологической схемы и значений параметров определить оптимальную топологию, технологический режим работы аппаратов и их конструкционные характеристики.

Эти варианты соответствуют традиционной постановке задачи автоматизированного синтеза оптимальной РС [1], [2].

1.1. Постановка задачи многокритериальной оптимизации как задачи нелинейного программирования

Пусть заданы состав и параметры сырья (\vec{X}), значения выходных характеристик (\vec{Y}), критерий эффективности $\vec{\Psi}$, ограничения, накладываемые на структурные, конструкционные и технологические параметры (\vec{U}) реакторной системы $\vec{Z}(\vec{U})$, а также ограничение ресурсов оптимизации $\vec{X} - \vec{B}(\vec{X})$.

Требуется определить число и тип аппаратов, входящих в систему, значения \vec{U} так, чтобы $\vec{\Psi}$ достигал экстремального значения:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\Psi}^* = \text{optimum} \frac{\vec{\Psi}}{\vec{U}}(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{U}) \\ \vec{U} \leq \vec{U}^* \\ \vec{X} \leq \vec{B} \end{array} \right. \quad (1.1)$$

Специфика химических многокомпонентных процессов в реакторах: сложный состав реагирующей смеси, различие типов взаимодействий компонентов, значительное количество управляющих параметров, многоцелевой характер производств и т.п., – обуславливает многомерность пространства целей при оптимизации РС процессов нефтепереработки. Учет взаимодействий индивидуальных компонентов порождает усложнение математического описания, стремление скоординировать технологические и экономические показатели работы РС вызывает необходимость искать компромиссные технико-экономические оценки. Это существенно затрудняет многокритериальную оптимизацию рассматриваемых РС по сравнению с многокритериальной оптимизацией аппаратов подготовки сырья, разделения продуктов и тепломассообмена.

1.2. Постановка задачи оптимизации по комплексному критерию

В то же время, именно решение оптимизационной задачи по комплексному критерию, учитывающему технологические и экономические факторы, может обеспечить более полное (в сравнении с изложенной постановкой) сравнение генерируемых альтернатив организации РС за ограниченное время. Для РС многокомпонентных процессов нефтепереработки традиционная постановка задачи оптимизации и не позволяет ее решить, как задачу нелинейного программирования. Необходимы дополнения, особенность которых рассмотрим на примере двухкритериальной задачи:

Рассмотрим компоненты $\vec{\Psi}(\Psi_1 \text{ и } \Psi_2)$ и компоненты $\vec{U}(U_1 \text{ и } U_2)$ и представим графически пространство целей $\vec{\Psi}$ и параметров \vec{U} (рис. 1.1):

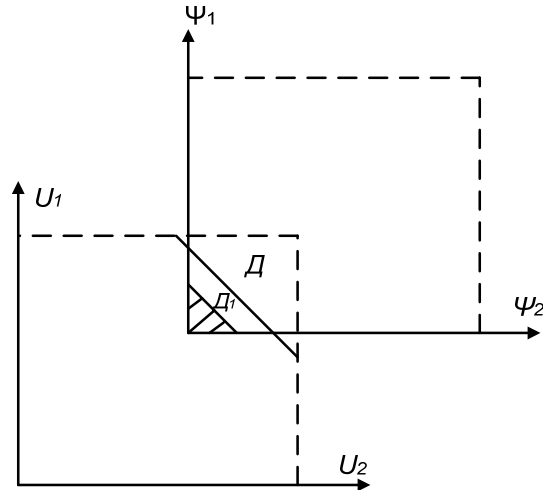


Рис. 1.1. Графическое пространство целей и параметров

Рассчитываем отображение $\vec{\Psi} \rightarrow \vec{U}$ в области допустимых значений D .

Однако, решением многокритериальной задачи оптимизации по $\vec{\Psi}$ могут быть лишь те значения, которые удовлетворяют $\vec{U} \leq \vec{U}^*$, то есть получаем область D' .

Оценка степени рассогласования дает:

Если $\Delta\vec{\Psi} > \Delta\vec{\Psi}^*$ ($\Delta\vec{\Psi}^*$ допустимое значение $\Delta\vec{\Psi}$), то вся область не может быть решением задачи многокритериальной оптимизации.

С учетом изложенного задача многокритериальной оптимизации реакторных систем может быть записана следующим образом:

$$\begin{cases} \vec{\Psi}^* = \text{optimum} \frac{\vec{\Psi}}{\vec{U}} \\ \vec{U} \leq \vec{U}^* \\ \vec{X} \leq \vec{B} \\ \Delta\vec{\Psi} \leq \Delta\vec{\Psi}^* \end{cases} \quad (1.2)$$

Новая постановка (1.2) показывает, что координированный анализ возможных альтернативных вариантов организации работы РС рассматриваемых производств сопряжен с поиском экстремумов векторной целевой функции, оценкой степени рассогласования ее локальных составляющих в условиях многоэкстремальности поверхности поиска и ее овражности. Следовательно, для успешного решения задачи оптимизации РС применительно к многокомпонентным процессам необходима методологическая разработка путей ее теоретической алгоритмизации и

практического применения как при проектировании новых, так и при оптимизации действующих химических производств.

Глава 2. Классификация методов оптимизации реакторных систем

Поиск оптимальных решений практических задач оптимизации ХТС и их функциональных отделений с полным перебором огромного числа альтернативных вариантов является трудоемким даже с применением ЭВМ пятого поколения [6]. Ограниченный же просмотр альтернатив «вручную» может, как отмечалось, приводить к ложным выводам. Поэтому возникла необходимость в разработке и использовании принципов и методологических основ оптимизации ХТС, позволяющих создать для ЭВМ экономичные и быстродействующие специальные методы поиска оптимальных решений задачи оптимизации и сокращать перебор огромного множества возможных решений. По сравнению со значительным числом публикаций, посвященных проблемам оптимизации тепловых систем и систем разделения многокомпонентных смесей, оптимизации химико-технологических систем в целом, включая реакторные системы, посвящено лишь несколько работ [7] – [9]. Это свидетельствует об актуальности затронутой проблемы с одной стороны, и необходимости использования или разработки специальной методологии для оптимизации реакторных систем – с другой. Для поиска и разработки подобных путей обратимся к имеющимся методам оптимизации, рассмотрим их особенности.

Современные методы можно классифицировать по их основополагающим алгоритмическим признакам.

Детерминированные методы оптимизации, основанные на использовании методов вычислительной математики и ЭВМ, обеспечивающих необходимые проектные и оптимизационные решения, вытекающие из степени приспособленности рассматриваемого варианта РС к выполнению поставленных перед нею задач.

В случае применения многомерного поиска для решения формализованных задач оптимизации эффективно может быть использован декомпозиционный принцип синтеза [1], [2]. При этом исходная задача разделяется на совокупность более простых задач и рассматриваются лишь наиболее перспективные варианты их решения, образующие ХТС, оптимальную в целом. В общем случае решается следующая оптимизационная задача:

$$\begin{aligned} \vec{\Psi}^*(P) &= \text{optimum} \Psi(P) \\ P &= U_j P_j \end{aligned} \quad (2.1)$$

где P_j – решение каждой элементарной задачи для отдельного аппарата, P – общее решение задачи синтеза.

Определение P проводится в два этапа. Задача внешней оптимизации состоит в определении варианта декомпозиции $P_j, j = 1, \dots, M$, где M – число подсистем. Задача внутренней оптимизации состоит в определении значений структурных, конструкционных и технологически параметров, соответствующих экстремуму локальных составляющих критерия эффективности. Декомпозиционный метод широко применяется для решения задачи оптимизации систем теплообмена и оптимальных систем разделения смесей. Однако, для реакторных систем оптимизация процессов проводится в условиях функциональных и параметрических ограничений, связывающих между собой аппараты и, как следствие, декомпозиция реакторных систем не всегда реализуема.

Прямые методы многокритериальной оптимизации позволяют анализировать и оптимизировать совокупность альтернативных вариантов структуры и аппаратурного оформления гипотетически – обобщенной системы.

Интегрально-гипотетический принцип синтеза ХТС реализуется в несколько стадий [1, 4]:

- выявление всех возможных альтернативных вариантов синтезируемой схемы на основании эмпирического опыта и интуиции исследователя;
- создание некоторой гипотетической обобщенной структуры (ГОТС) технологической схемы;
- анализ ГОТС при наличии математических описаний всех процессов, происходящих в системе;
- оптимизация ГОТС решением многомерной задачи нелинейного программирования:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi^* = \text{optimum} \sum_{n=1}^N \Psi_n(\vec{X}, \vec{U}, \vec{Y}) \\ Y_{ni} = f_{ni}(X_{n1}, X_{n2}, \dots, X_{ni}, U_n) \\ X_{ni} = \sum_i^M \sum_j^N \delta_{ni}^{mj} Y_{mj} \\ \sum_i \sum_j \delta_{ni}^{mj} = 1, \quad 0 \leq \delta_{ni}^{mj} \leq 1 \\ \vec{X} \leq \vec{B} \\ \vec{U} \leq \vec{U}^* \end{array} \right. \quad (2.2)$$

Для создания ГОТС на выходе каждого элемента предполагается гипотетический разделитель потока и вводится коэффициент структурного разделения ($0 \leq \delta_{ni}^{mj} \leq 1$), а на входе каждого элемента – гипотетический смеситель потоков; считается допустимыми любые структурные связи между элементами.

Использование интегрально-гипотетического принципа для автоматизированного синтеза оптимальных реакторных систем многокомпонентных процессов нефтепереработки не всегда возможно по следующим причинам:

1. Высокая размерность решаемой задачи.
2. Критерий эффективности (в случае РС) представляется векторной функцией технико-экономических характеристик.

Эвристические методы позволяют существенно снизить размерность решаемой задачи многокритериальной оптимизации. Однако полный отказ от формализма в случае многокритериальной оптимизации аппаратов химического превращения приводит к неадекватности представления особенностей взаимодействия и превращения углеводородов внутри и между гомологическими группами многокомпонентных процессов переработки.

В то же время при применении как детерминированных методов, так и эвристических возникают две основные проблемы: как получить достоверные оценки по отдельным составляющим критерия и как синтезировать обобщенное решение. Различные подходы к проблемам многокритериального анализа отличаются с способом перехода от частной оценка альтернатив к общей.

В методах первой группы общая оценка представлена математической зависимостью от частных критериев. В задачах многоцелевой оптимизации локальные критерии имеют различную физическую природу

и различную размерность. Один из способов нормирования основан на использовании заданного значения локального критерия оптимальности Ψ_{i0} . В этом случае нормированное значение определяется отношением $\Psi_i = \Psi_i / \Psi_{i0}$.

Другой способ нормирования предусматривает составление разности между минимальным и максимальным значениями поставляющих комплексного критерия эффективности в области компромисса:

$$\Psi_i = \frac{\Psi_i}{\Psi_{i\max} - \Psi_{i\min}} \quad (2.3)$$

Обобщенный критерий может представлять собой математические зависимости от локальных составляющих:

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= \sum_{i=1}^n \Psi_i \\ \Psi_0 &= \sum_{i=1}^n \alpha_i \Psi_i, \quad \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1, \quad \alpha_i \geq 0 \\ \Psi_0 &= \prod_{i=1}^n \Psi_i \\ \Psi_0 &= \prod_{i=1}^n \Psi_i \lambda_i, \quad \lambda_i \geq 0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Любая из приведенных математических форм может быть использована на практике для оценки перспективных альтернативных вариантов решения задачи нелинейного программирования. Однако, ни одна из зависимостей не дает оценки степени рассогласования текущего значения критерия и «идеального» по отдельным статьям качества. Для уменьшения этого недостатка эффективно могут быть использованы специальные схемы компромисса

Во второй группе методов [11] (методы компенсации) схемы компромиссов уравнивают оценки одной альтернативы оценками другой, чтобы найти какие оценки лучше.

В третьей группе (метода порогов несравнимости) задается правило сравнения двух альтернатив, при котором одна альтернатива считается лучше другой [12]. В соответствии с используемой схемой компромиссов делается уступка по локальной составляющей критерия Ψ_1 и определяют условный экстремум Ψ^* , который затем подвергается корректировке при уступке по другой составляющей критерия Ψ_2 и т.д.

Вне зависимости от достоинств и недостатков методов и схем компромиссов можно выделить общий положительный эффект, возникающий при применении многокритериального подхода и анализу альтернатив технологических схем. Он заключается в усилении объективной оценки по совокупности критериев качества. Но достигнутые успехи в синтезе тепловых систем показали, что алгоритмы являются успешными в том случае, если они основаны на учете физико-химической и технологической специфики конкретной задачи.

Для разработки нужной методологии решения задач автоматизированного синтеза оптимальных реакторных подсистем многокомпонентных процессов нефтепереработки требуется умение находить разумный компромисс между эффективностью и допустимостью, то есть функциональную зависимость между \vec{B} , \vec{U}_0 и $\Delta\vec{\Psi}$.

Глава 3. Методология оптимизации реакторных систем многокомпонентных процессов нефтепереработки

3.1. Иерархическая структура автоматизированного синтеза

Основную часть нефтеперерабатывающих производств составляют вторичные процессы переработки углеводородов, осуществляемые в каталитических реакторах, таких как каталитический риформинг, крекинг, алкилирование, изомеризация, селективный гидрокрекинг, полимеризация и их возможные комбинации. От структуры реакторных систем, их конструкций и режимов работы в значительной мере зависит эффективность химико-технологического процесса. Реакторные системы по своей структуре весьма разнообразны, что обусловлено спецификой отдельных процессов и производств в целом. В то же время можно выделить общие закономерности протекания данного класса процессов, определяющих особенности их промышленной реализации. Для гетерогенно-каталитических систем, например, характерно изменение температуры в зоне реакций, вероятности протекания химических реакций при прочих равных условиях определяются молекулярным строением углеводородов, содержащихся в широкой фракций прямогонных бензинов и продуктах вторичной переработки, для интенсификации конкретного процесса широко может быть использован способ раздельной переработки исходной сырьевой фракции.

Реакторные системы данного класса процессов нефтепереработки состоят из функциональных отделений содержащих, как правило, нагревательные, разделительные и элементы химического превращения (рис. 3.1).

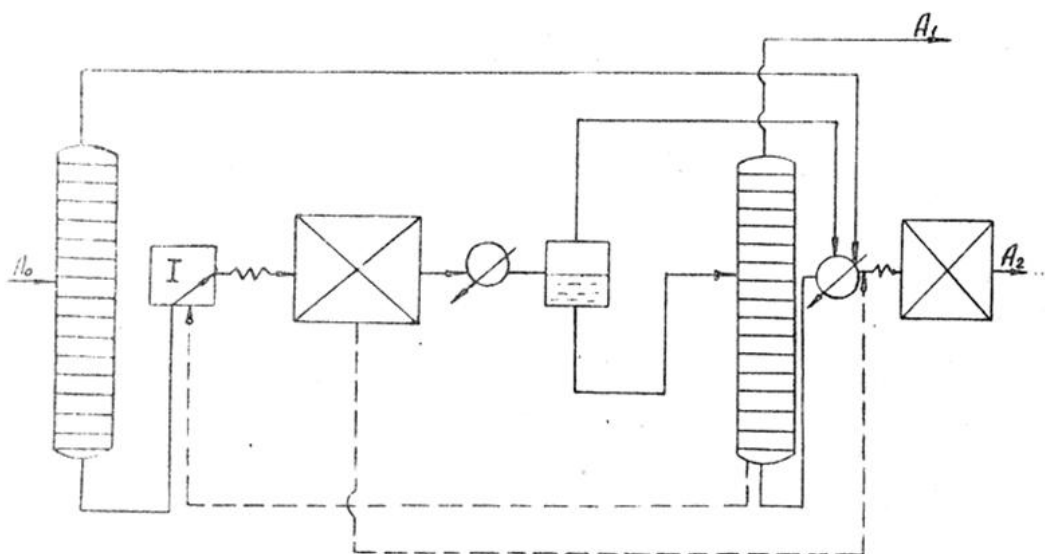


Рис. 3.1. Технологическая схема реакторной системы процессов вторичной переработки нефтяного сырья:

$A_0, A_1, A_2, \dots A_n$ – входной и выходные потоки соответственно; I – оператор смешения, II – разделения, III – химического превращения, IV – нагрева-охлаждения

Даже для одного функционального отделения реакторной системы (рис. 3.1) количество структурных вариантов может быть значительным: разделение исходного сырья на фракции, смешение прямогонного бензина с продуктом с целью повторной переработки, подпитка аппаратов водородсодержащими смесями легких углеводородов. Разнообразие структурных вариантов реакторных систем и сложность протекающих в них процессов требует методологично решать задачи автоматизированного синтеза. Предлагаемый нами алгоритм решения поставленной задачи представляет иерархическую последовательность расчетов с использованием методов математического моделирования и оптимизации:

1. Из функциональных отделений возможной структуры формируется гипотетическая обобщенная технологическая структура (ГОТС) реакторной системы.

2. Записываются математические модели отдельных элементов и системы в целом.

3. Выполняется поверочный расчет технологической схемы с целью проверки адекватности математической модели реальному процессу. В случае синтеза оптимальной ХТС действующего производства возможна корректировка параметров математической модели в соответствии с реальными условиями.

4. Решается задача многокритериальной структурно-параметрической оптимизации.

Декомпозиция по структурным, конструкционным и технологическим параметрам, а также по составляющим векторного технико-экономического критерия проводится с учетом специфики задачи: оптимизацией проектируемого или действующего объекта.

Рассмотрим реализацию методологии на примере синтеза оптимальной реакторной системы процесса каталитического риформинга бензинов. Продуктами каталитического риформинга помимо высокооктанового бензина и ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) является технический водород, углеводородный газ, деароматизированный продукт – рафинат, который частично вовлекается в товарный бензин, используется для получения различных растворителей или как сырье пиролиза. Принципиальная технологическая схема риформинга представлена на рис. 3.2.

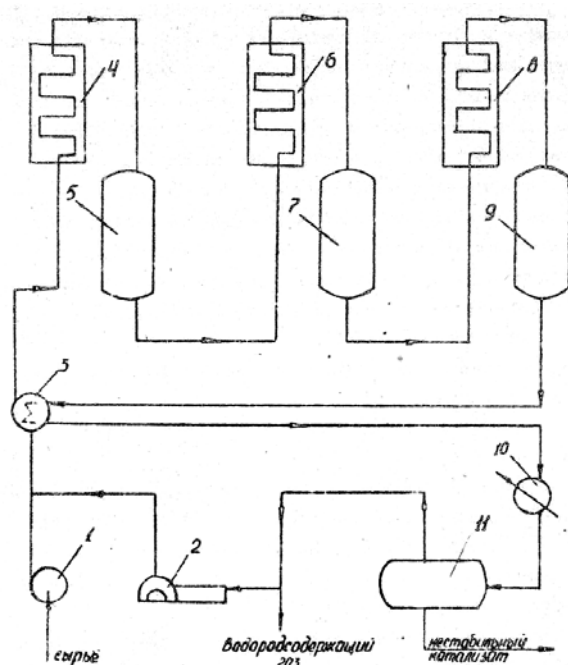
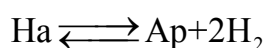
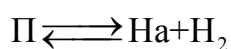
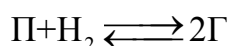


Рис. 3.2. Принципиальная технологическая схема блока риформинга

Катализаторы жесткого риформинга с октановым числом МОЧ = 83-85 п.п. содержат 60-70 % ароматических углеводородов и его необходимо разбавить изокомпонентами. Так как мощности алкилирования и изомеризации невелики в сравнении с риформингом и себестоимость продуктов этих, процессов высока возникает проблема синтеза оптимальных ТС, которые позволяют получать неэтилированные бензины на базе реформатов с минимальным использованием изокомпонентов.

Сырье подается насосом в узел *1* для смешения с водородсодержащим газом от компрессора *2*. Далее газосырьевая смесь проходит теплообменник *3*, нагревается в печи *4* и поступает в реактор *5*. Затем смесь нагревается в печи *6*, а после реактора второй ступени риформинга *7* – в печи *8*. Из последнего по ходу реактора *9* газопродуктовая смесь направляется в теплообменник *3*, холодильник *10* и поступает в сепаратор *11*. Здесь она разделяется на водородсодержащий газ и нестабильный катализат. Часть газа поступает на прием компрессора *2*, а избыток выводится с установки, нестабильный катализат из сепаратора *11* направляется на стабилизацию. В реакторах риформинга углеводороды нефтяных фракций претерпевают значительные преобразования [14]:



П, На, Ар обозначены парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, К основным реакциям процесса относятся реакции дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга. В результате дегидроциклизации парафиновых углеводородов образуются ароматические углеводороды. При изомеризации парафиновых углеводородов образуются углеводороды изостроения, обладавшие более высокими октановыми числами. Гидрокрекингу в первую очередь подвергаются парафины, с большим числом атомов углерода в цепочке. При снижении содержания высококипящих парафинов происходит расщепление C_6 и C_7 , в результате чего растет выход газа. В процессе риформинга протекают также реакции полимеризации, сопровождающиеся коксообразованием. Степень протекания каждой реакция зависит от условий проведения каждой стадии риформирования. Одно из основных направлений повышения эффективности процесса риформинга – увеличение селективности за счет обеспечения оптимальных условий на каждой стадия переработки путем выбора технологической схемы, технологического режима и углеводородного состава перерабатываемого сырья. Возможны альтернативные варианты технологической схемы, представленной на рис. 3.1 (рис. 3.3).

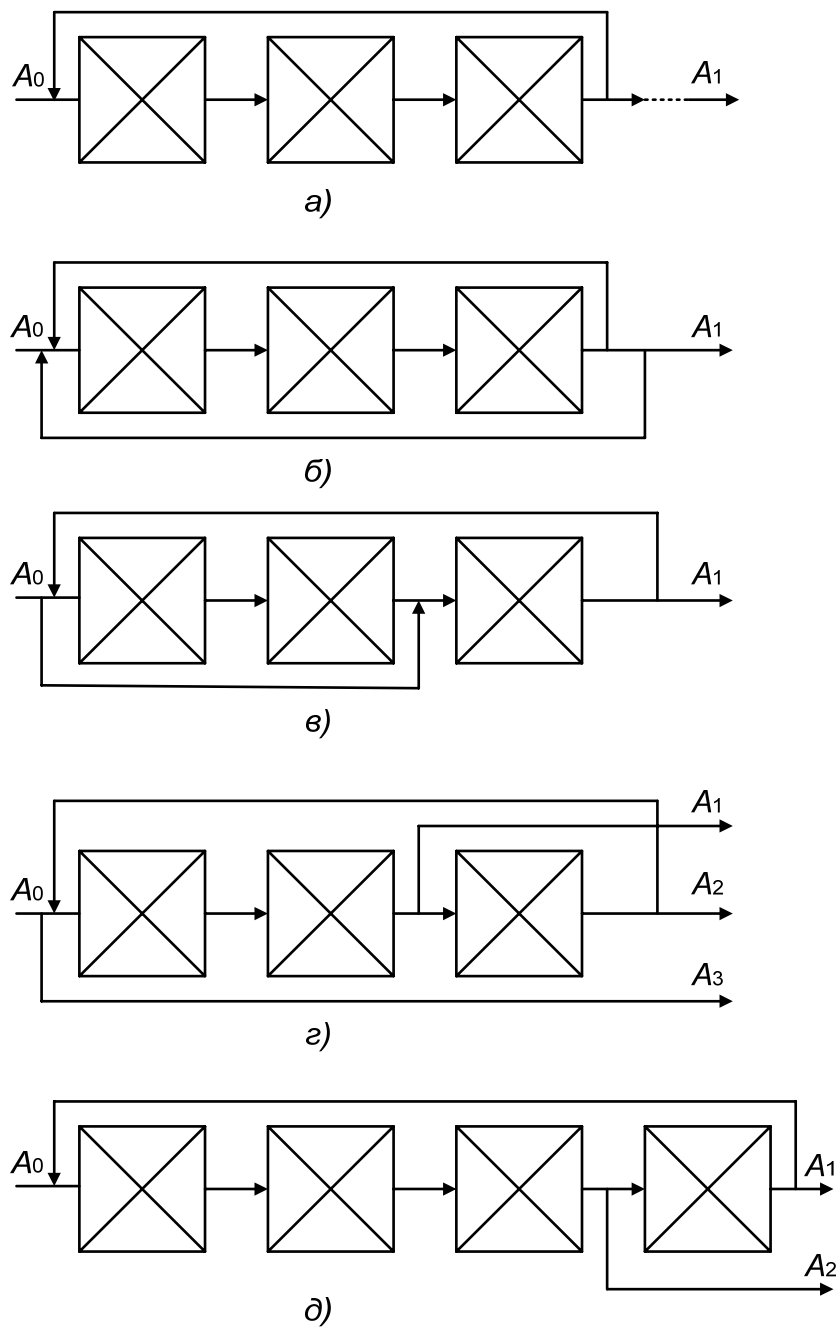


Рис. 3.3. Технологическая структура реакторной системы процесса каталитического риформинга бензинов

Для простоты изложения предположим, что на выходе каждого элемента реакторной системы стоит гипотетический разделитель потока с определенным значением коэффициента структурного разделения ($0 \leq \delta_{ni}^{mj} \leq 1$), а на входе каждого элемента – гипотетический смеситель потоков.

Объединение возможных структур функциональных отделений и реакторных систем дает ГОТС, изображенную на рис. 3.4.

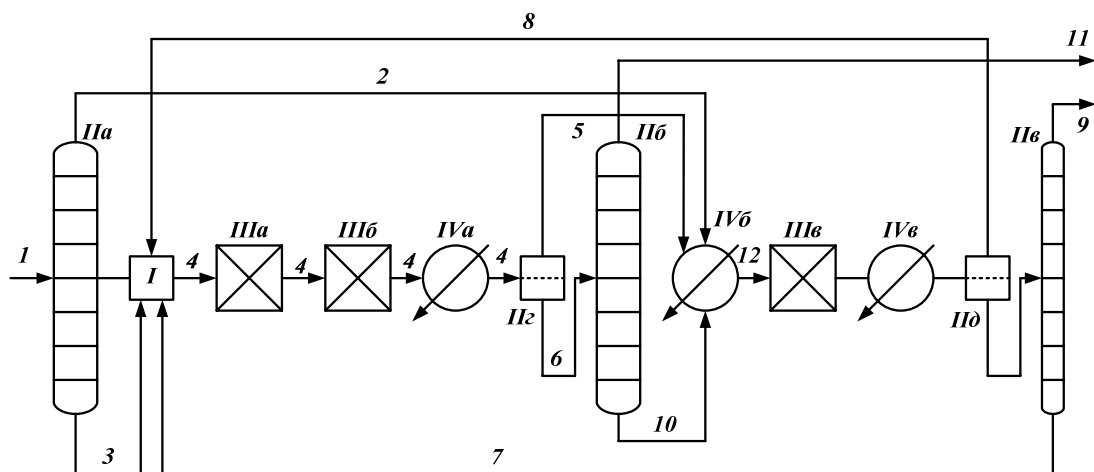


Рис. 3.4. Гипотетически обобщенная технологическая структура реакторной системы

При построении гипотетической обобщенной технологической структуры реакторной системы используем следующие элементы: оператор смешения **I**, оператор разделения **II**, оператор химического превращения **III**, оператор нагрева (охлаждения) **IV**.

Исходный поток сырья Фр. 62-180° разделяется на две составляющих в колонне **II^а**, одна из которых идёт на смешение с водородсодержащим газом, а другая – в жесткую ступень риформинга для получения высокооктанового катализатора. Поток **4** последовательно проходит два реактора риформинга, ступень разделения, где отделяется углеводородный газ (**6**) и часть жидкого катализата (**II**), которую нецелесообразно подвергать жестким условиям последнего по ходу реактора. На выходе из последнего реактора в операторе разделения **II^б** отгоняется водородсодержащий газ и подаётся в узел смешения **I**. Жидкий продукт также подвергается ректификации в колонне **II^в** и фракция с преимущественным содержанием непрореагировавших алканов направляется в узел смешения **I** на рецикл.

Математическая модель гипотетической обобщенной структуры реакторной система (рис. 3.4) имеет следующий вид:

$$\begin{cases} Y_{ni} = f_{ni}(X_{n1}, \dots, X_{ni}, \dots) \\ X_{ni} = \sum_i^M \sum_j^N \delta_{ni}^{mj} Y_{mj} \\ \sum_i \sum_j \delta_{ni}^{mj} = 1 \end{cases} \quad (3.1)$$

Где $i = 1, \dots, I$ и $j = 1, \dots, J$ – число входных и выходных технологических потоков; $\{\delta_{ni}^{mj}\}$ – характеризует структуру рассматриваемой системы.

Уравнения материального и теплового баланса согласно схеме превращения в реакторах системы имеют следующий вид [16], [17]:

$$\begin{aligned} \frac{dy_2(c, t)}{dt} = & \sum_{w=1}^p K_w(c) y_2(c, t) + \sum_{w=1}^p K_w(c) y_2(c, t) y_{H_2}^2 + \\ & + \sum_{j=1}^n y_{H_2} \int_{C_i}^B K_w(c) y_2(c', t) v_s(c, c') \delta(c' - c_j) dc' \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT(t)}{dt} = & - \frac{1}{C_p^{cm}} \sum_{j=1}^n \Delta H_j \int_{C_i}^B K_j(c') y_j(c') \delta(c' - c_j) dc' \\ & t = 0 \quad T = T_0 \quad y_w = y_{w_0} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Где $y_2(c, t), K_w(c), v(c, c')$ – распределения концентраций углеводородов, констант скоростей реакций, вероятностей разрыва связи при гидрокрекинге П.

Расчет количеств и составов жидкой и газовой фаз узлов разделения П при заданных значениях состава, температуры и давления потока, поступающего на разделение определяется из уравнения:

$$f(g) = \sum \frac{d_i}{1 - q(1 - k_i^{-1})} - 1 = 0 \quad (3.4)$$

Где q – искомая доля жидкой фазы; d_i – мольная доля i -ой компоненты исходной смеси, $k_i = k_i(T, P)$ – константа фазового равновесия i -ой компоненты.

Для составления материального баланса смесителя I необходимо сформировать массив разделения фракций прямогонного бензина и катализата. В табл. 3.1 приведены группировки компонент по температурам выкипания. При смешении компонентов различных группировок принимается во внимание их процентное содержание в

сырье и в катализате. Из порядковых номеров группировок формируется вектор состава AS , компоненты которого принимают значение 1 или 0 (смещение отсутствует). Вектор состава включается в число оптимизируемых переменных при автоматизированном синтезе.

Таблица 3.1

Группировки углеводородов

Порядковый номер углеводорода	Интервал по температуре выкипания	Химический состав
1	н.к. – 62 °С	этан, пропан, н-бутан, <i>i</i> -бутан, <i>i</i> -пентан, <i>i</i> -гексан, циклопентен
2	62-70 °С	н-гексан, метилциклопентан
3	70-80 °С	бензол, метилциклопентан, диметилциклопентан
4	80-90 °С	бензол, <i>i</i> -гептаны, метилгексаны
5	90-105 °С	н-гептан, метилгексан, 1,2-диметилциклопентан, 1,3-диметилциклопентан
6	105-120 °С	<i>i</i> -октаны, н-октан, 2,3-диметилгексан, толуол
7	120-140 °С	н-октан, <i>i</i> -нонан, ксилолы, м-ксилол, C ₈ цикл.шестичлен.
8	140 – к.к.	н-нонан, н-декан, <i>i</i> -C ₁₀ , <i>i</i> -C ₁₁ , C ₉ цикл.пятичлен., Ар-C ₉ , Ар-C ₁₀ , Ар-C ₁₁

Переменные δ_{ni}^{mj} характеризуют структуру синтезируемого реакторного узла. Для автоматизированных расчетов значение целесообразно представить в виде двумерного массива (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Двумерный массив для автоматизированных расчетов

№ аппарата	№ потока											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>II^a</i>	δ_1^1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>I</i>	0	0	δ_2^3	0	0	0	δ_2^7	δ_2^8	0	0	0	0
<i>IV</i>	0	0	0	δ_3^4	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>III^a</i>	0	0	0	δ_4^4	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>III^b</i>	0	0	0	δ_5^4	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>IV^a</i>	0	0	0	δ_6^4	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>II^c</i>	0	0	0	δ_7^4	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>II^b</i>	0	0	0	0	0	δ_8^6	0	0	0	0	0	0
<i>IV^b</i>	0	δ_9^2	0	0	δ_9^5	0	0	0	0	δ_9^{10}	0	0
<i>III^c</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	δ_{10}^{12}

IV^6	0	0	0	δ_{11}^4	0	0	0	0	0	0	0	0
--------	---	---	---	-----------------	---	---	---	---	---	---	---	---

Используя математические зависимости (3.2) – (3.4) и данные табл. 3.1, 3.2 можно провести расчеты по одному из вариантов технологических схем, синтезированному на основе ГОТС последовательно исключая ненужные связи между аппаратами, то есть выполнить поверочный расчет, соответствующий нижнему уровню иерархии. Исходный состав сырья, температуры на входе в каждый реактор каскада, давление, разбавление водородсодержащим газом в соответствии с конструктивными особенностями реакторной системы позволяют определить основные характеристики процесса (октановое число, выход продукта – высокооктанового катализатора, водорода, индивидуальный состав углеводородов из числа алканов, нафтеновых, ароматических).

При решении задачи на любом уровне иерархии необходимо создать и использовать базу данных (БД) в которой должны храниться и в нужный момент из нее извлекаться параметры взаимодействия смеси, данные физико-химических и теплофизических свойств углеводородов. Причем, для многокомпонентных процессов нефтепереработки немаловажное значение имеет способ формирования и систематизированного представления информации, обеспечивающей ее сохранность, пожарозащищенность, гибкость. Разработанная нами структура БД представлена в [18]. Информационно-справочный массив данных (*DAN*) ориентируется в соответствии с возрастанием порядкового номера углеводородов в гомологическом ряду. Такая упорядоченность не только дает экономии вычислительных ресурсов за счет отсутствия повторяющихся и нулевых компонентов, но и обеспечивает стыковку программ в моделирующей системе [18]. На верхнем уровне иерархической последовательности расчетов синтезируется оптимальная реакторная система. Основные уравнения (3.2) – (3.4) дополняются функциональными выражениями критерия эффективности ведения процесса.

3.2. Техничко-экономический критерий функционирования реакторного блока процесса каталитического риформинга бензинов

Поиск оптимальных конструкционных, структурных и технологических параметров реакторной системы определяется видом глобальной целевой функции с учетом ее локальных составляющих, их разумным согласованием между собой. Трудности такой оптимизации возникают в условиях неоднозначности влияния параметров на ход процесса в реакторах. При записи комплексного критерия эффективности функционирования системы в целом возникает проблема введения многокрите-

риальной зависимости или проблема векторной оптимизации. Появляется необходимость поиска разумного компромисса как между локальными целями отдельных подсистем, так и составляющими обобщенного критерия. Так, если за Ψ_i обозначить i -ю составляющую функции качества функционирования системы, а F_j – локальные цели подсистем, то обобщенный критерий запишется так:

$$\Psi = \bigcup_{i,j}^{N,M} F_{i,j} \quad (3.5)$$

Технологический режим в реакторах риформинга характеризуется вектором параметров, к числу которых относятся входные температуры (\vec{T}), давление (\vec{P}), объем катализатора (\vec{V}), его раскладка по реакторам ($\vec{\tau}$), кратность циркуляции ВСГ ($\vec{\eta}$). Поиск оптимальных значений этих параметров внутри области, задаваемой системой ограничений, можно получить требуемый режим риформирования.

$$\begin{aligned} \vec{T}_0 &\leq \vec{T} \leq \vec{T} \\ \vec{P}_0 &\leq \vec{P} \leq \vec{P} \\ \vec{\eta}_0 &\leq \vec{\eta} \leq \vec{\eta} \end{aligned} \quad (3.6)$$

На основании расчетов по (3.2) – (3.4) установлены следующие закономерности. С повышением температуры растет выход ароматических углеводородов, образующихся в реакциях, за счёт дегидрирования нафтеновых и дегидроциклизации парафиновых углеводородов в первых двух реакторах каскада. Гидрокрекинг в последнем реакторе также усиливается, что существенно снижает выход риформинг-бензина. Процентное содержание водорода в ВСГ также падает пропорционально росту образования пропана, бутана и изобутана. Понижение средней температуры процесса ведёт к неполному превращению нафтенов, что снижает качество продукта. Изменение парциального давления водорода также противоречиво влияет на ход процесса. Степень влияния температуры и давления в реакторах зависит от углеводородного состава сырья, что обусловлено различием в скоростях превращения нафтенов и парафинов. Если совокупность показателей работы реакторного блока рассматривать как вектор, то естественно решать задачу многоцелевой оптимизации.

Технологическая составляющая критерия может быть описана на классе функций:

$$\Psi_1 = \sum_j \left\{ 1 - \frac{\Psi_{1j}[\vec{Y}(\vec{X})]}{\Psi_{1j}^*[\vec{Y}(\vec{X})]} \right\}^2 \beta_j, \quad \sum \beta_j = 1 \quad (3.7)$$

с соответствующими ограничениями как на выбор функциональных компонентов векторов $\vec{\Psi}_{1j}$, (Ψ_{11} – октановое число, Ψ_{12} – концентрация водорода в водородсодержащем газе, Ψ_{13} – содержание ароматических углеводородов в катализате, и т.д., Ψ_{1j}^* – максимальное заданное значение компонентов), так и на диапазон их изменения [18]. Жесткость технологических ограничений определяется глобальной целью оптимизации: проектирование новой установки с оптимальными параметрами или оптимизации действующего реакторного блока.

Экономическую составляющую критерия оценивают по народно-хозяйственному доходу:

$$\Psi_2 = \vec{D} = \sum B_i C_i - (C + E_n K) \quad (3.8)$$

где D – чистый доход, руб/год; B_i – количество i -го вида продукции; C – сумма эксплуатационных затрат, руб/год; E_n – нормативный коэффициент экономической эффективности, руб/год; K – сумма производственных фондов, руб; C_i – цена i -го вида продукции, руб/год.

Составляющие критерия (3.8), в свою очередь, функционально взаимосвязаны с технологическими параметрами. Так, цена риформинг-бензина зависит от октановой характеристики [16]. Затраты на топливо в печах риформинга определяются изменением расхода топлива ΔB , которое зависит от изменения входных температур реакторов, вида топлива и т.д.

$$\Psi_2 = \vec{D} = \sum B_i C_i - (C + E_n K) \quad (3.9)$$

где ΔH – изменение тепловой нагрузки на печь; Q_H^P – калорийность топлива; η – к.п.д. печи.

$$\Delta H = \sum_{\nu=1}^n \Delta H \nu \quad (3.10)$$

ν – количество секций печи подогрева.

Если считать сумму производственных фондов постоянной, а из эксплуатационных расходов выделить в (3.8) как основные затраты на сырье E_c , катализатор $E_{кт}$, топливо E_t и электроэнергию $E_э$, то:

$$\nu = \sum B_i C_i - E_c - E_э - E_{кт} - E_t \quad (3.11)$$

или

$$\nu = C_6 \Pi \left(\frac{C_6}{C_6^0} W - W_0 \right) - C_k (M_k - M_{k0}) - C_E A (T_{cp} - T_{cp}^0) e^{A(T_{cp} - T_{cp}^0)} - E_t \quad (3.12)$$

где C_6 – цена бензина, руб/тонна; C_k , M_k – цена и масса катализатора; C_E – цена 1 кВт/час электроэнергии; Π – годовая производительность

установки по сырью; T_{cp} – средняя температура процесса; W – процентный выход жидкого продукта.

Комплексный критерий позволяет проводить технико-экономическую оптимизацию реакторной системы по совокупности показателей, наиболее полно характеризующим физико-химические и технологические особенности процесса каталитического риформинга бензинов.

3.3. Стратегия автоматизированного синтеза оптимальной реакторной системы

Очевидно, что специфические особенности процессов нефтепереработки, в том числе каталитического риформинга бензинов, многокомпонентность, сложный состав реагирующей смеси, противоречивость стремлений локальных составляющих затрудняют решение задачи синтеза на верхнем уровне иерархии. Формирование допустимых вариантов синтеза, является далеко не всегда формируемой задачей и зачастую требует активного участия лица, принимающего решение (ЛПР). Практически все диалоговые человеко-машинные системы предполагают помимо построения всего множества парето-оптимальных точек пространства локальных критериев, детальный анализ по каждой составляющей комплексного критерия с тем, чтобы выделить наиболее предпочтительные. Для их получения на основе некоторой дополнительной информации о физико-химической сущности явлений, поступающей от ЛПР, строятся критериальные ограничения, позволяющие сужать область поиска и периодически регулировать процесс нахождения эффективных точек. Этот недостаток можно в равной степени отнести к любой из групп методов решения многокритериальных задач, описанных в главе 2.

В последние годы активно стала развиваться группа методов, названная системной оптимизацией [10] – [13]. Суть этих методов заключается в следующем. Пусть система принятия решения состоит из двух уровней. Верхний уровень является целеобразующим. Нижний уровень определяет множество допустимых решений, причем, задача состоит не только в том, чтобы осуществить выбор наилучшего решения при фиксированных ограничениях, а в целенаправленном изменении области допустимых решений. Однако, несмотря на преимущество данного подхода перед остальными, активная роль ЛПР слишком велика и для технологически сложных явлений, к которым относятся процессы нефтепереработки, может привести к неоправданно большому объему человеко-машинных затрат. Преодолеть этот недостаток можно лишь, по-

средством максимально возможной формализации и автоматизации процедуры принятия решений. Нами предложен следующий двухуровневый подход.

Решение задачи синтеза оптимальной реакторной системы строится на основе декомпозиций общей системы на совокупность подзадач, для которых справедливо:

$$R = \bigcup_e \text{Re} \quad S = \bigcup_j S_j \quad S_j = \text{Re} \bigcup_e Q_e \quad (3.13)$$

где Re – подмножество параметров и критериев; Q_e – множество переменных декомпозиций; S_j – подзадача, образованная декомпозицией.

Для выбора Re , S_j , Q_e необходимо выполнение условий:

1. $\bar{\Psi}^*(A) = \text{optimum} \{ \bar{\Psi} \}$.
2. Выбор Re ($e = 1, \dots, E$) должен соответствовать цели (проектирование или оптимизация).

Блок-схема предлагаемого подхода приведена на рис. 3.5.

3.4. Декомпозиция по структурным и технологическим параметрам реакторных систем

Рассмотрим альтернативные варианты решения задачи – первого уровня.

В качестве оптимизируемых переменных используются структурные, конструкционные и технологические параметры синтезируемой РС. Структурные параметры δ_{ni}^{mj} рассматриваются как доли i -го потока в j -ом аппарате, что приводит к ограничениям на δ :

$$0 \leq \delta_{ni}^{mj} \leq 1 \quad (3.14)$$

Конструкционные характеристики представлены объемом катализатора в каждом из реакторов системы и расходными нормами на сырье, нижний предел которых определяется ограничениями на степень использования прямогонных бензинов, верхний – экономической целесообразностью РС.

Синтез реакторной системы реализуется с учетом верхней и нижней границы технологических параметров: температуры в зоне реакций \bar{T} , давления \bar{P} и степени разбавления водородсодержащим газом $\bar{\eta}$, обусловленных физико-химическими особенностями процесса.

При выборе варианта декомпозиции необходимо учитывать технологические особенности процесса. Так, при нарушении нижнего температурного ограничения необходимо уменьшить объем

катализатора соответствующей реакционной зоны, то есть \vec{T} и \vec{V} тесно взаимосвязаны. Уменьшение давления в системе приводит к изменению степени сжатия компрессора и это компенсируется выбором $\vec{\eta}$ и т.д. Возможны следующие альтернативные варианты декомпозиции по оптимизируемым параметрам:

1.

$$R = \bigcup_i R_i, \text{ где } i = 1, \dots, 6;$$

$$R_1 = \vec{V}; R_2 = \vec{T}; R_3 = \vec{P}$$

$$R_4 = \vec{\eta}; R_5 = \vec{\delta}; R_6 = \vec{A}\vec{S}$$
(3.15)

2.

$$R_1 = \bigcup_i R_i, i = 1; R_i = \vec{V}, i = 2, R_i = \vec{T}$$

$$R_2 = \bigcup_i R_i, i = 3, 4; R_3 = \vec{P}, R_4 = \vec{\eta}$$

$$R = \bigcup_i R_i, i = 5, 6; R_5 = \vec{\delta}_{ni}^{mj}, R_6 = \vec{A}\vec{S}$$
(3.16)

3.

$$R_1 = \bigcup_i R_i, i = 1; R_i = \vec{V}, i = 2, R_i = \vec{T}$$

$$R_2 = \bigcup_i R_i, i = 3, 5; R_3 = \vec{P}, R_4 = \vec{\eta}, R_5 = \vec{T}$$

$$R_4 = \bigcup_i R_i, i = 6; R_6 = \vec{\delta}_{ni}^{mj}$$

$$R_5 = \bigcup_i R_i, i = 7; R_7 = \vec{A}\vec{S}$$
(3.17)

Любой из рассмотренных вариантов декомпозиции может быть оценен по комплексному критерию эффективности, представляющему векторную функцию совокупности показателей РС. Достичь одновременно экстремальные значения по всем функциям качества не удастся, так как экстремум соответствует различным значениям оптимизируемых параметров.

Компромиссное решение: $\vec{V}_p^*, \vec{T}_p^*, \vec{P}_p^*, \vec{\eta}_p^*, \vec{\delta}_p^*, \vec{A}\vec{S}_p^*$ характеризуется степенью рассогласования $\vec{\Delta}$:

$$\vec{\Delta} = \frac{\vec{\Psi}}{\vec{\Psi}^\omega}, \Delta_i = \frac{\Psi_i}{\Psi_i^\omega}$$
(3.18)

где i – номер цели; Ψ_i, Ψ_i^ω – рассчитанное и идеальное значения локальной составляющей $\vec{\Psi}$.

В [18] – [20] показано, что чувствительность функции $\bar{\Psi}$ к отдельным компонентам вектора оптимизируемых параметров \bar{U} имеет большой спектр разброса и при выборе варианта декомпозиции необходимо

$$K_i = \frac{\delta \bar{\Psi}}{\delta U_i}$$

учитывать локальные значения K_i . Приведенные расчеты (табл. 4.1) свидетельствует о целесообразности выбора последнего варианта декомпозиции с точки зрения наименьшего расхождения рассчитанного и идеального значения критерия эффективности. Очевидно, что включение \bar{T} в R_1 и R_2 уменьшает размер области компромиссов и, следовательно, степень рассогласования $\bar{\Psi}$, поскольку \bar{T} обладает высокой чувствительностью K_i по отношению ко всем составляющим $\bar{\Psi}$.

Следует отметить, что возможны и другие варианты декомпозиции. Выбор окончательного варианта должен осуществляться с учетом реальных условий функционирования РС согласно блок-схеме (рис. 3.5).

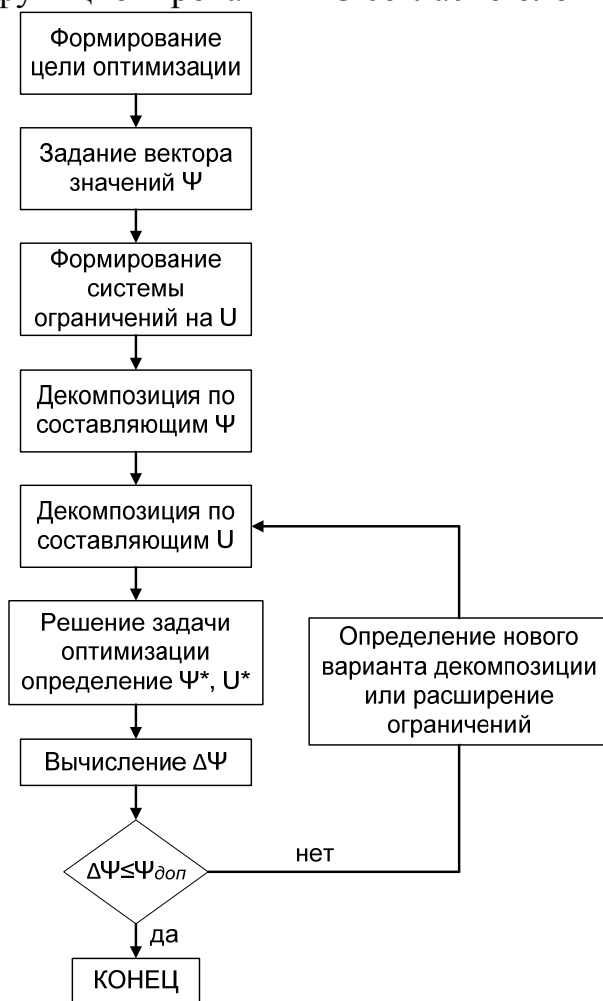


Рис. 3.5. Блок-схема решения задачи многокритериальной оптимизации

3.5. Декомпозиция по составляющим векторного критерия

Важной особенностью многокритериальных задач синтеза оптимальных систем является многостадийность принятия решения. Итерационная процедура выбора степени рассогласования локальных целей глобального критерия (рис. 3.5) имеет начальный этап, на котором определяются компоненты $\bar{\Psi}^{u^0}$, соответствующие «запросу» исследователя-проектировщика или ЛПР. При этом, как правило, формируется целый ряд значений $\bar{\Psi}^{u^0}$, каждое из которых соответствует определенному уровню «запроса». Причем, на каждом уровне вектору «запроса» $\bar{\Psi}^{u^0}$ противостоит вектор «ресурсов» или ограничения, накладываемые на $\bar{\Psi}$ и \bar{U} . Наличие функциональной зависимости между $\bar{\Psi}^{u^0}$, B и позволяет существенно упростить решение задачи многокритериальной оптимизации.

Для вывода зависимости используем траекторный подход, предложенный в [21]. Множество значений $\bar{\Psi}^{u^0}$ ($k = 1, \dots, K$) объединим в траекторию оптимальных решений Γ_Ψ , аппроксимируя это множество некоторой ломаной линией (рис. 3.6).

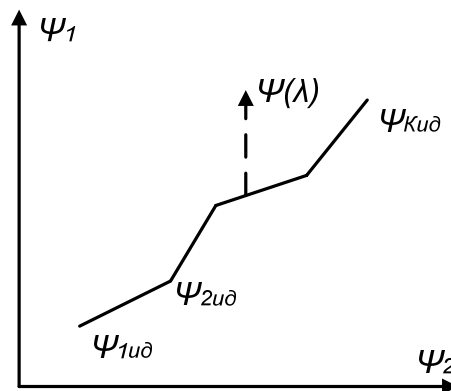


Рис. 3.6. Траектория изменения критерия эффективности

3.6. Оценка степени рассогласования по составляющим критерия эффективности

Как уже отмечалось, окончательный выбор оптимального решения при автоматизированном синтезе определяется степенью рассогласования рассчитанного значения критерия эффективности и идеального. При этом множество парето-оптимальных точек пространства критериев подвергаются анализу одним из двух возможных способов.

Наиболее часто используется способ построения ε -сетки на множестве Парето, где осуществляется оценка степени рассогласования составляющих критерия не сетке переменных. При достаточно густой сетке сканирования области Парето дает высокую вероятность нахождения решения с требуемой точностью. Следует отметить, что полный перебор, применяемый для решения задач невысокой размерности, малоэффективен при решении достаточно сложных задач, поскольку приходится рассматривать слишком много узлов при активном участии ЛПР.

Для решения задач высокой размерности в случае многомерных систем эффективно может быть применен способ свертывания составляющих критерия, что существенно уменьшает вычислительные затраты. При этом полагают, что критерий эффективности является непрерывной функцией оптимизируемых переменных на замкнутой ограниченной области поиска. Если к тому же область выпукла, то можно использовать следующие типы сверток.

1. Оптимальным решением считается набор значений критериев, являющихся решением задачи:

$$\min \left\{ \rho(\bar{\Psi}(\bar{U}), \bar{\Psi}^{ud}(\bar{U})) U \varepsilon \bar{U} \right\} \quad (3.19)$$

где ρ – метрика в пространстве критериев.

- 2.

$$\Delta\Psi(\lambda, \Psi - \Psi^{ud}) = \left[\sum \lambda_i (\Psi_i(\bar{U}) - \Psi_i^{ud}(\bar{U}))^\alpha \right]^{1/\alpha} \quad (3.20)$$

где $\alpha \geq 1$.

В первом случае оценка проводится по наименьшему из возможных отклонений, во-втором – по суммарному рассогласованию. Основным недостатком способов свертывания критериев является чрезмерная формализация оценки степени рассогласования целей, основанная прежде всего на удобстве ее использования при решении задач векторной оптимизации.

Основное отличие предложенного нами подхода [20] к оценке степени рассогласований состоит в том, что $\Delta\bar{\Psi}$ рассматривается как вектор, компонентами которого являются отклонения отдельных компонентов качества комплексного критерия $\bar{\Psi}$ от их идеальных значений. При этом компоненты ранжированы по степени их важности и высокая степень рассогласования компенсируется изменением значений весовых коэффициентов в (3.7). При этом для автоматизации оценки согласно схеме на рис. 3.5 сформирован фонд эволюционных правил. Окончательный вариант степени рассогласования $\Delta\bar{\Psi}$ считается оптимальным,

если не может быть определено больше никаких целесообразных изменений в рамках данного подхода. Указанная процедура подробно рассмотрена в [20] – [22]. Следует отметить, что предложенная стратегия автоматизированного синтеза позволяет существенно уменьшить $\Delta\bar{\Psi}$ (табл. 4.2) в том случае, когда $\bar{\Psi}^{uo}$ достаточно полно отвечает технологическим возможностям реакторной схемы. С увеличением жесткости параметрических и функциональных ограничений вследствие деформации и сужения области поиска возможен рост степени рассогласования $\Delta\bar{\Psi}$, особенно в случае автоматизированного синтеза реакторных систем действующих производств. В какой-то степени это можно компенсировать введением коэффициентов запаса на оптимизируемые переменные и, тем самым, сбалансировать $\Delta\bar{\Psi}$.

Глава 4. Оптимизация реакторных систем при проектировании

При проектных расчётах определяются оптимальные значения структурных, конструкционных и технологических параметров РС. Для точного определения этих характеристик необходим учёт большого числа варьируемых в широких пределах показателей.

Кроме того, чем адекватнее математическая модель описывает процесс в аппарате, тем сложнее вычисления комплексного технико-экономического критерия эффективности с точки зрения количества математических операций.

Первая тенденция приводит к разумному выбору числа варьируемых параметров, вторая к повышению качества и надёжности моделирующей системы автоматизированного проекта, позволяющей находить экстремальные значения целевой функции за приемлемое число итераций.

Противоречивость выводов [14], [15] относительно выбора оптимизируемых параметров при проектных расчётах объясняется использованием упрощенных моделей, отсутствием методологических решений задачи автоматизированного синтеза РС и, как следствие, ограниченностью числа просматриваемых альтернативных вариантов сочетаний проектных характеристик РС.

Согласно предложенной нами методологии проектные расчёты выполняются в строго определённой последовательности. На нижнем уровне иерархии, при поверочном расчёте, по заданному набору технологических, конструкционных и структурных параметров определяется выход продуктов РС.

Исходный состав сырья, температура на входе в каждый реактор системы, давление, разбавление водородсодержащим газом позволяют определить основные характеристики процесса – октановое число, выход катализата, водорода, индивидуальный состав углеводородов из числа парафиновых, нафтеновых, ароматических.

В усложнённом варианте расчёта корректировка значений кинетических параметров производится вычислением по итеративному процессу типа «цикл в цикле», для чего используются экспериментальные данные по концентрациям компонентов в реакторах системы.

На верхнем уровне, иерархической последовательности расчётов выбирается проектно-оптимальное решение.

Различные задачи автоматизированного синтеза РС, которые возникают при проектировании высокоэффективных производств можно разделить на три группы [1], [2]: задачи структурно-параметрического, параметрического и структурного синтеза.

Рассмотрим задачу параметрического синтеза оптимальных РС на примере проектируемых установок типа Л-35-11/1000 для производства высокооктановых бензинов способом каталитического риформинга.

Назначение установок данного класса – переработка прямогонных бензиновых фракций с целью получения компонентов высокооктановых бензинов или ароматизированного катализата для производства индивидуальных углеводородов. Октановое число катализата в зависимости от перерабатываемого сырья и технологического режима может изменяться от 80 до 90 (п.м.м.). Сырьём служат прямогонные бензиновые фракции, выкипающие в пределах 62-180°C. Технологическая схема установок – однопоточная и в основном идентична принципиальной схеме, приведённой на рис. 3.1.

Сформулируем исходную задачу параметрического синтеза оптимальной РС установки типа Л-35-11/1000 для Народной Республики Болгарии.

В соответствии с выбранным комплексным технико-экономическим критерием $\bar{\Psi}$ производства необходимо синтезировать оптимальную РС для выпуска высокооктанового катализата, если заданы: значения параметров входных \bar{X} и выходных \bar{Y} потоков РС, ограничение на X, Y, \bar{U} , где \bar{U} – вектор оптимизируемых параметров:

$$\bar{\Psi}^* = \bar{\Psi}(X, Y, U) \quad (4.1)$$

$$X^0 \leq \bar{X} \leq \bar{X}K \quad (4.2)$$

$$Y^0 \leq \bar{Y} \leq \bar{Y}K \quad (4.3)$$

$$U^0 \leq \bar{U} \leq \bar{U}K \quad (4.4)$$

Для случая параметрического синтеза:

$$U = \{\bar{U}_1, \bar{U}_2, \bar{U}_3\} \quad (4.5)$$

Где \bar{U}_1 – температура (T) на входе в реакторы; \bar{U}_2 – давление (P); \bar{U}_3 – разбавление ($\bar{\lambda}$), объём катализатора (V) и его раскладка по реакторам ($\bar{\tau}$).

Конечный результат проектирования – значения $\bar{T}^*, \bar{P}^*, \bar{\lambda}^*, \bar{V}^*, \bar{\tau}^*$ соответствующие $\bar{\Psi}^*$.

В рассматриваемом случае справедливо:

$$\bar{\Psi} = \bar{\Psi}_1 + \bar{\Psi}_2 \quad (4.6)$$

$$\bar{\Psi}_1 = \left(1 - \frac{\text{О.Ч.}}{\text{О.Ч.}^{u\delta}}\right)^2 + \left(1 - \frac{\text{Ар}}{\text{Ар}^{u\delta}}\right)^2 + \left(1 - \frac{\text{H}_2}{\text{H}_2^{u\delta}}\right)^2 + \left(1 - \frac{\text{Kat}}{\text{Kat}^{u\delta}}\right)^2 \quad (4.7)$$

Где $\text{О.Ч.}^{u\delta}$, $\text{Ар}^{u\delta}$, $\text{H}_2^{u\delta}$, $\text{Kat}^{u\delta}$ – регламентные значения октанового числа, концентрации, ароматических углеводородов в катализате, концентрация водорода в ВСГ и общий выход продукта, соответственно.

Исходные проектные данные приведены в табл. 6 Приложения.

$$480^\circ \text{C} \leq \bar{T} \leq 530^\circ \text{C}; 14 \text{ ат.} \leq P \leq 16 \text{ ат.}$$

$$V_0 \leq \bar{V} \leq VK; \tau_0 \leq \bar{\tau} \leq \tau K \quad (4.8)$$

$$900 \frac{\text{H} \cdot \text{M}^3}{\text{M}^3} \leq \lambda \leq 1400 \frac{\text{H} \cdot \text{M}^3}{\text{M}^3}$$

На нижнем уровне иерархической последовательности выполнен поверочный расчёт, свидетельствующий об адекватности математической модели (3.2) – (3.4) реальному процессу (Табл. 6 Приложения).

Выбор варианта декомпозиции осуществляется, исходя из минимума рассогласования $(\bar{\Psi}^* - \bar{\Psi}^{u\delta})$.

Рассмотрены следующие возможные варианты:

1.

$$R = \bigcup_i R_i, \text{ где } R_i \text{ принимает значения } \bar{T}, \bar{P}, \bar{\lambda}, \bar{V}, \bar{\tau} \text{ соответственно} \quad (4.9)$$

2.

$$\begin{aligned} R_1 &= \bigcup_i R_i, \quad i = 1; R_1 = \bar{T} \\ R_2 &= \bigcup_i R_i, \quad i = 2, 3; R_2 = \bar{P}, R_3 = \bar{\lambda} \\ R_3 &= \bigcup_i R_i, \quad i = 4, 5; R_4 = \bar{V}, R_5 = \bar{\tau} \end{aligned} \quad (4.10)$$

3.

$$\begin{aligned} R_1 &= \bigcup_i R_i, \quad i = 1, 2, 3; R_1 = \bar{V}, R_2 = \bar{T}, R_3 = \bar{\tau} \\ R_2 &= \bigcup_i R_i, \quad i = 4, 5, 6; R_4 = \bar{P}, R_5 = \bar{T}, R_6 = \bar{\lambda} \end{aligned} \quad (4.11)$$

В табл. 4.1 приведены результаты оптимизационных расчётов и значения $\Delta\bar{\Psi}$, соответствующие трём рассматриваемым вариантам декомпозиции. Исходя из $\min \Delta\bar{\Psi}$, предпочтителен вариант, соответствующий последнему из возможных вариантов декомпозиции.

Результаты проектных расчётов показали, что широкий диапазон изменения оптимизируемых параметров увеличивает область компо-

миссных оптимальных решений. Эффективность сужения последней для улучшений принимаемых решений возрастает при поэтапной оценке значений $\bar{\Psi} = \bar{\Psi}_1 + \bar{\Psi}_2$ (табл. 1 Приложения).

Таблица 4.1

Оценка возможных вариантов декомпозиции по оптимизируемым параметрам

Показатели	Проектные данные	Вариант I	Вариант II	Вариант III
1. Давление на входе в реакторы, МПа	-	1,55 1,53 1,50	1,55 1,53 1,50	1,55 1,53 1,50
2. Кратность циркуляции водородсодержащего газа, нм ³ /м ³	-	1400	1200	1200
3. Температура на входе в реакторы, °С	-	482 480 479	482 479 476	486 481 470
4. Масса катализатора по реакторам, т	-	6 12 33	5,5 13,8 31,1	5,8 14,1 29,6
5. Перепады температур по реакторам, °С	-	69,1 39,2 22,1	67,9 40,1 19	71 40 19
6. Выход продукта, % вес.	86	84,9	85,1	85,3
7. Октановое число (М.М.)	90	84,5	64,2	85
8. Групповой состав катализата, % вес.				
П	35	38	40	35,4
Н	5	6	5	8,2
Ар	60	56	55	56,41

Глава 5. Оптимизация реакторной системы действующих промышленных установок

Как уже отмечалось, промышленные установки каталитического риформинга бензинов являются основным источником для выработки ароматических углеводородов и нефтяных растворителей. Технологическая схема промышленного получения ароматических углеводородов приведена на рис. 1 Приложения.

Реакторная система состоит из двух блоков, работающих параллельно. Сырье подается насосами ЦН 1-3 на смешение с циркулирующим водородсодержащим газом, поступающим с компрессоров ПК. Из тройника смешения газосырьевая смесь (Г.С.С.) поступает в межтрубное пространство теплообменников, где нагревается за счет охлаждения газопродуктовой смеси (Г.П.С.) реакторов Р-3 и Р-4. Затем Г.П.С. поступает на риформирование в реакторы Р-1, Р-2, Р-3 (по двум веткам) предварительно нагреваясь до температуры процесса перед каждым реактором в соответствующих секциях печи. Из реакторов Р-3 Г.П.С. последовательно проходит межтрубное пространство теплообменников, где охлаждается за счет нагрева Г.С.С. Охлажденная газопродуктовая смесь поступает на гидрирование непредельных углеводородов в реакторы Р-4. После охлаждения в теплообменниках и сепарирования катализат обоих потоков направляется в блок стабилизации.

Для автоматизированного синтеза оптимальной реакторной системы действующей установки Л-35-6/300 использовались экспериментальные данные (Табл. 2. Приложения), анализ которых позволяет сделать следующие выводы. Сырье характеризуется отсутствием сернистых соединений. Концентрация нафтеновых углеводородов колеблется в интервале (3,5 – 44,4 % вес.). Катализат риформинга содержит значительное количество непредельных циклических углеводородов, что свидетельствует о низкой степени превращения сырья в продукт в реакциях изомеризация и дегидрирования. Это показывает, что риформинг на катализаторе АП-56 может быть удовлетворительно описан математической моделью, учитывавшей превращение индивидуальных углеводородов (3.2) – (3.4). В табл. 5.1 приведены результаты поверочного расчета реакторной системы промышленной установки Л-35-6, свидетельствующие об адекватности математической модели реальному процессу. Исходные данные для автоматизированного синтеза оптимальной реакторной системы задавались, исходя из нужд и возможностей произ-

водства. Увеличение нагрузки на печи риформинга нежелательно, так как это может привести к удорожанию выпускаемого продукта. Снижение давления и кратности циркуляции водородсодержащего газа ограничено как предельной мощностью компрессора, так и возможной дезактивацией катализатора. Раскладка катализатора по реакторам системы может варьироваться в достаточно широких пределах, однако чрезмерное увеличение общего объема приводит к росту эксплуатационных затрат. Относительно свободными переменными являются структурные характеристики реакторной системы и компоненты вектора состава \vec{AS} , однако и здесь необходимо учитывать затраты на реконструкцию, вызванную введением дополнительных смесительно-распределительных устройств трубопроводов, узлов разделения. Комплексный технико-экономический критерий $\bar{\Psi}(\vec{U})$ в данном случае записан с учетом цели реконструкции – увеличение степени превращения метилциклопентана в бензол:

$$\bar{\Psi} = \bar{\Psi}_1 + \bar{\Psi}_2 \quad (5.1)$$

$$\bar{\Psi}_1 = \left(1 - \frac{\text{Kat}(\vec{U})}{\text{Kat}^{uo}(\vec{U})}\right)^2 + \left(1 - \frac{\text{Ap}(\vec{U})}{\text{Ap}^{uo}(\vec{U})}\right)^2 + \left(1 - \frac{\text{H}_2(\vec{U})}{\text{H}_2^{uo}(\vec{U})}\right)^2 \quad (5.2)$$

$$\bar{\Psi}_2 = \sum B_i C_i - E_c - E_s - E_{\text{кр}} - E_t \quad (5.3)$$

где C_i , $i = 1, 2$ соответствует цене бензола и толуола.

Вектор состава представлен в двух вариантах AS^1 (0,1,1,1,1,0,0,0) и AS^2 (0,0,1,1,0,0,0,0), соответствующих двум фракциям смешения. В качестве оптимизируемых переменных приняты: температура на входе в реакторы, давление, разбавление водородсодержащим газом.

Изложенное позволяет выполнить следующую постановку задачи автоматизированного синтеза:

Пусть имеется ГОТС, состоящая из смесителей, реакторов, элементов типа натрев-охлаждение и систем разделения. Требуется определить структуру технологической схемы и значения конструкционных и технологических параметров, исходя из экстремального значения комплексного технико-экономического критерия эффективности ($\bar{\Psi}$).

Структуру технологической системы охарактеризуем посредством коэффициентов структурного разделения δ_{ni}^{mj} , то есть δ_{ni}^{mj} – доля Y потока Y_i , поступающая в i -й аппарат.

Результаты решения задачи структурно-параметрического синтеза приведены в табл. 3 и табл. 4 Приложения. Согласно изменённой оптимальной технологической схеме процесса на установка Л-35-6, экстракт

после отделения диэтиленгликоля разделяется на два потока: товарный продукт – катализат бензол-толуольной фракции и рафинат. Фракция 70-90°С рафината последовательно направляется в реакторы 1,2,3 и подвергается повторному риформингу.

В отличие от процесса рексформинга, получившего распространение в США [23], предлагаемая технологическая схема обладает тем преимуществом, что повторный риформинг обеспечивает увеличение степени превращения метилциклопентана в циклогексаны, благодаря достижению равновесной концентрации парафиновых и нафтеновых углеводородов.

В проблеме обеспечения высокого качества оптимизационных решений при реконструкции действующих химических производств важное место занимают вопросы надежности результатов в условиях неполной исходной информации. Неопределенность исходной информации обусловлена как ограниченностью достоверности данных о значениях физико-химических параметров, так и колебаниями состава исходного сырья в условиях действующего производства ароматических углеводородов. Решение задачи оптимизации действующего производства осложняется и необходимостью одновременной оценки эффективности его функционирования по совокупности критериев, каждый из которых изменяется в определенном диапазоне вследствие неопределенности задания состава исходного сырья. Для этих целей разработаны специальные методы [24] – [27]. В [27] предложен детерминированный подход к определению коэффициентов запаса, методология которого основана на принципе сжатых отображений. Однако в условиях действующего производства при определении коэффициентов запаса на конструкционные, структурные и технологические параметры подсистемы ХТС необходимо учитывать возможности оборудования, в частности, предельную мощность компрессоров и змеевиков реакторных блоков промышленных установок типа Л-35-6.

Поскольку выход целевого продукта – индивидуальных ароматических углеводородов существенно зависит от содержания циклических соединений в сырье – прямогонном бензине фракции 62-105 °С – колебания процентного содержания с сырье нафтенов (35-45 %) обусловленные использованием целого ряда сырьевых источников указанной фракции, влекут за собой необходимость определения интервала неопределенности оптимизируемых параметров.

В связи с чем, для определения интервала неопределенности оптимизируемых параметров в условиях неполной информации об углеводородном составе сырья нами предложен следующий подход.

На начальном этапе оценки выбираются неопределенно задаваемые оптимизируемые параметры (в данном случае – температура на входе в реакторы, коэффициент рециркуляции рафината α образующие вектор $\vec{\theta}$. Далее формируется N -мерный куб ($N = 4$) λ_N с учетом технологических ограничений на изменение $\vec{\theta}$. В качестве целевой функции для решения задачи нелинейного программирования задается векторный критерий $\vec{\Psi}$. Последовательное сжатие λ_N поиском неподвижной точки отображения $\vec{\Psi}(\vec{U}) \rightarrow \vec{U}$ и симплекса Спернера [27] позволяет определить

подобласти решения $\sum_{i=1}^N d_i < \lambda_N$ возможного сочетания оптимизи-

руемых параметров. Объединение d_i в общую область $W = \bigcup_i d_i$ и расчет значения критерия эффективности на границе W позволяет определить коэффициент запаса k (%) на технологические и структурные характеристики реакторной системы установки Л-35-6. Оценка интервала изменения значений входных температур и коэффициента рециркуляции внутри области W позволила уменьшить коэффициент запаса до 15 %, поскольку использование описанного подхода к его оценке дает возможность не принимать во внимание неблагоприятные с технологической точки зрения сочетания неопределенных параметров оптимизации.

Таблица 5.1

Результаты поверочного расчета промышленной установки 1-35-6

Углеводороды	Сырьё	Катализат	Расчет
н-П			
C ₄	-	0,02	-
C ₅	0,0761	0,107	-
C ₆	24,8	13,689	14,96
C ₇	11,639	8,043	7,033
C ₈	-	-	-
Σ	36,5151	21,859	22,1
и-П			
C ₄	-	0,02	-
C ₅	0,0122	0,137	-
C ₆	9,8002	12,809	17,41
C ₇	11,024	16,79	15,41
C ₈	0,054	0,136	0,0624
Σ	20,8804	29,892	32,9
$\Sigma\Sigma$	57,4055	51,751	55
Н ₅			
C ₅	0,0888	0,121	0,0885

C_6	17,9	11,284	14,77
C_7	8,035	1,831	1,169
C_8	-	-	0,0209
Σ	26,0238	13,236	16,1
H_6			
C_6	8,356	0,771	0,921
C_7	7,013	0,135	0,0957
C_8	-	-	0,00123
Σ	15,369	0,206	1,02
$\Sigma\Sigma$	41,3928	13,236	17,12
A_p			
C_6	0,0792	13,384	15,66
C_7	1,17	21,42	12,33
C_8	-	-	0,0842
Σ	1,2492	34,804	28,1
H_2			0,0129
Каталлизат			0,863
О.Ч.			66,8
ΔT_1		42-45	56
ΔT_2		26-25	20
ΔT_3		14-15	11

Глава 6. Техничко-экономическая оценка эффективности оптимизации реакторных систем

Повышение качества проектов, снижение их стоимости, сокращение эксплуатационных затрат, увеличение надёжности функционирования производств обеспечивается прежде всего использованием систем автоматизированного проектирования, что позволяет проводить комплексную оценку альтернативных вариантов проектируемых ХТС по технико-экономическому критерию оптимизации.

Предложенная нами методология автоматизированного синтеза оптимальных реакторных систем, как показали выполненные расчёты, позволяет не только значительно сократить человеко-машинные затраты при проектировании установок вторичной переработки нефтяного сырья, но и обеспечивает высокое качество научно-практических рекомендаций и вариантов расчёта. Приведённые в главе 4 результаты расчётов содержащие численные значения параметров РС, использованы для проектирования крупнотоннажной промышленной установки риформинга для Народной Республики Болгарии.

Экономическая эффективность предложенной методологии автоматизированного синтеза РС вторичной переработки нефти возрастёт по мере усовершенствования промышленной технологии производства высокооктановых катализаторов, переходе на производство неэтилированных бензинов. Автоматизированный синтез РС позволит проводить многовариантное проектирование, в то время как при традиционном проектировании это потребовало бы увеличение человеко-машинных затрат.

Общая экономическая оценка складывается из эффекта в сфере проектирования (первоначальный эффект) и эффект оптимизации и реконструкции для действующих производств (последующий эффект).

Техничко-экономический анализ работы промышленной установки Л-35-6 ПО «Ангарскнефтеоргсинтез» показал, что значительное количество неиспользованного сырья на выходе существенно снижает показатели. Катализатор риформинга содержит до 15% непревращённых углеводородов циклического строения.

Ужесточение технологического режима и работы установки (табл. 6.1) улучшает выходные характеристики. Однако, снижение давления и повышение температуры приводят и уменьшают длительность цикла работы катализатора, снижению его дегидрирующих функций и, следова-

тельно, не дают положительного эффекта с точки зрения технико-экономических оценок.

Наряду с разработкой более стабильных катализаторов выход ароматических углеводородов можно повысить путём дополнительной обработки парафинов согласно предложенной нами (гл. 5) технологической схеме. Экстракт после отделения диэтиленгликоля является товарным продуктом, а углеводородная часть рафината вновь подаётся на риформирование. В результате вторичного риформинга более полно протекают реакции дегидроциклизации и изомеризации.

Результаты технико-экономической оценки эффективности реконструкции установки Л-35-6 приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Технико-экономические показатели работы установки Л-35-6

№ пп	Наименование	До реконструкции, Р/т	После реконструкции, Р/т
1	Себестоимость бензола	128-53	126-02
2	Себестоимость толуола	103-52	101-07
3	Себестоимость нефраса	51-28	48-80
4	Средняя себестоимость единицы продукции	87-26	84-78

При расчёте себестоимости принимались во внимание следующие данные:

1. Годовая выработка бензола, толуола, нефраса на установке Л-35-6 составляет 127641 т.
2. Выход составил 40,9 % от сырья.

Увеличение выхода целевой продукции за счёт изменения технологической схемы установки Л-35-6 обеспечивает снижение себестоимости:

$$(C_1 - C_2)Q = (87,26 - 84,78) \cdot 127641 = 316,8 \text{ т.р.} \quad (6.1)$$

Общий экономический эффект (за вычетом затрат на топливо-энергетические ресурсы) составил 280 тыс. руб. в год.

Глава 7. Оптимизация и повышение ресурсоэффективности процесса изомеризации пентан-гексановой фракции

7.1. Основные теоретические положения

Процесс изомеризации пентан-гексановых фракций, выделяемых из нефти или газового конденсата, широко используется для получения высокооктановых изокомпонентов автобензинов.

В настоящее время в связи с ужесточением экологических норм, введением технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» и перспективным переходом на выработку товарных бензинов стандарта ЕВРО-4 и ЕВРО-5, установка изомеризация алканов C_5 - C_6 становится обязательным атрибутом каждого нефтеперерабатывающего завода.

Изомеризация пентан-гексановых фракций наименее затратный и наиболее экономически выгодный процесс производства высокооктановых компонентов бензинов, содержащих минимальное количество бензола и суммы ароматических углеводородов.

Сырьем для процесса изомеризации может быть:

- фракция C_{5+} с ГФУ;
- фракция C_{5+} (ШФЛУ) из природного и попутного нефтяных газов;
- головка н.к. – 62 °С рафината каталитического риформинга;
- головка н.к. – 62 °С после вторичной перегонки прямогонного бензина.

Все эти фракции являются концентратами н-алканов C_5 и C_6 , чем выше содержание суммы н- C_5 и н- C_6 , тем лучше будет протекать процесс изомеризации.

Требования к сырью по вредным примесям:

- содержание серы не более $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %;
- содержание азота не более $0,5 \cdot 10^{-4}$ мас. %;
- содержание влаги не более $0,5 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

7.1.1. Термодинамические и кинетические закономерности процесса

Прежде всего, реакции изомеризации углеводородов – равновесные, и с понижением температуры процесса равновесный выход изопарафинов повышается, но приблизиться к его значениям можно только при бесконечном времени пребывания сырья в зоне реакции или при

очень низкой объемной скорости подачи сырья. С другой стороны, увеличение температуры всегда соответствует увеличению скорости реакции. Следовательно, при низкой температуре процесса действительный выход изокомпонентов будет намного ниже равновесного из-за низкой реакционной скорости. И, наоборот, при высоких температурах к равновесному выходу легче приблизиться из-за высокой скорости реакции. Таким образом, при высоких температурах выход изопарафинов ограничивается термодинамическим равновесием, а при низких температурах – низкой скоростью реакции (кинетическое ограничение) (рис. 7.1).



Рис. 7.1. Зависимость конверсии *n*-парафинов от температуры реакции

Далее представлено сравнение различных типов катализаторов изомеризации по содержанию изопентанов в сумме пентанов от температуры (рис. 7.2).

Степень конверсии *n*-парафинов на цеолитных катализаторах низкая, т.к. лимитируется термодинамическим равновесием. В случае катализаторов на хлорированной окиси алюминия и на сульфатированных оксидах металла конверсия *n*-парафинов выше за счет высокого равновесного содержания изокомпонентов в продукте.

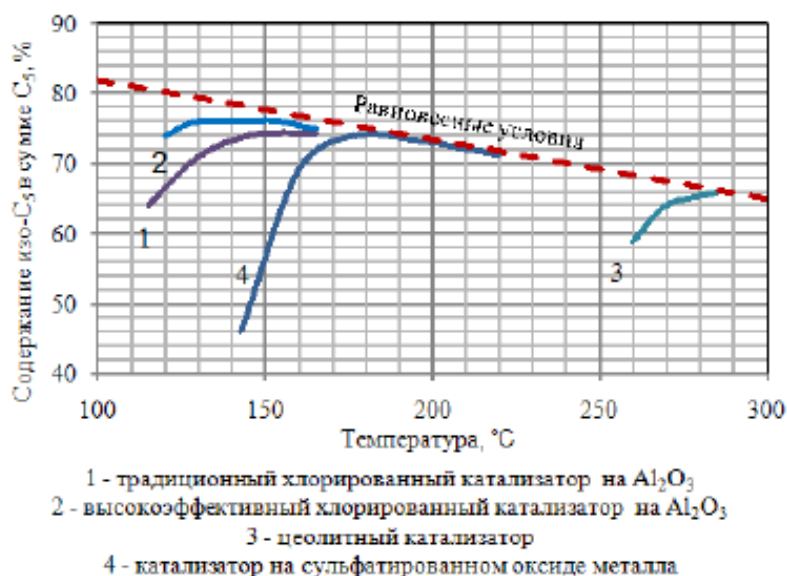


Рис. 7.2. Сравнение различных типов катализаторов изомеризации

7.1.2. Технологическая схема

Поскольку степень превращения C_5 и C_6 алканов на высокотемпературном катализаторе типа ИП-66 составляет около 50 %, изомеризацию на промышленных установках осуществляют с ректификацией реакционной смеси и циркуляции непревращенного сырья. Исходное сырье изомеризации подвергают предварительной гидроочистке и осушке. Установка изомеризации состоит из двух блоков – ректификации и изомеризации. В блоке ректификации производится выделение изомеров из смеси исходного сырья и стабильного изомеризата. Реакторный блок состоит из двух параллельно работающих секций: в одной осуществляется изомеризация н-пентанов, а в другой н-гексанов.

Принципиальная технологическая схема отечественной установки изомеризации бензиновой фракции ЛИ-150В приведена на рис. 7.3.

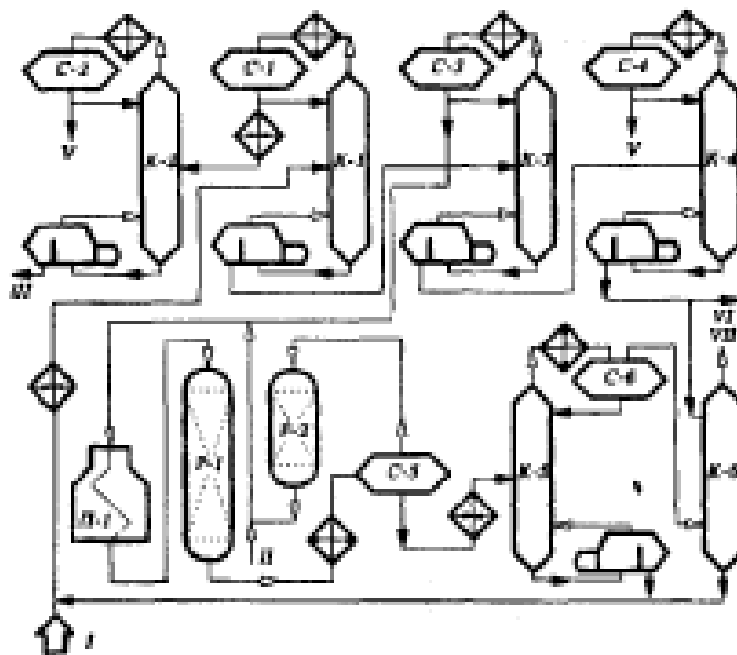


Рис. 7.3. Принципиальная технологическая схема установки изомеризации пентанов и гексанов:

I – сырье; II – ВСГ; III – изопентановая фракция; IV – бутановая фракция; V – изогексановая фракция; VI – гексановая фракция на изомеризацию; VII – жирный газ

Смесь исходного сырья, рециркулирующего стабильного изомеризата и тощего абсорбента поступает на разделение после подогрева в теплообменниках в колонну К-1. Из этой колонны сверху отбирается изопентановая фракция, подвергающаяся дальнейшей ректификации в бутановой колонне К-2, где происходит отделение целевого изопентана от бутанов. Нижний продукт колонны К-1 поступает в пентановую колонну К-3. Нижний продукт этой колонны направляется на фракционирование в изогексановую колонну К-4, с верха которой отбирается второй целевой продукт процесса изогексан.

Отбираемая с верха К-3 пентановая фракция, содержащая около 91 мас. % н-пентана, смешивается с водородсодержащим газом и после нагрева в трубчатой печи П-1 до требуемой температуры поступает в реактор изомеризации со стационарным слоем катализатора Р-1.

Парогазовая смесь продуктов реакции охлаждается и конденсируется в теплообменниках и холодильниках и поступает в сепаратор С-5. Циркулирующий ВСГ из С-5 после осушки в адсорбере Р-2 компрессором подается на смешение с сырьем. Изомеризат после стабилизации в колонне К-5 направляется на ректификацию вместе с сырьем. Из газов стабилизации в абсорбере К-6 извлекается изопентан подачей части гек-

сановой фракции, отбираемой из К-4. Балансовое количество гексановой фракции поступает в аналогичную секцию изомеризации (при низком содержании н-гексана в сырье его изомеризуют в смеси с н-пентаном).

7.1.3. Технологические параметры

Температура. С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких газов. При этом возрастает расход водорода, а выход изомеров снижается.

Давление. Хотя давление не оказывает влияние на равновесие реакции изомеризации н-парафинов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Повышение давления при прочих идентичных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако повышение давления свыше 4 МПа нецелесообразно, так как при этом коксообразование практически не меняется.

Объемная скорость подачи сырья. При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают антибатное влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8...11 °С.

7.2. Оптимизация процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием программы расчета «Izomer»

Октановое число (ОЧ) изомеризата, наряду с другими факторами, определяется выбором технологической схемы процесса. С целью повышения глубины изомеризации применяются различные схемы рециркуляции непревращенных нормальных парафиновых углеводородов.

В процессе изомеризации перерабатывается фракция углеводородов начало кипения -62 °С, которая включает в себя большое количество компонентов. При построении кинетических моделей используются группировки углеводородов по их принадлежностям к определенным гомологическим рядам. В некоторых случаях эти группы можно рассматривать как псевдокомпоненты, характеризующиеся усредненными свойствами по каждой группе углеводородов. Однако, такое агрегирование компонентов смеси не позволяет учитывать влияние состава сы-

рья на качества товарного продукта. Для решения этой проблемы были проанализированы данные хроматографического анализа сырья и изомеризата и составлен список реакций, протекающих в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции (табл. 7.1). На основе данных реакций составляется кинетическая модель процесса.

Таблица 7.1

Основные реакции, протекающие в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции:

Реакции	
$n-C_5H_{12} \rightarrow i-C_5H_{12}$	$2-МП + H_2 \rightarrow \Gamma$
$n-C_6H_{14} \rightarrow 2-МП$	$3-МП + H_2 \rightarrow \Gamma$
$n-C_6H_{14} \rightarrow 3-МП$	$2,3-ДМБ + H_2 \rightarrow \Gamma$
$2,3-ДМБ \rightarrow 2-МП$	$2,2-ДМБ + H_2 \rightarrow \Gamma$
$2,3-ДМБ \rightarrow 2,2-ДМБ$	$C_7H_{16} + H_2 \rightarrow \Gamma$
$n-C_7H_{16} \rightarrow i-C_7H_{16}$	$i-C_7H_{16} + H_2 \rightarrow \Gamma$
$МЦП \rightarrow ЦГс$	$ЦГс + H_2 \rightarrow n-C_6H_{14}$
$3-МП \rightarrow 2-МП$	$МЦП + H_2 \rightarrow 2-МП$
$C_2H_6 + H_2 \rightarrow \Gamma$	$МЦП + H_2 \rightarrow 3-МЦП$
$C_3H_8 + H_2 \rightarrow \Gamma$	$МЦП + H_2 \rightarrow 3,2-ДМБ$
$C_4H_{10} + H_2 \rightarrow \Gamma$	$МЦП + H_2 \rightarrow 2,2-ДМБ$
$i-C_4H_{10} + H_2 \rightarrow \Gamma$	$z-C_7H_{14} + H_2 \rightarrow C_7H_{16}$
$C_5H_{12} + H_2 \rightarrow \Gamma$	$z-C_7H_{14} + H_2 \rightarrow i-C_7H_{16}$
$i-C_5H_{12} + H_2 \rightarrow \Gamma$	$БЗ + 3H_2 \rightarrow ЦГс$
$C_6H_{14} + H_2 \rightarrow \Gamma$	$БЗ + 3H_2 \rightarrow МЦП$

МЦП – метилциклопентан; МП – метилпентан; БЗ – бензол; ЦГс – циклогексан; ДМБ – диметилбутан

Для составления математической модели контактного аппарата кинетическая модель реакторных процессов дополняется гидродинамической моделью потоков в реакторе.

Нестационарная математическая модель представляет собой систему уравнений материального и теплового балансов:

$$G \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial V} \right) = \sum_{j=1}^m W_j,$$

при $z = 0, C = C_0$, при $V = 0, C = C_0$;

$$G \left(\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial T}{\partial V} \right) = \frac{1}{\rho C_p^{cm}} \sum_{j=1}^m Q W_j,$$

при $z = 0, T = T_0$, при $V = 0, T = T_{ex}$.

где G – нагрузка по сырью, м³/с; C_i – концентрация i -го компонента, моль/м³; z – объем переработанного сырья, м³; $i=1, \dots, n$; $j=1, \dots, m$; n

– число веществ, участвующих в реакциях; m – число реакций; W_j – скорость протекания j -ой реакции, моль/м³·с; V – объем реактора изомеризации, м³; T – температура в реакторе, °С; ρ – плотность, моль/м³; Q_j – тепловой эффект j -ой реакции, Дж/моль; $C_p^{см}$ – удельная теплоемкость газовой смеси, Дж/(моль·°С).

7.2.1. Описание программы «Izomer»

«Izomer» представляет собой программный пакет, предназначенный для моделирования в динамическом режиме процесса изомеризации, тестирования и выбора катализаторов, оптимизации параметров технологических режимов и внутренних устройств реактора, контроля производительности оборудования, повышения уровня квалификации персонала.

Возможности программы:

Данный программный продукт позволяет проводить комплексное исследование и мониторинг работы установок изомеризации. Встроенные функции:

1. Исследования влияния состава сырья.
2. Исследование влияния технологического режима.
3. Вывод результатов производится в текстовом виде.
4. Имеется модуль подключения к ETVД («Единая технологическая витрина данных» завода).
5. Расчет вариантов рециклов различных компонентов.

7.2.2. Порядок расчета процесса изомеризации

Для начала работы необходимо запустить программу (файл Izom.exe).

Далее необходимо выбрать дату, за которую необходимо произвести расчет. Для этого в меню необходимо выбрать «Данные» – «Прочитать данные» (рис. 7.4). В открывшемся окне выберите необходимую дату.

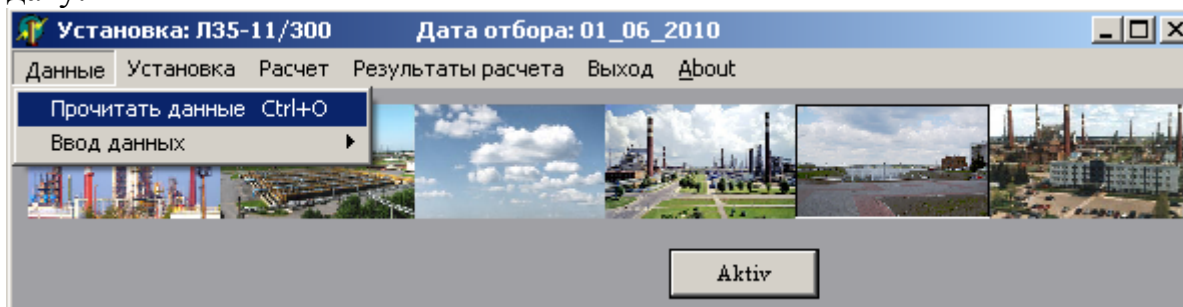


Рис. 7.4. Выбор даты отбора

Далее необходимо провести расчет. Для этого в меню необходимо выбрать «Расчет-изомеризация». Появится окно с технологическими условиями на выбранную дату. В данном окне нужно проверить технологические условия, при необходимости поменять и нажать кнопку «Далее».

Технологические условия ведения процесса

Давление, атм
30.00

Расход сырья, м³/час
90.00

Плотность сырья, кг/м³
657.0000

Расход ВСГ, м³/час
49574.00

Плотность ВСГ, кг/м³
0.2470

Р - 1

Температура, град. С

155.00

-245.0

Р - 2

Температура, град. С

167.00

-245.0

Р - 3

Температура, град. С

175.00

-245.0

Активность
Далее

Состав водородсодержащего газа (ВСГ), % вес.

H2	C1	C2	C3	н-C4	изо-C4	н-C5	изо-C5	Сумма (100%)
87.70	7.88	2.12	0.99	0.14	0.38	0.22	0.94	100.37000

Рис. 7.5. Окно с технологическими параметрами процесса

Программа проведет расчет и покажет результаты расчета (рис. 7.6).

Результаты проведенных расчетов

Таблица , данные от 01_06_2010
Процесс изомеризации

Показатели	Сырье	Продукты	
		1 реактор	3 реактор расчет эксп.
0.ч.,п,н.п.	65.05	76.15	87.91 81.03
C1	.00	-.10	.08 .00
C2	.00	.04	.76 .00
C3	.00	.33	3.93 .00
n-C4	.00	.08	.26 .00
i-C4	.00	.03	.52 .00
n-C5	34.78	21.24	3.83 13.98
i-C5	10.87	24.27	41.83 37.63
n-C6	18.48	7.17	3.75 5.38
2-MP	13.04	18.56	9.44 13.98
3-MP	7.61	8.98	4.36 7.53
2,2DMB	.00	6.05	19.55 11.83
2,3DMB	1.09	3.27	6.22 4.30
n-C7	.00	.00	.00 .00
Si-C7	.00	.00	.00 .00
SC8	.00	.00	.00 .00
ZP	3.26	3.21	3.07 2.15
MZP	7.61	4.09	.99 2.15
MG	2.17	1.87	.91 1.08
BZ	1.09	.90	.50 .00
DMZP	.00	.00	.00 .00
H2	.00	.00	.00 .00
TOLYOL	.00	.00	.00 .00
MZG	.00	.00	.00 .00

Далее

Рис. 7.6. Результаты расчета процесса изомеризации

Для вывода диалогового окна с таблицей результатов (рис. 7.7) необходимо нажать кнопку «Далее».

Результаты расчёта

Таблица | Графики

Дата	01_06_2010	01_06_2010	01_06_2010	01_06_2010	01_06_2010	01_06_2010	01_06_2010	01_06_2010	01_06_2010	01_06_2010	01_06_2010	01_06_2010
	Сырьё	Расч.	Экспер.	Сырьё	Экспер.	Расч.	Сырьё	Экспер.	Расч.	Сырьё	Экспер.	Расч.
0.ч.	65.05	81.07	81.03	65.05	81.93	81.03	65.05	87.91	81.03	65.05	87.91	81.03
C1	00.00	00.05	00.00	00.00	00.02	00.00	00.00	00.08	00.00	00.00	00.08	00.00
C2	00.00	00.26	00.00	00.00	00.28	00.00	00.00	00.76	00.00	00.00	00.76	00.00
C3	00.00	01.16	00.00	00.00	01.36	00.00	00.00	03.93	00.00	00.00	03.93	00.00
n-C4	00.00	00.16	00.00	00.00	00.17	00.00	00.00	00.26	00.00	00.00	00.26	00.00
i-C4	00.00	00.14	00.00	00.00	00.17	00.00	00.00	00.52	00.00	00.00	00.52	00.00
n-C5	34.78	12.59	13.98	34.78	11.21	13.98	34.78	03.83	13.98	34.78	03.83	13.98
i-C5	10.87	32.88	37.63	10.87	34.28	37.63	10.87	41.83	37.63	10.87	41.83	37.63
n-C6	18.48	05.98	05.38	18.48	05.74	05.38	18.48	03.75	05.38	18.48	03.75	05.38
2-MP	13.04	15.00	13.98	13.04	14.40	13.98	13.04	09.44	13.98	13.04	09.44	13.98
3-MP	07.61	07.73	07.53	07.61	07.35	07.53	07.61	04.36	07.53	07.61	04.36	07.53
2,2-DMB	00.00	12.02	11.83	00.00	13.07	11.83	00.00	19.55	11.83	00.00	19.55	11.83
2,3-DMB	01.09	04.47	04.30	01.09	04.71	04.30	01.09	06.22	04.30	01.09	06.22	04.30
n-C7	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
Si-C7	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
SC8	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00

Провести экономический расчёт Построить график Копировать результаты Clear

Рис. 7.7. Диалоговое окно «Результаты расчёта»

Для продолжения расчетов необходимо закрыть диалоговое окно «Результаты расчета».

7.2.3. Оптимизация технологической схемы процесса изомеризации

Схема процесса изомеризации с исполнением в однократном виде является самой простой, используемой в промышленности. Несмотря на низкие эксплуатационные затраты данная схема имеет ряд существенных недостатков, важнейшим из которых является неполное превращение нормальных углеводородов в разветвленные. Вследствие этого, на выходе образуются продукты с невысоким по сравнению с более сложными схемами октановым числом [28]. Исходя из вышесказанного, было предложено рассчитать возможные реконструкции однократной схемы для установки Л-35-11/300 с использованием программно реализованной математической модели.

Технологические условия проведения процесса изомеризации рассматриваемой установки представлены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Технологические условия проведения процесса изомеризации

Параметр	Значение
Загрузка по сырью блока изомеризации, м ³ /ч	90
Температура на входе в первый реактор, °С	132
Общий перепад температур по реакторам, °С	36
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,2

Одним из возможных вариантов реконструкции установки является организация рецикла непревращенных компонентов. Такая схема целесообразна для предприятий с недостатком сырья, и большим содержанием непрореагировавших соединений. Результаты расчета на математической модели для схемы с рециклом н-пентана представлены в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Результаты расчета схемы с рециклом н-пентана (расчеты на модели)

Дата	Октановое число по исследовательскому методу			
	Сырье	Продукт (без рецикла)	Продукт (с рециклом)	Прирост ОЧ
24.12.2010	64,3	81,4	83,8	2,4
28.12.2010	64,4	82,9	84,9	2,0
31.12.2010	63,5	81,1	83,1	2,0
11.01.2011	63,5	81,4	83,7	2,3
20.01.2011	64,8	81,3	83,1	1,8

01.02.2011	64,6	81,2	83,5	2,3
07.02.2011	64,8	81,2	82,9	1,7

Согласно данным табл. 7.3, применение рецикла по н-пентану дает увеличение октанового числа на 2,0...2,8 пункта в зависимости от состава сырья. Реализация такой технологической схемы потребует ввод дополнительного блока разделения продуктов изомеризации (ректификация, адсорбция) и организацию рециркуляционной линии (технологические трубопроводы, теплообменные аппараты, компрессоры).

Повышение степени превращения при смещении равновесия в сторону образования продуктов возможно с применением схемы с предварительной деизопентанизацией сырья. Результаты расчета данной схемы представлены в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Результаты расчета схемы с предварительной деизопентанизацией сырья (расчеты на модели)

Дата	Октановое число по исследовательскому методу			
	Сырье	Продукт (без деизопентанизации)	Продукт	Прирост ОЧ
24.12.2010	64,3	81,4	83,8	2,4
28.12.2010	64,4	82,9	84,9	2,0
31.12.2010	63,5	81,1	83,1	2,0
11.01.2011	63,5	81,4	83,7	2,3
20.01.2011	64,8	81,3	83,1	1,8
01.02.2011	64,6	81,2	83,5	2,3
07.02.2011	64,8	81,2	82,9	1,7

Как видно из табл. 7.4, при деизопентанизации сырья октановое число увеличивается в пределах 1,8...2,3. Это связано со смещением равновесия реакции изомеризации н-пентана в сторону образования изокомпанентов.

Также в данной работе рассмотрена схема реконструкции однопроходной установки, которая включает в себя одновременное выделение изо-пентана из сырья и рециркуляцию нормального пентана. Результаты расчета представлены в табл. 7.5.

Таблица 7.5

Результата расчета схемы в предварительной деизопентанизацией и рециклом н-пентана (расчеты на модели)

Дата	Октановое число по исследовательскому методу			
	Сырье	Продукт (без деизопентанизации)	Продукт	Прирост ОЧ

24.12.2010	64,3	81,4	87,7	6,3
28.12.2010	64,4	82,9	89,2	6,3
31.12.2010	63,5	81,1	87,5	6,4
11.01.2011	63,5	81,4	87,3	5,8
20.01.2011	64,8	81,3	87,9	6,7
01.02.2011	64,6	81,2	88,1	6,9
07.02.2011	64,8	81,2	88,0	6,8

Согласно проведенному анализу результатов (табл. 7.5), одновременное применение рецикла по пентану и предварительной деизопентанизации позволяет повысить октановое число продукта на 6,5 пунктов в среднем.

Поскольку применение схем с рециркуляцией малоразветвленных парафинов приводит с одной стороны к росту октанового числа изомеризата, а с другой – к снижению производительности установок, введем показатель ДОТ – прирост октанотонн – показатель, учитывающий производительность установки и октановое число продукта и сырья:

$$\text{ДОТ} = (\text{ОЧ}_2 - \text{ОЧ}_1) \cdot G \quad (7.1)$$

где ОЧ_2 и ОЧ_1 – октановое число изомеризата и сырья соответственно; G – производительность установки.

С применением данного показателя представляется возможным оценить эффективность работы установок (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Результаты расчета эффективности различных схем процесса изомеризации:

Показатель	Схема 1	Схема 2	Схема 3	Схема 4
Октановое число сырья	64,3	64,3	64,3	64,3
Октановое число изомеризата	81,5	84,1	83,6	87,9
Производительность установки, м ³ /ч	90	90	101,7	101,7
ДОТ	1549	1778	1958	2406

Схема 1 – однопроводная; Схема 2 – с рециклом н-пентана; Схема 3 – с деизопентанизацией сырья; Схема 4 – с одновременной деизопентанизацией сырья и рециклом н-пентана

Как видно из табл. 7.6, в данном случае наиболее эффективной является схема с одновременной деизопентанизацией сырья и рециклом н-пентана, т. к. для нее наблюдается наибольший прирост октанотонн.

Для выбора определенной схемы необходимо также учитывать капитальные затраты, необходимые для реконструкции установки, рис. 7.8, на основе [29].

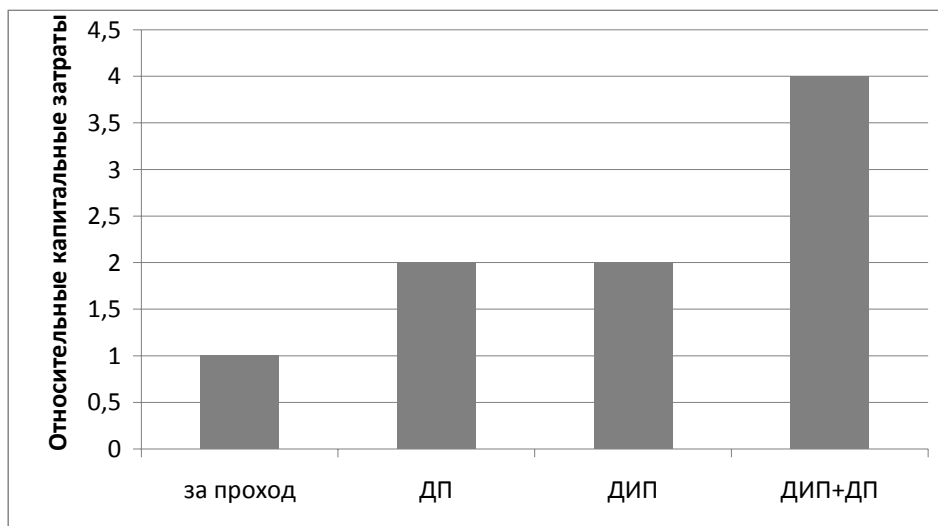


Рис. 7.8. Относительные капитальные затраты при реконструкции установки изомеризации

Примем, что на действующую установку не требуется дополнительного оборудования. Соответственно для реконструкции установки с использованием рецикла пентана (ДП) и деизопентанизацией сырья (ДИП) требуется в 2 раза больше капитальных затрат, а для реконструкции с применением одновременно ДП и ДИП требуется в 4 раза больше затрат [29].

Как видно из рис. 7.8 наибольшие капитальные затраты требуются при реконструкции схемы с рециркуляцией нормального пентана и выделения из сырья изо-пентана. При этом на реконструкцию схемы с рециклом н-пентана или выделения изопентана из сырья требуются одинаковые затраты.

Для оценки экономической эффективности проекта необходимо оценить его срок окупаемости. Для этого была рассчитана относительная прибыль, которую будет давать установка после реконструкции, рис. 7.9.

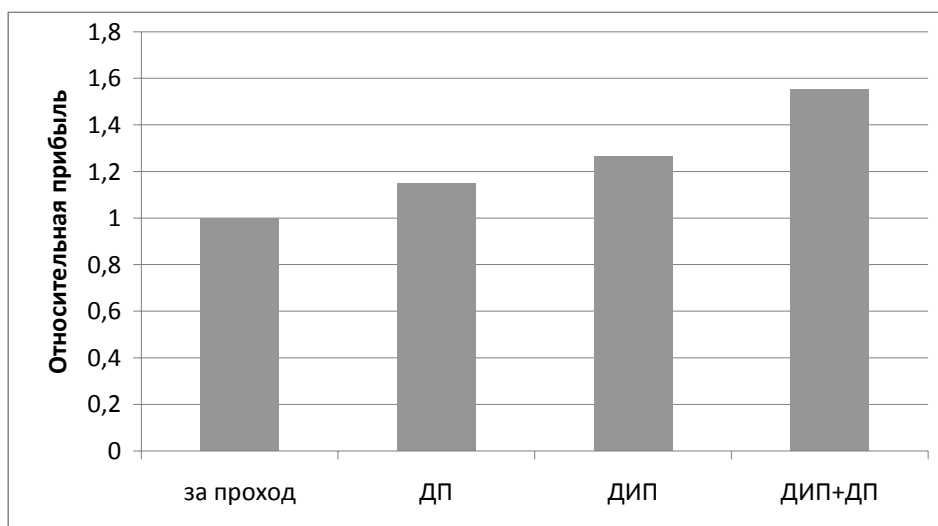


Рис. 7.9. Относительная прибыль при реконструкции установки изомеризации

Из рис. 7.9 следует, что наибольшее увеличение прибыли наблюдается при реконструкции схемы с рециклом нормального пентана и деизопентанизацией сырья.

На основе расчетов относительной прибыли и капитальных затрат был рассчитан срок окупаемости различных вариантов реконструкции однопроходной установки.

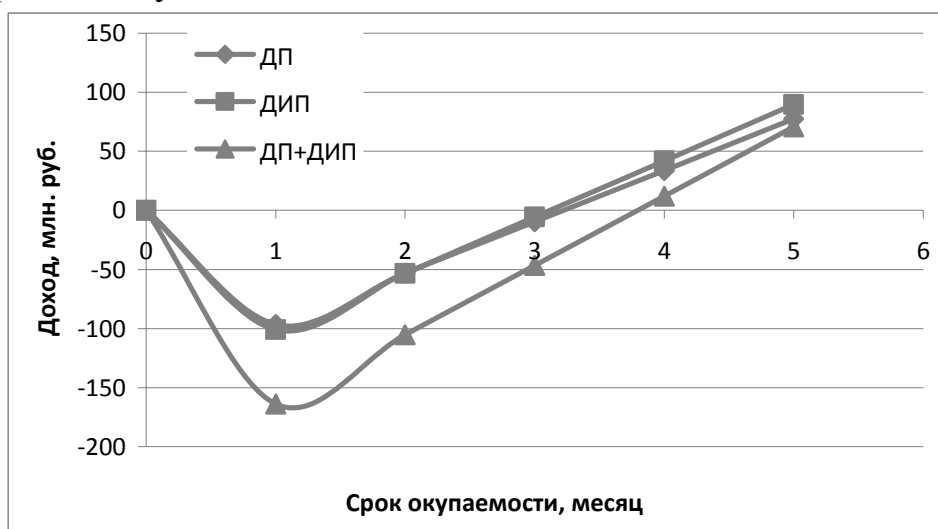


Рис. 7.10. Срок окупаемости при различных реконструкциях однопроходной схемы

Как видно из рис. 7.10, срок окупаемости при реконструкции однопроходной схемы в схему с деизопентанизацией и депентанизацией

составляет около 3 мес., при реконструкцию в схему с применением одновременно ДП и ДИП колонн – около 4 мес.

Таким образом, согласно расчетам на математической модели можно рекомендовать реконструировать исследуемую однопроводную установку Л-35-11/300 в схему с предварительной деизопентанизацией сырья и рециклом н-пентана.

Реконструкция установки изомеризации Л-35-11/300 с организацией рецикла непревращенных компонентов позволит повысить октановое число продукта в среднем на 2...3 пункта, с применением технологии с предварительной деизопентанизации сырья – на 2 пункта. Одновременное использование этих вариантов в одной технологической схеме позволит повысить октановое число изомеризата на 6,5 пунктов. Согласно проведенным на модели расчетам реконструкция установки с применением технологий деизопентанизации сырья и рецикла непревращенных компонентов дает наибольший экономический эффект.

Глава 8. Оптимизация и повышение ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга бензинов

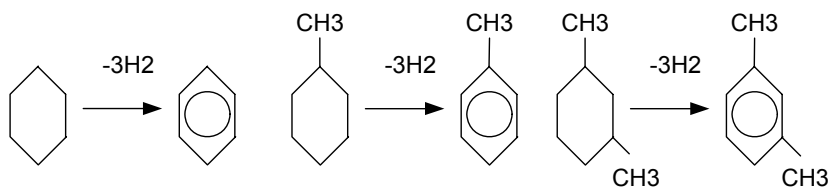
8.1. Основные теоретические положения

В настоящее время процесс каталитического риформинга бензинов обеспечивает низкую себестоимость продукта и занимает центральное место при производстве высокооктановых автомобильных бензинов, кроме этого постоянно совершенствуется его технология, осуществляется поиск способов интенсификации уже действующих производственных установок, используя метод математического моделирования и, в частности, технологические моделирующие системы.

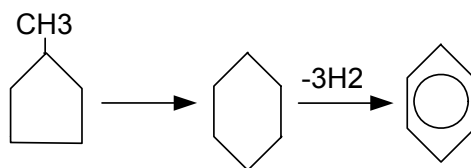
Оптимальный режим эксплуатации катализатора соответствует поддержанию оптимальной активности, которая определяется условиями равновесия реакций коксообразование ↔ гидрирование промежуточных продуктов уплотнения. Количество кокса на катализаторе возрастает при отклонении активности от оптимальной, причем, чем больше это отклонение, тем больше степень зауглероживания катализатора. Регулирование активности катализатора в течение рабочего цикла позволяет снизить коксообразование на поверхности катализатора, что, в конечном итоге приводит к увеличению длительности межрегенерационного цикла на 20-30 % и, соответственно, к снижению себестоимости продукта. При этом определяющим образом на активность влияет углеводородный состав сырья. Если до настоящего времени сопоставимая оценка активности, селективности и стабильности катализаторов риформинга осуществлялась с применением лабораторных кинетических методов, то использование методики компьютерного моделирования позволяет повысить эффективность данного процесса за счет того, что математическая модель построена на физико-химических закономерностях процесса риформинга.

Целевыми в процессах каталитического риформинга являются реакции образования ароматических углеводородов за счет:

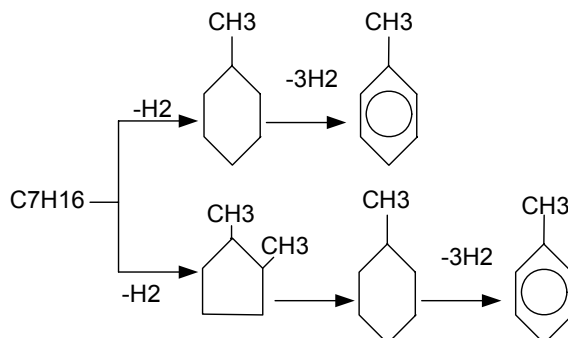
1. Дегидрирования шестичленных циклоалканов:



2. Дегидроизомеризация пятичленных нафтенов:



3. Дегидроциклизации:



Установки каталитического риформинга различных типов включают следующие блоки: гидроочистки сырья, очистки водородсодержащего газа, реакторный блок, сепарации газа и стабилизации катализата.

Принципиальная технологическая схема установки платформинга со стационарным слоем катализатора приведена на рис. 8.1.

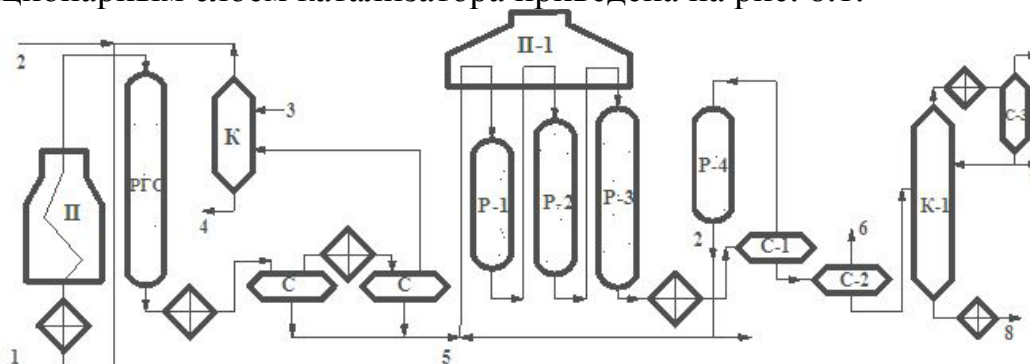


Рис. 8.1. Технологическая схема установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора:

1 – сырье; 2 – ВСГ; 3 – регенерированный МЭА; 4 – раствор МЭА на регенерацию; 5 – гидроочищенное сырье; 6 – газы на АГФУ; 7 – легкий бензин; 8 – тяжелый бензин.

Бензиновая фракция 1 смешивается с ВСГ 2 и подогревается в теплообменнике и печи П, затем направляется в реактор гидроочистки РГО. Газожидкостная смесь отделяется в двух сепараторах от ВСГ и H_2S . Далее ВСГ очищается в колонне К моноэтаноламином от сероводорода и уходит верхом на рецикл

Гидроочищенное сырье смешивается с циркулирующим ВСГ, подогревается в секции печи П-1 и поступает в реактор первой ступени Р-1. На установке имеется 3 адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи П-1 для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего реактора смесь охлаждается в теплообменнике и холодильнике до 20 – 40 и поступает в сепаратор высокого давления С-1 для отделения циркулирующего ВСГ от катализата. Часть ВСГ после осушки цеолитами в адсорбере Р-4 поступает на прием циркуляционного компрессора, а избыток выводится на блок предварительной гидроочистки бензина и передается другим потребителям водорода. Нестабильный катализат из С-1 поступает в сепаратор низкого давления С-2, где от него отделяются легкие углеводороды. Нестабильный катализат после подогрева в теплообменнике поступает в колонну стабилизации К-1. Головная фракция стабилизации после конденсации и охлаждения поступает в приемник С-3, откуда частично возвращается в К-1 на орошение, а избыток выводится с установки [30].

8.2. Оптимизация процесса каталитического риформинга бензинов с использованием программы расчета «Активность»

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики была разработана компьютерная моделирующая система для мониторинга и прогнозирования работы промышленных установок каталитического риформинга бензинов.

8.2.1. Ввод данных в программе «Активность»

Работа с программой «Активность» начинается с выбора установки (вкладка «Выбор установки» в строке меню), но перед этим необходимо отключить функцию ЕТВД. После того как нужная установка выбрана необходимо определиться с технологическими параметрами и составами сырья и катализата. Их можно либо выбирать из уже имеющегося списка либо формировать самостоятельно.

8.2.1.1. Набор данных в автоматическом режиме

Выбирая технологические параметры и составы сырья и катализата из уже имеющегося списка необходимо во вкладке «Данные» выбрать пункт «Выбор данных» и, в появившемся окне, выбрать дату для дальнейших расчетов (рис. 8.2). Технологические параметры и составы сырья и катализата загрузятся автоматически.

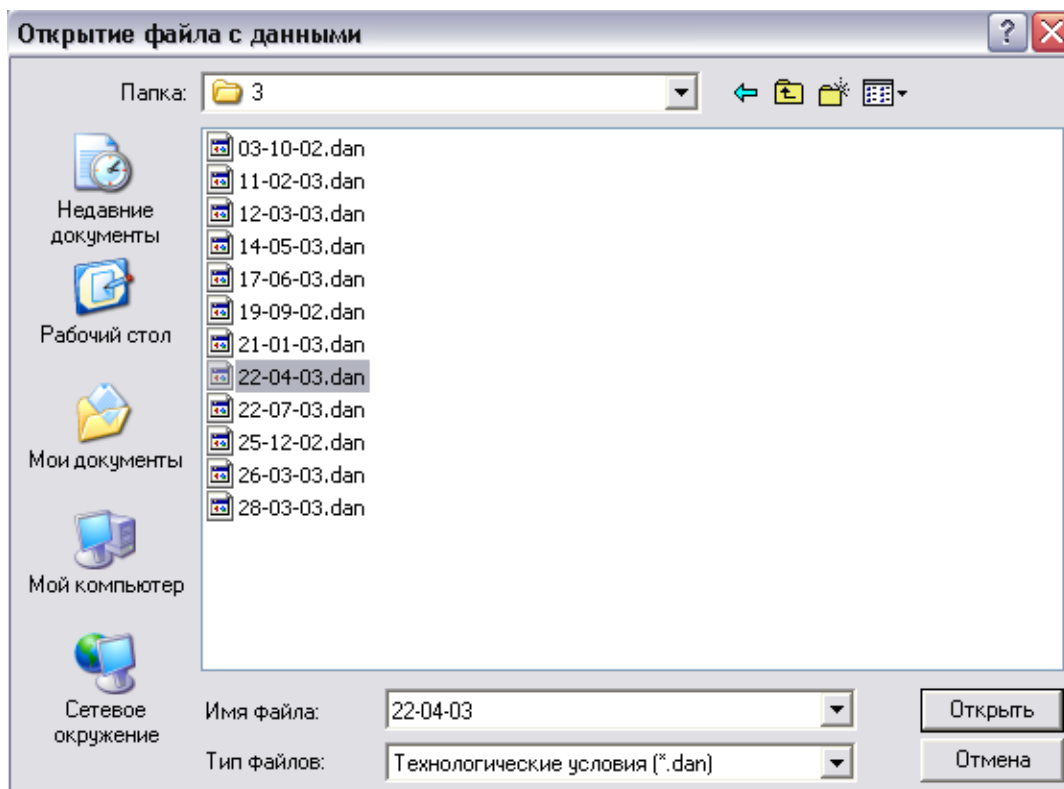


Рис. 8.2. Окно выбора файла с технологическими параметрами работы установки

8.2.1.2. Набор данных в ручном режиме

Для того чтобы задать технологические параметры вручную необходимо во вкладке «Данные» выбрать пункт «Набор данных – Технологические условия», заполнить ячейки в появившемся окне и сохранить набранные данные (рис. 8.3).

Технологические параметры процесса риформинга

Дата отбора: 04.08.2008

Дата регенерации катализатора: 13.12.2005

Объем переработанного сырья, т.: 177727

Расход ВСГ, м.куб/час: 194000,0

Влажность ВСГ, ppm: 23,0

Серы в гидрогенизате, ppm: 0,07

Расход сырья, м.куб/час: 155,0

P-2

Давление, атм: 14,70

Температура, °C: 488,0

Перепад темп., °C: 73,0

P-3

Давление, атм: 14,33

Температура, °C: 488,0

Перепад темп., °C: 37,0

P-4

Давление, атм: 14,03

Температура, °C: 488,0

Перепад темп., °C: 18,0

Печь

Гидрогенизат → Катализат

	H1	C1	C2	C3	n-C4	изо-C4	n-C5	изо-C5	C6	
Состав ВСГ	84,70	5,36	4,11	3,44	0,79	1,00	0,19	0,20	0,21	(100,0%)

Сохранить **<< Назад**

Рис. 8.3. Окно для формирования файла с технологическими параметрами работы установки

Формировать файл (с расширением *.sk), содержащий данные по составам сырья и катализата возможно также двумя способами.

1. Если данные по составам сырья и катализата содержат 69 компонентов, то файл с расширением *.sk можно формировать следующим образом: перейти на вкладку «Данные», выбрать пункт «Набор данных – Состав сырья и катализата». В появившемся окне (рис. 8.5), либо вручную заполнить ячейки, либо открыть уже имеющийся файл, с помощью функции «Открыть», либо импортировать данные из хроматограммы. Для этого копируем колонки состава сырья и катализата из Excel вместе с названиями компонентов (рис. 8.4), отмечаем в окне «Вставить данные из буфера Excel», применяем и закрываем это окно, затем нажимаем кнопку, выделенную на рис. 8.5 и в появившихся окнах ввести номера скопированных столбцов (рис. 8.4). В данном случае это будут сырье – 2 и катализат – 3 (рис. 8.6). После чего необходимо сохранить полученный файл с помощью функции «Сохранить как».

Microsoft Excel - данные для SK.xls по 7 циклу/Г

Файл Правка Вид Вставка Формат Сервис Данные Окно Справка

Arial Cyr 9 Ж К Ч

B12 Компоненты

	BI	BJ	BK	BL	BM
1	1	2	3		
2	Компоненты	Сырье	Стаб.кат-т		
3	этан	0,00			
4	пропан	0,00	0,01		
5	изобутан	0,00	0,06		
6	н-бутан	0,00	0,32		
7	изопентан	0,01	1,61		
8	н-пентан	0,01	1,06		
9	2,2-диметилбутан	0,02	1,43		
10	циклопентан	0,30	0,19		
11	2,3-диметилбутан	0,38	1,53		
12	2-метилпентан	4,57	8,83		
13	3-метилпентан	3,83	7,13		
14	н-гексан	14,96	11,42		
15	метилциклопентан	10,65	3,89		
16	непредельные	0,00	0,03		

Рис. 8.4. Образец файла с покомпонентным составом сырья и катализата

Состав сырья и катализата

Состав сырья и катализата, % вес.

Сырье	Катализат	Сырье	Катализат	Сырье	Катализат
1. Этан	0,000	24. 1,3-ДМЦП (т)	1,200	47. нафт. до С8	1,710
2. Пропан	0,000	25. 1,2-ДМЦП (т)	2,030	48. н-Октан	2,540
3. изо-Бутан	0,000	26. н-Гептан	9,140	49. 1,2-ДМЦГ (т)	0,620
4. н-Бутан	0,000	27. 1,2-ДМЦП	0,460	50. 1,3-ДМЦГ (т)	0,180
5. изо-Пентан	0,000	28. 2,3-ДМГ	0,190	51. 2,3,5-ТМГ	0,210
6. н-Пентан	0,000	29. 1,1,3-ТМЦП	4,000	52. 2,2-ДМГП	0,090
7. 2,2-ДМБ	0,000	30. МЦГ	3,000	53. 2,4-ДМГП	0,500
8. ц-Пентан	0,000	31. 2,5-ДМГ	0,350	54. 2,2,3-ТМГ	0,450
9. 2,3-ДМБ	0,000	32. 2,4-ДМГ	0,330	55. 2,М, 3-ЭГ	0,040
10. 2-МП	0,030			ДМГП	1,520
11. 3-МП	0,040			ДМГП	0,800
12. н-Гексан	0,260			ДМГП	0,000
13. МЦП	0,370			+ЭБензол	2,380
14. 2,2-ДМП	0,000			ЦП	2,180
15. 2,4-ДМП	0,080			-ТМГ	1,120
16. Бензол	0,050			силол	0,420
17. 2,2,3-ТМП	0,000			силол	1,350
18. 3,3-ДМП	0,020			С9	6,990
19. ц-Гексан	1,020			силол	1,190
20. 2-МГ	1,690	43. 2-МГП	1,190	66. нафт. до С9	3,360
21. 2,3-ДМП	0,860	44. 4-МГП	0,350	67. н-Нонан	6,140
22. 3-МГ	2,690	45. 3,4-ДМГ	0,080	68. С9+	29,470
23. 1,3-ДМЦП (ц)	0,940	46. 3-МГП	0,720	69. в т. ч. Ар	7,120
					26,690

Импорт данных углеводородного состава

Вставить данные из...
 буфера Excel
 файла хроматограммы

Применить для...
 сырья
 катализата

Сумма сырья: 99,980 Сумма катализата: 101,010

Фракционный состав и плотность для введенного углеводородного состава сырья, в 0С

НК 0,000 10% 0,000 50% 0,000 90% 0,000 КК 0,000 ρ, г/см3 0,000

Открыть Сохранить как Импорт из хроматограммы Далее

Рис. 8.5. Окно для формирования файла с составом сырья и катализата

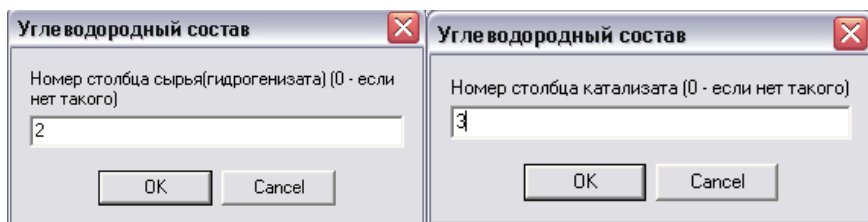


Рис. 8.6. Окно загрузки данных из файла с покомпонентным составом сырья и катализата

2. Если данных по составам сырья и катализата больше, чем 69 компонентов, то файл с расширением *.sk формируют следующим образом:

На основе полученных экспериментальных данных (Рис. 8.7), причем компонентов может быть больше 250, мы должны сформировать файл Excel следующего вида (Рис. 8.8).

Пики

№	Время, мин	Компонент	Вес, %	Объем, %	Мол, %
1	6,367	2,2-диметилбутан	0,008	0,009	0,009
2	7,117	циклопентан/МТБЭ	0,038	0,038	0,039
3	7,167	2,3-диметилбутан	0,184	0,206	0,189
4	7,283	2-метилпентан	1,375	1,552	1,412
5	7,783	3-метилпентан	1,323	1,468	1,358
6	8,483	n-гексан	4,092	4,576	4,202
7	9,650	2,2-диметилпентан	0,055	0,060	0,056
8	9,800	метилциклопентан	2,122	2,090	2,179
9	10,000	2,4-диметилпентан	0,216	0,237	0,222
10	10,317	2,2,3-триметилбутан	0,011	0,012	0,011
11	11,267	бензол	0,532	0,447	0,547
12	11,617	3,3-диметилпентан	0,042	0,045	0,043
13	11,883	циклогексан	1,845	1,748	1,895
14	12,650	2-метилгексан	2,138	2,324	2,196
15	12,767	2,3-диметилпентан	0,981	1,040	1,007
16	12,967	1,1-диметилциклопентан	0,196	0,191	0,201
17	13,400	3-метилгексан	3,278	3,518	3,367

Рис. 8.7. Данные хроматографического анализа

	A	B	C	D
1	Компонент	Вес, %		
2	2,2-диметилбутан	0,008		
3	циклопентан/МТБЭ	0,038		
4	2,3-диметилбутан	0,184		
5	2-метилпентан	1,375		
6	3-метилпентан	1,323		
7	n-гексан	4,092		
8	2,2-диметилпентан	0,055		
9	метилциклопентан	2,122		
10	2,4-диметилпентан	0,216		
11	2,2,3-триметилбутан	0,011		
12	бензол	0,532		
13	3,3-диметилпентан	0,042		
14	циклогексан	1,845		

Рис. 8.8. Исходный файл с данными по составу

Следующим шагом, необходимо создать исходный файл для программы активность. Для этого удаляем все ненужные столбцы, т.е. файл должен выглядеть, как показано на рис. 8.4. Значения концентраций должны быть записаны через точку (0.02, 0.15 и т.д). Это делается либо вручную, либо выделяется столбец, где нужно заменить запятую на точку и через «панель управления»\ «язык и региональные настройки»\ «языковые стандарты и форматы»\ «настройка»\ вкладка: «числа» в графе: «разделитель целой и дробной части» установить точку. Если в названиях компонентов встречаются запятые, то менять на точки их не нужно. Так же необходимо столбец концентраций отформатировать по левому краю.

Ширина первого столбца должна быть 317 пикселей (рис. 8.9), сохраняем полученный файл как тип файла: форматированный текст (разделитель-пробел) (рис. 8.10).

	A	B	C	D	E
1	2,2-диметилбутан	0.008			
2	циклопентан/МТБЭ	0.038			
3	2,3-диметилбутан	0.184			
4	2-метилпентан	1.375			
5	3-метилпентан	1.323			
6	n-гексан	4.092			
7	2,2-диметилпентан	0.055			
8	метилциклопентан	2.122			
9	2,4-диметилпентан	0.216			
10	2,2,3-триметилбутан	0.011			
11	бензол	0.532			
12	3,3-диметилпентан	0.042			
13	циклогексан	1.845			
14	2-метилгексан	2.138			
15	2,3-диметилпентан	0.981			
16	1,1-диметилциклопентан	0.196			
17	3-метилгексан	3.278			
18	1с,3-диметилциклопентан	0.881			
19	1t,3-диметилциклопентан	0.813			
20	3-этилпентан	0.307			

Рис. 8.9. Обработанный файл с данными по составу

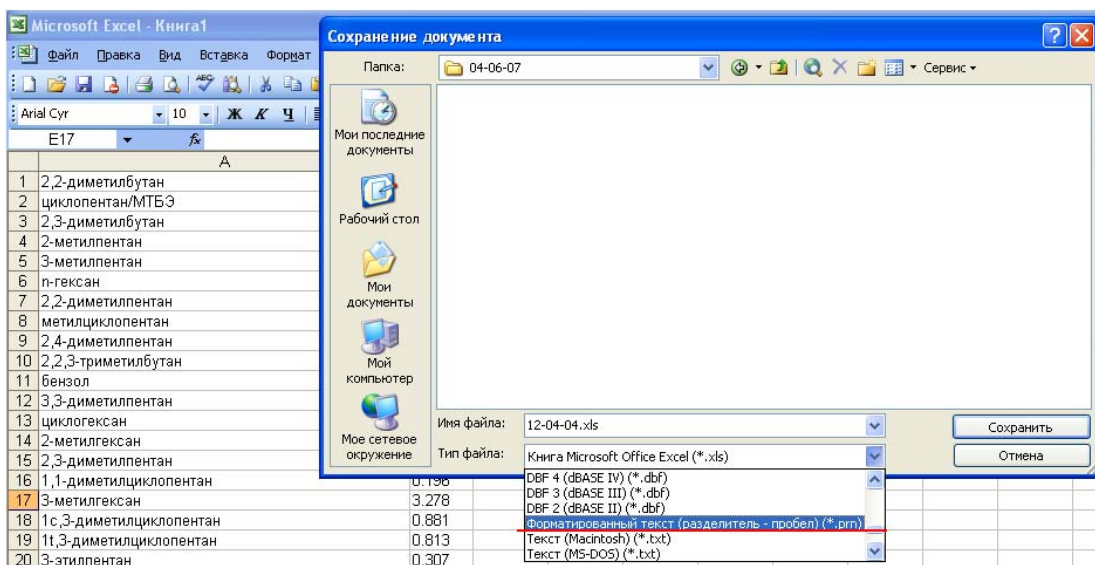


Рис. 8.10. Сохранение данных по составу в формате *.prn

Через «Far», «Total Commander» (или другую оболочку) смотрим, на какой позиции стоят значения, первая цифра должна стоять на 45 позиции, если нет, то в сохраненном файле можно менять ширину столбца (317 пикселей), добиться нужной позиции.

Задаем расширение файлу *.kat, если был создан файл с катализатором и *.sir, если мы расшифровывали сырье (рис. 8.11).

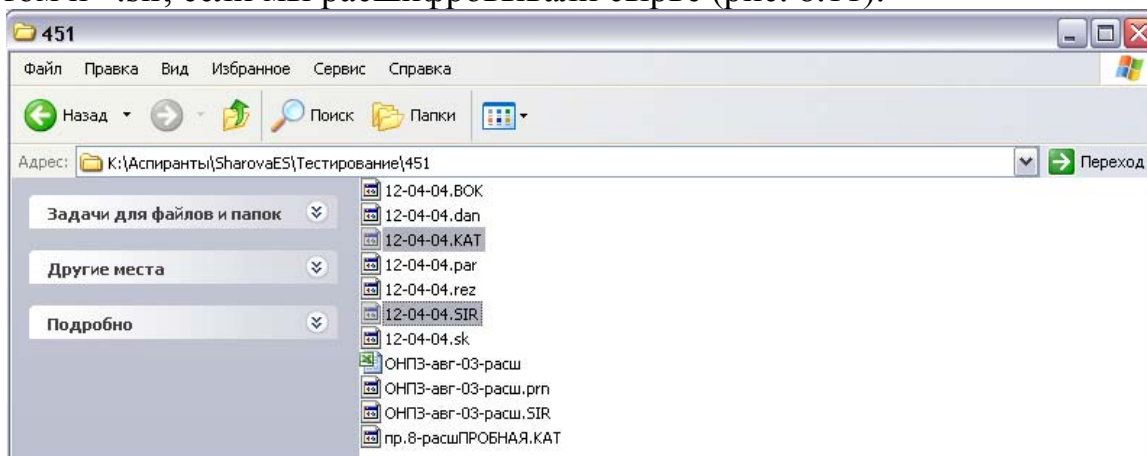


Рис. 8.11. Окно с сформированными файлами по составу

Затем запускаем программу, выбираем меню «Формирование.sk» (рис. 8.12).

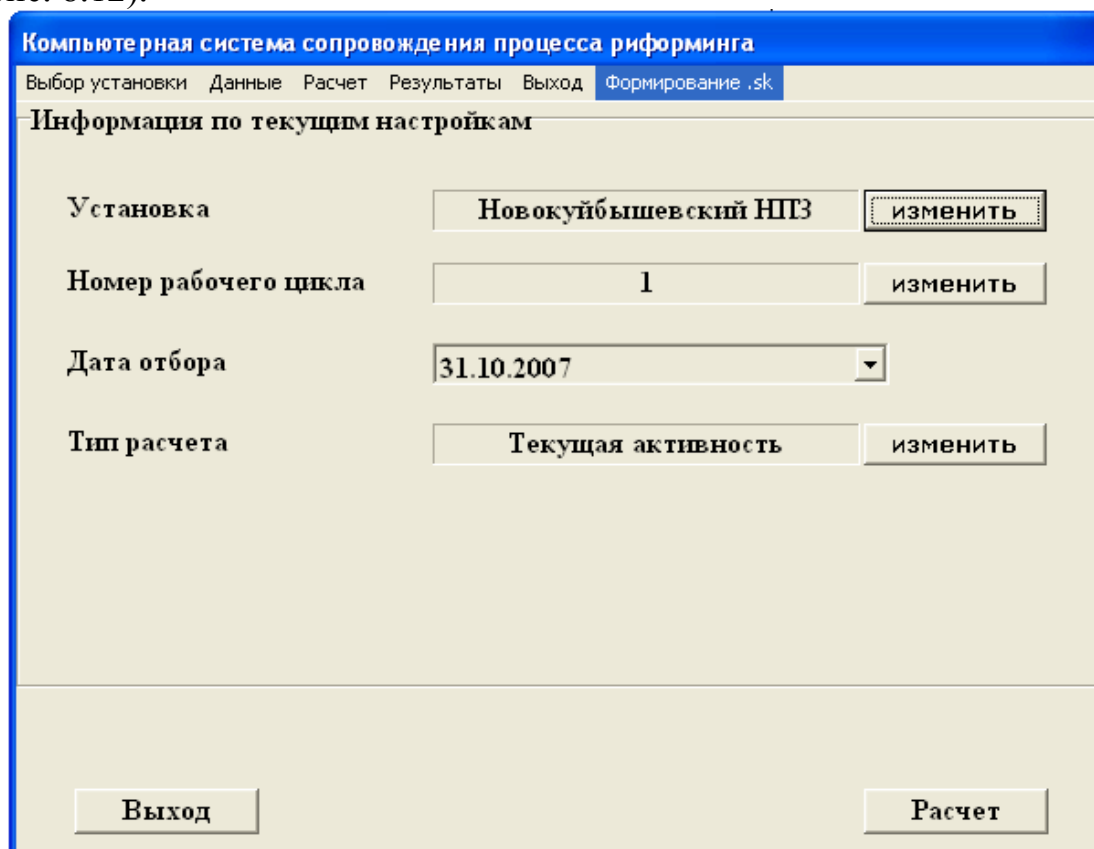


Рис. 8.12. Окно для формирования программных файлов

Запускается соответствующее приложение. Выбираем установку, нажимаем «Далее».

Запускается соответствующее приложение. Выбираем установку, нажимаем «Далее». Выбираем меню «Данные→Набор данных» (рис. 8.13).

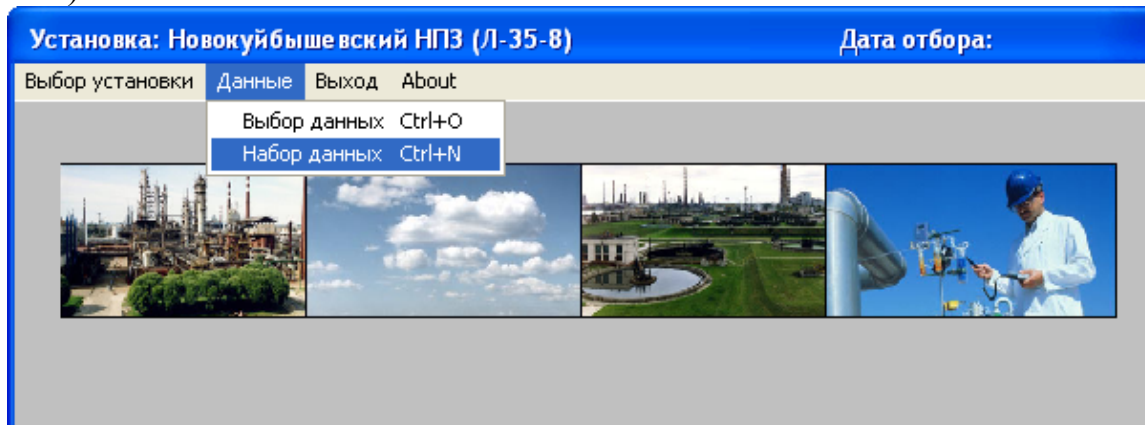


Рис. 8.13. Окно выбора варианта загрузки технологических параметров работы установки

Набираем технологические данные из плана эксперимента, ставим соответствующую дату, сохраняем. Появляется следующее рабочее окно, где требуется ввести данные по сырью. Выбираем открыть. В типе файлов выбираем «Сырье». И выбираем сформированный файл *.sir (рис. 8.14).

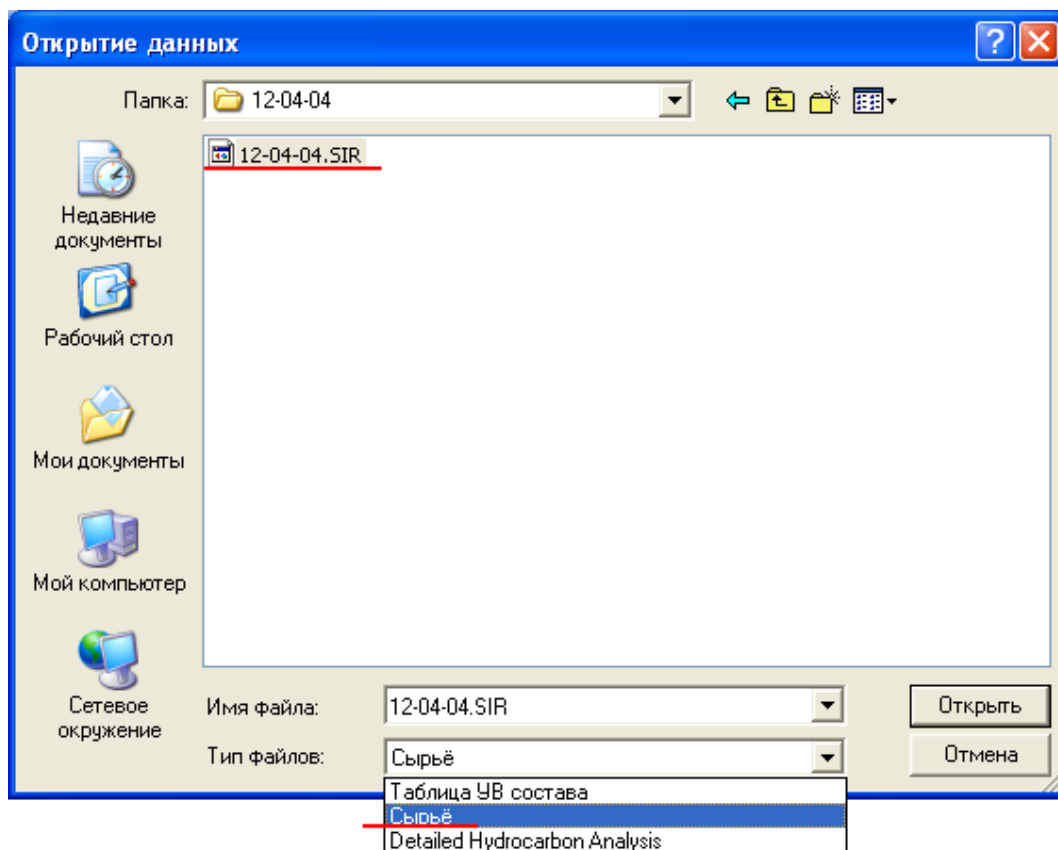


Рис. 8.14. Выбор файла с составом сырья

Нажимаем «Далее». Таким же образом считываем катализат. Нажимаем «Далее». Программа проводит проверку заданных веществ с базой данных. Если какое-то вещество не задано в базе данных, программа выдает следующее окошко, рис. 8.15.

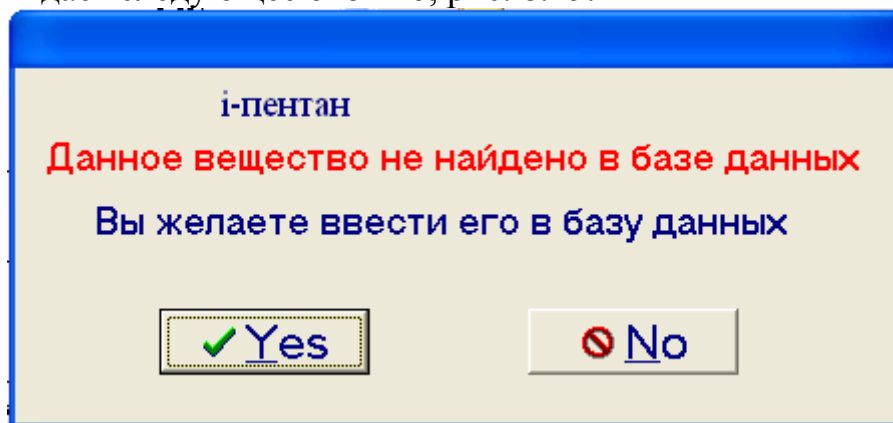


Рис. 8.15. Диалоговое окно формирования базы данных по компонентам

В случае, если вещество не относится к непредельным (окончание -ен), нажимаем «Yes» и следуем инструкциям. Программа автоматиче-

ски проведет проверку и после занесения всех неизвестных компонентов в базу данных будет сформирован файл .sk и программа вернется к начальному окну.

Формируем необходимое количество файлов. Они автоматически сохраняются в подкаталоге программы. Завершаем работу с модулем нажатием кнопки «Выход».

8.2.2. Расчет с использованием программы «Активность»

После того как введены технологические параметры, катализатор и составы сырья и катализата можно приступить к расчетам.

8.2.2.1. Расчет текущей активности катализатора

Активность – удельная стационарная скорость химической реакции при заданных температуре, давлении и составе.

Компьютерная система сопровождения процесса риформинга

Выбор установки Данные Расчет Результаты Графики Выход

Информация по текущим настройкам

Установка	КИНЕФ (ЛЧ-35-11/1000)	изменить
Номер рабочего цикла	3	изменить
Дата отбора	12-03-03	изменить
Тип расчета	Текущая активность	изменить

Выход Расчет

Рис. 8.16. Активное окно компьютерной системы сопровождения процесса риформинга бензинов

В поле «Тип расчета» (рис. 8.16) установить «Текущая активность».

Выбрать пункт меню «Расчет – Расчет текущей активности», либо нажать на кнопку «Расчет» внизу главного окна программы. Далее появится окно с технологическими данными, где при необходимости можно внести изменения и нажать кнопку «Далее». После этого будет произведен расчет и появится окно с основными результатами проведенного расчета.

При необходимости расчета других дат, повторить.

8.2.2.2. Расчет оптимальной активности катализатора

В поле «Тип расчета» (рис. 8.16) установить «Оптимальная активность».

Выбрать пункт меню «Расчет – Расчет оптимальной активности», либо нажать на кнопку «Расчет» внизу главного окна программы. Далее появится окно, где будет предложено выбрать состав сырья и катализата (файл *.sk), после чего в окне с технологическими данными, при необходимости можно внести изменения и нажать кнопку «Далее». После этого необходимо будет указать, на какое значение октанового числа проводить исследование активности катализатора (рис. 8.17). Далее будет произведен расчет и появится окно с основными результатами проведенного расчета.

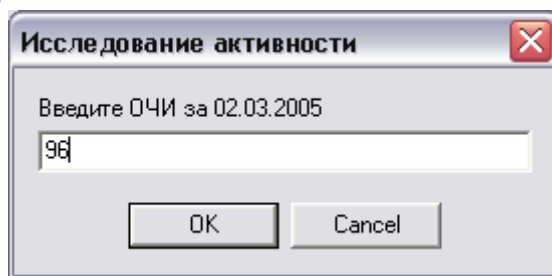


Рис. 8.17. Окно для задания требуемого качества катализата

При необходимости расчета других дат, повторить

8.2.2.3. Исследование влияния состава сырья

В поле «Тип расчета» (рис. 8.16) установить «Исследование влияния состава сырья», либо выбрать пункт меню «Расчет – Исследование влияния состава сырья». Далее появится окно, где будет предложено выбрать состав сырья и катализата (файл .sk), именно выбирая различное сырье (за разные даты) и осуществляется исследование влияния состава сырья.

После осуществления расчета появится окно с основными результатами проведенного расчета и состав сырья за ту или иную дату.

При необходимости расчета других дат, повторить

8.2.2.4. Расчет скорости дезактивации катализатора

При расчете скорости дезактивации катализатора необходимо, чтобы все имеющиеся данные за цикл хранились в одной папке. Расчет будет проводиться сначала цикла, поэтому сначала выбирают базовую дату в поле «Дата отбора» (рис. 8.16).

В поле «Тип расчета» нужно установить «Расчет скорости дезактивации катализатора», либо выбрать пункт меню «Расчет – Расчет дезактивации», появится окно расчета дезактивации (рис. 8.18).

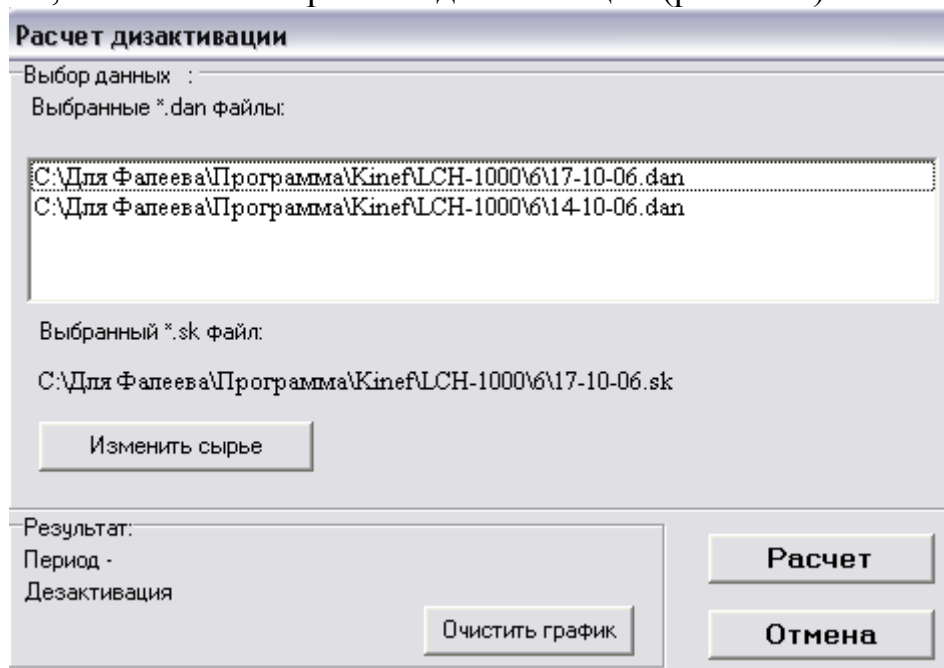


Рис. 8.18. Окно для расчета скорости дезактивации катализатора

Перед расчетом очищаем график. Далее нажимается кнопка «Расчет» и выполняется расчет сначала за первую дату затем за вторую, как обычный расчет активности.

После расчета на графике расчета скорости дезактивации будут показаны точки результатов расчета дезактивации, а на панели «Результат» будет отображена дезактивация катализатора за указанный период.

Для расчета дезактивации за следующую дату нажимаем «Отмена» и в поле «Дата отбора» выбираем следующую дату и уже без очистки графика продолжаем «Расчет».

8.2.2.5. Прогноз активности катализатора

Активность катализатора является важным технологическим параметром. Она варьируется от 1 до 0. Данный программный продукт позволяет проводить прогноз активности катализатора на длительный ин-

тервал времени, что дает возможность промышленникам корректировать технологические параметры и планировать время регенерации катализатора.

При выполнении прогнозных расчетов важную роль играет водород, в особенности при работе на несбалансированных по рению катализаторах. Как известно, водород в риформинге является продуктом реакций дегидрирования и дегидроциклизации. Расходуется водород в реакциях гидрогенолиза (металлические центры катализатора) и гидрокрекинга (кислотные центры). Энергия активации целевых реакций нафтенов и парафинов существенно ниже, чем побочных. Поэтому при возрастании активности (увеличение температуры или снижение нагрузки по сырью) скорость побочных реакций увеличивается больше, чем целевых ($a_{\text{текущая}} > a_{\text{опт}}$) и происходит образование продуктов уплотнения снижается концентрация H_2 в ВСГ.

Прогноз работы установки на определенный период состоит из следующих операций:

1. Выбрать пункт меню «Данные – Выбор данных» и выбрать файл с технологическими данными для расчета (там же должен быть и одноименный файл с составом сырья и катализата, иначе программа выдаст предупреждение об его отсутствии), за эту дату уже должна быть просчитана текущая активность.

2. Выбрать пункт меню «Расчет – Прогноз активности катализатора». Далее появится окно с технологическими данными, где в начале расчета необходимо поставить объем переработанного сырья равным 0 (объем здесь считается от текущей даты), при дальнейших расчетах необходимо изменить дату отбора, на которую делается прогноз, и объем переработанного сырья поставить и нажать «Далее». После этого будет произведен расчет и появится окно с результирующим файлом, где нужно посмотреть октановое число по исследовательскому методу.

3. При необходимости прогноза на другую дату, повторяем пункты а-б. Важно менять дату отбора в окне технологических параметров, так как в сводной таблице сортировка идет по дате.

8.2.2.6. Исследование влияния режимов

Подбор оптимальных технологических параметров является одной из отличительных особенностей данного программного продукта от аналогов. Пользователь может подбирать технологические параметры таким образом, чтобы получить требуемое октановое число, выход продукта, а также увеличить межрегенерационный цикл катализатора с помощью исследования влияния режимов.

В поле «Тип расчета» (рис. 8.16) установить «Исследование влияния режимов», либо выбрать пункт меню «Расчет – Исследование влияния режимов». Далее появится окно с технологическими параметрами проведения процесса, нажав кнопку «Далее» мы проводим расчет.

В поле «Дата отбора» выбирая различные даты, проводится расчет «Исследование влияния режимов». Таким образом, в результирующую таблицу записываются результаты расчетов, по которым мы и оцениваем, как влияет тот или иной технологический режим на процесс.

8.2.2.7. Исследование катализаторов

Перспективное развитие каталитических процессов нефтепереработки объективно связано с повышением наукоемкости этих процессов и, соответственно, уровня, как отдельных процессов, так и всей структурной составляющей всего производства.

Риформинг является наиболее экономичным способом получения высокооктановых катализаторов. Дальнейшее повышение эффективности этого процесса как в рамках оптимизации, тестирования и выбора катализаторов, совершенствование конструкции реакторного блока, так и непрерывного мониторинга процесса связано с развитием и применением метода математического моделирования на физико-химической основе.

Метод математического моделирования в практике кинетического и технологического анализа процессов обеспечивает возможность оценки кинетических параметров различных контактов методом решения обратной кинетической задачи и прогнозирования показателей текущей и стационарной активности, избирательности и длительности межрегенерационного пробега в условиях промышленной эксплуатации. Математическая модель при этом строится на основе нестационарной кинетической составляющей, учитывающей физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности контакта и технологические особенности промышленной установки, а также внутризаводской базы данных по этому процессу.

Точность расчетов и получение достоверных результатов определяется правильностью формирования формализованного механизма многокомпонентного процесса каталитического риформинга на Pt-катализаторах путем агрегирования углеводородов по принципу близости их реакционной способности и учетом нестационарности кинетических параметров катализатора вследствие его дезактивации за счет физического старения, отравления и коксообразования. Нестационарный характер превращения углеводородов объективно приводит к необхо-

димости учета закономерного изменения констант скоростей всех стадий процесса превращения углеводов.

Согласно кинетическому закону действующих масс скорость элементарной реакции при заданной температуре пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, показывающих число вступающих во взаимодействие частиц:

$$w = k \cdot f(C) \quad (8.1)$$

$$f(C) = C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2} \cdot \dots \cdot C_n^{v_n}$$

где W – скорость химической реакции; k – константа скорости; C_i – концентрации исходных веществ; v_i – стехиометрические коэффициенты в брутто-уравнении химической реакции.

Данное уравнение справедливо для элементарных реакций. Сложные реакции могут иметь дробный порядок. Кроме этого для протекания каталитической реакции необходимо наличие структурного и энергетического соответствия между молекулами реагирующих веществ и активным центром катализатора. Константа скорости складывается из двух составляющих: энергетической и структурной, уравнение (8.2).

$$k = A \cdot \underbrace{e^{\frac{\Delta S}{R}}}_{\substack{\text{Энтропийная} \\ \text{составляющая}}} \cdot \underbrace{e^{\frac{E}{RT}}}_{\substack{\text{Энтальпийная} \\ \text{составляющая}}} = k_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (8.2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; ΔS – изменение энтропии в ходе реакции, Дж/моль·К; E – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К.

Согласно микроскопической кинетической интерпретации уравнения Аррениуса-Вант-Гоффа, наличие множителя $A \cdot e^{(-\Delta S/R)}$ обусловлено равновесным Максвелл-Больцмановским распределением реагирующих частиц. Кроме того, зависимость вероятности реакции от энергии активации E этих частиц имеет пороговый характер. Последнее означает, что вероятность реакции быстро возрастает, как только E достигает некоторой величины E_0 , а энтропийная составляющая зависит от температуры. При этом:

$$E = \frac{R \cdot (T_1 \cdot T_2)}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (8.3)$$

где T_1 и T_2 – значения температуры; k_1 и k_2 – значения констант скоростей реакций.

Таким образом, рассчитать кинетические параметры каталитических контактов по измеряемым концентрациям при различных температурах не вызывает затруднений. Другую картину мы наблюдаем в слу-

чае многокомпонентных процессов нефтепереработки. Изменение температуры процесса является следствием протекания множества реакций на поверхности катализатора и однозначной зависимости для расчета энергии активации по изменению температуры не существует. Оценить не только энергетический компонент константы скорости, которым, в основном, оперируют при сравнении и тестировании катализаторов, но и энтропийную составляющую, вклад которой в современных катализаторах для многокомпонентного процесса риформинга представляет собой последовательность этапов формирования схемы механизма, построения кинетической модели и модели реактора с последующей оценкой кинетических параметров. Поскольку энергетический и энтропийный факторы действуют, по существу, в противоположных направлениях, то именно их комплексное рассмотрение и исследование взаимодействия позволяет решать проблемы обоснованного выбора и сравнительной оценки эффективности Pt-катализаторов на основе разработанной нестационарной кинетической модели процесса риформинга с учетом реакционной способности углеводородов перерабатываемого сырья.

Существует множество катализаторов позволяющих повысить выход или октановое число риформата (табл. 8.1). Но одни катализаторы слишком чувствительны к составу сырья, другие стоят баснословно много, третьи требуют поддержания высоких температур. Подбор катализатора очень сложная и наукоемкая задача. Данная программа позволяет проводить исследование различных типов катализаторов и на основе расчетов подбирать необходимый катализатор.

Таблица 8.1

Основные марки каталитических контактов, загруженных на установках риформинга бензинов Российских НПЗ

Установка	Катализаторы
Ачинский НПЗ (ЛК-6У)	Ref-23, R-98
Саратовский НПЗ (Л-35-11-300)	РБ-44У
Лисичанский НПЗ (ЛЧ-35-11/1000)	РБ-44У
Омский НПЗ (Л-35-11/1000)	R-56, R-86, RU-125, РБ-44У
Ангарский НПЗ (Л-35-11/1000)	КР-108У
КИНЕФ (ЛЧ-35-11/1000)	RG-582, ПР-71
КИНЕФ (ЛЧ-35-11/600)	ТНК-23
КИНЕФ (ЛЧ-35-11/300)	ТНК-23
КИНЕФ (ЛЧ-35-11/300Б)	ПР-51
Сургутский ЗСК (ЛКС-35-64/1000)	СГ-3П
Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-6)	ТНК-23, RG-682
Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-8)	ТНК-23, RG-682

Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-11)	ТНК-23, RG-682
Рязанский НПЗ (Л-35-6/300)	ПР-50
Рязанский НПЗ (Л-35-11/600)	ПР-50
Стрижевской НПЗ	КР-108У
Сургутский ЗСК Петрофак	КР-108У

Для наглядности рассмотрим пример расчета по исследованию катализаторов. Выбираем установку и дату отбора сырья, для которой необходимо произвести расчеты (рис. 8.19). В поле «Тип расчета» установить «Исследование катализаторов», либо выбрать пункт меню «Расчет – Исследование катализаторов» (рис. 8.20). Далее появится окно с различными катализаторами, относящимися к данной установке (рис. 8.21). Выбрав катализатор, нажимаем кнопку «Далее».

Компьютерная система сопровождения процесса риформинга

Выбор установки Данные Расчет Результаты Выход

Информация по текущим настройкам

Установка	КИНЕФ (ЛЧ-35-11/1000)	изменить
Номер рабочего цикла	6	изменить
Дата отбора	03-02-06	изменить
Тип расчета	Текущая активность	изменить
Тип катализатора	RG-582	

Выход Расчет

Рис. 8.19. Активное окно компьютерной системы сопровождения процесса риформинга бензинов

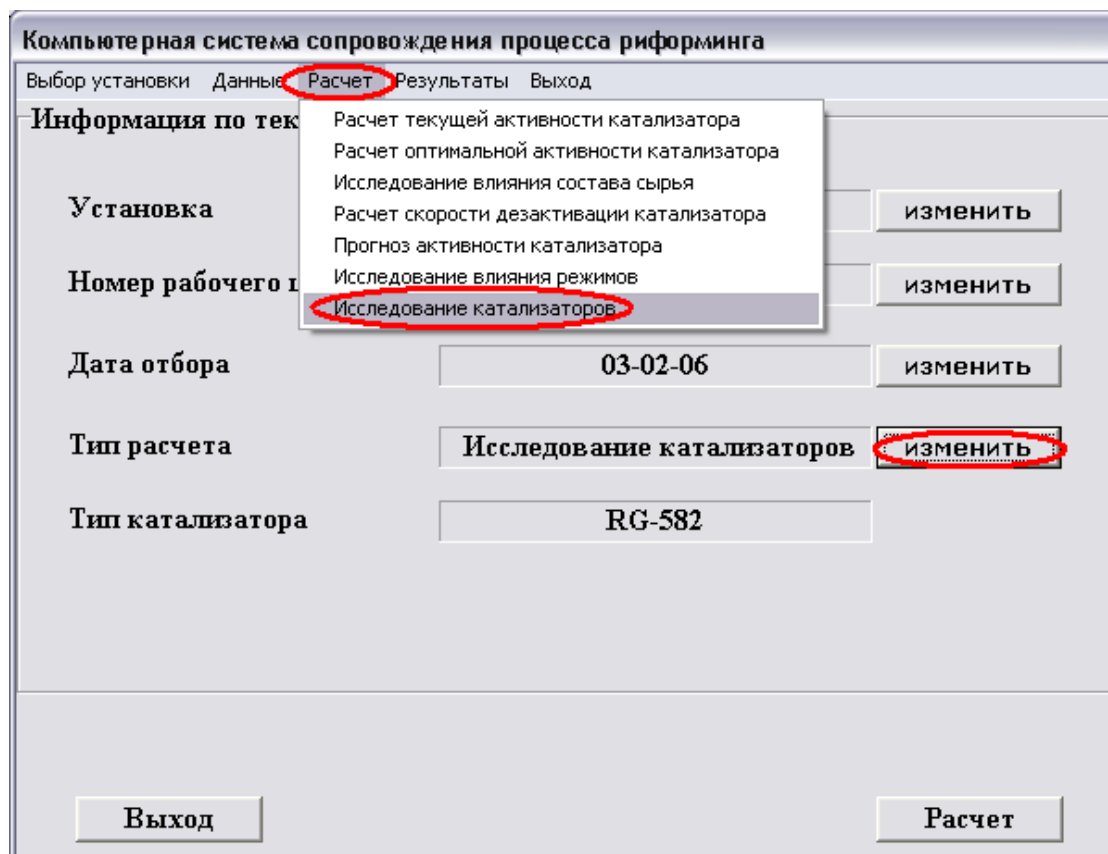


Рис. 8.20. Выбор варианта расчета для исследований

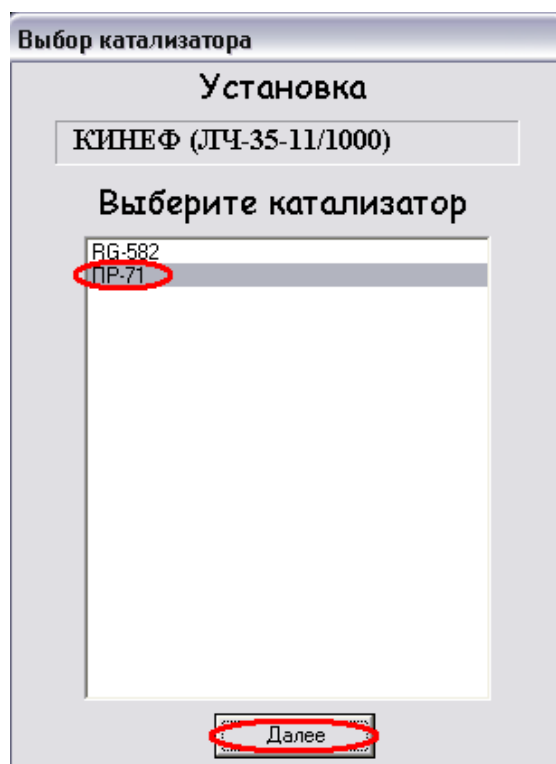


Рис. 8.21. Выбор марки каталитического контакта для тестирования

При расчете пользователь имеет возможность изменить технологические параметры, представленные на рис. 8.22. Продолжив расчет, на экране появится окно «Результаты расчета», где будут отражены основные характеристики риформата (рис. 8.23). Кроме этого в данном окне с помощью дополнительных кнопок можно узнать информацию о сырье, металлическую и кислотную активность, а также получить рекомендации по ведению процесса и сравнить полученные результаты с данными за другую дату (рис. 8.24 – 8.25).

Технологические параметры процесса риформинга

Дата отбора: 02.02.2006

Дата регенерации катализатора: 20.11.2005

Объем переработанного сырья, т.: 212911

Расход ВСГ, м.куб/час: 192000,0

Влажность ВСГ, ppm: 21,0

Серы в гидрогенизате, ppm: 0,20

Расход сырья, м.куб/час: 160,0

P-2

Давление, атм: 14,50

Температура, °C: 488,0

Перепад темп., °C: 65,0

P-3

Давление, атм: 14,23

Температура, °C: 489,0

Перепад темп., °C: 47,0

P-4

Давление, атм: 13,90

Температура, °C: 490,0

Перепад темп., °C: 20,0

Печь

Гидрогенизат → Катализат

Состав ВСГ	H ₂	C1	C2	C3	н-C4	изо-C4	н-C5	изо-C5	C6	
	87,30	4,39	3,60	2,82	0,69	0,79	0,17	0,31	0,23	(100,3%)

Рис. 8.22. Окно с технологическими параметрами работы установки

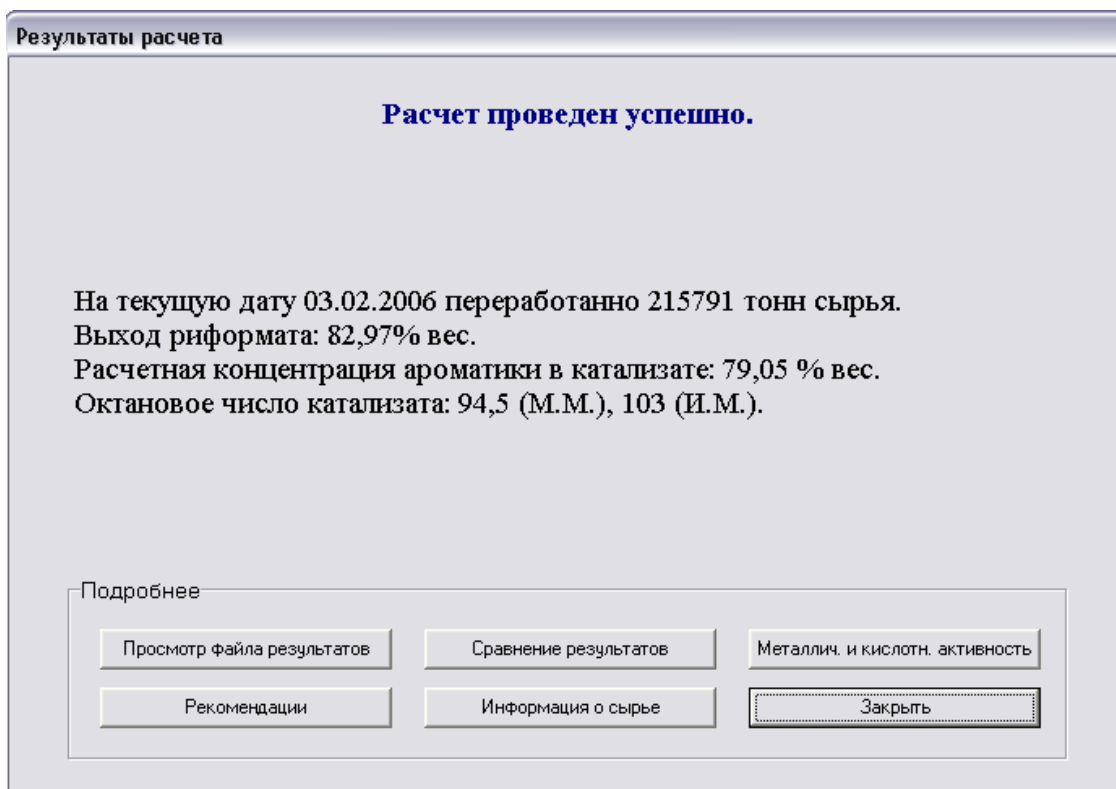


Рис. 8.23. Окно результатов расчета

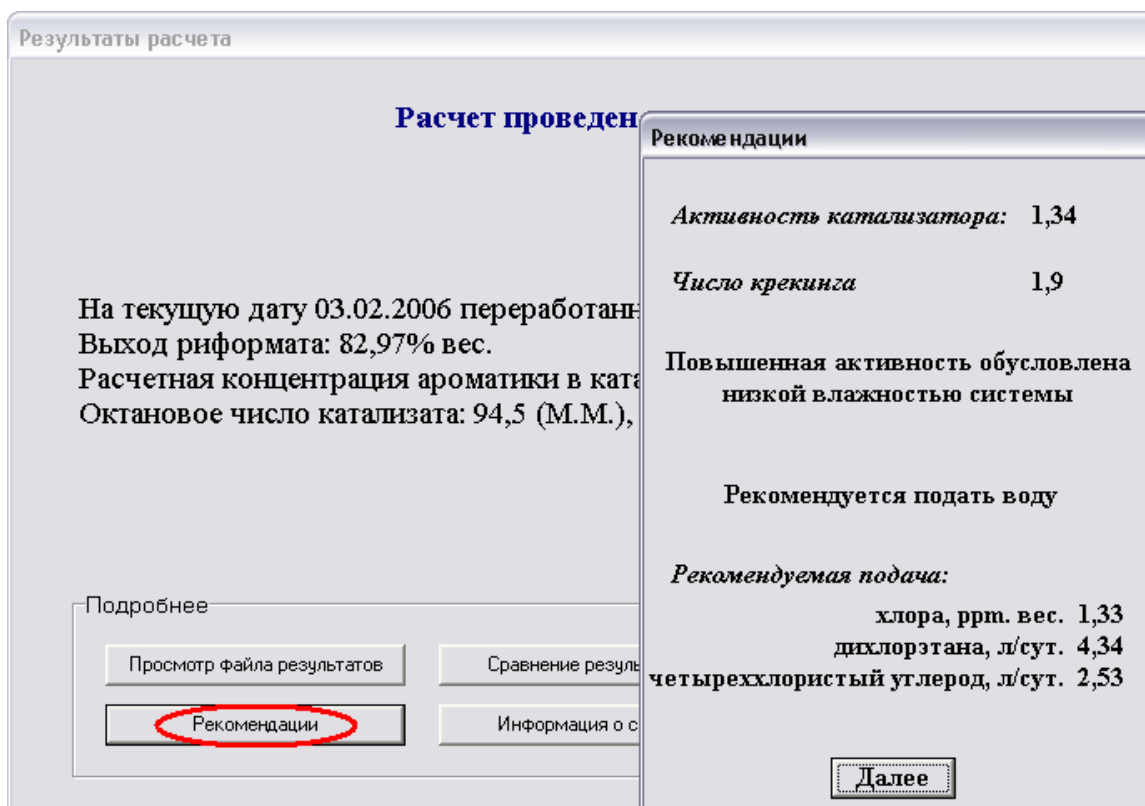


Рис. 8.24. Окно с рекомендациями по оптимизации работы установки

Информация			Металлическая и кислотная активность		
Дата отбора	etvd.sk	03-10-02	<i>Металлическая активность</i>		
Фракционный состав сырья			<i>Расчет</i>	<i>Сравнение</i>	
НК	99.000	87.000	Перепад температур	64,0	60,0
10 %	108.000	100.000	Концентрация водорода	87,40	82,70
50 %	124.000	120.000	Дегидроциклизация	36,67	24,32
90 %	154.000	156.000	Выход водорода, % масс.	3,08	2,52
КК	166.000	173.000	<i>Кислотная активность</i>		
Плотность сырья, г/см ³	0.747	0.746	<i>Расчет</i>	<i>Сравнение</i>	
			Число крекинга	1,9	1,6
			Степень изомеризации	42,00	54,00
			<input type="button" value="Сравнить"/> с 03-10-02 <input type="button" value="Далее"/>		
<input type="button" value="Далее"/> <input type="button" value="Сравнить с"/>					

Рис. 8.25. Дополнительные информационные окна о работе установки

По полученным значениям для различных катализаторов можно составить табл. 8.2.

Таблица 8.2

Сравнение эффективности работы катализаторов различных марок

Катализатор	RG-582	ПР-71
Дата отбора	03.02.2006	03.02.2006
Ароматика, % вес.	77,97	79,05
Степень ароматизации	35,62	36,67
Степень изомеризации	43	42
н-Пар/и-Пар сырьё	0,97	0,97
Расход сырья, м ³ /ч	160	160
Кратн. цирк., м ³ /м ³	1200	1200
Температура входа	488	488
Кокс, % вес.	2,15	3,1
Пар/(Нафт+Аром)	1,22	1,22
МЦП в катал., % вес	0,43	0,42
Перепад температур	64	64
Октановое число о.ч.и.	100,7	103
Активность	0,96	0,92
Число крекинга	1,9	1,9
Водород, %	87,4	87,4
Выход водорода, %	3,03	3,08
Выход риформата	83,1	85,97

На основании данных, приведенных в табл. 8.2 можно сказать, что катализатор ПР-71 показывает лучшие результаты по сравнению с RG-582 по октановому числу и выходу риформата, но не по активности и количеству кокса на катализаторе. Это говорит о том, что его межрегенерационный период будет короче.

Пользователь имеет возможность провести аналогичные исследования на различном сырье (более тяжелом или более легком). Таким образом, можно подобрать катализатор оптимальный для тех технологических режимов и сырья, которые применяются на тестируемой установке.

8.2.3. Результаты расчета с использованием программы «Активность»

Все результаты расчетов сводятся в «Сводную таблицу» и «Графики», их можно просмотреть в меню «Результаты» (рис. 8.26).

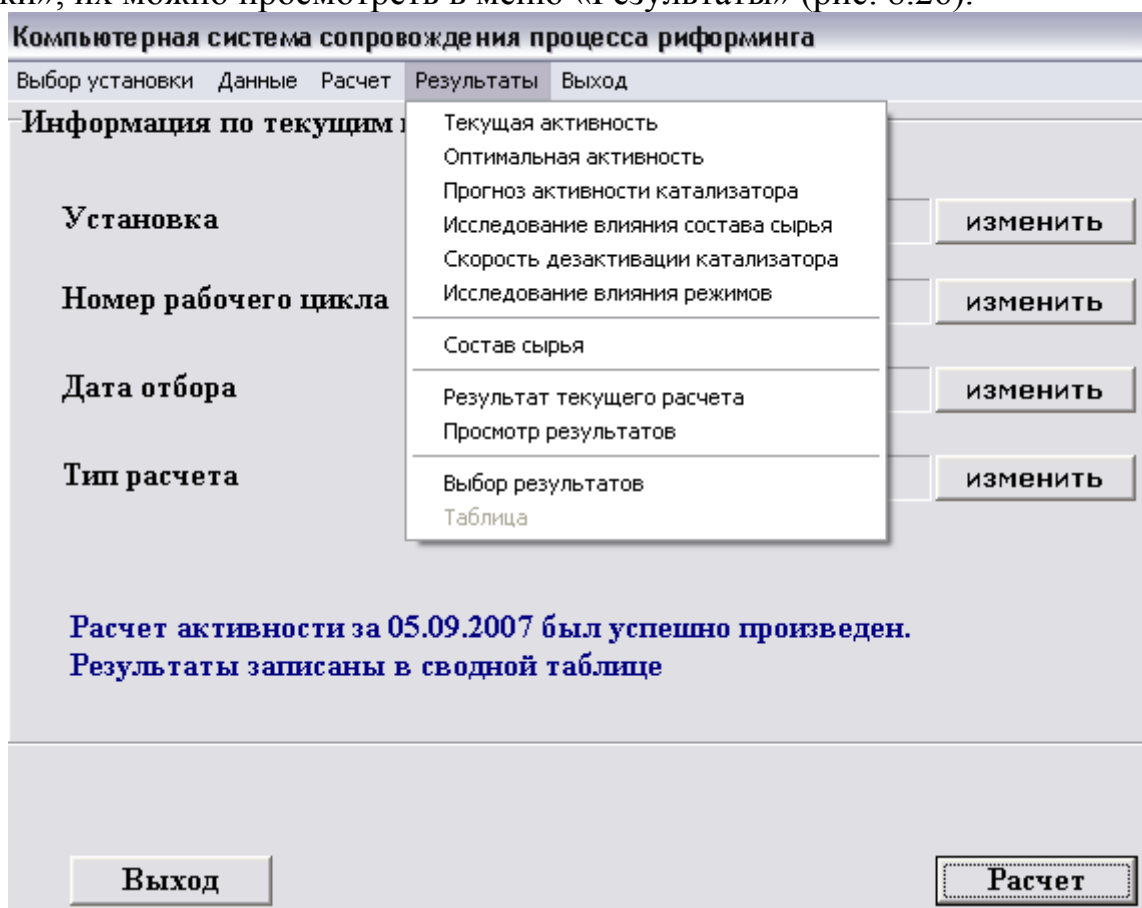


Рис. 8.26. Выбор результата расчета для различных типов исследований

Пример того как выглядят результаты (установка ЛЧ-35-11/1000, сырьевой цикл 1) представлен на рис. 8.27.

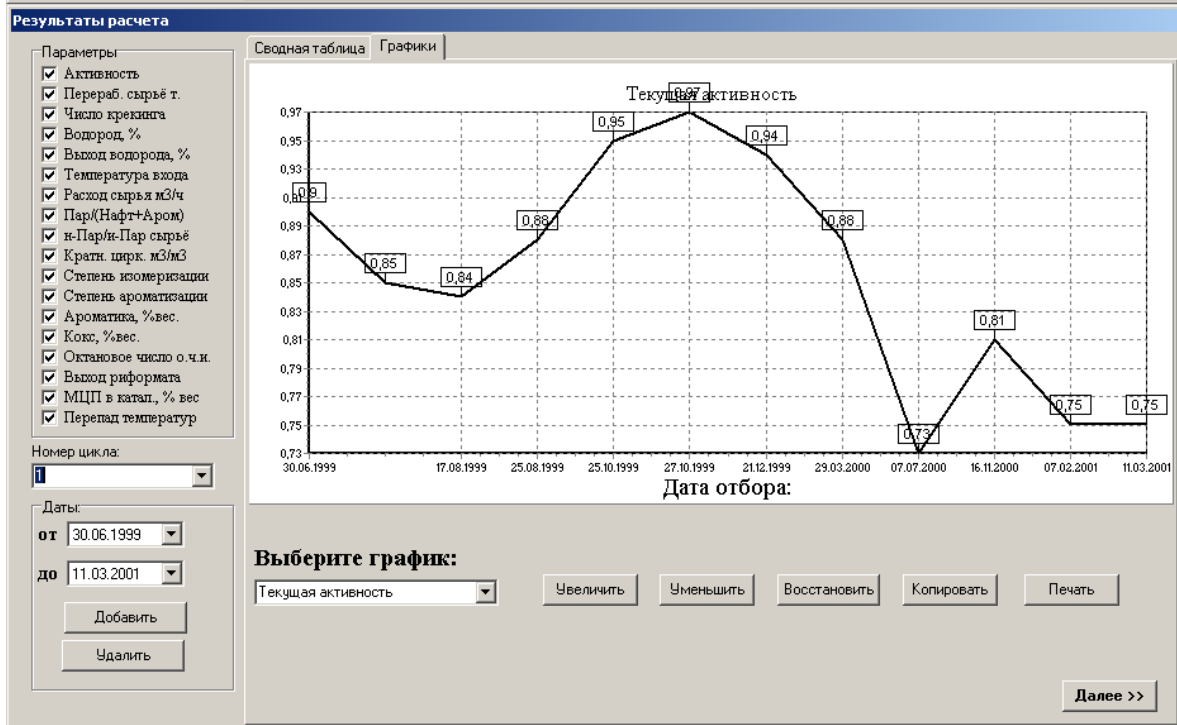
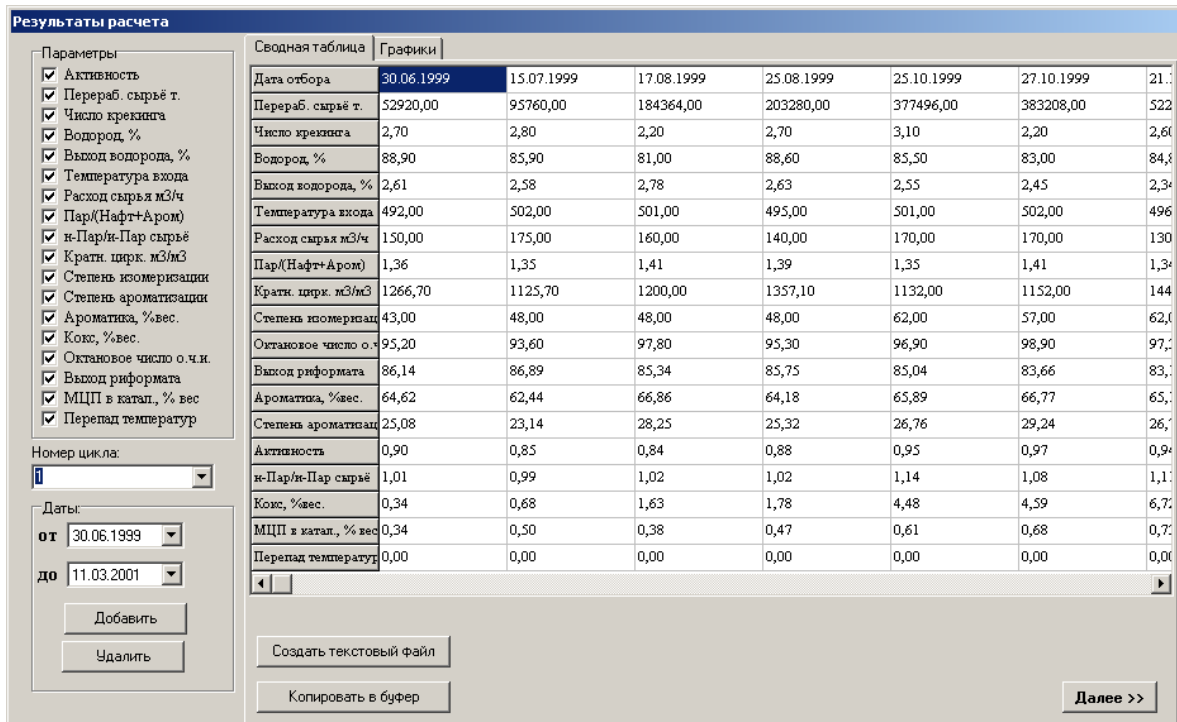


Рис. 8.27. Окно представления результатов расчета в табличной и графической форме

Таблицу можно скопировать в Excel, и далее обрабатывать табличные данные.

8.2.4. Повышение ресурсоэффективности работы действующей установки каталитического риформинга

Установка каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ» является установкой риформинга большой единичной мощности. Катализатор марки RG-492, 582 фирмы «Аксенс» был загружен в реактора в 1999г. В 2006 году на данной установке была внедрена компьютерная система контроля работы катализатора и интегрирована в общезаводскую статистическую базу данных ЕТВД [31]. Схема внутренней архитектуры данной системы контроля катализатора представлена на рис. 8.28.

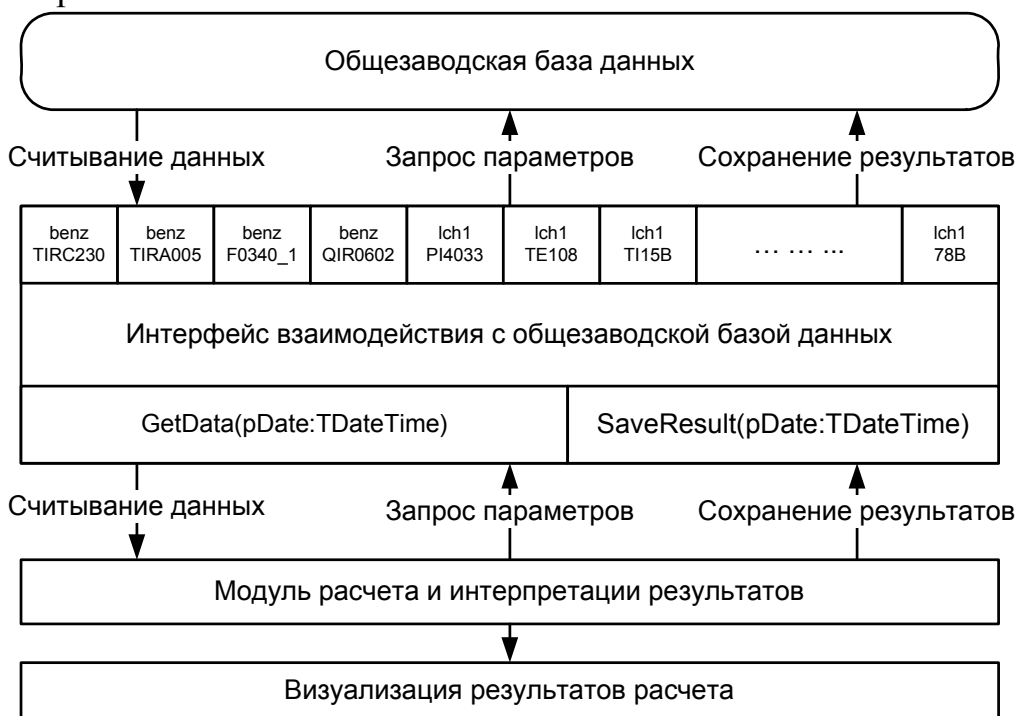


Рис. 8.28. Схема внутренней архитектуры ЕТВД

Таким образом, нестационарная кинетическая модель процесса каталитического риформинга углеводородного сырья и статистическая база рассматриваются как единый информационно-моделирующий блок.

К настоящему времени на установке проведено 8 регенераций, переработано более 8 млн. тонн. сырья. Катализатор отработал 11 лет, в то время как теоретический срок его службы составляет 7 лет. При этом системный мониторинг, проводимый на установке в течение длительного времени, позволил существенно продлить срок службы катализатора, который в настоящее время в полтора раза превысил расчетный [32].

Мониторинг работы промышленной установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000 показал, что состав перерабатываемого сы-

рья влияет не только на значение октанового числа, но и на выход целевого продукта и коксонакопление (табл. 8.3).

Таблица 8.3

Мониторинг работы промышленной установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000

№ цикла	1	2	3	4	5	6	7	8
Активность, отн. ед.	0,9	1,05	0,96	1,08	1,03	0,92	1,02	0,95
Пар/(Нафт+Аром)	1,36	1,25	1,27	1,17	1,22	1,26	1,27	1,36
н-Пар/и-Пар сырьё	1,01	1,14	1,02	1,14	0,97	0,99	1,1	1,07
Кокс, мас. %	0,27	0,12	0,91	0,93	0,96	0,03	0,62	0,19
ОЧИ	95,2	96	96,8	98	97,4	97,8	96,2	96,5
Выход риформата, мас %	86,1	84,7	84,1	83,7	85,9	85,2	85,9	84,9

В октябре 2009 года на данной установке была проведена регенерация катализатора, и начался очередной сырьевой цикл. Мониторинг показал, что изменение активности катализатора в разных сырьевых циклах даже в пределах одной и той же установки, имеет различный характер (рис 8.29).

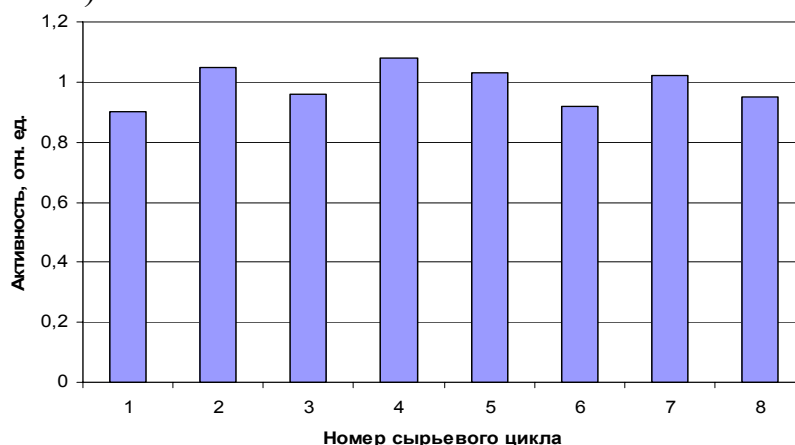


Рис. 8.29. Изменение активности в зависимости от сырьевого цикла

Поэтому частый контроль изменения активности в рамках текущего цикла позволяет определить серьезные отклонения от оптимального режима эксплуатации катализатора. Данная возможность появляется при использовании разработанной нами компьютерной системы «Активность». Мониторинг работы установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ» позволяет проследить тенденцию снижения активности катализатора в начальный период, который может быть обусловлен проскоком серы со стабильным гидрогенизатором, а так же вследствие ряда причин, например неисправностью теплообменного оборудования блока

стабилизации гидрогенезата. Результатом чего происходит попадание части нестабильного гидрогенезата в сырьевой поток реакторного блока каталитического риформинга бензинов.

Оптимальная активность – есть активность катализатора в условии равновесия реакций образования коксогенных структур и их гидрирования. Следовательно, для долгосрочной работы катализатора в будущем, необходимо поддерживать уровень текущей активности максимально близкий к уровню оптимальной активности. Эта задача существенно упрощается при использовании компьютерной моделирующей системы, которая не только позволяет определять уровень текущей и оптимальной активности, но составлять рекомендации, которые позволят вносить коррективы в технологический режим с целью оптимизации процесса. Таким образом, на производстве постоянно требуется поддерживать технологический режим на уровне обеспечивающим равенство текущей и оптимальной активности катализатора. На рис. 8.30 приведено графическое сравнение текущей и оптимальной активностей.

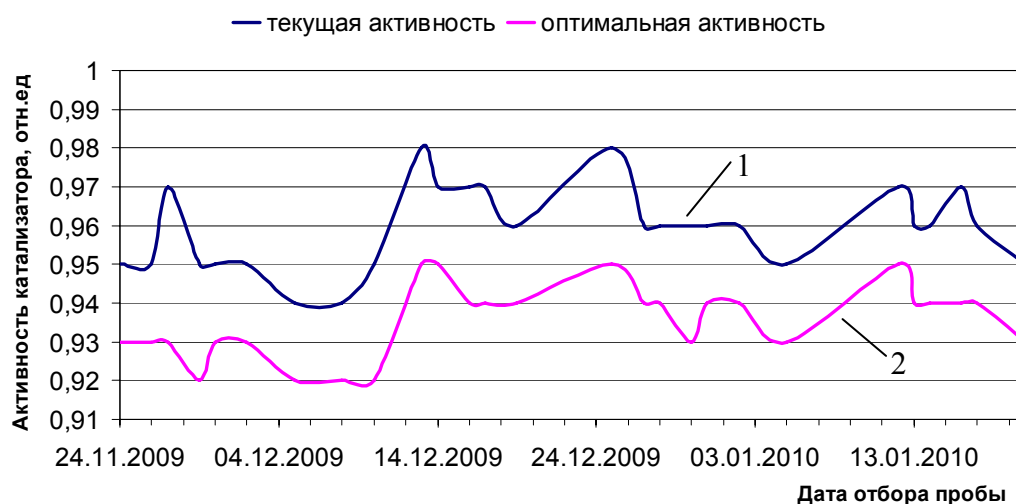


Рис. 8.30. Сравнение текущей (1) и оптимальной (2) активностей

На данном рисунке видно, что технологический режим, заданный на установке в начале нового сырьевого цикла, обеспечивал уровень текущей активности близкий по значению к уровню оптимальной активности.

Прогнозирование каталитической активности реакторного блока риформинга и режимов работы катализатора является очень важной задачей. Процесс прогнозирования осложняется, прежде всего, нестационарностью процесса каталитического риформинга – изменение состава сырья, загрузки установки сырьем и т.д. Причем влияние внешних воз-

мущающих параметров часто невозможно спрогнозировать вообще – аварийные ситуации, спрос на продукцию, перебои поставок сырья и т.д.

Для оценки потенциала работающего катализатора проведено прогнозирование его работы. Параметры прогнозирования приведены в табл. 8.4, прогноз проводился в период с 20.01.10 по 17.11.10, т.е. до того момента как прошел 1 год после регенерации катализатора.

Таблица 8.4

Параметры прогнозирования работы установки ЛЧ-35-11/1000

Параметры прогнозирования	
Начальная температура ввода сырья, °С	483
Расход сырья, м ³ /час	135
Октановое число, ОЧИ.	96
н-Пар/и-Пар сырье	1,07
Пар/(Нафт + Аром)	1,36
Перепад температур, °С	66,5
Кратн. цирк., м ³ /м ³	1435
Водород в ВСГ, %	86,7

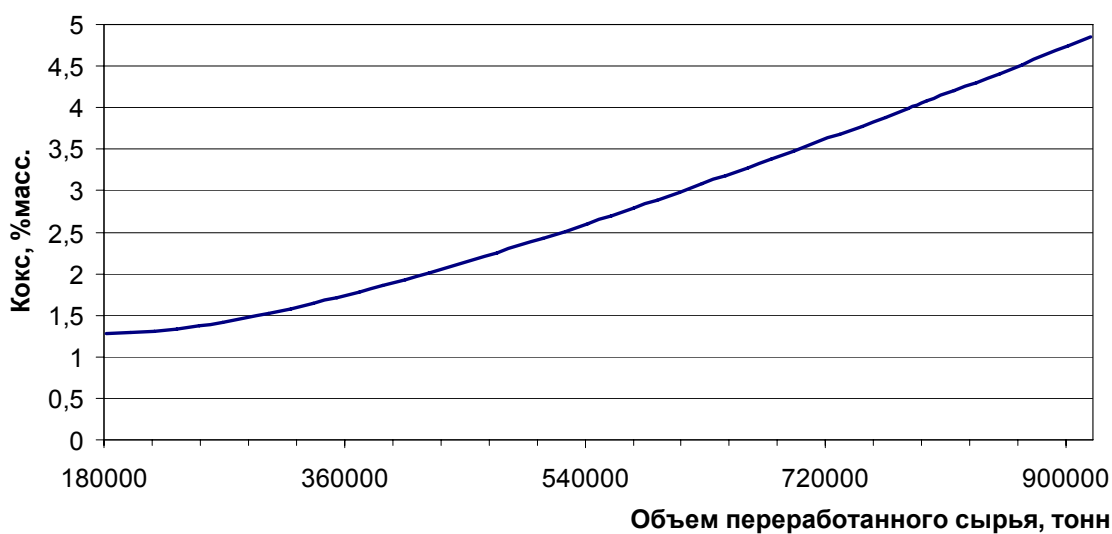


Рис. 8.31. Прогнозирование отложений кокса на катализаторе

Из рис. 8.31 видно, что согласно прогнозу количество кокса на катализаторе к 17.11.10 составит 4,9 %. Проведенный прогноз работы установки в новом сырьевом цикле показал, что при сохранении стационарного режима ее работы, катализатор обладает относительно высоким потенциалом – 0,84 отн.ед. и прогнозные температуры ввода сырья позволяют продолжать сырьевой цикл после 1 года работы установки без регенерации катализатора. Также, в случае стационарности протекаемо-

го процесса, прогнозный расчет позволяет сделать вывод о том, что установка работает не на полной мощности, т.к. количество сырья, переработанного за год составит 918470 тонн, а номинальная мощность установки – 1000 тыс. тонн в год.

Тестирование катализаторов – важнейшая проблема промышленного катализа. Для оценки эффективности применения различных Pt-контактов выбраны катализаторы ПР-71, RG-682 (рис. 8.32, 8.33).

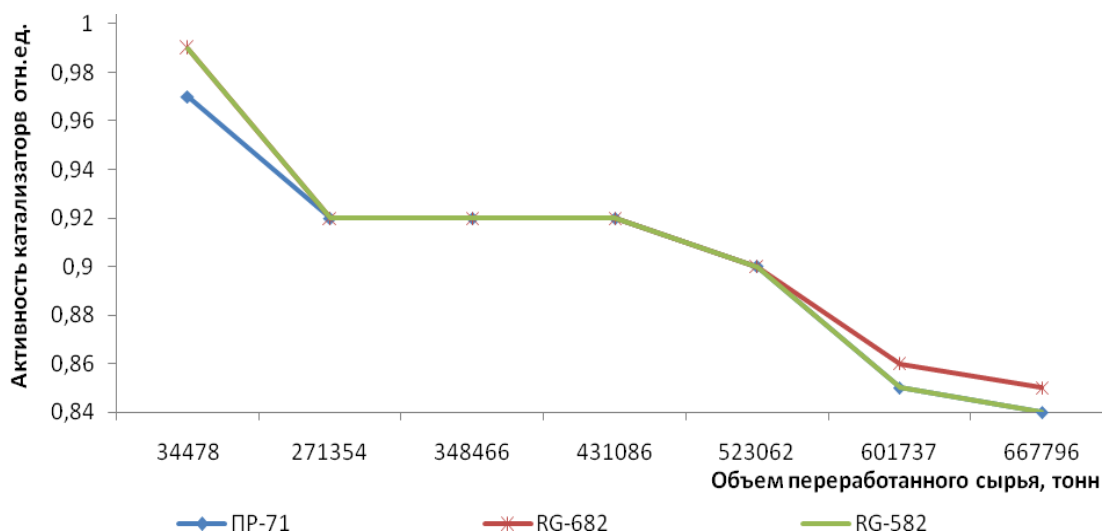


Рис. 8.32. Активность тестируемых катализаторов (расчет на модели)

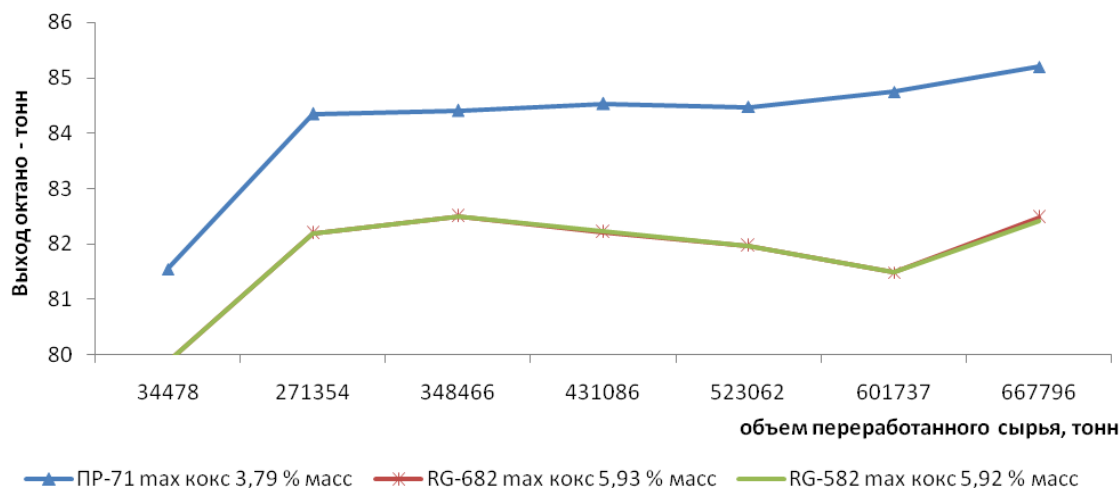


Рис. 8.33. Выход октанотонн при тестировании катализаторов

Из рис. 8.33 видно, что наиболее экономически выгодным оказывается использование такой каталитической системы, как ПР-71. В то

время как катализаторы фирмы Axens показывают, схожие между собой результаты по экономической эффективности.

В связи с физическим и моральным устареванием установок каталитического риформинга бензинов со стационарным слоем катализатора существует необходимость модернизации действующих установок. Главными направлениями по модернизации технологической схемы процесса каталитического риформинга бензинов являются на сегодняшний день реконструкция установок под процессы с непрерывной регенерацией катализатора, реконструкция и дооборудование установок со стационарным слоем катализатора ступенью с непрерывной регенерацией катализатора, внедрение установок с непрерывной регенерацией катализатора, а также разработка новых высокоэффективных катализаторов.

Были проведены расчеты по реконструкции установки ЛЧ-35-11/1000 под процесс дуалформинг с помощью метода математического моделирования.

Сравнение расчетов по процессу дуалформинг (прогнозные расчеты при $T = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$ в первых трех реакторах, а $T = 510\text{ }^{\circ}\text{C}$ в четвертом реакторе с непрерывной регенерацией и $P = 1,2\text{ МПа}$ с расходом сырья $110\text{ м}^3/\text{ч}$) и риформинг со стационарным слоем катализатора (экспериментальные данные с промышленной установки) представлены на рис. 8.34.

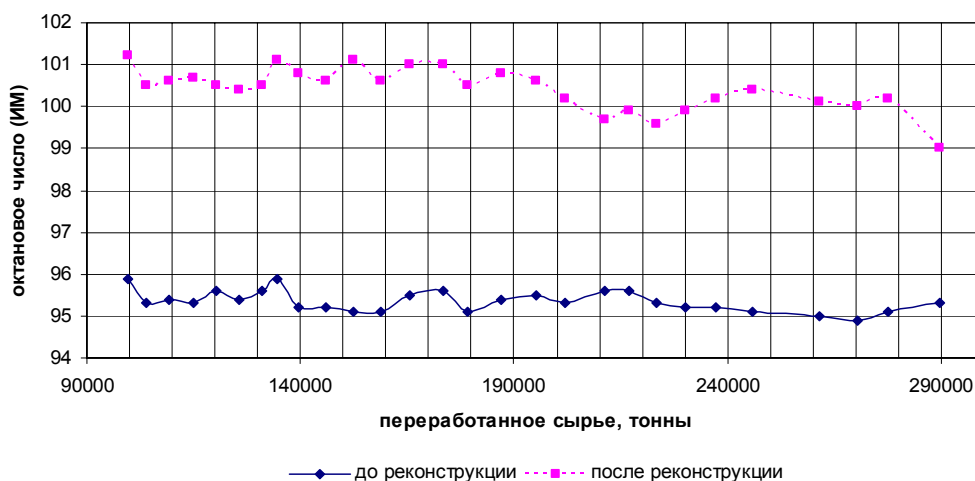


Рис. 8.34. Зависимость октанового числа риформата от объема переработанного сырья. Исходными данными являются результаты изучения состава сырья и технологические условия проведения процесса

Включение дополнительного реактора с непрерывной регенерацией катализатора в имеющуюся технологическую схему установки риформинга позволит, согласно прогнозным расчетам, получать риформат с

октановым числом до 100 пунктов, что на 5 пунктов больше по сравнению с традиционным процессом.

Для полной технико-экономической оценки перевода установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ» на непрерывную регенерацию катализатора, рассматривались три основных, на сегодняшний день, варианта реконструкции установок риформинга (рис. 8.35, табл. 8.5).

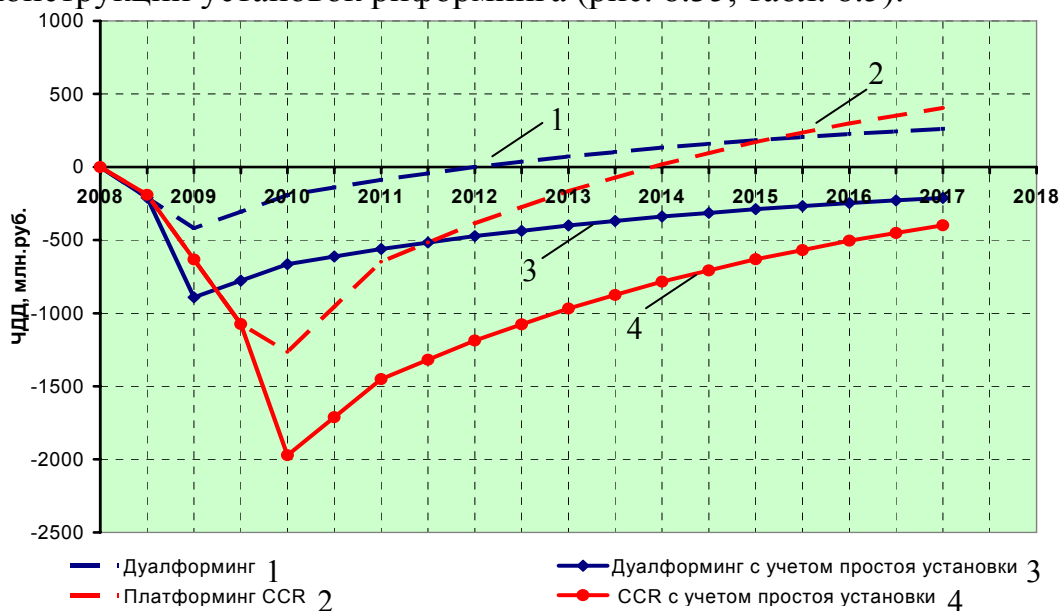


Рис. 8.35. График окупаемости с учетом простоя установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ» на реконструкцию

Таблица 8.5

Количество октанотонн, при годовой выработке риформата

Вариант реконструкции	ОЧИ, п.	Октанотонны
Дуалформинг	98	82 154 380
Октанайзинг	100	83 831 000
CCR	102	85 507 620

Проведенные расчеты показали также, что технико-экономические показатели работы установки риформинга ЛЧ-35-11/1000 с применением технологии непрерывной регенерации катализатора выше, чем с применением традиционной схемы с периодической регенерацией. Однако, отсутствие на предприятии эквивалентного резерва мощностей по процессу риформинга, делает эти инвестиционные проекты реконструкции неэффективными. В связи с вышеизложенным можно рекомендовать строительство новой установки Л-35-11/1000 с технологией непрерывной регенерации катализатора.

Таким образом, метод математического моделирования позволяет решить проблему повышения ресурсоэффективности процессов нефте-

переработки. Становится возможным прогноз длительности цикла работы промышленного реактора при условии учета реакционной способности углеводородов и активности катализатора. Поддержание активности работы катализатора в оптимальном режиме обеспечивает повышение селективности процесса. С использованием моделирующей системы осуществляется выбор оптимальной технологической схемы.

Глава 9 Оптимизация и повышение ресурсоэффективности процесса производства линейных алкилбензолов

9.1. Основные теоретические положения

Сырьевой базой для производства синтетических моющих средств (СМС) являются линейные алкилбензолы (ЛАБ) и линейные алкилбензосульфونات (ЛАБС). Этот продукт для производства жидких моющих средств используют такие компании, как «Henkel», «Procter&Gamble». В настоящее время в мире около 40 заводов по производству ЛАБ и ЛАБС, в России пока только один – входящий в структуру ООО «ПО «Кириши-нефтеоргсинтез». Эти заводы обеспечивают около 70 % всего рынка моющих средств, и прогнозы говорят, что к 2010 году в мире еще будет не освоено 8...10 % рынка. Темп роста потребления ЛАБ в России составляет 6 %.

Постоянное увеличение потребностей в сырье для производства СМС ставит перед персоналом задачу повышения эффективности работы блока без серьезных финансовых затрат или модернизации оборудования блока. Если раньше новые технологические режимы для действующего производства приходилось испытывать исключительно на пилотных установках, то сегодня, с появлением информационных технологий, реализуемых на базе персональных компьютеров, есть возможность проводить текущий анализ и прогнозирование процессов на предмет оптимизации при помощи интеллектуальных систем, в основу которых положена стратегия системного анализа и метод математического моделирования. Именно поэтому, вопрос о разработке технологической моделирующей системы для ключевых процессов производства ЛАБ-ЛАБС является очень актуальным. Использование такой системы позволяет рассчитывать основные показатели процессов; прогнозировать ресурс работы катализатора при заданной выработке ЛАБ; рассчитывать и уточнять материальный баланс блока; оценивать выход товарного и побочного продуктов при различных режимах.

Разработка современных технологических процессов переработки природного углеводородного сырья и оптимальная эксплуатация действующих производств невозможна без применения моделирующих программ, имеющих высокую точность описания параметров технологических процессов и позволяющих без значительных материальных и временных затрат производить исследования этих процессов. Такие мо-

дельные исследования имеют огромное значение не только для проектирования, но для функционирования существующих производств, так как позволяет учесть влияние внешних факторов на показатели действующих производств. В настоящее время инженерам-технологам доступно большое число программных средств моделирования химико-технологических процессов.

В основу всех средств моделирования заложены общие принципы расчетов материально-тепловых балансов химических производств. Последовательность стадий обычно описывается с помощью технологической схемы, каждый элемент которой соответствует определенному технологическому процессу (или группе совместно протекающих процессов). Соединения между элементами технологической схемы соответствуют материальным и энергетическим потокам, протекающим в системе.

ООО «КИНЕФ» является общепризнанным лидером оптовой торговли на Северо-Западе России и производит все виды топлива, продукцию, пользующуюся большим спросом в нефтехимической и лакокрасочной промышленности, на предприятиях бытовой химии и в строительной индустрии, в том числе и линейные алкилбензолы и АБСК (алкилбензолсульфовую кислоту). Комплекс включает в себя ряд технологически связанных блоковых:

- предварительного фракционирования смеси n-парафинов с числом углеродных атомов в ней от 10 до 20. В этом блоке производится целевая фракция нормальных парафинов $C_{10}-C_{13}$;
- дегидрирования фракции $C_{10}-C_{13}$ с применением процессов «Rasol» и «Define», в результате чего получается смесь n-моноолефинов и n-алканов – сырье для следующего блока – алкилирования;
- фтористоводородного алкилирования бензола моноолефинами с получением линейных алкилбензолов с числом углеродных атомов в алкильной цепи от 10 до 14;
- сульфирования полученных в процессе алкилирования ЛАБ серным ангидридом (SO_3) с получением алкилбензолсульфоновой кислоты (АБСК) и линейных алкилбензолсульфонатов (ЛАБС).

Блок-схема потоков комплекса производства ЛАБ, ЛАБС представлена на рис. 9.1.



Рис. 9.1. Блок-схема потоков комплекса производства ЛАБ, ЛАБС:

I – н-парафины с установок «Парекс»; II – фракция н-парафинов C_{10} - C_{13} ; III – фракция н-парафинов C_{14} - C_{17} ; IV – фракция н-парафинов C_{18} и выше; V – ВСГ; VI – смесь н-парафинов и моноолефинов; VII – рециркулирующие н-парафины; VIII – бензол с установки ЛГ-35-8/300Б; IX – тяжелый алкилат; X – линейные алкилбензолы (ЛАБ); XI – сера с установки элементарной серы; XII – линейная алкилбензолсульфокислота (ЛАБСК); XIII – щелочь NaOH; XIV – линейный алкилбензолсульфонат натрия (ЛАБСNa).

Сырьем установки является дизельная или керосиновая фракция нефти. На установке «Парекс» происходит выделение парафинов. После блока предварительного фракционирования, целевая фракция – н-алканы C_{10} - C_{13} – поступает в секцию комплекса производства ЛАБ – блок дегидрирования до нормальных моноолефинов, которые необходимы для алкилирования ими бензола с получением линейного алкилбензола. Процесс ведется на высокоселективном и активном платиносодержащем катализаторе, способном произвести специфическое превращение при очень высоких объемных скоростях. В обычных условиях для процесса дегидрирования при использовании этого катализатора степень превращения н-парафинов в олефины – 12...13 %, поэтому на блок алкилирования поступает значительное количество н-парафинов, которые после алкилирования возвращаются в качестве рецикулята в блок дегидрирования. Селективность к образованию моноолефинов поддерживается на уровне 90 %.

После блока дегидрирования жидкие продукты процесса дегидрирования направляются в блок «Define», где на алюмоникелевом катализаторе происходит гидрирование побочных продуктов процесса дегидрирования, в частности диолефинов в моноолефины. Наличие диолефинов при попадании их в реактор алкилирования приводит к образованию более тяжелого алкилата, к снижению количества ЛАБ и к ухудшению его качества.

В этом случае реактор дегидрирования рассматривается как единый вертикальный цилиндрический аппарат, в который, подается газосырьевая смесь, представляющая собой углеводороды парафинового

ряда C₉-C₁₄. На выходе – смесь парафинов, олефинов, диолефинов – продуктов процесса дегидрирования [33].

Таким образом, если нет необходимости рассматривать процессы, происходящие внутри реактора, то его можно изобразить как адиабатный стехиометрический реактор с заданной степенью превращения.

Повышение технологической и экономической эффективности переработки углеводородного сырья и получение продукта требуемого качества остаются актуальными задачами развития и совершенствования процессов нефтепереработки. Однако прогнозирование работы установки при изменении режимов эксплуатации или состава сырья наиболее эффективно может быть выполнено с использованием метода математического моделирования. Эффективным инструментом для решения поставленной задачи является компьютерная моделирующая система, основанная на математических моделях физико-химических процессов, протекающих в реакторном блоке.

9.2. Оптимизация процесса производства линейных алкилбензолов с использованием программы расчета «PDA»

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики была разработана компьютерная моделирующая система для мониторинга и прогнозирования работы промышленной установки производства линейных алкилбензолов.

9.2.1. Запуск программы «PDA»

При запуске программы возникает окно ввода пароля (рис. 9.2) для учетной записи на сервере единой тематической витрины данных (ЕТВД) нефтеперерабатывающего предприятия.

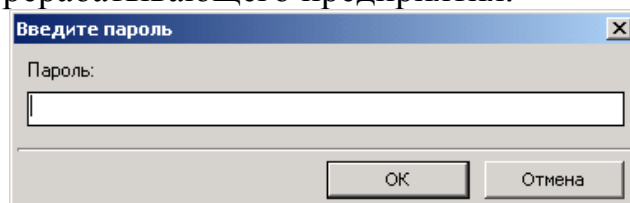


Рис. 9.2. Вход в систему

Кнопку «Отмена» в окне ввода пароля нужно нажать в том случае, если при проведении расчетов ЕТВД использоваться не будет или в том случае, если ЕТВД недоступна, например, при проведении расчетов на локальном компьютере, не подключенном к ЕТВД. При этом появится диагностическое сообщение об ошибке подключения к базе данных (рис. 9.3).

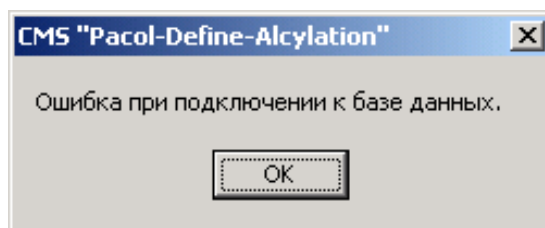


Рис. 9.3. Ошибка при подключении к базе данных

После нажатия кнопки «ОК» откроется основное окно программы. Если подключение программы к ЕТВД выполнено корректно, откроется основное окно программы (рис. 9.4).

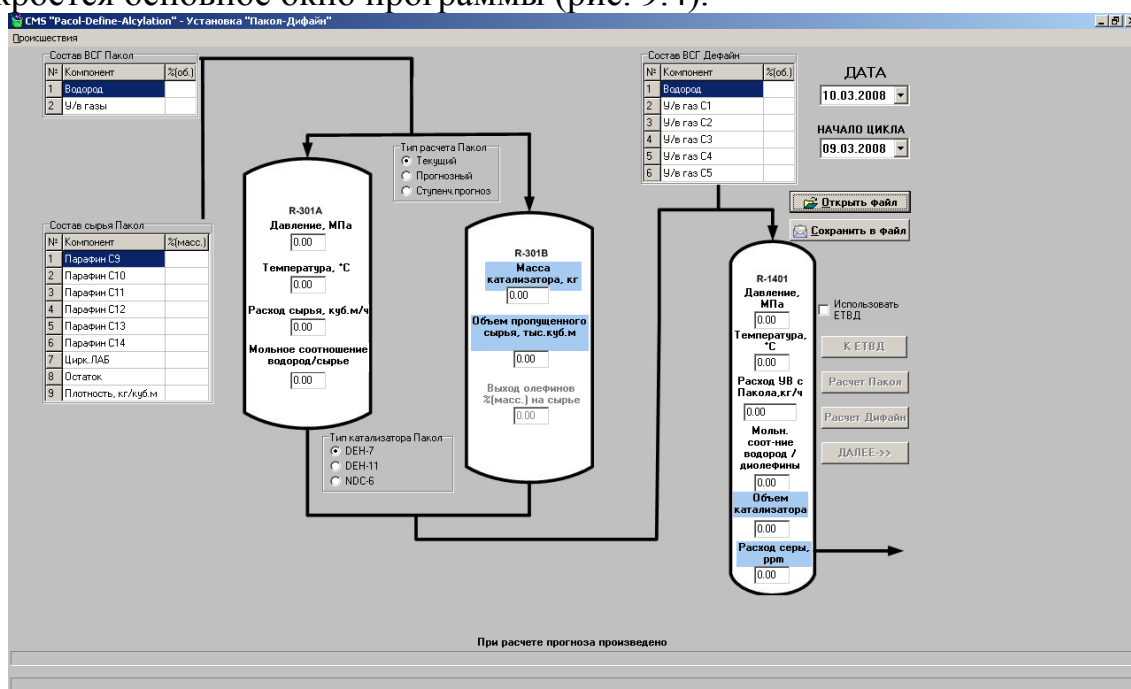


Рис. 9.4. Главное диалоговое окно программы

9.2.2. Ввод входных параметров в программе «PDA»

Перед проведением расчетов необходимо ввести все входные параметры (заполнить все строчки ввода на главном окне). Это можно сделать тремя способами: считать данные из ЕТВД, считать данные из файла, ввести данные вручную.

По умолчанию (при запуске основного окна) выставлен «Тип расчета Пакол» – «Текущий», «Тип катализатора Пакол» – «DEN-7». При переключении типа катализатора по умолчанию вводятся следующие значения параметра «Масса катализатора, кг»: «DEN-7» – 1000; «DEN-11» – 2400; «NDC-6» – 1000.

При выборе типа расчета «Прогнозный» или «Ступенчатый прогноз» параметр «Выход олефинов % (масс.) на сырье» по умолчанию выставляется 9,68.

9.2.2.1. Ввод данных из ЕТВД

Установите галочку на пункте «Использовать ЕТВД» (она уже установлена, если при запуске программы подключение к ЕТВД прошло корректно), станет активна кнопка «К ЕТВД».

Введите дату начала цикла, для которого проводится расчет. Выберите дату, за которую планируется сделать запрос данных из ЕТВД. Выберите дату начала цикла. Дата запроса должна быть, как минимум, на день больше даты начала цикла. Программа настроена так, что после выбора даты запроса последующие числа в выпадающем календаре даты начала цикла недоступны, и наоборот, после выбора даты начала цикла недоступны предыдущие числа в выпадающем календаре даты запроса.

Нажмите кнопку «К ЕТВД», начнется запрос, будет вызвано окно состояния обработки запроса. Время выполнения запроса – около 1 мин. По окончании запроса окно состояния исчезнет и требуемые входные параметры, полученные из ЕТВД, автоматически внесутся в строки ввода главного окна.

Вручную необходимо ввести следующие данные: для процесса Пакол – выход олефинов % (масс.) на сырье (только, если тип расчета Пакол – «Прогнозный», «Ступенчатый прогноз»), масса катализатора, кг (при любом типе расчета Пакол); для процесса Дифайн – объем катализатора, м³, расход серы, ppm (рис. 9.5).

пенч. прогноз

R-301B
Масса катализатора, кг
0.00
Объем пропущенного сырья, тыс. куб. м
0.00
Выход олефинов %[масс.] на сырье
0.00

R-1401
Давление, МПа
0.00
Температура, °С
0.00
Расход УВ с Пакола, кг/ч
0.00
Молярное соотношение водород / диолефины
0.00
Объем катализатора
0.00
Расход серы, ppm
0.00

Рис. 9.5. Основные технологические параметры

9.2.2.2. Ввод данных из файла

Снимите галочку с пункта «Использовать ЕТВД». Станет активной кнопка «Открыть файл». При нажатии по ней откроется диалоговое окно выбора файла с входными параметрами (файл с расширением *.FSS). Программа настроена таким образом, что в окне показаны только файлы с расширением *.FSS в текущей папке (рис. 9.6).

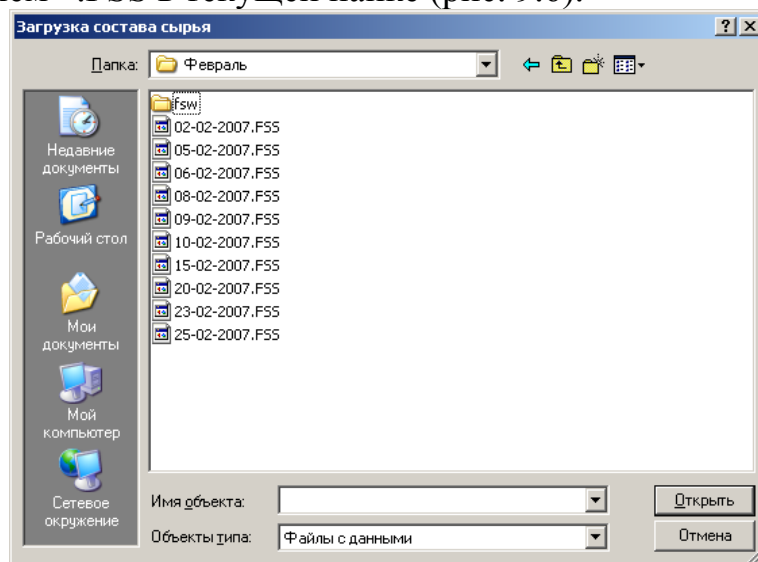


Рис. 9.6. Диалог выбора файла

После открытия файла входные параметры из него автоматически вставятся в строки ввода главного окна.

9.2.2.3. Ввод данных вручную

Все строки ввода входных параметров можно заполнить вручную. При этом не имеет значения, установлена ли галочка на пункте «Использовать ЕТВД».

9.2.3. Расчет процессов с использованием программы «РДА»

Перед запуском расчетов проверьте правильность всех введенных данных. При вводе чисел с клавиатуры, в качестве разделителя десятичных разрядов следует использовать знак «,». Значение параметра «Объем пропущенного сырья, тыс. куб. м» должно быть не менее 5.

Запустите расчет процесса Пакол, нажав по кнопке «Расчет Пакол». При этом станет активной кнопка «Расчет Дифайн». Дождитесь, пока бегунок верхней строки слежения за состоянием процесса расчета не достигнет конца строки (это свидетельствует о том, что расчет процесса

Пакол закончен). После этого нажмите кнопку «Расчет Дифайн». При этом станет активна кнопка «Далее». Дождитесь, пока бегунок нижней строки слежения за состоянием процесса расчета не достигнет конца строки (это свидетельствует о том, что расчет процесса Дифайн закончен). Расчет установки Пакол-Дифайн закончен.

Если проводится серия расчетов, то повторите действия в том же порядке: введите исходные данные (любым способом), рассчитайте процесс Пакол, рассчитайте процесс Дифайн. Если были изменены параметры только процесса Дифайн, все равно необходимо провести расчет установки Пакол, и только лишь затем установки Дифайн, причем после нажатия кнопки «Расчет Пакол» кнопка «Расчет Дифайн» станет недоступной на время проведения расчета.

9.2.4. Просмотр результатов расчета в программе «PDA»

Для просмотра результатов моделирования нажмите по кнопке «Далее». Появится окно состава продуктов установки Пакол-Дифайн (рис. 9.7).

№	Компонент(масс. %)/показатель	15.02.2008
1	Парафины общие	86,04
2	Олефины общие	10,29
3	Диолефины общие	0,2
4	Изопарафины общие	2,72
5	Изонафтены	0,35
6	Ароматика	0,36
7	Водород в ВСГ (после Пакол)	92,97
8	УВ газы в ВСГ (после Пакол)	7,03
9	Содержание кокса на кат.ре.дегидр. %	0,7
10	Активность (p-r Пакол)	0,9
11	Входная температура (p-r Пакол)	475,2
12	Выходная температура (p-r Пакол)	454,8
13	Степень превращения (Пакол), %	11,09
14	Селективность (Пакол), %	93,61
15	Объемный расход сырья в p-r Пакол, куб.м/ч	75,06
16	Объем переработанного сырья, тыс.куб.м	222
17	Входная температура (p-r Дифайн)	193,1
18	Выходная температура (p-r Дифайн)	193,1
19	Расход серы, ppm	5
20	Прогн.выход ПАБ, т/сут (p-r Пакол)	188,1
21	Прогн.выход ПАБ, т/сут (p-r Дифайн)	192,6

Рис. 9.7. Результаты расчета

В окне приведены основные показатели работы установки на определенную дату: составы продуктового потока, температуры выхода из реакторов и др.

При проведении серии расчетов таблица состоит из нескольких столбцов. Столбцы отсортированы по дате запроса. В случае если для

нескольких проведенных расчетов даты запроса совпадают, столбцы сортируются по порядку проведения расчета.

Вернуться к главному окну можно, нажав кнопку «<<–НАЗАД», при этом окно просмотра результатов закрывается.

При нажатии кнопки «Очистить таблицу» все рассчитанные значения стираются из памяти программы и все столбцы таблицы кроме первых двух удаляются из окна.

При нажатии кнопки «Копировать в буфер обмена» таблица со всем своим содержимым копируется в буфер обмена. После этого вся информация из таблицы может быть вставлена в соответствующее приложение, например, Microsoft Office Word или Microsoft Office Excel.

При нажатии кнопки «Расширенные результаты» открывается окно подробных результатов моделирования установки (рис. 9.8).

№	Компонент(масс.%) / Показатель	06.03.2007
1	Парафины общие (после Пакол)	86,79
2	Парафины общие (после Дифайн)	87,02
3	Олефины общие (после Пакол)	10
4	Олефины общие (после Дифайн)	10,34
5	Диолефины общие (после Пакол)	0,65
6	Диолефины общие (после Дифайн)	0,09
7	Изопарафины общие (после Пакол)	1,95
8	Изопарафины общие (после Дифайн)	1,95
9	Изонапредельные (после Пакол)	0,26
10	Изонапредельные (после Дифайн)	0,25
11	Ароматика (после Пакол)	0,36
12	Ароматика (после Дифайн)	0,3
13	Водород в ВСГ (после Пакол)	95,69
14	УВ газы в ВСГ (после Пакол)	4,31
15	Содержание кокса на катре дегидр., %	0,2
16	Входная температура (p-r Пакол)	472
17	Выходная температура (p-r Пакол)	451,3
18	Входная температура (p-r Дифайн)	185,5
19	Выходная температура (p-r Дифайн)	185,5
20	Активность (p-r Пакол)	1
21	Парафин C9 (после Пакол)	0,01
22	Парафин C9 (после Дифайн)	0,01
23	Парафин C10 (после Пакол)	13,79
24	Парафин C10 (после Дифайн)	13,82
25	Парафин C11 (после Пакол)	26,57
26	Парафин C11 (после Дифайн)	26,64
27	Парафин C12 (после Пакол)	25,19
28	Парафин C12 (после Дифайн)	25,26
29	Парафин C13 (после Пакол)	20,96
30	Парафин C13 (после Дифайн)	21,01
31	Парафин C14 (после Пакол)	0,27

Рис .9.8. Расширенные результаты

В окне приведены показатели работы каждого реактора в отдельности и покомпонентные составы потоков и др. В этом окне также доступна кнопка «Копировать в буфер обмена».

При нажатии кнопки «Материальный баланс» (доступна только если тип произведенного расчета Пакол – «Прогнозный»), открывается окно материального баланса установки за прогнозируемый цикл работы катализатора (рис. 9.9).

Материальный баланс продуктов установки Пакол-Дифайн за цикл работы катализатора от 06.03.2007			
№	Компонент	ВХОДНОЙ ПОТОК	ВЫХОДНОЙ ПОТОК
1	Парафины, тыс.т	383,63	343,7
2	Изопарафины, тыс.т	9,65	7,87
3	Олефины, тыс.т	0	39,6
4	Диолефины, тыс.т	0	0,36
5	Ароматика, тыс.т	0	0,78
	Начальная температура цикла	465,1	
	Конечная температура цикла	495,7	
	Плотность сырья, кг/куб.м	750	
	Перераб. объем сырья, тыс. куб.м	525	
	Перераб. масса сырья, тыс.т	393,75	
	Получено ЛАБ, тыс.т	71,39	
	Получено ПАБ, тыс.т	3,76	
	Жизнь катализатора	28,42	
	Длительность цикла, сут	291	
	Начальная дата цикла (Пакол)	06.03.2007	
	Конечная дата цикла (Пакол)	22.12.2007	

Копировать в буфер обмена

Рис. 9.9. Материальный баланс

В окне приведен прогноз срока службы катализатора при работе реактора Пакол на заданный выпуск моноолефинов, объем пропущенного сырья и др.

При нажатии кнопки «Графики» открывается окно, которое позволяет построить графические зависимости технологических параметров процесса «Пакол-Дифайн» (рис. 9.10).

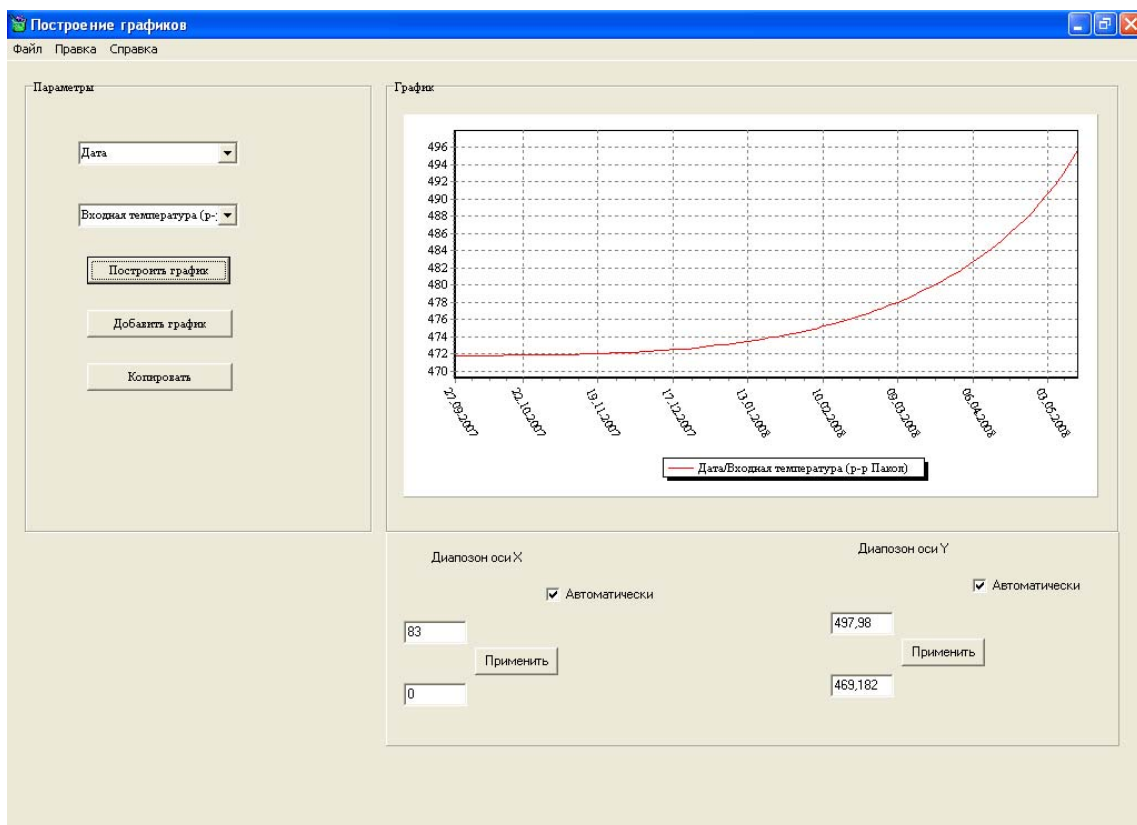


Рис. 9.10. Построение графиков

Верхняя строка с выпадающим списком – определяет ось абсцисс (рис. 9.11) набор параметров зависит от того, на какой именно форме нажата кнопка «Графики»: «Состав продуктов установки «Пакол-Дифайн» или «Расширенные результаты моделирования установки «Пакол-Дифайн», которая появляется при нажатии на кнопку «Расширенные результаты».

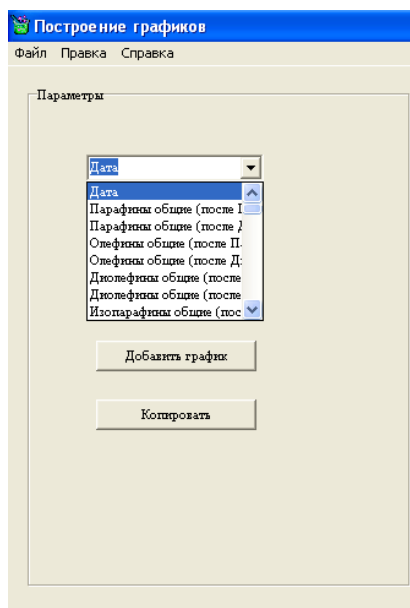


Рис. 9.11. Параметры оси абсцисс

Нижняя строка с выпадающим списком - определяет ось ординат (рис. 9.12).

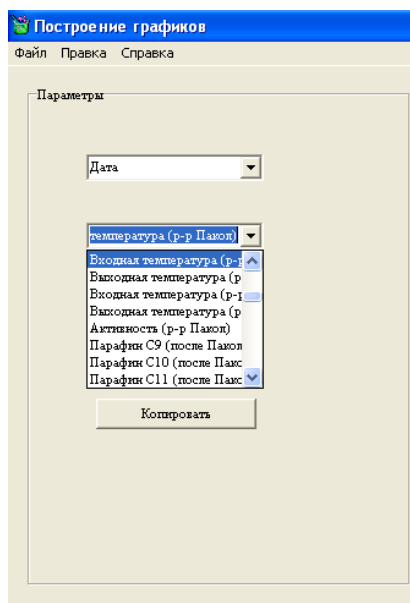


Рис. 9.12. Параметры оси ординат

Кнопка «Построить график» - идет построение графика (активна при выбранных осях координат). Кнопка «Добавить график» - добавляет график для сравнения с другими датами расчета или параметрами (активна при выбранных осях координат). Кнопка «Копировать» - копируется график в буфер обмена и затем может использоваться для различных приложений, таких как «Microsoft Word», «Microsoft Excel» и т.д.

На панели «Графики» представлен непосредственно сам график (рис. 9.13), в котором можно увеличить интересующий нас участок, при выделении его левой кнопкой мыши, причем указатель мыши нужно вести вправо и вверх (вниз). Чтобы вернуться в первоначальное состояние, указатель мыши нужно вести влево и вверх (вниз). При захвате правой кнопкой мыши можно передвигаться по осям.

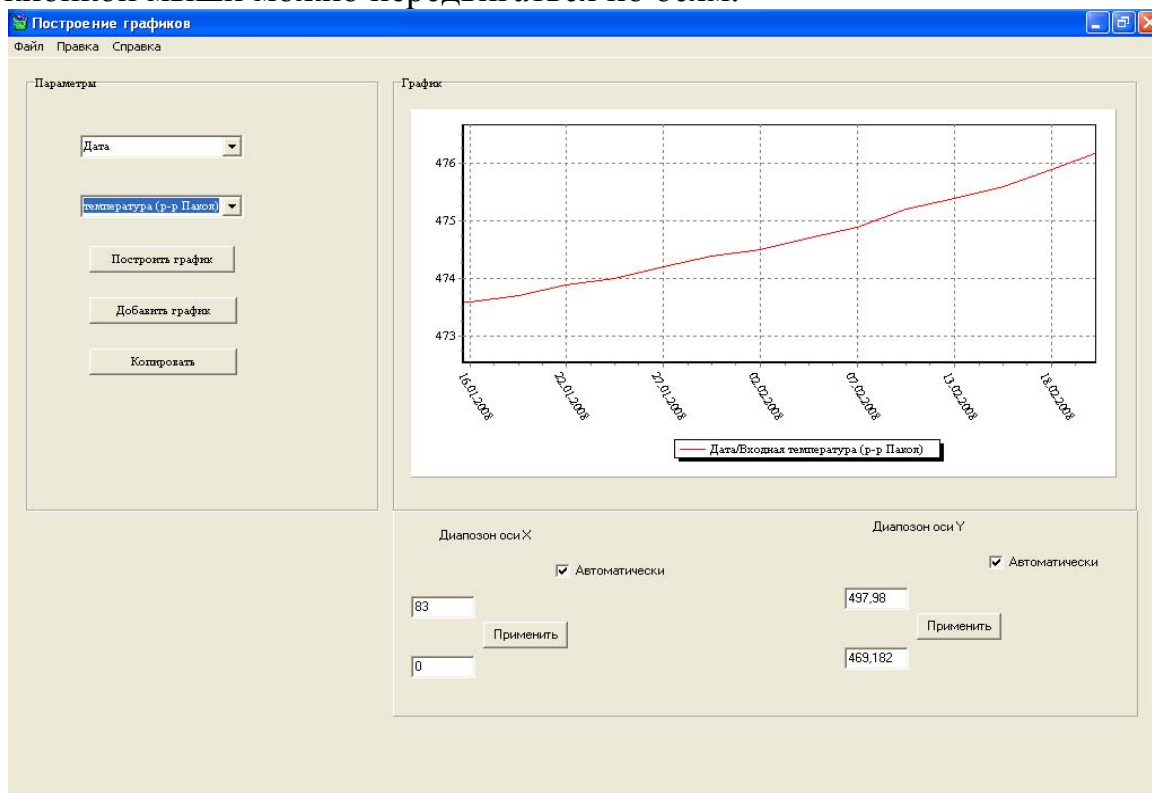


Рис. 9.13. Построение графика

При нажатии на графике правой кнопкой мыши выпадает контекстное меню, имеющее следующие функции (рис. 9.14):

1. «Открыть». С помощью этой функции открывается диалоговое окно открытия файла со специальным расширением. После выбора файла автоматически строится график.
2. «Сохранить данные». Функция позволяет сохранять данные рисунка со специальным расширением (*.dtf).
3. «Сохранить как рисунок». Функция позволяет сохранять график в виде рисунка с расширением «jpeg».
4. «График 3D/2D». Позволяет представлять график в трех- и двумерном пространстве.
5. «Очистить». Позволяет очистить поле для графика.

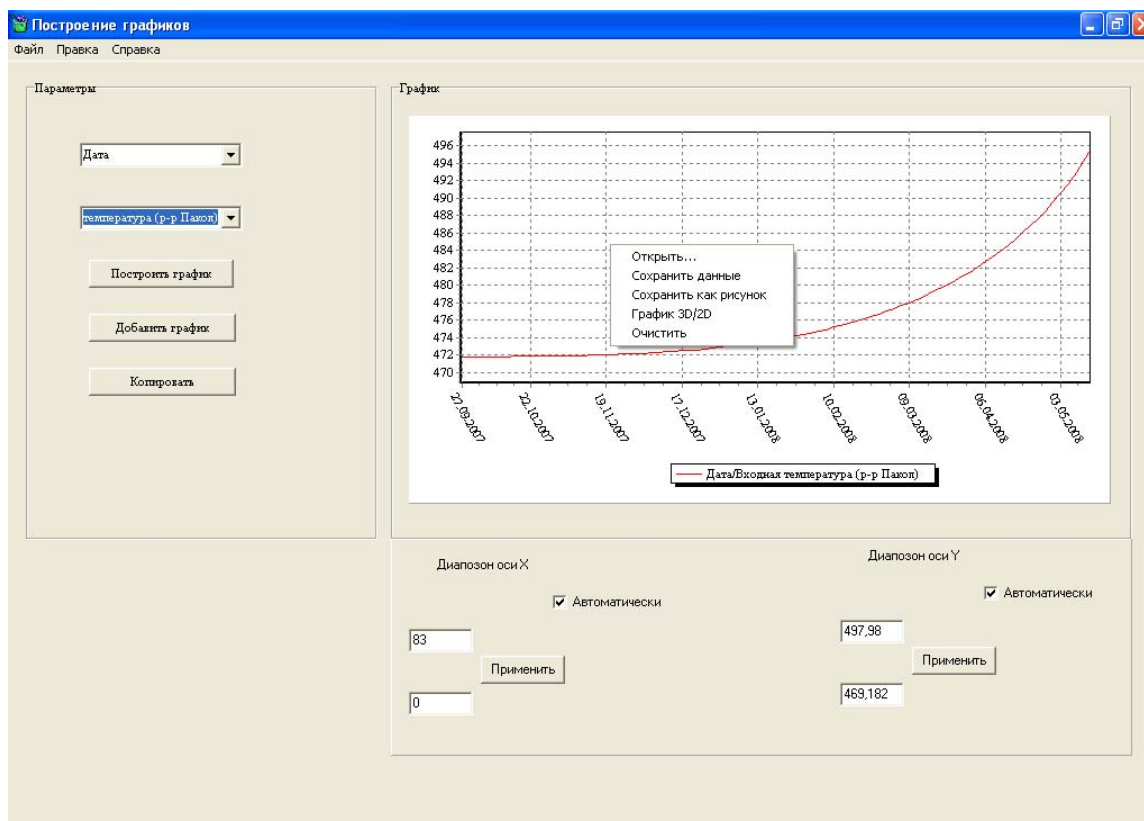


Рис. 9.14. Контекстное меню графика

При нажатии кнопки «Построить» данные о максимальных и минимальных значениях на осях графика автоматически передаются в соответствующие окна на панели диапазона осей. При ручном вводе диапазона необходимо снять отметку автоматического режима, ввести нужный диапазон (верхний и нижний) и нажать кнопку «Применить».

9.2.5. Возможности программы «PDA» для различных типов расчета

В программе предусмотрено три типа расчета: «Текущий», «Прогнозный» и «Ступенчатый прогноз» (обозначение «Ступенч.прогноз»). В первую очередь, они относятся к моделированию реактора «Пакол», т.к. его функционирование определяет работу всей установки.

9.2.5.1. Тип расчета «Текущий»

Этот тип расчета предназначен, в первую очередь, для установления относительной активности катализатора дегидрирования и содержания кокса на катализаторе дегидрирования, которые невозможно определить до остановки реактора.

Как правило, проводят серию текущих расчетов с использованием данных, взятых за прошедшие даты (текущего или предыдущих цик-

лов). При этом удобно пользоваться ЕТВД, каждый раз меняя даты запроса.

Серию расчетов, как уже указывалось выше, необходимо выполнять в строгой последовательности: ввод данных – расчет процесса Пакол – расчет процесса Дифайн далее снова ввод данных – расчет процесса Пакол – расчет процесса Дифайн и т.д.

После этого в окне просмотра результатов будет находиться таблица следующего вида (рис. 9.15).

№	Компонент(масс. %)/показатель	06.02.2007	15.02.2007	23.02.2007	06.03.2007	15.03.2007	25.03.2007	05.04.2007	15.04.2007	20.04.2007	05.05.2007	10.05.2007	22.05.2007
1	Парафины общие	86,78	86,49	86,69	87,02	87,22	86,63	86,94	87,6	86,78	87,72	87,14	87,5
2	Олефины общие	9,77	10,27	10,39	10,34	10,18	10,44	10,16	10	10,42	9,81	10,01	9,95
3	Диолефины общие	0,22	0,09	0,03	0,09	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08
4	Изопарафины общие	2,5	2,41	2,21	1,95	1,94	2,19	2,18	1,82	2,1	1,9	2,16	1,93
5	Изомеризованные	0,31	0,3	0,28	0,25	0,24	0,28	0,27	0,22	0,27	0,22	0,26	0,23
6	Ароматика	0,36	0,36	0,33	0,3	0,28	0,32	0,3	0,24	0,3	0,23	0,29	0,28
7	Водород в ВСГ (после Пакол)	96,09	95,47	95,27	95,69	95,05	94,62	95,15	95,73	95,22	95,29	95,22	94,5
8	УВ газы в ВСГ (после Пакол)	3,91	4,53	4,73	4,31	4,95	5,38	4,85	4,27	4,78	4,71	4,78	5,04
9	Содержание кокса на катре дегидр., %	0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7
10	Активность (р-р Пакол)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,9	0,9
11	Входная температура (р-р Пакол)	470,5	472,2	472,3	472	472,6	472,5	472,6	472	472,6	472,3	472,3	472
12	Выходная температура (р-р Пакол)	449,9	450,8	451,3	451,3	452,4	452,1	452,6	452,5	451,9	453,2	452,7	452
13	Степень превращения (Пакол), %	10,53	10,92	10,96	10,92	10,74	11,06	10,75	10,52	11	10,32	10,58	10,4
14	Селективность (Пакол), %	94,3	94,06	93,99	93,98	94,05	93,83	93,99	94,1	93,77	94,2	94	94,0
15	Объем переработанного сырья, тыс.куб.м	18	23	38	58	79	92	112	130	138	166	175	197
16	Входная температура (р-р Дифайн)	179,1	180,4	184,9	185,5	187,2	187,1	187,2	187,2	187,2	186	186,4	187
17	Выходная температура (р-р Дифайн)	179,1	180,4	184,9	185,5	187,2	187,1	187,2	187,2	187,2	186	186,4	187
18	Расход сырья, ppm	0	2	5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
19													
20													
21													
22													
23													
24													
25													
26													
27													
28													
29													
30													

Рис. 9.15. Просмотр результатов

При проведении серии расчетов даты можно просчитывать не в хронологическом порядке, программа сама сортирует результаты расчета при формировании итоговой таблицы.

Результаты такого расчета можно использовать для мониторинга активности катализатора дегидрирования и содержания на нем кокса и построения графиков зависимостей этих величин от даты. После копирования таблицы в буфер обмена ее можно вставить, например, в программу Microsoft Office Excel и построить в ней различные графики (рис. 9.16).



Рис. 9.16. График, построенный по результатам расчета

Кроме того, такой тип расчета можно использовать для прогнозирования показателей работы реактора на предстоящую дату, при этом нужно ввести все предполагаемые технологические условия и количество сырья, которое предполагается пропустить на момент расчета.

9.2.5.2. Тип расчета «Прогнозный»

При этом типе расчета установки определяется темп подъема температуры, требуемой для получения того количества олефинов, которое задается пользователем. Фактически, прогнозный расчет – это серия расчетов, на каждом из которых программа подбирают такую температуру, которая обеспечивает заданный выход олефинов из реактора «Пакол» (по умолчанию – 9,68 %). Все прочие технологические параметры на протяжении всей серии расчетов остаются постоянными, в т.ч. и для реактора «Дифайн». Критерием выхода из цикла расчета служит достижение в реакторе «Пакол» температуры в 495 °С. Таким образом, темп подъема температуры оценивается сразу на весь прогнозируемый цикл.

Расчет выполняется по аналогичной схеме. При переключении типа расчета с «Текущий» на «Прогнозный» появится окно выбора файла даты начал цикла (рис. 9.17).

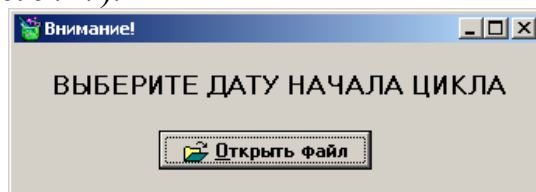


Рис. 9.17. Выбор даты начала цикла

По нажатию кнопки «Открыть файл» возникает диалоговое окно, аналогичное тому, которое вызывается по нажатию такой же кнопки в главном окне программы. После выбора файла, соответствующего дате начал цикла технологические условия вводятся автоматически, затем запускается расчет Пакол, он протекает некоторое время (внизу основного окна отображается количество итераций, сделанных программой), затем проводится расчет Дифайн, который также протекает некоторое время.

При выполнении нескольких серий прогнозных расчетов, необходимо перед каждой серией обновлять таблицу результатов, иначе будет происходить сбой, и один расчет Дифайн будет происходить для нескольких прогнозных расчетов Пакол. Обновление делается следующим образом: переключаете тип расчета на «Текущий», а затем – снова на «Прогнозный». Рассчитанный перед этим прогноз будет стерт из памяти программы, поэтому перед обновлением имеет смысл просмотреть результаты прогнозного расчета и при необходимости скопировать в буфер обмена.

Тип расчета «Прогнозный» предназначен для определения влияния различных технологических параметров на результаты работы установки и, в первую очередь, продолжительность рабочего цикла реактора Пакол.

Например, поварьируем параметром работы реактора «Дифайн» «Расход серы, ppm»: введем некоторые средние значения технологических параметров для обоих реакторов, установим требуемое «Содержание олефинов в реакторе Пакол» – 9,75 %, проведем расчет при 0 ppm, результаты расчета представлены на рис. 9.18.

Состав продуктов установки "Пакол-Дифайн"													
№	Компонент(масс.%)показатель	22.05.2007	04.06.2007	18.06.2007	02.07.2007	16.07.2007	30.07.2007	13.08.2007	27.08.2007	10.09.2007	24.09.2007	07.10.2007	21.10.2007
1	Парафины общие	87,39	87,38	87,38	87,37	87,36	87,36	87,35	87,34	87,33	87,32	87,31	87,30
2	Олефины общие	9,96	9,97	9,98	9,98	9,99	9,99	10	10	10,01	10,01	10,02	10,02
3	Диолефины общие	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,19	0,19	0,2	0,2	0,2	0,2	0,21
4	Изопарафины общие	1,92	1,92	1,92	1,92	1,93	1,93	1,93	1,93	1,94	1,94	1,94	1,94
5	Изонепредельные	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
6	Ароматика	0,27	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24	0,23
7	Водород в ВСГ (после Пакол)	94,96	94,97	94,97	94,97	94,97	94,97	94,97	94,97	94,97	94,97	94,97	94,97
8	УВ газы в ВСГ (после Пакол)	5,04	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03
9	Содержание кокса на кат-ре дегидр., %	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
10	Активность (р-р Пакол)	1	1	1	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
11	Входная температура (р-р Пакол)	471,1	471,9	472,6	473,4	474,2	475	475,9	476,8	477,8	478,8	479,9	481
12	Выходная температура (р-р Пакол)	451,6	452,3	453,1	453,8	454,7	455,5	456,4	457,3	458,3	459,3	460,3	461
13	Степень превращения (Пакол), %	10,6	10,61	10,61	10,62	10,63	10,64	10,64	10,65	10,66	10,67	10,68	10,68
14	Селективность (Пакол), %	94,26	94,2	94,14	94,08	94,01	93,95	93,87	93,8	93,72	93,63	93,54	93,46
15	Объем переработанного сырья, тыс.куб.м	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300
16	Входная температура (р-р Дефайн)	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187
17	Выходная температура (р-р Дефайн)	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187,1	187
18	Расход серы, ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19													
20													
21													
22													
23													
24													
25													
26													
27													
28													
29													
30													

Рис. 9.18. Результаты расчета

Скопируем результаты, вставим их в программу Microsoft Office Excel, вернемся в окно ввода параметров, изменим «Расход серы, ppm» проведем расчет при 0,5 ppm, повторим всю схему для других значений расхода серы: 1,0; 1,5; 2,0.

В результате таких расчетов можно составить сводный график, по которому можно определить оптимальное значение расхода серы или другие требуемые показатели:

Аналогичные расчеты по такой схеме можно проводить и для других технологических параметров, например температуры в реакторе гидрирования:

Кроме прогнозирования непосредственно численных значений результатов работы установки на каждую итерацию, при прогнозном расчете определяется ожидаемая продолжительность цикла работы реактора Пакол (в сут.). Ее можно посмотреть в окне «Материальный баланс установки».

9.2.5.3. Тип расчета «Ступенчатый прогноз»

Этот тип расчета похож на тип расчета «Прогноз», однако основное его отличие заключается в том, что можно проводить прогнозный расчет, как на ближайшее время, так и на долгосрочную перспективу, а не

на весь цикл сразу. Таким образом, ступенчатое прогнозирование – это расчет, во время которого программа подбирает такую температуру, которая обеспечивает заданную концентрацию олефинов из реактора «Пакол» на нужную дату (по умолчанию – 9,68 %).

Следует отметить, что увеличение объема пропущенного сырья – основная причина увеличения прогнозируемой температуры (из-за явления дезактивации катализатора). Поэтому при проведении прогнозных расчетов необходимо задаваться либо объемом пропущенного сырья, на который будут прогнозироваться показатели процесса, либо датой, на которую выполняется прогноз.

Проводить расчеты с изменением объема пропущенного сырья можно двумя способами. Первый из них – загружать последовательно различные даты одного цикла и для каждой проводить прогнозный расчет, причем заданный выход олефинов каждый раз устанавливать таким, каким он был по результатам эксперимента на эту дату; при обработке результатов будет получена приблизительно следующая картина, указанная на рис. 9.19.

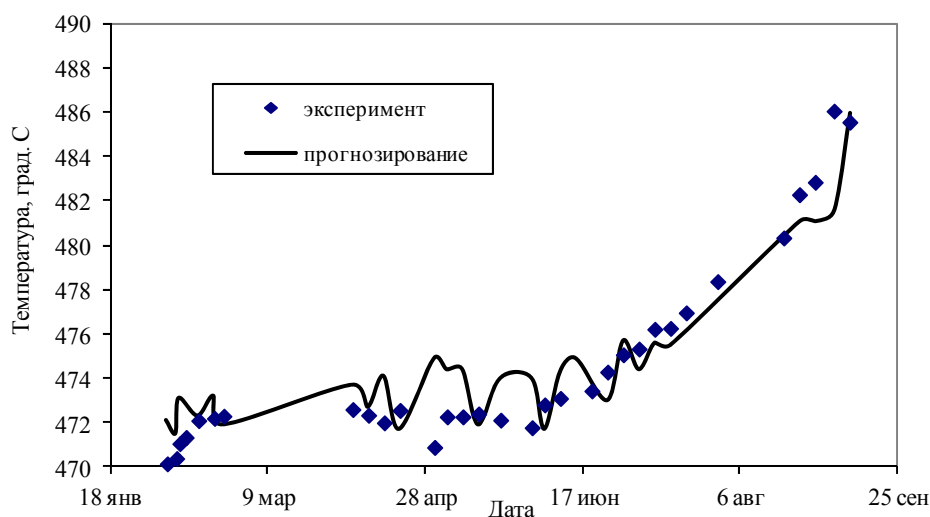


Рис. 9.19. Обработанные результаты расчета

Другой способ расчета применим, если, имеется текущая дата с известным объемом пропущенного сырья, концентрацией олефинов и прочими параметрами, требуется оценить, как изменятся показатели процесса, начиная с этой даты. Для этого нужно изменить вручную объем пропущенного сырья, на который выполняется прогноз, и поставить примерную дату работы установки (рис. 9.20). Например, известно, что на 15.05.07 через реактор Пакол было пропущено около 184 тыс. м³ сырья, нужно рассчитать температуру входа в реактор дегидрирования,

которая будет через 2 недели, т.е. при объеме пропущенного сырья около 211 тыс. м³ (при расходе сырья 75 м³/час на 15.05.07).

Масса катализатора, кг
2400,00

Объем пропущенного сырья, тыс. куб. м
184,06

Выход олефинов %(масс.) на сырье
9,82

Пакол

Рис. 9.20. Объем пропущенного сырья

Изменяем дату в календаре программы (рис. 9.21), входной параметр «ДАТА».

№	Компонент	%(об.)
1	Водород	93,37
2	У/в газ С1	1,54
3	У/в газ С2	
4	У/в газ С3	
5	У/в газ С4	
6	У/в газ С5	

Состав ВСГ Дефайн

ДАТА: 29.05.2007

Май 2007 г.

Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс

30 1 2 3 4 5 6

7 8 9 10 11 12 13

14 15 16 17 18 19 20

21 22 23 24 25 26 27

28 29 30 31 1 2 3

4 5 6 7 8 9 10

Сегодня: 10.11.2007

R-1401
Давление, МПа
Использовать ЕТВД

Рис. 9.21. Календарь

Автоматически программа пересчитывает объем пропущенного сырья, исходя из известного расхода, но после пересчета в активном окне появляется не прогнозируемый объем пропущенного сырья, а добавленный, начиная с выбранной даты, например, с 15.05.07 при расходе сырья 75 м³/час будет пропущено около 27 тыс. м³ сырья.

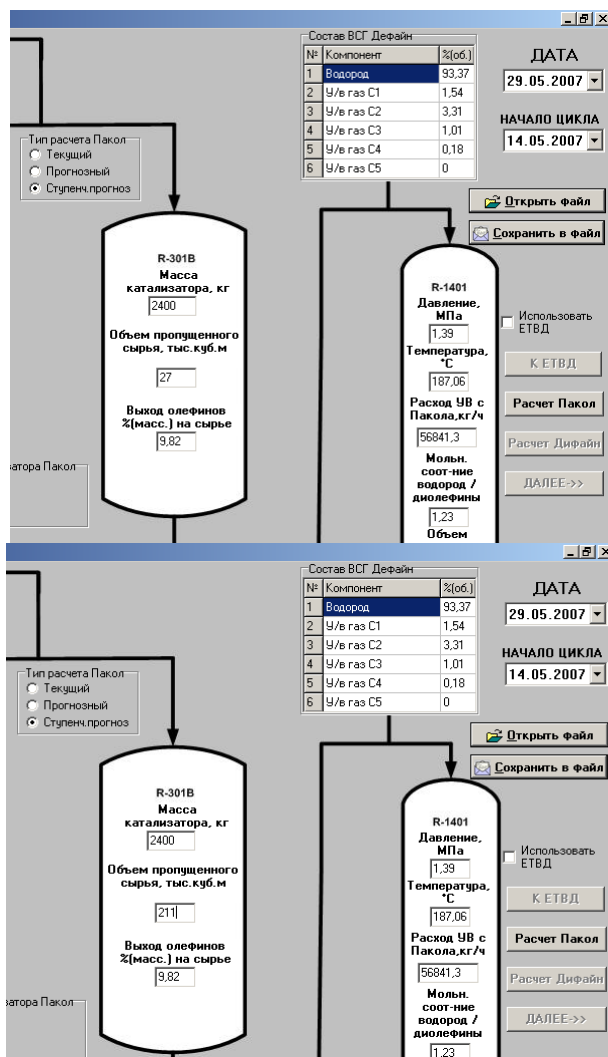


Рис. 9.22. Автоматический пересчет объема пропущенного сырья

Суммируем это число с известными 184 тыс. м³ и получаем 211 тыс. м³. Проводим расчет.

Перед каждым новым расчетом можно изменить любые входные параметры. Таким способом оцениваются результаты работы установки в реальных промышленных условиях, когда большинство параметров (массовый расход сырья, содержание отдельных компонентов, давление и др.) изменяются во времени. Именно это коренным образом отличает тип расчета «Ступенчатый прогноз» от типа расчета «Прогнозный», где такие изменения сделать невозможно.

Примером серий расчетов с изменяемыми параметрами может служить определение оптимальных управляющих параметров процесса Дифайн, «Расход серы, ppm» и «Температура, град. С». Серию расчетов в таком случае, как уже указывалось выше, необходимо выполнять в следующей последовательности: ввод данных – расчет процесса Пакол

– расчет процесса Дифайн, далее изменение параметра «Расход серы, ppm» (и/или «Температура, град. С») – расчет процесса Пакол расчет процесса Дифайн и т.д.

По результатам такой серии расчетов, комбинируя варьируемые параметры, можно в Microsoft Office Excel построить различные зависимости (рис. 9.23).

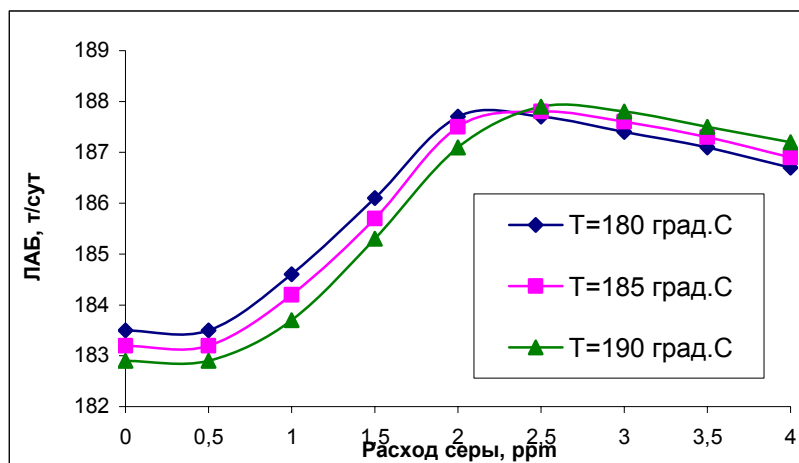


Рис. 9.23. Зависимость полученного ЛАБ при различной подаче серы и температуре

9.2.6. Повышение ресурсоэффективности работы действующей установки производства линейных алкилбензолов

Процессы каталитического дегидрирования углеводородов занимают важное место в нефтехимической промышленности. При промышленной реализации процессов каталитического дегидрирования углеводородов возникает ряд проблем, связанных с низкой конверсией и дезактивацией существующих катализаторов.

Известно, что нестационарность процесса дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} обусловлена двумя факторами: постепенным закоксовыванием катализатора, приводящим к блокировке активных центров его поверхности, и периодическая динамика подачи воды в реактор. В результате обработки экспериментальных данных с заводской установки с учетом сделанных допущений была предложена обратная зависимость активности катализатора дегидрирования от концентрации кокса на его поверхности, которая и была заложена в модель процесса.

Математическая модель реактора представлена системой уравнений материального и теплового баланса по каждому компоненту выбранной формализованной схемы превращений [34].

$$\begin{cases} G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^n a_j r_j, \\ G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\sum_{j=1}^n (\Delta H_j a_j r_j)}{C_p \cdot \rho} \end{cases} \quad (9.1)$$

$$z=0; C_i=0, T=T_{\text{нач}};$$

$$V=0; C_i=C_{i,\text{вх}}, T=T_{\text{вх}};$$

Где C_i – концентрация i -го углеводорода, моль/м³; V – объем катализатора, м³; a – коэффициент дезактивации; r_j – скорость j -й реакции, моль/(м³·с); G – расход сырья, м³/ч; z – «приведенное время» или суммарный объем переработанного сырья, м³; $z = G \cdot t$; t – время, с; n – 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.

Проверка модели на адекватность с использованием экспериментальных данных с установки показала, что она может быть использована для выполнения оптимизационных расчетов, поскольку ее погрешность не превышает 4 % (табл. 9.1) [35], что сопоставимо с погрешностью метода хроматографического анализа, традиционно используемого для определения концентраций компонентов в продуктовой смеси.

Таблица 9.1

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений концентраций продуктов процесса дегидрирования высших алканов C₉-C₁₄ (при 753 К, p = 0,2 МПа)

Компонент	Концентрация компонентов, мас. %		Погрешность расчета на модели, %
	Расчет	Эксперимент	
Алкан	86,94	86,93	0,01
Алкен	9,28	9,27	0,11
Алкадиен	0,49	0,5	2,00
Изоалкан	2,71	2,69	0,74
Изоалкен	0,28	0,29	3,45
Изоалкадиен	0,02	0,02	0,00
Арен	0,28	0,29	3,45
Продукты коксообразования	0,88	0,85	3,41
Продукты крекинга	6,17	5,94	3,77

Водород	93,83	94,06	0,25
---------	-------	-------	------

На выход целевых продуктов любого процесса нефтепереработки и нефтехимии оказывают влияние различные технологические параметры: температура, давление, время контакта, соотношение водород / сырье и др. Кроме того известным способом увеличения эффективности данных процессов является подача воды в реакционный аппарат или разбавление поступающего сырья водяным паром. При этом вода может выполнять две основные функции: во-первых, в эндотермических процессах, протекающих с увеличением объема, разбавление сырья водяным паром эквивалентно снижению давления реагирующей смеси и, следовательно, увеличению степени превращения сырья, а во-вторых, вода может исполнять роль активного компонента, гидрирующего углеродистые отложения на катализаторе. В промышленности известны процессы, как первого, так и второго типа.

Исследования показали, что на Pt-катализаторах дегидрирования образуется кокс рыхлой (аморфной) структуры, о чем свидетельствует пик теплового эффекта при температуре 540 °С (рис. 9.24) и при определенных условиях происходит его конверсия.

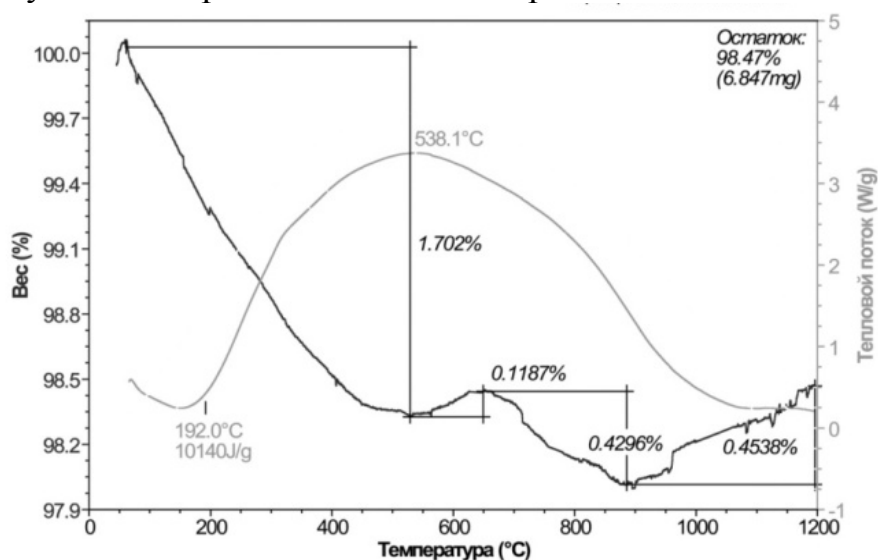


Рис. 9.24. Дериватограмма отработанного платинового катализатора дегидрирования высших алканов C_9-C_{14}

Как видно из полученных данных (рис. 9.25) при увеличении температуры конверсия аморфных коксогенных структур водой повышается, что связано с эндотермичностью данной реакции. Очевидно, что конверсия ограничивается термодинамическим равновесием при определенном давлении и определенной температуре. С приближением кон-

версии к равновесию скорость реакции уменьшается, и активность катализатора используется не эффективно. Для решения этой проблемы в ходе реакционного цикла было предложено повышать подачу воды, тем самым сдвигая равновесие реакции в прямом направлении. На основе этого положения была предложена методика расчета оптимальной подачи воды в реактор дегидрирования.

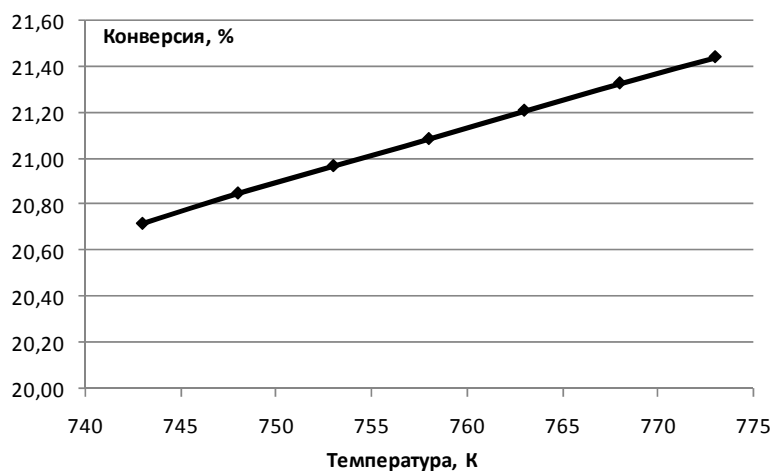


Рис. 9.25. Зависимость конверсии аморфных коксогенных структур водой от температуры процесса

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

С использованием разработанной нестационарной модели процесса были проведены расчеты и выданы рекомендации по подаче воды в реактор дегидрирования в зависимости от температуры процесса. При этом оптимальное количество воды в начальный период эксплуатации катализатора должно составлять 4 л/час при температуре процесса 467 °С, при увеличении температуры на 5 °С по сравнению с первоначальной, количество воды необходимо повышать до 4,6 л/час, при подъеме температуры на 10 °С, количество подаваемой воды должно составлять 6,4 л/час, при подъеме температуры в реакторе на 15 °С по сравнению с первоначальной количество подаваемой воды должно составлять 7,8 л/час и к концу рабочего цикла оптимальное количество подаваемой воды должно составлять 9 л/час при температуре процесса 486 °С. Необходимо также отметить, что оптимальный режим подачи воды зависит от типа загруженного катализатора и углеводородного состава пере-

рабатываемого сырья, так как от этого зависит количество кокса, образующегося на поверхности катализатора.

Расчеты на модели показали, что при подаче воды увеличивающимися порциями концентрация целевого продукта (олефина) не только не уменьшается к концу рабочего цикла, а остается на уровне, соответствующем работе установки в начальный период эксплуатации (рис. 9.26, табл. 9.2), что свидетельствует о сохранении катализатором высокой активности в отношении целевой реакции дегидрирования. Концентрация побочного продукта (диолефина) к концу рабочего цикла увеличивается (рис. 9.27), что свидетельствует о снижении селективности катализатора к концу рабочего цикла при различных режимах обводнения катализатора.



Рис. 9.26. Концентрация олефинов при различных режимах подачи воды: постоянными и увеличивающимися порциями



Рис. 9.27. Концентрация диолефинов при различных режимах подачи воды: постоянными и увеличивающимися порциями

Таблица 9.2

Сравнение экспериментальной и расчетной концентрации алкенов в продукте при постоянной и увеличивающейся подаче воды в реактор, мас. %

Дата	Постоянная подача воды, (расч.)	Увеличивающаяся подача воды, (эксп.)	Увеличивающаяся подача воды, (расч.)	По-грешнос-ть, %
06.07.2010	9,20	9,54	9,41	1,38
19.07.2010	8,81	9,06	9,07	0,10
31.07.2010	8,94	9,36	9,24	1,28
06.08.2010	8,86	9,41	9,16	2,68
19.08.2010	8,79	9,31	9,12	2,02
31.08.2010	8,54	9,41	8,92	5,23
06.09.2010	8,53	9,28	8,90	4,12
19.09.2010	8,73	9,31	9,19	1,27
30.09.2010	8,54	9,18	9,01	1,83
06.10.2010	8,56	9,44	9,04	4,22
19.10.2010	8,40	9,37	8,93	4,73
31.10.2010	8,33	9,18	8,94	2,59
06.11.2010	8,48	9,02	9,09	0,75
19.11.2010	8,43	9,20	9,12	0,91
29.11.2010	8,51	9,41	9,41	0,00

Прогнозный расчет динамики коксонакопления (рис. 9.28) показывает, что при фиксированной подаче воды, равной 4 л/час, остаточная концентрация кокса составит 1,7 мас. % при условии, что рабочий цикл катализатора закончится при температуре 486°C. Тогда как при подаче воды увеличивающимися порциями, согласно выданным рекомендациям, концентрация кокса к концу рабочего цикла будет 1,5 мас. %, что в пересчете на массу катализатора составит на 5 кг кокса меньше. Более низкое содержание кокса при подаче воды увеличивающимися порциями позволяет поддерживать оптимальную активность катализатора более длительное время, что обеспечивает в конечном итоге большую выработку алкенов.

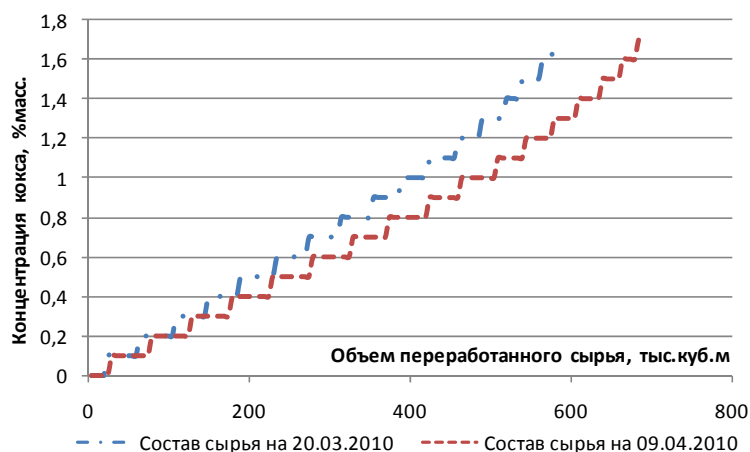


Рис. 9.28. Прогнозный расчет динамики коксонакопления при фиксированной и увеличивающейся подаче воды для текущего рабочего цикла с 20.03.2010 по 10.03.2011

Прогнозный расчет длительности рабочего цикла катализатора дегидрирования показал, что при подаче воды увеличивающимися порциями срок службы катализатора увеличивается в среднем на 15-20 % (рис. 9.29, 9.30). Данный расчет основывается на том, что для поддержания требуемого содержания алкенов в продуктах реакции необходимо обеспечивать темп подъема температуры указанным на рис. 9.29 способом, причем при повышении температуры до значений выше 486°C цикл завершается, поскольку дальнейшее увеличение температуры является нецелесообразным ввиду экспоненциального ускорения реакции коксообразования по сравнению с целевой реакцией.

Прогнозный расчет на математической модели показал, что в зависимости от режимов подачи воды в реактор и состава перерабатываемого сырья (табл. 9.3) длительность рабочего цикла катализатора может увеличиться до 319 и 350 дней по сравнению с подачей воды постоянными порциями (257 и 308 дней соответственно) при средней концентрации олефинов в продуктовой смеси 9,28 мас. % (рис. 9.29, 9.30).

Таблица 9.3

Составы сырья дегидрирования, использованные для прогнозного расчета работы реактора, мас. %

Вещества	20.03.2010	09.04.2010
C ₉	0,01	0,01
C ₁₀	13,55	15,86
C ₁₁	27,43	28,59
C ₁₂	30,7	29,53
C ₁₃	25,04	21,9

C ₁₄	0,42	0,35
Циркулирующий линейный алкилбензол	0,14	0,12
Остаток	2,71	3,64

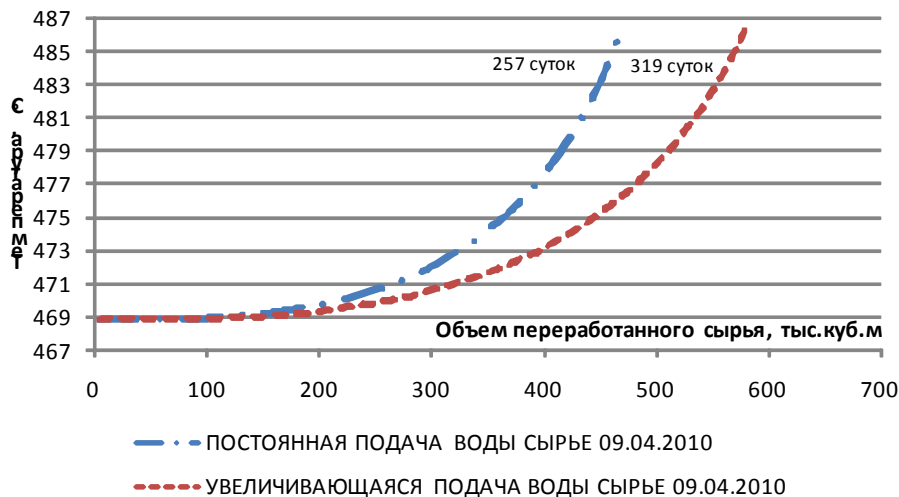


Рис. 9.29. Темпы подъема температуры в реакторе дегидрирования при постоянной и увеличивающейся подаче воды при работе на сырье 09.04.2010

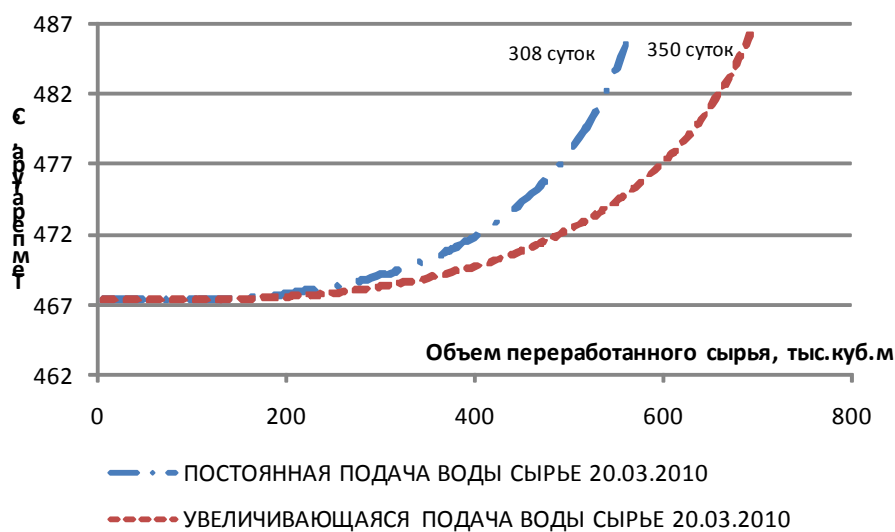


Рис. 9.30. Темпы подъема температуры в реакторе дегидрирования при постоянной и увеличивающейся подаче воды при работе на сырье 20.03.2011

Выработанные рекомендации по оптимальной подаче воды в реактор были переданы на завод ООО «КИНЕФ», эксплуатирующий уста-

новку дегидрирования высших алканов, и апробированы на действующем промышленном объекте.

Сравнительный анализ основных показателей работы реальной промышленной установки дегидрирования при различных режимах подачи воды показал (табл. 9.4), что при подаче воды увеличивающимися порциями длительность рабочего цикла возросла на 40 дней, а средний темп подъема температуры был на 2°С ниже по сравнению с подачей воды постоянными количествами (рис. 9.31). При этом повысилась среднесуточная выработка линейного алкилбензола (ЛАБ), получаемого алкилированием бензола n-алкенами со стадии дегидрирования, с 177,45 до 178,40 тонн, что в пересчете на весь цикл позволило получить на 7402 тонны больше этого продукта.

Таблица 9.4

Сравнение основных показателей работы промышленной установки дегидрирования при различных режимах подачи воды в реактор

Показатель	Рабочий цикл окт.2008–июль 2009 (постоянная подача воды)	Рабочий цикл март 2010–март 2011 (увеличивающаяся подача воды)
Длительность цикла, дней	280	320
Среднесуточная выработка линейного алкилбензола, тонн	177,45	178,40
Общая выработка линейного алкилбензола за цикл, тонн	49686	57088
Средняя концентрация олефинов, % масс.	9,418	9,365
Средняя концентрация диолефинов, % масс.	0,618	0,598

Более плавный темп подъема температуры в реакторе дегидрирования свидетельствует об ослаблении процесса дезактивации активных центров катализатора коксом и подтверждает сделанное предположение о функции подаваемой воды, как реагента в реакции конверсии промежуточных коксогенных структур. Следствием внедренных рекомендаций явилось увеличение длительности рабочего цикла катализатора на 15 %.

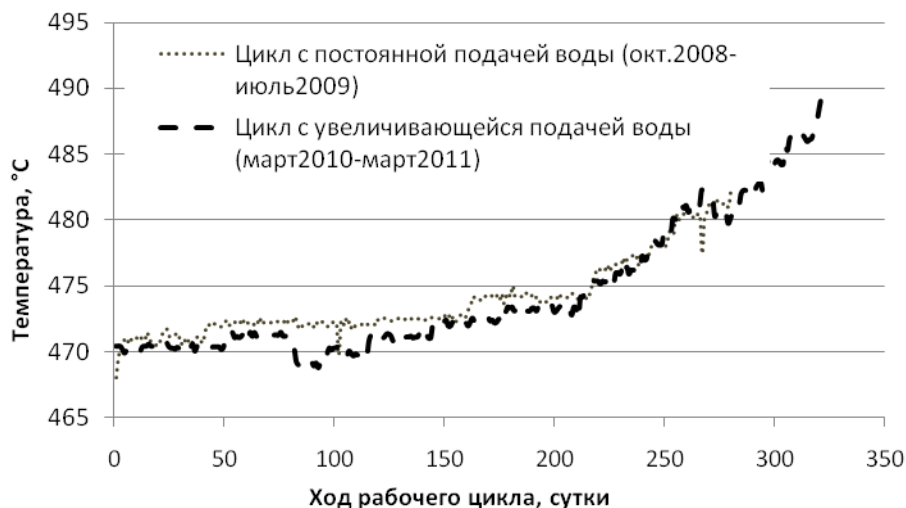


Рис. 9.31. Темп подъема температуры в реальном промышленном реакторе при работе катализатора при различных режимах подачи воды

Выработанные на разработанной нестационарной математической модели процесса дегидрирования высших углеводородов рекомендации позволили повысить ресурсоэффективность данного процесса за счет эксплуатации технологической установки в оптимальном режиме.

Глава 10 Оптимизация и повышение ресурсоэффективности процесса компаундирования товарных бензинов

10.1. Основные теоретические положения

Обеспечение рынка высококачественными бензинами при снижении издержек на производство является основной задачей, стоящей перед каждым нефтеперерабатывающим заводом (НПЗ). В решении этой задачи основная роль отводится процессу **компаундирования бензинов**, так как он является завершающим и наиболее ответственным при формировании качественных и количественных показателей товарной продукции.

Современные автомобильные бензины представляют собой смеси компонентов, получаемых различными технологическими процессами. В бензинах, в зависимости от углеводородного состава сырья и технологии получения, может содержаться более двухсот индивидуальных углеводородов различного строения, содержание которых, а также их взаимодействие между собой определяют антидетонационные свойства бензина. Наличие такого большого числа компонентов приводит к сложностям оптимизации состава потоков и конструкции аппаратов смешения.

Прежде чем приступить к компаундированию, разрабатывают рецептуру бензина и технологию его приготовления. Рецептура основывается на показателях качества имеющихся компонентов и заданий завода по выпуску отдельных марок бензина. Необходимость соблюдения жестких норм к качеству товарных нефтепродуктов, а также переход на современные европейские стандарты, предъявляемые к высокооктановым бензинам, вынуждают НПЗ превышать показатели качества выпускаемых нефтепродуктов (по требованиям ГОСТ) и делать запас по качеству во избежание получения некондиционных партий, что приводит к увеличению себестоимости бензинов.

В процессе приготовления бензинов смешением различных потоков определяющая роль отводится **октановым числам смешения (ОЧС)**, которые отличаются от взвешенной суммы октановых чисел (ОЧ) отдельных компонентов. Октановые числа смешения зависят от углеводородного состава нефтепродукта, содержания различных компонентов в смеси и других факторов. У парафиновых углеводородов ОЧС выше действительных ОЧ, у ароматических зависимость более

сложная. Разница между ОЧ и ОЧС может быть существенной и достигать 20 пунктов [36].

Для расчета результирующего ОЧ делают допущение, что вклад каждого компонента пропорционален его содержанию в смеси, т.е. предполагают, что октановое число смеси является аддитивным либо по массе, либо по объему:

$$ОЧ_{add} = \sum_{i=1}^n (ОЧ_i \cdot C_i) \quad (10.1)$$

Однако подобное допущение об аддитивности октановых чисел смешения нецелесообразно, т.к. простой расчет показывает, что погрешность $\Delta ОЧ$ в таких случаях превышает допустимую. Причиной отклонений является наличие взаимодействий между углеводородами, входящими в состав бензинов. Поскольку детонационная стойкость является интегральной характеристикой реакционной способности, напрямую зависящей от структуры молекул, возникающие межмолекулярные силы будут влиять на неаддитивность октановых чисел смешения бензинов.

Установлено, что силы межмолекулярного взаимодействия (ММВ) определяющим образом зависят от полярности молекул компонентов бензиновой смеси. Считается, что молекулы углеводородов являются неполярными, однако известен тот факт, что молекулы ароматических углеводородов легко поляризуются и тем самым приобретают наведенный дипольный момент. По величине дипольного момента можно судить об изомерии и конформации органических соединений, конфигурации координационных узлов комплексов, о взаимном влиянии атомов и связей в молекуле [36 – 38].

Таким образом, нами были установлены количественные закономерности между величиной полярности компонентов бензиновой смеси (дипольным моментом) и неаддитивностью октановых чисел смешения, согласно которым октановое число смешения можно представить в виде суммы двух составляющих: аддитивной и неаддитивной:

$$ОЧ_{см} = \sum_{i=1}^n (ОЧ_i \cdot C_i) + B \quad (10.2)$$

где $ОЧ_{см}$ – октановое число смешения бензинов, B – суммарное отклонение октановых чисел от аддитивности, C_i – концентрация i -го компонента, отн. ед.

$$B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n B_i B_j C_i C_j \quad (10.3)$$

B_i, B_j – величины, характеризующие склонность i -й молекулы к межмолекулярному взаимодействию с j -й молекулой, которую можно выразить через дипольные моменты молекул:

$$B_i = \alpha \left(\frac{D_i}{D_{\max}} \right)^n \quad (10.4)$$

где α и n – кинетические параметры, определяющие интенсивность межмолекулярных взаимодействий в зависимости от дипольного момента D , для молекулы толуола численно равные 2,21 и 1,09 соответственно; D_{\max} – максимальный дипольный момент молекул ароматических углеводородов C_{9+} .

Расчет дипольных моментов молекул углеводородов бензиновой фракции был произведен методом Хартри-Фока с использованием пакета квантово-химических программ. Выполненные исследования показали, что наибольшим дипольным моментом обладают непредельные и ароматические углеводороды. Следовательно, именно наличие этих углеводородов в составе бензинов вызывает наибольшие отклонения от аддитивности октановых чисел смешения. Расчет дипольных моментов позволил определить интенсивность межмолекулярных взаимодействий углеводородов, входящих в состав высокооктанового бензина (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Интенсивность межмолекулярных взаимодействий некоторых углеводородов

№	Компонент	B_i	№	Компонент	B_i
1	пропан	0,09	11	этилциклопентан	0,08
2	н-бутан	0	12	изо- C_9	0,15
3	н-пентан	0,16	13	бензол	1,08
4	н-гептан	0,1	14	толуол	0,78
5	3-метилпентан	0,09	15	м-ксилол	-0,74
6	и-бутан	0,17	16	ароматика C_{9+}	-0,8
7	метилциклопентан	0,15	17	2-метилбутен-2	1,6
8	2,4-диметилгептан	0,29	18	1-метилциклопентен	0,18
9	1,1,3-триметилциклопентан	0,11	19	гексен-1	0,73
10	метилциклогексан	0,22	20	и-гексен	1,18

Таким образом, полярность молекул компонентов, направляемых на узел компаундирования бензинов, оказывает влияние на отклонения октановых чисел смешения от правила аддитивности. Поэтому учет взаимодействий между молекулами в модели смешения позволяет про-

гнозировать октановые числа бензинов значительно точнее, чем аддитивные модели. Однако неаддитивность при смешении проявляют не только углеводороды бензиновой фракции, но и добавки и присадки, вовлекаемые в процесс компаундирования, в силу их полярности.

Антидетонационный эффект присадки является многофакторной величиной, зависящей от состава присадки, механизма ее действия, углеводородного состава базового бензина. Принимая во внимание экспоненциальную зависимость октанового числа от содержания антидетонационной присадки, механизм действия присадки можно описать дифференциальным уравнением 1-го порядка, характеризующим скорость изменения октанового числа от концентрации вводимой присадки:

$$a \frac{dOЧ}{dC} + bOЧ + c = 0 \quad (10.5)$$

С начальными условиями: при $C = 0$ $OЧ = OЧ_0$, где $OЧ_0$ – исходное октановое число бензиновой смеси. Решение данного дифференциального уравнения является количественным описанием действия присадки и представляет собой зависимость:

$$\Delta OЧ = A \cdot (1 - e^{-B \cdot C}) \quad (10.6)$$

где C – концентрация антидетонатора, $\Delta OЧ$ – прирост по октановому числу, A и B – коэффициенты, характеризующие эффективность присадки согласно приведенному выше механизму, которые были оценены по экспериментальным данным. При высоких значениях концентрации присадки, ее эффективность постепенно снижается, т.е.:

$$e^{-B \cdot C} \rightarrow 0 \quad (10.7)$$

Таким образом, коэффициент A будет равен максимально возможному приросту $OЧ$ для конкретной присадки:

$$\Delta OЧ = A \cdot (1 - e^{-B \cdot C}) \approx A \cdot (1 - 0) = A = \Delta OЧ_{\max} \quad (10.8)$$

При преобразовании уравнения (10.6) была получена математическая модель процесса компаундирования, учитывающая влияние антидетонационных присадок на прирост октанового числа базового бензина:

$$OЧ_i = OЧ_0 + P \cdot \Delta OЧ_{\max} \cdot (1 - e^{-K_{эфф} \cdot C_{np}})$$

$$C_{np} = \frac{C_i}{C_{\max}} \quad (10.9)$$

где P – величина, характеризующая приемистость разного типа топлива к присадке; $K_{эфф}$ – коэффициент эффективности присадки, определяющий скорость протекания реакций разрушения пероксидов по

приведенному выше механизму, C_{np} – приведенная концентрация присадки, равная отношению концентрации присадки C_i к максимально допустимой концентрации присадки в бензине C_{max} . В уравнении (10.9) коэффициент приемистости бензинов Π равен 0,7-1,0 для прямогонного базового бензина, в то время как для бензинов каталитического риформинга и крекинга Π изменяется в интервале от 0,6 до 0,7 в зависимости от углеводородного состава бензина.

В табл. 10.2 приведены данные по максимально допустимым концентрациям присадки монометиланилин (ММА) в бензинах и максимальному приросту октанового числа, а также результаты расчетов коэффициентов эффективности присадок, полученных с использованием данных по присадкам.

Таблица 10.2

Численные значения коэффициентов для ММА

Наименование	Состав	Максимально допустимая концентрация в бензине, C_{max} , %	Максимальный прирост октанового числа при допустимой концентрации присадки в бензине, ИОЧ _{max} /МОЧ _{max}	$K_{эфф}$ для ИОЧ/МОЧ
АДА (ТУ 38.401-58-61-93)	ММА и Агидол	1,3	6	1,6/-

10.2. Оптимизация процесса компаундирования товарных бензинов с использованием программы расчета «Compounding»

10.2.1. Описание программы «Compounding»

На сегодняшний день на рынке программного обеспечения существует ряд коммерческих пакетов, таких как: Aspen Process Industry Modeling System (Aspen PIMS) компании Aspen Technology Inc., Blend Ratio Control (BRC) и Refinery and Petrochemical Modeling System (RPMS) компании Honeywell International Inc. и Blend Optimization and Supervisory System (BOSS) компании Invensys plc., позволяющих оптимизировать использование сырьевых ресурсов цеха смешения. Эти программы дают возможность автоматически рассчитывать оптимальную с экономической точки зрения рецептуру смешения [39–41]. Однако, несмотря на значительные достоинства подобных программ, применение их в ряде случаев затруднительно, ввиду того, что при проведении расчетов часто используются не фактические свойства тех или иных ком-

понентов, а условные характеристики смешения, что может привести к значительным погрешностям расчетов.

Также на предприятиях широко внедряются автоматизированные системы управления процессом компаундирования включающие в себя одновременно с программным обеспечением для оптимизации рецептур смешения систему управления и автоматизации процессов запуска, отключения, работы клапанов и насосов цеха смешения. Так же подобные системы оборудованы поточными анализаторами для обеспечения обратной связи. Однако изначально неточный расчет основных показателей бензина, не учитывающий реакционные взаимодействия компонентов бензиновой смеси, затрудняет работу всей автоматизированной системы в целом.

На основе разработанных математических моделей в среде быстрых разработок компьютерных приложений Borland «Delphi 7» была создана компьютерная моделирующая система расчета процесса компаундирования высокооктановых бензинов «Compounding» (рис. 10.1). При разработке программы была использована технология создания многооконных приложений, это удобно при сравнении расчетов с различными параметрами процесса.

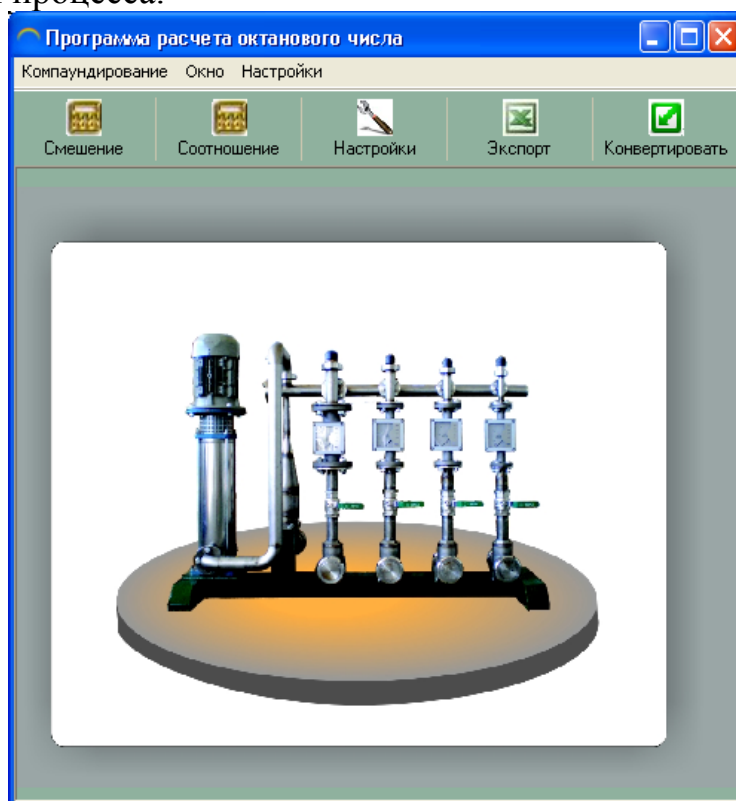


Рис. 10.1. Главное диалоговое окно моделирующей системы «Compounding»

Моделирующая система позволяет проводить расчеты для данных с различных НПЗ, для чего была разработана агрегированная база данных по октановым числам основных компонентов, входящим в состав бензинов. Основным принципом агрегирования является схожесть углеводородов по структуре и детонационной стойкости. Разработанный модуль позволяет проводить автоматизированную систематизацию данных о составах потоков, полученных после хроматографического анализа (рис. 10.2) [42].

№	Время, мин	Компонент	Масса, %	
143	93,394	2,6-диметиллоктан	0,019	→ диметиллоктан (крайн)
144	93,785	3,6-диметиллоктан	0,033	
145	93,916	*1-метил-2-этилциклогексан	0,007	→ нафтены C ₉₊
146	94,369	n-пропилбензол	1,007	
147	94,614	3,3-диметиллоктан	0,010	→ н-пропилбензол
148	95,223	1-метил-3-этилбензол	2,770	→ диметиллоктан (центр)
149	95,446	1-метил-4-этилбензол	1,240	
150	96,071	1,3,5-триметилбензол	1,446	→ ароматика C ₉
151	96,600	4-метилнонан	0,028	→ монометилнонан
152	96,780	2-метилнонан	0,048	

Рис. 10.2. Пример автоматизированной обработки данных хроматографического анализа

Моделирующая система имеет два основных блока: блок расчета детонационной стойкости как отдельных потоков, так и их смеси с присадками и добавками, и блок расчета оптимального соотношения компонентов, для достижения заданного значения октанового числа бензина на основе оптимизации по Парето.

Поскольку требования стандартов вводят ограничения на содержание отдельных компонентов в бензинах различных марок, например бензола, суммы ароматических или олефиновых углеводородов (Основные требования по содержанию компонентов в товарных бензинах приведены в табл. 5 Приложения). Тогда определение общего критерия оптимальности по Парето для процесса компаундирования:

$$\psi = \left(1 - \frac{\psi_1}{\psi_{1,идеал.}}\right)^2 + \left(1 - \frac{\psi_2}{\psi_{2,идеал.}}\right)^2 + \left(1 - \frac{\psi_3}{\psi_{3,идеал.}}\right)^2 + \left(1 - \frac{\psi_4}{\psi_{4,идеал.}}\right)^2 + \left(1 - \frac{\psi_5}{\psi_{5,идеал.}}\right)^2 + \left(1 - \frac{\psi_6}{\psi_{6,идеал.}}\right)^2 \quad (10.10)$$

где ψ_1 - массовая доля бензола, мас. %; ψ_2 - массовая доля ароматических углеводородов, мас. %; ψ_3 - массовая доля олефиновых углеводородов, мас. %; ψ_4 - октановое число по исследовательскому (мо-

торному) методу, пп; ψ_5 - давление насыщенных паров в летний (зимний) период, КПа; ψ_6 - массовая доля оксигенатов (МТБЭ), % масс.

Также программа позволяет создавать правила, которые должны быть выполнены при расчете оптимальных соотношений потоков. Программа позволяет проводить варьирование содержания присадок в заданном интервале и оценивать их влияние на прирост октанового числа, как отдельных потоков, так и их смесей, представляя результаты при этом в удобной для пользователя форме.

10.2.2. Определение соотношения смешивающихся потоков с учетом требований, предъявляемых к качеству бензинов

Выбираем тип расчета «Смешение».

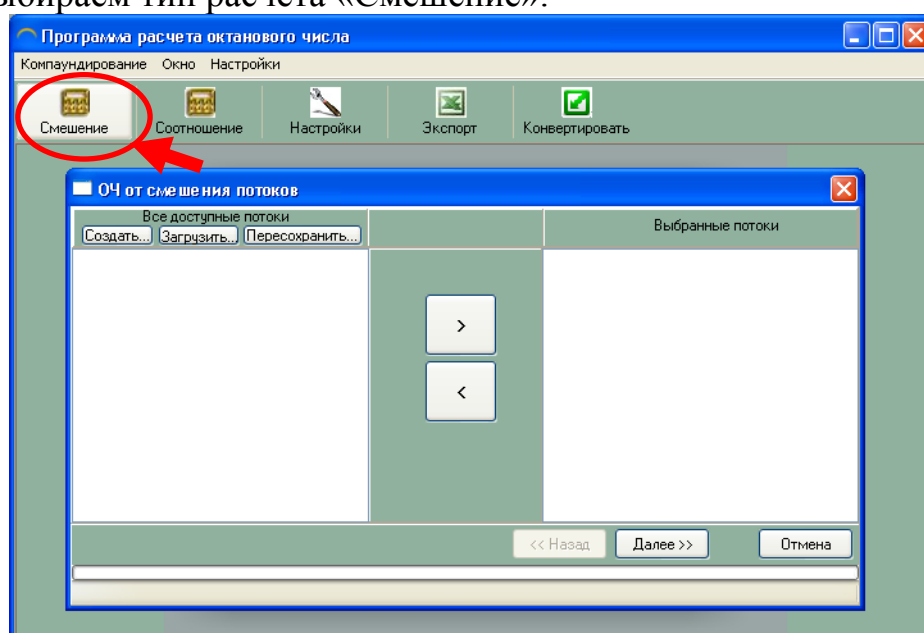


Рис. 10.3. Диалоговое окно расчета смешения

Выбираем потоки, направляемые на узел смешения. Для чего нажимаем кнопку «Загрузить» и выбираем потоки из списка. После чего перемещаем выбранные потоки из списка доступных потоков в список выбранных, нажатием кнопки «>» и нажимаем кнопку «Далее». Для того чтобы убрать поток из списка выбранных, пользуемся кнопкой «<».

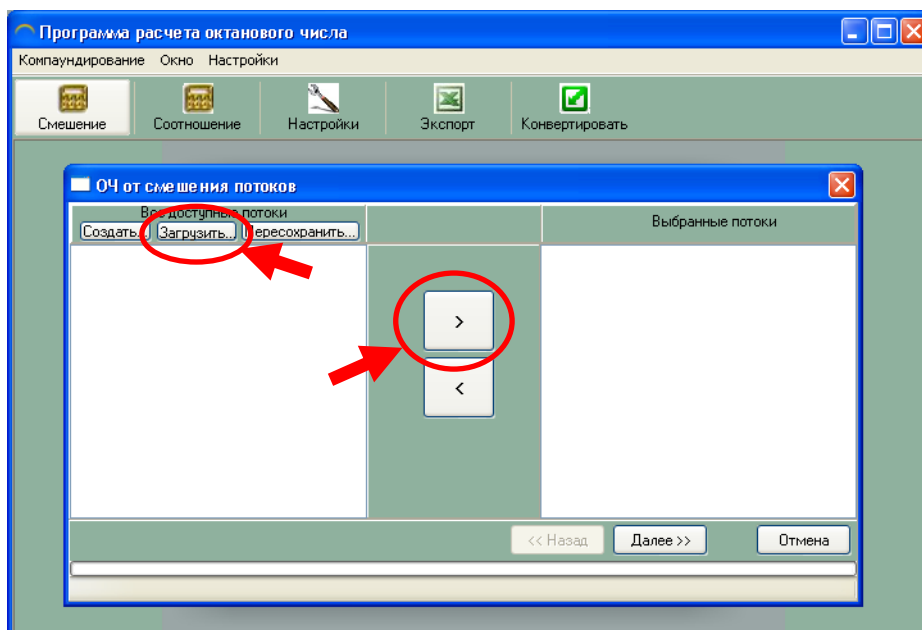


Рис. 10.4. Диалоговое окно загрузки исходных данных

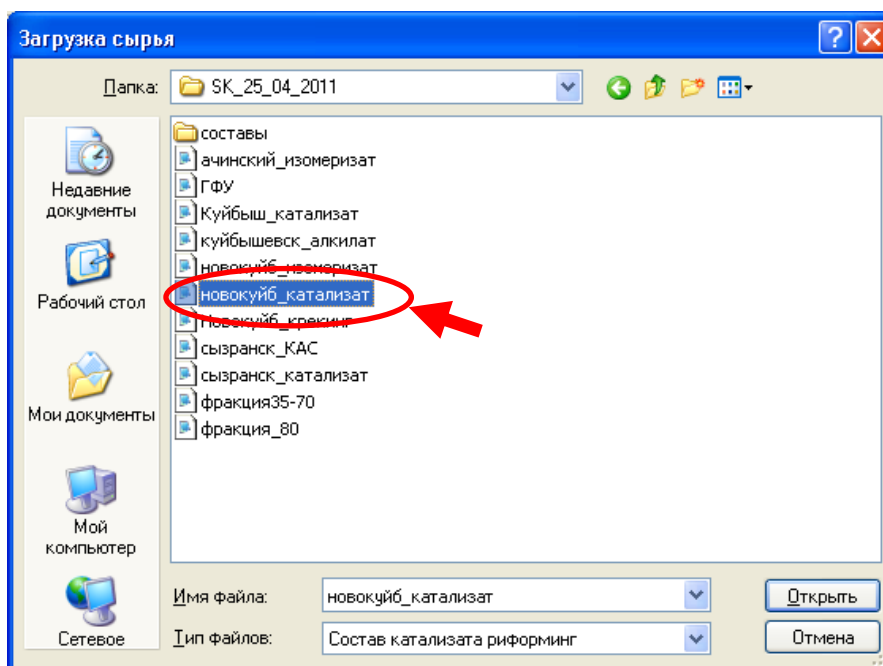


Рис. 10.5. Диалоговое окно загрузки сырья

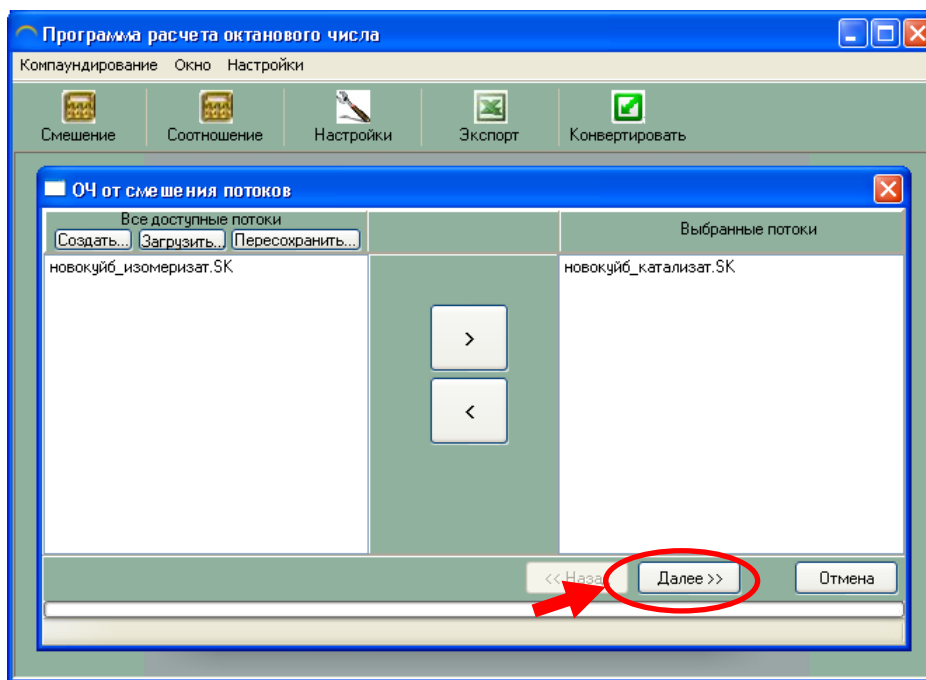


Рис. 10.6. Загрузка исходных данных

Задаем расход потока, например равным 100 кг/час, в случае расчета октанового числа только одного потока, его величина не зависит от расхода. При расчете октанового числа потока полученного смешением нескольких потоков, с помощью расхода можно задать соотношение потоков, исходя из общего расхода в 100 кг/час, например, задаем для одного потока расход равным 30 кг/час – значит в смесевом потоке его будет 30 %, а для второго потока равным 70 кг/час – значит в смесевом потоке его будет 70 %. Осуществляем расчет октанового числа потока, нажатием кнопки «Далее». В процессе расчета происходит нормирование состава потока на 100 %, на всплывающем окне необходимо подтвердить нормирование, нажатием кнопки «ОК».

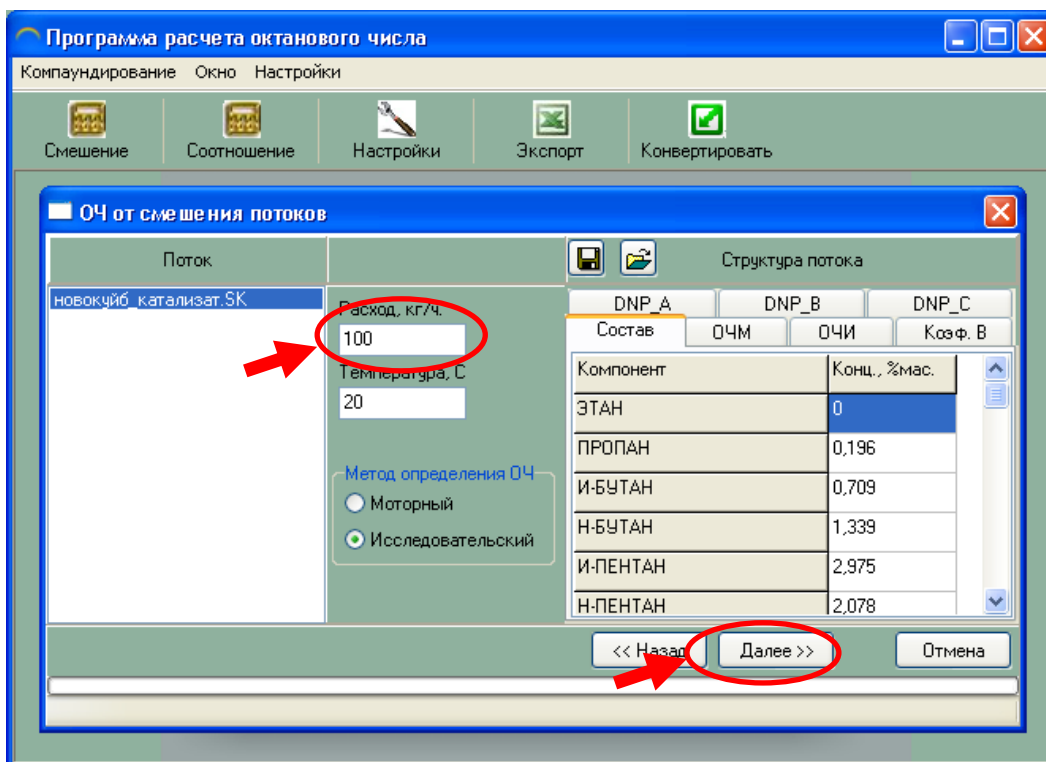


Рис. 10.7. Диалоговое окно задания основных свойств потоков

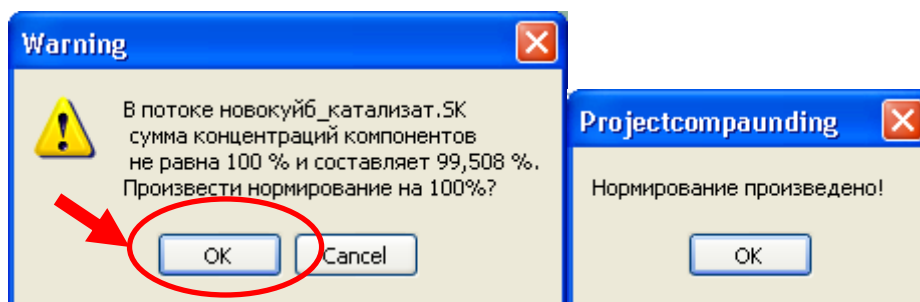


Рис. 10.8. Диалоговое окно нормировки

Программа осуществляет расчет октанового числа потока.

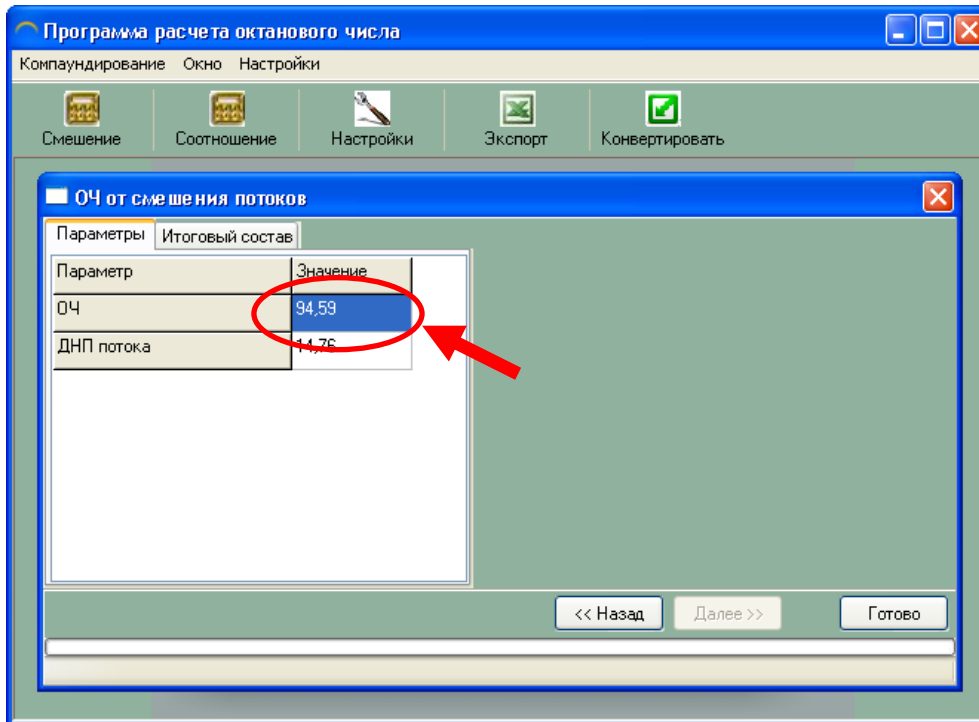


Рис. 10.9. Результаты расчета октанового числа потока

Отправляем результаты расчета в Excel, нажатием кнопки «Экспорт».

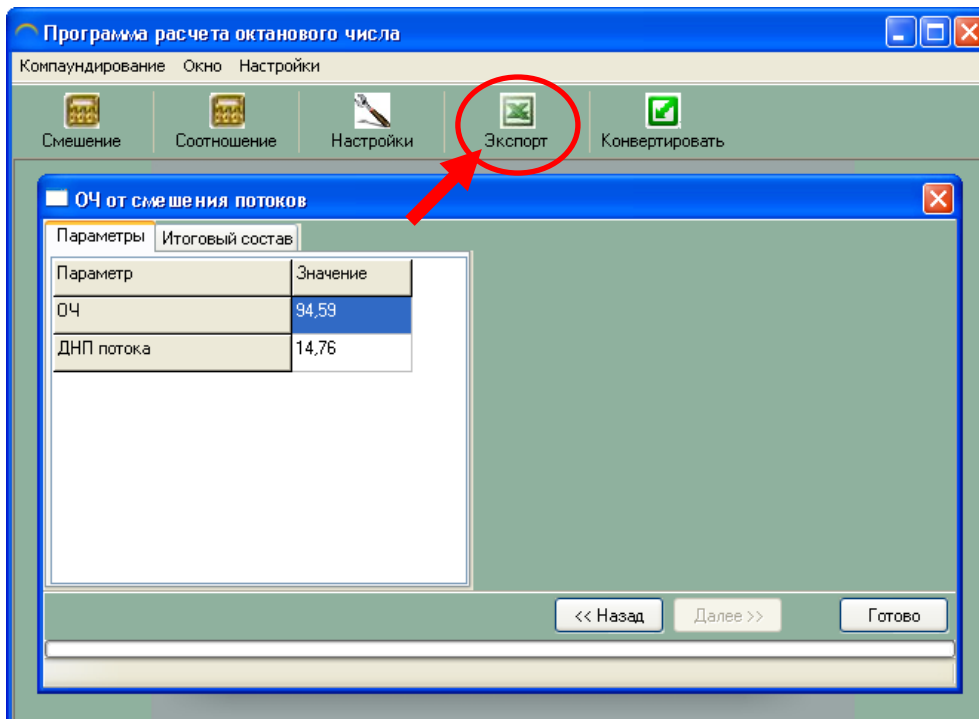


Рис. 10.10. Экспорт результатов расчета

Microsoft Excel - Книга2

Введите вопрос

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	ЭТАН	0	0	04	93,64						
2	ПРОПАН	0,2	105,7								
3	И-БУТАН	0,71	102								
4	Н-БУТАН	1,35	93,6								
5	И-ПЕНТАН	2,99	92,3								
6	Н-ПЕНТАН	2,09	61,7								
7	2,2-ДМБ	0,83	91,8								
8	Ц-ПЕНТАН	0,13	101								
9	2,3-ДМБ	0,78	105,8								
10	2-МП	3,77	73,4								
11	3-МП	2,9	74,3								
12	Н-ГЕКСАН	3,41	24,8								
13	МЦП	0,37	91,3								
14	2,2-ДМП	0,38	92,8								
15	2,4-ДМП	0,46	83,1								
16	БЕНЗОЛ	3,45	117								
17	2,2,3-ТМБ	0,05	0								
18	3,3-ДМП	0,67	80,8								
19	ЦГЕКСАН	0,05	83								
20	2-МГ	2,55	42,4								
21	2,3-ДМП	0,96	91,1								
22	3-МГ	3,14	57								

Готово

Рис. 10.11. Результаты расчета в Excel

Полученный результат используется для расчета общего критерия оптимизации. В случае если критерий не минимален, изменяются расходы и расчет повторяется.

10.2.3. Расчет оптимального соотношения потоков для получения бензина требуемой марки в автоматическом режиме

Выбираем тип расчета «Соотношение».

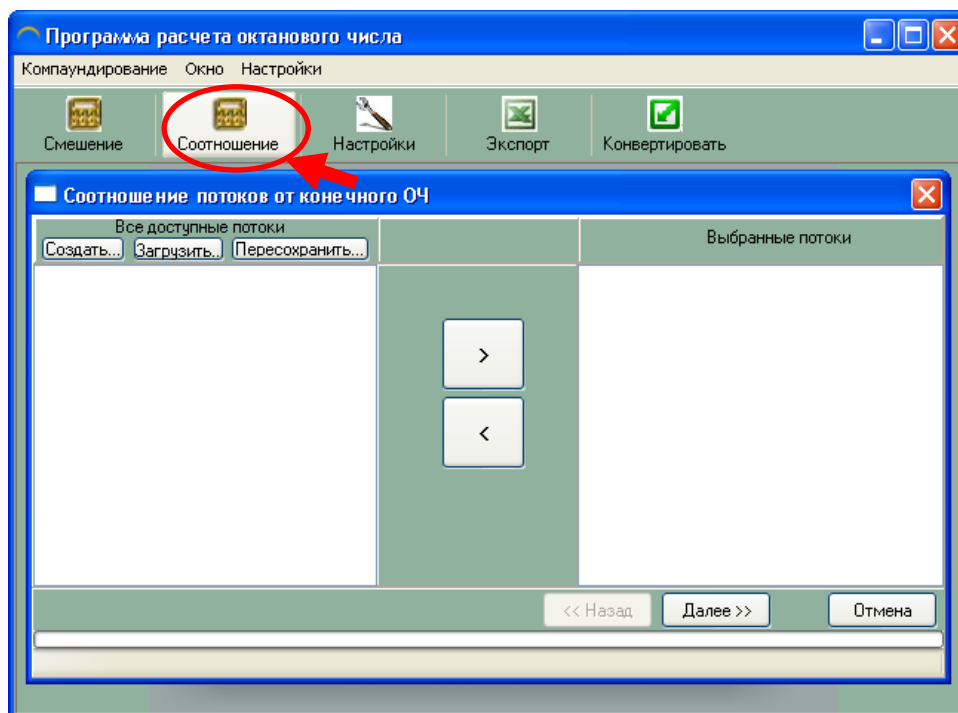


Рис. 10.12. Диалоговое окно расчета соотношения потоков

Выбираем потоки, направляемые на узел смешения.
 Задаем требуемое октановое число бензина, которое необходимо получить после узла смешения.

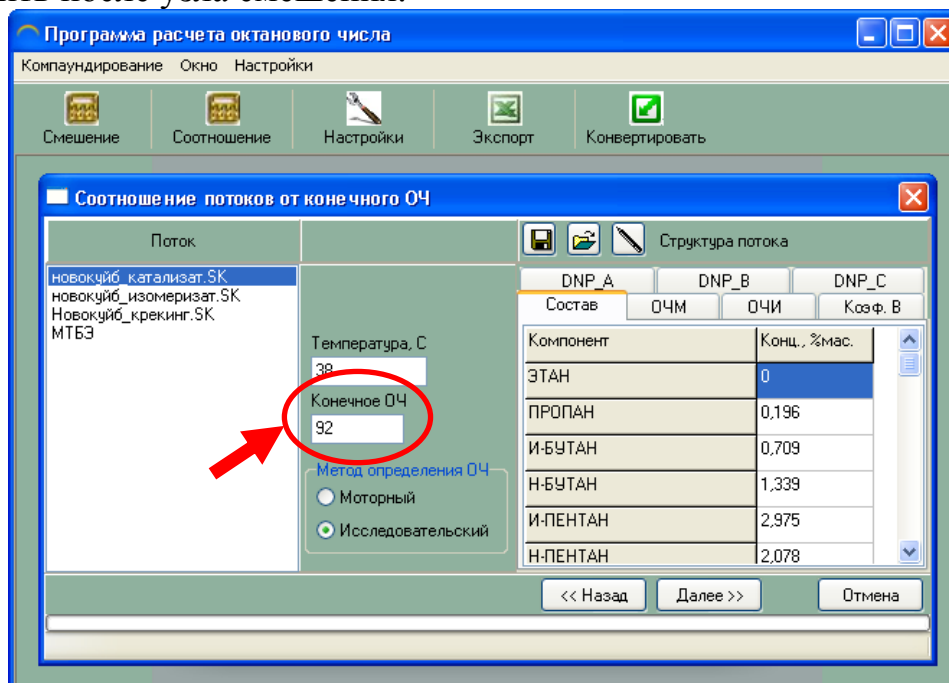


Рис. 10.13. Диалоговое окно задания основных свойств потоков и требуемого октанового числа бензина

Для того чтобы ввести ограничения на содержание различных компонентов в смесевом бензине, формируем набор правил, для чего переходим в окно создания правил.

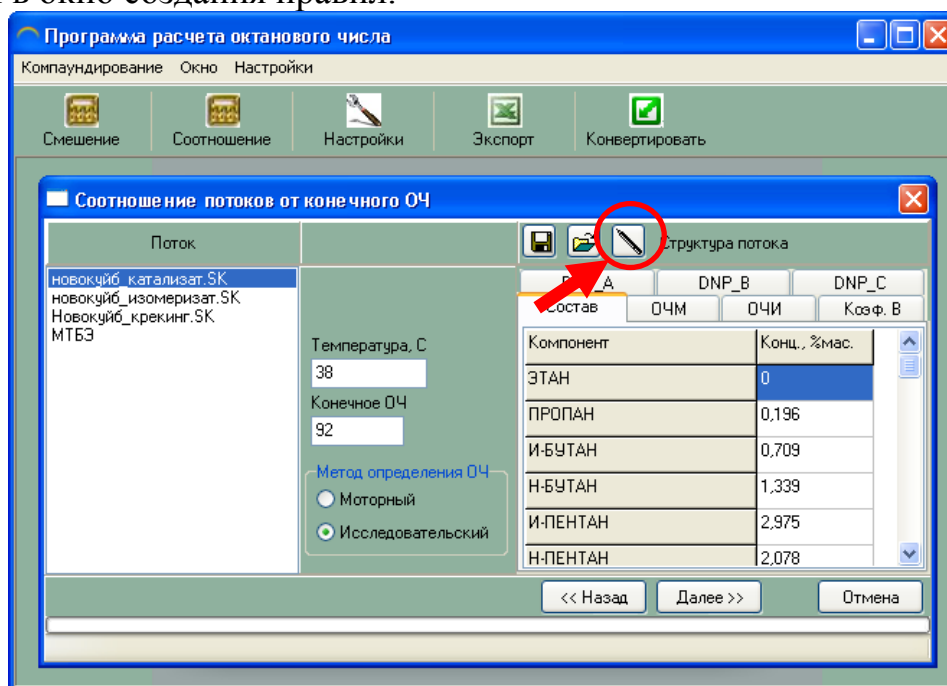


Рис. 10.14. Вызов диалогового окна задания правил

Для задания ограничения на содержание некоторого компонента выбираем его из списка, например, выбираем «бензол», затем нажимаем кнопку «Comp» и вводим ограничение концентрации бензола в смесевом бензине (согласно требованиям ГОСТ), используя кнопки с математическими символами, затем нажимаем «ОК».

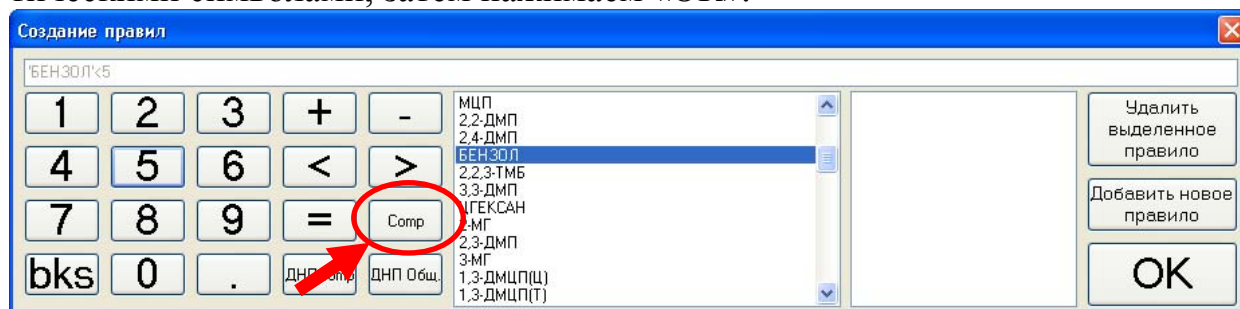


Рис. 10.15. Диалоговое окно задания правил

В случае ошибки при наборе для удаления текста используем кнопку «bks». Если необходимо, добавляем новые правила, для чего используем кнопку «Добавить новое правило».

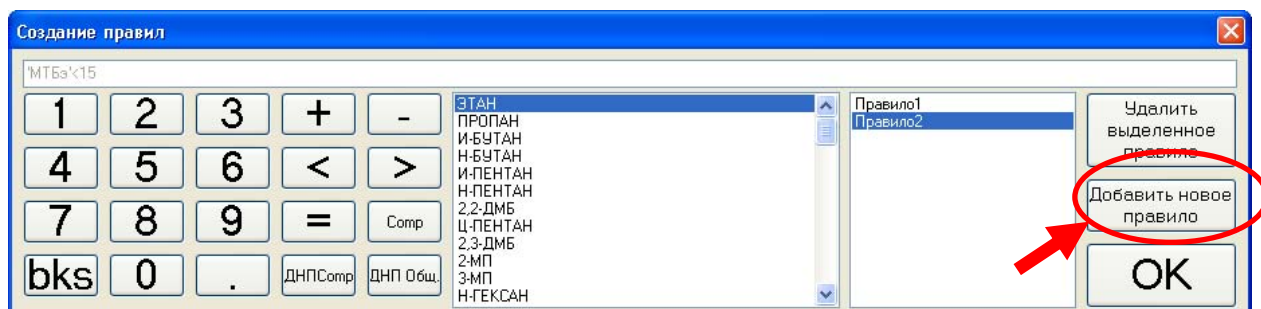


Рис. 10.16. Создание нового правила

Для того чтобы задать ограничение на содержание суммы компонентов, например суммы ароматических компонентов, выбираем компонент, например бензол, нажимая кнопку «Comp», затем кнопку с математическим символом «+», затем выбираем следующий компонент из списка (например толуол), нажимаем кнопку «Comp» и т.д. и вводим ограничение на содержание всей суммы.

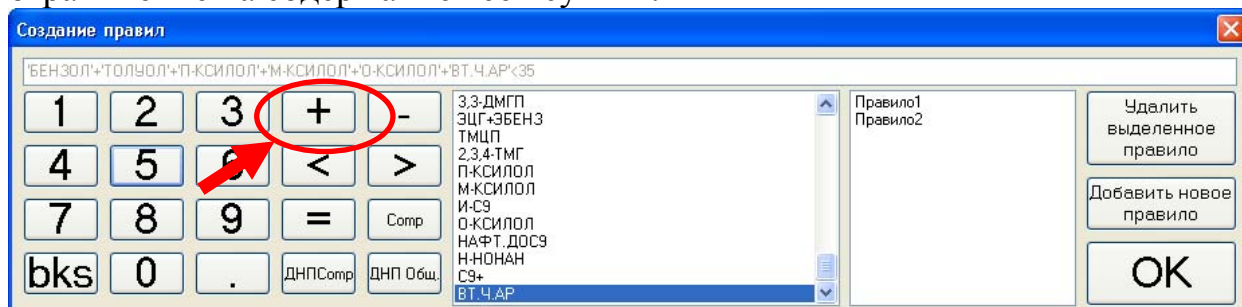


Рис. 10.17. Создание численных ограничений согласно правилу

Выбираем антидетонационные присадки (в случае их применения), направляемые на узел смешения. Например, выбираем присадку ММА.

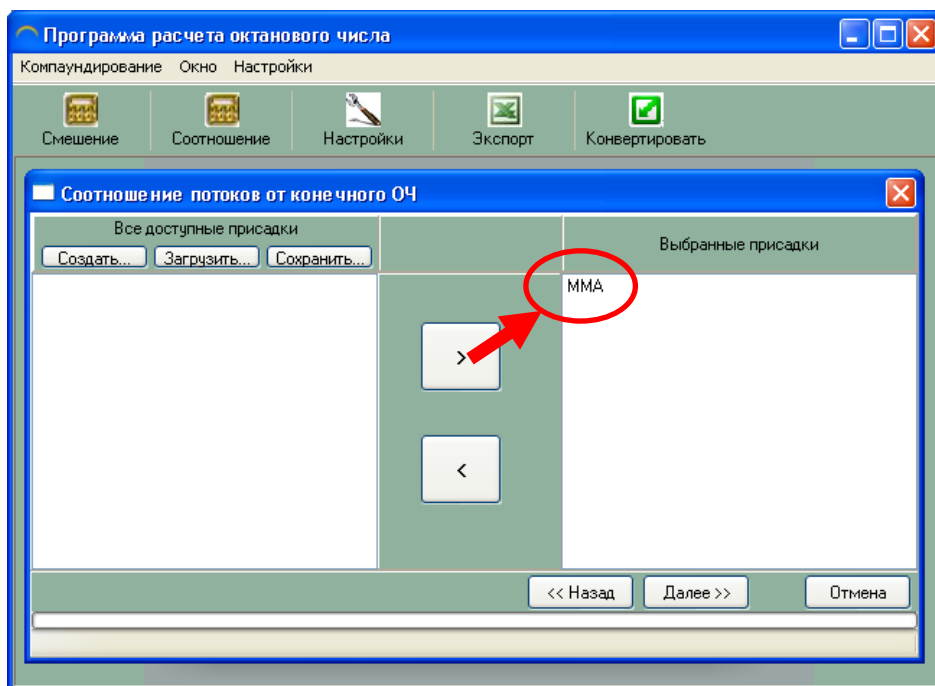


Рис. 10.18. Диалоговое окно загрузки присадок

Затем задаем концентрацию присадки, например равную 0,5; нажимаем кнопки «Применить» и «Далее».

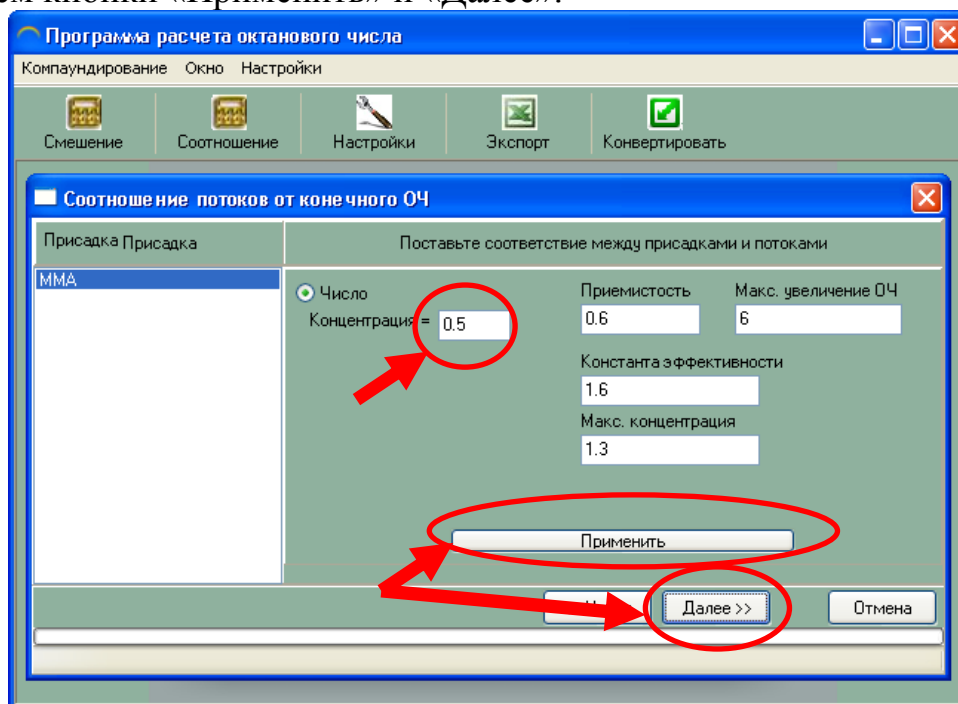


Рис. 10.19. Диалоговое окно задание основных характеристик присадок

Программа осуществляет расчет оптимального соотношения потоков для получения бензина с заданным значением октанового числа, на-

пример, не ниже 92. Расчет проводится согласно заданным ограничениям.

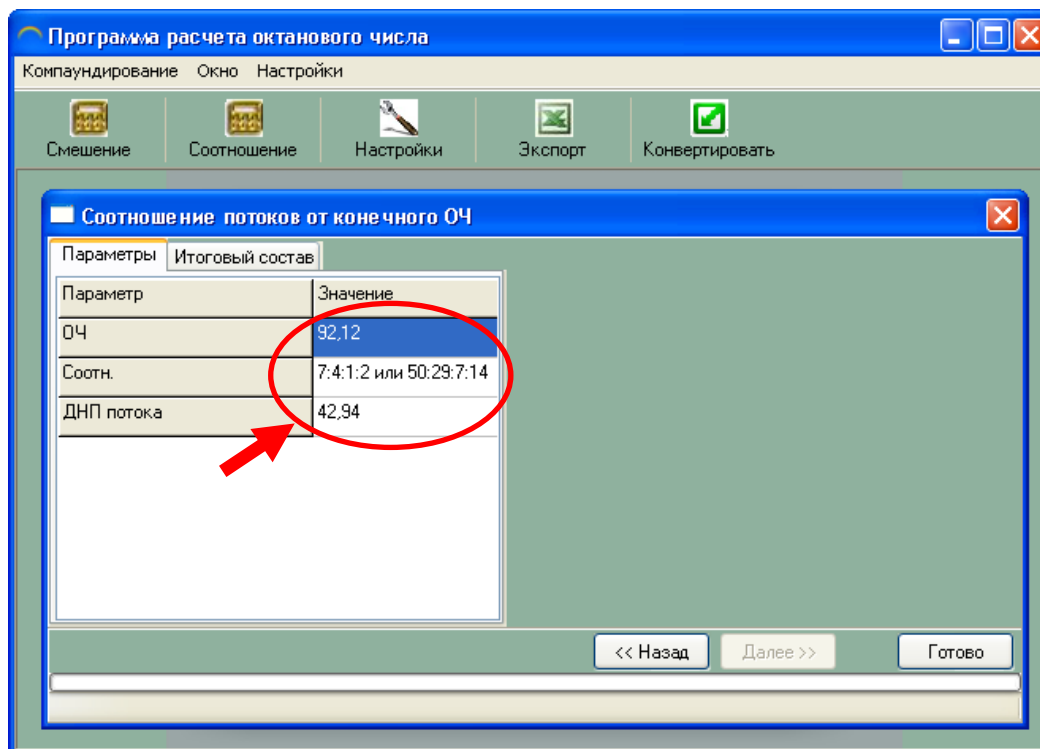


Рис. 10.20. Диалоговое окно результатов расчета соотношения потоков

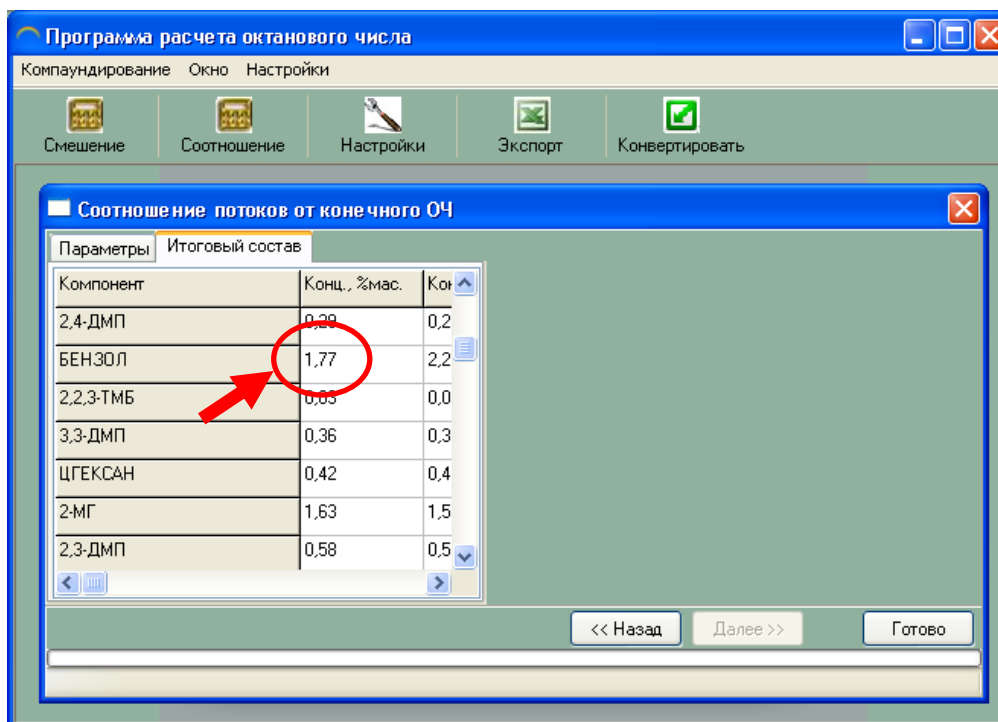


Рис. 10.21 Результаты расчета соотношения потоков

10.2.4. Повышение ресурсоэффективности производства товарных бензинов

С использованием разработанной моделирующей системы для ОАО «Газпромнефть-ОМПЗ» были проведены расчёты октановых чисел риформатов, получаемых в период работы установки каталитического риформинга бензинов с 2007 по 2009 гг.

В табл. 10.3 приведены результаты расчёта октановых чисел по моторному (ОЧМ) и исследовательскому методам (ОЧИ) с учётом межмолекулярных взаимодействий, также приведено содержание в риформатах ключевых компонентов, оказывающих основное влияние на октановое число.

Таблица 10.3

Результаты расчёта октановых чисел риформатов

Поток	ОЧМ	ОЧИ	Содержание компонентов, % мас.				
			Диметилбутаны	Изопентан	Ароматика		
					Σ	в том числе	
					бензол	C ₉₊	
риформат № 1	89,8	95,8	1,3	2,16	72,21	5,73	27,98
риформат № 2	90,3	96,6	0,97	1,98	74,08	5,27	27,88
риформат № 3	92,3	99,9	0,98	2,2	78,16	5,94	27,3
риформат № 4	93,2	99,9	1,12	2,18	77,82	6,2	28,86
риформат № 5	93,6	99,7	0,85	2,29	78,34	4,69	31,85
риформат № 6	93,4	99,3	1,09	2,32	77,25	5,17	32,54

Как видно из данных приведенных табл. 10.3, октановые числа риформатов в значительной степени различаются в зависимости от состава (диапазон различия до 4 пункта), решающее влияние на детонационную стойкость оказывает содержание ароматических углеводородов, с увеличением общего содержания ароматики в риформатах увеличивается и октановое число потока.

Аналогичные расчёты были проведены для изомеризата (ОЧМ – 80,9; ОЧИ – 82,7) и алкилата (ОЧМ – 90,7; ОЧИ – 98,0), получаемых на Омском НПЗ.

Как было показано, углеводородный состав компонентов высокооктановых бензинов не является постоянной величиной даже для одной и той же установки и изменяется в течение времени в зависимости от условий процесса и качества исходного сырья. Поэтому для оптимального проведения процесса компаундирования необходим оперативный расчёт оптимальной и точной рецептуры смешения компонентов, что и позволяет сделать разработанная компьютерная моделирующая система.

С использованием разработанной моделирующей системы было установлено максимальное использование продуктов риформинга для получения товарных бензинов соответствующих требованиям действующего Технологического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» (табл. 10.4).

Таблица 10.4

Максимальное вовлечение продуктов риформинга в процесс приготовления товарного бензина

Поток	Требования технологического регламента	
	Евро-3 ароматики <42 % мас. бензола <5 % мас.	Евро-4, 5 ароматики <35% % мас. бензола <1 % мас.
риформат № 1	57	17
риформат № 2	56	19
риформат № 3	53	16
риформат № 4	53	16
риформат № 5	53	21
риформат № 6	54	19

Также с использованием разработанной моделирующей системы были выработаны рецептуры смешения бензинов различных марок с учётом динамики изменения состава риформатов, соответствующие всем требованиям Технологического регламента (табл. 10.5). Рецептуры рассчитаны с вовлечением в процесс компаундирования изомеризата, алкилата и риформатов Омского НПЗ (наиболее отличающихся по составу), н-бутана и изопентана, а также антидетонационной добавки на основе ММА (АДА) и добавки-оксигената МТБЭ.

Разработка рецептуры велась с учётом вовлечения максимального количества наиболее дешёвого и наиболее используемого базового компонента бензина – риформата и минимального вовлечения наиболее дорогостоящих компонентов – антидетонационных присадок и добавок-оксигенатов.

Таблица 10.5

Рецептуры смешения товарных бензинов

ПОТОКИ	Регуляр–92 (Евро 3)			Премиум–95 (Евро 4)			Супер–98 (Евро 5)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Содержание компонентов в товарном бензине, % мас.									
рифформат № 1	56	-	-	17	-	-	16	-	-
рифформат № 3	-	51	-	-	16	-	-	15	-
рифформат № 6	-	-	52	-	-	19	-	-	18
изомеризат	30	45	40	27	17	35	25	20	30
алкилат	9	-	4	41	55	25	40	45	22
н-бутан	5	-	4	-	12	8	7	5	-
изопентан	-	4	-	10	-	5	-	5	15
МТБЭ	-	-	-	5	-	8	12	10	15
АДА	-	-	-	-	-	-	0,2	-	0,1
Характеристики товарных бензинов									
бензол, % мас.	3,21	3,03	2,69	0,97	0,95	0,98	0,92	0,89	0,93
аромати- ка, % мас.	40,44	39,87	40,17	12,28	12,51	14,68	11,56	11,73	13,91
ДНП, КПа	62,8	63,8	67,2	66,4	87,9	91,3	78,4	74,7	74,7

Таким образом, моделирование процесса приготовления высокооктановых бензинов на основе учёта межмолекулярных взаимодействий между углеводородами бензиновой смеси позволяет обеспечить расчёт наиболее целесообразных и экономически выгодных соотношений компонентов для каждой партии бензина. Предложенные оптимальные рецептуры смешения товарных бензинов различных марок, отвечающие требованиям действующего технологического регламента, позволяют обеспечить ресурсоэффективность производства.

Заключение

1. Рассмотрены методологические вопросы разработки и применения методов оптимизации и организации ресурсосберегающих реакторных систем многокомпонентных каталитических процессов нефтепереработки, включающие совместное проведение структурной и параметрической оптимизации по критерию Парето.

2. Сделана постановка задачи оптимизации реакторных систем с учётом координированного анализа возможных альтернативных вариантов организации их работы по векторной целевой функции (Критерий Парето).

3. Обоснованы технико-экономические критерий ресурсоэффективности функционирования реакторного блока процесса каталитической переработки углеводородного сырья .

4. Предложен двухуровневый подход к решению задачи структурно-параметрической оптимизации.

5. Показано, что при выполнении проектных расчётов реакторных систем эффективно может быть использована поэтапная оценка эффективности по технологическим и экономическим составляющим критерия оптимизации.

6. Приведена технико-экономическая опенка использования предложенной методологии в практике проектных и оптимизационных расчётов.

7. Приведены результаты повышения ресурсоэффективности процессов изомеризации пентан-гексановой фракции, каталитического риформинга бензинов, производства линейных алкилбензолов и компаундирования товарных бензинов с использованием компьютерных моделирующих систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Перов В.Л. Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. М.:Химия, 1979. – 314с.
2. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Грун Г., Нойманн В. Обеспечение и методы оптимизации надёжности химических и нефтеперерабатывающих производств. М.:Химия, 1967. – 272с.
3. Кафаров В.В., Перов В.Л., Мешалкин В.Л. Принципы математического моделирования химико-технологических систем. М.:Химия, 1974. – 344с.
4. Островский Г.М., Волин Ю.М. Моделирование сложных химико-технологических схем. М.:Химия, 1975. – 312 с.
5. Кафаров В.В., Ветохин В.Н. Операционные систем в химической технологии М.:Химия, 1980. – 429с.
6. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. 4-е изд., перераб. и доп. М.:Химия, 1985. – 448с.
7. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Гурьева П.А. Принципы разработки библиотеки модулей про проектно-проверочных расчётов теплообменных систем. – Допл. АН СССР, 1978, т.242, №3, с.657.
8. Островский Г.М., Волин Ю.М. Методы оптимизации химических реакторов. М.:Химия. 1967. – 248с.
9. Химико-технологические системы. Синтез, оптимизация и управление (Под ред. И.П. Мухлёнова). Л.:Химия. 1986. – 424с.
10. Поспелов Г.С., Ириков В.А., Программно-целевое планирование и управление. М.:Сов.радио. 1976. – 194с.
11. Ситуационное управление и семиотическое моделирование /Под ред. Д.А. Поспелова. М.:Научный совет по комплексной проблеме «Кибернетика» АН СССР. – 1983.
12. Ириков В.А. Некоторые проблемы использования математических методов в практических процедурах нормирования решений в организационных системах управления. М.:ВНИИСИ. – 1982.
13. Глушков А.М., Михалевич В.С., Волнович В.А., Доленко Г.А. Системная оптимизация в многокритериальных задачах линейного программирования при интервальном задании поедпочтений. Кибернетика. 1983, №3.

14. Рубенин Б.Ф. Вопросы разработки алгоритма оптимального управления установкой каталитического риформинга в системе НПЗ:- Дис. к.т.н., Ленинград, 1967. – 210с.
15. Жоров Ю.М. Использование методов химической кинетики для разработки моделирования и оптимизации процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: Дис. д.т.н., – Москва, 1967. – 350с.
16. Кравцов А.В., Москвин В.С., Поляков А.А., Ушева Н.В. Учёт физико-химических особенностей при моделировании кинетики реакций на примере каталитического реформинга //Сб. Физико-химические аспекты разработки нефтехимических процессов,- ЦЭДИТЭНефтехим. – с.34-36.
17. Кравцов А.В., Москвин В.С., Иванчина Э.Д., Брагинская С.А., Поляков А.А. Система программ для моделирования процесса каталитического риформинга бензинов. -Информационный бюллетень по химической промышленности. М.:ПК СЭВ, 1984, т.4, с.34-36.
18. Иванчина Э.Д. Разработка моделирующей системы расчёта и оптимизации реакторного блока процесса каталитического риформинга бензинов.- Дис. к.т.н., Томск 1986. – 170с.
19. Иванчина Э.Д., Заторская Т.В. Стратегия оптимизации проектируемых и действующих реакторных блоков процессов нефтепереработки на основе моделирующей системы. Рук. деп. в ЦНИИТЭНефтехим. – Томск, 14с.
20. Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Плешкова О.Е. Стратегия многоцелевой оптимизации ХТС производства бензинов. – Тез. докл. всес. конф. КХТП-2, с.161.
21. Иванчина Э.Д., Болошко Е.Н. Расчёт параметров модели процесса каталитического риформинга бензинов интервальным методом, – Томск. – 1984.-7 с. – Рукопись деп. в ЦНИИТЭНефтехим 17 декабря 1984г., № 34нх – 85 Деп.
22. Иванчина Э.Д. Численный метод оценки значений параметров в математических моделях химико-технологических процессов. – В-ка.: Математические методы в химии: Тез. Докл. Всесоюзн. Научной конф. – Ереван, 1982, с.272-273.
23. Grote H. etal, Petrol. Ref., 38, №6, p.161.
24. Gressman I.E., Sargent W.H. AIChES, 1978, 24, №6, p.1021-1028.
25. Волин Ю.М., Колобашкин В.С., Махлин В.А. Островский Г.М. ТОХТ, 1984, №2, с.227-235.
26. Мешалкин В.Д., Нойманн В., Сиваев С.В., Кафаров В.В. Тр. Моск. хим. Техн. ин-та им .Д.И.Менделеева, 1983, в.106, с.78-88.

27. Кравцов А.В., Москвин В.С., Иванчина Э.Д. Синтез оптимальной ХТС «реактор-узел разделения» в условиях неопределённости задания параметров.- В кн.: Тез. докл. Всесоюзн. научн. конф. «Математическое моделирование сложных химико-технологических систем». – Одесса, 1985, с.173.
28. Везиров Р.Р., Везирова Н.Р., Халиков Д.Е., Фасхутдинова М.Г. Рециркуляции пентана в процессе изомеризации // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 10. – С. 15–16.
29. Шакун А.Н. Низкотемпературная технология изомеризации Изомалк 2 – Оптимальное техническое решение при производстве экологически чистых автобензинов // Матер. VII Междунар. конф. и выставки по технологиям нефтепереработки России и стран СНГ. – г. Москва, 27–28 сентября 2007 г. – М., 2007. – С. 35–38.
30. Бесков В.С., Флок В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. – М.: Химия, 1991. – 252 с.
31. Молотов К.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Шарова Е.С., Дементьев А.Ю. Повышение технико-экономической эффективности работы промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2009. - т. - № 12. - с. 3-5.
32. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Чеканцев Н.В., Гынгазова М.С. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомеризации бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – №9. – с. 10-16.
33. Кравцов А.В., Фетисова В.А., Францина Е.В. и др. Технология и моделирование реакционных процессов переработки высших парафинов в линейные алкилбензолы: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 297 с.
34. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Формализация схемы превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов C9-C14 на поверхности платиновых катализаторов // Известия Томского политехнического университета, 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 85-89.
35. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Зуев В.А., Пихтовников С.А., Козлов И.А., Милишников А.В., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М. Определение длительности рабочих циклов процесса дегидрирования высших парафинов с использованием

- компьютерной моделирующей системы // Нефтепереработка и нефтехимия, 2011. –№ 5. – С. 22-27.
36. Л. П. Филиппов, В. Г. Артамонов, Е. В. Воробьева и др.; под ред. М. И. Шапаронова, Л. П. Филиппова. Жидкие углеводороды и нефтепродукты – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 195 с.
 37. Данилов А.М. Введение в химмотологию. – М.: Издательство «Техника». ООО «ГУМА ГРУПП». – 2003. – 464 с.
 38. Л. П. Филиппов, В. Г. Артамонов, Е. В. Воробьева и др.; под ред. М. И. Шапаронова, Л. П. Филиппова. Жидкие углеводороды и нефтепродукты – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 195 с.
 39. Интернет ресурс: www.aspentech.com.
 40. Интернет ресурс: www.honeywell.com.
 41. Интернет ресурс: www.invensys.com.
 42. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Чи Туен Математическое моделирование процесса приготовления топливных композиций с использованием антидетонационных присадок // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2011. -№1.

ПРИЛОЖЕНИЕ

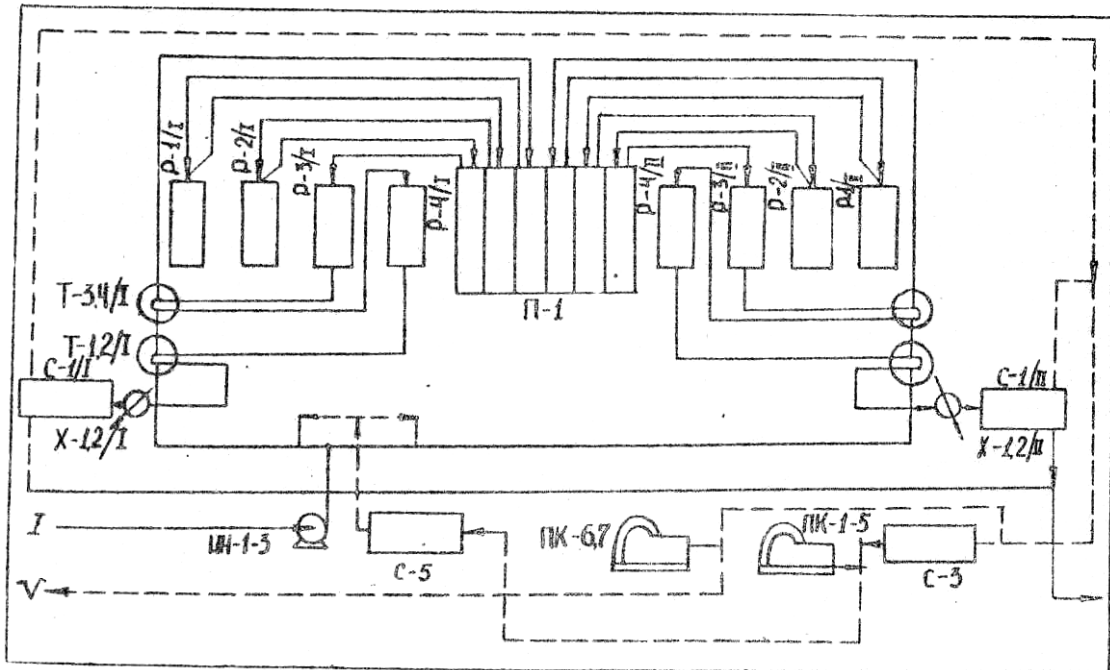


Рис. 1 Технологическая схема установки Л-35-6

Таблица 1

Оценка возможных вариантов декомпозиции по составляющим

Показатели	Проектные данные	Вариант I	Вариант II
1. Давление на входе в реакторы, МПа	-	1,55 1,53 1,50	1,55 1,53 1,50
2. Кратность циркуляции водородсодержащего газа, нм ³ /м ³	-	1200	1200
3. Температура на входе в реакторы, °С	-	481 479 480	486 481 470
4. Масса катализатора по реакторам, т	-	5,6 13,7 32,1	5,8 14,1 29,6
5. Перепады температур по реакторам, °С	-	69,8 39,2 20	71 40 19
6. Выход продукта, % вес.	86	85	85,3
7. Октановое число (М.М.)	90	84,6	85
8. Групповой состав катализата, % вес.			

П	35	42	38,4
Н	5	4	8,2
Ар	60	54	56,6

Таблица 2

Исследование влияния состава сырья на процесс риформинга легких бензиновых фракций

Углеводороды	Вариант I (% вес.)		Вариант II (% вес.)		Вариант III (% вес.)	
	Сырьё	Продукт	Сырьё	Продукт	Сырьё	Продукт
н-П						
C ₄	-	-	-	-	-	-
C ₅	0,84	-	0,364	-	0,202	-
C ₆	15,93	12,94	17,838	12,81	20,132	13,25
C ₇	20,2	9,05	13,483	8,435	12,31	8,212
C ₈	0,05275	0,275	-	0,448	-	0,26
∑	37,48	22,3	31,685	21,1	32,64	21,7
и-П						
C ₄	-	-	-	-	-	-
C ₅	0,2	-	0,051	-	0,028	-
C ₆	12,22	13,89	9,5	13,25	0,46	14,43
C ₇	12,92	17,026	12,87	16,94	12,91	15,57
C ₈	0,28	0,243	1,228	0,416	0,69	0,243
∑	25,62	31,2	23,299	30,6	22,97	31,2
∑∑	63,1	53,5	54,984	51,7	55,62	52,9
Н₅						
C ₅	-	-	0,156	0,156	0,49	0,477
C ₆	12,7	11,28	15,568	12,83	16,16	13,23
C ₇	-	0,138	8,978	1,104	9,36	1,16
C ₈	-	0,00218	0,121	0,0148	0,1	0,0117
∑	12,7	11,4	25,823	14,1	26,17	14,9
Н₆						
C ₆	12,82	0,723	8,779	0,799	8,38	0,832
C ₇	10,2	0,0797	10,217	0,107	8,98	0,107
C ₈	-	0,00243	-	0,00427	-	0,0022
∑	22,4	0,835	18,996	0,911	17,37	0,942
∑∑	35,1	12,205	44,819	15,011	43,54	15,842
Ар						
C ₆	0,4	19,36	0,063	15,59	0,11	15,48
C ₇	1,4	14,89	1,032	17,69	0,69	16,04
C ₈	-	0,0728	-	0,17	-	0,11
∑	1,8	34,4	1,095	33,5	0,81	31,6
H ₂		1,61		1,5		1,4
Катализат		84,2		85,2		85
О.Ч.		69		62		62

ΔT_1		23		21		21
ΔT_2		9		11		11
ΔT_3		1,61		1,5		1,4

Таблица 3

Технологические условия ведения процесса

№	Параметры	04.04.88 г.	15.04.88 г.
1	Загрузка катализатора (АП-56), т		
	Р-1/1	3,83	3,83
	Р-2/1	3,85	3,35
	Р-3/1	4,166	4,166
	Р-1/1	3,835	3,835
	Р-2/1	3,845	3,845
	Р-3/1	4,174	4,174
2	Насыпной вес катализатора, т/м ³	0,640	0,640
3	Давление на входе в реакторы, МПа		
	Р-1/1	1,8	1,8
	Р-2/1	1,75	1,75
	Р-3/1	1,7	1,7
	Р-1/1	1,8	1,8
	Р-2/1	1,75	1,75
	Р-3/1	1,7	1,7
4	Расход сырья на риформинг, м ³ /час (1+П пот.)	28+28	28+28
5	Расход ВСГ, м ³ /час (1+П поток)	27000+27000	27000+27000
6	Состав ВСГ (% аб.)		
	H ₂	91,7	91,7
	CH ₄	0,4	0,4
	C ₂ H ₆	0,6	0,6
	C ₃ H ₈	0,6	0,6
	C ₄ H ₁₀	5,1	5,1
	C ₅	0,1	0,1
7	Температура на входе в реакторах, °С		
	Р-1/1	482	485
	Р-2/1	482	480
	Р-3/1	482	485
	Р-1/1	482	485
	Р-2/1	482	485
	Р-3/1	482	485

Таблица 4

Технологические показатели установки Л-35-6

Наименование	До изменения технологической	Результат изменения технологической
--------------	------------------------------	-------------------------------------

	схемы	схемы
1. Загрузка катализатора по реакторам, т		
P-1/1	7,66	7,66
P-2/1	7,66	7,66
P-3/1	8,32	8,32
2. Насыпной вес катализатора, т/м ³		
	0,640	0,640
3. Давление на входе в реакторы, МПа		
	1,8	1,8
	1,75	1,75
	1,7	1,7
4. Расход сырья на риформинг, м ³ /час		
	56	40+16 (рециркулят)
5. Расход ВСГ, м ³ /час		
	54000	54000
6. Температура на входе в реакторы		
	482	482
	482	485
	482	482
7. Групповой состав гидрогенизата		
парафины	54	50
нафтены	44	46
ароматические	2,0	4,0
8. Перепад температуры		
ΔT_1	63	65
ΔT_2	22	29
ΔT_3	11	5
9. Выход катализата, % вес.		
	85,3	86,7
10. Групповой состав катализата		
ароматические	52,7	53,9
нафтены	15	8,4
парафины	32,3	37,7

Таблица 5

Требования к характеристикам автомобильного бензина Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»

Характеристики автомобильного бензина	Единица измерения	Нормы в отношении			
		класса 2	класса 3	класса 4	класса 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Объемная доля бензола, не более	%	5	1	1	1
Концентрация железа, не более	мг/дм ³	-	-	-	-
Концентрация марганца, не более	мг/дм ³	-	-	-	-
Концентрация свинца, не более	мг/дм ³	-	-	-	-
Массовая доля кислорода, не более	%	-	2,7	2,7	2,7

Объемная доля углеводородов, не более:	%				
ароматических		-	42	35	35
олефиновых		-	18	18	18
Октановое число:	-				
по исследовательскому методу, не менее		92	95	95	95
по моторному методу, не менее		83	85	85	85
Давление паров, не более:	КПа				
в летний период		-	45 - 80	45 - 80	45 - 80
в зимний период		-	50 - 100	50 - 100	50 - 100
Объемная доля оксигенатов, не более:	%				
метанола		-	отсут- ствие	отсут- ствие	отсут- ствие
этанолола		-	5	5	5
изопропанола		-	10	10	10
третбутанола		-	7	7	7
изобутанола		-	10	10	10
эфиров, содержащих 5 или более атомов углерода в молекуле		-	15	15	15
других оксигенатов		-	10	10	10

Таблица 6

Результаты автоматизированного синтеза оптимальной РС проектируемой установки 11-35-11/1000 НРБ

Показатели	Проектные данные	Длительность межрегенерационного периода – 11 мес.					
		Цикл I		Цикл II		Цикл III	
		Прое- роч- ный расчет	Оптимизи- ционный расчет	Прое- роч- ный расчет	Оптимизи- ционный расчет	Прое- роч- ный расчет	Оптимизи- ционный расчет
1. Давление на входе в реакторы, МПа	1,5-1,6	1,55 1,53 1,5	1,55 1,53 1,5	1,55 1,53 1,5	1,55 1,53 1,5	1,55 1,53 1,5	1,55 1,53 1,5
2. Расход гидрогенизата на рифор- минг, м ³ /час	100-110	110	110	110	110	110	110
3. Фракционный состав гидрогенизата, °С	98-н.к.	98	98	98	98	98	98
	113-10%	113	113	113	113	113	113
	132-50%	132	132	132	132	132	132
	165-90%	165	165	165	165	165	165
4. Групповой состав гидрогениза- та, % вес.	П-62	62	62	62	62	62	62
	Н-27	27	27	27	27	27	27
	Ар-11	11	11	11	11	11	11
5. Кратность циркуляции, нм ³ /м ³	900-1400	1400	1200	1400	1200	1400	1200
6. Температура на входе в реакторы, °С	480-530	480	486	480	491	480	500
		480	481	480	488	480	496
		480	470	480	477	480	485
7. Перепады температур по реакторам, °С	75-55 45-30 20-15	67,5	71	62	69	60	74
		42,5	40	45	45,7	42	39
		24	19	23	16	23	11
8. Выход продукта, % вес.	83-86	84,8	85,3	84,7	84,7	84,6	82,5
9. Октановое число (М.М.)	85-88	88	85	85	87	84	90

10. Групповой состав катализата, % вес.							
П	25-45	35	35,4	48	39	41	38
Н	5-8	11	8,2	8	6,5	8	4,9
Ар	50-60	56	56,4	54	54,5	51	57,1

Учебное издание

Иванчина Эмилия Дмитриевна
Киргина Мария Владимировна
Чеканцев Никита Витальевич
Долганов Игорь Михайлович
Шарова Екатерина Сергеевна

**МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ И ОРГАНИЗАЦИИ
ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Учебное пособие


Научный редактор *доктор технических наук,*
профессор Э.Д. Иванчина
Редактор *Е.О. Фукалова*
Компьютерная верстка *М.В. Киргина*
Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

Подписано к печати 00.00.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 9,01. Уч.-изд.л. 8,16.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru