

На правах рукописи

Долганов Игорь Михайлович

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

*05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий*

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск - 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Национальном исследовательском Томском политехническом университете

Научный руководитель:

Иванчина Эмилия Дмитриевна

доктор технических наук, профессор,  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»,  
профессор кафедры ХТТиХК

Официальные оппоненты:

Сваровский Александр Яковлевич

доктор технических наук, профессор,  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Национальный исследовательский  
ядерный университет «МИФИ»,  
профессор кафедры МАХАП

Асламова Вера Сергеевна

доктор технических наук, профессор,  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Иркутский государственный университет  
путей сообщения», профессор кафедры  
БЖД и экологии

Ведущая организация:

федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии нефти  
Сибирского отделения Российской  
академии наук, г. Томск

Защита диссертации состоится «12» марта 2013 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу:


634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Доцент, к.т.н.



Перовская Т.С.

## Общая характеристика работы

### *Актуальность работы*

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.

Проектирование реакторного и теплообменного оборудования с учетом их взаимосвязи для процессов нефтепереработки и нефтехимии проводится с использованием заведомо большого запаса мощности, что негативно сказывается на ресурсоэффективности установки в целом. Это же характерно и для одного из наиболее динамично развивающихся производств в мире – синтеза линейных алкилбензолов (ЛАБ) – основного сырья для производства бытовых и промышленных детергентов. Емкость рынка моющих средств нашей страны составляет около 1,2 млн. тонн в год. Для производства таких объемов в России необходимо наличие в сырьевой базе 100..120 тыс. тонн ЛАБ, в то же время производственные мощности единственного в России производителя ЛАБ – ООО «Киришинефтеоргсинтез» составляют не более 60 тыс. тонн в год. При этом объем выпуска целевой продукции обеспечивается в основном на стадии дегидрирования высших парафинов с получением моноолефинов, пригодных для производства ЛАБ.

Ранее на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета была разработана математическая модель, основанная на нестационарности протекания процесса дегидрирования. Однако исследования и оптимизация аппаратного оформления с учетом сопряженности процессов, протекающих в реакторном блоке и влияющих на их селективность. Следует отметить, что данная проблема является актуальной.

В работе приведены результаты исследований, выполненных при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (2010–2011 гг., ГР № 14.740.11.0548-0720), РФФИ (2011 г. ГР № 1-07-98001-р\_сибирь\_a) по теме «Методы прогнозирования

ресурсоэффективности нефтехимических процессов в сложных технологических условиях».

**Целью работы** повышение эффективности процесса дегидрирования высших алканов в реакторе радиального типа путем оптимизации режимов его эксплуатации и совершенствования аппаратного оформления с использованием метода математического моделирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка и применение положения об оптимизации процесса дегидрирования высших алканов и модернизации аппаратного оформления на основе учета технологических условий, состава сырья, активности катализатора, а также сопряженности аппаратов химико-технологической системы.
2. Создание обобщенной структуры технологической схемы производства моноолефинов, пригодных для получения линейных алкилбензолов, отражающей целесообразные варианты реконструкции процесса и модернизации аппаратного оформления промышленной установки.
3. Разработка математической модели химико-технологической системы (ХТС) производства линейных алкилбензолов, включающей модули отдельных аппаратов и уравнения связи, позволяющие учесть их взаимное влияние. Создание физико-химических моделей каталитического реактора, теплообменного и печного оборудования.
4. Программная реализация математической модели химико-технологической системы производства линейных алкилбензолов с учетом сопряженности работы реакторного, теплообменного и печного оборудования.
5. Апробация моделирующей системы для повышения ресурсоэффективности производства линейных алкилбензолов путем выбора оптимального варианта реконструкции установки при переходе на двухреакторную схему эксплуатации реакторов дегидрирования.
6. Прогнозирование показателей процесса дегидрирования высших алканов при различных вариантах организации потоков рециркуляции сырья. Установление зависимости оптимального соотношения рециркуляции от состава сырья.

#### **Научная новизна**

1. Установлено, что количественный учет взаимного влияния режимов сопряженных процессов получения линейных алкилбензолов, активности катализаторов, различной реакционной способности углеводородов необходим при создании адекватной математической модели химико-технологической системы и обеспечивает повышение эффективности работы реакторного блока при замене теплообменного оборудования на аппарат с большим коэффициентом теплопередачи.
2. Установлено, что изменения технологических режимов работы теплообменного и печного оборудования в зависимости от состава сырья и активности катализатора, загруженного в реактор дегидрирования, позволяют повысить эффективность промышленной установки, в том числе путем ее

реконструкции. Увеличение степени дезактивации катализатора (при увеличении концентрации кокса на катализаторе с 0 до 2,0 % мас.) влечет за собой повышение температуры в действующем теплообменном аппарате с 346 до 357 °С.

3. Установлено, что концентрация изопарафинов в перерабатываемом сырье и активности катализатора оказывают влияние на расход рециркулянта замкнутой реакторной системы. Показано, что при изменении концентрации изопарафинов в сырье с 3,54 до 1,75 % мас. оптимальный коэффициент извлечения уменьшится с 0,43 до 0,33 при эксплуатации платиносодержащего катализатора (содержание Pt 0,99 % мас.).

### **Практическая ценность**

Разработана и предложена компьютерная моделирующая система (КМС), которая используется на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «Киришинефтеоргсинтез», г. Кириши для повышения энерго- и ресурсоэффективности нефтехимического производства, для прогнозирования выхода и качества получаемой продукции в зависимости от изменяющегося состава перерабатываемого сырья, а так же при использовании различных типов катализатора в условиях разных технологических режимов с учетом взаимного влияния работы аппаратов химико-технологической системы в целом (свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2008611367, № 2008611366, № 2009614380, № 2009614375, № 2010616250, № 2010616253, № 2011610701).

Переход на параллельную работу реакторов дегидрирования возможен при замене кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый аппарат, так как при этом интенсифицируется теплообмен между продуктами и сырьем, и эффективность нагрева сырья увеличивается в зависимости от состава сырья в среднем на 20 % (с 355 до 430 °С).

При организации дополнительной рециркуляции сырья глубина его переработки повышается с 14 до 46 %, при поддержании оптимального соотношения рециркуляции от 0,1 до 0,7 в зависимости от концентрации кокса на катализаторе (содержание Pt 0,92 % мас.).

С использованием технологической моделирующей системы получены исходные данные для расчета различных вариантов реконструкции промышленной установки дегидрирования при переходе ее на двухреакторную схему работы; рассчитаны варианты реконструкции теплообменного оборудования и организации дополнительных рециркуляционных потоков с учетом изменяющейся нагрузки по сырью

КМС, в основу которых положены математические модели химико-технологических процессов, являются эффективным инструментом для тестирования и обучения инженерно-технического персонала, мониторинга, прогнозирования и оптимизации производств, а также для управления химико-технологическими процессами в случае возникновения нештатных ситуаций (свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2008611366).

Материалы диссертационной работы апробированы и внедрены в учебный процесс Национального исследовательского Томского политехнического университета. Теоретические основы построения нестационарных математических моделей использованы при изложении разделов дисциплин «Компьютерные моделирующие системы в химической технологии», «Компьютерные методы в науке и образовании», «Методы оптимизации и организации энерго- и ресурсосберегающих систем» и др. Основные положения диссертации отражены в учебных пособиях.

***На защиту выносятся:***

- Положение об оптимизации процесса дегидрирования высших алканов и модернизации изношенного аппаратного оформления на основе учета технологических условий, состава сырья и активности катализатора дегидрирования.
- Обобщенная структура технологической схемы производства моноолефинов, пригодных для получения линейных алкилбензолов, отражающая всевозможные варианты реконструкции и модернизации аппаратного оформления промышленной установки.
- Программно реализованная математическая модель химико-технологической системы производства линейных алкилбензолов, учитывающая сопряженность работы реакторного, теплообменного и печного оборудования.
- Закономерности работы теплообменного и печного оборудования реакторного блока дегидрирования с учетом сопряженности аппаратов при переходе на двухреакторную схему эксплуатации промышленной установки.

***Апробация работы.*** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международном форуме: «Топливо-энергетический комплекс России» (Санкт-Петербург, 2007 г.); XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов: «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2011 г.); Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2007), Межрегиональной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири» (Томск, 2009), 9-ом Международном форуме «ТЭК» (Санкт-Петербург, 2009); I Российский нефтяной конгресс: Сборник трудов, Москва, 14-16 Марта 2011.

***Публикации.*** По теме работы опубликовано 60 работ, в том числе 4 статьи в журналах из списка ВАК, получено 15 свидетельств о регистрации программы.

***Структура и объем работы.*** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка использованной литературы из 142 наименований. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка и 61 таблицу.

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражена практическая значимость и научная новизна полученных результатов.

**В первой главе** содержится анализ публикаций, касающихся современных способов повышения эффективности процессов нефтепереработки и нефтехимии, в том числе и дегидрирования различных углеводородов. Рассмотрены конструкции теплообменного оборудования, разнообразие применяемых компьютерных моделирующих систем для решения задач оптимизации режимов и аппаратурного оформления процессов нефтеперерабатывающей промышленности.

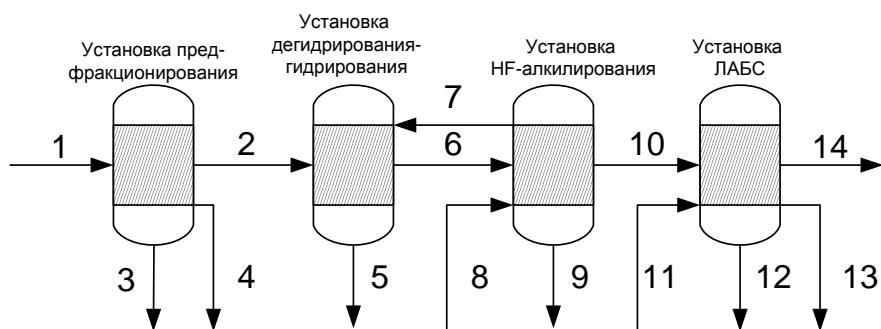
Вопросом моделирования и оптимизации химико-технологических систем глубоко занимались научные школы В.В. Кафарова в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, А.В. Кравцова и Э.Д. Иванчиной в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, Д.В. Саулина в Пермском национальном исследовательском политехническом университете и др. В то же время вопрос о взаимном влиянии процессов и аппаратов в блоке дегидрирования высших алканов в производстве линейных алкилбензолов с учетом реакционной способности углеводородов в сырье и активности катализатора не был освещен до сегодняшнего дня.

Анализ литературы показал, что линейные алкилбензолы являются востребованным продуктом как на российском, так и на мировом рынке нефтепродуктов. Показано, что применяемая в России технология производства линейных алкилбензолов, лимитирующей стадией которой является процесс дегидрирования высших алканов до моноолефинов, требует оптимизации и модернизации аппаратурного оформления, в связи с недостаточной нагрузкой по сырью ( $75..80 \text{ м}^3/\text{ч}$ ), малой глубиной переработки его переработки (14..16 %) и низким коэффициентом теплопередачи одноходового кожухотрубчатого теплообменника ( $247,7 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ ). Сформулированы вынесенные автором на защиту положения.

**Вторая глава** посвящена построению математической модели гибкой химико-технологической системы производства линейных алкилбензолов на основе системного подхода.

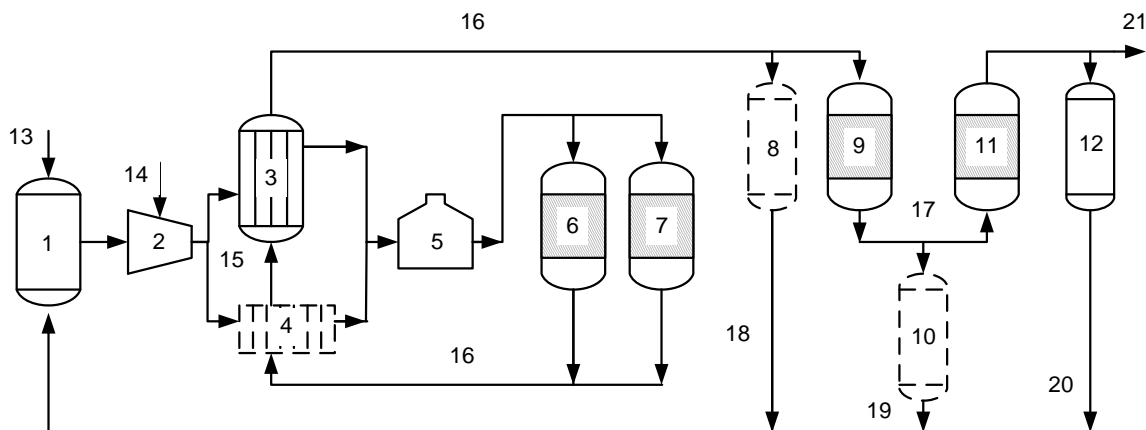
Комплекс производства ЛАБ-ЛАБС состоит из технологически связанных блоков (рис.1):

- 1) предварительного фракционирования смеси н-парафинов;
- 2) дегидрирования фракции  $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$  на платиносодержащих катализаторах различных марок КД-2 (содержание Pt 0,99 % мас.) и КД-3 (содержание Pt 0,92 % мас.);
- 3) фтористоводородного алкилирования бензола моноолефинами с получением линейных алкилбензолов;
- 4) сульфирования полученных в процессе алкилирования ЛАБ серным ангидридом ( $\text{SO}_3$ ) с получением алкилбензосульфоновой кислоты (АБСК) и линейных алкилбензолсульфонатов (ЛАБС).



**Рисунок 1.** Схема комплекса производства алкилбензолов и алкилбензолсульфатов: 1) н-парафины с установки адсорбционного разделения; 2) н-парафины  $C_{10}-C_{13}$ ; 3) фракция н-парафинов  $C_{14}-C_{17}$ ; 4) фракция н-парафинов  $C_{18}$  и выше; 5) водород содержащий газ; 6) смесь н-парафинов и моноолефинов; 7) рециркулирующие н-парафины; 8) бензол; 9) тяжелый алкилат; 10) алкилбензол; 11) сульфлирующий агент с установки элементарной серы; 12) алкилбензолсульфо кислота; 13) щелочь; 14) натриевая соль алкилбензолсульфо кислоты.

Показано, что одним из возможных путей увеличения производительности установки является параллельное включение в работу второго резервного реактора дегидрирования (аппараты 6 и 7 на рис. 2). При этом для поддержания заданной производительности при увеличении расхода сырья необходимо обеспечить его нагрев до температуры процесса  $460..490\text{ }^{\circ}\text{C}$ , для чего требуется существенная модернизация существующего теплообменного оборудования путем реконструкции кожухотрубчатого одноходового аппарата в многоходовой или полная замена на пластинчатый теплообменник.



**Рисунок 2.** Обобщенная структура технологической схемы: 1 – смеситель; 2 – компрессор; 3 – кожухотрубчатый сырьевой теплообменник; 4 – пластинчатый сырьевой теплообменник; 5 – трубчатая печь; 6, 7 – реакторы дегидрирования; 9 – реактор гидрирования; 8, 10, 12, – разделительные колонны для отделения парафинов; 11 – реактор алкилирования; потоки: 13 – н-парафины; 14 – водородсодержащий газ (ВСГ); 15 – общий сырьевой поток; 16 – продукты процесса дегидрирования; 17 – продукты процесса гидрирования; 18-20 – рециклические алканы; 21 – продукты процесса алкилирования.

В ходе исследований была выдвинута гипотеза о существовании обобщенной технологической структуре химико-технологической системы и решена задача структурно-параметрического синтеза оптимальной ХТС (рис. 2).



При этом установлено, что для повышения глубины переработки сырья необходимо организовать рециркуляцию непрореагировавших алканов.

Таким образом, повысить эффективность работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов можно путем:

- выбора оптимальной структуры технологической схемы;
  - а. переход на двухреакторную схему эксплуатации установки;
  - б. организация рециркуляции непрореагировавших алканов;
- выбора оптимального оборудования.
  - а. реконструкция существующего одноходового кожухотрубчатого теплообменника в многоходовой;
  - б. замена кожухотрубчатого теплообменника подогрева сырья на пластинчатый аппарат.

**В третьей главе** рассмотрены этапы построения математических моделей процессов и аппаратов ХТС, в частности, реактора, процесса рециркуляции непрореагировавшего сырья, теплообменного и печного оборудования.

Математическое описание процессов в аппаратах ХТС представлено в виде:

$$\vec{y}_k = F_k(\vec{x}_k, \vec{z}_k, \vec{u}_k), \quad (1)$$

где  $\vec{x}_k$  – вектор входных параметров;  $\vec{y}_k$  – вектор выходных параметров;  $\vec{z}_k$  – вектор конструктивных параметров;  $\vec{u}_k$  – вектор управляющих параметров.

Данная зависимость для расчета всех элементов ХТС представляет собой систему нелинейных алгебраических или дифференциальных уравнений.

Описание технологических связей между входными и выходными параметрами аппаратов при этом выглядит следующим образом:

$$\vec{x}_k = \vec{L}_{l-k}(\vec{Y}_l), \quad (2)$$

где  $\vec{L}_{l-k}$  принимает значение 1 в том случае, если существует технологическая связь между аппаратами под номерами  $l$  и  $k$ , а именно выходные параметры  $k$ -го аппарата являются входными параметрами в  $l$ -й аппарат.  $\vec{L}_{l-k} = 0$  в том случае, если связь между этими аппаратами отсутствует. Математические модели ХТС позволяют дать количественное или формализованное описание в виде системы уравнений, передающих действие каждого блока технологической схемы.

Все эти параметры многомерны, так как относятся к множеству потоков и аппаратов.

Одним из важнейших аппаратов химико-технологической системы производства линейных алкилбензолов является реактор дегидрирования высших алканов. Для оптимизации процесса дегидрирования была выбрана математическая модель, в основе которой лежит набор брутто-реакций (табл. 2).

**Таблица 2.** Брутто-реакции процесса дегидрирования высших парафинов

№	Тип реакции	Уравнение реакции
1	Дегидрирование парафинов до н-моноолефинов	$C_n H_{2n+2} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C_n H_{2n} + H_2$
2	Дегидрирование н-моноолефинов до диолефинов	$C_n H_{2n} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} C_n H_{2n-2} + H_2$
3	Коксообразование из диолефинов	$C_n H_{2n-2} \xrightarrow{k_3} \text{Кокс}$
4	Дегидроциклизация диолефинов	$C_n H_{2n-2} \xrightarrow{k_4} C_6 H_5 - C_{n-6} H_{2n-9} + 2H_2$
5	Изомеризация парафинов	$C_n H_{2n+2} \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} i - C_n H_{2n+2}$
6	Дегидроциклизация изопарафинов	$i - C_n H_{2n+2} \xrightarrow{k_6} C_6 H_5 - C_{n-6} H_{2n-9} + 3H_2$
7	Коксообразование из ароматики	$C_6 H_5 - C_{n-6} H_{2n-9} \xrightarrow{k_7} \text{Кокс}$
8	Крекинг парафинов	$C_n H_{2n+2} + H_2 \xrightarrow{k_8} C_{n-m} H_{2(n-m)+2} + C_m H_{2m+2}$

Примечание:  $k_i$  - константы скоростей химических реакций.

В таблице 3 приведены средние значения термодинамических характеристик реакций процесса дегидрирования высших парафинов.

**Таблица 3.** Средние значения термодинамических характеристик реакций процесса дегидрирования высших парафинов (при  $T = 477^\circ\text{C}$ )

№	Реакция	$\Delta G_{f,477}^0$ , кДж/моль	$\Delta H_{f,477}^0$ , кДж/моль
1	Дегидрирование парафинов	-71,58	173
2	Дегидрирование олефинов	-6,59	84,77
3	Изомеризация парафинов	-77,75	-9,68
4	Дегидроциклизация диолефинов	-49,96	-17,76
5	Дегидроциклизация изо-, н-парафинов	-50,38	237
6	Гидрокрекинг парафинов	-139,23	-35,0

Сделано допущение, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения, так как рассчитанный критерий Пекле  $Pe > 200$ .

Построено уравнение материального баланса реактора идеального вытеснения:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l} \pm W_j, \quad (3)$$

Уравнение теплового баланса (для адиабатического реактора):

$$\rho^{см} C_p^{см} \frac{\partial T}{\partial t} = -u \rho^{см} C_p^{см} \frac{\partial T}{\partial l} \pm \sum_{j=1}^n (-\Delta H_j) W_j, \quad (4)$$

где  $\rho^{см}$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $C_p^{см}$  – теплоемкость смеси, Дж/(моль·К);  $T$  – температура, К;  $\Delta H_j$  – тепловой эффект  $j$ -й реакции;  $u$  – линейная скорость потока, м/с;  $C_i$  – концентрация  $i$ -го вещества, л/моль;  $l$  – длина по аппарату;  $t$  – время;  $W_j$  – скорость  $j$ -й химической реакции.

Представленные уравнения материального и теплового балансов были дополнены зависимостями, описывающими рециркуляцию. Показано, что математическая модель рециркуляции непрореагировавших парафинов после реактора дегидрирования (рис. 3) представляет собой следующую систему уравнений:

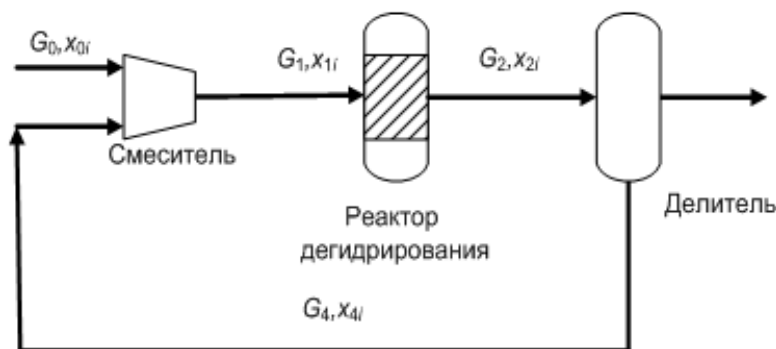
$$\begin{cases} G_1 \cdot x_{1i} = G_0 \cdot x_{0i} + G_4 \cdot x_{4i}; \\ G_1 = G_2; \\ G_2 \cdot x_{2i} = G_3 \cdot x_{3i} + G_4 \cdot x_{4i}; \\ G_1 = G_0 + G_4; \\ G_2 = G_3 + G_4; \end{cases}, \quad (5)$$

где  $G_n$  – общий массовый поток,  $x_{ni}$  – массовая доля, %,  $n$  – номер потока,  $n = 0..4$ ;  $i$  – номер компонента,  $i = 1..N$ ,  $N$  – число компонентов в потоке.

Для учета количества рециркулирующего потока была введена величина:

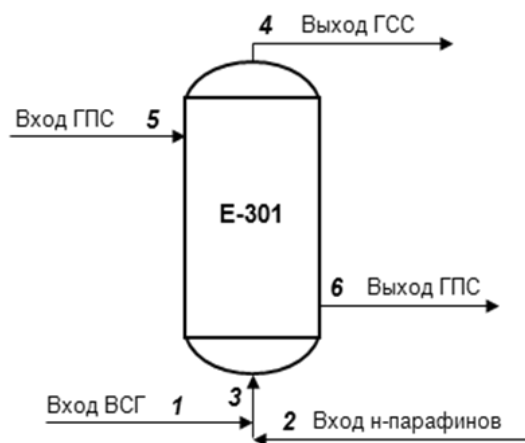
$$\varphi = \frac{G_4}{G_2} = \frac{G_4}{G_1}, \varphi = 0..1; \quad (6)$$

$$\begin{cases} x_1 = (1 - \varphi) \cdot x_0 + \varphi \cdot x_4; \\ x_3 = \frac{1}{1 - \varphi} \cdot x_2 - \frac{\varphi}{1 - \varphi} \cdot x_4; \end{cases} \quad (7)$$



**Рисунок 3.** Схема процесса дегидрирования с рециклом непрореагировавших парафинов.

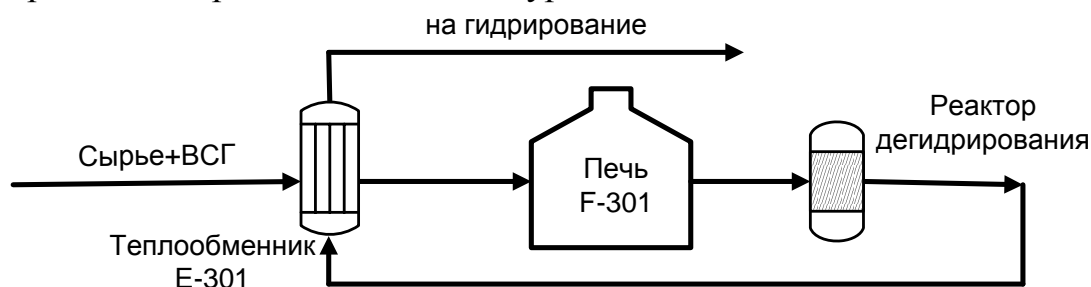
Кроме того показано, что повысить эффективность эксплуатации химико-технологической системы возможно путем модернизации рекуперативного теплообменника, в котором производится нагрев сырья и циркулирующего ВСГ газопродуктовой смесью из реактора процесса дегидрирования (рис. 4).



**Рисунок 4.** Материальные потоки теплообменного аппарата

Создана математическая модель теплообменника, которая представляет собой уравнение теплового баланса.

Построена математическая модель трубной печи, предназначенной для нагрева газо-сырьевой смеси (n-парафинов и ВСГ) перед реакторами дегидрирования высших парафинов до температуры реакции 460..490 °С) (рис. 5), которая также представлено в виде уравнения теплового баланса.



**Рисунок 5.** Блок-схема реакторного узла дегидрирования парафинов

**В четвертой главе** описана разработанная компьютерная моделирующая система «LAB-LABS», которая базируется на нестационарной кинетической модели процесса дегидрирования парафинов на основе формализованного механизма превращения углеводородов на Pt-катализаторах, а также на математических моделях сопутствующих аппаратов ХТС. Представлены результаты расчетов различных вариантов повышения эффективности работы аппаратов ХТС многоступенчатой технологии ЛАБ-ЛАБС с применением компьютерной моделирующей системы.

В качестве исходных данных были использованы результаты промышленных и лабораторных исследований, выполненных на предприятии ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» в период эксплуатации установки по получению моноолефинов с июля 2009 г. по март 2010 г. (при эксплуатации катализатора дегидрирования КД-2) и с апреля 2010 г. по февраль 2011 г. (при эксплуатации катализатора дегидрирования КД-3). Экспериментальные данные включают в себя технологические параметры процесса: температура на входе в реактор, давление, расход сырья, объем переработанного сырья и кратность циркуляции водорода, а также компонентный и групповой состав сырья.

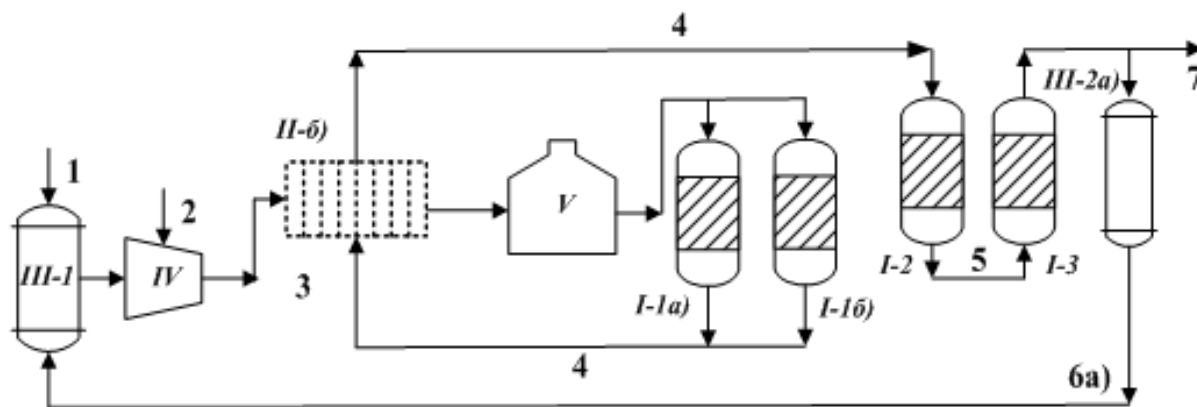
С целью апробации разработанной компьютерной моделирующей системы были проведены расчеты показателей процесса дегидрирования высших парафинов и осуществлено их сравнение с экспериментальными данными. Результаты сравнения представлены в таблице 4.

**Таблица 4.** Результаты сравнения расчетов процесса дегидрирования высших парафинов с экспериментальными данными

Концентрация олефинов, % мас.		Погрешность, % отн.
Лабораторный анализ	Расчет на модели	
9,02	8,55	5,50
8,80	8,54	3,04
8,63	8,53	1,17
8,57	8,55	0,23
8,72	8,68	0,46
8,96	8,76	2,28
8,85	8,87	0,23
8,72	8,81	1,02
8,85	8,68	1,96
8,81	8,65	1,85
8,92	8,56	4,21
8,92	8,77	1,71
8,92	8,54	4,45
8,95	8,78	1,94
9,21	8,80	4,66
9,14	8,73	4,70
9,33	8,85	5,42

Представленные зависимости показывают, что расхождение между рассчитанными с помощью КМС и экспериментальными данными не превышает 6 %, что свидетельствует об адекватности положенного в основу моделирующей системы математического описания.

Также с использованием разработанной КМС показан эффект от включения в параллельную работу резервного реактора дегидрирования на основные показатели работы реакторного блока. Расчет проводился с учетом загрузки активного и высокоселективного катализатора КД-3 при различных расходах сырья (рис. 6).



**Рисунок 6.** Принципиальная технологическая схема установки получения олефинов с параллельным включением двух реакторов дегидрирования с пластинчатым теплообменником и рециклом непрореагировавших парафинов после реактора алкилирования: I-1a), I-1б) – реакторы дегидрирования; I-2 – реактор гидрирования; I-3 – реактор алкилирования; II-б) - пластинчатый сырьевой теплообменник; III-2a) – разделительные колонны для отделения парафинов; IV – компрессор; V – трубчатая печь; потоки: 1 – n-парафины; 2 – ВСГ; 3 – общий сырьевой поток; 4 – продукты процесса дегидрирования; 5 – продукты процесса гидрирования; 6а) – рециклические парафины; 7 – продукты процесса алкилирования.

Установлено, что повышение расхода сырья с  $75 \text{ м}^3/\text{час}$  до  $100 \text{ м}^3/\text{час}$  на один реактор или переход на двухреакторную схему позволяют увеличить производительность установки по целевому продукту – олефинам, в среднем на 50..70 %, и тем самым повысить выпуск линейных алкилбензолов.

Среднее увеличение выхода олефинов и ЛАБ в зависимости от расхода сырья указаны в таблице 5.

**Таблица 5.** Среднее увеличение выхода олефинов и ЛАБ в зависимости от расхода сырья и схемы эксплуатации установки

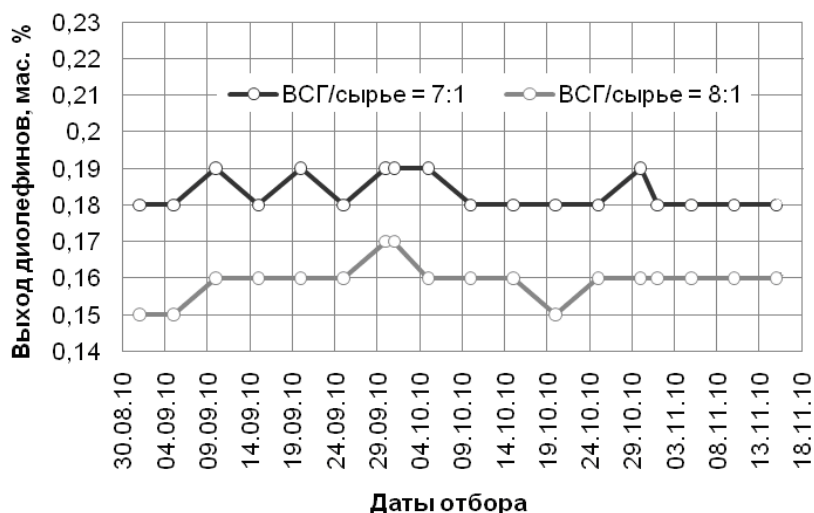
$V_{\text{сырья}}, \text{ м}^3/\text{час}$	Однореакторная схема		Двухреакторная схема	
	75	100	75	100
Катализатор КД-2				
$\Delta G_{\text{олеф}}, \text{ т/сут.}$	135	153	182	219
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}, \text{ т/сут.}$	175	187	207	232
Катализатор КД-3				
$\Delta G_{\text{олеф}}, \text{ т/сут.}$	135	151	191	223
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}, \text{ т/сут.}$	175	186	213	235

Показано, что максимальное увеличения выхода целевых продуктов достигается при переходе на двухреакторную схему с расходом  $100 \text{ м}^3/\text{час}$  на два реактора (увеличение выхода олефинов и ЛАБ для КД-3 на 71 %).

Определено, что следствием перехода на двухреакторную схему является значительное увеличение выхода побочных продуктов (с 0,15..0,19 % мас. до 0,18..0,22 % мас.). Решить данную проблему можно увеличением мольного соотношения ВСГ/сырье с 7:1 до 8:1. Результаты расчета основных показателей работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов при мольном соотношении ВСГ/сырье равном 8:1 на катализаторе КД-3 приведены на рис. 7.

Установлено, что увеличение мольного соотношения ВСГ/сырье с 7:1 до

8:1 позволяет снизить выход побочных диолефинов в среднем на 13 %, и достичь уровня который имелся при работе установки с нагрузкой по сырью 75 м<sup>3</sup>/ч на один реактор.



**Рисунок 7.** Зависимость выхода диолефинов от мольного соотношения ВСГ/сырье на катализаторе КД-3 (расход сырья 75 м<sup>3</sup>/час)

Показано, что для повышения расхода сырья или перехода на двухреакторную схему необходимо оптимизировать процесс нагрева сырья дегидрирования и эффективно распределить тепловую нагрузку между теплообменником и трубчатой печью, для чего процессы и аппараты реакторного блока следует рассматривать как единую взаимосвязанную систему.

Также определено, что оптимизация работы теплообменного и печного оборудования блока дегидрирования высших парафинов приведет к повышению эффективности его работы. В ходе работы были проведены расчеты с учетом следующих вариантов теплообменников для нагрева сырья процесса дегидрирования высших алканов:

1. одноходовой кожухотрубчатый (существующий);
2. **многоходовой кожухотрубчатый (реконструированный);**
3. пластинчатый.

Реконструкция существующего одноходового теплообменника в многоходовой аппарат позволит значительно повысить интенсивность теплообмена.

В качестве варианта модернизации была предложена реконструкция одноходового теплообменного аппарата в 6-тиходовой, так как данный вариант позволяет достичь повышения максимальной температуры нагрева сырья без замены оборудования в среднем на 20 °С.

Показано, что замена одноходового кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый позволяет увеличить максимальную температуру нагрева сырья в среднем на 71 °С.

Для компенсации недостаточного нагрева сырья теплообменником, на установке по производству ЛАБ ООО «Киришинефтеоргсинтез» тепловая

нагрузка трубчатой печи была увеличена в 1,5 раза. Результаты расчетов показали, что реконструкция или замена существующего кожухотрубчатого теплообменника позволяет увеличить максимальную температуру нагрева сырья, что позволит снизить избыточную нагрузку на печь. Однако имеющиеся резервы тепла также могут быть использованы для нагрева дополнительного количества сырья в случае увеличения производительности установки или перехода на двухреакторную схему.

С помощью разработанной компьютерной моделирующей системы, были проведены расчеты максимальной температуры нагрева сырья трубчатой печью блока дегидрирования высших алканов для различных конструкций теплообменного аппарата в зависимости от расхода сырья (таблица 6).

**Таблица 6.** Максимальная температура нагрева сырья трубчатой печью в зависимости от типа теплообменника

Тип теплообменника	Максимальная температура нагрева сырья трубчатой печью, °С /максимальный расход сырья м <sup>3</sup> /час	
	Однореакторная схема	Двухреакторная схема
Существующий	483/80	-
Реконструированный	490/100	473/120
Пластинчатый	524/110	517/150

Таким образом, реконструкции теплообменного оборудования реакторного блока дегидрирования высших парафинов или его замена позволяют увеличить производительность установки по целевому продукту – олефинам, и тем самым повысить выпуск линейных алкилбензолов. В табл. 7 приведены составы трех типов сырья реактора дегидрирования.

**Таблица 7.** Характеристики состава исходного сырья

Содержание, % мас.	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Парафин C <sub>9</sub>	0,01	0	0
Парафин C <sub>10</sub>	15,85	13,92	13,36
Парафин C <sub>11</sub>	28,7	29,28	29,89
Парафин C <sub>12</sub>	34,27	31,86	32,54
Парафин C <sub>13</sub>	19,15	22,02	20,3
Парафин C <sub>14</sub>	0,19	0,31	0,27
∑ парафинов	98,17	97,39	96,36
∑ изопарафинов	1,75	2,52	3,54
Цирк. ЛАБ	0,08	0,09	0,1

Показано, что в случае реконструкции кожухотрубчатого теплообменника в 6-ти ходовой аппарат максимальное увеличение выхода целевых продуктов за счет увеличения расхода сырья составит в среднем  $\Delta G_{\text{олеф}} = 41,5$  т/сут. ( $\Delta G_{\text{ЛАБ}} = 28$  т/сут), при переходе на двухреакторную схему в среднем  $\Delta G_{\text{олеф}} = 81,5$  т/сут. ( $\Delta G_{\text{ЛАБ}} = 55,5$  т/сут.). В случае замены кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый, максимальное увеличение выхода целевых продуктов за счет увеличения расхода сырья составит в среднем  $\Delta G_{\text{олеф}} = 59$  т/сут ( $\Delta G_{\text{ЛАБ}} = 40$  т/сут.), при переходе на двухреакторную схему в среднем  $\Delta G_{\text{олеф}} = 125,5$  т/сут. ( $\Delta G_{\text{ЛАБ}} = 85,5$  т/сут.).

Расчеты показали, что замена существующего кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый позволит снизить энергопотребление печи



нагрева сырья в среднем на 26,7 %. При этом оценка экономической эффективности показала, что период окупаемости реконструкции или замены теплообменника составит в среднем 100..150 суток.

Показано, что достижение максимально возможной глубины переработки сырья 46,9 % возможно путем организации дополнительной рециркуляции.

Проведены расчеты процесса дегидрирования высших парафинов для схемы производства ЛАБ с рециклом после реактора дегидрирования. Наиболее важными показателями качества процесса дегидрирования являются выход целевых продуктов – олефинов и выход побочных – диолефинов.

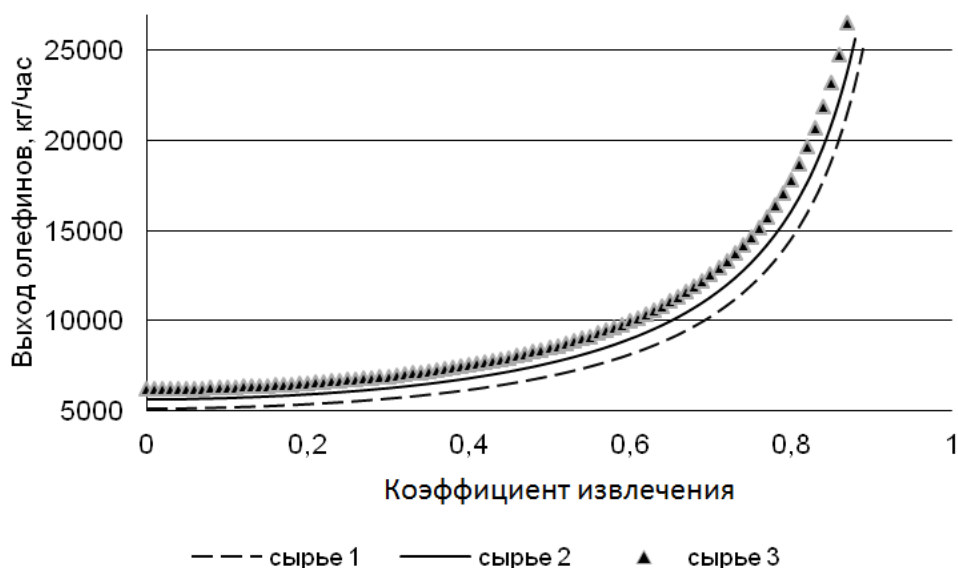
С помощью разработанной компьютерной моделирующей системы был определен оптимальный коэффициент извлечения, т.е. доля потока отводимого на рецикл от основного потока. При расчете учитывался катализатор КД-3 и составы сырья из табл.7. Результаты расчета приведены в табл. 8.

**Таблица 8.** Зависимость увеличения выхода олефинов и диолефинов от соотношения рециркуляции для катализатора КД-3

Параметр	Сырье 1									
	0,00	0,10	0,20	0,30	<b>0,43</b>	0,50	0,60	0,70	0,80	
Коэффициент извлечения	0,00	0,10	0,20	0,30	<b>0,43</b>	0,50	0,60	0,70	0,80	
Олефины, кг/час	5355,0	5440,9	5634,4	5971,2	<b>6702,8</b>	7305,0	8592,2	10816,5	15362,5	
Диолефины, кг/час	112,5	107,4	107,8	108,2	<b>118,0</b>	131,3	168,8	241,5	409,4	
Соотношение олефины/ Диолефины	47,6	50,7	52,3	55,2	<b>56,8</b>	55,7	50,9	44,8	37,5	
Параметр	Сырье 2									
	0,00	0,10	0,20	0,30	<b>0,40</b>	0,50	0,60	0,70	0,80	
Коэффициент извлечения	0,00	0,10	0,20	0,30	<b>0,40</b>	0,50	0,60	0,70	0,80	
Олефины, кг/час	5501,3	5589,2	5789,1	6206,3	<b>6778,7</b>	7507,5	8831,3	11114,3	15781,3	
Диолефины, кг/час	118,2	115,1	114,9	117,6	<b>127,3</b>	144,4	184,6	268,0	454,7	
Соотношение олефины/ Диолефины	46,6	48,8	50,6	53,0	<b>53,5</b>	52,4	48,1	41,8	35,0	
Параметр	Сырье 3									
	0,00	0,10	0,20	<b>0,33</b>	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	
Коэффициент извлечения	0,00	0,10	0,20	<b>0,33</b>	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	
Олефины, кг/час	5647,5	5737,5	5943,8	<b>6441,3</b>	6854,5	7710,0	9070,3	11412,1	16200,0	
Диолефины, кг/час	123,8	122,7	121,9	<b>126,9</b>	136,6	157,5	200,4	294,5	500,0	
Соотношение олефины/ диолефины	45,6	46,8	48,8	<b>50,8</b>	50,2	49,0	45,3	38,8	32,4	

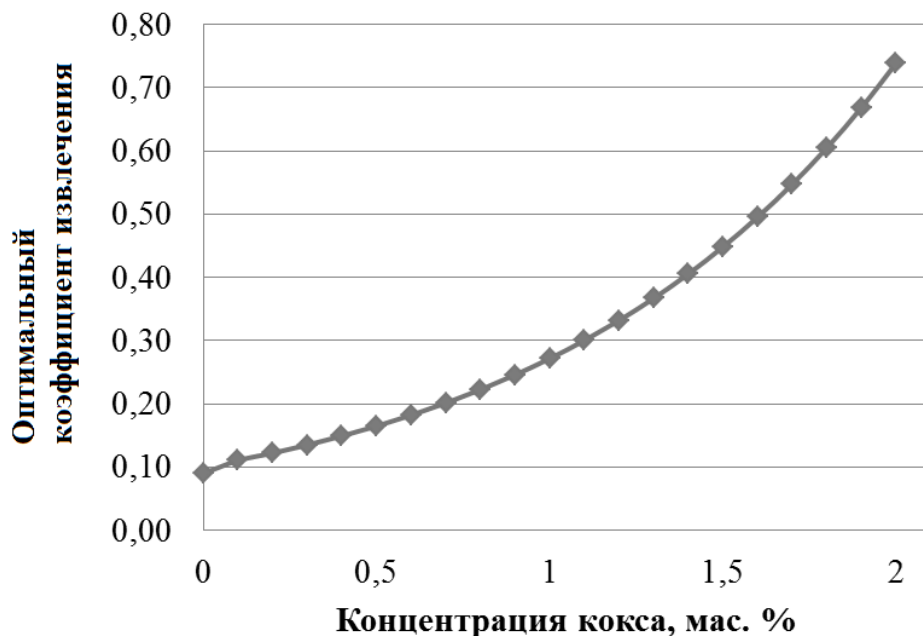
Коэффициент извлечения, равный 0,43 для сырья 1 и активности катализатора, эксплуатировавшегося 30 суток, является наиболее оптимальным, так при этом наблюдается увеличение выхода олефинов на 25,2 % при увеличении выхода диолефинов на 4,9 %. Коэффициент извлечения, равный 0,33 для сырья 3 и активности катализатора, эксплуатировавшегося 150 суток, является наиболее оптимальным, так при этом наблюдается увеличение выхода олефинов на 14,1 % при увеличении выхода диолефинов на 2,5 %. Оптимальный коэффициент извлечения определяется путем выявления максимума отношения выхода моноолефинов к выходу диолефинов. Полученный максимум характеризует равновесный выход продукта, который зависит от состава перерабатываемого сырья и технологических условий. Благодаря выполненным расчетам, стало возможным определить необходимую кратность циркуляции, согласно работам Н.И. Гельперина. Для коэффициента извлечения, равного 0,43, кратность циркуляции равна 10, а для коэффициента извлечения, равного 0,33, кратность циркуляции составила 9.

Проведено исследование влияния состава сырья процесса дегидрирования, при постоянном объеме переработанного сырья и неизменных технологических параметрах, на основные показатели процесса дегидрирования с учетом различных коэффициентов извлечения.



**Рисунок 8.** Зависимость выхода олефинов от состава сырья и соотношения рециркуляции на катализаторе КД-3

Характеристики состава исходного сырья приведены в табл. 7. При оценке влияния состава сырья основное внимание было уделено таким показателям как содержание в сырье изопарафинов и циркулирующих ЛАБ. Результаты расчета приведены на рис. 8.



**Рисунок 9.** Зависимость выхода олефинов от состава сырья и коэффициента извлечения на катализаторе КД-3

Проведено исследование влияния концентрации кокса на катализаторе процесса дегидрирования на оптимальный коэффициент извлечения при

эксплуатации катализатора КД-3, рисунок 9. Установлено, что оптимальный коэффициент извлечения растет с увеличением концентрации кокса на катализаторе. Это связано со сдвигом равновесия в результате повышения температуры, необходимым для поддержания активности катализатора на заданном уровне. Оценка экономической эффективности организации дополнительной рециркуляции непрореагировавших парафинов показала, что период окупаемости составит 80..90 суток.

В **заключении** подведены основные итоги выполненных исследований и обобщены теоретические следствия.

### **Выводы**

1. Количественный учет взаимного влияния режимов сопряженных процессов получения линейных алкилбензолов, активности катализаторов, различной реакционной способности углеводородов обеспечивает повышение эффективности работы реакторного блока при замене теплообменного оборудования на аппарат с большим коэффициентом теплопередачи.

2. Численная оценка влияния химического состава сырья, технологических режимов и степени дезактивации катализатора позволяет прогнозировать эффективность работы аппаратов химико-технологической схемы промышленной установки дегидрирования. При изменении концентрации кокса на катализаторе КД-2 с 0 до 2,0 % температура в существующем теплообменнике изменяется с 346 до 357 °С.

3. Расход рециркулята замкнутой реакторной системы зависит от концентрации изопарафинов в перерабатываемом сырье и активности катализатора. Показано, что при изменении концентрации изопарафинов в сырье с 3,54 до 1,75 % мас. оптимальный коэффициент извлечения уменьшится с 0,43 до 0,33 при эксплуатации платиносодержащего катализатора (содержание Pt 0,99 % мас.).

4. Математическая модель химико-технологической системы, реализованная в виде компьютерной программы, включающая в себя математические модели процессов углубленной переработки углеводородного сырья в производстве линейных алкилбензолов с учетом их сопряженности, позволяет повысить эффективность работы теплообменного и печного оборудования. Реконструкция существующего теплообменного оборудования, обеспечивающего нагрев сырья до температуры 390 °С, позволяет повысить энергоэффективность производства за счет снижения потребления энергии на стадии подогрева сырья в печи (на 26,7 %).

5. Замена существующего одноходового теплообменного оборудования на модифицированный шестиходовой аппарат позволяет увеличить выработку ЛАБ более, чем на 20000 тонн в год, что соответствует 810 млн. руб. (по уровню цен на 2012 год) дополнительного дохода.

6. Повышение эффективности процесса дегидрирования высших алканов, достигается путем организации дополнительной рециркуляции непрореагировавших парафинов, что позволяет увеличить глубину переработки сырья до уровня 45..46 %. При этом оптимальный коэффициент извлечения парафинов зависит от состава сырья и степени дезактивации катализатора

дегидрирования и может составлять 0,1..0,7.

7. Переход на двухреакторную схему позволяет увеличить производительность промышленной установки дегидрирования в среднем на 71 %. Установлено, что для катализатора КД-3 при реконструкции теплообменника и увеличении расхода сырья до 120 м<sup>3</sup>/час выход целевого продукта увеличивается на 82 т/сут., при замене теплообменника на пластинчатый и увеличении расхода сырья до 150 м<sup>3</sup>/час выход целевого продукта увеличивается на 126 т/сут. Показано, что резерв работы печного оборудования ограничивается расходом сырья 150 м<sup>3</sup>/час.

8. Представленная обобщенная технологическая схема обеспечивает оптимизацию процесса дегидрирования высших алканов при различных вариантах реконструкции действующей установки.

### Основные результаты опубликованы в работах:

1. Долганов И.М., Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Моделирование промышленных нефтехимических процессов с использованием объектно– ориентированного языка Delphi // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 5. – С. 53–57.
2. Романовский Р.В., Ивашкина Е.Н., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Исследование кинетических закономерностей дегидрирования высших парафинов на платиновых катализаторах сочетанием эксперимента и вычислений // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 100–104.
3. Зуев В.А., Пихтовников С.А., Козлов И.А., Милишников А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М. Определение длительности рабочих циклов процесса дегидрирования высших парафинов методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011 – №. 5 – С. 26– 32.
4. Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Киргина М.В., Романовский Р.В., Францина Е.В. Математическое моделирование процесса получения линейных алкилбензолов с учетом рециркуляции сырья // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011 – №. 4 – С. 19– 23.
5. Долганов И.М., Францина Е.В. Создание единой компьютерной моделирующей системы процесса получения линейных алкилбензолов с рециркуляцией парафинов //9-ый Петербургский Международный Форум ТЭК – Санкт-Петербург, 25– 27 марта 2009. – Санкт-Петербург: ВО РЕСТЭК, 2009. – С. 83-90.
6. Киргина М.В., Долганов И.М. Увеличение производительности установки дегидрирования путем применения различных вариантов ее реконструкции // I Российский нефтяной конгресс: Сборник трудов, Москва, 14– 16 Марта 2011. – Москва: ЦТМ, 2011 – С. 176-179.
7. Долганов И.М., Колупаев А.В., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. Компьютерный тренажер для обучения инженерно– технического персонала действиям при аварийных ситуациях на производстве алкилбензолов. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2008611366. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 19 марта 2008 г.
8. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Долганов И.М., Юрьев Е.М., Францина Е.В. Программа для моделирования технологических стадий производства линейных алкилбензолов с рециркуляцией парафинов. Правообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2009614380. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20 августа 2009 г.