

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Can U., Jimoh M., Steinbach J., Wozny G. Simulation and experimental analysis of operational failures in a distillation column // Separation and Purification Technology. – 2002. – V. 29. – P. 163–170.
2. Jacobse E.W., Skogestad S. Multiple steady states in ideal two-product distillation // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 1991. – V. 37. – P. 499–511.
3. Kienle A., Groebel M., Gilles E.D. Multiple steady states in binary distillation – theoretical and experimental results // Chem. Eng. Sci. – 1995. – V. 50 – № 17. – P. 2691–2703.
4. Chavez R.C., Seader J.D., Wayburd Thomas L. Multiple steady-state solutions for interlinked separation systems // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1986. – V. 25. – P. 566–576.
5. Zheng A., Grassi V., Meski G. On Control of Distillation Columns with Input Multiplicity // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – V. 37. – P. 1836–1840.
6. Холланд Ч.Д. Многокомпонентная ректификация. – М.: Химия, 1969. – 348 с.
7. Hwang Y. Wave Propagation in Mass-Transfer Processes: From Chromatography to Distillation // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – V. 34. – P. 2849–2864.
8. Jalali F., Seader J.D., Khaleghi S. Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain // Computers and Chemical Engineering. – 2008. – V. 32. – P. 2333–2345.
9. Писаренко Ю.А., Анохина Е.А., Серафимов Л.А. Поиск множества стационарных состояний противоточных реакционно-массообменных процессов // Теоретические основы химической технологии. – 1993. – Т. 27. – № 6. – С. 586–590.
10. Bekiaris N., Meski G.A., Radu C.M., Morari M. Multiple Steady States in Homogeneous, Azeotropic Distillation // Technical Memorandum No. CIT-CDS 93–001, January 28. – 1993. URL: <http://www.caltechcdstr.library.caltech.edu/68/01/CDS93–001.pdf> (дата обращения: 01.09.2010).
11. Фролова А.К., Хахин Л.А., Раева В.М. Полистабилизаторность в дифференциальных процессах открытой равновесной дистилляции и равновесной конденсации // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т. 42. – № 6. – С. 605–614.
12. Haddad H.N., Manley D.B. Улучшение фракционирования нефти // Нефтегазовые технологии. – 2008. – № 9. – С. 67–78.
13. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. – М.: Наука, 1974. – 832 с.

Поступила 19.07.2011 г.

УДК 66.01:004.422.8

## ОПТИМИЗАЦИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

И.М. Долганов, М.В. Киргина, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, И.О. Долганова

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

*Предложен новый способ повышения эффективности работы реакторного блока дегидрирования парафинов с использованием математической модели, учитывающей взаимное влияние процессов, протекающих в аппаратах химико-технологической системы. Проведена численная оценка влияния химического состава сырья, технологических режимов и степени дезактивации катализатора на эффективность работы аппаратов химико-технологической схемы промышленной установки дегидрирования.*

### Ключевые слова:

*Математическая модель, теплообменное и печное оборудование, рециркуляция, дегидрирование.*

### Key words:

*Mathematical model, heat exchangers and heating equipment, recycling, dehydrogenation.*

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.

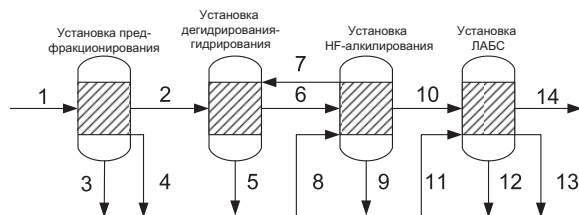
Емкость рынка моющих средств нашей страны составляет около 1,2 млн т в год. Для производства таких объемов в России необходимо наличие в сырьевой базе 100...120 тыс. т линейных алкилбензолов (ЛАБ), в то же время производственные

мощности единственного в России производителя ЛАБ – ООО «Киришинефтеоргсинтез» составляют не более 60 тыс. т в год. Поэтому задача повышения эффективности эксплуатации промышленной установки производства ЛАБ является актуальной [1].

Целью работы является оптимизация аппаратного оформления процесса дегидрирования высших алканов с использованием метода математического моделирования.

Комплекс производства линейных алкилбензолов и алкилбензосульфатов (ЛАБ и ЛАБС) состоит из технологически связанных блоков (рис. 1):

- предварительного фракционирования смеси *n*-парафинов с числом углеродных атомов в ней от 10 до 20;
- дегидрирования фракции  $C_{10}-C_{13}$  с применением процессов дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов;
- фтористоводородного алкилирования бензола моноолефинами с получением линейных алкилбензолов;
- сульфирования полученных в процессе алкилирования ЛАБ серным ангидридом ( $SO_3$ ) с получением алкилбензосульфоновой кислоты (АБСК) и ЛАБС.



**Рис. 1.** Схема комплекса производства алкилбензолов и алкилбензосульфатов: 1) *n*-парафины с установки адсорбционного разделения Парекс; 2) *n*-парафины  $C_{10}-C_{13}$ ; 3) фракция *n*-парафинов  $C_{14}-C_{17}$ ; 4) фракция *n*-парафинов  $C_{18}$  и выше; 5) водород содержащий газ; 6) смесь *n*-парафинов и моноолефинов; 7) рециркулирующие *n*-парафины; 8) бензол; 9) тяжелый алкилат; 10) алкилбензол; 11) сульфрующий агент с установки элементарной серы; 12) алкилбензол-сульфокислота; 13) щелочь; 14) натриевая соль алкилбензолсульфокислоты

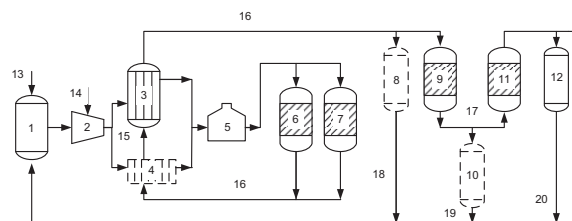
Одним из возможных путей увеличения производительности установки является параллельное включение в работу второго реактора дегидрирования (аппараты 6 и 7) на рис. 2). При этом для поддержания заданной производительности при увеличении расхода сырья необходимо обеспечить его нагрев до температуры 460...490 °С. Резерв существующего теплообменного и печного оборудования ограничен расходом сырья 80 м<sup>3</sup>/ч на один реактор, а значит, требуется либо замена устаревшего кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый аппарат, либо его модернизация, т. к. эффект от замены или реконструкции аппарата будет связан, в первую очередь, с более высокими значениями коэффициентов теплопередачи, табл. 1.

**Таблица 1.** Сравнение коэффициентов теплопередачи различных теплообменных аппаратов

Тип теплообменника	Коэффициент теплопередачи, Вт/(м <sup>2</sup> ·К)
Существующий кожухотрубчатый одноходовой	247,71
Реконструированный (кожухотрубчатый шестиходовой)	522,77
Пластинчатый	3418,42

Для повышения конверсии сырья предложены следующие варианты организации рециркуляции непрореагировавших алканов (рис. 2): 1) рециркуляция после реактора дегидрирования (поток 18); 2) рециркуляция после реактора гидрирования (поток 19); 3) комбинированные способы рециркуляции (рециркуляция после реакторов дегидрирования и алкилирования (потоки 18 и 20); рециркуляция после реакторов гидрирования и алкилирования (потоки 19 и 20).

Объединение всех возможных вариантов дает обобщенную структуру технологической схемы [2], рис. 2.



**Рис. 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) *n*-парафины; 14) водородсодержащий газ (ВСГ); 15) общий сырьевой поток; 16) продукты процесса дегидрирования; 17) продукты процесса гидрирования; 18–20) рециркуляционные алканы; 21) продукты процесса алкилирования; пунктиром обозначены аппараты, которые планируется установить

Таким образом, повысить эффективность работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов можно путем выбора оптимальной структуры технологической схемы и оборудования.

Для оптимизации процесса дегидрирования была выбрана математическая модель, в основе которой лежит формализованная схема превращений и групповая кинетическая модель [3]. Разработанная модель дополнена зависимостями, описывающими рециркуляцию.

Также были разработаны математические модели теплообменника и печи, представляющие собой уравнения теплового баланса.

$$T_k = \frac{Q_{\text{отданное}} - G_{\text{сырья}} C_{p, \text{сырья}} (T_{\text{исп}} - T_n) + G_{\text{сырья}} r_{\text{исп}}}{G_{\text{сырья}} C_{p, \text{г.сырья}} + T_{\text{исп}}}, \quad (1)$$

где  $G_{сырья}$  – массовый расход общего сырьевого потока, кг/ч;  $Ср_{сырья}$ ,  $Ср_{г.сырья}$  – массовые теплоемкости соответствующих потоков, Дж/кг·К;  $T_{н}$ ,  $T_{к}$  – начальная и конечная температуры общего сырьевого потока, К;  $T_{исп}$  – температура испарения общего сырьевого потока, К;  $r_{исп}$  – удельная теплота испарения общего сырьевого потока, Дж/кг;  $Q_{отданное}$  – количество отданного тепла, Вт.

$$T_{конечная} = T_{начальная} + \frac{Q_{полез}}{G_{сырья} \cdot Ср_{г.сырья}}, \quad (2)$$

где  $Q_{полез}$  – полезная мощность печи, Вт.

Была разработана 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.

С целью апробации разработанной компьютерной моделирующей системы были проведены расчеты процесса дегидрирования высших парафинов и осуществлено их сравнение с экспериментальными данными. Результаты сравнения представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Результаты сравнения показателей процесса дегидрирования высших парафинов, рассчитанных на модели, 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

Так, представленные результаты показывают, что расхождение между рассчитанными с помощью компьютерной моделирующей системы и экспериментальными данными не превышает 10 % (в пределах погрешности эксперимента), что свидетельствует об адекватности положенного в основу моделирующей системы математического описания.

Установлено, что повышение расхода сырья с 75 до 100 м<sup>3</sup>/ч на один реактор или переход на двухре-

акторную схему позволяют увеличить производительность установки по целевому продукту – олефинам, и тем самым повысить выпуск линейных алкилбензолов, табл. 3.

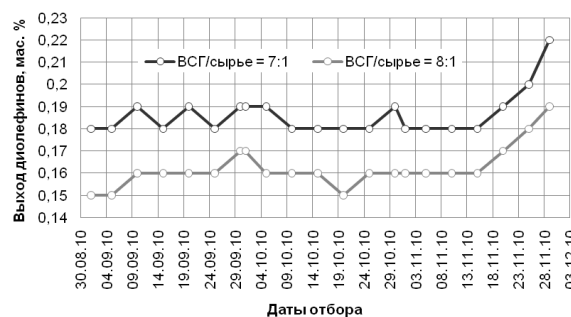
**Таблица 3.** Среднее увеличения выхода олефинов и ЛАБ в зависимости от варианта повышения расхода сырья и типа загруженного катализатора

$V_{сырья}$ , м <sup>3</sup> /ч	Однореакторная схема		Двухреакторная схема	
	100	75	100	
Катализатор КД-2 (0,4 мас. % Pt)				
$\Delta G_{олеф}$ , т/сут	17,68	46,85	84,27	
$\Delta G_{ЛАБ}$ , т/сут	12,03	31,87	57,34	
Катализатор КД-3 (0,14 мас. % Pt)				
$\Delta G_{олеф}$ , т/сут	16,16	56,04	88,03	
$\Delta G_{ЛАБ}$ , т/сут	10,99	38,13	59,90	

Показано, что максимальное увеличения выхода целевых продуктов достигается при переходе на двухреакторную схему с расходом 100 м<sup>3</sup>/ч на два реактора (увеличение выхода олефинов и ЛАБ для КД-3 на 71 %).

Следствием перехода на двухреакторную схему является значительное увеличение выхода побочных продуктов (с 0,15...0,19 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. 3.

Установлено, что увеличение мольного соотношения ВСГ/сырье с 7:1 до 8:1 позволяет снизить выход побочных диолефинов в среднем на 13 %.



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

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.

Показано, что оптимизация работы теплообменного и печного оборудования блока дегидрирования высших парафинов приведет к значительному повышению эффективности производства мо-

ноолефинов. В ходе работы были проведены расчеты следующих вариантов теплообменников для нагрева сырья процесса дегидрирования высших парафинов:

- одноходовой кожухотрубчатый (существующий);
- многоходовой кожухотрубчатый (реконструированный);
- пластинчатый (идеальный).

С помощью разработанной компьютерной моделирующей системы, были проведены расчеты по определению максимальной температуры нагрева сырья существующим кожухотрубчатым теплообменником. В зависимости от состава сырья и типа загруженного в реактор дегидрирования катализатора максимальная температура нагрева сырья в существующем теплообменном аппарате оказалась равной 348...350 °С.

В качестве варианта модернизации была предложена реконструкция одноходового теплообменного аппарата в 6-тиходовой, так как данный вариант позволяет достичь максимального повышения эффективности теплообмена (табл. 1). С помощью компьютерной моделирующей системы, были проведены расчеты максимальной температуры нагрева сырья реконструированным кожухотрубчатым теплообменником.

Расчеты показали, что замена одноходового кожухотрубчатого теплообменника на 6-тиходовой позволяет увеличить максимальную температуру нагрева сырья в среднем на 28 °С.

В случае замены кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый аппарат удается достичь более высокой максимальной температуры нагрева сырья – до 428...434 °С.

Таким образом, замена одноходового кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый аппарат позволяет увеличить максимальную температуру нагрева сырья в среднем на 71 °С.

Для компенсации недостаточного нагрева сырья теплообменником, на установке по производству ЛАБ тепловая нагрузка трубчатой печи в настоящее время 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 парафинов для различных конструкций теплообменного аппарата в зависимости от расхода сырья (табл. 4) при мольном соотношении  $H_2$ :сырье, равным 7:1.

**Таблица 4.** 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> /ч	
	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 (табл. 5).

**Таблица 5.** Прогнозные показатели работы промышленной установки дегидрирования в зависимости от расхода сырья и схемы эксплуатации. Катализатор КД-3

$V_{\text{сырья}}, \text{ м}^3/\text{ч}$	Однореакторная схема				Двухреакторная схема			
	80	90	100	110	120	130	140	150
Состав 1								
$\Delta G_{\text{олеф}}, \text{ т/сут}$	8,39	24,92	41,49	58,34	84,81	98,60	111,03	125,42
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}, \text{ т/сут}$	5,71	16,96	28,23	39,69	57,70	67,09	75,55	85,33
Состав 2								
$\Delta G_{\text{олеф}}, \text{ т/сут}$	8,43	25,16	41,99	59,16	82,13	95,93	108,69	125,82
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}, \text{ т/сут}$	5,74	17,12	28,57	40,25	55,88	65,27	73,95	85,61
Состав 3								
$\Delta G_{\text{олеф}}, \text{ т/сут}$	8,29	24,89	41,72	58,97	81,82	91,18	108,34	125,82
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}, \text{ т/сут}$	5,64	16,94	28,38	40,12	51,59	62,04	73,72	85,61

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

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

С помощью разработанной компьютерной моделирующей системы было определено оптимальное соотношение рециркуляции, т. е. доли потока, отводимого на рецикл от основного потока. Расчеты проводились с учетом загрузки в реактор катализатора для фиксированного по составу сырья. Результаты расчета приведены в табл. 6.

**Таблица 6.** Зависимость увеличения выхода олефинов от соотношения рециркуляции

Выход, кг/ч	Соотношение потоков								
	0	0,1	0,2	0,3	<b>0,43</b>	0,5	0,6	0,7	0,8
Олефины	5355,0	5440,9	5634,4	5971,2	<b>6702,8</b>	7305,0	8592,2	10816,5	15362,5
Диолефинов	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

Соотношение рециркуляции равно 0,43 для данного вида сырья и активности катализатора является оптимальным, наблюдается увеличение выхода олефинов на 25,2 % при увеличении выхода диолефинов на 4,9 %. Оптимальное соотношение рециркуляции определяется путем выявления максимума отношения выхода моноолефинов к выходу диолефинов.

#### Выводы

1. Разработана математическая модель химико-технологической системы производства линейных алкилбензолов, состоящая из модулей отдельных аппаратов и уравнений связей между ними. Созданы физико-химические модели ка-

талитического реактора, теплообменного и печного оборудования.

2. Показано влияние химического состава сырья, технологических режимов и степени дезактивации катализатора на эффективность работы аппаратов химико-технологической схемы промышленной установки дегидрирования.
3. Проведена оценка эффективности перехода на двухреакторную схему эксплуатации промышленной установки дегидрирования.
4. Установлено, что замена существующего теплообменного оборудования на модифицированный аппарат позволяет увеличить выработку линейных алкилбензолов более чем на 3 тыс. т в год (при существующей производительности около 50 тыс. т в год можно получить 53 тыс. т в год).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитический портал химической промышленности. 2012. URL: [www.newchemistry.ru](http://www.newchemistry.ru) (дата обращения: 05.03.2012).
2. 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.
3. Кравцов А.В., Фетисова В.А., Францина Е.В. и др. Технология и моделирование реакционных процессов переработки вы-

сших парафинов в линейные алкилбензолы. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 297 с.

4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Москвин В.С. Автоматизированный синтез оптимальных реакторных систем нефтеперерабатывающих производств. Препринт № 28. – Томск: Издание ТНЦ СО АН СССР. 1989. – 60 с.

Поступила 05.03.2012 г.