



ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ n-ПАРАФИНОВ В МОНООЛЕФИНЫ

Н.С. Гурко, В.И. Федоров, Н.В. Лисицын (СПбГТИ (ТУ))

Даны рекомендации по оптимизации ТП дегидрирования n-парафинов Пакол, входящего в состав комплекса получения линейных алкилбензолов, алкилбензолсульфокислоты (ЛАБ-ЛАБС). Исследована возможность увеличения производительности установки за счет изменения температурного режима работы реактора. Предложен алгоритм имитационного моделирования процесса. Выполнен структурный и параметрический синтез химико-технологической системы.

Ключевые слова: дегидрирование n-парафинов, моноолефины, оптимизация, имитационная модель.

В настоящее время рынок синтетических моющих средств (СМС), основным компонентом которых является линейный алкилбензол, — один из наиболее динамично развивающихся в мире. Увеличение выпуска СМС привело к необходимости наращивания производства сырьевых ресурсов для этой отрасли. Вместе с тем производственные мощности единственного российского производителя ЛАБ составляют ≤ 60 тыс. т/г, что безусловно недостаточно для удовлетворения потребностей промышленности моющих средств России.

Ключевой стадией производства линейных алкилбензолов (ЛАБ) является дегидрирование n-парафинов C10-C13 до моноолефинов, осуществляемое на установке Пакол-Дифайн. Блок схема процесса представлена на рис. 1.

В качестве сырья используется свежая узкая фракция n-парафинов C10-C13 с установки фракционирования и рецикл парафиновой фракции C10-C13 блока Алкилирования. Сырье смешивается с рециркулирующим водородсодержащим газом (ВСГ) и поступает в реактор Пакол, где осуществляется селективная дегидрогенизация нормальных парафинов до соответствующих моноолефинов. После отделения от ВСГ жидкие продукты из сепаратора выводятся на гидрирование диолефинов в блок Дифайн, в отпарной колонне освобождаются от растворенных газов и легких парафинов и поступают на установку Алкилирования, где происходит каталитическая реакция алкилирования бензола моноолефинами, а парафины возвращаются в качестве рецикла на установку Пакол-Дифайн [1].

Конверсия парафинов в олефины в реакторе Пакол составляет порядка 8...10 %, чтобы поддержать высокую селективность производства моноолефинов. Из-за относительно низкого превращения n-парафинов в Пакол-реакторе имеет место существенный рецикл парафинов из блока Алкилирования в блок Пакол.

Целью настоящей работы является исследование возможности повышения производительности действующего производства путем его имитационного моделирования и оптимизации. Для построения модели реактора предварительно были проанализированы данные по кинетике протекания процесса из ряда литературных источников [2, 3, 4]. В ходе изучения равновесия моноолефины/парафины были построены кинетические и термодинамические кривые (рис. 2). Затем на график были нанесены данные промышленной установки.

Как следует из рис. 2, выход моноолефинов превышает не только расчетные равновесные значения по кинетическим кривым, но и равновесный термодинамический выход. Такая же ситуация наблюдается и для выхода диолефинов. Следовательно, ни одна из кинетических зависимостей изначально адекватно не описывает промышленные данные. Причина, вероятно, кроется в том, что промышленный катализатор DEN 11 обладает другой селективностью к образованию α -олефинов и β -олефинов, чем опытные образцы, исследованные в литературе. Таким образом, для построения адекватной модели необходимо ввести поправку к предэкспоненциальным множителям в кинетические уравнения вида 1, 2 [4]:

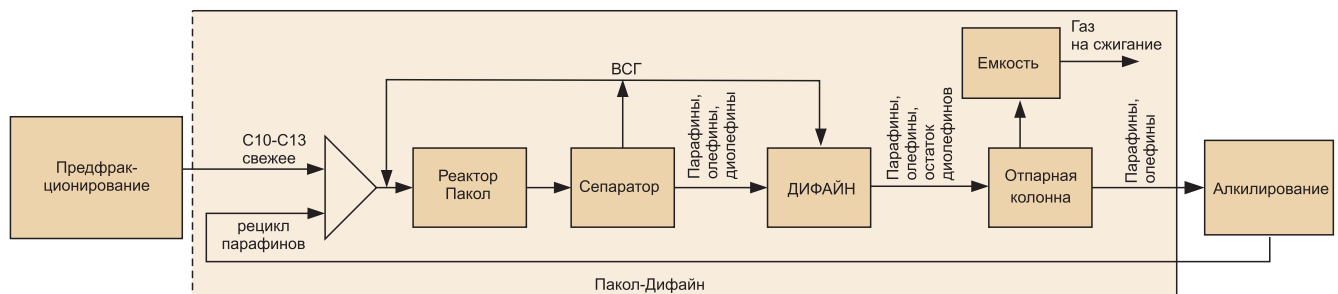


Рис. 1 Блок схема процесса Пакол-Дифайн

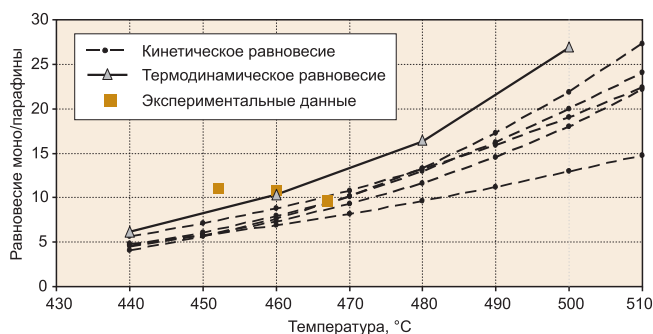


Рис. 2. Зависимости равновесных кривых от температуры моноолефины/парафины для данных из литературных источников и с действующей промышленной установки

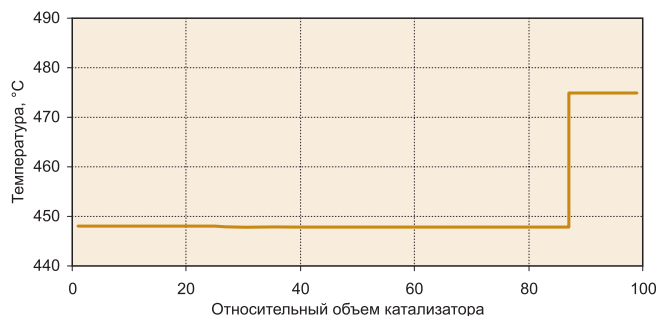


Рис. 4. Оптимальный профиль температур в реакторе дегидрирования (расчет)

$$W_{ол} = \frac{k_1 \cdot p_{нар} - k_{-1} \cdot p_{ол} \cdot p_{H_2} - k_2 \cdot p_{ол} + k_{-2} \cdot p_{дол} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2}^{1,5} + n_1 \cdot p_{ол} + n_2 \cdot p_{дол}}, \quad (1)$$

$$W_{дол} = \frac{k_2 \cdot p_{ол} - k_{-2} \cdot p_{дол} \cdot p_{H_2} - k_3 \cdot p_{дол}}{p_{H_2}^{1,5} + n_1 \cdot p_{ол} + n_2 \cdot p_{дол}}, \quad (2)$$

где $W_{ол}$ – скорость образования моноолефинов, $W_{дол}$ – скорость образования диолефинов; k_1, k_{-1} – константы прямой и обратной скорости реакции образования моноолефинов; k_2, k_{-2} – константы прямой и обратной скорости реакции образования диолефинов; k_3 – константа скорости реакции образования ароматики; $p_{нар}, p_{ол}, p_{дол}, p_{ар}$ – парциальное давление парафинов, моноолефинов, диолефинов, водорода соответственно, атм; n_1, n_2 – постоянные, атм 0,5.

После коррекции модели была выполнена ее верификация. Для этого сравнивались температуры, зафиксированные на входе в реактор Пакол в течение 8-месячного периода времени работы установки, и рассчитанные по модели при условии равенства лабораторной и расчетной степени конверсии n-парафинов в моноолефины (рис. 3).

Согласно рис. 3 наблюдается высокая степень совпадения расчетной и фактической температурных кривых, коэффициент корреляции 0,987.

На следующем этапе были установлены оптимальные значения температур по длине реактора. Независимые переменные (температуры) варьировались в диапазоне 448..475 °C (исходя из рекомендаций разработчиков катализатора). В качестве целевой функции принимался выход фракции моноолефинов, а в качестве до-

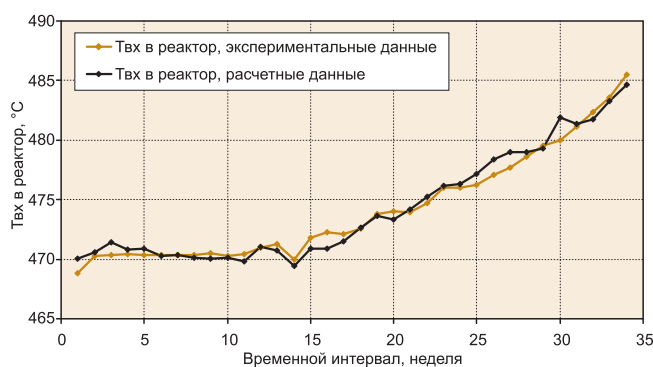


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные значения температур на входе в реактор

полнительного ограничения типа неравенства – условие, что количество ароматики на выходе из реактора не должно превышать количество ароматики в существующем фактическом режиме. Задача условной оптимизации решалась численно, методом проекции градиента. Результаты расчета представлены на рис. 4.

Согласно рис. 4 оптимальным является профиль, соответствующий разбиению реакционного объема на две части: первую – низкотемпературную и вторую – высокотемпературную зону. Высокотемпературная составляющая процесса должна быть относительно небольшой (12...15% от общего объема катализатора). При этом установлено, что оптимальный режим обещает увеличение конверсии с 9,5 до 10,9 % масс, т.е. на 14,7% по сравнению с регламентом.

Увеличение конверсии объясняется тем, что, поскольку первоначально поддерживается низкая температура, идет постепенное равномерное образование продуктов реакции дегидрирования. Затем, когда целевая реакция приходит в равновесие, ускоряются побочные реакции, однако перевод процесса в высокотемпературную зону смещает равновесие реакции дегидрирования и позволяет добирать дополнительное количество моноолефинов.

На основании результатов расчетов предлагается провести реконструкцию реакторного узла и проводить процесс не в одном, а в двух последовательно соединенных реакторах с объемом катализатора в пропорции 1:0,15.

Моделирование двухреакторной схемы дегидрирования n-парафинов проводилось в программе UniSim [5] и рассматривалось в контексте следующих задач:

1. увеличение степени конверсии по целевой реакции;
2. увеличение удельной выработки ЛАБ на 1 кг катализатора без изменения степени конверсии.

Блок-схема алгоритма имитационного моделирования [6] представлена на рис. 5, Схема модели – на рис. 6.

Процедура работы алгоритма

Рассматривается двухреакторная схема. На вход в 1-й реактор поступают n-парафины $G_{нар0}$. После прохождения первого реактора образуются монооле-

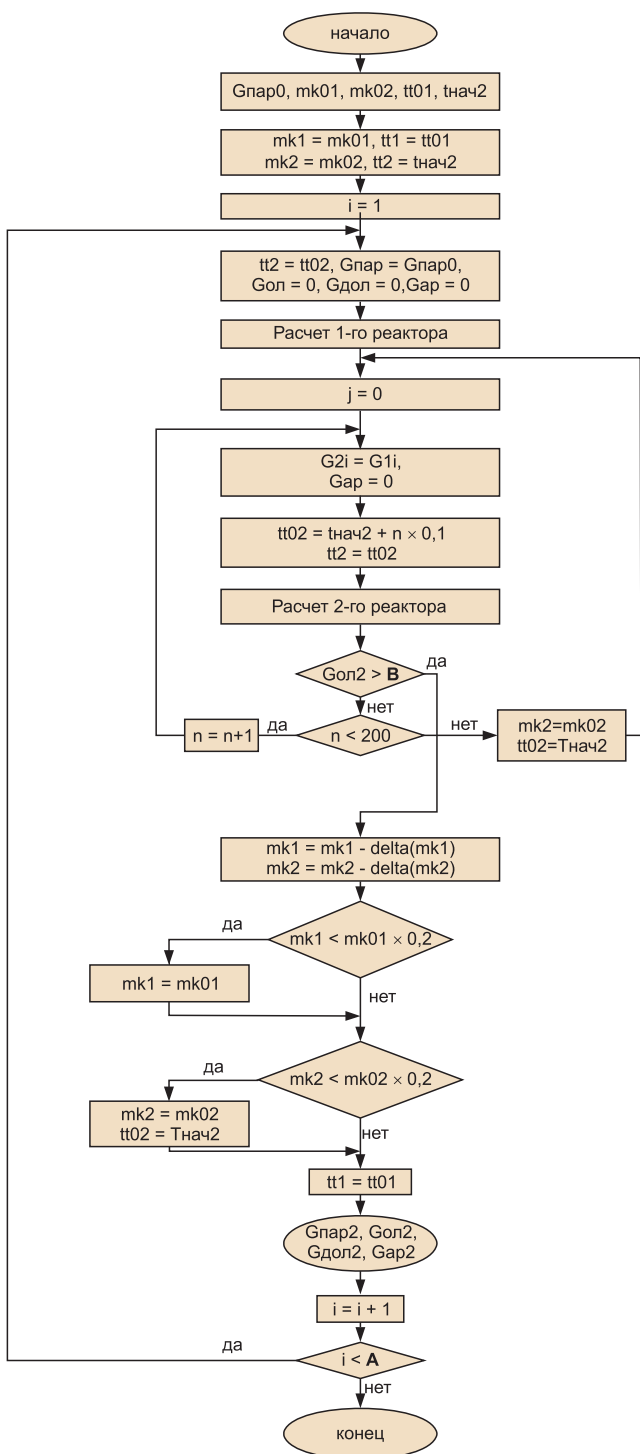


Рис. 6. Блок-схема алгоритма имитационного моделирования работы реакторной схемы в условиях повышения конверсии по целевой реакции

фины $G_{ол1}$, диолефины $G_{дол1}$. Арены $G_{ар1}$ осаждаются на катализаторе $mk1$. Образовавшаяся смесь углеводородов нагревается до температуры $tt2$ и направляется во второй реактор, где происходит дополнительная конверсия *n*-парафинов в моноолефины $G_{ол2}$, диолефины $G_{дол2}$. Арены $G_{ар2}$ также осаждаются на катализаторе $mk2$. Далее следует проверка, равен ли расход моноолефинов после двух реакторов заданному? Если нет, то необходимо увеличить темпера-

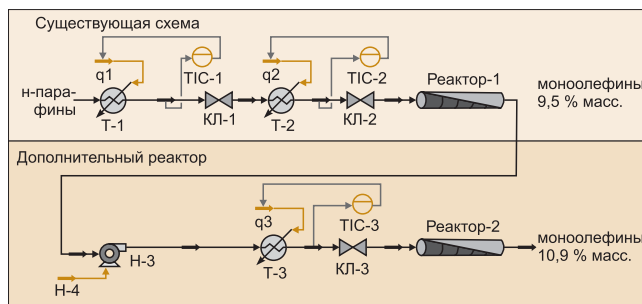


Рис. 5. Предлагаемая технологическая схема проведения процесса дегидрирования (модель UniSim)

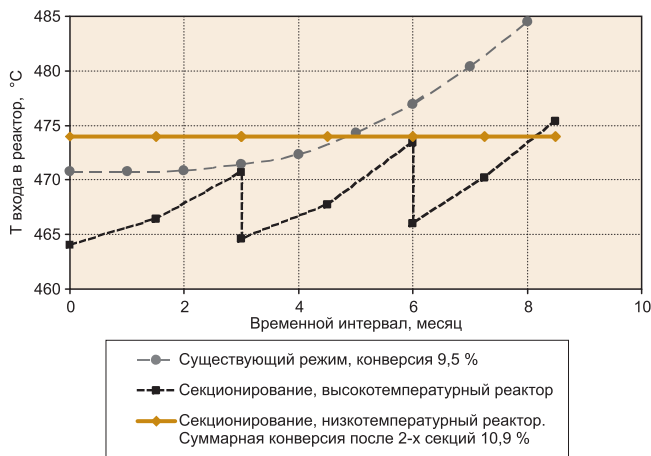


Рис. 7 Увеличение конверсии *n*-парафинов при существующем объеме катализатора

туру на входе во второй реактор и повторить расчет, в противном случае по расходу аренов рассчитывается уменьшение активной массы катализатора в реакторах. Если в одном из реакторов активного катализатора остается меньше, чем 20% от первоначальной массы, то моделируется перезагрузка катализатора в этом реакторе. Если подобранное значение температуры во втором реакторе окажется выше регламентного, что недопустимо, то моделируется перезагрузка катализатора в данном реакторе. Далее весь расчет повторяется для следующего временного интервала (А).

Результаты моделирования работы реактора представлены на рис. 7.

Температура на входе в реактор поддерживалась на уровне 474 °С в течение всего пробега, а выход моноолефинов из реактора уменьшился с 9,5 до 8...8,5 % масс. Достижение степени конверсии на 15% больше существующей обеспечивалось за счет дополнительного реактора, работающего практически в изотермическом режиме (с перепадом температур по реактору 2...3 °С) при температуре на входе от 464 °С в начале пробега катализатора до 476 °С в конце.

Помимо этого проведены исследования возможности увеличения удельной выработки ЛАБ на 1 кг катализатора (рис. 8).

Температура на входе в основной реактор была снижена и поддерживалась на уровне 463 °С в течение

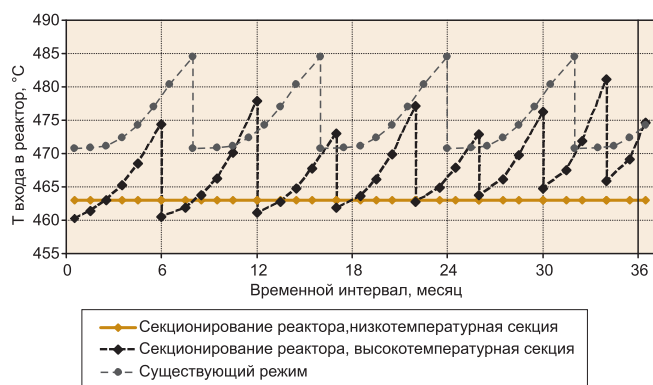


Рис. 8. Увеличение удельной выработки ЛАБ на 1 кг катализатора

всего пробега, а выход моноолефинов из основного реактора уменьшился с 9,5 до 8...8,5 % масс. Это позволило увеличить срок службы катализатора в основном реакторе с 8...9 мес. до 2,5...3 лет за счет снижения скорости образования отложений кокса при более мягком температурном режиме. Достижение прежней степени конверсии в реакторной схеме обеспечивалось дополнительным реактором при температуре на входе от 462 °С в начале пробега катализатора до 485 °С в конце. Вследствие умеренных температур скорость образования коксоотложений в дополнительном реакторе также остается невысокой.

Помимо прочего выполнен расчет необходимой загрузки катализатора, исходя из трехлетнего периода его непрерывной эксплуатации. При сохранении степени конверсии 9,5% нагрузка катализатора составила:

- по существующей схеме $V_{\Sigma} = 3,1 \text{ м}^3 \times 4,6 = 14,5 \text{ м}^3$;

Гурко Наталья Сергеевна — аспирант, Федоров Владимир Иванович — канд. техн. наук, доцент, Лисицын Николай Васильевич — д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой ресурсосберегающих технологий С.-Петербургского государственного технологического института (Технический университет).

Контактный телефон (812) 316-22-61. E-mail: natasha@ntik.ru

Обновление для Proficy iFIX 5.0 ускоряет разработку, сокращает расходы и оптимизирует выполнение операций

GE Fanuc Intelligent Platforms, подразделение GE Enterprise Solutions, анонсирует выход нового OEM Solutions Pack для своего популярного HMI/SCADA решения Proficy iFIX 5.0. Этот пакет является компиляцией новых, заранее сконфигурированных графических объектов и экранов, специально оптимизированных для приложений HMI/SCADA на уровне машин. Данные компоненты, а также встроенное рабочее пространство с панелью инструментов и шаблонами экранов, ускоряют разработку iFIX-приложений и позволяют дублировать объекты между устройствами и/или машинами, что облегчает интеграцию и обеспечивает согласованность их работы, а также позволяет внедрять стандарты данных, такие как OMAC.

Расширенная система меню позволяет конфигурировать заранее разработанные экраны в соответствии с требованиями производителей комплексного оборудования (ОЕМ). Специальные инструменты, объекты Динамо, готовые экраны на уровне станка и производственной линии, включая шаблоны OMAC, обеспечивают единство программирования для различных машин, сокращают время разработки проекта, ускоряют и упрощают подготовку персонала. Разработчики могут воспользоваться преимуществами новых компонентов, таких как starting point (отправная точка), могут изменять компоненты для облегчения выполнения специфических задач операторами. Компоненты для построения трендов и готовые экраны

специально разработаны для пультов с сенсорным дисплеем. Они обеспечивают быстрое устранение неисправностей и расширенную визуализацию данных оборудования на уровне цеха, а кроме того, возможности web-клиента в любой программной среде.

Совместимость пакета OEM Solutions Pack со стандартами OMAC обеспечивает выполнение специфических задач по интеграции оборудования на уровне цеха, включая сокращение цикла настройки станков; ускорение интеграции; использование стандартизированной структуры программ; слаженность работы станков; расширение функциональности оборудования; упрощение модернизации станков; расширение номенклатуры используемого оборудования; защиту интеллектуальной собственности.

OEM Solutions Pack включает большое число шаблонов экранов контроля состояния станков и объекты Динамо, позволяющие создавать простые и понятные метрики продуктов; а также поддерживать концепцию экономичного производства и поддержание качества по методу "6 сигм". Эти функции вместе с основными экранами управления HMI/SCADA позволяют конечному потребителю наименьшими затратами контролировать оборудование. Благодаря профессиональным возможностям создания воспроизводимых систем производители могут оптимизировать ход реализации проектов и облегчить их обслуживание.

[Http://www.gefanuc.com](http://www.gefanuc.com)

- по предлагаемой схеме $V_{\Sigma} = 3,1 \text{ м}^3 + 0,15 \times 3,1 \text{ м}^3 \times 7,5 = 6,6 \text{ м}^3$.

В итоге срок службы катализатора увеличится в $14,5/6,6 = 2,2$ раза.

В работе уточнена и проверена модель сложного ТП дегидрирования n-парафинов, показана возможность увеличить конверсию фр.С10-С13 в реакторе Пакол на 15% при изменении температурного режима в реакторной схеме (использовании вместо одного реактора двух — низко- и высокотемпературного). Построена имитационная модель для предлагаемого варианта работы реакторов, позволяющая решить задачи структурного и параметрического синтеза оптимальной химико-технологической системы процесса дегидрирования. Предложен алгоритм имитационного моделирования и даны обоснованные рекомендации по реконструкции реакторной схемы на установке Пакол-Дифайн.

Список литературы

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.:ЦНИИ-ТЭнефтехим. 2001.
2. Справочник нефтехимика / Под ред. Огородникова С.К. — Л.:Химия. 1978.
3. Гуревич В.Р., Рапопорт В.О. и др. Получение высших олефинов и синтезы на их основе. М.:ЦНИИТЭнефтехим. 1980.
4. Крылова Т.Л., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А. Механизм и кинетика дегидрирования высших n-парафинов на промотированных платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. 1980. т.21.
5. UniSim Design R380. Documentation.-London, Ontario:Honeywell. 2008.
6. Лоу М., Кельтон В. Имитационное моделирование. СПб.: Питер. 2004.