

УДК 004.942

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И МОДЕЛИ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ НА ОСНОВЕ НЕПРЕРЫВНОГО ПОДХОДА

Микшина В.С., Касаткин В.В., Назина Н.Б., Погореловский М.А.

Сургутский государственный университет, Сургут, e-mail: mikshinavs@gmail.com

Первым и необходимым этапом разработки оптимального управления процессом является разработка адекватной математической модели. В случае процессов нефтепереработки математическая модель должна быть многоуровневой, и первым уровнем является моделирование кинетики реакций, протекающих в реакторе на основе изучения детального механизма превращения индивидуальных углеводородов и разработки подхода к описанию превращения многокомпонентного состава углеводородной смеси. Определение оптимальных параметров кинетической модели на основе экспериментальных данных является достаточно трудоемкой работой. В данной работе рассматривается задача оптимизации каталитического процесса на основе непрерывной кинетической модели. В представленной работе задача оптимизации каталитического процесса решается путем построения математической модели кинетики на базе механизма физико-химических реакций гидрокрекинга индивидуальных углеводородов. Особенность математического моделирования заключается в том, что процесс кинетики химических реакций гидрокрекинга индивидуальных углеводородов рассматривается с учетом протекания физико-химического процесса в представлении состава смеси непрерывным. В данной работе представлены результаты моделирования гидрокрекинга парафиновой фракции, а также разработан алгоритм решения дифференциальных уравнений в трехмерном пространстве с визуализацией процесса. Показана адекватность представленной математической модели.

Ключевые слова: кинетика, математическое моделирование, гидрокрекинг, непрерывный подход

MATHEMATICAL METHODS AND MODELS OF PROCESS MANAGEMENT OIL REFINING BASED ON A CONTINUOUS APPROACH

Mikshina V.S., Kasatkin V.V., Nazina N.B., Pogorelovskiy M.A.

Surgut State University, Surgut, e-mail: mikshinavs@gmail.com

The first and necessary step in the development of optimal process control is the development of an adequate mathematical model. In the case of oil refining processes, the mathematical model must be multilevel and the first level is to simulate the kinetics of reactions in the reactor based on the study of the detailed mechanism of conversion of individual hydrocarbons and the development of an approach to describe the transformation of the multicomponent composition of a hydrocarbon mixture. Determining the optimal parameters of the kinetic model on the basis of experimental data is a rather laborious work. In this paper, we consider the problem of optimizing the catalytic process based on a continuous kinetic model. In the present work, the problem of optimizing the catalytic process is solved by constructing a mathematical model of kinetics based on the mechanism of physicochemical reactions of hydrocracking of individual hydrocarbons. The peculiarity of mathematical modeling is that the kinetics of the chemical reactions of hydrocracking of individual hydrocarbons is considered taking into account the course of the physicochemical process in representing the mixture as continuous. This paper presents the results of modeling hydrocracking of a paraffin fraction, and also develops an algorithm for solving differential equations in three-dimensional space with visualization of the process. The adequacy of the presented mathematical model is shown.

Keywords: kinetics, mathematical modeling, hydrocracking, continuous approach

Повышение глубины переработки нефти – задача государственного значения, которая в настоящее время решается путем широкомасштабной модернизации нефтеперерабатывающих производств [1, 2]. На современном этапе развития нефтеперерабатывающей промышленности повышение глубины переработки нефти достигается за счет введения в эксплуатацию гидрогенизационных процессов, включая процесс гидрокрекинга, позволяющего перерабатывать тяжелые вакуумные дистилляты и получать высокий выход качественных моторных топлив [3–5].

Актуальность моделирования процессов глубокой переработки нефти, в частности гидрокрекинга, подтверждается необ-

ходимостью проведения данного процесса в наиболее оптимальных условиях с целью повышения эффективности деятельности предприятий нефтепереработки. В общем балансе предприятий нефтепереработки установка гидрокрекинга приносит до 40% прибыли предприятия.

Гидрокрекинг – один из методов получения средних дистилляторов из тяжелой нефти и остатков [6].

Определение параметров кинетической модели на основе экспериментальных данных является достаточно трудоемкой работой.

Задачи оптимизации таких сложных процессов эффективно решаются на основе применения современных методов ма-

тематического моделирования с использованием различных упрощений, например группировке индивидуальных реагентов в групповые псевдореагенты и группировке индивидуальных реакций в групповые реакции.

Математическое и компьютерное моделирование процесса гидрокрекинга заключается в систематическом подходе к кинетической и термодинамической подсистемам процесса переработки парафинов. Одна из проблем моделирования – широкий спектр компонентов в сырьевом и в продуктовом потоках.

В связи с этим моделирование сводится к созданию более ёмких псевдокомпонентов. Псевдокомпоненты позволяют осуществить нивелирование по некритичным составляющим, в свою очередь вывести закономерности по кинетике реакций крекинга [7].

Качество продукта переработки смеси углеводородов, предназначенного для использования в качестве бензинового топлива, оценивают с помощью октанового числа.

Октановое число – показатель, который характеризует детонационную стойкость топлива (бензина), применяемого в двигателях внутреннего сгорания с внешним смесеобразованием, то есть его устойчивость к воспламенению под высоким давлением.

Чем больше октановое число, тем выше детонационная стойкость, тем больше давления на него можно оказать, не вызывая детонации, то есть резкого возгорания. В современных автомобилях, где установлены двигатели внутреннего сгорания, октановое число является очень важным параметром,

поскольку бензин с более низким ОЧ может серьезно повредить поршни двигателя.

Октановое число равно содержанию (в % по объему) изооктана ($i-C_8H_{18}$) в его смеси с н-гептаном (у которого октановое число равно 0) при стандартных условиях испытания [8].

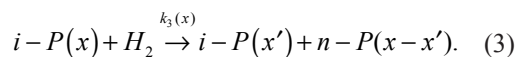
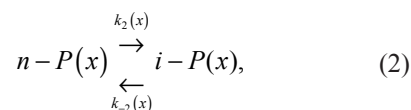
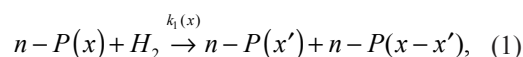
Цель исследования: разработка математической модели кинетики химических реакций гидрокрекинга индивидуальных углеводородов при условии протекания процесса в представлении состава смеси непрерывным

Материалы и методы исследования

Разработка непрерывных по составу моделей предполагает использование функций плотности распределения активации по некоторой выбранной переменной [6].

Выберем такой переменной температуру кипения молекулы.

Стехиометрическая модель реакций смеси н-парафинов при гидрокрекинге в терминах непрерывного состава соответствует схеме:



Кинетическая модель состоит из трех интегродифференциальных уравнений, первое из которых описывает крекинг и образование парафинов нормального строения, второе – изопарафинов и третье описывает расход водорода в системе:

$$\begin{aligned} \frac{df_1(x)}{dt} = & -k_1(x) f_1(x) f_3(x) + 2f_3(x) \int_x^b k_1(x) v_1(x, x') dx' - k_2(x) f_1(x) + \\ & + k_{-2}(x) f_2(x) f_3(x) \int_x^b k_3(x) v_2(x', x' - x) f_2(x) dx, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{df_2(x)}{dt} = & k_2(x) f_1(x) - k_{-2}(x) f_2(x) - k_{-3}(x) f_2(x) f_3(x) + \\ & + f_3(x) \int_x^b k_3(x') v_3(x', x) f_2(x') dx', \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{df_3(x)}{dt} = -f_3 \int_a^b [f_1(x) k_1(x) + f_2(x) k_3(x)], \quad (6)$$

где x – переменная интервала a, b ;

$f_1(x), f_2(x), f_3(x)$ – функции распределения состава нормальных парафинов, изопарафинов и количество водорода, соответственно;

$v_i(x)$ – матрица влияния, имеющая смысл вероятности разрыва связей $C - C$ в молекуле с длиной цепи x' с образованием компонента с длиной цепи x ;

$k_i(x)$ – константы скорости в зависимости от числа атомов углерода в реагирующей молекуле [6].

Начальные условия модели: $t = 0$, $f_{-i}(0) = f_{-i}(x)$, $j = (1, n)^-$, $a \leq x \leq x' < b$.

Для решения системы уравнений (4–6) использовался сравнительный анализ аналитического решения «Bench-mark experiment». Смысл этого метода заключается в фиксировании ядра компонентов, состоящего из вектора констант скорости математической модели (4)–(6). Фиксация ядра приводит к упрощению систем уравнений, превращая интегро-дифференциальные в обычные дифференциальные уравнения. В нашем случае фиксация происходит в точках $k_1(x)$, $k_2(x)$, $k_3(x)$, $k_{-2}(x)$, $k_{-3}(x)$.

Система уравнений (4)–(6) преобразуется в следующую систему:

$$\frac{df_1(x)}{dt} = -k_1(x)f_1(x)f_3(x) + 2f_3 \left\{ \begin{array}{l} v_1(x, x')f_1(x), x < x_1 \\ 0, x \geq x_1 \end{array} \right. - k_2(x)f_1(x) + k_{-2}(x)f_2(x)f_3 \left\{ \begin{array}{l} v_2(x', x' - x)f_1(x), x < x_3 \\ 0, x \geq x_3 \end{array} \right. , \quad (7)$$

$$\frac{df_2(x)}{dt} = k_2(x)f_1(x) - k_{-2}(x)f_2(x) - k_{-3}(x)f_2(x)f_3(x) + f_3(x) \left\{ \begin{array}{l} v_3(x', x' - x)f_1(x), x < x_3 \\ 0, x \geq x_3 \end{array} \right. , \quad (8)$$

$$\frac{df_3(x)}{dt} = q f_2(x). \quad (9)$$

Рассмотрим случай, когда $x < x_1, x < x_2, x < x_3, x < x_{-2}, x < x_{-3}$.

Предположим, что $f_2(x) = e^{\alpha_2 t} w(x)$, $a f_3(x) = e^{g\alpha_2 t} w(x)$ и подставив f_2 и f_3 в уравнение (8), получим

$$f_1(x, t) = k_2^{-1} (\alpha_2 w(x) + k_{-2}(x) w(x)) e^{\alpha_2 t} - (v_3(x) - k_{-3}(x)) e^{\alpha_2(\delta+1)t} w^2(x).$$

Приравняем уравнения (7) и (8) и подставим найденные ранее $f_1(x)$, $f_2(x)$ и $f_3(x)$. Получим

$$\begin{aligned} & k_2^{-1}(x) \alpha_2 (\alpha_2 w(x) + k_{-2}(x) w(x)) e^{\alpha_2 t} - (v_3(x) - k_{-3}(x)) \alpha_2 (\delta+1) e^{\alpha_2(\delta+1)t} w^2(x) = \\ & = -k_1(x) k_2^{-1}(x) [(\alpha_2 w(x) + k_{-2}(x) w(x)) e^{\alpha_2 t} - (v_3(x) - k_{-3}(x)) e^{\alpha_2(\delta+1)t} w^2(x)] e^{g\alpha_2 t} w(x) \\ & + 2e^{2g\alpha_2 t} w^2(x) v_1(x) k (\alpha_2 w(x) + k_{-2} w(x)) e^{\alpha_2 t} + (v_3(x) - k_{-3}(x)) e^{\alpha_2(\delta+1)t} w^2(x) + \\ & + k_{-2}(x) e^{2\alpha_2 t} w^2(x) e^{\delta\alpha_2 t} w(x) v_2(x). \end{aligned}$$

Объединив подобные элементы, уравнение преобразуется к виду

$$\begin{aligned} & k_2^{-1}(x) \alpha_2 (\alpha_2 + k_{-2}(x)) = -k_1(x) k_2^{-1}(x) (\alpha_2 + k_{-2}(x)) - (\alpha_2 + k_{-2}(x)) \\ & 2e_1^{(2g\alpha_2 t)} w^2(x) v(x) - (v_3(x) - k_{-3}(x)) \alpha_2 (\delta+1) = (v_3(x) - k_{-3}(x)) - k_1(x) k_2^{-1}(x) (\alpha_2 + k_{-2}(x)). \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, из уравнения (10) вытекают следующие равнозначные решения:

$$-v_1(x) = 0 \Rightarrow v_3(x) \text{ и } \alpha_2(x) = 1 \quad (11)$$

$$-v_2(x) = 0 \Rightarrow \delta = 1. \quad (12)$$

Взяв в качестве примера (12), получим аналитическое решение:

$$f_1(x, t) = (1 - k_3(x)) - k_1(x) k_2^{-1}(x) (1 + k_{-2}(x)), \quad (13)$$

$$f_2(x, t) = e^t w(x), \quad (14)$$

$$f_3(x, t) = e^{gt} w(x). \quad (15)$$

Результаты исследования и их обсуждение

В таблице представлены результаты расчета гидрокрекинга парафиновой фракции по модели (4)–(6). Расчет проводился для температуры $T = 389,5^\circ\text{C}$ и давлении $P = 40$ атм. В первом и втором столбцах таблицы представлены названия и состав исходного сырья многокомпонентной смеси. В столбце 3 – состав продуктов, полученных в результате эксперимента нефтепереработки. В 4 – состав сырья, полученного в результате расчетов по математической модели.

Углеводородный состав сырья и продуктов гидрокрекинга смесей n -парафинов ($T = 389,85^\circ\text{C}$, $P = 40$ атм)

Углеводороды	Сырье, % вес	Продукты, % вес	
		Эксперимент	расчетные
водород	100	50	58,356
метан	0	0,55	0
этан	0	2,7	0
пропан	0	15,25	0
изобутан	0	10,87	8,4
бутан	10	14,42	12,4
изопентан	20	9,46	13,56
изогептан	14,42	6,60	10,42
пентан	9,46	0,00	0
изодекан	0	0,00	0
изогексан	0,0	23,57	20,02
гексан	40	7,26	35,054
гептан	20	3,99	15,054
изооктан	3,99	8,00	8,660
октан	8	0,00	7,999
нонан	0	0,00	0
декан	0	0,00	0
ундекан	0	0,00	0

Результат расчета по модели (4)–(6) представлены трехмерным графиком на рисунке. По оси x – название компонент состава, по оси y – количество компоненты в составе и по оси z – время расчета (рисунок).

Алгоритм расчета модели (4)–(6) заключается в следующем:

1. Задать начальное время работы модели $t = 0$, $\Delta t = 0,1$.
2. Распределить исходный состав по трем категориям: изопарафины, нормальные парафины и водород.
3. Для каждой категории подобрать функцию плотности распределения вероятностей.
4. Используя значения параметров процесса (констант скоростей). компонентом вектора начального состава смеси, рассчитать результаты процесса.
5. Рассчитать значение октанового числа.

6. $t = t + \Delta t$ и перейти к шагу 2.

7. Если значение октанового числа на каком-то шаге моделирования уменьшится – прекратить расчет.

8. Если значение октанового числа не увеличивается в сторону заданного предела – прекратить расчет. Проанализировать результаты. Изменить значения параметров, связанные с технологическими показателями процесса. Вновь запустить расчет.

9. Если $t \geq t_{\text{OPT}}$ – прекратить расчет, вывести результат расчетов, проанализировать результаты, изменить значения параметров, связанные с технологическими показателями процесса. Вновь запустить расчет.

Адекватность модели для данного примера проверялась с помощью критерия Фишера:

$$F = \frac{\widetilde{\sigma}_x^2}{\widetilde{\sigma}_y^2} \sim F(m-1, n-1),$$

где $\widetilde{\sigma}^2 = \frac{\sum x_i^2}{n} - \bar{x}^2$ – выборочная дисперсия; σ_x^2 – продукты (эксперимент), σ_y^2 – продукты (расчет).

Результат проверки на адекватность: $\widetilde{\sigma}_x^2 = 147,42$, $\widetilde{\sigma}_y^2 = 223,18$, $F = 0,83$.

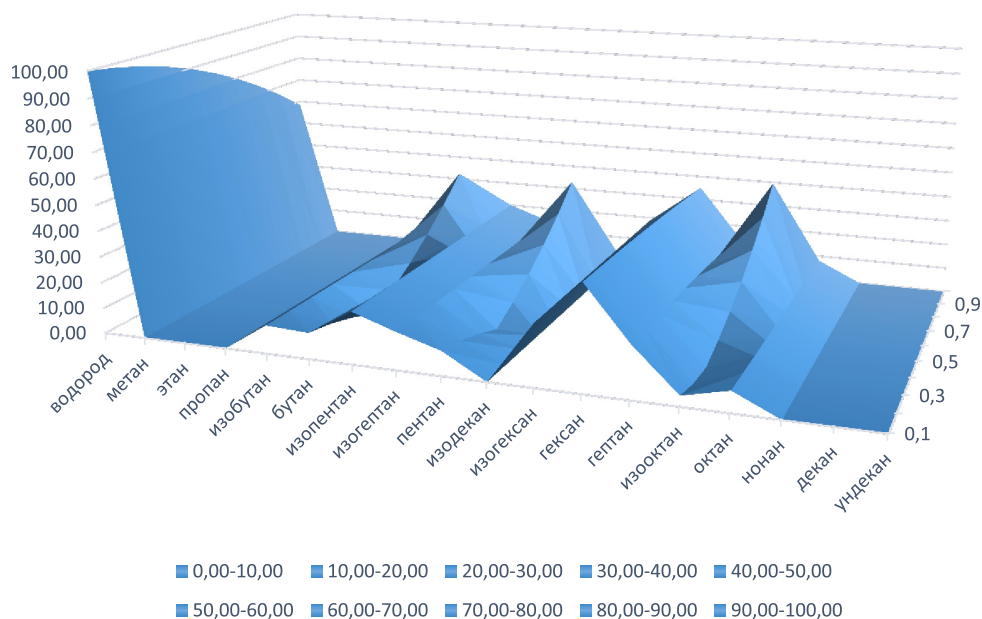
Для выяснения значимости проверки адекватности критерия Фишера использовали шкалу Чеддока:

- 1) $0,1 < F < 0,3$: слабая;
- 2) $0,3 < F < 0,5$: умеренная;
- 3) $0,5 < F < 0,7$: заметная;
- 4) $0,7 < F < 0,9$: высокая;
- 5) $0,9 < F < 1$: очень высокая.

Критерий Фишера показал высокую и прямую связь между данными: «продукты (эксперимент)» и «продукты (расчет)», так как значение коэффициента F входит в интервал $(0,7; 0,9)$.

Выводы

Таким образом, разработана математическая модель кинетики реакций процесса гидрокрекинга смеси n -парафинов. Кинетическая модель, представленная в форме интегро-дифференциальных уравнений, позволяет в значительной мере сократить математическое описание процесса в реакторе. Алгоритм решения дифференциальных уравнений в трехмерном пространстве позволил визуализировать результаты процесса. Расчеты на модельной смеси и сравнение результатов расчета с результатами лабораторного эксперимента показали, что на 9-м шаге моделирования при заданных параметрах удастся достичь значения октанового числа, равного 70.



Результаты расчета процесса гидрокрекинга n-парафинов фракции

Дальнейшая оптимизация возможна при условии правильно подобранных технологических параметров. Показана адекватность представленной математической модели при заданных начальных условиях.

Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ 18-47-860003 р_а «Математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии на основе динамических моделей в терминах смесей непрерывного состава».

Список литературы

1. Капустин В.М. Инновационное развитие нефтепереработки и нефтехимии России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2011. № 6. С. 3–7.
2. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Винокуров Б.В. Место гидрогенизационных процессов в модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. № 7. С. 8–11.
3. Хавкин В.А., Винокуров Б.В., Гуляева Л.А., Шмелькова О.И., Виноградова Н.Я. О схемах НПЗ глубокой переработки нефти за рубежом и в России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2011. № 5. С. 3–7.
4. Галкин В.В., Махиянов В.А., Левинбук М.И. Комплексный анализ эффективности схем переработки нефти в зависимости от мощности НПЗ в условиях изменения законодательства РФ. Часть 2 (с учётом схем глубокой переработки, влияния цены нефти) // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2014. № 2. С. 3–9.
5. Иванова А.С., Корнеева Е.В., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Буднева А.А., Просвирин И.П., Зайковский В.И., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии нанесенных Ni-W-катализаторов // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 3. С. 457–469.
6. Погореловский М.А., Микшина В.С., Назина Н.Б. К вопросу математического моделирования кинетики реакций процессов нефтепереработки // Вестник кибернетики. 2017. № 4. С. 129–134.
7. Глик П.А. Этапы моделирования процесса гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых (Томск, 29 мая – 1 июня 2017 г.). Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2017. С. 292–293.
8. Скобелев В.Н., Хотунцова С.В., Благовещенский В.В. К механизму действия октаноповышающих присадок // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2015. № 30 (56). С. 49–52.