

На этих примерах показано, что кластерный анализ позволяет объединять нефти в кластеры, при этом учитывается близость образцов по всем параметрам одновременно, что дает результат сопоставимый с исследованиями, проводимыми другими методами

Литература

1. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири.- М.: Недра, 1987. – 181 с.
2. Костырева Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири: Автореф. дис. ... канд.геол.-минер.наук. – Новосибирск, 2003. – 20 с.
3. Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. The biomarker guide. – Cambridge, U.K., 2005, – 1155 p.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА СЫРЬЯ

В.В. Платонов, Е.В. Францина

Научные руководители доцент Е.Н. Ивашкина, профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время одним из направлений использования олефинов является получение линейных алкилбензолов (ЛАБ). ЛАБ представляют собой смесь углеводородов ароматического ряда, которые после сульфирования используют в качестве полуфабриката при производстве синтетических моющих средств. Одним из основных достоинств ЛАБ является их безопасность для окружающей среды [1]. Процесс производства ЛАБ разделен на несколько этапов. На установке предфракционирования происходит выделение *n*-парафинов C₁₀–C₁₃, затем полученные парафины подвергают дегидрированию на платиносодержащем катализаторе. На третьем этапе происходит алкилирования бензола моноолефинами с получением ЛАБ. Завершающим этапом является сульфирование ЛАБ с получением линейных алкилбензолсульфонатов [2].

Одной из основных проблем при производстве ЛАБ является продление срока службы катализатора путем подбора оптимальных режимных параметров процесса дегидрирования с учетом постоянно меняющегося состава сырья. В связи с этим было проведено исследование работы установки получения олефинов при изменении состава исходного сырья при постоянной заданной концентрации целевого продукта – моноолефинов – в продуктовой смеси реактора дегидрирования.

В качестве исходных данных были взяты составы сырья, поступающего в блок дегидрирования (таблица).

Таблица

Состав сырья, поступающего с установки предфракционирования на стадию дегидрирования парафинов

Компоненты	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
C ₉ H ₂₀	0,01	0,00	0,00
C ₁₀ H ₂₂	14,28	13,18	15,40
C ₁₁ H ₂₄	29,45	35,79	31,06
C ₁₂ H ₂₆	29,52	28,74	29,64
C ₁₃ H ₂₈	23,25	19,11	19,85
C ₁₄ H ₃₀	0,36	0,47	0,40
Циркулирующие ЛАБ	1,19	0,85	1,15
Изопарафиновые углеводороды	1,94	1,86	2,50

При проведении расчетов были заданы следующие условия: давление в блоке дегидрирования 0,19 МПа; мольное соотношение водород/сырье – 6,89; расход сырья – 75,07 м³/ч; начальная подача воды – 4 л/ч; заданная концентрация моноолефинов 9,2 масс. %; давление в реакторе гидрирования 1,35 МПа; температура 181,93 °С; мольное соотношение водород/диолефины 1,46.

В ходе проведения расчетов была рассчитана прогнозная температура в реакторе дегидрирования, необходимая для поддержания постоянной выработки ЛАБ и концентрации олефинов в зависимости от изменяющегося состава сырья. Полученная зависимость представлена на рисунке 1.

Изопарафиновые углеводороды обладают большой реакционной способностью в реакциях дегидрирования и дециклизации. Из-за наличия тяжелых (изопарафиновых) углеводородов в исходном сырье в процессе дегидрирования на платиносодержащем катализаторе происходит образование коксогенных структур. Вследствие чего происходит падение его активности. В связи с этим необходимо увеличивать температуру в реакторном блоке для поддержания необходимой активности катализатора. На рисунке 1 видно, что срок службы катализатора при использовании сырья 3 заметно ниже, чем при использовании сырья 1 и 2. Это вызвано тем, что содержание тяжелых углеводородов в сырье 3 значительно больше, чем в сырье 1 и 2, следовательно, дезактивация катализатора будет происходить значительно быстрее.

Содержание тяжелых парафиновых в сырье 1 и 2 практически одинаково, тем не менее, срок службы катализатора при работе на сырье 2 ниже, чем на сырье 1. Это связано с тем, что концентрация углеводородов C₁₂–C₁₃ в сырье 2 меньше, чем в сырье 1. Известно [3], что парафиновые углеводороды C₁₂–C₁₃ обладают большей

реакционной способностью в реакциях дегидрирования, нежели углеводороды ряда C_{10} – C_{11} . Поэтому для поддержания необходимой концентрации олефинов в продуктовой смеси реактора дегидрирования требуется поддерживать менее «жесткий» температурный режим, чем при работе на сырье 2 (с высокой концентрацией компонентов C_{10} – C_{11}). Это позволяет, в свою очередь, эксплуатировать катализатор более длительное время.

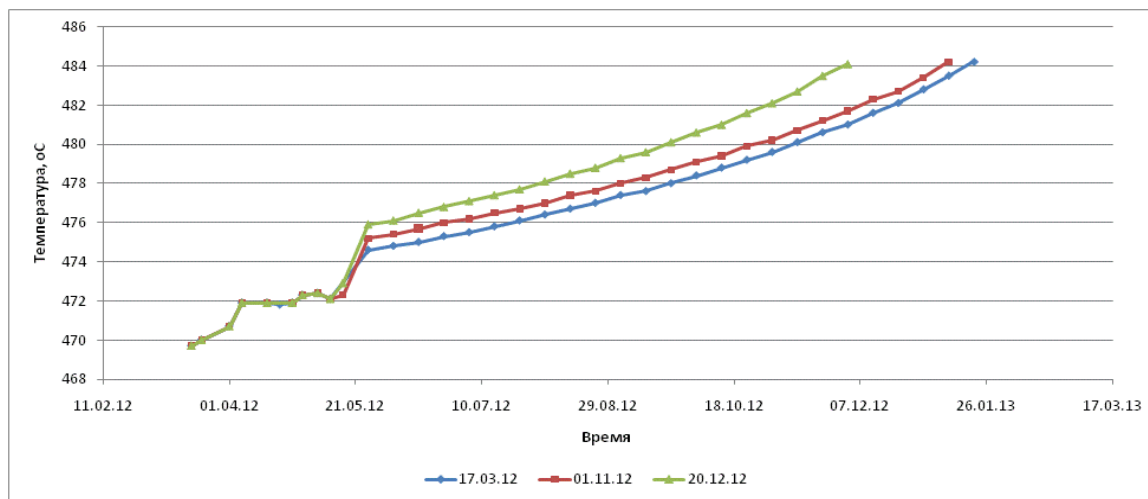


Рис. 1. Изменение температуры в процессе дегидрирования при заданной постоянной выработке ЛАБ и концентрации целевого продукта

Кроме того, одним из возможных вариантов продления срока службы платиносодержащего катализатора является обеспечение оптимального графика расхода воды в реактор дегидрирования, рис. 2. Ранее проведенные исследования [4] показали, что подача воды в реактор дегидрирования увеличивающимися порциями позволяет снизить интенсивность реакций коксообразования по сравнению с эксплуатацией катализатора при поддержании постоянного расхода воды, что подтверждается результатами проведенных расчетов и экспериментальными данными с промышленной установки.

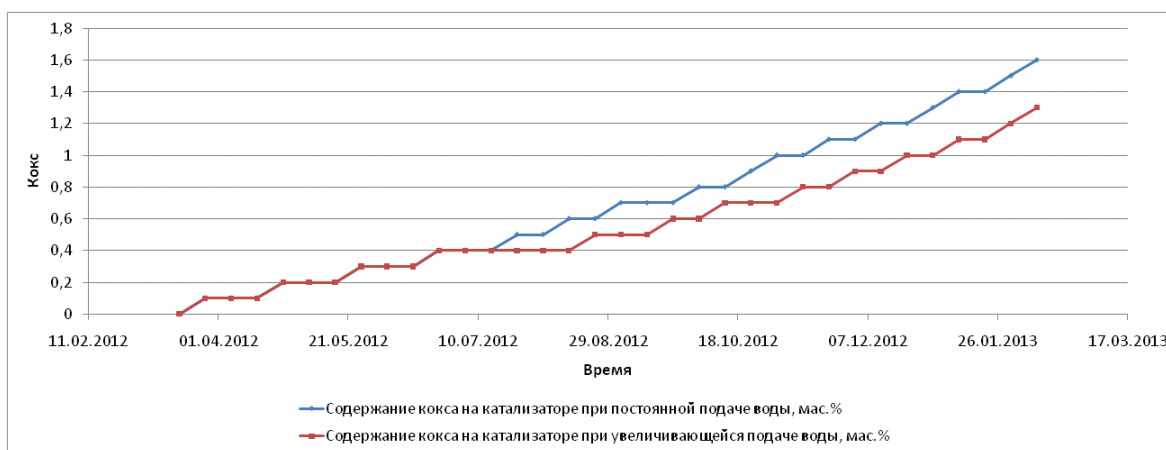


Рис. 2. Динамика коксообразования при различных графиках расхода воды

Согласно проведенным расчетам, при работе установки дегидрирования на сырье 1 срок службы катализатора составит 310 суток, при работе на сырье 2 – 300 суток, а на сырье 3 срок службы составит – 260 суток. Таким образом, для продления срока службы катализатора важно обеспечить оптимальный график подачи воды и оптимальный состав сырья, поступающего с установки предфракционирования. Регулирование режимов работы колонны предфракционирования позволяет обеспечить оптимальный состав сырья на входе в реактор дегидрирования.

Исследования выполнялись при поддержке гранта Президента РФ.

Литература

1. Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Совершенствование промышленных процессов производства линейных алкилбензолов. Монография. Изд. ТПУ. – Томск, 2011. – 358 с.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – Москва, 2011. – Т 2. – 429 с.
3. Скарченко В. К. Дегидрирование углеводородов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 328 с.
4. Францина Е.В. Прогнозирование работы промышленного реактора дегидрирования высших алканов с использованием нестационарной кинетической модели: Дис... канд. техн. наук. – Томск, 2011. – 155 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСАДОК И ДОБАВОК НА ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО БЕНЗИНА**Е.В. Свиридова, М.В. Киргина**

Научный руководитель профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

С каждым годом объем производимых в России бензинов растет, при этом качество моторных топлив не соответствует мировым стандартам. Из этого следует, что одной из основных задач нефтеперерабатывающей промышленности является улучшение качества выпускаемых нефтепродуктов; для чего необходимым является совершенствование технологии процесса компаундирования топлив – завершающей стадии производства товарного бензина. Компаундирование – процесс смешения различных углеводородных потоков, таких как продукты каталитического риформинга, изомеризации, крекинга, алкилирования, а также антидетонационные присадки и добавки-оксигенаты. В результате процесса компаундирования на выходе получается бензин с определенным октановым числом.

В товарном бензине в зависимости от состава может содержаться более двухсот индивидуальных углеводородов. Наличие такого большого числа компонентов усложняет процесс компаундирования, так как углеводороды, входящие в состав бензинов, могут взаимодействовать между собой. Вследствие чего, у производителей бензина возникает проблема разработки правильной рецептуры бензина и технологии его приготовления. Основными показателями бензина, к которым предъявляют жесткие требования, являются детонационная стойкость, давление насыщенных паров, фракционный состав, химическая и физическая стабильность и др. Ужесточение в последние годы экологических требований к качеству нефтяных топлив направлено на ограничение содержания в бензинах ароматических углеводородов, сернистых соединений и улучшение детонационных характеристик топлива. Развитие производства бензинов связано со стремлением улучшить основное эксплуатационное свойство топлива – детонационную стойкость, численным эквивалентом которой является октановое число (ОЧ) бензина.

В процессе приготовления бензинов смешением различных потоков определяющая роль отводится октановым числам смешения, которые отличаются от взвешенной суммы октановых чисел отдельных компонентов – не подчиняются правилам аддитивности. Октановые числа смешения зависят от углеводородного состава нефтепродукта, содержания различных компонентов в смеси и других факторов. Для повышения детонационной стойкости бензина используют различные методы, такие как использование в качестве базовых бензинов наиболее высокооктановых вторичных продуктов переработки нефти, широкое использование высокооктановых компонентов (изопарафины, ароматические углеводороды), а также применение антидетонационных присадок и добавок-оксигенатов. Наиболее широкое применение в промышленности нашли антидетонационная присадка на основе монометиламина (ММА) и наиболее высокооктановая добавка-оксигенат метилтретбутиловый эфир (МТБЭ).

Ранее на кафедре ХТТ и ХК ИПР ТПУ была разработана модель, позволяющая рассчитывать октановые числа потоков с учетом возникающих межмолекулярных взаимодействий, а также позволяющая учитывать влияние добавок и присадок на прирост октанового числа товарного бензина [1]. В ходе работы с использованием разработанных моделей были проведены расчеты октановых чисел по исследовательскому (ОЧИ) и моторному (ОЧМ) методам для продуктов каталитического риформинга (рифформатов), получаемых на одном из НПЗ Сибири. Результаты расчета представлены в табл.

Таблица

Характеристики рифформатов

Рифформат	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
ОЧМ	89,99	90,58	93,13	93,71	93,51	94	93,69
ОЧИ	95,96	96,76	99,4	100,12	99,74	99,96	99,52
Бензол, % мас.	5,73	5,27	6,07	5,94	6,2	4,69	5,17
Ароматика, % мас.	72,21	74,08	76,45	78,16	77,82	78,34	77,25
Алканы, % мас.	27,23	25,38	22,88	21,25	21,47	21,26	22,28

Из табл. 1 видно, что октановые числа рифформатов разнятся в значительной степени (ОЧМ варьируются от 90 до 93,7; ОЧИ - от 96 до 100). Такая разница между октановыми числами рифформатов может быть объяснена различиями в составе данных потоков. Так, например, сравнивая рифформаты №1 и №4 (максимальное и минимальное значение октановых чисел), можно заметить, что в потоке №4 содержание ароматических углеводородов значительно больше, чем в потоке №1, а содержание предельных углеводородов наоборот