

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Попова Н. В., Белинская Н. С., Францина Е. В., Афанасьева Д. А.

Белинская Н. С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
nvp5@tpu.ru

Введение

Современная тенденция нефтеперерабатывающей промышленности – использование каталитических химико-технологических процессов переработки углеводородного (в том числе тяжелого) сырья. Главная особенность промышленных каталитических процессов переработки высококипящих углеводородных фракций – это нестационарность, обусловленная различием технологических режимов, химическими превращениями и дезактивацией катализатора. Одновременный учет данных факторов практически невозможен, что вызывает основную сложность в решении задач по прогнозированию поведения сложных каталитических систем на длительный срок.

Данная проблема может быть решена с использованием математических моделей, разработанных на основе фундаментальных закономерностей превращения углеводородов на поверхности катализатора с учетом факторов нестационарности и взаимного влияния каждого из сопряженных процессов, протекающих в аппаратах единой химико-технологической системы. Данное исследование сосредоточено на совершенствовании математической модели процесса гидродепарафинизации с учетом факторов нестационарности.

Ранее, на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета научным коллективом была разработана математическая модель процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив, учитывающая работу сопряженной системы «реактор депарафинизации – колонна стабилизации» [2]. Процесс направлен на получение дизельного топлива различных марок с улучшенными низкотемпературными свойствами и низким содержанием серы. Так как сырьем процесса часто являются высококипящие фракции углеводородов широкого диапазона, а катализатор процесса имеет тенденцию к закоксуыванию и дезактивации, необходимо максимально приблизиться к пониманию процесса дезактивации катализатора, чтобы иметь возможность проводить оптимизацию процесса для получения, соответствующего требованиям качества продукта в необходимых объемах.

Объектом исследования являются промышленные установки каталитической депарафинизации дизельных топлив.

Математическое моделирование процесса

Разработка оптимальной технологии эксплуатации катализатора позволила бы максимально использовать ресурс катализатора при соблюдении требований по качеству и количеству продукта.

В качестве исходных данных для разработки модели были использованы экспериментальные данные с реальной промышленной установки процесса каталитической депарафинизации: технологические условия в широком интервале изменения расхода сырья, температуры, расхода ВСГ и его состава, а также состав сырья и продукта в широком интервале изменения концентраций групп компонентов.

Методами для создания математической модели послужили: метод квантовой химии для подсчета термодинамических характеристик реакций и составления формализованной схемы превращений (рис.1); стратегия системного анализа и математическое моделирование в среде HYSYS.

Термодинамический анализ реакционной способности углеводородов показал, что наиболее вероятной реакцией в процессе депарафинизации является целевая реакция гидрокрекинга высокомолекулярных парафинов нормального строения. Целевые реакции дегидрирования низкомолекулярных парафинов с последующей их изомеризацией через стадию образования олефина также имеют высокую вероятность. Основной побочной реакцией является коксообразование.

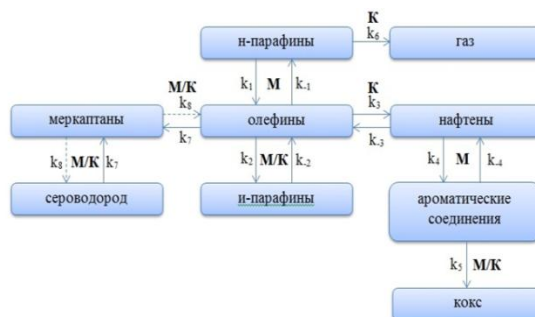


Рисунок 1. Схема превращений в процессе депарафинизации

М – металлический центр катализатора; К – кислотный центр катализатора

Кинетическая модель процесса представляет собой систему дифференциальных уравнений изменения концентраций реагирующих веществ по времени контакта с начальными условиями[3].

Проверка модели на адекватность проведена путем сравнения расчетных значений, и экспериментальных данных с промышленной установки. Было выявлено, что абсолютная погрешность расчетов не превышает 2.53%, а, следовательно, модель адекватно описывает процесс и может применяться для выявления закономерностей процесса, проведения прогнозных расчетов и оптимизации.

Катализатор процесса гидродепарафинизации – это катализатор HYDEX-G, представляющий собой никель, нанесенный на носитель, в качестве которого выступает цеолит семейства пентасилов марки ZSM-5. На катализаторе HYDEX-G протекает селективный крекинг и изомеризация n-парафинов. Деактивация катализатора происходит за счет нескольких параллельно протекающих явлений, а именно закоксовывания и отравления серой металлических и кислотных центров, на которых и протекают основные реакции процесса.

Для оценки степени деактивации кислотных и металлических центров катализатора депарафинизации были проведены исследования по изменению профиля температуры в реакторе, при расходе сырья 252 т/ч и предельной температуре фильтруемости продукта минус 27°C. Было установлено, что за весь период работы установки с 2012 по 2015 г. изменение температуры в реакторе при одинаковых технологических условиях и качестве продукта составила $\Delta T = 15^\circ\text{C}$, что свидетельствует о снижении активности катализатора депарафинизации и протекании процесса деактивации (рис.2).

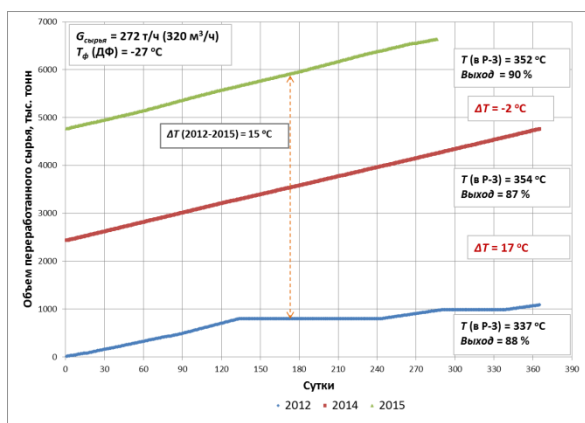


Рисунок 2. Оценка степени деактивации катализатора депарафинизации HYDEX-G за 4 года работы установки

С помощью усовершенствованной математической модели процесса, учитывающей

деактивацию катализатора, были проведены исследования динамики накопления кокса на поверхности катализатора в зависимости от объема переработанного сырья (рис.3).

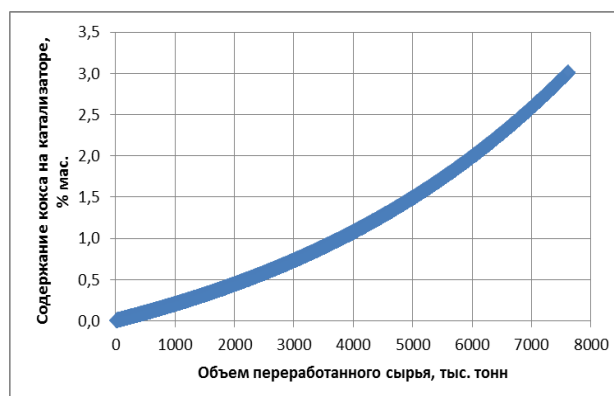


Рисунок 3. Динамика накопления кокса на катализаторе депарафинизации от объема переработанного сырья

Использование модели для расчета фактической температуры в реакторе без учета фактора деактивации позволило установить степень деактивации катализатора за один цикл работы, которая составила 32%.

Заключение

Разработанная на основе физико-химических закономерностей модель процесса гидродепарафинизации с учетом факторов нестационарности позволяет определить оптимальную технологию эксплуатации каталитических систем в промышленных условиях в долгосрочной перспективе.

Список использованных источников

1. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. – М.: 2010. – 398 с.
2. Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Чузлов В.А., Фалеев С.А. Математическое моделирование процесса каталитической гидродепарафинизации атмосферного газойля с учетом взаимосвязи аппаратов технологической схемы // ProcediaEngineering (Просидиа Инжиниринг). – 2015. – №113. – с.68-72.
3. Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В., Попова Н.В., Кошутин С.Н. Математическое моделирование и оптимизация процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций и атмосферного газойля // Мир нефтепродуктов. – 2016. – №6. – с. 37-48.
4. Тальшинский Р.М., Алиев Р.Р., Мкртычев А.А., Мириманян А.А. Кинетические аспекты деактивации катализаторов при длительной эксплуатации // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – №1. – с.35-37.