

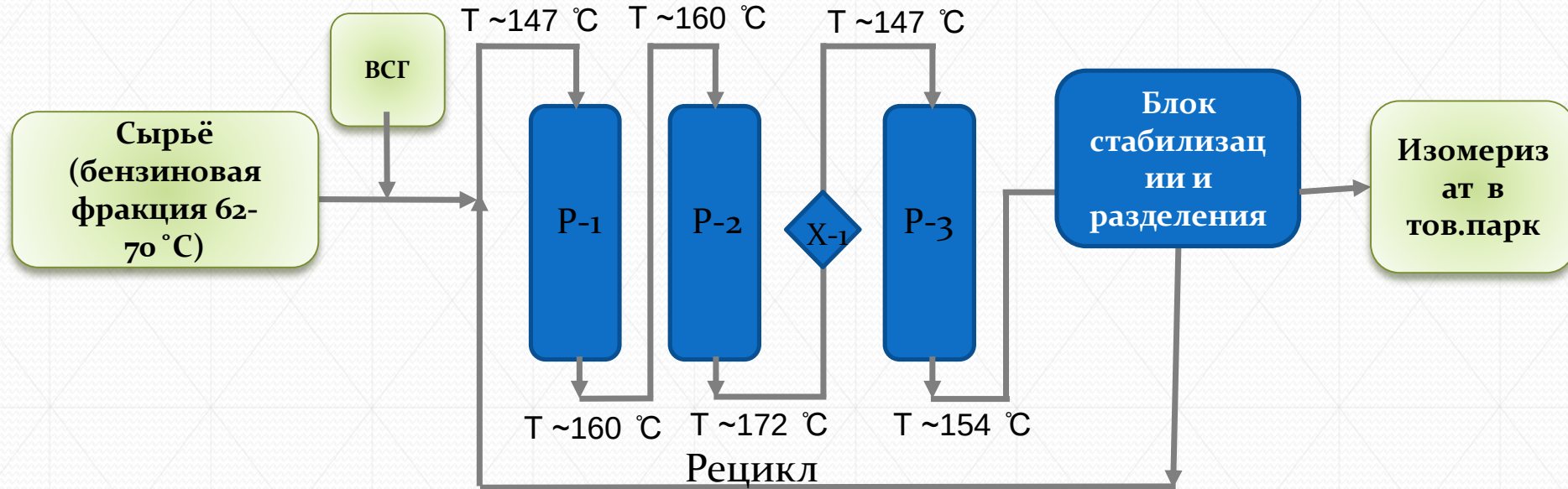
Математическое моделирование и оптимизация реакторного блока процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Фасхутдинова Р.И.^{1,2}, Губайдуллин И.М.^{1,2}

1 – Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет

Принципиальная схема процесса



-T=145-175 °С

- P=3,2МПа

- Объёмная скорость подачи сырья - 2-2,5 ч-1

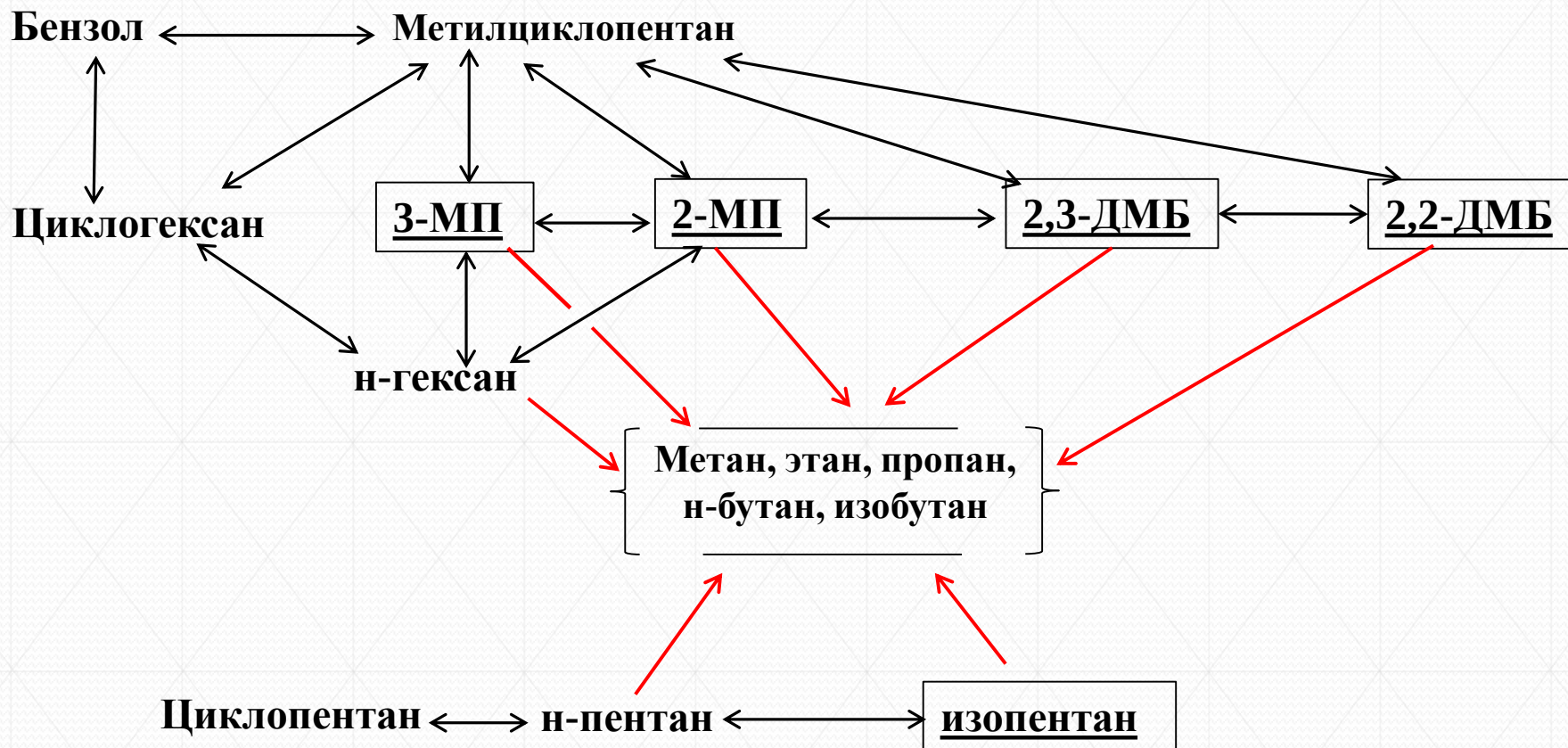
-мольное отношение ВСГ : сырьё составляет 1,5-2 : 1

-Катализатор: бифункциональный катализатор (СИ-2)

*ВСГ – водородсодержащий газ

Принятая схема превращений

3



Всего в модели будет рассмотрено 48 реакций.

2-МП – 2-метилпентан
3-МП – 3-метилпентан

2,2-ДМБ – 2,2-диметилбутан
2,3-ДМБ – 2,3-диметилбутан

Математическое описание кинетики процесса

$$\frac{dx}{d\tau} = \sum_{i=1}^J v_{ij} w_j, i = 1, \dots, I,$$

$$w_j = k_j \prod_{i=1}^I \left(\frac{x_i}{F} \right)^{\alpha_{ij}},$$

$$k_j = k_j^0 \exp \left(-\frac{E_j}{RT} \right)$$

$$\tau = 0, x_i(0) = x_i^0$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^I \left(\frac{dx_i}{d\tau} \cdot \Delta H_{T_i}^f \right)}{\sum_{i=1}^J (x_i C_{p_i}^T)},$$

$$\frac{dF}{d\tau} = \sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{d\tau}$$

$$\tau = 0, T(0) = T^0;$$

v_{ij} – стехиометрические коэффициенты схем химических превращений; J – количество стадий, x_i – мольный расход участвующих в реакции веществ, кмоль/ч; I – количество компонентов; w_j – скорость j -ой стадии, кмоль/(ч·кг кат.); E_j – энергии активации реакций, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К); T – температура, К; α_{ij} – элементы матрицы (v_{ij}) , k_j^0 – предэкспоненциальные множители, кмоль/(ч·кг кат.); τ – условное время контакта, кг кат.; F – мольный расход потока, кмоль/ч; $\Delta H_{T_i}^f$ – энтальпия образования i -го компонента при температуре T , Дж/моль; $C_{p_i}^T$ – удельная теплоемкость i -го компонента при температуре T , (Дж/моль·К);

Методы для решения СОНДУ

- ❑ Для расчета был выбран язык программирования MATLAB.
- ❑ Прямую задачу решали одноитерационным методом Розенброка 3-го порядка точности.
- ❑ Обратная задача решалась генетическим алгоритмом.

$$L = \frac{\sum_{i=1}^I \left| \frac{y_{ij}^{\text{exp}} - y_{ij}^{\text{calc}}}{y_{ij}^{\text{exp}}} \right|}{I} \rightarrow \min,$$

где L – функция приращения;

I – количество наблюдаемых веществ ($I=17$),

y_{ij}^{exp} – экспериментально полученные значения концентраций компонентов на выходе, масс. доли,

y_{ij}^{calc} – рассчитанные в ходе решения прямой задачи концентрации компонентов, масс. доли.

Оптимизируемые параметры – предэкспоненциальные множители k_j^0 и энергии активации реакций E_j .

Оптимальные значения кинетических параметров процесса

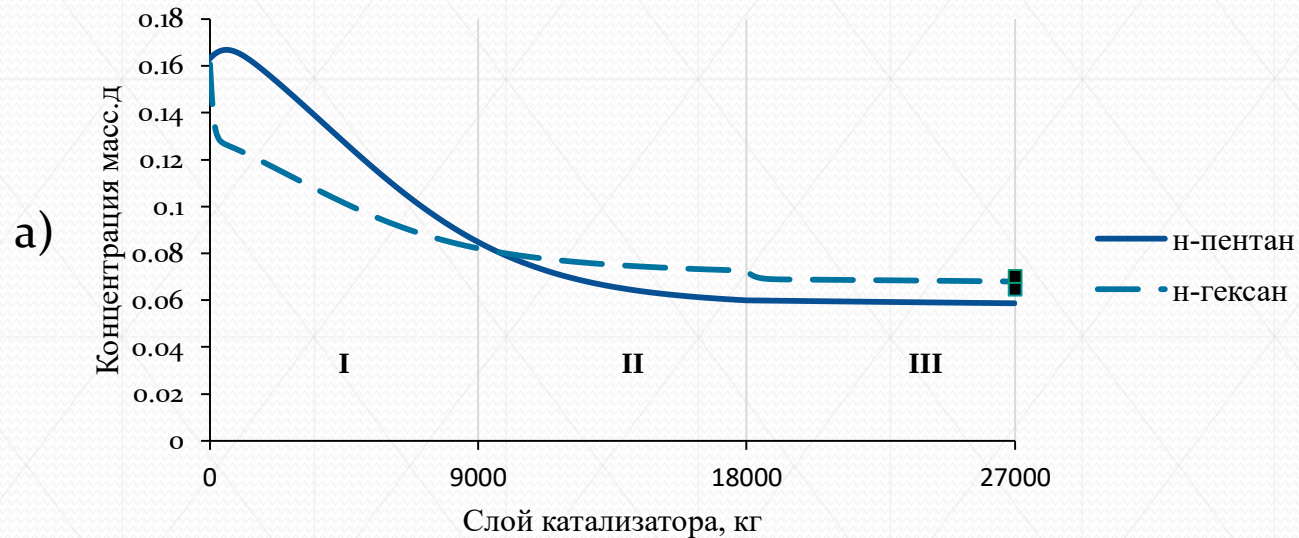
6

№ п/п	Реакция	Еа, кДж/моль	lg(k0)
1	н-С5 => изо-С5	149,49±0,44	18,49±0,00
2	изо-С5 => н-С5	160,66±0,62	19,42±0,09
3	н-С6 => 2-МП	102,65±0,18	7,43±0,70
4	2-МП => н-С6	105,90±0,42	10,84±0,89
5	н-С6 => 3-МП	153,72±1,06	17,68±0,03
6	3-МП => н-С6	159,11±1,26	15,76±0,91
7	2-МП => 3-МП	157,34±4,09	16,91±0,20
8	3-МП => 2-МП	132,49±9,77	13,11±0,49
9	2-МП => 2,2-ДМБ	129,26±1,54	12,14±0,04
10	2,2-ДМБ => 2-МП	96,40±0,25	11,27±0,05
11	2-МП => 2,3-ДМБ	64,20±0,02	7,20±0,04
12	2,3-ДМБ => 2-МП	95,66±0,69	8,37±0,54
13	3-МП => 2,2-ДМБ	158,33±16,06	7,62±0,03
14	2,2-ДМБ => 3-МП	158,70±5,81	17,18±1,85
15	3-МП => 2,3-ДМБ	98,42±0,22	11,32±0,02
16	2,3-ДМБ => 3-МП	104,98±0,03	11,51±0,02
17	2,2-ДМБ => 2,3-ДМБ	42,68±0,71	3,63±0,02
18	2,3-ДМБ => 2,2-ДМБ	45,04±0,04	5,51±0,02
19	Б + 3Н2 => ЦГ	169,72±4,06	26,56±0,44
20	ЦГ => Б + 3Н2	240,27±0,78	32,17±0,57
21	Б + 3Н2 => МЦП	230,93±29,31	29,79±3,13
22	МЦП => Б + 3Н2	203,38±1,10	23,12±0,06
23	ЦГ => МЦП	53,74±0,27	5,74±0,27
24	МЦП => ЦГ	228,40±27,57	2,25±0,46

№ п/п	Реакция	Еа, кДж/моль	lg(k0)
25	МЦП + Н2 => 2-МП	129,35±8,36	4.130±0,45
26	3-МП => МЦП + Н2	88,84±0,19	5.359±0,21
27	МЦП + Н2 => 3-МП	177,70±0,25	3.647±0,16
28	2,2-ДМБ => МЦП + Н2	92,23±0,09	10.670±0,21
29	МЦП + Н2 => 2,2-ДМБ	158,34±1,03	16.231±0,16
30	2,3-ДМБ => МЦП + Н2	97,82±0,93	9.558±0,14
31	МЦП + Н2 => 2,3-ДМБ	188,41±0,16	7.151±0,52
32	ЦП + Н2 => н-С5	111,69±0,43	11.467±0,86
33	н-С5 => ЦП + Н2	123,08±1,29	12.764±0,00
34	н-С4 => изо-С4	106,91±8,91	6.307±0,02
35	изо-С4 => н-С4	108,75±0,75	18.218±1,94
36	н-С5 => С3Н8 + С2Н6	142,16±12,85	10.427±0,36
37	н-С5 => н-С4 + СН4	57,63±3,21	12.893±0,32
38	изо-С5 => изо-С4 + СН4	62,81±7,47	12.934±0,60
39	н-С6 => 2 С3Н8	280,09±17,83	10.619±0,27
40	н-С6 => н-С5 + СН4	259,28±0,00	10.246±1,73
41	н-С6 => н-С4 + С2Н6	245,10±0,57	21.649±0,70
42	2-МП => изо-С4 + С2Н6	165,20±4,45	17.775±0,29
43	2-МП => изо-С5 + СН4	166,67±0,12	10.823±0,69
44	2-МП => н-С5 + СН4	103,30±1,30	11.169±0,60
45	2-МП => 2 С3Н8	325,25±0,06	13.092±0,69
46	3-МП => изо-С5 + СН4	347,51±0,33	21.220±2,14
47	3-МП => н-С4 + С2Н6	297,09±0,36	4.292±0,50
48	3-МП => н-С5 + СН3	295,78±0,62	8.355±0,74

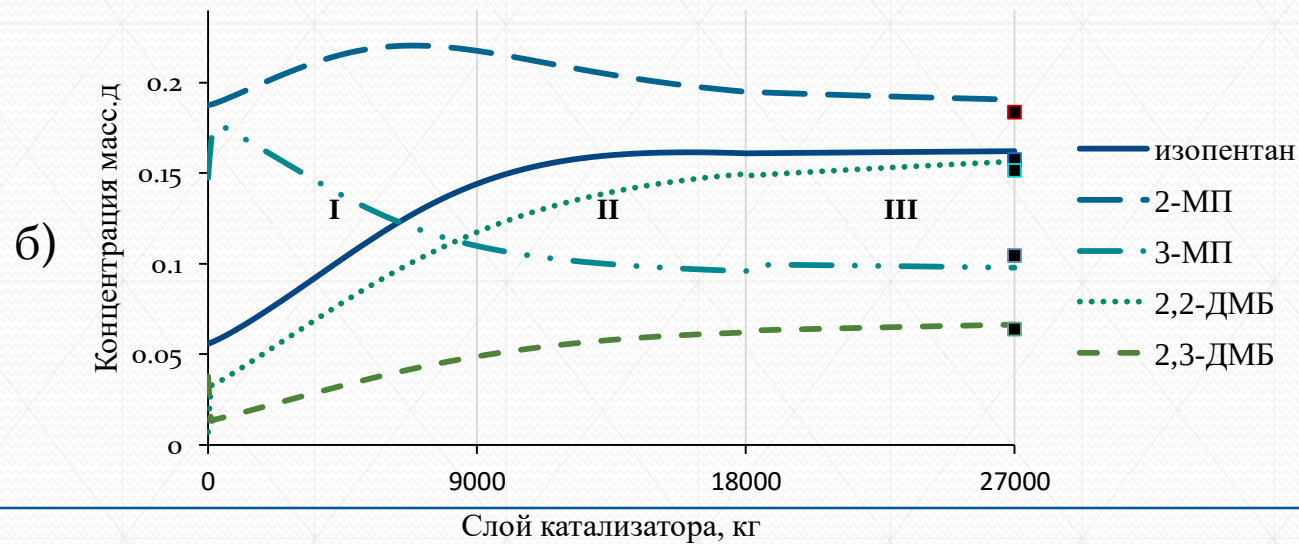
Профили концентраций компонентов реакционной среды

7



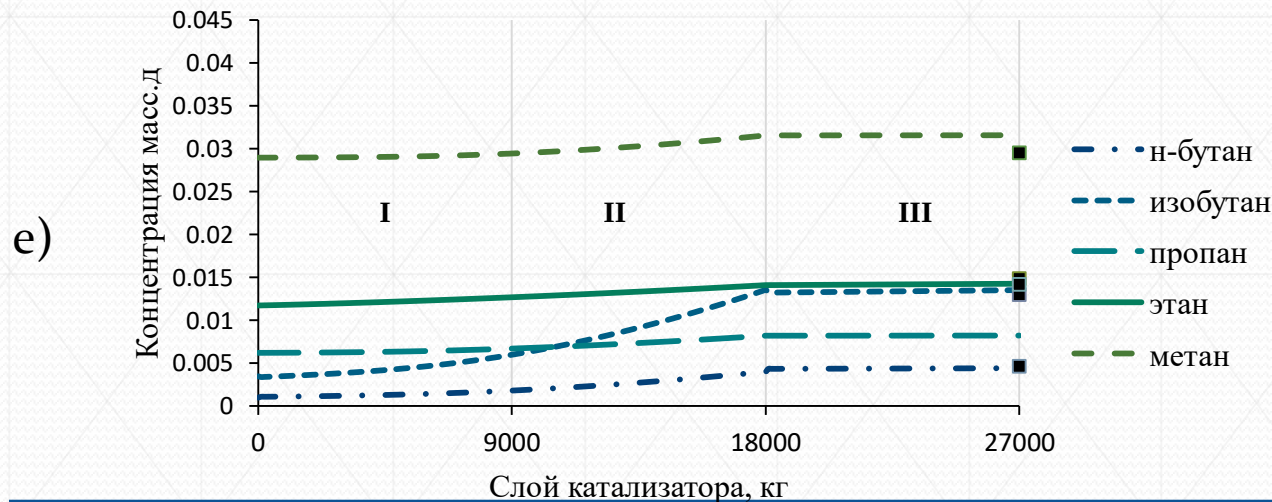
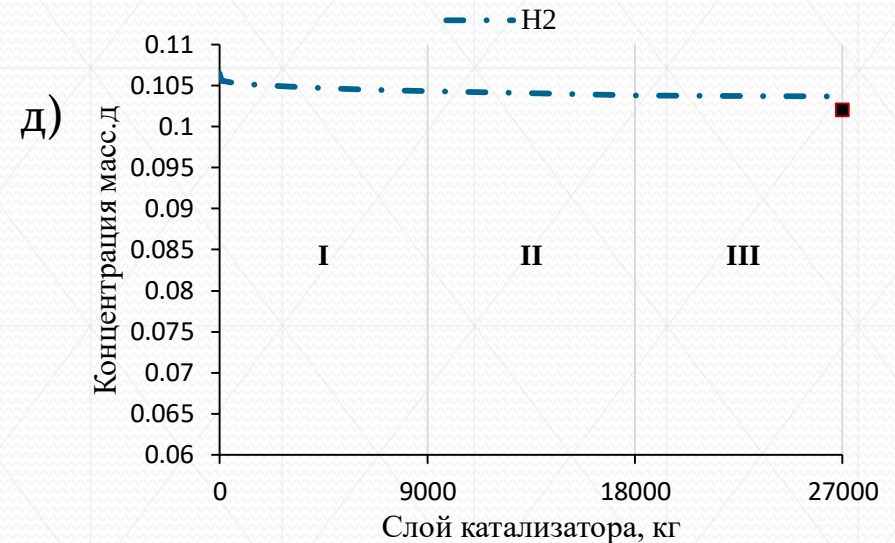
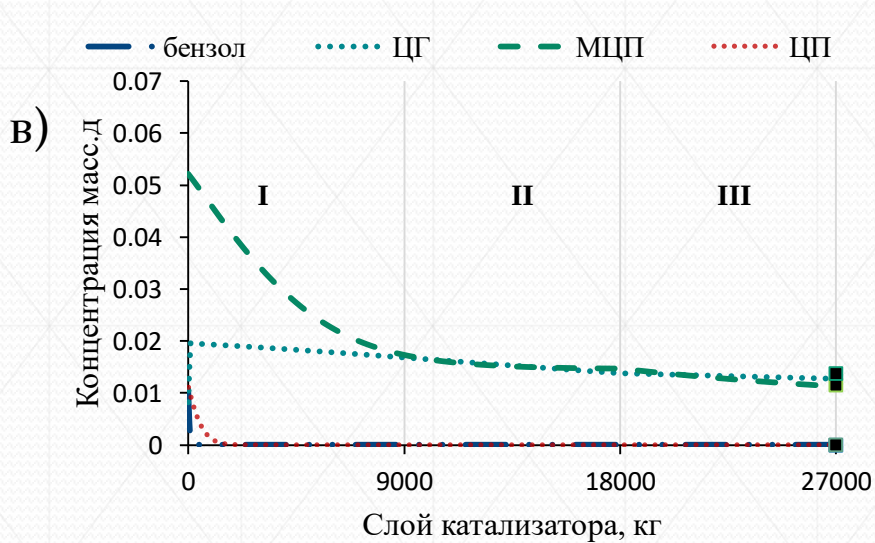
I, II, III –
зоны 1, 2, 3
реактора
соответственно

Значком ■
отмечены
промышленны
е данные



Профили концентраций компонентов реакционной среды

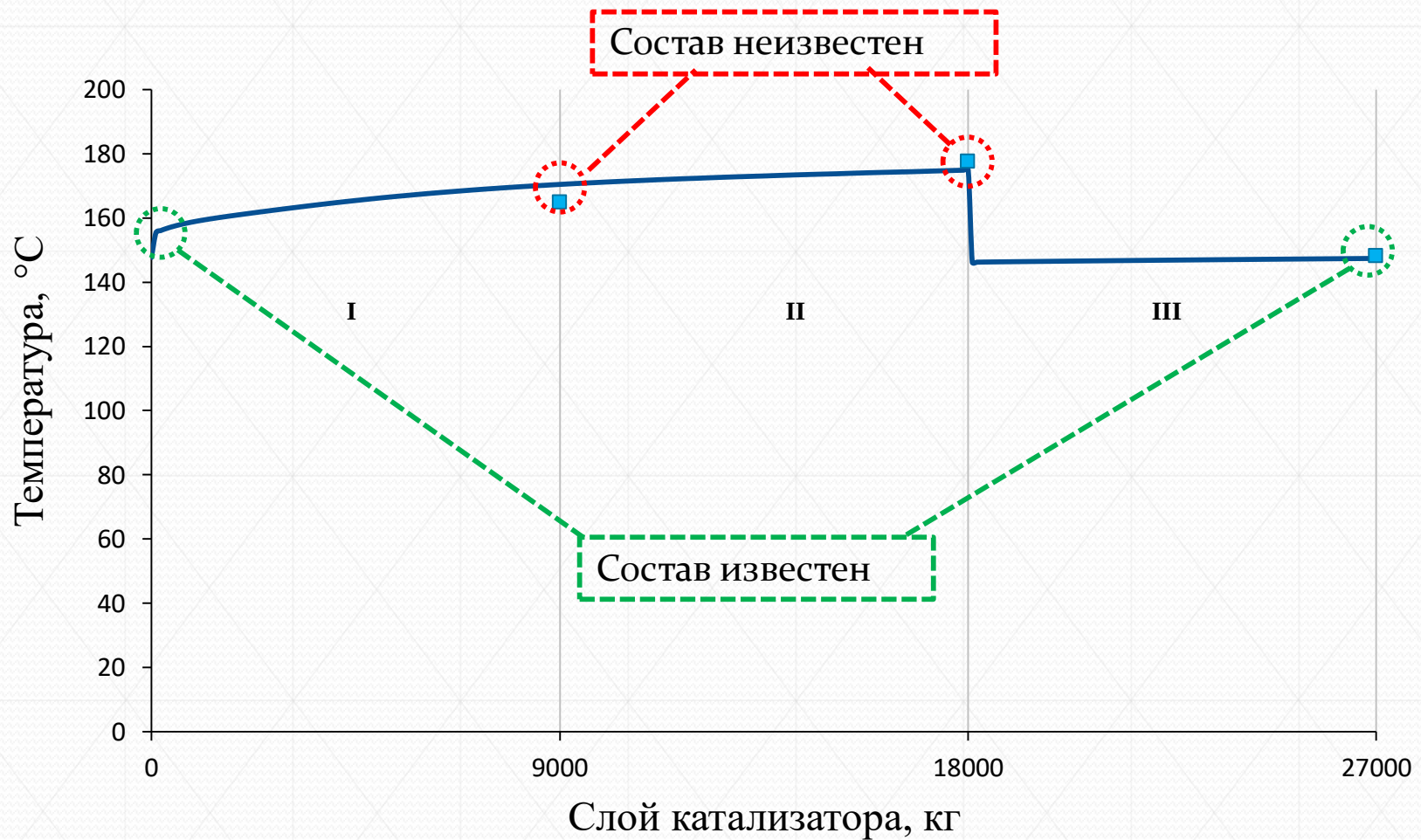
8



I, II, III – зоны 1, 2, 3,
реактора соответственно

Значком ■ отмечены
промышленные данные

Профиль температуры реакторного блока



I, II, III – зоны 1, 2, 3, реактора соответственно.

Сравнение результатов

10

Показатели по группам	Расчётные	Промышленные	Ошибка %
Н-пентан, мольные доли	0,0151	0,0140	7,36
Изопентан, мольные доли	0,0342	0,0342	0,19
Н-гексан, мольные доли	0,0117	0,0127	8,36
2-МС5, мольные доли	0,0337	0,0334	0,87
3-МС5, мольные доли	0,0191	0,0190	0,54
2,2-ДМС4, мольные доли	0,0274	0,0275	0,48
2,3-ДМС4, мольные доли	0,0117	0,0116	0,88
Бензол, мольные доли	0,0000	0,0000	0
Водород, мольные доли	0,8013	0,7966	0,59
Циклогексан, мольные доли	0,0020	0,0021	5,96
Метилциклопентан, мольные доли	0,0024	0,0026	4,26
Циклопентан, мольные доли	0,0000	0,0000	0
н-бутан, мольные доли	0,0012	0,0012	0,55
Изобутан, мольные доли	0,00032	0,0038	15,23
Пропан, мольные доли	0,0047	0,0046	2,03
Этан, мольные доли	0,0069	0,0077	10,00
Метан, мольные доли	0,0278	0,0288	3,33

Низкое содержание

Критерии оптимальности:

Максимизация селективности изопентана f_1 , селективности 2,2-диметилбутана f_2 .

Максимизация степени превращения н-пентана f_3 и степени превращения н-гексана f_4 .

Минимизация суммы выхода газов f_5 .

Варьируемые показатели: T_1 и T_3 - температуры на входе в 1-й и 3-й реакторы.

$$\underset{X \in D_X}{extr} F(X) = F(X^*) = F^*$$

где $X=(T_1, T_3)$ – вектор варьируемых параметров; $F=(f_1, f_2, f_3, f_4, f_5)$ – вектор-функция критериев оптимальности; D_X – область допустимых значений вектора X ; X^* – оптимальные значения вектора X ; F^* – оптимальные значения вектора F .

Поставленная задача многокритериальной оптимизации была решена алгоритмом **Non dominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II)** в ПС Matlab.

Многоцелевая оптимизация

Твх. в 1-й реактор, С	Твх. в 3-й реактор, °С	Селективность изопентана, %	Селективность 2,2-ДМБ, %	Конверсия н-пентана, %	Конверсия н-гексана, %	Выход газов C ₁ -C ₄ , %
Расчётные данные						
147,6	155,0	73,7	38,68	64,39	57,43	7,23
146,4	149,2	73,28	38,31	63,4	57,49	6,78
146,2	151,6	73,35	38,37	63,46	57,39	6,75
146,8	148,6	73,34	38,35	63,59	57,56	6,89
147,8	150,4	73,57	38,59	64,26	57,62	7,26
147,9	154,3	73,7	38,71	64,5	57,49	7,34
147,2	152,2	73,56	38,55	64,03	57,49	7,05
148,0	145,1	73,4	38,42	64,11	57,85	7,31
147,6	155	73,7	38,68	64,39	57,43	7,23
Промышленные данные						
147,7	146,2	70,86	37,57	60,32	56,42	7,61
Результаты/сравнение						
		3,7 %	1,3 %	5 %	2 %	6,8 %

Основные выводы:

- ❑ В работе разработана математическая модель реакторного блока процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, подробно описывающая химические реакции внутри реакторов. Уровень детализации содержит покомпонентный состав углеводородов C1-C6.
 - ❑ Полученная система была исследована на жесткость, был подобран подходящий метод решения прямой задачи.
 - ❑ Путем решения прямой и обратной задачи с использованием экспериментальных данных с промышленной установки рассчитаны значения 96 кинетических параметров для катализатора СИ-2. Состав индивидуальных компонентов на выходе из последнего реактора и перепады температур во всех трех реакторах соответствуют промышленным данным, поэтому можно утверждать об адекватности модели. Погрешность определения концентраций углеводородов в среднем составляет 3,5%.
 - ❑ Таким образом, при выборе оптимального режима можно:
 - увеличить селективность изопентана по сравнению с промышленными данными на **3,7%** и 2,2-диметилбутана на **1,3%**;
 - повысить степень превращения н-пентана в среднем на **5%** и н-гексана на **2%**;
 - снизить выход продуктов гидрокрекинга на **6,8%**.
-

- 1. Faskhutdinova R.I., Faskhutdinov A.G., Enikeeva L.V, Gubaydullin I.M “Study of stiff differential equations of mathematical description of isomerization of pentane-hexane cut process’. Journal of Physics: Conference Series\ 2131 (2021) 022003 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/2131/2/022003 (**Scopus**)
- 2. Фасхутдинова Р.И., Фасхутдинов А.Г., Еникеева Л.В., Губайдуллин И.М., Мугалимова Р.С. «Численный анализ жесткости математического описания процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции». Вестник Башкирского университета. – 2021. –Т.26. -№1. – с. 99-105 (**БАК**) DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.16
- 3. Enikeeva L.V, Koledina K.F., Gubaydullin I.M., Faskhutdinov A.G., Faskhutdinova R.I. «Modeling and optimization of the catalytic isomerization of the pentane-hexane fraction with maximization of individual high-octane components yield». Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2021. T. 133. №2. С. 879-89 (**WoS**). <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02020-w>
- 4. A.G. Faskhutdinov, I.A. Arefyev, L.V. Enikeeva, R.I. Faskhutdinova. «Numerical simulation of the catalytic process of isomerization of pentane-hexane fraction» // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1368 042016 (**SCOPUS**).
- 5. Р.З. Зайнуллин, А.Н. Загоруйко, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин, Р.И. Фасхутдинова. Многокритериальная оптимизация реакторного блока каталитического риформинга с использованием генетического алгоритма // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. - № 6. – 2019. С. 465-473 (DOI 10.18412/1816-0387-2019-6-465-473). (**SCOPUS**).
- 6. Фасхутдинова Р.И., Еникеева Л.В. «Численный анализ жесткости дифференциальных уравнений в химической кинетике». СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ТЕОРИИ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ. Материалы Международной конференции Воронежская весенняя математическая школа ПОНТРЯГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ — XXXII. Воронеж, 2021. С.254-255
- 7. Фасхутдинов Р.И., Фасхутдинов А.Г., Губайдуллин И.М. «Реализация параллельного алгоритма глобального поиска кинетических параметров основных реакций процесса каталитической изомеризации» // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2021). Короткие статьи и описания плакатов. XV международная конференция. Челябинск, 2021. С. 284.
- 8. Фасхутдинова Р.И., Фасхутдинов А.Г., Губайдуллин И.М. Максимизация выхода индивидуальных высокооктановых компонентов в процессе каталитической изомеризации на основе кинетической модели // IX Международная научная молодежная школа-семинар «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» имени Е.В. Воскресенского Саранск, 8-11 октября 2020. УДК 004.942. с.125-126
- 9. Р.И. Фасхутдинова, Л.В. Еникеева, Губайдуллин И.М. Исследование кинетики реакций каталитической изомеризации методами математического моделирования //Сборник тезисов Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа -2020», г.Уфа, 11-14 ноября. УДК 519.688, с. 272-274
- 10. И.М. Губайдуллин, Р.И. Фасхутдинова. Моделирование крупнотоннажных промышленных процессов: риформинга бензина, каталитического крекинга и изомеризации // XIV Международная научная конференция «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании» – г. Саранск. 9-12 июля 2019. С. 31-32.