

- н-парафинов на промотированных платиновых катализаторах. II. Изучение кинетики дегидрирования н-декана на алюмоплатиновом катализаторе // Кинетика и катализ. — 1980. — Т. 21. — № 6. — С. 1487–1493.
8. Бурсиан Н.Р., Коган С.В., Мороз А.М. Дегидрирование и ароматизация парафиновых углеводородов на платиновых катализаторах. — В кн.: Каталитические превращения парафиновых углеводородов. — Л.: ВНИИНефтехим, 1976. — 130 с.
 9. Тюпаев Л.Л., Тимофеева Е.А., Исагулянц Г.В. Дегидрирование н-додекана на алюмоплатиновых катализаторах // Нефтехимия. — 1984. — № 2. — С. 160–167.
 10. Бурсиан Н.Р., Коган С.В., Грувер В.Ш., Боруцкий П.Н. Платиновые промотированные катализаторы в процессах изомеризации и дегидрирования парафиновых углеводородов. Тематический обзор. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. — 56 с.
 11. Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. — Киев: Наукова думка, 1981. — 235 с.
 12. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: Математические модели и их применение. — М.: Наука, 2001. — 334 с.
 13. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов. — М.: Химия, 1989. — 280 с.

УДК 61.01.77

РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ n-ПАРАФИНОВ C₁₀–C₁₃

Е.Н. Ивашкина, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.В. Сизов

Томский политехнический университет

E-mail: MikhaylovaEN@yandex.ru

Разработана компьютерная моделирующая система процесса дегидрирования n-парафинов C₁₀–C₁₃, в основе которой лежит формализованный механизм превращения углеводородов на поверхности Pt-катализатора. Данная система позволяет производить расчеты текущих показателей процесса и катализатора в течение всего цикла его работы, проводить прогнозные расчеты параметров процесса с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологических условий; прогнозировать длительность межрегенерационного цикла работы Pt-катализатора дегидрирования.

В настоящее время во многих отраслях науки и техники используются новые информационные технологии, базирующиеся на методе математического моделирования. Данные технологии позволяют осуществить компьютеризацию производства, что дает преимущество в принятии важных решений, потому что не требуют специальных знаний в области математики и программирования. Одновременно с этим данные технологии могут служить базой для создания различных обучающих программ и тренажеров, позволяющих повысить опыт инженеров-технологов без существенных материальных вложений и потерь, т. к. нет необходимости проводить обучение на реально действующем объекте [1–3].

Основу любой моделирующей компьютерной системы составляет математическая модель процесса, полученная на основе корреляционных, статистических, физико-химических и других закономерностей. Наибольшей надежностью обладают модели, основанные на фундаментальных законах. Особенно это проявляется при моделировании сложных химических процессов, где от правильного задания механизма и кинетики превращения углеводородов на поверхности катализаторов зависит точность проводимых расчетов. Использование данных компьютерных систем на реально действующих производствах позволяют продлевать срок службы катализатора за счет оптимизации режимов его использования, особенно ярко это проявляется для процессов нефтехимии, характеризующихся своей многокомпонентностью и многостадийностью.

Одним из таких процессов является процесс получения n-моноолефинов C₁₀–C₁₃, как сырья для производства синтетических моющих средств, путем дегидрирования соответствующих парафинов на платиновых катализаторах. Этот процесс реализуется на ПО «ООО «Киришинефтеоргсинтез» с 1996 г. (технология Пакол-Дифайн). Потребность в синтетических моющих средствах постоянно растет. Поэтому повышение эффективности процесса производства синтетических моющих средств является важной и актуальной задачей, которая решается с использованием метода математического моделирования.

Таким образом, целью данной работы является разработка компьютерной моделирующей системы процесса дегидрирования парафинов, в основе которой лежит нестационарная кинетическая модель с учетом падения активности катализатора вследствие отложения на нем кокса.

На основе математического описания процесса дегидрирования была создана компьютерная моделирующая система ПАКОЛ. Эта программа разработана в среде Delphi 7 и предназначена для использования в операционных системах семейства Windows.

Активное окно данной программы представлено на рис. 1. В данном окне осуществляется вызов

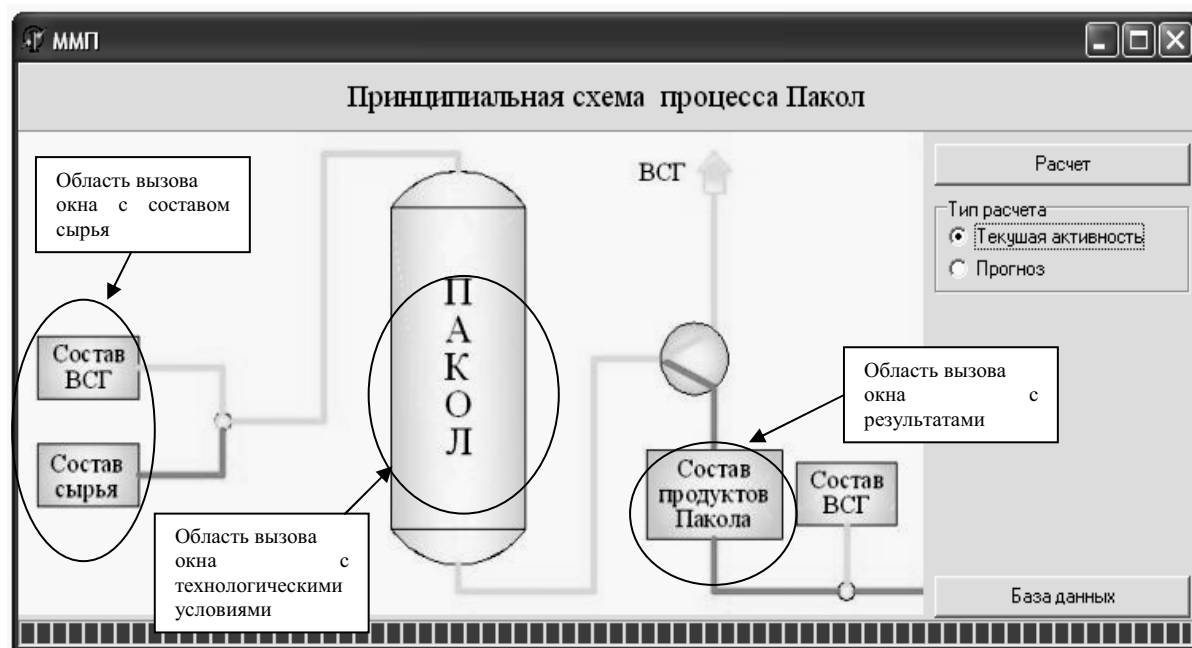


Рис. 1. Главное окно программы

Состав сырья			Состав ВСТ		
№	Компонент	%[масс.]	№	Компонент	%[об.]
1	Парафин C9	0,01	1	Водород	93,8
2	Парафин C10	14,6	2	У/в газы	6,2
3	Парафин C11	30,01			
4	Парафин C12	28,13			
5	Парафин C13	23,64			
6	Парафин C14	0,45			
7	и - Парафины	3,16			
8	Плотность, кг/куб.м	750			

а

Технологические условия процесса Пакла		
№	Параметр	Значение
3	Расход сырья, куб.м/ч	75,01
4	Мольное соотношение водород/сырье	7
5	Объем катализатора, куб.м	3,14
6	Насыпная плотность, кг/куб.м	330
7	Объем переработанного сырья, тыс.куб.м	326,86
8	Выход олефинов %[масс.] на сырье	7,62
9	Перепад температуры по реактору	19,74

б

Рис. 2. Окна ввода исходной информации: а) состав сырья, б) технологические условия

окон для ввода состава сырья и технологических условий, вызов окна с результатами расчетов и выбор варианта расчета.

Для проведения расчета текущей активности необходимо переключить «Тип расчета» в соответ-

ствующую позицию. Далее необходимо задать состав сырья и технологические параметры процесса. Для задания состава сырья и технологических условий необходимо вызвать соответствующие окна в указанных областях на рис. 2.

Окна ввода состава сырья и технологических условий показаны на рис. 2.

В окно ввода состава сырья вводится состав исходного сырья, т. е. массовое содержание парафинов, а также плотность сырья. Аналогично вводится состав водородсодержащего газа (ВСГ), только в объемных процентах. В данном окне предусмотрено сохранение и загрузка составов сырья.

Технологические условия задаются в окне, рис. 2, б. В окно вводятся следующие параметры:

- Начальная температура процесса, °С.
- Давление в реакторе, МПа.
- Расход сырья (жидкой фазы), м³/ч.
- Мольное соотношение ВСГ/сырье.
- Объем катализатора, м³.
- Насыпная плотность, кг/м³.
- Объем переработанного сырья, тыс. м³.
- Текущий выход олефинов в продукте, мас. %.
- Перепад температуры по реактору, °С.

Результаты расчета								
Продукты Пакола								
№	Компонент	18.04.2004	15.05.2004	15.06.2004	15.07.2004	15.08.2004	15.09.2004	09.10.2004
1	Парафин C9	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2	Парафин C10	14,02	15,28	14,79	13,49	12,76	11,51	12,17
3	Парафин C11	30,66	30,46	29,39	27,73	27,5	28,68	28,64
4	Парафин C12	25,15	24,71	25	25,99	28,53	30,03	26,24
5	Парафин C13	18,3	18,59	19,41	21,84	20,78	17,83	20,22
6	Парафин C14	0,4	0,3	0,33	0,42	0,4	0,4	0,51
7	Олефин C9	0	0	0	0	0	0	0
8	Олефин C10	1,12	1,21	1,2	1,05	0,91	0,96	1,05
9	Олефин C11	2,46	2,41	2,39	2,17	1,97	2,39	2,49
10	Олефин C12	2,02	1,96	2,04	2,03	2,05	2,51	2,28
11	Олефин C13	1,47	1,48	1,58	1,71	1,49	1,49	1,76
12	Олефин C14	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
13	Парафины	88,56	89,35	88,93	89,47	89,98	88,46	87,78
14	Олефины	7,11	7,09	7,25	7	6,45	7,38	7,62
15	Изопарафины	3,92	3,21	3,43	3,18	3,25	3,72	4,1
16	Ароматика	0,35	0,29	0,32	0,29	0,26	0,36	0,42
17	Диолефины	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,07	0,08
18	Кокс	0,1312	0,3806	0,9398	0,995	1,6229	2,6426	3,6845
19	Начальная темпер	472,8	473,5	476,4	474,6	472,2	484,1	489,9
20	Конечная темпер	455,9	456,5	459,2	458,1	457,1	467,1	472,4
21	Активность	0,982	0,948	0,877	0,87	0,797	0,691	0,597
22	Объем переработ	22,4	71,9	126,8	181,3	235,1	285,5	326,9
23	Время контакта, с	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,12	0,12

Рис. 3. Результаты расчета текущей активности катализатора

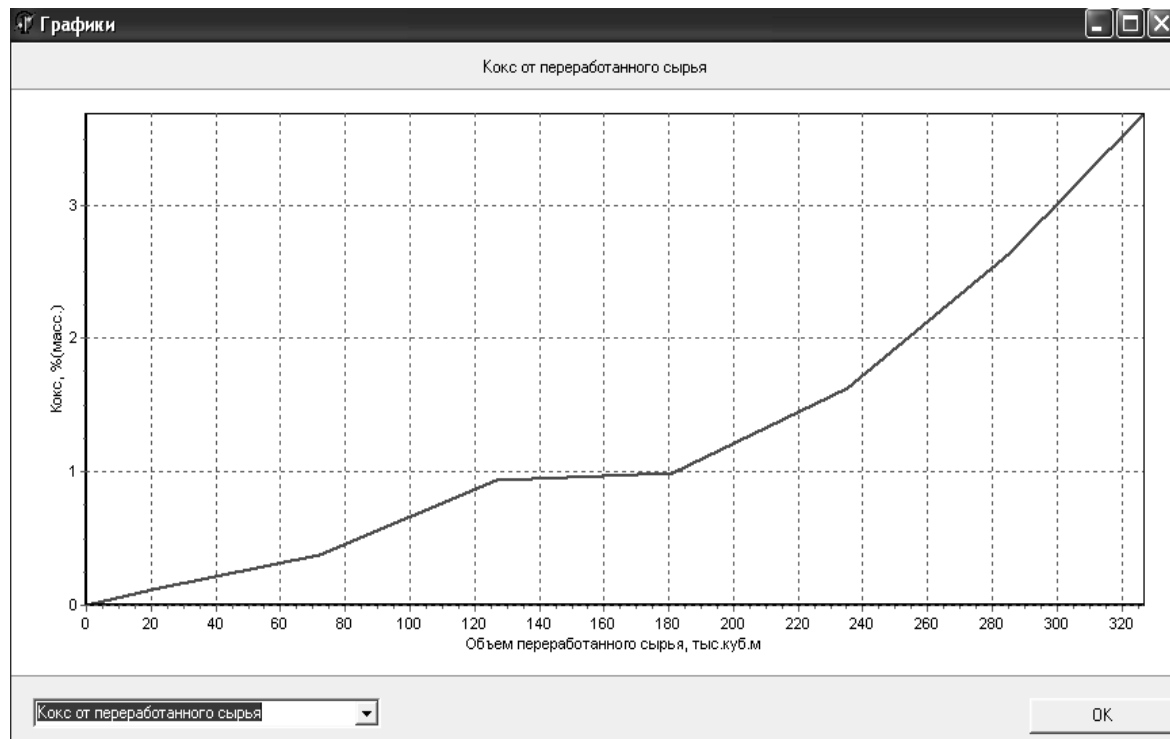


Рис. 4. Окно вывода графического материала

Так же, как и в окне ввода состава сырья, предусмотрено сохранение и загрузка технологических параметров.

После задания всей исходной информации производят расчет текущей активности катализатора по алгоритму, приведенному ниже. О выполнении расчета показывает линия прогресса внизу главного окна. После выполнения расчета для просмотра результатов вызывают окно результатов, рис. 3.

В данном окне представляется состав жидких продуктов реактора, содержание кокса, текущая активность катализатора, время контакта.

Для более наглядного представления предусмотрено построение графических зависимостей различных показателей от объема переработанного сырья, таких как:

- активность катализатора;
- массовое содержание кокса на катализаторе;
- выход олефинов;
- температура входа в реактор дегидрирования.

Окно вывода графического материала представлено на рис. 4.

Выполнение прогнозных расчетов практически совпадает с расчетом текущей активности. Различие заключается в задании технологических условий выхода олефинов и не требует задания исходной температуры. Прогнозный расчет проводится до температуры входа 500 °С. Просмотр результатов осуществляется так же, как и при расчете текущей активности.

Для определения текущей активности катализатора используется следующий алгоритм:

1. Задание начальных условий: температуры, давления, объемного расхода, объема катализатора, состава сырья и водородсодержащего газа, выхода олефинов и т. д.
2. Расчет начальных концентрации веществ.
3. Расчет реактора (решение дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты).
4. Расчет состава продукта и выхода олефинов.
5. Проверка совпадения расчетного и экспериментального значения выхода олефинов.

Для определения максимального количества переработанного сырья воспользуемся следующим алгоритмом:

1. Задание начальных условий.
2. Расчет реактора.
3. Расчет состава продуктов.
4. Проверка совпадения расчетного и экспериментального значения выхода олефинов. При совпадении рассчитывается значение накопленного кокса, рассчитывается значение активности. Если выход олефинов не совпадает, происходит корректировка температуры.
5. Проверяют значение температуры. Если температура не превышает предельного значения, то переходят к пп. 2.

С помощью разработанной компьютерной моделирующей системы можно производить расчет текущего состояния катализатора и прогнозировать максимальный объем переработанного сырья при заданных технологических условиях и составе сырья.

Так, были произведены расчеты и исследована работа катализатора дегидрирования в период с августа 2002 г. по февраль 2003 г. В качестве исходной информации использовались значения технологических параметров за каждый месяц и результаты аналитического контроля производства: данные по составу сырья, ВСГ и выходу олефинов. Результаты расчетов работы установки в период с 07.08.2002 по 06.02.2003 представлены на рис. 5, 6.

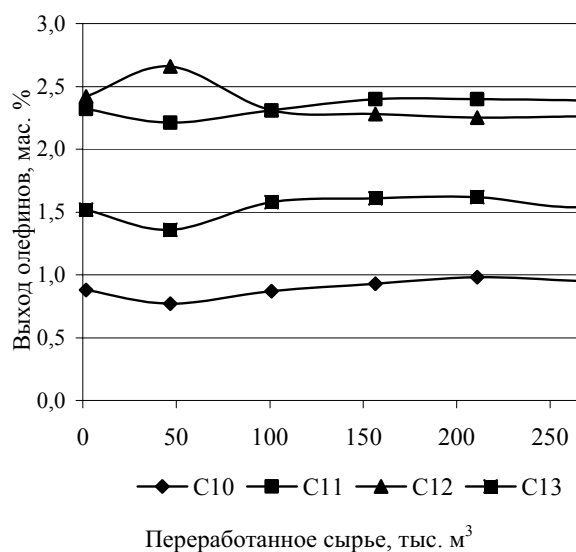


Рис. 5. Изменение выхода олефинов в зависимости от объема переработанного сырья (расчет на модели)

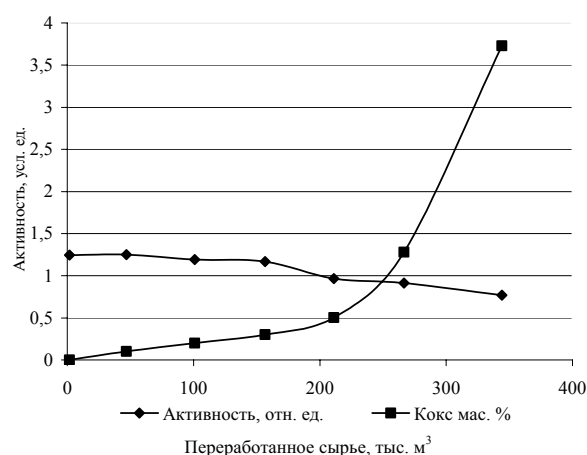


Рис. 6. Изменение активности Pt-катализатора дегидрирования в период с 07.08.2002 по 06.02.2003 (расчет на модели)

Наряду с текущими показателями процесса представляют собой интерес расчеты, связанные с прогнозированием срока службы катализатора в зависимости от специфики перерабатываемого сырья, а также технологических параметров (рис. 7).

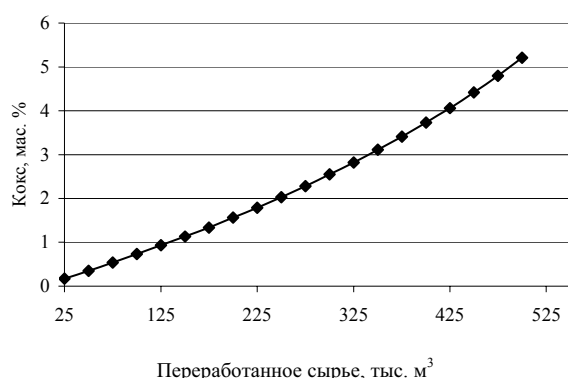


Рис. 7. Прогноз работы катализатора на 19.10.2004 г. (расчет на модели)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.technoil.ru>
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Технологические компьютерные системы — новый этап в развитии методов управления процессами переработки углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — № 9. — С. 40–43.
3. Михайлова Е.Н., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Мельник Д.И. Моделирование процесса дегидрирования n -парафинов C_9 – C_{14} в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем Pt-катализатора // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 2. — С. 170–173.

УДК 553.985:547.537:54.02

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ АСФАЛЬТИТА ИВАНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В.Р. Антипенко, О.А. Голубина, И.В. Гончаров*, С.В. Носова*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: azot@ipc.tsc.ru

*Томский политехнический университет

E-mail: kveskobb@ngf.tomsk.ru

С использованием метода хромато-масс-спектрометрии проанализирован молекулярный состав моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения. Установлено, что в отличие от большинства нефтей и природных битумов, асфальтит характеризуется необычным составом соединений практически всех изобарно-гомологических рядов этого класса углеводородов. К числу особенностей их состава относятся, во-первых, явное преобладание 1-алкил-2,3,6-триметилбензолов состава C_{13} – C_{22} с изопреноидной цепью нерегулярного строения. Такие соединения являются производными изорениератина — каротиноида, который содержится в аноксигенных фотосинтезирующих зеленых серных бактериях семейства *Chlorobiaceae* (род *Chlorobium*). Во-вторых, среди алкилтолуолов состава C_{13} – C_{25} явно преобладают орто-изомеры, что указывает на невысокий уровень катагенной преобразованности объекта. В-третьих, n -алкилбензолы практически отсутствуют в ряду моноалкилбензолов. Последние представлены полным набором изомеров фенилалканов состава C_{17} – C_{19} . Такие соединения в составе природных битумов идентифицированы впервые.

Введение

Изучение состава моноциклических ароматических углеводородов (МАУ) нефтей и родственных природных объектов имеет важное значение для решения некоторых вопросов геохимии органического вещества осадочных пород [1–14]. В этой связи несомненный интерес могут представлять геоорганические объекты, для которых выявлены специфические условия на одном или нескольких этапах их генезиса. Одним из таких объектов, по нашему мнению, является высокосернистый ас-

фальтит Ивановского месторождения жильного типа, залегающий в соляной толще на относительно небольшой (400...420 м) глубине [15, 16]. Ранее нами было показано [17], что источником для формирования залежи ивановского асфальтита являлась тяжелая высокосернистая нефть или мальта, генерированная на начальных стадиях катагенеза морскими карбонатами или морскими смешанными карбонатами, седименто- и диагенез которых осуществлялся в прибрежно-морских условиях в анокислительной обстановке в условиях сероводо-