

На правах рукописи



ЮРЬЕВ ЕГОР МИХАЙЛОВИЧ

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ
АЛКАДИЕНОВ C₉–C₁₄ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

(05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск–2008

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Иванчина Э.Д.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор

Ильин А.П.

кандидат технических наук

Полубоярцев Д.С.

Ведущая организация:

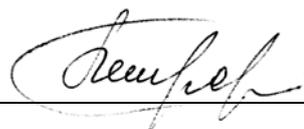
ООО «НК «Роснефть» - НТЦ»,
г. Краснодар

Защита диссертации состоится « 3 » февраля 2009 г. в 14.00 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43 , корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « » 20 г.

Ученый секретарь Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций
доцент, к.т.н.

 Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Промышленное производство линейного алкилбензола основано на использовании линейных парафинов в качестве основного сырья и производстве из них линейных моноолефинов. Высокий спрос на линейные алкилбензолы и его продукты обусловлен тем, что синтетические моющие средства из этих веществ характеризуется высоким соотношением «экологическое качество — моющая способность — цена». Большое количество нелинейных алкилбензолов и полиалкилбензолов в составе продуктов значительно снижают способность моющих средств разлагаться в водоемах под воздействием микроорганизмов. Моющие средства из такого сырья неприменимы в быту по современным экологическим требованиям.

Снижение селективности процесса алкилирования и ухудшение качества товарного продукта связаны с высоким содержанием диолефинов в сырье, поступающем на эту установку. Из поступающих моноолефинов получали линейный алкилбензол низкого качества, характеризуемый высоким количеством разветвленных углеводородов. В случае, если для дегидрирования высших парафинов используется малоселективный катализатор, установка производства моноолефинов включает в себя реактор гидрирования побочных продуктов. Его работа призвана повысить содержание н-моноолефинов в продуктах установки и понизить содержание побочных продуктов, в первую очередь, диолефинов. Таким образом, процесс гидрирования высших диолефинов существенным образом влияет на качество и количество товарных продуктов завода по производству компонентов моющих средств.

Для повышения эффективности работы промышленной установки в условиях постоянно меняющихся составов потоков необходимы достоверные и надежные математические модели, разработанные с учетом физико-химических закономерностей протекающих процессов химической технологии. Такие модели позволяют прогнозировать показатели процесса в зависимости от условий его проведения, выбирать оптимальный технологический режим, который обеспечивает увеличение выхода целевого продукта и отсутствие преждевременного отравления катализатора.

Работа, положенная в основу диссертации, выполнена в рамках основного направления научных исследований кафедры химической технологии топлива, входящего в число основных направлений планов научно-исследовательских работ Томского политехнического университета в рамках государственных научных программ по темам «Рациональное природопользование» и «Нанотехнологии».

Работа проведена при поддержке гранта программы У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Цель работы заключалась в повышении эффективности промышленного процесса гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} методом математического моделирования за счет увеличения селективности катализатора в условиях нестационарного протекания реакций.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Составление схемы превращения углеводородов в процессе гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} .

2. Создание кинетической модели процесса гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} и определение кинетических параметров: констант скоростей основных и побочных реакций, энергий активаций и предэкспоненциальных множителей.

3. Составление математической модели реактора процесса гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} с учетом гидродинамической составляющей модели.

4. Построение программной реализации математической модели, которая функционирует на предприятии в условиях непрерывного подключения к базе данных технологических параметров процесса.

5. Оценка повышения эффективности работы блока при использовании оптимального расхода серы за счет увеличения селективности катализатора гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} .

6. Определение схемы превращения серосодержащих веществ на поверхности никелевого катализатора гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} .

7. Разработка методики определения по технологическим параметрам оптимального количества диметилдисульфида, подаваемого в реактор гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} .

Научная новизна

1. Предложена основанная на термодинамическом анализе схемы превращения серосодержащих веществ методика расчета процесса осернения никелесодержащего катализатора гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} , особенностью которой является учет температуры и содержания углеводородов и водорода в системе для достижения оптимальной селективности контакта в условиях равновесия.

2. Впервые разработана модель реактора гидрирования высших алкадиенов, основанная на термодинамическом, кинетическом и гидродинамическом анализе протекающих в аппарате явлений и учитывающая формализованную схему превращения веществ, области протекания реакций и режим движения потоков в аппарате.

3. Получены количественные соотношения между расходом серы, температурой процесса и составом сырья, которые позволяют рассчитать оптимальные условия осернения никелесодержащего катализатора гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} .

Практическая ценность

1. Для достижения максимальной селективности катализатора разработана методика определения оптимального количества диметилдисульфида, оценена эффективность оптимального режима.

2. Разработанная на основе модели компьютерная моделирующая система внедрена на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» для количественной оценки показателей работы процесса гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} и прогнозирования работы реактора.

3. В ходе внедрения для достижения высокой эффективности моделирующих расчетов в условиях постоянно меняющегося состава сырья осуществлена стыковка системы с базой данных технологических параметров завода.

На защиту выносятся:

1. Методические основы построения математической модели реактора гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} , основанные на учете реакционной способности углеводородов.

2. Формализованная схема превращения углеводородов в процессе гидрирования

высших алкадиенов технологии синтетических моющих средств.

3. Кинетические закономерности протекания реакций, константы скоростей целевых и побочных реакций.

4. Методика расчета реакторного узла процесса гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} , основанная на гидравлическом и гидродинамическом расчетах аппарата.

5. Методика определения оптимального количества диметилдисульфида.

6. Математическое моделирование вариантов повышения эффективности реакторного блока процесса гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} .

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на:

Всероссийской научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (г. Тюмень, 16-17 октября 2007), университетской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию со дня рождения Никитина Н.В. «Знания, умения, навыки - путь к созданию новых инженерных решений» (г. Томск, 14 декабря 2007), XI Международной научно-практической конференции «Химия XXI век: Новые продукты новые технологии» (г. Кемерово, 22-25 апреля 2008), XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 24-28 марта 2008), 8-м Петербургском Международном Форуме ТЭК (г. Санкт-Петербург, 8-10 апреля 2008), региональном молодежном форуме «СибХИТ-2008» (г. Новосибирск, 11-12 сентября 2008), научно-практической конференции «Информационно-вычислительные системы в химической промышленности» (Украина, г. Северодонецк, 25-27 июня 2007 г.), V Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов» (г. Туапсе, 4-9 сентября 2008).

Имеется 3 акта о внедрении, 1 акт об использовании тренажерной системы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, получено 3 свидетельства о регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и трех приложений. Диссертация изложена на 186 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков, 19 таблиц, библиография включает 112 наименований.

Содержание работы

Во введении обозначены теоретическая и практическая ценность разработки математической модели процесса гидрирования высших алкадиенов C_9-C_{14} .

В первой главе содержится обзор современного состояния рынка синтетических моющих средств, обзор конструкций реакторов гидрирования с различными тепловыми режимами, отмечены основные особенности технологической схемы установки гидрирования на заводе ЛАБ-ЛАБС и, непосредственно, самого реакторного устройства, приведен аналитический обзор, посвященный совершенствованию катализаторов гидрирования и современным их прототипам, также уделено внимание процедурам осернения катализаторов гидрирования и их значению для функционирования процесса.

Отмечены следующие особенности процесса гидрирования:

1. Химические превращения протекают в трехфазной системе газ-жидкость-

твердое тело (водород–жидкие углеводороды–алюмоникелевый катализатор);

2. Наличие и нормальное функционирование смесителя водорода и жидких углеводородов обеспечивает концентрацию газа в жидкости, которая близка к своему равновесному значению;

3. В ходе процесса катализатор подвергают селективному отравлению серосодержащими соединениями;

4. Превращению подвергается небольшая доля сырьевого потока углеводородов (входная массовая концентрация диолефинов по отношению ко всему потоку углеводородов, как правило, не превышает 1 %, выходная, как правило, — 0,25 %).

Так как основная цель процесса гидрирования — высокая конверсия нежелательных компонентов — диолефинов с высокой селективностью по моноолефинам, — значительные требования предъявляются к катализатору гидрирования и процедуре его осернения.

Обеспечение непрерывного контроля за подачей серы в реактор является одним из наиболее перспективных способов увеличения эффективности работы как установки гидрирования, так и комплекса производства моноолефинов в целом. Поэтому методике определения оптимального количества подаваемой серы отведено значительное внимание в следующих главах.

Во второй главе применительно к процессу гидрирования высших алкадиенов рассмотрена процедура составления математической модели в соответствии с принципами системного анализа, при этом проведен термодинамический анализ, составлена кинетическая модель процесса, модель реактора. Также рассмотрены различные модели осернения никелесодержащего катализатора.

Результаты расчетов термодинамического анализа реакций, протекающих в процессе гидрирования, приведены в таблицах 1–2.

Таблица 1 — Значения термодинамических характеристик реакций гидрирования диолефинов в процессе гидрирования (при $t = 180$ °С)

Реакция	Энергия Гиббса, кДж/моль	Энтропия, Дж / (моль К)	Тепловой эффект реакции, кДж / моль	Константа равновесия, K_c , м ³ / моль
$C_{10}H_{18} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{20}$	-57,37	262,9	61,27	$4,13 \cdot 10^6$

Таблица 2 — Значения термодинамических характеристик реакций гидрирования олефинов в процессе гидрирования (при $t = 180$ °С)

Реакция	Энергия Гиббса, кДж/моль	Энтропия, Дж / (моль К)	Тепловой эффект реакции, кДж / моль	Константа равновесия, K_c , м ³ / моль
$C_{10}H_{20} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{22}$	-59,65	413,62	127,72	$7,6 \cdot 10^6$
$C_{11}H_{22} + H_2 \rightarrow C_{11}H_{24}$	-58,59	411,29	127,73	$5,7 \cdot 10^6$
$C_{12}H_{24} + H_2 \rightarrow C_{12}H_{26}$	-57,53	408,95	127,72	$4,3 \cdot 10^6$
$C_{13}H_{26} + H_2 \rightarrow C_{13}H_{28}$	-56,48	406,62	127,72	$3,3 \cdot 10^6$

Результаты анализа показали, что при технологических условиях проведения промышленного процесса гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} с термодинамической точки зрения все рассматриваемые реакции осуществимы.

Для процесса гидрирования характерны мягкие температурные условия в реакторе и высокое парциальное давление водорода, при этих условиях никелевый контакт активно катализирует реакции гидрирования. Эти обстоятельства свидетельствуют о том, что скорость коксообразования в процессе гидрирования крайне низка. При составлении формализованного механизма реакций в процессе гидрирования, сделано предположение, что реакция коксообразования отсутствует и основными реакциями являются гидрирование диолефинов до моноолефинов и гидрирование моноолефинов до парафинов (табл. 3). К побочным реакциям относятся реакции изомеризации парафинов, гидрокрекинга *n*-парафинов и гидрокрекинга изопарафинов, которые в незначительных количествах протекают на активных центрах носителя, оксида алюминия. Лабораторные анализы потоков установки гидрирования не дают возможности установить содержание в них каких-либо веществ, кроме парафинов, олефинов и диолефинов, поэтому затруднительно оценить адекватность выбранной схемы превращения по изопарафинам, углеводородным газам и непредельным углеводородам нелинейного строения.

Таблица 3 — Брутто-реакции процесса гидрирования высших углеводородов

Тип реакции	Уравнение реакции
Гидрирование олефинов, гидрирование изоолефинов	$C_n H_{2n} + H_2 \xrightarrow{k_1, k_3} C_n H_{2n+2}$
Гидрирование диолефинов, гидрирование изодиолефинов	$C_n H_{2n-2} + H_2 \xrightarrow{k_2, k_4} C_n H_{2n}$

Здесь k_i – константы скоростей химических реакций.

Таким образом, с учетом формализации основных стадий процесса гидрирования была составлена следующая схема превращений веществ (рис. 1)

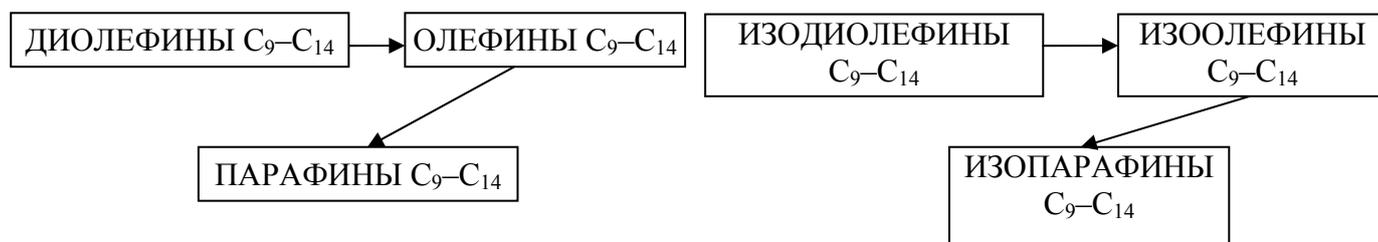


Рисунок 1 — Схема химических превращений в процессе гидрирования

Принято допущение о том, что во всех рассматриваемых превращениях порядок реакции по отдельным компонентам равен их стехиометрическим коэффициентам. Истинные порядки реакций установить не представляется возможным, т.к. для этого требуется либо проведение специальных экспериментов на промышленной установке, либо использование результатов уже проведенных экспериментов, с которыми можно ознакомиться в научной литературе. Однако для рассматриваемого процесса превращения высших диолефинов такой информации нет.

Были составлены выражения для скоростей реакций процесса гидрирования алкадиенов и соответствующим образом сформирована кинетическая модель по отдельным группам веществ (табл. 4).

Таблица 4 — Погрупповая кинетическая модель процесса гидрирования высших алкадиенов C₉–C₁₄

Группа веществ	Зависимость концентраций веществ от времени
Парафины	$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_O C_{H_2};$
Изопарафины	$\frac{dC_{iP}}{dt} = k_3 C_{iO} C_{H_2};$
Олефины	$\frac{dC_O}{dt} = -k_1 C_O C_{H_2} + k_2 C_{DO} C_{H_2}$
Изоолефины	$\frac{dC_{iO}}{dt} = -k_3 C_{iO} C_{H_2} + k_4 C_{iDO} C_{H_2}$
Диолефины	$\frac{dC_{DO}}{dt} = -k_2 C_{DO} C_{H_2}$
Изодиолефины	$\frac{dC_{iDO}}{dt} = -k_4 C_{iDO} C_{H_2}$

где C_i — концентрация веществ, моль/м³; t — время, с. Используемые обозначения групп веществ: P — парафины, iP — изопарафины, O — oleфины, iO — изоолефины, DO — диолефины, iDO — изодиолефины. Используемые обозначения реакций: 1 — гидрирование oleфинов, 2 — гидрирование диолефинов, 3 — гидрирование изоолефинов, 4 — гидрирование изодиолефинов.

К примеру, n -децен в процессе гидрирования, согласно предложенному формализованному механизму, участвует в следующих превращениях:



Соответственно, кинетическая модель превращения n -децена в процессе гидрирования выглядит так:

$$\frac{dC_{C_{10}H_{20}}}{dt} = -k_1 C_{C_{10}H_{20}} C_{H_2} + k_2 C_{C_{10}H_{18}} C_{H_2} \quad (3)$$

Результаты оценки кинетических параметров по экспериментальным данным приведены в таблице 5.

Таблица 5 — Константы скоростей химических реакций процесса гидрирования высших алкадиенов C₉–C₁₄

Температура реакции, °C	Константы скоростей химической реакции, м ³ /(моль с)	
	Гидрирование диолефинов	Гидрирование моноолефинов
180	477,2	2,6
184	522,6	2,9
188	571,5	3,2
192	623,9	3,5
196	680,1	3,9

Методика расчета реакторного процесса включает в себя оценку гидродинамического, температурного режимов, а также определение области протекания процесса.

При температуре 180 °С тепловой критерий Пекле Pe_T равен:

$$Pe_T = wlc\rho/\lambda = 0,012 \cdot 0,002 \cdot 333 \cdot 750/0,885 = 421,4$$

где w — скорость потока жидких углеводородов, м/с; l — диаметр зерна катализатора, м; c — теплоемкость смеси жидких углеводородов, Дж/(кг К); ρ — плотность, кг/м³; λ — коэффициент теплопроводности смеси жидких углеводородов, Дж/(м сек К).

Отношение между тепловым Pe_T и диффузионным Pe_D критериями Пекле составляет $Pe_T/Pe_D = 1,05 - 1,5$. Следовательно, $Pe_D = 280,95 - 401,35$. Так как $Pe_D \gg 100$, $Pe_T \gg 100$, в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения.

Фиктивная линейная скорость потока внутри аппарата равна 0,012 м/с, что меньше рассчитанной скорости начала псевдооживления слоя катализатора, равной 0,056 м/с. При этом гидравлическое сопротивление слоя катализатора составляет 0,54 кПа, общее гидравлическое сопротивление шаров из оксида алюминия, насыпанных в нижней части аппарата составляет 4,5 кПа. Общее гидравлическое сопротивление сыпучих материалов в аппарате составляет 5,04 кПа.

Реакции гидрирования высших углеводородов — экзотермические, однако ввиду незначительного количества превращающихся веществ и высоких теплоемкостей реакционного потока и катализатора, перепад температуры в действующем реакторе составляет 0,4–1,4 °С. Поэтому при составлении математической модели процесса можно сделать допущение о том, что реактор — изотермический.

Установлено, что в рабочем интервале температур для реакций гидрирования диолефинов C₉–C₁₄ параметр Тиле составляет 5,8–8,8, для реакций гидрирования олефинов — 1,3–1,8. Соответствующие значения фактора эффективности использования зерна катализатора составляют: для реакций гидрирования диолефинов — 30–43 %, для реакций гидрирования олефинов — 84–91 %. При этом степень использования зерна катализатора для реакций гидрирования диолефинов в ходе процесса увеличивается из-за отравления катализатора. Это доказывает, что реакции схемы превращения протекают в кинетической области.

По итогам оценочных расчетов при составлении модели реактора процесса гидрирования были сделаны следующие допущения:

1. Реактор изотермический;
2. Можно пренебречь содержанием паров растворителя, жидких компонентов и продуктов реакции (летучестью высококипящих компонентов смеси);
3. Можно пренебречь торможением массопереноса на границе раздела фаз жидкость–твердое тело;
4. Могут быть применены законы идеальных газов;
5. Отсутствует изменение объемов фаз;
6. Отсутствует растворение в жидких углеводородах инертных компонентов газовой фазы.

С учетом принятых допущений была получена следующая система уравнений математической модели:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_H^*}{d\tau} = -\beta(C_H^* - C_{HL}) \\ \frac{dC_{HL}}{d\tau} = \beta(C_H^* - C_{HL}) - k_1 C_O C_{H_2} - k_2 C_{DO} C_{H_2} - k_3 C_{iO} C_{H_2} - k_4 C_{iDO} C_{H_2}; \\ \frac{dC_P}{d\tau} = k_1 C_O C_{H_2}; \\ \frac{dC_{iP}}{d\tau} = k_3 C_{iO} C_{H_2}; \\ \frac{dC_O}{d\tau} = -k_1 C_O C_{H_2} + k_2 C_{DO} C_{H_2}; \\ \frac{dC_{iO}}{d\tau} = -k_3 C_{iO} C_{H_2} + k_4 C_{iDO} C_{H_2}; \\ \frac{dC_{DO}}{d\tau} = -k_4 C_{DO} C_{H_2}; \\ \frac{dC_{iDO}}{d\tau} = -k_4 C_{iDO} C_{H_2}; \end{array} \right. \quad (4)$$

где C_H^* — равновесная концентрация водорода в газовой фазе, моль/м³; β — коэффициент массопереноса между газовой и жидкой фазами, м² с/кг; C_{HL} — концентрация водорода в жидкой фазе, моль/м³; τ — время контакта, с.

Начальные условия:

$$\begin{aligned} \tau = 0, \quad C_H^* = C_H^{*,in}; \quad C_{HL} = C_{HL}^{in}; \quad C_P = C_P^{in}; \quad C_{iP} = C_{iP}^{in}; \\ C_O = C_O^{in}; \quad C_{iO} = C_{iO}^{in}; \quad C_{DO} = C_{DO}^{in}; \quad C_{iDO} = C_{iDO}^{in}. \end{aligned} \quad (5)$$

где индекс *in* обозначает концентрацию вещества на входе в реактор.

Выходные концентрации определяются в момент времени, равный времени контакта для жидкой фазы $\tau = \tau_L$.

Оценка адекватности показала, что отклонение расчетных параметров сопоставимо с погрешностью методов их определения (рис. 2–3). Следовательно допустимо применять модель для проведения расчетов по прогнозированию работы реактора гидрирования и определению оптимальных значений варьируемых технологических параметров.

Большое значение имеет контроль катализатора процесса гидрирования, состояние которого изменяется при осернении, за счет чего возникают нестационарные условия для работы реактора. Режим осернения определяющим образом влияет на зависимость между активностью катализатора и параметрами работы действующей установки.



Рисунок 2 — Сравнение рассчитанных и экспериментальных содержаний диолефинов в выходном потоке реактора гидрирования (июнь–декабрь 2006 г.)



Рисунок 3 — Сравнение рассчитанных и экспериментальных содержаний моноолефинов в выходном потоке реактора гидрирования (июнь–декабрь 2006 г.)

Предложено математическое выражение, где скорость изменения активности представляет собой функцию от скорости концентрирования яда на поверхности, концентрации яда в сырьевом потоке и т.д.:

$$\frac{da}{dt} = f\left(\frac{dC_s}{dt}, a, x_s, \dots\right), \quad (6)$$

где C_s — концентрация яда на поверхности; a — относительная активность катализатора; x_s — концентрация яда в сырьевом потоке.

В диссертационной работе уравнение (6) решено 3 способами: с использованием модуля Тиле, с использованием констант скоростей процесса дезактивации и с оценкой термодинамических характеристик превращения серосодержащих соединений в процессе.

В первом случае при формировании математической модели учет процесса осернения катализатора осуществляется посредством пересчета констант скоростей стадии гидрирования с использованием активности, определенной по модулю Тиле:

$$a = \frac{1}{1 + \hat{O}_j \cdot \frac{C_s}{C_s^\infty}} - \frac{\frac{C_s}{C_s^\infty}}{1 + \hat{O}_j}, \quad (7)$$

где \hat{O}_j — модуль Тиле для неотравленного катализатора; C_s^∞ — максимально возможная концентрация серы на катализаторе (концентрация при насыщении);

Во втором случае скорость изменения активности определяется по константе скорости дезактивации:

$$w_d = \frac{da}{dt} = -k_d P x_s a, \quad (8)$$

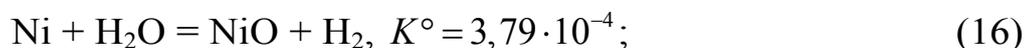
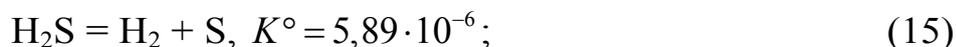
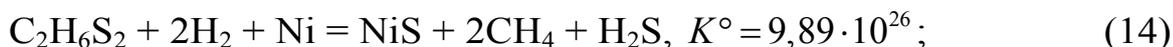
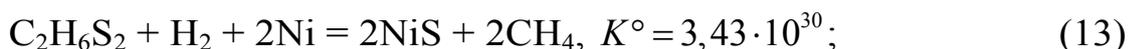
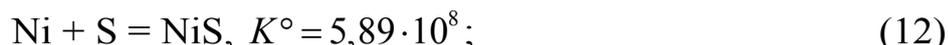
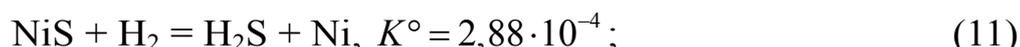
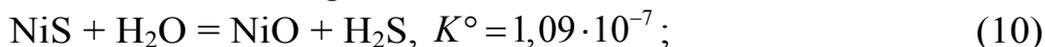
где k_d — константа скорости дезактивации.

Скорость дезактивации никелесодержащего катализатора сернистыми ядами пропорциональна неотравленной доле активных центров металла, т.е. величине a , а также парциальному давлению яда p_s , определяемому произведением:

$$p_s = P \cdot x_s. \quad (9)$$

где P — давление в системе.

Термодинамический анализ реакций превращения серосодержащих соединений на катализаторе гидрирования показал, что при $T = 453 \text{ K}$ ($180 \text{ }^\circ\text{C}$) для реакций характерны следующие значения констант равновесия:



Исходя из этого, составлена схема превращения серосодержащих соединений, рис. 4.

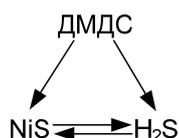


Рисунок 4 — Схема превращения серосодержащих веществ:
ДМДС — диметилдисульфид

В табл. 6 приведены значения константы равновесия реакции (11) в зависимости от температуры.

С ростом температуры направление реакции смещается в сторону образования сероводорода и десорбции серы с катализатора.

Количество диметилдисульфида $\omega(\text{ДМДС})$, необходимое для поддержания оптимального режима на катализаторе и выраженное в ppm , определяется по уравнению:

$$x(\text{ДМДС}) = 2 \cdot l \cdot \omega(\text{ДО}) \cdot K(T) \cdot 10^6; \quad (17)$$

$$\omega(\text{ДМДС}) = x(\text{ДМДС}) \frac{Mr(\text{ДМДС})}{\overline{Mr}(\text{СМ})}; \quad (18)$$

где l — мольное соотношение «водород/диолефины»; $\omega(\text{ДО})$ — содержание диолефинов; $K(T)$ — константа равновесия; 10^6 — множитель для перехода к ppm -долям; $Mr(\text{ДМДС})$ — молярная масса диметилдисульфида; $\overline{Mr}(\text{СМ})$ — средняя молярная масса смеси углеводородов.

По полученному уравнению рассчитаны зависимости концентрации диметилдисульфида от температуры, рис. 5.

Таблица 6 — Значения константы равновесия реакции восстановления сульфида никеля при различных температурах процесса

Температура, °С	Константа равновесия
175	2888,0
180	2468,0
185	2116,3
190	1820,9
195	1571,6
200	1360,8

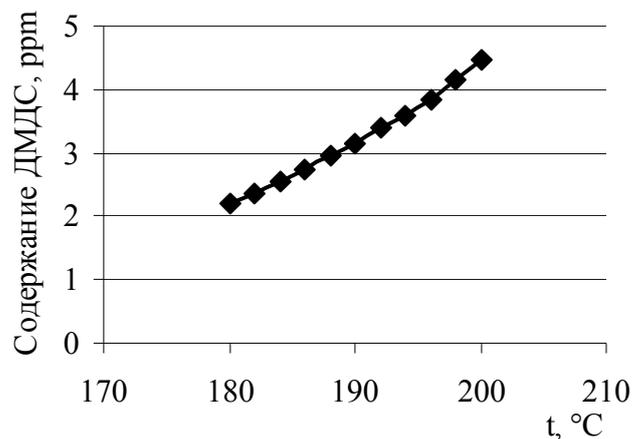


Рисунок 5 — Зависимость количества ДМДС от температуры при $l = 1,35$ и $\omega(\text{DO}) = 0,5\%$.

Оценка активности никелевого катализатора по данным за последние 18 месяцев показала, что катализатор был или незначительно переосернен, или незначительно недоосернен (табл. 7).

Таблица 7 — Оценка оптимального расхода серы (февраль 2007 г. — август 2008 г.)

Дата	15.02	10.04	10.05	10.06	10.07	20.08	20.09	25.10	25.11	30.12	30.01	27.02	25.03	30.04	26.05	27.06	26.07	22.08
Температура в реакторе, °С	180	187	186	188	188	190	180	190	190	192	192	193	193	195	180	187	185	199
Мольное соотношение «водород : диолефины»	1,39	1,35	1,24	1,38	1,22	1,53	1,51	1,38	1,45	1,28	1,24	1,14	1,41	1,27	1,66	1,15	0,91	0,53
Оптимальный расход серы, ppm	1,04	1,55	1,46	1,42	1,64	1,93	1,01	1,49	1,51	1,66	1,75	1,93	2,39	2,21	1,06	1,46	0,95	1,17
Экспериментальный расход серы, ppm	2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,55	1	1	1	1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

В том случае, если в поток углеводородов подавать неравновесное количество серы, то:

1. При избыточной подаче серы катализатор будет превращаться в сульфид никеля, до тех пор, пока будет присутствовать металлический никель. О полном превращении будет свидетельствовать наличие сероводорода в продуктах реактора гидрирования. В этом случае необходимо уменьшить подачу серы, иначе катализатор потеряет свою активность;

2. При недостаточной подаче серы сульфид никеля будет восстанавливаться до металлического никеля до тех пор, пока не произойдет полное восстановление катализатора. Об этом будет свидетельствовать отсутствие сероводорода в продуктах превращения реактора гидрирования. В этом случае необходимо увеличить подачу серы в реактор, иначе катализатор потеряет свою селективность.

Было предложено подавать строго равновесное количество диметилдисульфида, в этом случае на поверхности катализатора будут и металлический никель и сульфид никеля, что обеспечит активность и селективность катализатора. Организовать автоматизированный ввод равновесного количества диметилдисульфида в реактор гидрирования, можно двумя способами: с использованием анализатора сероводорода (см. рис. 6) и с использованием расширенных данных по исследованию состава сырья и температуры реактора (см. рис. 7).

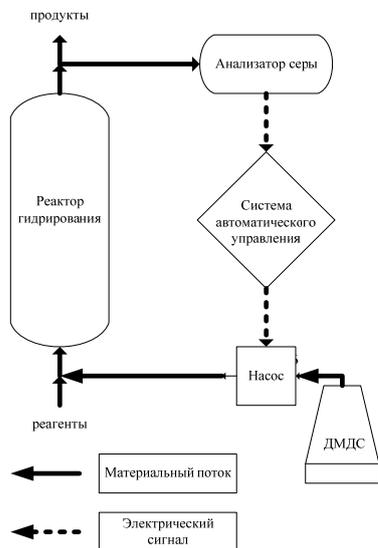


Рисунок 6 — АСУ с использованием анализатора серы

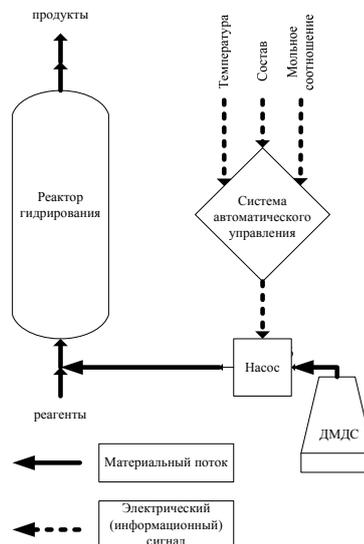


Рисунок 7 — АСУ без использования анализатора серы.

В первом случае сульфлирующий агент подается насосом в реактор непрерывно в количестве 1,5-2,5 ppm. При наличии сероводорода в продуктах превращения насос будет отключен, при отсутствии – включен вновь. Во втором случае АСУ вычисляет оптимальное количество ДМДС и сама регулирует работу насоса.

В главе 3 работы рассмотрен процесс создания компьютерной моделирующей системы для технологического процесса гидрирования, основные этапы разработки моделирующего приложения в среде программирования *Delphi*, а также затронуты вопросы внедрения системы на завод и стыковки с базой данных завода.

На основе созданного математического описания процесса гидрирования высших алкадиенов была создан расчетный модуль этого процесса и внедрен в программу для моделирования комплекса установок получения ЛАБ. Для решения системы дифференциальных уравнений математической модели использовался метод Рунге–Кутты–Мерсона.

В главе 4 рассмотрены результаты моделирования, проведена оценка оптимальных режимов эксплуатации установки, рассмотрены результаты моделирования действующего реактора гидрирования с учетом добавления в сырьевой поток диметилдисульфида.

Были произведены прогнозные расчеты результатов работы реактора гидрирования по известным прогнозным результатам работы реактора дегидрирования. Установлено, что реактор гидрирования обеспечивает увеличение выхода олефинов тем больше, чем ближе дата к предполагаемому концу цикла. Это связано с увеличением содержания диолефинов в сырьевом потоке реактора гидрирования по ходу цикла, при сохранении относительной селективности процесса гидрирования. Соответствующее предполагаемое увеличение выхода ЛАБ составляет от 2,6–4,7 т/сут (по циклу при 180 °С) до 4,7–8,4 % (по циклу при 200 °С).

Содержание диолефинов на уровне 0,19 % в начале цикла и 0,23 % в конце цикла (при 185 °С) является приемлемой величиной, т.к. в производственных условиях есть возможность уменьшить выход диолефинов за счет селективного осернения катализатора.

На основе проведенных прогнозных расчетов были сделаны рекомендации поддерживать в реакторе гидрирования температуру 185 °С. Это обеспечит

предполагаемое увеличение выхода ЛАБ в размере 3,2–5,6 т/сут при снижении содержания диолефинов до 0,19–0,23 % без учета возможного осернения.

При варьировании мольного соотношения «водород : диолефины» установлено, что результаты работы реактора гидрирования при различных расходах гидрирующего агента в реактор практически не отличаются. Это связано с высокой скоростью реакций гидрирования, а именно реакции гидрирования диолефинов по сравнению с реакцией гидрирования моноолефинов. Высокая скорость реакций гидрирования во всех рассматриваемых случаях обеспечивает одинаковый уровень конверсии диолефинов и, соответственно, увеличение выхода олефинов ближе к концу цикла. Значениям выхода олефинов соответствуют предполагаемые значения выработки ЛАБ 183,5–187 т/сут.

Результаты работы реактора гидрирования при различных расходах водорода в реактор практически не отличаются, поэтому рекомендовано уменьшение расхода вплоть до соотношения $L_{H/DO} = 1,15$ (по сравнению с $L_{H/DO} = 1,25 - 1,35$, использовавшихся в последних рабочих циклах).

В качестве модели осернения, более адекватной результатам лабораторных анализов, была выбрана та модель, в которой активность вычисляется через модуль Тиле. В большинстве случаев при вычислении через модуль Тиле содержание диолефинов составляет 0,08–0,09 %, а содержание диолефинов на действующей установке в течение последних рабочих циклов составляли 0,1 % и менее.

С увеличением расхода серы в реактор увеличивается выход олефинов, а выход диолефинов уменьшается. Расходам серы по циклу в размере 2 ppm и 3 ppm соответствует содержание олефинов в выходном потоке 9,97–10,18 % и 10,00–10,23 %, предполагаемые расходы ЛАБ — 189 т/сут.

Согласно этим расчетам для увеличения конверсии диолефинов при сохранении селективности по моноолефинам достаточно поддерживать расход серы в размере 2 ppm (в настоящий момент установка работает с расходом серы 1,5 ppm), такой режим позволяет получать до 69 тыс. т ЛАБ в год.

Таким образом, показано, что работа на оптимальном технологическом режиме обеспечит на протяжении всего цикла повышенное содержание олефинов (в среднем 10,05 %) и пониженное содержание диолефинов (до 0,05 %) в потоке, поступающем на установку алкилирования. В результате, по прогнозам, на протяжении всего цикла установка будет выпускать ЛАБ повышенного качества, марки А вместо марки Б; суточный выпуск ЛАБ увеличится до 189 т/сут; кроме того, прогнозируется выпуск полиалкилбензола товарного качества.

Однако, оба метода характеризуются высокой погрешностью в определении активности катализатора по выходу диолефинов. В связи с чем в работе предложена методика определения оптимального количества серы на основе расчета условий термодинамического равновесия реакций, отравляющих катализатор и восстанавливающих его.

Рассмотрим оценку эффективности ввода оптимального количества серы в реактор. На работающей установке наблюдается удовлетворительная конверсия диолефинов, что свидетельствует о сохранении катализатором активности в отношении целевой реакции гидрирования. Также наблюдается крайне малая, а иногда и вовсе отрицательная селективность катализатора гидрирования по олефинам, например, в марте 2008 г. разница между выходным и входным содержаниями моноолефинов в

реакторе гидрирования составляла в среднем — 0,2 %;

При подаче равновесного количества ДМДС со временем селективность катализатора по олефинам повысится. Было сделано заключение о том, что постоянная подача ДМДС в реактор гидрирования должна быть скорректирована при изменении концентрации диолефинов, поступающих после реактора дегидрирования. Так, например, в апреле 2008 г при прочих практически неизменных параметрах разница между выходным и входным содержаниями моноолефинов колеблется от +0,17 до – 0,41 %, а входная концентрация диолефинов в течение месяца изменяется от 0,51 до 0,77 %.

По оценкам, из-за изменения концентрации диолефинов подача серы должна быть скорректирована следующим образом, табл. 8.

Таблица 8 — Оценка оптимальной подачи серы (март–апрель 2008 г.)

	03.03	10.03	17.03	24.03	31.03	02.04	18.04	21.04	25.04	30.04
Экспериментальные показатели										
Содержание диолефинов на входе в реактор, %	0,71	0,67	0,67	0,69	0,71	0,52	0,7	0,72	0,77	0,74
Мольное соотношение «водород / диолефины»	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
Температура в реакторе, °С	193	194	194	195	195	195	195	195	195	195
Расход серы, ppm	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Выход ЛАБ, т/сут	176	178	178	173	172	176	150	170	174	172
Требуемая подача серы, ppm	2,78	2,71	2,71	2,89	2,98	2,19	2,94	3,02	3,23	3,11

Таким образом, было установлено, что подача равновесного количества ДМДС позволяет увеличить выход моноолефинов, а значит, и выход ЛАБ. При этом за счет поддержания низкого уровня побочных диолефинов сохраняется качество продукта. Было определено, что при поддержании уровня диолефинов после гидрирования 0,1–0,19 % среднее прогнозируемое увеличение выхода олефинов составляет 7,0–7,6 %.

Проведение процесса в оптимальном режиме по расходу серы в реактор позволяет получать максимально возможный выход олефинов, а значит и максимальный выход ЛАБ. Сравнение показателей работы установки за период с 14.09.2007 по 30.10.2007 с расчетами, проведенными на моделирующей программе, показало, что оптимальный расход серы составляет 2,5 ppm (расход серы на установке составлял 0–1,55 ppm), и, при этом, выход ЛАБ потенциально увеличивается на 2,0–6,5 %, что в пересчете составляет 45–145 млн руб./год дополнительного дохода, практически, без увеличения затрат на других этапах данного производства.

Работа на оптимальном режиме не приводит к преждевременному отравлению катализатора, т.к. режим селективного осернения обеспечивает максимальную производительность катализатора с учетом требований технологического регламента в течение долгого времени.

Выводы

1. Формализованная схема превращения углеводородов на никелесодержащем катализаторе, составленная на основе термодинамического анализа, включает в себя реакции гидрирования диолефинов и реакции гидрирования моноолефинов.

2. Кинетическая модель процесса гидрирования алкадиенов C₉–C₁₄, составленная с учетом формализованной схемы превращения углеводородов, позволяет установить

влияние расхода водорода, температуры в реакторе, состава сырья, поступающего в реактор, на скорости протекающих реакций.

3. Решение обратной кинетической задачи с использованием экспериментальных данных о работе промышленной установки дало возможность определить значения констант скоростей основных и побочных реакций. Область протекания процессов гидрирования алкадиенов и алкенов, определенная при анализе степени использования внутренней поверхности зерна катализатора, — кинетическая. В рабочем интервале температур для реакций гидрирования диолефинов степень использования внутренней поверхности зерна катализатора составляет 30–43 % и увеличивается при отравлении катализатора, для реакций гидрирования олефинов — 84–91 %.

4. Методика расчета гидродинамических характеристик потоков в аппарате позволила определить, что в аппарате наблюдается режим идеального вытеснения ($Pe_D = 280,95 - 401,35$).

5. Математическая модель реактора гидрирования алкадиенов C_9-C_{14} , разработанная по кинетической и гидродинамическим моделям, адекватно описывает превращения углеводородов в процессе и подходит для проведения различных расчетов.

6. Технологическая моделирующая система для процесса гидрирования высших алкадиенов, разработанная путем программной реализации, в совокупности с моделирующими системами других процессов технологии ЛАБ позволяет проводить оптимизационные расчеты и прогнозировать качественные и количественные показатели работы всего завода в условиях постоянного подключения к общезаводской базе данных технологических показателей предприятия.

7. За период с февраля 2007 г. по август 2008 г. на промышленной установке режим осернения неоднократно отличался от оптимального, разница составляла приблизительно $(-1)-1$ ppm. Селективность процесса гидрирования по моноолефинам составляла от -100 % до 85 %. Оценка использования оптимального режима осернения никелевого катализатора позволяет определить, что при этом выход целевого продукта увеличивается на 1,9–12,6 %, потенциальная производительность комплекса возрастает до 59,7–65,9 тыс. т/год.

8. В превращении на никелесодержащем катализаторе диметилдисульфид необратимо превращается в сероводород и сульфид никеля, а управление селективностью катализатора достигается за счет изменения константы равновесия реакции восстановления сульфида никеля.

9. Алгоритм определения оптимального расхода серы показывает, что значение расхода зависит от содержания диолефинов в реакционной смеси, температуры в аппарате и мольного соотношения «водород : диолефины».

10. При подаче оптимального количества серы на катализаторе одновременно присутствует металлический никель и его сульфид, что обеспечивает высокую селективность катализатора по моноолефинам при сохранении активности.

11. Поддержание оптимального расхода серы в реактор можно обеспечить предложено двумя способами: использование автоматического насоса подачи диметилдисульфида, отключающегося только при наличии сероводорода в продуктах реактора; использование насоса, дозирующего серу в соответствии с алгоритмом определения оптимального ее количества по расходу водорода, температуре в аппарате и содержанию диолефинов в сырье.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Кравцов А.В., Хадарцев А.Ч., Шатовкин А.А., Милишников А.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М. Компьютерное моделирование процесса дегидрирования высших n-парафинов на Pt-катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. — 2007. — № 5. — с. 35-40
2. Кравцов А.В., Зуев В.А., Козлов И.А., Милишников А.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М. Анализ и прогноз эффективности работы реакторного блока процесса дегидрирования n-парафинов с применением математической модели // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. — 2008. — № 2. — с. 16–22.
3. Кравцов А.В., Зуев В.А., Козлов И.А., Милишников А.В., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д. Разработка системы контроля работы никелесодержащего катализатора процесса гидрирования диолефинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. — 2008. — № 10. — с. 15–19.
4. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Кравцов А.В., Милишников А.В., Иванчина Э.Д. Разработка технологической моделирующей системы процесса получения линейных алкилбензолов для прогнозирования и повышения эффективности работы промышленных установок // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. — 2008. — № 3. — с. 21-25.
5. Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Филинцева Е.П., Юрьев Е.М. Регулирование процессов закоксовывания Pt-катализаторов процесса дегидрирования n-парафинов C₁₀–C₁₃ в производстве синтетических моющих средств // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — т. 309. — № 6. — с. 89–91.
6. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Совершенствование процесса дегидрирования высших парафинов на основе нестационарной кинетической модели // Известия Томского политехнического университета. — 2007. — т. 310. — № 2. — с. 151–154.
7. Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В. Моделирование процессов получения линейных алкилбензолов // Известия Томского политехнического университета. — т. 312. — 2008. — № 3. — с. 27-30.
8. Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Моделирование процесса гидрирования высших алкадиенов с учетом селективного осернения катализатора // Известия Томского политехнического университета. — т. 312. — 2008. — № 3. — с. 30-33.
9. Kravtsov Anatoly V., Ivanchina Emily D., Ivashkina Elena N., Yuriev Egor M., Shnidorova Irena O. of N-paraffin Dehydrogenation Reactor Block Functioning with Use of Technological Modelling System // Materials, Methods and Technologies: International Scientific Publications. — т. 2. — Bourgas, Bulgaria: Published by Info Invest. — 2008. — № 1. — с. 151–168.
10. Юрьев Е.М., Михайлова Е.Н. Разработка компьютерной моделирующей системы для процессов получения линейных алкилбензолов // Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ: Материалы XI международной экологической студенческой конференции. — Новосибирск, 28 октября, 2006 г. — с. 103-104.
11. Юрьев Е.М. Разработка технологической моделирующей системы процесса получения линейных алкилбензолов // Топливо-энергетический комплекс России:

Сборник материалов 7-го Международного Форума. — Санкт-Петербург, 10-12 апреля 2007 г. — с. 457-465.

12. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д. Исследование процесса получения алкилбензолов с использованием технологической моделирующей системы // Современные техника и технологии: Труды 13-ой Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. — Томск, 26–30 марта 2007 г. — с. 341–342.

13. Кравцов А.В., Хадарцев А.Ч., Шатовкин А.А., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. Разработка технологической моделирующей системы процесса получения линейных алкилбензолов для решения производственных задач // Топливо-энергетический комплекс России: Сборник материалов 7-го Международного Форума. — Санкт-Петербург, 10-12 апреля, 2007 г. — с. 151–155.

14. Юрьев Е. М., Кравцов А.В., Ивашкина Е. Н., Зуев В.А., Милишников А.В. Селективное отравление никелевого катализатора гидрирования диолефинов серой // Химия XXI век: Новые продукты новые технологии: Труды XI Международной научно-практической конференции. — Кемерово, 22-25 апреля 2008 г. — с. 176–178.

15. Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Разработка системы контроля подачи серы в реактор гидрирования для повышения эффективности производства алкилбензолов // Современные техника и технологии: Материалы XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. — т. 2 — Томск, ТПУ, 24–28 марта 2008 г. — с. 420–421.

16. Кравцов А.В., Зуев В.А., Козлов И.А., Милишников А.В., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. Новые технологические решения для увеличения производительности процесса получения моноолефинов на заводе «ЛАБ-ЛАБС» // Труды 8-го Петербургского Международного Форума ТЭК. — Санкт-Петербург, 8–10 апреля 2008 г. — с. 248–251.

17. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. Технологическая моделирующая система процесса производства алкилбензолов - основы синтетических моющих средств // Деп. в ВИНТИ 25.04.2007 г. № 470-В 2007. — 2007. — т. — № . — с. 1–18.

18. Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ: Программа расчета технологических показателей процесса получения алкилбензолов. № 2007612042. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет (RU). 18 мая 2007 г.

19. Юрьев Е.М., Колупаев А.В., Ивашкина Е.Н., Долганов И.М. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ: Компьютерный тренажер для обучения инженерно-технического персонала действиям при аварийных ситуациях на производстве алкилбензолов. № 2008611366. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет (RU). 19 марта 2008 г.

20. Юрьев Е.М., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Колупаев А.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ: Моделирование технологических стадий производства алкилбензолов. № 2008611367. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет (RU). 19 марта 2008 г.