

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ
НА УСТАНОВКАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА
БЕНЗИНОВ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ
«HYSYS IZOMER ACTIV»**

Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д., Чузлов В.А., Куртуков В.А.

*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: Sonicsky24@gmail.com*

В данной статье представлен способ оптимизации работы установок каталитической изомеризации и каталитического риформинга бензинов совместно с блоком колонн разделения с использованием метода математического моделирования. Подбор оптимальных режимов работы колонн разделения позволяет добиться желаемого разделения потоков между установками, а также повысить их загрузку по сырью. Авторами показано, что выбор оптимальных технологических условий сопряженных процессов каталитического превращения углеводородов и ректификации позволит снизить содержание гептановых углеводородов и тем самым продлить срок службы катализатора СИ-2 на промышленной установке Л-35-11/300. Данный вывод подтверждается представленными результатами моделирования различных режимов работы реактора изомеризации и колонн. Оптимизация состава сырья позволяет проводить процесс за счет снижения содержания C_{7+} .

Ключевые слова: математическое моделирование, изомеризация, риформинг, колонна

**FEEDSTOCK COMPOSITION OPTIMIZATION AT NAPHTHA CATALYTIC
REFORMING AND C_5 - C_6 ISOMERIZATION UNITS WITH THE HELP OF
«HYSYS IZOMER ACTIV» SIMULATOR**

Chekancev N.V., Ivanchina E.D., Chuzlov V.A., Kurtukov V.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, email: Sonicsky24@gmail.com

The mathematical method of optimization of naphtha catalytic reforming and C_5 - C_6 isomerization units operation combined with separation unit was proposed. Selection of optimal modes of separation columns allows achieving the desired flows separation between units, as well as increasing their raw material load. Selection of optimal process conditions of coupled processes of hydrocarbons catalytic conversion and rectification will reduce the heptane hydrocarbons content and thereby extend the life of the SI-2 catalyst at the industrial unit L-35-11/300. This conclusion is confirmed by the simulation results presented for the various modes of operation of the isomerization reactors and columns. Optimization of raw material composition allows reducing the content of C_{7+} .

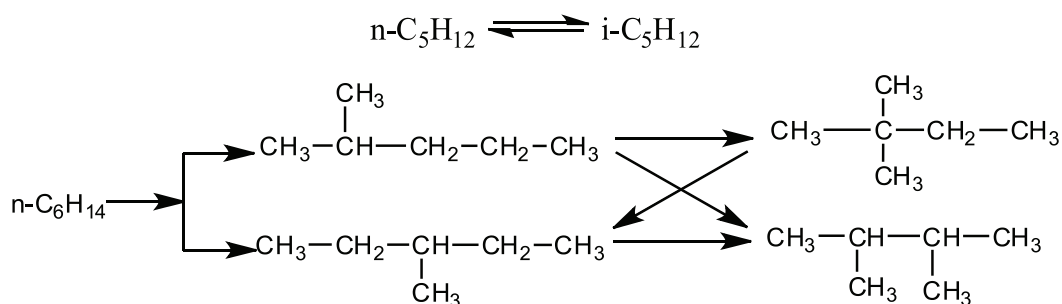
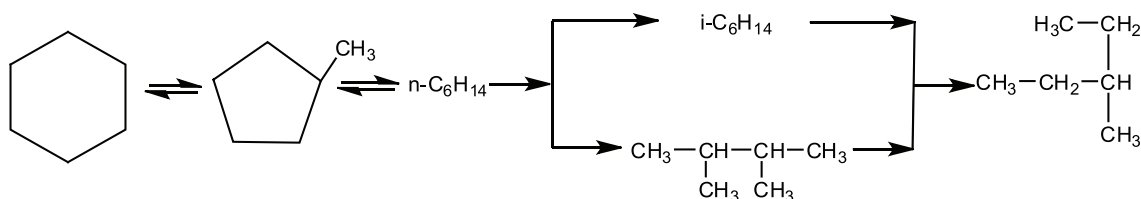
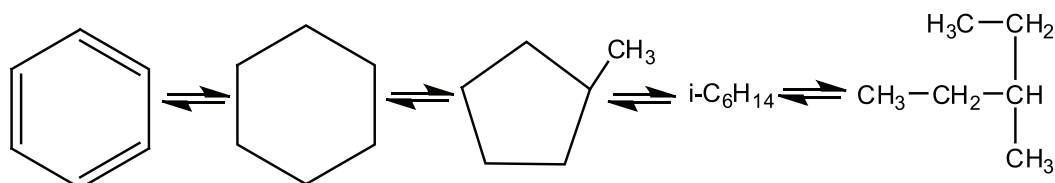
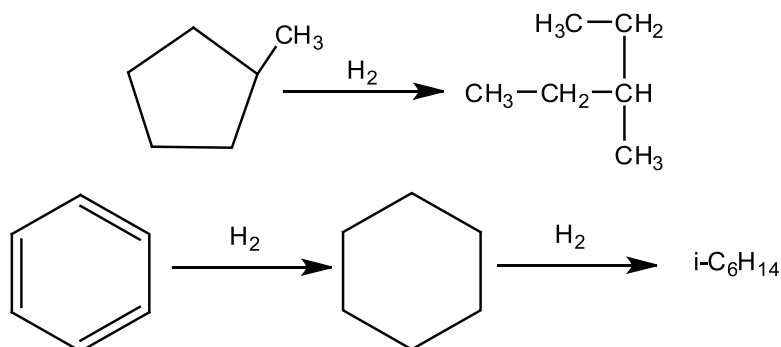
Keywords: Mathematical simulation, isomerization, reforming, column

Цель работы: повышение эффективности установок изомеризации и риформинга, а также интенсификация работы блока вторичной ректификации с использованием метода математического моделирования за счет оптимального распределения сырьевых ресурсов.

Прямогонные бензиновые фракции, получаемые при первичной переработке нефти и газового конденсата, обычно содержат значительное количество линейных парафинов с низким октановым числом и не пригодны для использования в качестве автомобильного топлива. В России наиболее распространённым процессом получения высокооктановых бензинов является риформинг, однако моторное топливо, полученное в ходе этого процесса, не отвечает высоким стандартам ЕВРО-3, ЕВРО-4 и ЕВРО-5 из-за высокого содержания ароматических углеводородов. По этой причине существует необходимость организации производства высокооктановых неароматических

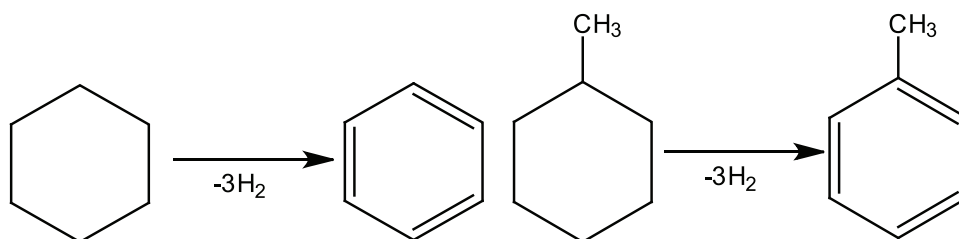
компонентов, а именно алкилатов, олигомеризатов, изомеризатов. Изомеризаты представляют наибольший практический интерес вследствие их относительно низкой себестоимости и доступности сырья.

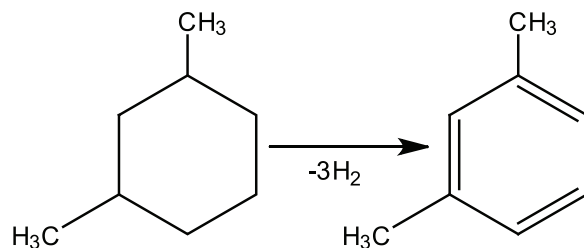
Целевым назначением процесса изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изоалканов. Высокая эффективность процесса изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти – фракции н.к. – 62°C и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном н-пентаны и н-гексаны. В процессе изомеризации происходит перегруппировка молекулярной структуры нормальных парафинов в их изомеры с более высоким октановым числом. Однако помимо парафинов, изомеризации подвергаются и другие классы углеводородов [5]. Рассмотрим основные реакции превращения углеводородов в процессе изомеризации:

Изомеризация парафинов:**Превращения нафтенов:****Превращения бензола:****Гидрирование нафтеновых углеводородов и ароматических углеводородов:**

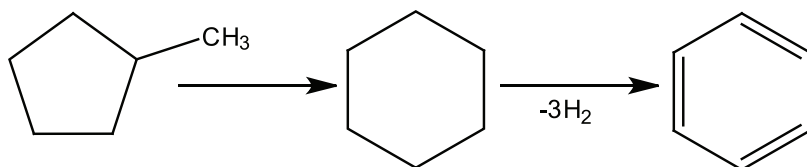
Ароматические углеводороды – бензол, толуол, ксилолы – являются ценным сырьём нефтехимии. В России около 50% всего бензола и 90% толуола и ксилолов получают на установках каталитического риформинга. На промышленных установках в качестве сырья используют фракцию 62–

105°С. Нижняя граница кипения этой фракции выбрана так, чтобы при ректификации бензина преобладающая часть изогексанов попала в головную фракцию, используемую в качестве компонента автотоплив. Ароматические углеводороды в процессе риформинга образуются за счёт [1]:

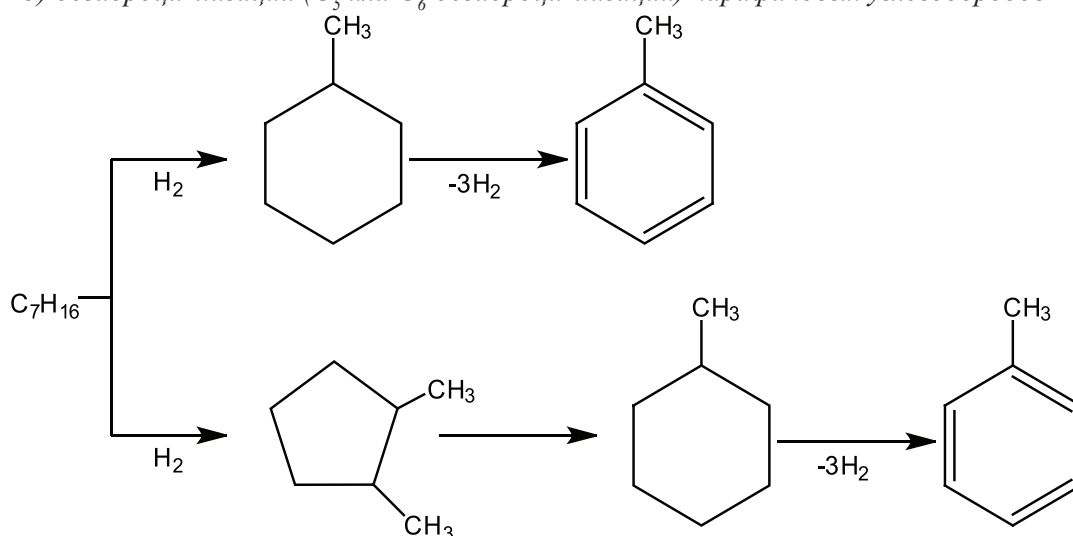
1) дегидрирования шестичленных цикланов



2) дегидроизомеризации циклопентанов



3) дегидроциклизации (C_5 или C_6 -дегидроциклизации) парафиновых углеводородов



Ресурсоэффективность процессов риформинга и изомеризации зависит от правильного разделения сырья между установками, что определяется режимами работы колонн блока вторичной перегонки бензинов.

Моделирование блока ректификации проводилось в среде программного пакета HYSYS, исследование процесса изомеризации проводилось с помощью программы IZOMER, риформинга – с использованием программы Aktiv [2-4]. На рис. 1 представлена схема блока вторичной ректификации АТ-6.

С верха колонны К-8 отбирают газы C_2 – C_4 . Из стабильного бензина в колонне К-5 отбирают фракцию н.к. 105°C. Пары этой фракции конденсируют, затем балансовая часть конденсата подаётся в колонну К-3. С верха колонны К-3 отбирают фракцию н.к. 62°C, с куба – 62–105°C.

Следует отметить, что практически все действующие производства на основе каталитических процессов работают не в оптимальном режиме и имеют большие резервы

по экономическим и технологическим критериям ввиду отсутствия такой комплексной модели. Увеличение выхода продуктов колонн блока вторичной ректификации обеспечивает повышение нагрузки на установки изомеризации и риформинга.

На первом этапе оптимизации работы колонн блока АТ-6 были найдены оптимальные параметры для заданного состава сырья (дата отбора 15.04.2010). Параметры работы колонны К-8 подбирались таким образом, чтобы максимально отделить лёгкие газы C_2 – C_4 , а также увеличить выход нижнего продукта для повышения нагрузки на колонну К-5. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Из данных, приведённых в табл. 1, для колонны К-8 при заданном составе сырья необходимо поддерживать температуру в кубе на уровне 173°C и температуру в конденсаторе на уровне 65°C, т.к. при таких условиях наблюдается наилучшее отделение углеводородов C_2 – C_4 и максимальный выход нижнего продукта колонны.

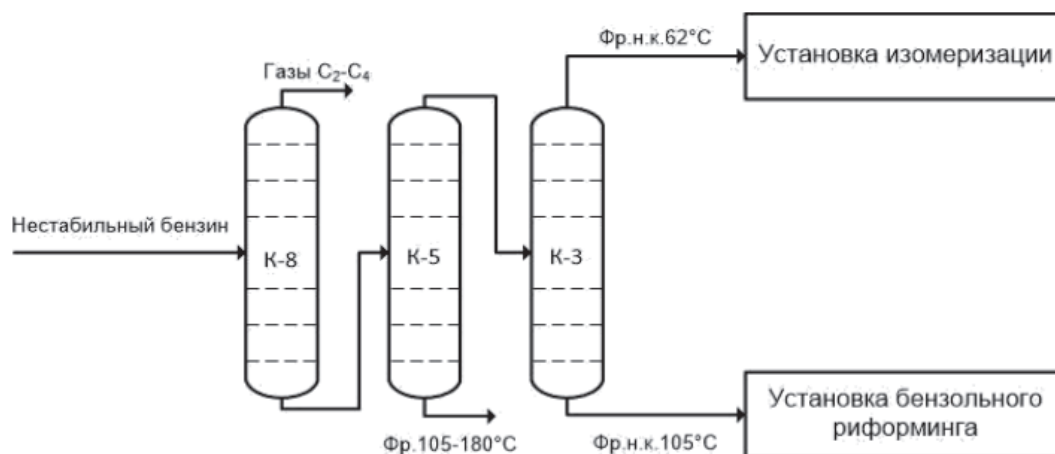


Рис. 1. Схема блока перегонки бензинов (АТ-6)

Таблица 1

Результаты исследований режимов работы К-8

| Температура | Сумма C_2-C_4 , % | Количество продукта, кг/ч |
|-------------|---------------------|---------------------------|
| Куб | | |
| 173 | 0,23 | 107372,25 |
| 188 | 0,21 | 97112,37 |
| Конденсатор | | |
| 72 | 0,23 | 107372,25 |
| 68 | 0,29 | 114541,22 |
| 65 | 0,51 | 127014,30 |

Режим работы колонны К-5 должен быть подобран так, чтобы обеспечить высокий выход фракции н.к. 105°C для повышения нагрузки на К-3.

По данным табл. 2, наибольший выход фр. н.к. 105°C достигается при температуре куба колонны К-5 – 160°C и температуре конденсатора – 102°C.

Таблица 2

Результаты исследований режимов работы К-5

| Температура | Количество продукта, кг/ч |
|-------------|---------------------------|
| Куб | |
| 168 | 25553,17 |
| 160 | 25587,86 |
| Конденсатор | |
| 102 | 24313,05 |
| 104 | 25587,86 |

Состав сырья изменяется в широких пределах, поэтому невозможно подобрать универсальные оптимальные параметры. С применением разработанной комплексной моделирующей системы были рассчитаны оптимальные параметры работы колонн К-8 и К-5 для получения максимальной загрузки колонны К-3 (табл. 3).

Таблица 3

Режимы работы колонн блока вторичной ректификации АТ-6 в зависимости от состава входного сырья

| Дата | К-8 | | | | |
|------------|-----------------|-------------|-----------------------|-----------|------------|
| | Температура, °C | | Кол-во продукта, кг/ч | | Прирост, % |
| | Куб | Конденсатор | | | |
| 17.05.2010 | 180 | 64 | 38894,33 | 43830,54 | 12,69 |
| 19.05.2010 | 183 | 68 | 29355,20 | 38601,38 | 31,50 |
| 24.05.2010 | 185 | 70 | 31208,99 | 40038,75 | 28,29 |
| 26.05.2010 | 183 | 68 | 25319,93 | 35199,56 | 39,02 |
| 02.06.2010 | 181 | 66 | 39875,60 | 45326,64 | 13,67 |
| Дата | К-5 | | | | |
| | Температура, °C | | Кол-во продукта, кг/ч | | Прирост, % |
| | Куб | Конденсатор | | | |
| 17.05.2010 | 168 | 108 | 109987,48 | 114410,06 | 4,02 |
| 19.05.2010 | 168 | 110 | 108062,68 | 119305,98 | 10,40 |
| 24.05.2010 | 175 | 112 | 99305,90 | 112389,39 | 13,17 |
| 26.05.2010 | 173 | 110 | 112396,19 | 121550,06 | 8,14 |
| 02.06.2010 | 171 | 108 | 108638,83 | 112913,99 | 3,94 |

В соответствии с данными, представленными в табл. 3, различный состав сырья оказывает значительное влияние на режимы в колоннах вторичной ректификации. В зависимости от состава перерабатываемого сырья температуру куба колонны К-8 необходимо поддерживать на уровне 173–185°C, конденсатора 65–70°C, температуру куба колонны К-5 160–175°C, конденсатора 104–112°C.

Исследование влияния режимов работы колонны К-3 на октановое число изомеризата проводилось с использованием компьютерной моделирующей системы IZOMER, представляющей собой программно реализованную математическую модель реактор-

ного блока процесса изомеризации на катализаторе СИ-2.

Для обоснования достоверности исследований выполнена проверка на адекватность математической модели реальному процессу по экспериментальным данным с установки Л-35-11/300 ООО «КИНЕФ». Результаты расчета, приведенные на рис. 2, показывают незначительное отклонение рассчитанных значений октанового числа от экспериментальных. Это подтверждает возможность проведения исследований по совершенствованию процесса изомеризации с использованием компьютерной моделирующей системы IZOMER.

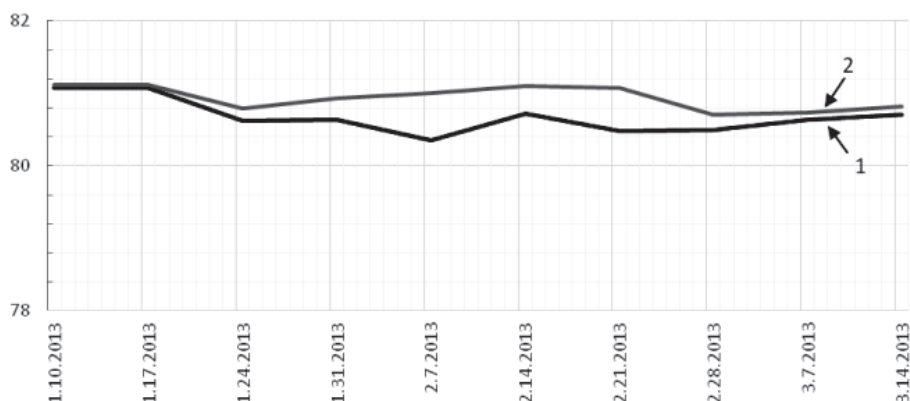


Рис. 2. Сравнение рассчитанных с использованием модели и экспериментальных значений октанового числа изомеризата, определенное по исследовательскому методу (ОЧИ):
1 – расчёт, 2 – эксперимент

В ходе проведённых исследований была решена проблема оптимального распределения потоков между установками. Такие компоненты, как нормальный гексан и метилциклопентан имеют очень близкие температуры кипения и не могут быть разделены в колонне К-3, возникает вопрос совместного отделения данных компонентов в качестве верхнего или нижнего продукта. В соответствии с химизмом процессов изомеризации и риформинга, представленном

выше, данные компоненты превращаются в целевые продукты, поэтому для нахождения оптимальной степени разделения было изучено влияние параметров колонны К-3 на октановое число изомеризата и выход ароматических углеводородов риформата.

Результаты влияния режимов работы колонны К-3 на октановое число изомеризата и содержание ароматики в риформате для заданного состава сырья (дата отбора 15.04.2010) приведены на рис. 3–5 и табл. 4.

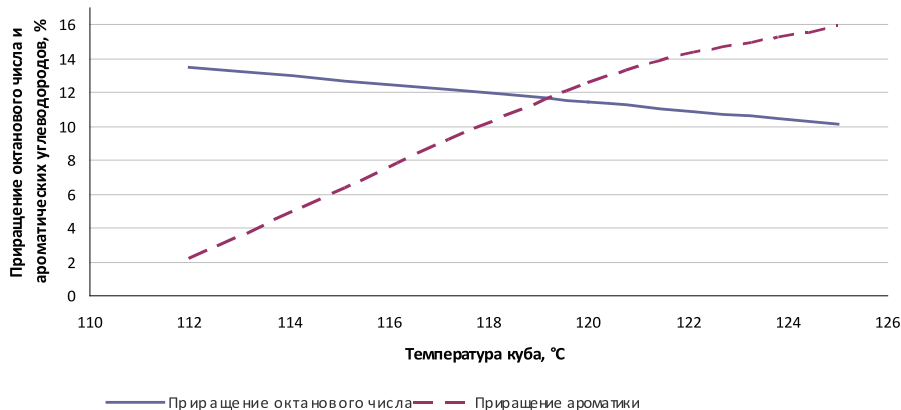


Рис. 3. Влияние температуры куба К-3 на ОЧ изомеризата и содержание ароматики в риформате:
1 – приращение ОЧ; 2 – приращение ароматики

Как видно из рис. 3, оптимальная температура куба колонны составляет 119–120 °С, при этом содержание метилциклопентана во фракции н.к. 62 °С – 59% мас.

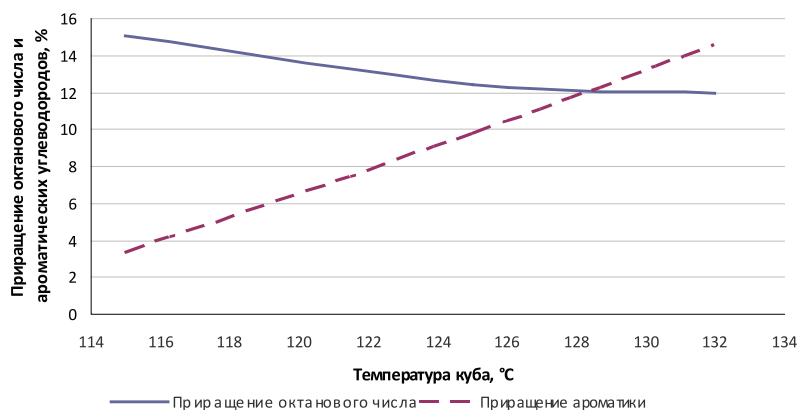


Рис. 4. Влияние температуры куба К-3 на ОЧ изомеризата и содержание ароматики в риформате: 1 – приращение ОЧ; 2 – приращение ароматики (дата отбора сырья 24.05.2010)

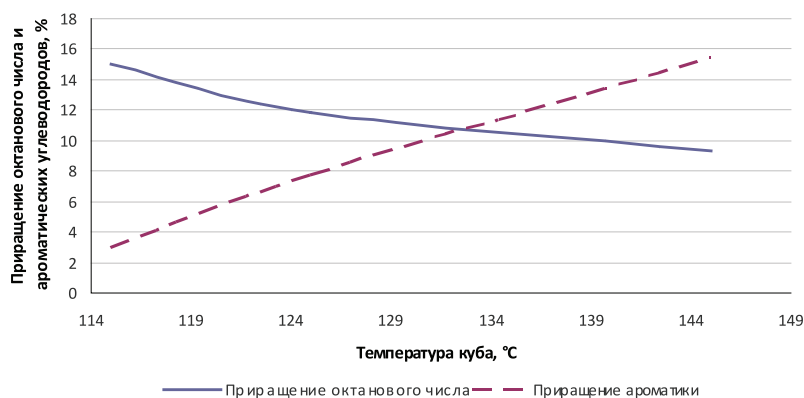


Рис. 5. Влияние температуры куба К-3 на ОЧ изомеризата и содержание ароматики в риформате: 1 – приращение ОЧ; 2 – приращение ароматики (дата отбора сырья 20.04.2010)

Таблица 4

Распределение метилциклопентана (МЦП) и н-гексана между установками риформинга и изомеризации

| Дата отбора | Температура куба, °С | Соотношение МЦП | | Соотношение н-гексана | |
|-------------|----------------------|-----------------|---------------|-----------------------|---------------|
| | | Фр. н.к. 62 °С | Фр. 62-105 °С | Фр. н.к. 62 °С | Фр. 62-105 °С |
| 15.04.2010 | 112 | 58,49 | 41,51 | 67,66 | 32,34 |
| | 119 | 59,25 | 40,75 | 78,09 | 21,91 |
| | 120 | 59,36 | 40,64 | 80,91 | 19,09 |
| | 125 | 60,60 | 39,40 | 94,99 | 5,01 |
| 24.05.2010 | 129 | 61,74 | 38,26 | 61,54 | 38,46 |
| | 130 | 63,12 | 36,88 | 63,24 | 36,76 |
| | 135 | 73,35 | 26,65 | 71,76 | 28,24 |
| 20.04.2010 | 140 | 88,57 | 11,43 | 91,72 | 8,28 |
| | 115 | 63,24 | 36,76 | 60,11 | 39,89 |
| | 125 | 63,56 | 36,44 | 62,72 | 37,28 |
| | 133 | 65,82 | 34,18 | 74,96 | 25,04 |
| | 145 | 76,27 | 23,73 | 94,20 | 5,80 |

Из приведенных данных видно, что соотношения МЦП и н-гексана в дистилляте и кубовом остатке необходимо изменять режим работы колонны К-3 в широких

пределах (температура куб 119–133 °С). Для наилучшей работы установок следует поддерживать соотношение МЦП во фракции н.к. 62 °С в интервале 60–70 % мас., н-гексана 60–80 % мас.

Одним из негативных показателей качества сырья процесса изомеризации является содержание углеводородов C_{7+} . Повышенное содержание этих углеводородов приводит к протеканию экзотермических реакций гидрокрекинга и дезактивации катализатора. Выполненные расчеты на модели показали, что тепловой режим ребойлера колонны К-3 в значительной степени влияет на концентрацию углеводородов C_{7+} в сырье изомеризации (фр. н.к. 62 °С). На рис. 6 представлена зависимость концентрации углеводородов C_{7+} в сырье изомеризации от температуры низа К-3 при различных составах фракции н.к. 105 °С.

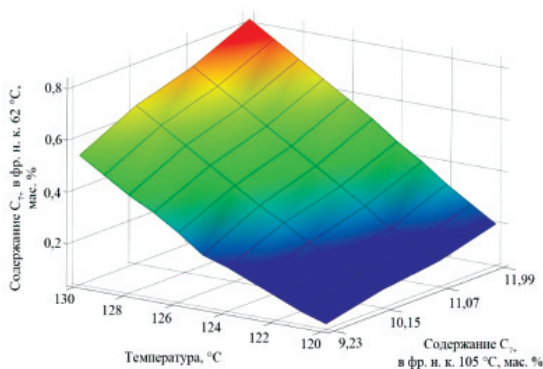


Рис. 6. Содержание C_{7+} в сырье изомеризации в зависимости от тепловой нагрузки на ребойлер колонны К-1

Повышение температуры низа колонны К-3 приводит к нежелательному увеличению содержания тяжелых углеводородов в сырье изомеризации. Таким образом, с использованием комплексной математической модели можно подобрать оптимальный режим работы колонн вторичной ректификации бензинов с минимальным содержанием углеводородов C_{7+} в сырье изомеризации.

Выводы

1. Проведённые исследования позволяют повысить ресурсоэффективность процессов изомеризации и риформинга за счёт оптимизации режимов работы колонн блока перегонки бензинов АТ-6.

2. Была решена проблема оптимального распределения сырья в колонне К-3 между установками риформинга и изомеризации. В зависимости от состава входного сырья установки АТ-6 для обеспечения степени разделения н-гексана в дистилляте на уровне 61–80 %, метилциклопентана на уровне 60–70 % в колонне К-3 необходимо поддерживать температуру куба в интервале 119–133 °С.

3. Выполненные исследования показали, что изменение содержания C_{7+} в фр. н.к. 105 °С в интервалах 9,23–11,99 приводит к повышению содержания гептанов в сырье изомеризации от 0,2 до 0,8 мас. % в зависимости от тепловой нагрузки на ребойлер.

Список литературы

1. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твёрдых горючих ископаемых. – СПб.: Недра, 2009. – 827 с.
2. Оптимизация процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS-IZOMER / Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, В.А. Чузлов, Ю.А. Смольянова, А.В. Тураносов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – Вып. 12. – С. 9–13.
3. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомеризации бензинов / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, А.В. Костенко, Н.В. Чеканцев, М.С. Гынгазова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2008. – № 9. – С. 10–16.
4. Оптимизация внутренних устройств реакторов риформинга и изомеризации с радиальным направлением движения сырья методом математического моделирования / А.В. Кравцов, А.С. Белый, Э.Д. Иванчина, М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов, А.В. Костенко, Е.С. Шарова, Н.В. Чеканцев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 3. – С. 36–44.
5. Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. Формализованный механизм превращений углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – т. 312. – № 3. – С. 34–37.

References

1. Axmetov S.A., Ishmiyarov M.X., Kaufman A.A. Tekhnologiya pererabotki nefi, gaza i tvyordyx goryuchix iskopayemyx. Sankt-Peterburg: Nedra, 2009. 827 p.
2. Ivanchina E.D., Chekancev N.V., Chuzlov V.A., Smolyanova Yu.A., Turanov A.V. Optimizaciya processa izomerizacii pentan-geksanovoy frakcii s ispolzovaniem kompleksnoj matematicheskoj modeli HYSYS-IZOMER // Neftepererabotka i nefteximiya. 2012. Vyp. 12. pp. 9–13.
3. Kravcov A.V., Ivanchina E.D., Kostenko A.V., Chekancev N.V., Gyngazova M.S. Uchet reakcionnoj sposobnosti uglevodorodov i potenciala katalizatora v inovacionnyx texnologiyax monitoringa promyshlennyx processov riforminga i izomerizacii benzinov // Neftepererabotka i nefteximiya. Nauchno-texnicheskie dostizheniya i peredovoj opyt, 2008. no. 9 pp. 10–16.
4. Kravcov A.V., Belyj A.S., Ivanchina E.D., Smolikov M.D., Kiryanov D.I., Kostenko A.V., Sharova E.S., Chekancev N.V. Optimizaciya vnutrennix ustrojstv reaktorov riforminga i izomerizacii s radialnym napravleniem dvizheniya syr'ya metodom matematicheskogo modelirovaniya // Neftepererabotka i nefteximiya. Nauchno-texnicheskie dostizheniya i peredovoj opyt, 2009. no. 3 pp. 36–44.
5. Chekancev N.V., Kravcov A.V., Dubrova T.V. Formalizovannyj mexanizm prevrashhenij uglevodorodov pentan-geksanovoy frakcii na poverxnosti bifunkcionalnyx Pt-katalizatorov izomerizacii // Izvestiya Tomskogo politexnicheskogo universiteta. 2008. t. 312. no. 3. pp. 34–37.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Косинцев В.И., д.т.н., профессор-консультант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.