

**КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

Н.С. Белинская, Г.Ю. Силко, С.В. Киселева

Научные руководители профессор Э.Д. Иванчина, профессор Е.Н. Ивашкина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время на отечественных нефтеперерабатывающих предприятиях наблюдается тенденция повышения эффективности использования ресурсов. Учитывая многофакторность проблемы повышения ресурсоэффективности, а именно зависимость результатов процесса от состава сырья, технологических условий, активности катализаторов и других факторов, необходимо применять системный анализ к решению поставленной проблемы. Метод математического моделирования, основанный на системном анализе, хорошо зарекомендовал себя в качестве инструмента решения таких многофакторных задач нефтепереработки. Используя модель промышленного реактора, можно с высокой точностью прогнозировать поведение исследуемой системы при изменении состава сырья или технологического режима, а также проводить необходимое количество исследований без вмешательства в работу установки [1].

Целью данной работы является разработка компьютерной моделирующей системы сопровождения процесса каталитической депарафинизации, применимой для мониторинга и оптимизации процесса гидродепарафинизации.

Внедрение на отечественных предприятиях каталитического процесса гидродепарафинизации позволяет обеспечивать рынок нефтепродуктов дизельным топливом с улучшенными низкотемпературными свойствами. Кроме того, в качестве одного из целевых продуктов в процессе гидродепарафинизации дизельных топлив является бензиновая фракция, которая содержит значительное количество изопарафинов (в среднем 45 % мас.) и нафтен (в среднем 25 %) и может быть направлена на дальнейшую переработку в процессе риформинга.

Исходными данными для моделирования процесса депарафинизации являются технологический режим, материальный баланс и экспериментальные данные по составу сырья и продуктов с установки Л-24-10/2000, ООО «КИНЕФ».

Таблица 1

Состав сырья и продукта процесса депарафинизации

Группа компонентов	Сырье, % масс.	Изомеризат, % масс.
Парафины C ₅ –C ₉	0,58	0,11
Парафины C ₁₀ –C ₂₇	17,09	13,54
Олефины	2,1	2,63
Изопарафины	24,46	26,46
Нафтен	35,00	35,23
Моноароматические углеводороды	19,68	20,53
Полиароматические углеводороды	1,09	1,50

Снижение температуры застывания дизельного топлива в процессе гидродепарафинизации на Ni-содержащем катализаторе в среде водородсодержащего газа (ВСГ), достигается за счет превращений n-парафиновых углеводородов в двух направлениях: в результате селективного гидрокрекинга и изомеризации, что подтверждается данными материального баланса процесса, качеством целевого продукта и изменением углеводородного состава изомеризата.

Термодинамическая вероятность протекания реакций при технологических условиях процесса оценена по значению изменения энергии Гиббса при протекании реакции (ΔG), определенного с применением квантово-химических методов расчета. Формализованная схема превращений углеводородов в ходе данного процесса разработана ранее [1].

Кинетическая модель процесса каталитической депарафинизации в общем виде представляет собой систему дифференциальных уравнений изменения концентраций компонентов по времени контакта и начальных условий:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum v_i W_j$$

где C_i – концентрация i-ой группы компонентов, моль/л, τ – время контакта, ч⁻¹, v – стехиометрический коэффициент в уравнении соответствующей реакции, W_j – скорость j-ой реакции.

Начальные условия: $\tau=0$, $C_i=C_{i0}$.

Особенностью протекания превращения углеводородов в процессах гидропереработки является то, что они протекают в среде ВСГ. Поэтому при математическом моделировании процесса гидродепарафинизации необходимо учитывать разбавление исходного сырья газом, содержащим водород. В данной работе разбавление сырья ВСГ учтено следующим образом:

$$A = 1 + \lambda \cdot C_{H_2}; \quad \lambda = \frac{\mu_{ВСГ}}{\mu_{сырья}};$$

A – общее число молей, $\mu_{ВСГ}$ – количество моль ВСГ, $\mu_{сырья}$ – количество моль сырья, C_{H_2} – мольная доля компонента в ВСГ.

Тогда мольная доля компонентов с учетом разбавления сырья:

$$F_i' = \frac{F_i}{A}; \quad C_{H_2} = \frac{\lambda \cdot C_{H_2}}{1 + \lambda \cdot C_{H_2}}.$$

Тогда концентрация веществ, участвующих в реакциях с учетом разбавления:

$$C_i = F_i' \cdot \frac{273 \cdot P}{22,4 \cdot T \cdot P_{н.у.}}.$$

Время контакта определяется в зависимости от объема катализатора ($V_{кат}$) и расхода сырья (G_C) и ВСГ ($G_{ВСГ}$), по следующей формуле:

$$\tau = \frac{V_{кат}}{G_C + G_{ВСГ}}.$$

Программная реализация кинетической модели осуществлена с применением среды программирования Delphi и используется для решения обратной кинетической задачи с целью определения кинетических параметров реакций (предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса (k_0) и констант скоростей (k)). Значения энергии активации реакций ($E_{акт}$), участвующих в данном процессе определены на основании литературного поиска. Значение энергии Гиббса и кинетические характеристики реакций приведены в таблице 2.

Таблица 2

Термодинамические и кинетические параметры реакций процесса гидродепарафинизации при $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=6,9\text{ МПа}$

№	Реакция	ΔG , кДж/моль	$E_{акт}$, кДж/моль	k_0	k
1	Гидрирование полиароматических углеводородов	-65,14	50	20	$1,3 \cdot 10^{-3}$
2	Гидрирование олефинов	-52,22	48	3	$3,0 \cdot 10^{-4}$
3	Гидрирование моноароматических углеводородов	-32,52	50	20	$1,3 \cdot 10^{-3}$
4	Гидрокрекинг н-парафинов $C_{10}-C_{27}$	-85,16	83	$1 \cdot 10^7$	1,19
5	Изомеризация н-парафинов C_5-C_9	-77,75	40	$2,2 \cdot 10^3$	1,02
6	Циклизация и-парафинов	-4,98	67	60	$1,5 \cdot 10^{-4}$

Основными реакциями указанного процесса являются гидрокрекинг парафиновых углеводородов ($k=1,19\text{ л}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$) с длинной цепи $C_{10}-C_{27}$ нормального строения и изомеризация продуктов гидрокрекинга ($k=1,02\text{ с}^{-1}$) на Ni-содержащем катализаторе в среде водородсодержащего газа.



Рис. Компьютерная моделирующая система процесса гидродепарафинизации

Определенные кинетические параметры обеспечивают адекватность разработанной модели реальному процессу. Основанная на физико-химических закономерностях математическая модель позволяет проводить исследования по влиянию технологических параметров процесса на состав и выход получаемого продукта, проводить оптимизацию процесса гидродепарафинизации, а также прогнозировать состав, получаемой в процессе гидродепарафинизации бензиновой фракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ НШ-422.2014.8

Литература

1. Фалеев С.А., Белинская Н.С., Иванчина Э.Д. и др. Оптимизация углеводородного состава сырья на установках риформинга и гидродепарафинизации методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимии. Научно-технические достижения и передовой опыт. – М., 2013 – № 10. – С. 14-18

2. Белинская Н. С., Силко Г.Ю., Францина Е.В. и др. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив // Известия Томского политехнического университета. – Томск, 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 129 – 133

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ОДНО- И ДВУХКОЛОННОЙ СХЕМЫ РЕКТИФИКАЦИИ НЕФТИ

Н. С. Вдовушкина

Научный руководитель доцент М. А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Анализ устойчивости – необходимый этап проектирования ректификационных установок, разработки контуров управления, оптимальной и безопасной эксплуатации действующих производств.

При эксплуатации установок ректификации время от времени в системе возникают отклонения некоторых параметров от регламентных значений, что может вывести систему из стационарного режима работы.

Под анализом устойчивости понимают выявление областей значений параметров, в которых система является неустойчивой, либо обладает высокой параметрической чувствительностью.

Проведение такого анализа целесообразно как на этапе проектирования, так и в процессе эксплуатации. Современные программные комплексы, предназначенные для проектирования и оптимизации ХТС, позволяют построить математические модели и получить исходные данные для анализа устойчивости и параметрической чувствительности.

Схема установки ректификации может быть достаточно сложной, содержать частично или полностью интегрированные потоки, которые усиливают взаимное влияние параметров, ухудшают управляемость и усложняют поиск оптимальных режимов работы. Небольшое отклонение параметров от заданного значения может привести к ухудшению продуктивных показателей и нештатным ситуациям.

Оценка параметрической чувствительности позволяет выявить области значений, в которых система неустойчива.

Под чувствительностью выходной переменной y_i параметра p_j понимают величину $S_{p_j}^{y_i} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j}$.

Аналогично определяется чувствительность выходной переменной относительно изменений входных и управляющих переменных $S_{x_k}^{y_i} = \frac{\partial y_i}{\partial x_k}$, $S_{u_l}^{y_i} = \frac{\partial y_i}{\partial u_l}$. В практике расчетов находят применение нормированные

коэффициенты чувствительности $S_{p_j}^{y_i} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \cdot \frac{p_j}{y_i}$, $S_{x_k}^{y_i} = \frac{\partial y_i}{\partial x_k} \cdot \frac{x_k}{y_i}$, $S_{u_l}^{y_i} = \frac{\partial y_i}{\partial u_l} \cdot \frac{u_l}{y_i}$ [2].

Цель работы – анализ параметрической чувствительности колонны фракционирования нефти.

Расчеты выполнены в программе HYSYS.

В качестве объекта исследования приняли две схемы фракционирования нефти:

1) ректификационная колонна, состоящая из отпарной колонны и конденсатора (рисунок 1);

Для первой схемы были проведены исследования влияния возмущений на технологические параметры. Для исследований приняты возмущения расходов потока питания и флегмового числа на +1, +2, +5% от начального значения. Погрешность расчетов параметров в программе HYSYS составляет около 5%, что помогло выбрать максимальное значение отклонения [1]. В качестве выходных контролируемых параметров приняты содержание компонентов в дистилляте, температура и давление в верхней части колонны, в силу их важности для получения продукта заданного качества и стабильной работы колонны.

Анализ результатов показал, что для всех нагрузок параметрическая чувствительность по расходу пара и жидкости незначительна. По флегмовому числу наблюдается область высокой параметрической чувствительности. Коэффициент параметрической чувствительности с ростом температуры кипения компонентов и с понижением их содержания в дистилляте увеличивается.

По результатам расчета установили, что параметрическая чувствительность температуры к расходу флегмы, пара и жидкости значительно выше, чем чувствительность давления.

По второй схеме проведены исследования влияния расхода пара в куб второй колонны на выходы продуктов. Анализ параметрической чувствительности проведен при изменении расхода пара в куб колонны от 2 до 5 % от массы мазута, отбираемого с установки. Для возможности расчета параметрической чувствительности возмущение каждого расхода составило от 1 до 5%. Так же проведен анализ влияния расхода орошений b , c , e , d (рисунок 2) на выход дизельной фракции и сумму легкого и тяжелого бензина. Возмущение расхода орошений от начального значения составило от минус 10 до плюс 10 % с шагом 2.

Расчеты показали, наличие области высокой параметрической чувствительности к небольшим возмущениям расхода пара в куб колонны. Возмущение орошений в исследованных пределах не привело к значительным изменениям выхода дизельной фракции и смеси легкого и тяжелого бензина.