

УДК 665.654.2+531.424+546.22+546.17

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ СЫРЬЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА

© 2020 г. Chen Fan¹, Jian Long¹. *

¹Key Laboratory of Advanced Control and Optimization for Chemical Processes, Ministry of Education, East China University of Science and Technology (ECUST), Shanghai, 200237 China

*E-mail: longjian@ecust.edu.cn

Поступила в редакцию 15.02.2019 г.

После доработки 28.05.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2019 г.

В данной работе с помощью программы ASPEN HYSYS смоделирована промышленная установка гидрокрекинга производительностью 2.4 млн тонн в год. Согласно набору данных с одного из китайских нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), были оптимизированы ключевые параметры, к которым чувствителен выход продуктов. Показано, что модель, прогнозирующая выход определенных продуктов, хорошо описывает промышленные данные. На основании скорректированной модели исследовано влияние свойств сырья на распределение продуктов. Результаты расчетов показывают, что существует линейная корреляция между показателями сырья и массового выхода продуктов, что указывает на то, что в качестве дельта-базовых значений для линейно программируемой модели, используемой в планировании производства, можно непосредственно использовать результаты расчетов.

Ключевые слова: гидрокрекинг, распределение продуктов, удельная плотность, содержание серы, содержание азота

DOI: 10.31857/S0028242120020021

С технической, экономической и экологической точек зрения гидрокрекинг (ГК) является одним из наиболее важных процессов современного НПЗ [1]. С помощью катализатора и избытка водорода ГК превращает менее ценные тяжелые фракции нефти, такие как вакуумный газойль (ВГ), полученный перегонкой нефти, в широкий диапазон более ценных низкокипящих продуктов, таких как лигроин, керосин и дизельное топливо [2]. Продукты, полученные в результате процесса ГК, обычно имеют превосходное качество. Например, керосин обладает большим значением максимальной высоты некопящего пламени и низкой температурой кристаллизации, дизельное топливо – большим значением цетанового числа и низким содержанием серы [3]. Кроме того, в связи с чрезвычайно гибкими и универсальными условиями эксплуатации, а также большим выходом жидких продуктов, ГК привлекает к себе все больший интерес как со стороны промышленных инженеров, так и со стороны ученых [4].

В целях оптимизации схемы отбора прямогонных фракций, а следовательно, свойств сырья для ГК, а также операционных параметров, необходимы эффективная модель производства и строгая кинетическая модель. Для эффективной модели производства в процессе принятия решения

широко применялись модели линейного программирования (ЛП). В последние десять лет были разработаны и используются на НПЗ коммерческие пакеты программ, как, например, PIMS (Process industry modeling system) компании Aspen Technology, основанные на этом методе. В PIMS-модели для представления вторичных процессов используют дельта-базовую структуру, где базовые значения – исходный выход продуктов, а дельта-значения – отклонение от выхода под влиянием свойств сырья или операционных параметров. Хотя PIMS-модель дает превосходную экономическую оценку, при разных условиях эксплуатации и для других типов сырья из различных прямогонных фракций не всегда удается поддерживать параметры модели, такие как дельта-базовые значения, в актуальном состоянии [5]. Кроме того, из данных большинства китайских НПЗ доступны лишь дельта-базовые значения для существующих PIMS-моделей, что делает модель ЛП непригодной для точного и правильного прогноза и оптимизации новых схем производства. Поэтому необходимо ввести строгую модель для коррекции и обновления дельта-базовых значений в модели ЛП.

Сырье ГК – прямогонная фракция – представляет собой сложную смесь, содержащую ты-

сячи химических соединений, что до некоторой степени затрудняет описание кинетики реакции ГК на молекулярном уровне. Возможный упрощенный подход для решения этой проблемы заключается в применении метода дискретизации для разделения различных химических соединений на несколько псевдокомпонентов по их реакционной способности. В литературе широко освещены модели процесса ГК, основанные на дискретном кинетическом подходе, которые, как правило, можно разделить на две категории:

(1) дискретные модели, не основанные на структуре молекулы,

(2) дискретные модели, основанные на структуре молекулы [2].

В отличие от первой, вторая группа, которая выделяет псевдокомпоненты согласно структурным характеристикам молекул, может обеспечить более фундаментальное понимание процесса ГК, и, таким образом, является более подходящей для получения дельта-базовых значений для моделей ЛП.

Дискретные модели, основанные на структуре молекул, обычно требуют большего количества аналитических данных, чем дает стандартный анализ на НПЗ, что ограничивает их применение в промышленной модели. Для решения данной проблемы модель ГК фирмы Aspen HYSYS Petroleum Refining использует модель реакционной кинетики с 97 псевдокомпонентами, в которой для характеристики исходного сырья процесса предлагается обратное приближение [6]. В этом приближении требуется небольшое число показателей свойств сырья, а именно плотность, кривая разгонки, содержание серы и азота. Модель ГК в HYSYS Refining является ультрасовременной системой моделирования, которая может быть использована для моделирования одностадийного и двухстадийного процессов, блока ГК как автономной единицы или как части технологической схемы всего НПЗ, включает систему определения характеристик сырья, реакторный блок, а также контуры рециркулирующего газа, разделения продуктов и картограмму продуктов. Модель содержит встроенную базу данных для различных типов сырья, таких как легкий и тяжелый ВГ, каталитический газойль каталитического крекинга и других, и используемый для изменения распределения псевдокомпонентов выбранного сырья инструмент под названием "Feed Adjust", который минимизирует различие между измеренными и рассчитанными объемными свойствами сырья [6].

В связи с этим, для изучения влияния свойств сырья на распределение продуктов в процессе ГК может быть использована модель ГК-программы HYSYS. На заводских данных с промышленной установки ГК одного из китайских НПЗ построена и проверена математическая модель программы.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На рис. 1 приведена упрощенная технологическая схема стандартной одностадийной установки ГК. Сырье прокачивается и смешивается со свежим и циркулирующим водородом. Затем перед подачей в реактор гидроочистки (ГО) происходит нагревание смеси в печи до реакционной температуры – около 350°C. В реакторе ГО загружено несколько слоев катализатора и установлены системы подачи водорода. Реакционный поток из реактора ГО затем поступает в реактор гидрокрекинга (ГК) для осуществления дальнейшей реакции ГК. Подобно реактору ГО, в реакторе ГК также имеется несколько слоев катализатора и между слоями установлены системы подачи водорода. Поток из реактора ГК поступает в сепаратор высокого давления (С), где вверху отбирается и затем после компримирования возвращается в систему циркулирующий водород. Для получения основных продуктов процесса ГК, включая легкую фракцию (ЛФ), легкий (ЛБ) и тяжелый бензин (ТБ), керосин (К), дизельное топливо (ДТ) и кубовый остаток (КО), жидкие продукты направляют в колонну ректификации.

В данной работе построена HYSYS ГК-модель согласно заводским данным с промышленной установки ГК одного из китайских НПЗ с мощностью 2.4 млн тонн в год. Установка состоит из реактора ГО с тремя слоями катализатора и реактора ГК с 4-мя слоями. В качестве модельного сырья выбран легкий вакуумный газойль (ЛВГ). Из результатов стандартных лабораторных анализов завода выбраны объемные свойства сырья, включающие кривую разгонки, удельную плотность, содержание серы и азота. Как указано выше, для образования в модели 97 псевдокомпонентов с помощью инструмента "Feed Adjust" были использованы реальные характеристики ЛВГ. 97 псевдокомпонентов связаны между собой 1170-ю реакциями, включая реакцию гидрокрекинга парафинов, реакции с открытием кольца, dealкилирование ароматических углеводородов, нафтенов, азот- и серосодержащих соединений, гидрирование ароматических углеводородов и неосновных соединений азота и стабильных к гидрообессериванию серосодержащих компонентов, гидрообессеривание (ГОС) стерически доступных серосодержащих компонентов и гидродеазотирование (ГАД) азотсодержащих соединений и др. На рис. 2 показана схема реакций. За основу взят механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда–Хоугена–Ватсона (ЛХХВ) с необратимыми и обратимыми стадиями для уравнения скорости реакции [6].

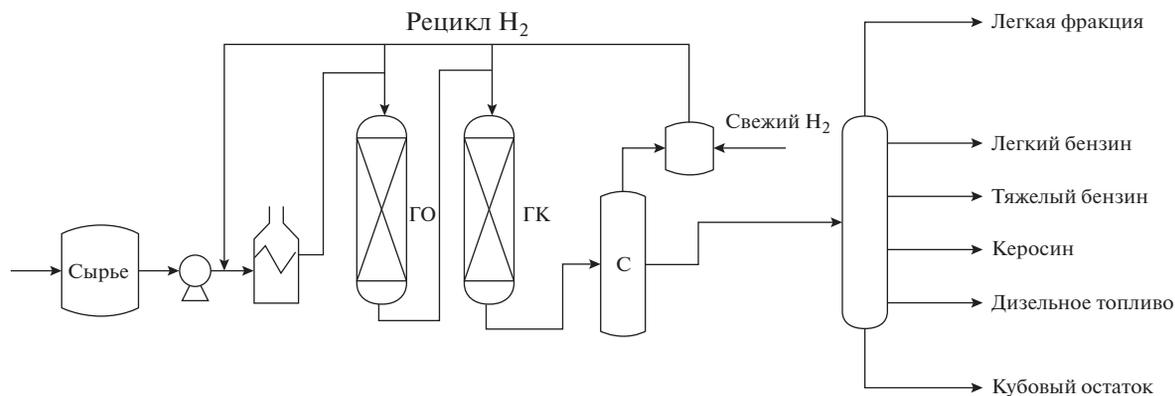


Рис. 1. Технологическая схема стандартной одностадийной установки ГК.



Рис. 2. Реакционная схема процесса ГК, где P – парафиновые, N – нафтеновые и A – ароматические углеводороды, индексы $i - 1$, i и $i + 1$ обозначают более легкие, средние и более тяжелые псевдокомпоненты соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Калибровка модели. В модели HYSYS ГК в общей сложности существуют 48 активных параметров, которые можно использовать для калибровки модели в соответствии с заводскими данными при разных условиях эксплуатации. Поскольку в данной работе мы сосредоточились на влиянии свойств сырья на распределение продуктов, среди всех 48 параметров, как показано в табл. 1, для калибровки выбраны 11 тех, к которым наиболее чувствителен выход продуктов. Путем минимизации суммы квадратичных отклонений между действительным выходом и выходом, предсказанным моделью, согласно следующей целевой функции оптимизируются значения 11 активных параметров модели:

$$\min f(x) = \sum_{i=1}^n (Y_{\text{actual}}^i - Y_{\text{predict}}^i)^2, \quad (1)$$

где Y_{actual}^i и Y_{predict}^i – действительный и прогнозируемый выход соответственно. Для повышения эффективности оптимизации применялся алгоритм дифференциальной эволюции (ДЭ), подроб-

но описанный в нашей прошлой работе [7]. Также в табл. 1 показаны активные оптимизированные параметры. Для калибровки ГК-модели собиралась база данных из данных о выходе продуктов и системы управления лаборатории промышленной установки ГК в течение последних трех месяцев. Свойства сырья варьировались в широком диапазоне (удельная плотность: 0.89–0.92, содержание серы: 1.0–2.0, содержание азота: 600–1800 ppm). В табл. 2 и на рис. 3 приведены полученные данные и данные, предсказанные моделью.

Из табл. 2 и рис. 3 видно, что средние прогнозируемые ошибки модели ГК для легкой фракции, легкого и тяжелого бензина, керосина, дизельного топлива и кубового остатка составляют 0.08, 0.10, 0.30, 0.54, 0.51 и 0.51% соответственно, что показывает отличное соответствие между промышленными данными и значениями, предсказанными моделью. Поскольку собранные данные охватывают относительно широкий диапазон свойств сырья, результаты, показанные в табл. 2 и на рис. 3, свидетельствуют о том, что оптимизированные активные параметры модели ГК являются гибкими.

Таблица 1. Исходные и оптимизированные значения активных параметров модели ГК

№	Описание активного параметра	Исходное значение	Оптимизированное значение
1	Активность 1-го слоя катализатора в реакторе ГО	0.80	0.61
2	Активность 2-го слоя катализатора в реакторе ГО	0.80	1.03
3	Активность 3-го слоя катализатора в реакторе ГО	0.80	1.50
4	Активность 1-го слоя катализатора в реакторе ГК	0.80	0.98
5	Активность 2-го слоя катализатора в реакторе ГК	0.80	0.65
6	Активность 3-го слоя катализатора в реакторе ГК	0.80	0.70
7	Активность 4-го слоя катализатора в реакторе ГК	0.80	0.55
8	Суммарная активность по реакциям крекинга	0.60	0.52
9	Активность крекинга по фракции С6–430°F	0.10	0.01
10	Активность крекинга по фракции 430–950°F	0.60	0.43
11	Активность крекинга по фракции 950+°F	0.60	0.81

Влияние свойств сырья на распределение продуктов. Основываясь на скорректированной модели ГК, мы смогли в данной работе изучить влияние свойств сырья на распределение продуктов на промышленной установке ГК. Для рассмотрения взяты три обычных аналитических свойства, включая относительную плотность, содержание серы и азота. Для получения базовых значений выхода в стандартных реакционных условиях использовали сырье со стандартными свойствами, то есть со специфической плотностью 0.91, содержанием серы 1.5 мас. % и содержанием азота 1200 ppm. Затем, изменяя значения с небольшим шагом, эти три параметра изменялись в диапазонах 0.89–0.93 для относительной плотности, 1.3–1.7 мас. % для содержания серы и 800–1600 ppm для содержания азота, а содержание основного азота было установлено как одна треть от общего содержания азота. Для исключения влияния операционных параметров поддерживались постоянные реакционные условия: массовый расход ЛВГ – 275 т/ч, общее давление – 15.6 МПа, соотношение газ : сырье – 750 м³/нм³, температура на входе в слой катализатора ГО и ГК – 345, 370, 380, 387, 391 и 389°C соответственно, температуры отбора легкого и тяжелого бензина, керосина и дизельного топлива в ректификационной колонне зафиксированы 65, 165, 245, и 355° соответственно. На рис. 4а–в показаны результаты расчетов.

Из рисунка видно, что существуют точные линейные зависимости массового выхода продуктов от трех свойств сырья, указывающие на то, что для получения дельта-базовых значений для модели ЛП можно непосредственно использовать расчетные результаты из данной работы. Как видно из рис. 4а, с увеличением относительной плотности сырья возрастает массовый выход тяжелого остатка, в то время как снижается массовый выход остальных продуктов. Это согласуется с общим мнением о том, что более тяжелое сырье приводит к получению более тяжелых продуктов. Следует отметить, что массовый выход дизельного топлива снижается незначительно. Это связано с тем, что дизельное топливо является вторым по тяжести продуктом, поэтому более тяжелое сырье также в какой-то степени оказывает положительное влияние на выход дизельного топлива.

На рис. 4б показано влияние содержания серы на распределение продуктов. В общем, влияние изменения содержания серы меньше, чем влияние относительной плотности. С увеличением содержания серы в сырье незначительно увеличивается массовый выход легкой фракции, керосина и кубового остатка, в то время как выход легкого и тяжелого бензина и дизельного топлива незначительно снижается. Увеличение легких фракций можно объяснить тем фактом, что сырье с большим содержанием серы образует большее коли-

Таблица 2. Сравнение действительных и предсказанных значений массового выхода продуктов (%)

Набор данных	Легкая фракция			Легкий бензин			Тяжелый бензин		
	эксп.*	мод.**	ошибка	эксп.	мод.	ошибка	эксп.	мод.	ошибка
1	4.14	4.29	0.15	4.57	4.70	0.13	14.65	15.12	0.47
2	3.92	4.00	0.07	4.10	4.17	0.07	13.75	14.13	0.38
3	4.28	4.18	0.10	3.77	3.67	0.10	15.37	15.08	0.29
4	4.27	4.24	0.03	4.37	4.28	0.09	14.31	14.51	0.20
5	4.11	4.01	0.10	3.91	4.03	0.12	14.14	13.92	0.22
6	4.07	3.98	0.10	3.82	3.83	0.01	14.51	14.10	0.41
7	4.15	4.04	0.10	2.84	2.74	0.10	15.82	15.36	0.46
8	4.07	4.03	0.05	3.44	3.53	0.09	15.42	15.34	0.08
9	4.04	4.11	0.07	1.94	2.15	0.21	15.69	16.01	0.32
10	4.18	4.13	0.06	2.46	2.42	0.04	15.50	15.35	0.15
Среднее			0.08			0.10			0.30
Набор данных	Керосин			Дизельное топливо			Кубовый остаток		
	эксп.	мод.	ошибка	эксп.	мод.	ошибка	эксп.	мод.	ошибка
1	26.09	26.87	0.77	30.52	29.77	0.76	20.02	19.25	0.77
2	26.39	26.08	0.31	30.83	31.02	0.19	21.01	20.61	0.41
3	24.45	24.16	0.30	28.64	29.08	0.43	23.48	23.83	0.34
4	25.79	24.84	0.94	27.48	27.86	0.38	23.78	24.27	0.49
5	24.52	24.96	0.44	27.38	27.00	0.38	25.94	26.07	0.14
6	24.34	23.84	0.50	28.18	28.44	0.26	25.08	25.81	0.73
7	24.08	23.24	0.84	27.25	28.04	0.80	25.87	26.58	0.72
8	23.99	24.12	0.14	26.50	27.17	0.66	26.58	25.81	0.77
9	24.91	25.67	0.76	28.57	27.73	0.85	24.85	24.34	0.51
10	25.01	24.58	0.43	29.64	30.07	0.43	23.21	23.46	0.25
Среднее			0.54			0.51			0.51

*Эксп. — действительное значение выхода; **мод. — значение выхода, предсказанное моделью.

чество сернистого газа. Тенденции изменения выхода легкого и тяжелого бензина, дизельного топлива и кубового остатка от содержания серы такие же, как и тенденции от относительной плотности, что согласуется с тем фактом, что серосодержащие соединения чаще накапливаются в тяжелых фракциях, чем в легких. Примечательно то, что противоположной тенденцией характеризуется выход керосина, что возможно вызвано тем, что реакции ГК, направленные на средние

дистилляты, облегчаются, когда возрастает количество тяжелых компонентов.

Как показано на рис. 4в, для азота изменения в выходе продуктов являются более значительными, чем изменения на рис. 4а и 4б. По мере увеличения содержания азота выход кубового остатка становится больше, а выход остальных продуктов снижается. Принимая во внимание, что изменение в содержании азота, равное 200 ppm, меньше, чем изменение относительной плотности на 0.01

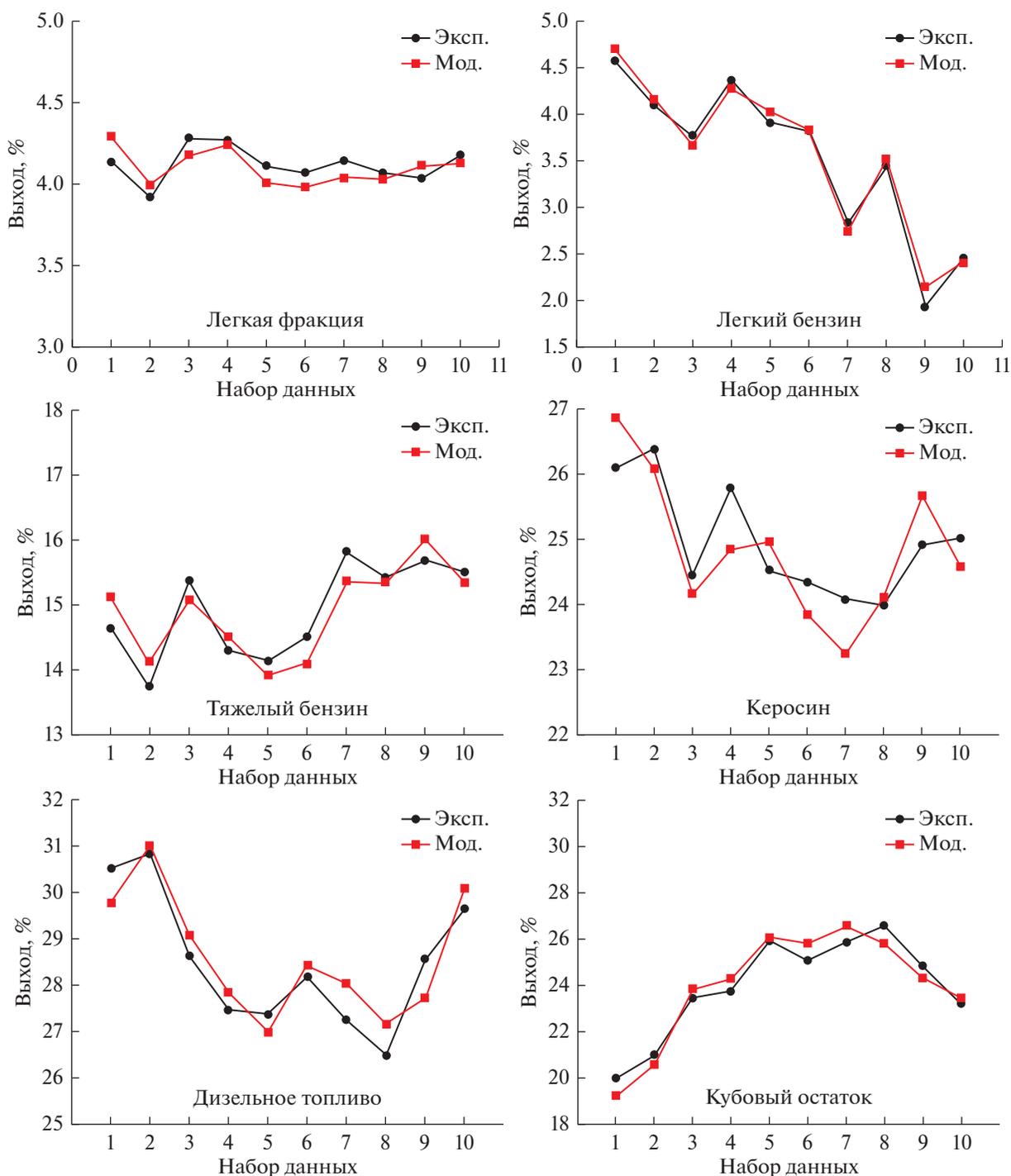


Рис. 3. Сравнение между действительными значениями выхода продуктов (черная линия с круглыми маркерами) и значениями, предсказанными моделью (красная линия с квадратными маркерами).

и содержания серы на 0.1 мас. %, влияние содержания азота на распределение продуктов еще выше. Эту значительную разницу можно объяснить следующим образом. Катализатор ГК является бифункциональным катализатором, и зачастую в качестве катализаторов крекинга используют

цеолиты, в которых кислотные центры рассматриваются как активные в крекинге центры. Азотсодержащие соединения, особенно основные азотсодержащие соединения, могут блокировать некоторые кислотные центры и таким образом в некоторой степени дезактивировать ката-

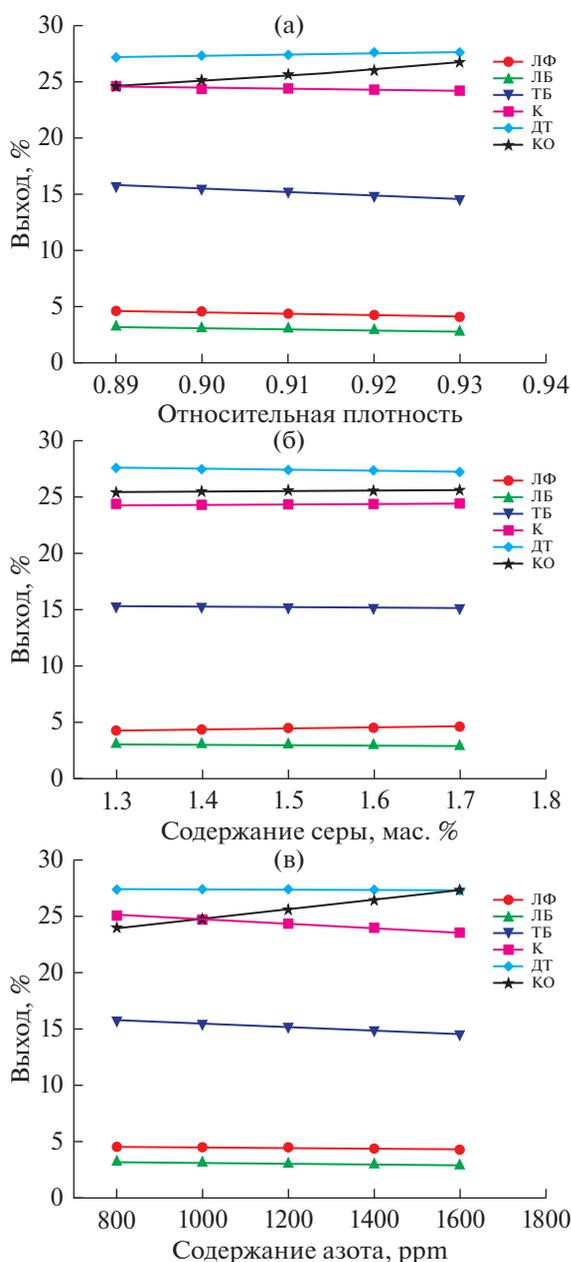


Рис. 4. Влияние свойств сырья на выход продуктов в процессе ГК: а – относительной плотности; б – содержания серы; в – содержания азота.

лизатор крекинга. Эти результаты означают, что модель ГК-HYSYS не только отражает изменения компонентов сырья, но также может принимать во внимание влияние каталитической активности.

Таким образом, в данной работе, согласно заводским данным с промышленной установки ГК мощностью 2.4 млн тонн/год одного из китайских НПЗ, построена модель HYSYS ГК. Для калибровки модели ГК, используя алгоритм, среди всех 48 активных параметров модели выбраны 11, которые наиболее чувствительны к выходу про-

дуктов. Сравнивая заводские данные и результаты, предсказанные моделью, можно утверждать, что скорректированная модель демонстрирует высокую точность и гибкость.

На основании соответствующей модели изучено влияние трех стандартных свойств сырья на распределение продуктов. Из рассчитанных данных видно, что существует линейная корреляция между тремя свойствами сырья и массовым выходом продуктов, что указывает на то, что для получения дельта-базовых значений модели ЛП непосредственно можно использовать рассчитанные значения, полученные в данной работе. Влияние содержания азота на распределение продуктов является более значительным, чем влияние относительной плотности и содержания серы, из чего следует, что модель ГК-HYSYS не только может представлять изменения в составе сырья, но также может учитывать влияние каталитической активности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Даная работа поддержана: National Natural Science Foundation of China (No. 21303102, 21506050), the Fundamental Research Funds for Central Universities (222201714029, 222201814038).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Jian Long: <https://orcid.org/0000-0002-3221-309X>

Chen Fan: <https://orcid.org/0000-0003-2588-2516>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Felix G., Quitian A., Rodriguez E., Ancheyta J., Trejo F. // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. P. 11690.
2. Chang A.F., Pashikanti K., Liu Y.A. / *Refinery Engineering: Integrated Process Modeling and Optimization*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
3. Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G., Dik P.P., Klimov O.V., Pereyema V.Y., Gerasimov E.Y., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S. // *Catal*. Today. 2018. V. 305. P. 117.
4. Elkilani A., Fahim M. // *Pet. Sci. Technol*. 2015. V. 33. P. 237.
5. Sadighi S., Ahmad A. // *Can. J. Chem. Eng.* 2013. V. 91. P. 1077.
6. *Aspen Technology*, Aspen HYSYS Petroleum Refining Unit Operations & Reactor Models: Reference Guide (Aspen Technology, Inc., Bedford, USA, 2017).
7. Long J., Mao M.S., Zhao G.Y. // *Pet. Sci. Technol*. 2015. V. 33. P. 1380.