

АНАЛИЗ ПОЛИСТАЦИОНАРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

М.А. Самборская, А.В. Кравцов, А.В. Вольф

Томский политехнический университет

E-mail: a_wolf@sibmail.com

Анализ множественности стационарных состояний – один из ключевых этапов проектирования химико-технологических процессов и разработки алгоритмов управления. Разработан метод анализа множественности стационарных состояний, основанный на математических моделях процессов разделения. Предложенный алгоритм преобразования модели с целью получения аналитических зависимостей выходных переменных от проектных, конструктивных и управляющих параметров позволяет анализировать полистационарность входа-выхода, обусловленную различными факторами. Выполнен анализ множественности входа установки фракционирования нефти. Показано существование одинаковых концентраций компонентов при различных значениях параметров. Даны рекомендации по выбору ключевых компонентов и областей технологических параметров, что позволяет повысить эффективность проектных расчетов.

Ключевые слова:

Математическое моделирование, многокомпонентные смеси, ректификация, множественность стационарных состояний.

Key words:

Mathematic modeling, multi component mixtures, distillation, steady-state multiplicity.

На долю процессов разделения в современной нефтепереработке и нефтехимии приходится более 80 % энергетических затрат, поэтому для повышения эффективности производства приоритетными становятся проблемы оптимального проектирования и управления.

Ректификационные системы в нефтепереработке и, в частности, установки фракционирования нефти являются сложными технологическими системами с нелинейной динамикой, обусловленной многокомпонентностью разделяемой смеси, неидеальностью паро-жидкостного равновесия и сложной структурой технологической схемы, которая может включать колонны префракционирования, боковые погоны, множественность мест ввода питания, последовательности интегрированных колонн.

Массообменные процессы потенциально опасны в силу их широкого распространения в крупнотоннажных производствах, наличия легко воспламеняемых потоков, работы под повышенным или пониженным давлением, большой разницы в температурах кипения компонентов и т. п. [1]. Устойчивая работа таких систем – основное условие, которое должно соблюдаться для того, чтобы эксплуатация была надежной, экологически безопасной и в идеале – безаварийной.

Начальным этапом анализа является определение количества и типа стационарных состояний системы. Наличие множественности стационарных состояний (МСС) множественности стационарных состояний в ректификационных процессах может возникать по различным причинам, основные из которых рассмотрены в [2–5].

Различают множественность выхода – ситуацию, когда одному набору входных параметров соответствует множество наборов выходных, и множественность входа – наличие нескольких наборов входных параметров, которым соответствует один

набор выходных. Отмечается, что для оптимального проектирования и управления более критичен второй тип множественности. В проектных расчетах обычно задаются составами конечных продуктов разделения для бинарных и трехкомпонентных смесей, а для многокомпонентных смесей задают концентрации или мольные расходы ключевых компонентов. Основное требование к ключевым компонентам – их содержание в продуктах разделения в осязательных количествах [6].

Подходы к выявлению областей существования МСС основаны на итерационном решении уравнений паро-жидкостного равновесия, материального и энергетического баланса процессов для стационарного режима во всей области изменения технологических и конструктивных параметров. Различия заключаются в схемах и методах итерационных расчетов. Однако при таком подходе можно либо ошибиться в выборе области для исследования, либо не обнаружить некоторые стационарные состояния, и, в любом случае, не получить ясного представления о поведении исследуемой функции.

Для преодоления указанных ограничений в литературе предлагаются различные методы: описание с помощью нелинейных волн, использование метода гомотопии и т. п. [7, 8]. Все эти методы требуют достаточно сложных вычислений, кроме того не гарантируют нахождения всех решений [9].

Подходы, основанные на расчете предельных режимов разделения [10] или равновесных процессов испарения и конденсации [11], успешно используют для нахождения начальных приближений и выполнения поверочных расчетов, но не учитывают конструктивные особенности аппаратов.

Цель данной работы – разработка метода анализа МСС, основанного на строгой математической модели и пригодного по адекватности и затратам расчетного времени для выполнения проект-

ных расчетов и разработки систем управления ректификационными установками.

Предложен алгоритм преобразования математической модели процесса, позволяющий получить аналитические выражения выходных переменных через проектные, конструктивные и управляющие параметры. Алгоритм позволяет найти МСС входа-выхода, порожденные различными причинами, и рассчитывать реакцию системы на возмущения.

Для исследования МСС выбраны колонны разделения многокомпонентных смесей, в частности, фракционирования нефти. Фракционирование является энергоемким процессом и вносит существенный вклад в образование отходов нефтеперерабатывающих производств [12], поэтому оптимальное проектирование технологических схем установок фракционирования позволит повысить ресурсоэффективность производства.

Математическая модель фракционирования нефти состоит из уравнений материального и теплового балансов, фазового равновесия, гидродинамики потоков для стационарного режима. Уравнения записаны для каждого компонента C -компонентной смеси на каждой тарелке (C – число компонентов). В качестве компонентов в модели фракционирования нефти выступают фракции с узкими интервалами выкипания углеводородов, физико-химическими характеристиками которых являются средние молекулярные массы, температуры кипения, плотности, вязкости и так далее.

При итерационном расчете для n тарелок и C компонентов получается система из $(C-1)n$ уравнений. С целью сокращения размерности системы и количества итерационных процедур выполнены следующие преобразования уравнений модели:

- состав паровой фазы y_j выражен через состав жидкой x_j с использованием уравнений фазового равновесия $y_j = k_j x_j$, где k_j – константа фазового равновесия компонента j , которая является функцией температуры и давления и не зависит от состава;
- мольные доли компонентов на любой n -й тарелке (рис. 1) выражены через проектные переменные: расход флегмы (пара) и дистиллята (куба); расход дистиллята и нагрузку конденсатора (кипятильника); факторы поглощения и отпарки.

Выполненные преобразования позволили уменьшить время и повысить точность счета.

Для фракционирования нефти используют колонны без кипятильника с парциальным конденсатором (рис. 1). При составлении модели были приняты постоянные средние по колонне константы фазового равновесия и расходы жидкости и пара, что является обычной практикой моделирования процессов фракционирования нефти. При составлении уравнения теплового баланса было принято допущение, что теплоемкости паро- и жидкостных потоков в колонне постоянны.

Итоговые уравнения для расчёта составов на тарелках колонны, записанные в различных вариан-

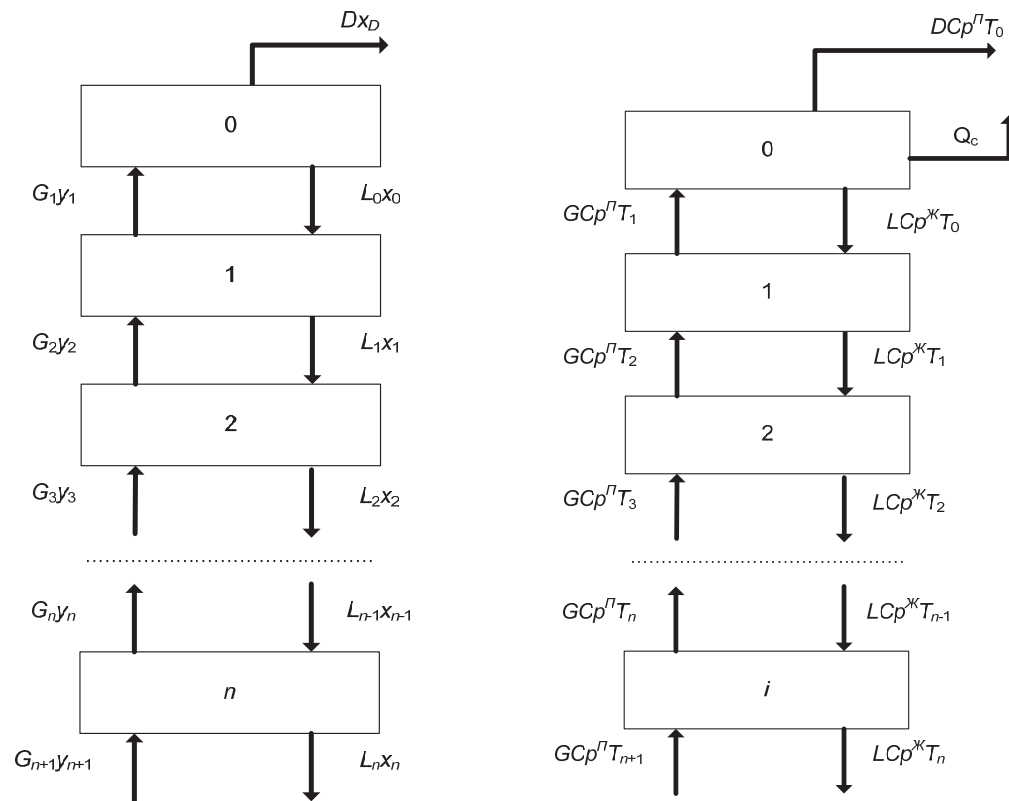


Рис. 1. Схема потоков колонны фракционирования

тах для следующих типов конденсаторов, представлены ниже.

1. Через расходы жидкости и пара:

- полного:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{D}{Gk_j} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{L}{Gk_j} \right)^i \right) + \left(\frac{L}{Gk_j} \right)^{n+1} x_{j,D}; \quad (1)$$

- парциального:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{D}{G} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{L}{Gk_j} \right)^i \right) + \left(\frac{L}{Gk_j} \right)^{n+1} x_{j,D}. \quad (2)$$

2. Через тепловую нагрузку конденсатора:

- полного:

$$Q_c \approx G \Delta H_{cond};$$

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{D \Delta H_{cond}}{k_j Q_c} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{1}{k_j} - \frac{D \Delta H_{cond}}{k_j Q_c} \right)^i \right) + \left(\frac{1}{k_j} - \frac{D \Delta H_{cond}}{k_j Q_c} \right)^{n+1} x_{j,D}; \quad (3)$$

- парциального:

$$Q_c \approx L \Delta H_{cond};$$

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{D \Delta H_{cond}}{(D \Delta H_{cond} + Q_c)} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{1}{k_j} - \frac{D \Delta H_{cond}}{k_j Q_c} \right)^i \right) + \left(\frac{1}{k_j} - \frac{D \Delta H_{cond}}{k_j Q_c} \right)^{n+1} x_{j,D}. \quad (4)$$

3. Через флегмовое число:

- полного:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{1}{k_j (R+1)} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{R}{k_j (R+1)} \right)^i \right) + \left(\frac{R}{k_j (R+1)} \right)^{n+1} x_{j,D}; \quad (5)$$

- парциального:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{1}{(R+1)} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{R}{k_j (R+1)} \right)^i \right) + \left(\frac{R}{k_j (R+1)} \right)^{n+1} x_{j,D}. \quad (6)$$

4. Через факторы поглощения (расходы жидкости и пара на тарелках):

- полного:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \left(\frac{1}{k_j} - A_j \right) \left(\sum_{i=0}^n (A_j)^i \right) + (A_j)^{n+1} x_{j,D}; \quad (7)$$

- парциального:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \left(1 - \frac{A_j}{k_j} \right) \left(\sum_{i=0}^n (A_j)^i \right) + (A_j)^{n+1} x_{j,D}; \quad (8)$$

$A_j = L/Gk_j$ – фактор поглощения.

Совместно с уравнениями материального баланса составлены уравнения теплового баланса для каждой тарелки.

- Для полного конденсатора:

$$T_{n+1} = C_p T_0 \frac{D}{G} \sum_{i=0}^n \left(C_p \frac{L}{G} \right)^i + \left(C_p \frac{L}{G} \right)^{n+1} T_0 + \left(C_p \frac{L}{G} \right)^n \frac{\Delta H_{cond}}{C_p}; \quad (9)$$

- Для парциального конденсатора:

$$T_{n+1} = T_0 \frac{D}{G} \sum_{i=0}^n \left(C_p \frac{L}{G} \right)^i + \left(C_p \frac{L}{G} \right)^{n+1} T_0 + \left(C_p \frac{L}{G} \right)^n \frac{L \Delta H_{cond}}{G C_p}. \quad (10)$$

В уравнениях (1)–(10) ΔH_{cond} – удельная мольная энтальпия конденсации соответствующего потока, которая является функцией его состава и температуры; Q_c – мольный расход тепла, отводимого от конденсатора; R – мольное флегмовое число; $x_{j,n}$ – мольная доля j -го компонента в жидкости, покидающей n -ю тарелку; G и L – расходы пара и жидкости; D – расход дистиллята; T – температура на тарелках; C_p – отношение теплоёмкостей потоков жидкости и пара $C_p = \frac{C_p^{ж}}{C_p^п}$; n – номер тарелки ($n=0$ для конденсатора); Q_{cond} – теплота конденсации. Индексы n и D относятся к n -й тарелке и дистилляту, соответственно. Для C -компонентной смеси записаны $C-1$ независимых уравнений вида (1)–(8), так как должно соблюдаться условие:

$$\sum_{j=1}^c x_{jn} = 1.$$

Варианты записи уравнений материального и теплового баланса не ограничиваются указанными выше. Таким образом, используя уравнения (1)–(10) можно выполнить анализ профилей концентраций и температур по высоте колонны для различных значений режимных и конструктивных параметров.

Авторами исследована множественность стационарных состояний входа, обусловленная многокомпонентностью разделяемой смеси. В качестве проектных параметров приняты количество тарелок в колонне и флегмовое число.

С этой целью найдены аналитические выражения частных производных концентраций x , ур. (2), по флегмовому числу R , и числу теоретических тарелок – n , затем на основании теоремы Роля [13. С. 129] определены области существования множественных стационарных состояний.

Производная x по n имеет следующий вид:

$$\frac{\partial x_{j,n}}{\partial n} = R^n (1 + R - k_{j,n} R - k_{j,n}) \ln \left(\frac{k_{j,n} (R+1)}{R} \right).$$

Результаты расчетов, выполненных в среде MathCad, показали, что для некоторых компонентов нефтяной смеси возможны одинаковые концентрации при различном числе тарелок. Список таких компонентов и значения производной приведены в табл. 1. Поведение функции $\frac{\partial x}{\partial n}$ для компонента NBP 197 (NBP – нормальная температура кипения компонента, °C) показано на рис. 2.

Таблица 1. Перечень компонентов и значения производной

Компонент	Значение константы фазового равновесия	Значения $\frac{\partial x}{\partial n}$ в крайних точках с координатами $n; R$:			
		0; 0,1	7; 0,1	7; 3,8	0; 3,8
NBP 197	0,687	0,696	6,96E-08	-2,43E+03	-0,213
NBP 211	0,506	0,932	9,33E-08	-1,21E+04	-1,058
NBP 225	0,366	0,971	9,71E-08	-2,69E+04	-2,350
NBP 238	0,268	0,870	8,70E-08	-4,36E+04	-3,810
NBP 253	0,191	0,659	6,59E-08	-6,33E+04	-5,540
NBP 267	0,133	0,360	3,60E-08	-8,51E+04	-7,440
NBP 280	0,096	0,055	5,52E-09	-1,05E+05	-9,150

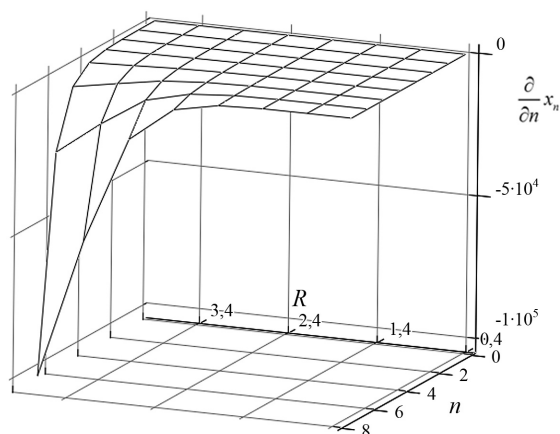


Рис. 2. Область существования множественных стационарных состояний для компонента NBP 197

Частная производная x по R имеет следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial R} x_{j,n} = \frac{n \left(\frac{R}{k_{j,n} + Rk_{j,n}} \right)^n}{R^2 + R} - \frac{k_{j,n} - R^n [k_{j,n} (R+1)]^{1-n} + k_{j,n} R}{(R+1)^2 (k_{j,n} - R + k_{j,n} R)} - \frac{(k_{j,n} - 1) [k_{j,n} - R^n [k_{j,n} (R+1)]^{1-n} + k_{j,n} R]}{(R+1) (k_{j,n} - R + k_{j,n} R)^2} - \frac{k_{j,n} [R^{n+1} + R^n n - R [k_{j,n} (R+1)]^n]}{R [k_{j,n} (R+1)]^n (R+1) (k_{j,n} - R + k_{j,n} R)}$$

Список компонентов, для которых выявлена полистационарность и значения производной, приведены в табл. 2. Поведение функции $\frac{\partial x}{\partial R}$ для компонента NBP 280 показано на рис. 3.

Таблица 2. Области существования и характер поведения производной

Компонент	Значение константы фазового равновесия	Значения $\frac{\partial x}{\partial R}$ в крайних точках с координатами $n; R$			
		0; 0,1	7; 0,1	7; 3,8	0; 3,8
NBP 253	0,191	-1,31E-15	12,51	8,36E+03	0
NBP 267	0,133	-2,48E-15	42,28	1,05E+05	0
NBP 280	0,096	-1,74E-13	175,13	9,97E+05	0
NBP 294	0,065	-3,81E-15	1,44E+03	1,49E+07	0
NBP 308	0,045	-1,82E-15	1,53E+04	2,18E+08	0

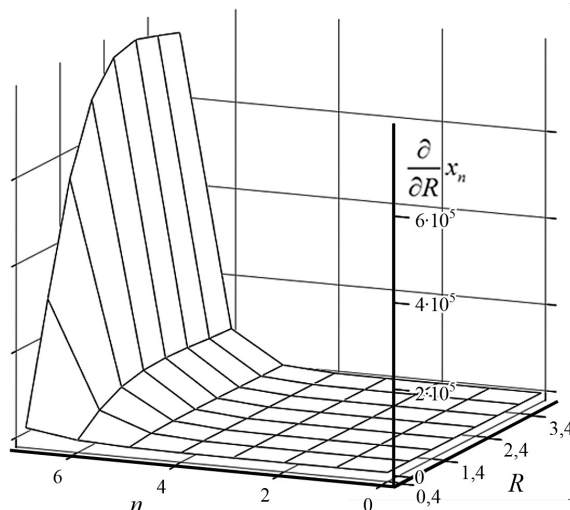


Рис. 3. Область существования множественных стационарных состояний для компонента NBP 280

Наличие двух стационарных состояний, имеющих физическое значение, подтверждено исследованием профилей концентраций компонентов по числу тарелок (рис. 4, а). Точное моделирование, выполненное в среде PRO/II, согласуется с результатом, который дал метод, предложенный авторами (рис. 4, б).

Все компоненты, для которых установлена полистационарность по исследованным параметрам, удовлетворяют основному требованию, предъявляемому к ключевым компонентам, однако, их выбор в качестве ключевых при проектировании может привести к ошибочным результатам, в частности, можно получить число тарелок в колонне, которое не обеспечит заданного состава продуктов. Очевидно, что компоненты, для которых обнаружена полистационарность, необходимо исключить из списка ключевых.

Целесообразно выполнять анализ с использованием предложенного метода на начальной стадии проектирования колонн фракционирования нефти или нефтепродуктов для определения области полистационарности. Дальнейшие расчёты необходимо выполнять либо за пределами этой области, либо выбрать наилучшее из решений, лежащее в ее границах.

Возможность анализа влияния управляющих параметров на профили концентраций и темпера-

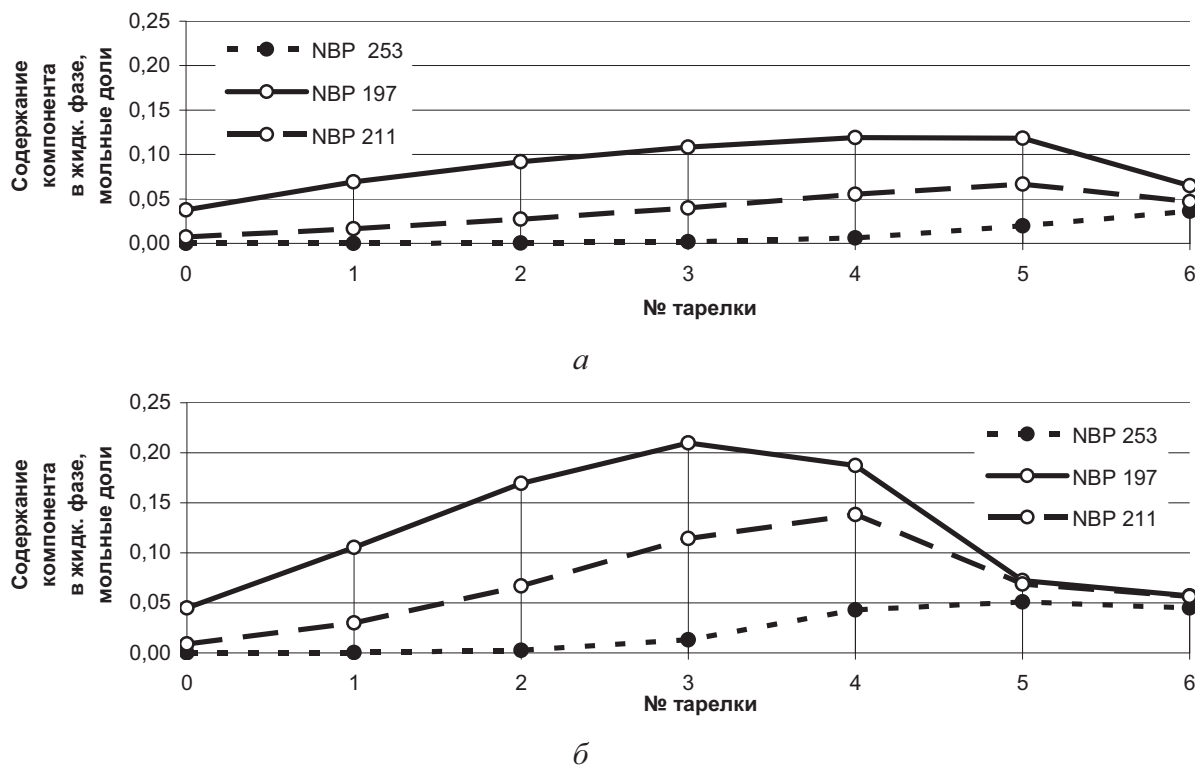


Рис. 4. Профили концентраций, рассчитанные при $R=2,3$: а) в PRO/II (с использованием традиционных подходов к расчёту); б) в MathCad

тур позволяет использовать данный метод для разработки оптимальных алгоритмов управления. Актуально использование метода при проектировании сложных последовательностей интегрированных ректификационных колонн, для которых велика вероятность возникновения множественных решений и существуют трудности оптимального регулирования.

Следует отметить, что данный метод может быть использован для любых процессов многокомпонентной ректификации, в том числе и совмещенных с химическими реакциями.

Выводы

1. Разработан метод анализа полистационарности процессов разделения многокомпонентных смесей на основе математических моделей. С целью представления аналитических зависимостей выходных переменных от проектных, конструктивных и управляющих параметров предложен алгоритм преобразования математического описания. Использование алгоритма сокращает размерность модели и количество итерационных процедур.

Метод позволяет:

- определить параметры и области значений, для которых возможна полистационарность;
 - дать рекомендации по выбору ключевых компонентов для проектных расчетов;
 - сформулировать критерии, гарантирующие единственность стационарного состояния;
 - исследовать поведение ректификационной колонны при различных возмущениях параметров.
2. Метод апробирован в проектных расчетах колонн фракционирования нефти.
 3. Установлена множественность стационарных состояний входа для узких нефтяных фракций со средними температурами кипения от 197 до 308 °С по числу тарелок и мольному флегмовому числу.
 4. При проведении проектных расчетов рекомендовано исключить перечисленные компоненты из списка ключевых.
 5. Рекомендовано принимать количество теоретических тарелок в колонне фракционирования нефти больше 7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Can U., Jimoh M., Steinbach J., Wozny G. Simulation and experimental analysis of operational failures in a distillation column // Separation and Purification Technology. – 2002. – V. 29. – P. 163–170.
2. Jacobseb E.W., Skogestad S. Multiple steady states in ideal two-product distillation // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 1991. – V. 37. – P. 499–511.
3. Kienle A., Groebel M., Gilles E.D. Multiple steady states in binary distillation – theoretical and experimental results // Chem. Eng. Sci. – 1995. – V. 50 – № 17. – P. 2691–2703.
4. Chavez R.C., Seader J.D., Wayburd Thomas L. Multiple steady-state solutions for interlinked separation systems // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1986. – V. 25. – P. 566–576.
5. Zheng A., Grassi V., Meski G. On Control of Distillation Columns with Input Multiplicity // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – V. 37. – P. 1836–1840.
6. Холланд Ч.Д. Многокомпонентная ректификация. – М.: Химия, 1969. – 348 с.
7. Hwang Y. Wave Propagation in Mass-Transfer Processes: From Chromatography to Distillation // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – V. 34. – P. 2849–2864.
8. Jalali F., Seader J.D., Khaleghi S. Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain // Computers and Chemical Engineering. – 2008. – V. 32. – P. 2333–2345.
9. Писаренко Ю.А., Анохина Е.А., Серафимов Л.А. Поиск множества стационарных состояний противоточных реакционно-массообменных процессов // Теоретические основы химической технологии. – 1993. – Т. 27. – № 6. – С. 586–590.
10. Bekiaris N., Meski G.A., Radu C.M., Morari M. Multiple Steady States in Homogeneous, Azeotropic Distillation // Technical Memorandum No. CIT-CDS 93–001, January 28. – 1993. URL: <http://www.caltechcdstr.library.caltech.edu/68/01/CDS93–001.pdf> (дата обращения: 01.09.2010).
11. Фролкива А.К., Хахин Л.А., Раева В.М. Полистабионарность в дифференциальных процессах открытой равновесной дистилляции и равновесной конденсации // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т. 42. – № 6. – С. 605–614.
12. Haddad H.N., Manley D.B. Улучшение фракционирования нефти // Нефтегазовые технологии. – 2008. – № 9. – С. 67–78.
13. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. – М.: Наука, 1974. – 832 с.

Поступила 19.07.2011 г.

УДК 66.01:004.422.8

ОПТИМИЗАЦИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

И.М. Долганов, М.В. Киргина, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, И.О. Долганова

Томский политехнический университет
E-mail: dolganovim@tpu.ru

Предложен новый способ повышения эффективности работы реакторного блока дегидрирования парафинов с использованием математической модели, учитывающей взаимное влияние процессов, протекающих в аппаратах химико-технологической системы. Проведена численная оценка влияния химического состава сырья, технологических режимов и степени дезактивации катализатора на эффективность работы аппаратов химико-технологической схемы промышленной установки дегидрирования.

Ключевые слова:

Математическая модель, теплообменное и печное оборудование, рециркуляция, дегидрирование.

Key words:

Mathematical model, heat exchangers and heating equipment, recycling, dehydrogenation.

Одной из основных задач, возникающих при эксплуатации действующих промышленных аппаратов объектов нефтепереработки и нефтехимии, работающих в условиях высоких давлений и температур, является обеспечение оптимальных режимов, с точки зрения энерго- и ресурсоэффективности. Решать подобные задачи необходимо с учетом сопряженности тепловых и реакционных процессов, а также взаимного влияния режимов работы теплообменного и реакторного оборудования.

Для оптимизации работы большого числа действующих производств необходима модернизация с полной или частичной заменой устаревшего оборудования или же реконструкция технологической схемы в целом.

Проведение экспериментальных исследований на промышленных установках на уровне, обеспечивающем достоверность исследований, является трудоемким, затратным и не гарантирующим практически значимого результата. Решение этой многофакторной задачи оптимизации работы реакторного и теплообменного оборудования наиболее эффективно можно решить с использованием математических моделей, построенных на физико-химической основе.

Емкость рынка моющих средств нашей страны составляет около 1,2 млн т в год. Для производства таких объемов в России необходимо наличие в сырьевой базе 100...120 тыс. т линейных алкилбензолов (ЛАБ), в то же время производственные