

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. – 224 с.
2. Ахметов С.А.. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.
3. Моделирующие программы для нефтяной и газовой промышленности. 2012. URL: www.old.technoil.ru/reviews/amodeling_review.htm (дата обращения: 11.07.2012).
4. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II / под ред. В.А. Столяровой. – СПб.: Изд-во НПО «Профессионал», 2005. – 1142 с.
5. Технологический регламент установки гидроочистки дизельного топлива ЛГ-24/7 завода ООО «КИНЕФ». Индекс регламента: ТР.СМК II-007–2011, г. Кириши.
6. Солодова Н.Л. Гидроочистка топлив: учебно-методическое пособие. – Казань: Изд-во КГТУ, 2008. – 104 с.
7. Зактейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. Математическое описание процессов: учебное пособие. – М.: Химия, 1973. – 223 с.
8. Иоффе И.И. Гетерогенный катализ; Физико-химические основы. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.

Поступила 26.06.2012 г.

УДК 66.01

МОНИТОРИНГ РАБОТЫ УСТАНОВОК ПРОИЗВОДСТВА ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В УСЛОВИЯХ ОПТИМАЛЬНОГО РАСХОДА ВОДЫ В РЕАКТОР ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Е.В. Францина, Р.В. Романовский, И.М. Долганов

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

С использованием разработанной кинетической модели процесса проведен мониторинг работы установки дегидрирования в условиях постоянного и увеличивающегося расхода воды. Показано, что проведение процесса в режиме увеличивающегося расхода воды в реактор позволяет увеличить длительность рабочего цикла установки в среднем на 15 %.

Ключевые слова:

Математическая модель, прогнозирование, нестационарность, оптимизация.

Key words:

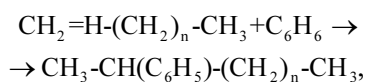
Mathematical model, forecasting, nonstationarity, optimization.

Введение

Одними их важнейших многостадийных производств современной нефтехимии является производство линейных алкилбензолов (ЛАБ) – полуфабрикатов для получения синтетических моющих средств (СМС), – включающее в себя комплекс промышленных установок дегидрирования, гидрирования и алкилирования.

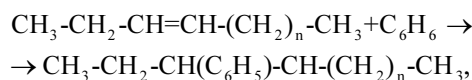
Вместе с тем экологичность поверхностно-активных веществ на основе ЛАБ обеспечивается поддержанием низкого содержания нелинейных алкилбензолов, образующихся при алкилировании бензола разветвленными алкенами, а также дифенилалканов, образующихся при взаимодействии бензола с диеновыми углеводородами. Целевые ЛАБ образуются при алкилировании бензола алкенами-1 (в результате появляются поверхностно-активные вещества с высокой степенью биохимической разлагаемости), а также алкенами-2,3... Происходит образование:

- 1) 2-фенилалканов из алкенов-1 и бензола:



где n от 7 до 11;

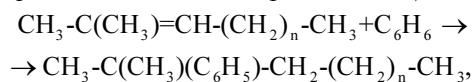
- 2) 3...7-фенилалканов из алкенов-2,3... и бензола (показано на примере образования 3-фенилалкана):



где n от 5 до 9;

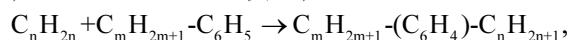
Процесс алкилирования, кроме реакций получения линейных алкилбензолов, включает ряд побочных реакций, которые значительно влияют на качество и выход продукта:

- 3) фенилалканов с разветвленной боковой цепью из изоалкенов и бензола (показано на примере образования 2-метил-2-фенилалкана):



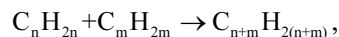
где n от 5 до 9;

- 4) диалкилбензолов (ДАБ) из ЛАБ и алкенов:



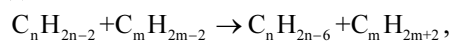
где n от 10 до 14; m от 10 до 14;

- 5) димеров из алкенов:



где n от 10 до 14; m от 10 до 14;

- 6) ТАР (тяжелых ароматических углеводов) из диенов:



где n от 10 до 14; m от 10 до 14.

На кафедре химической технологии топлив и химической кибернетики Томского политехнического университета разработаны кинетические модели каждой стадии данной комплексной технологии и модель химико-технологической системы в целом [1, 2]. В основу модели положена схема превращений углеводородов [3]. Схема превращений составлена на основе термодинамического анализа протекающих реакций [4]. Такая модель позволяет прогнозировать показатели качества получаемой продукции при различных условиях протекания процессов и управлять нефтехимическим производством таким образом, чтобы минимизировать концентрацию побочных соединений на каждой стадии, улучшая экологичность продукта.

Одним из вариантов улучшения экологических свойств ЛАБ является повышение селективности процесса дегидрирования – начальной стадии всего производства. Наряду с образованием целевых алкенов на этой стадии образуются также диены и триены, а также непредельные углеводороды изостроения, что является основной причиной ухудшения биохимической разлагаемости ЛАБ.

Повысить селективность процесса дегидрирования позволяет периодическая подача воды в реактор дегидрирования, причем в строго определенном количестве (в зависимости от состава сырья, типа загруженного катализатора, степени дезактивации катализатора, температуры процесса и других факторов расход воды должен быть различен).

Учет при моделировании перечисленных факторов нестационарности позволил придать математической модели сложного нефтехимического процесса прогнозирующие свойства, что обеспечило при внедрении ее на производстве повышение эффективности управления комплексом промышленных установок.

Цель работы: с использованием разработанной кинетической модели процесса провести мониторинг работы установки дегидрирования в условиях постоянного и увеличивающегося расхода воды.

Мониторинг работы промышленной установки дегидрирования

Последний сырьевой цикл работы катализатора дегидрирования продолжался 370 суток с 10.03.2011 по 14.03.2012. При этом в реактор подавалось различное количество воды с сохранением тенденции к постепенному увеличению (с 4 до 9 л/ч). Среднее значение концентрации моноолефинов в продуктовой смеси в цикле составило 8,8 мас. %. Средняя погрешность расчета концентрации моноолефинов в продуктовой смеси на математической модели составила 0,16 мас. % (относительная погрешность – 2 %), рис. 1.

Среднее значение концентрации диолефинов в продуктовой смеси в цикле составило 0,6 мас. %, причем оно резко увеличилось (приблизительно на 0,2 мас. %) при подъеме температуры после 260 суток пробега. Средняя погрешность расчета концентрации диолефинов в продуктовой смеси

на математической модели составила 0,08 мас. % (относительная погрешность – 14 %), рис. 2.

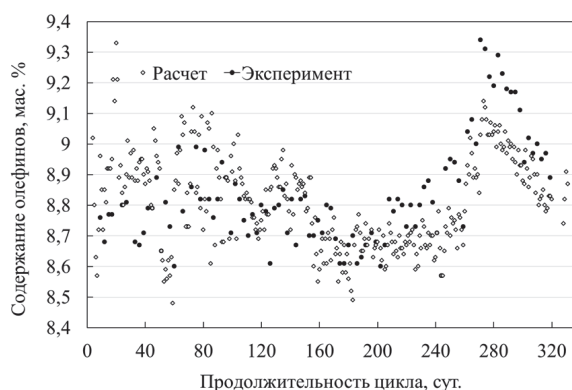


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчетных значений концентрации олефинов в продуктовой смеси реактора дегидрирования

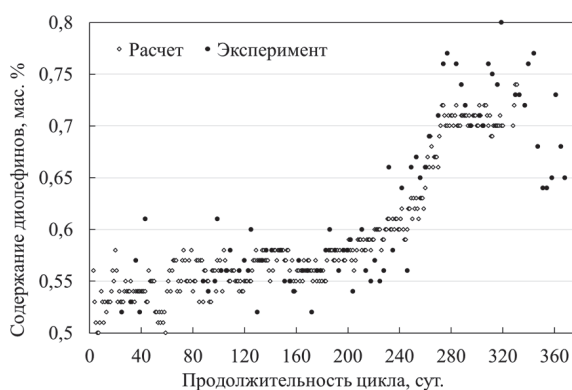


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных значений концентрации диолефинов в продуктовой смеси реактора дегидрирования

В указанный период наблюдается достаточно плавный режим подъема температуры в первые 260 суток, а затем температура достаточно сильно увеличена для обеспечения повышенного выхода ЛАБ в связи с необходимостью обеспечить максимальную выработку целевого продукта на катализаторе в течение ограниченного периода времени, рис. 3.

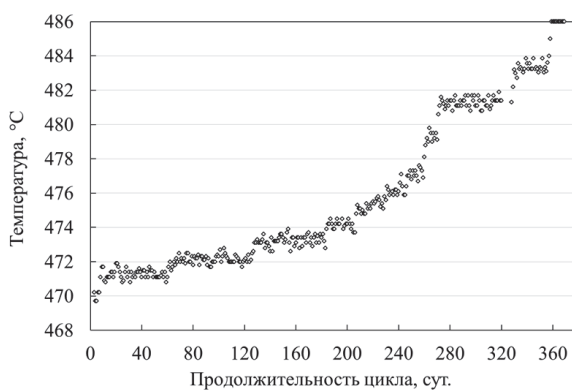


Рис. 3. Темп подъема температуры в цикле (данные за февраль и март 2012 г.)

Срок службы катализатора дегидрирования в рабочем цикле 2011–2012 гг. составил 370 дней с сохранением выработки (176,7 т в сутки) и качества ЛАБ, рис. 4, а. Предыдущий цикл 2008–2009 гг. продлился 280 дней, рис. 4, б. Средняя выработка ЛАБ составила 174,0 т в сутки.

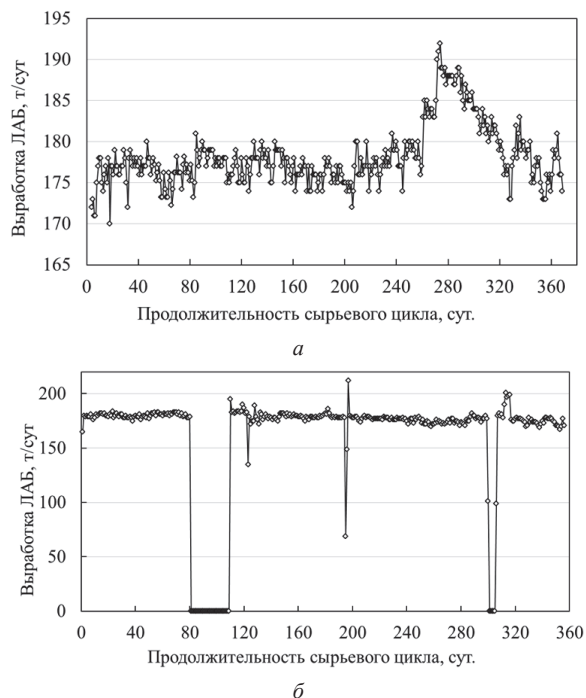


Рис. 4. Среднесуточная выработка ЛАБ в цикле а) 2011–2012 гг.; б) 2008–2009 гг.

Прогноз длительности работы катализатора дегидрирования

Одной из основных проблем при эксплуатации катализаторов нефтепереработки и нефтехимии является их обратимая дезактивация коксом. Одним из вариантов повышения ресурсоэффективности процесса дегидрирования является продление срока службы платиносодержащего катализатора. Это возможно осуществить различными технологическими приемами (разбавление сырья водяным паром, водородсодержащим газом).

Вместе с тем высокая влажность плохо влияет на свойства катализатора, частично его дезактивируя. При этом усиливаются побочные реакции крекинга и изомеризации. Поэтому необходимо поддерживать оптимальную влажность в системе.

С этой целью были разработаны методика и компьютерная программа для расчета оптимального расхода воды в реактор дегидрирования, основанные на поддержании термодинамического равновесия реакции окисления коксогенных соединений водой [2].

С использованием разработанной модели процесса были проведены прогнозные расчеты и выданы рекомендации по подаче воды в реактор дегидрирования в зависимости от температуры. При этом необходимо учитывать изменение состава перерабатываемого сырья и концентрацию олефинов в продуктах процесса дегидрирования.

Так, расчеты при фиксированном составе сырья, соответствующем дате отбора 25.01.2012 (табл. 1), показали, что в зависимости от заданной концентрации олефинов (рис. 5) необходимо поддерживать различный расход воды в реактор дегидрирования. При этом необходимо учитывать, что, чем выше заданная концентрация олефинов, тем выше темп подъема температуры (рис. 6) и выше скорость дезактивации катализатора коксом. Срок службы катализатора при работе в оптимальном режиме обводнения катализатора составляет около 410 дней (при заданной концентрации олефинов 8,5 мас. %), около 340 дней (при концентрации 9,0 мас. %) и около 250 дней (при концентрации 9,5 мас. %), рис. 6.

Таблица 1. Состав сырья реактора дегидрирования высших алканов

Компонент	Содержание компонента в сырье, мас. % на 25.01.2012
C_9H_{20}	0,02
$C_{10}H_{22}$	13,34
$C_{11}H_{24}$	32,01
$C_{12}H_{26}$	29,25
$C_{13}H_{28}$	22,05
$C_{14}H_{30}$	0,47
ЛАБ	0,98
Изоалканы	2,89

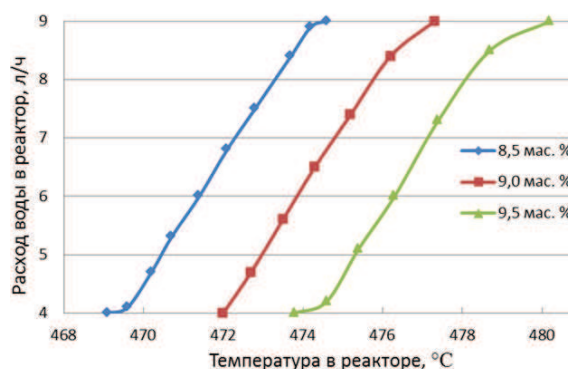


Рис. 5. Оптимальный график расхода воды в реактор дегидрирования в зависимости от заданной концентрации олефинов

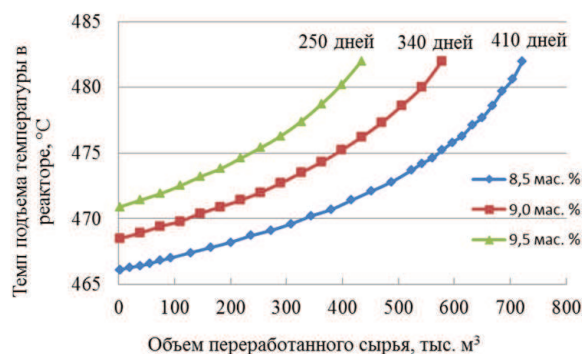


Рис. 6. Температура и срок службы катализатора при работе в оптимальном режиме обводнения катализатора на сырье 25.01.2012 в зависимости от концентрации олефинов

Расход воды в реактор дегидрирования в зависимости от продолжительности работы катализатора представлен в табл. 2.

Таблица 2. Расход воды в реактор в зависимости от продолжительности работы катализатора

Расход воды, л/ч	Время работы катализатора, сут.
4,0	1
4,7	190
5,3	210
6,0	230
6,8	250
7,5	270
8,4	290
9,0	310

Динамика коксонакопления определяющим образом влияет на срок службы катализатора, поскольку обуславливает количество активных центров на его поверхности и, следовательно, выработку целевого продукта. Так, подаваемая в процессе вода позволяет замедлить процесс коксообразования за счет более полного окисления аморфных коксогенных структур, что представлено на рис. 7.

Состав сырья оказывает значительное влияние на динамику коксонакопления. С использованием разработанной программы был рассчитан оптимальный график расхода воды в реактор и срок службы катализатора при работе на различном по составу сырье. При проведении расчетов за основу был взят состав сырья за 13.03.2012 и два модельных состава, отличающихся от выбранного молярной массой смеси в меньшую (сырье (а)) и большую (сырье (б)) сторону, табл. 3.

Таблица 3. Составы сырья реактора дегидрирования алканов C₉-C₁₄

Компонент	Содержание компонента в сырье, мас. %		
	Сырье (а)	Сырье на 13.03.2012	Сырье (б)
C ₉ H ₂₀	0,01	0,01	0,04
C ₁₀ H ₂₂	16,01	14,28	13,42
C ₁₁ H ₂₄	31,28	29,45	26,18
C ₁₂ H ₂₆	28,74	29,52	32,01
C ₁₃ H ₂₈	21,09	23,25	24,55
C ₁₄ H ₃₀	0,36	0,36	0,42
Циркулирующие ЛАБ	0,13	0,15	0,26
Изоалканы	2,38	2,98	3,12
Молекулярная масса смеси	164,12	165,13	166,09

Результаты прогнозных расчетов на математической модели по определению оптимального расхода воды в реактор дегидрирования для различного по составу сырья приведены в табл. 4.

Таблица 4. Температурный режим и график расхода воды в реактор дегидрирования в зависимости от продолжительности сырьевого цикла и молекулярной массы сырья

Сутки работы катализатора	Температура дегидрирования, °С	Расход воды, л/ч
Молекулярная масса сырья 164 г/моль		
1	469,4	4,0
190	472,8	4,1
200	473,0	4,3
210	473,3	4,6
220	473,5	4,9
230	473,8	5,1
240	474,0	5,5
250	474,3	5,7
260	474,6	6,1
270	474,9	6,4
280	475,2	6,7
290	475,6	7,1
300	475,8	7,4
310	476,2	7,8
320	476,6	8,3
330	477,0	8,6
340	477,4	9,0
440	483,9	9,0
450	484,9	9,0
Молекулярная масса сырья 165 г/моль		
1	469,0	4,0
180	472,6	4,2
190	472,8	4,6
200	473,1	4,9
210	473,4	5,2
220	473,7	5,5
230	473,9	5,8
240	474,3	6,2
250	474,6	6,5
260	474,9	6,8
270	475,3	7,3
280	475,6	7,6
290	476,1	8,0
300	476,5	8,5
310	476,9	8,9
320	477,4	9,0
420	484,9	9,0
430	486,1	9,0
Молекулярная масса сырья 166 г/моль		
1	468,4	4,0
180	472,0	4,2
190	472,3	4,5
200	472,5	4,7
210	472,8	5,1
220	473,1	5,4
230	473,3	5,7
240	473,7	6,0
250	474,0	6,3
260	474,3	6,7
270	474,7	7,1
280	475,0	7,5
290	475,4	7,9
300	475,8	8,3
310	476,2	8,8
320	476,7	9,0
420	484,0	9,0

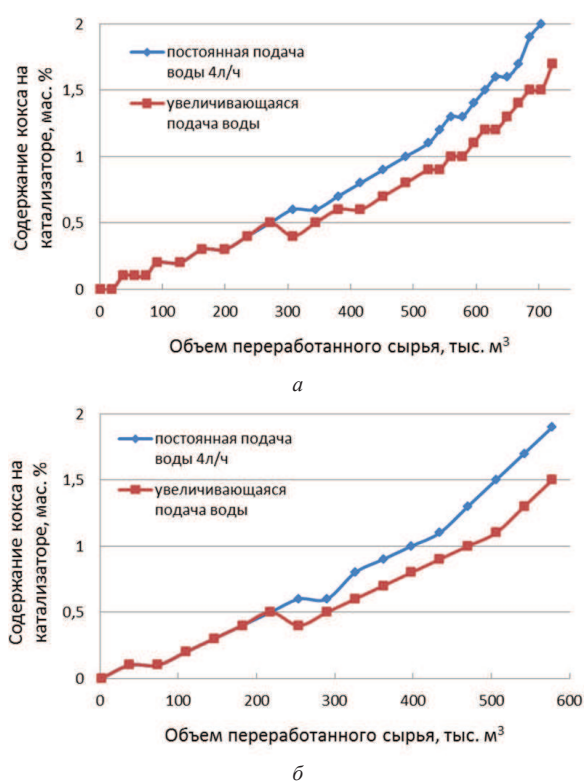


Рис. 7. Динамика коксонакопления при заданной концентрации олефинов а) 8,5 мас. %; б) 9,0 мас. % в зависимости от режима подачи воды

Результаты расчетов показали, что в зависимости от состава сырья (его молекулярной массы)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долганова И.О., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Математическое моделирование в задачах повышения эффективности работы установки производства линейных алкилбензолов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 109–112.
2. Ивашкина Е.Н., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Киргина М.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В. Интеллектуализация нефтеперерабатывающих процессов с использованием компьютерных моделирующих систем // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 5. – С. 80–87.
3. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Ивашкина Е.Н., Функ А.А., Кравцов А.В. Формализация схемы превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов C_9-C_{14} на поверхности платиновых катализаторов // Известия Томского

необходимо корректировать график расхода воды в реактор дегидрирования, т. к. от содержания циркулирующих алкилароматических и изоалкановых углеводородов в значительной степени зависит интенсивность коксообразования на поверхности платиносодержащего катализатора. Чем выше их содержание, тем выше должна быть температура процесса для сохранения требуемой выработки целевого продукта, тем больше воды в реактор нужно подавать. При этом срок службы катализатора может колебаться от 420 до 440 суток.

Выводы

1. Установлено, что срок службы катализатора дегидрирования зависит от режима подачи воды в реактор и составляет 370 и 280 дней при увеличивающейся и постоянной подаче воды соответственно.
2. Разработанная нестационарная математическая модель процесса дегидрирования позволяет рассчитать оптимальный режим подачи воды в реактор в зависимости от указанных параметров.
3. Проведение прогнозных расчетов на модели позволяет оценить продолжительность рабочего цикла катализатора при различных режимах обводнения катализатора.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.V37.21.0825 «Прогнозирование экологических свойств нефтехимических продуктов, полученных при переработке фракции углеводородов $C_{12}-C_{27}$ в промышленных реакторах, с использованием экспериментальных и квантово-химических методов».

политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 85–89.

4. Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Термодинамический анализ процесса дегидрирования высших парафинов C_9-C_{14} нормального строения // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 80–88.
5. Францина Е.В., Романовский Р.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Максимова Е.А. Исследование кинетических закономерностей процесса дегидрирования высших парафинов и их взаимосвязи с физическими свойствами катализаторов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 100–104.

Поступила 28.06.2012 г.