

信息技术应用

合成氨变换过程故障特性仿真

田文德^{1,2}, 王春利¹, 李传坤¹, 张卫华¹

(1. 中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院化学品安全控制国家重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:以 CO 和水蒸汽反应转化为氨合成的原料——氢气的变换过程为研究对象,建立了合成氨变换过程的非线性动态数学模型。重点对其中的变换炉、分离器和废热锅炉进行了研究,进行了故障状态下的动态特性模拟,着重分析了断高压蒸汽、高压蒸汽带水和断仪表空气 3 种故障情况,给出了正常状态和故障状态下的模拟结果。计算结果表明,所建模型精确合理,响应特性满足故障模拟的要求。

关键词:合成氨;变换;动态模拟;故障

中图分类号:TQ028.13

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)08-0078-05

Dynamic simulation of conversion process in ammonia production under abnormal conditions

TIAN Wen-de^{1,2}, WANG Chun-li¹, LI Chuan-kun¹, ZHANG Wei-hua¹

(1. State Key Laboratory of Chemicals Safety, Qingdao Safety Engineering Institute, SINOPEC, Qingdao 266071, China; 2. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Shift conversion process involves the reaction of carbon monoxide and steam to produce hydrogen, one of main syngas for synthetic ammonia production. Its nonlinear mathematic model is built based on partial data from literatures in this paper. Reactor, product separator and waste heat boiler are focused. And dynamic simulation under abnormal conditions is carried out. The faults such as shutdown of high pressure steam, water entrainment of high pressure steam, and air stop are highlighted. The normal and abnormal simulation results with these faults are given. The results show that this model has a high precision and can meet with the fault simulation requirements.

Key words: synthetic ammonia; shift conversion; dynamic simulation; faults

变换过程的作用是在催化剂存在下,使 CO 和水蒸气发生反应,转化为氢气和二氧化碳,起到为合成氨提供合成气原料和调节 CO 体积分含量的作用^[1-3]。变换过程虽然仅由 17 个主要单元设备构成,但却全面涵盖了三传一反的基本单元操作,对一般化工过程具有一定的代表性。变换操作中的物料多为易燃易爆和具有毒性的危险化学品,利用故障诊断及早发现事故隐患,是增强装置本身安全性的重要手段^[4]。目前,故障诊断方法主要采用定性分析法,包括故障树、有向图、基于知识分析以及神经网络等手段^[5-6]。它们侧重于所研究对象属性的分析,具有快速简便的优点,但分析的深度和精度有限。而基于模型的定量诊断方法采用能够反映系统内部特性的数学模型,通过状态估计、参数估计和等价关系等方式来获取系统异常偏差,可以有效克服定性诊断的以上缺点,已经成为当前故障诊断研究的重点。对变换过程进行定量故障诊断,关键在于建立合理和合适的数学模型^[7-8]。而变换过程的结

构和运行过程具有一定的复杂性,对应数学模型具有高维和非线性的特点。考虑到在线实时计算能力的限制,必须在模型的准确性与简单性方面进行折中。

本文在长期动态模拟的基础上^[9-11],研究了变换过程的正常和故障模式后,通过物料衡算和热量衡算,建立了能够反映其故障特性的动态数学模型,并进行了动态模拟结果分析。该数学模型主要应用于变换过程故障状态下动态过渡特性的研究、故障模式及效应分析、监控参数优化选择、基于模型的故障检测与诊断算法的研究。

1 变换过程非线性动态数学模型

1.1 变换流程简介

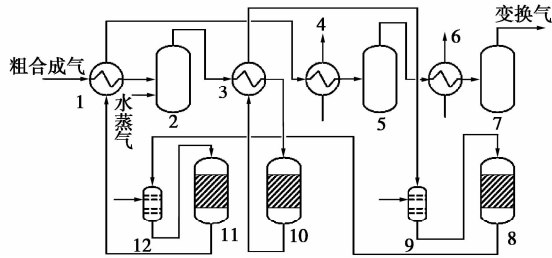
图 1 是变换过程的工艺流程图。来自煤气化装置的煤气经过煤气预热器与来自第三变换炉的变换气换热,在蒸汽混合器与外加蒸汽混合后,再在煤气换热器中与来自第一变换炉的变换气换热后进入第一变换炉进行变换反应。出第一变换炉的变换气

收稿日期:2011-04-08;修回日期:2011-06-09

基金项目:国家“863”计划资助项目(2009AA04Z133);山东省自然科学基金资助项目(ZR2009BM033)

作者简介:田文德(1973-),男,博士,副教授,从事化工系统工程方面工作,0532-84022026, tianwd@qust.edu.cn。

通过煤气换热器被冷却,进第一淬冷过滤器被激冷,再进第二变换炉继续进行变换反应。出第二变换炉的变换气进第二淬冷过滤器被激冷后,进第三变换炉进行变换反应。出口的变换气经煤气预热器和废热锅炉预热器回收热量,在第一变换气分离器分离冷凝液后,经变换气水冷器进入第二变换气分离器,分离冷凝液后去酸性气体脱除工序。该工艺的核心设备是3个变换炉,其特点是换热结构复杂。



1—煤气预热器;2—蒸汽混合器;3—煤气换热器;4—废热锅炉预热器;5—变换器分离器 I;6—变换器水冷器;7—变换器分离器 II;8—第二变换炉;9—淬冷过滤器 I;10—第一变换炉;11—第三变换炉;12—淬冷过滤器 II

图1 变换过程流程图

1.2 正常模型

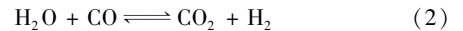
物料衡算是建立变换过程模型的主要基础,应用于变换炉、分离器和废热锅炉的主物料进出计算, *i* 组分的物料衡算可用式(1)来表示。

$$d(mz_i)/dt =$$

$$\sum_j (F_{in,j}x_{in,j,i}) - \sum_j (q_{g,j}y_i) - \sum_j (q_{l,j}x_i) + V_g \sum_k r_i \quad (1)$$

式中, F_{in} 、 q_g 和 q_l 分别表示进料、气相出料和液相出料的流量; m 为持料量; t 为时间; x 、 y 、 z 分别表示液相、气相、总物料摩尔浓度, V 为体积, r 为反应速率, 下标 i 、 j 、 in 、 g 、 l 分别代表组分号、物料号、进料、气相、液相。

变换过程是在催化剂作用和一定的温度下,使 CO 和水蒸汽发生反应,将 CO 转化为氢气和二氧化碳气,反应方程式如式(2)所示。由于该反应为气相反应,所以将式(1)中的反应项 r_i 乘以反应器气相体积 V_g 。CO₂ 的生成速率用式(3)和(4)来计算^[12-13],式(4)中的 K_y 是以摩尔表示的平衡常数,用式(5)和(6)来计算。式(3)~(5)中, T 为温度, y 为摩尔浓度, R 为气体常数。



$$r = 1800 \exp(-43000/RT) y_{CO}^{0.6} y_{H_2O}^{-0.3} y_{CO_2}^{0.8} y_{H_2}^{-1} (1 - \beta) \quad (3)$$

$$\beta = y_{CO_2} y_{H_2} / K_y y_{CO} y_{H_2O} \quad (4)$$

$$K_y = \exp\{z[0.63508 - 0.29353Z] + 4.1778\} + 0.31688 \quad (5)$$

$$Z = 1000/T - 1 \quad (6)$$

此外,在换热器和废热锅炉中还进行着热量传递过程,可用热量衡算式(7)来表示,可计算各温度参数 T 的变化趋势。

(上接第 77 页)

运行,一方面有利于 VRDS 和 FCC 等关键装置的长周期安全运行,另一方面可提高炼厂对原料的适应性。

3 经济效益分析

增加 1 套 100 万 t/a 的延迟焦化装置,需增加工程费用约 2.6 亿元人民币。对 100% 俄油、40% 俄油 + 60% 沙中油和 100% 沙中油 3 种工况进行混合原油价格、企业所得税后利润、税后财务内部收益率

表 3 不同掺炼比例经济效益对比

项目	100% 俄油	40% 俄油 + 60% 沙中油	100% 沙中油
混合原油价格/元·t ⁻¹	3166	3099	2964
企业所得税后利润/万元	256657	282264	323952
税后财务内部收益率/%	15.07	15.83	17.54
吨油净利润/元·t ⁻¹	256.66	282.26	323.95

率、和吨油净利润等经济评价指标进行对比,见表 3。

从表 3 可以看出,随着沙中油比例的增大,混合原油的价格降低;企业所得税后利润、税后财务内部收益率、吨油净利润 3 项经济指标增大。

4 结论

(1) 延迟焦化装置轻油收率低,相对渣油加氢脱硫产品附加值低。但是原料适应性强,灵活性好。对于一个全加氢型炼油厂来说,建设 1 套规模适宜的延迟焦化装置,在原油质量变重变劣的情况下,能很好地解决炼厂对原油依赖性过强的问题,增加实际生产过程中的操作灵活性。

(2) 从经济角度分析,在增加焦化装置后,全加氢型炼厂应尽量掺炼沙中油,增加经济效益。

参考文献

[1] 夏恩冬,吕倩,王刚,等. 国内外渣油加氢技术现状与展望[J]. 精细石油化工与进展, 2008, 9(8): 42-46. ■

$$d(mH)/dt =$$

$$\sum_j F_{in,j} H_{in,j} - \sum_j F_{g,j} H_{g,j} - \sum_j F_{l,j} H_{l,j} + KS(T_0 - T) \quad (7)$$

式中, H 为热焐; K 为总传热系数; S 为传热面积; T_0 为加热/冷却介质温度。

式(7)中没有明显地给出反应热,这是由于此处的焐基准统一定义为标准状况下的单质,所以在焐衡算中已经包括了由于物质变化而导致的焐变。

在上述动态模型的基础上,选取适当的常微分方程(ODE)算法,就可以进行动态模拟。目前,常用的 ODE 算法有 4 阶龙格库塔法和欧拉法,前者具有较高的运算精度,但速度低且要求微分函数连续。由于化工生产中的任一时间间隔内都有可能进行操作,再加上故障诊断所要求的计算速度较高^[10],所以本文选用欧拉法作为动态模拟算法。

1.3 故障模型

上述的正常模型,反映了系统工作在稳态工况时所产生的瞬态过渡过程。基于该数学模型,对相应方程进行适当的修改,就可以模拟变换过程的故障过渡过程。通常,故障原因由集总参数变化、结构变化和传感器/执行器失灵 3 类情况构成^[14]。由于化工过程性能的降低较多地表现为参数的变化,而不是结构或状态的变化,所以化工过程的故障诊断往往通过辨识未知的过程参数来搜寻过程故障的特定来源。针对前面所建立的模型,改变相应的模型参数(如流量组成、催化剂活性等),就可以模拟异常情况下的系统变化,从而构成了变换过程的故障模型。

2 模拟结果与讨论

2.1 正常状态下的模拟结果

为了检验变换过程正常模型的正确性,根据某厂年产 30 万 t 合成氨变换过程的进料数据(温度、流量、摩尔组成)和单元操作数据(操作温度、压力、热负荷)确定模型参数和初始值,对变换过程的正常状态进行动态模拟。程序基于 Visual C++ 2005 环境开发,在配置为 PIII 650、128 M 内存和 40 G 硬盘的 PC 机上运行。运行 5 h 后(近似为稳态)的主要物流模拟结果如表 1 所示。

表 1 仅给出了变换过程中 4 个主要物流的模拟结果。这些物流代表了变换过程 3 个变换炉和最后出料的主要输出信息,能够较全面地反映整个流程的模拟精度。而其他物流,由于是外界进料或单元操作的其他次要输出物流,所以不具备上述的表征能力。从表 1 可以看出,除 3 个变换炉的出口温度

表 1 变换过程正常状态下的模拟结果

参数	1#变换出口		2#变换出口	
	模拟	设计	模拟	设计
温度/°C	482.6	456.4	376.1	366.9
流量/kmol·h ⁻¹	7517	7495	10816	10701
摩尔分数/%				
CO	0.118	0.112	0.057	0.054
H ₂ O	0.295	0.305	0.234	0.234
CO ₂	0.272	0.271	0.333	0.335
H ₂	0.304	0.302	0.365	0.367
参数	3#变换出口		产品	
	模拟	设计	模拟	设计
温度/°C	261.8	256.8	42.1	40.0
流量/kmol·h ⁻¹	12150	12024	8796	8657
摩尔分数/%				
CO	0.012	0.011	0.016	0.015
H ₂ O	0.278	0.281	0.005	0.003
CO ₂	0.336	0.335	0.463	0.465
H ₂	0.365	0.364	0.503	0.505

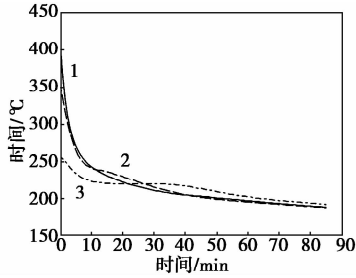
偏高外,其他模拟值与设计值偏差不大,说明变换过程的正常模型是比较准确的。变换炉出口温度偏高,与反应速率和焐的计算有关。但表 1 表明,各变换炉出口组成还是比较准确的,因此可以排除反应速率计算不准确的可能,从而归结到焐计算公式问题上。在变换过程动态模拟程序中,为了加快计算速度,采用了简化的线性焐计算方程,适用范围较小。而 3 个变换炉的操作条件差异较大,所以很难同时满足它们的焐计算精度。下一步将尝试采用二阶焐方程来提高温度计算精度,并考察对计算速度的影响。

2.2 故障状态下的模拟结果

合成氨变换过程主要有 3 种故障,包括断高压蒸汽、高压蒸汽带水和断仪表空气。3 种故障下的模拟结果如图 2~图 7 所示。考虑到温度对变换反应影响较大,而且该工艺出口物流中 CO 体积分数对下游工艺影响也较大,所以这 6 个图给出了 3 种故障情况下 3 个变换炉出口温度和出口 CO 体积分数的变换过程。

图 2 给出了断高压蒸汽后,3 个变换炉出口温度的变化过程。蒸汽的缺失导致反应式(2)中的水减少,反应量降低。由于反应为放热反应,所以变换炉温度不断下降。而且,由于位置的影响,越往后的

变换炉所受影响幅度越小。此外,蒸汽的中断会使第一变换炉压力下降,从而可能导致煤气倒入蒸汽系统,进入高压锅炉发生爆炸。图3给出了变换工序出口气中CO体积分数的变化过程。由于反应量减小,所以CO变换的效果越来越小,导致出口CO超标,无法满足下游工序的原料规格需求。所以,在断高压蒸汽的故障下,必须紧急停车处理,查明断汽原因后联系调度送汽。



1—第一变换炉出口;2—第二变换炉出口;3—第三变换炉出口

图2 断中压蒸汽产生的系统温度变化

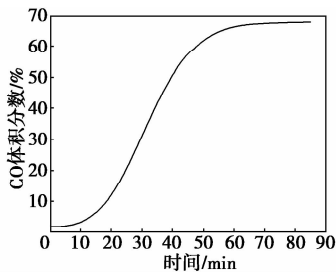
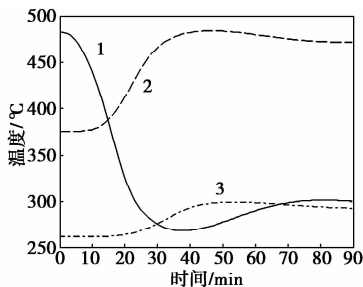


图3 断中压蒸汽产生的系统组成变化

图4给出了高压蒸汽带水时,3个变换炉出口温度的变化。可以看出,由于水的汽化作用,导致第一变换炉温度发生了较大幅度的下降。然后,汽化水的补充增大了第一变换炉中水的体积分数,随着反应量的增加,致使其出口温度又开始缓慢上升。第二和第三变换炉,由于其进料中的水已在第一变换炉中完全汽化,所以没有发生如同第一变换炉中的温度下降,而是在水体积分数增加的情况直接升温,



1—第一变换炉出口;2—第二变换炉出口;3—第三变换炉出口

图4 高压蒸汽带水产生的系统温度变化

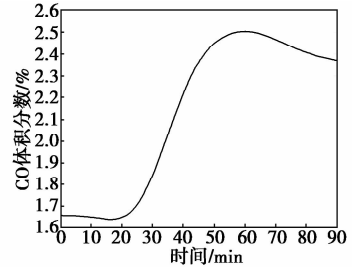
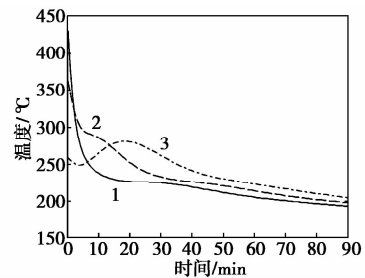


图5 高压蒸汽带水产生的系统组成变化

但有一定的滞后。图5给出了变换工序出口气中CO体积分数在此故障下的变化。可以看出,CO体积分数虽有一定的上升,但总体变化不大。所以,高压蒸汽带水故障,对下游工艺影响较小,但会导致变换炉超温,影响触媒使用寿命。此时,应紧急停车处理,切死入炉蒸汽阀,打开高压蒸汽放空降温。

图6和7给出了断仪表空气故障对工艺的影响。可以看出,各参数的变化趋势与断高压蒸汽时基本相同。这是因为,进入蒸汽混合器的煤气未设自控阀门,直接来自于上游工艺。而蒸汽进料设有浓度自控阀门,通过在线检测第三变换炉出口中CO体积分数来控制蒸汽流量。所以,断仪表空气仅影响进料中到高压蒸汽的流量。但同时也看出,温度的变化更加复杂,这是由于断仪表空气会影响到所有的自控仪表,使整个工艺处于混乱状态。该故障下,如果停气时间短,可马上恢复时,应注意各炉温度变化和注意液位调节,防止串气。如短时间不能



1—第一变换炉出口;2—第二变换炉出口;3—第三变换炉出口

图6 断仪表空气产生的系统温度变化

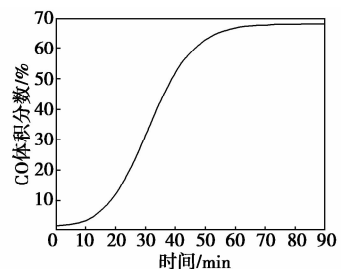


图7 断仪表空气产生的系统组成变化

恢复,可按紧急停车处理。

故障引起的变换过程动态变化特性不仅与故障的形式、大小、变化速率有关,还与故障发生的位置、故障本身的动态性质等有直接联系。通过对各种故障的模拟分析,可以有效地提取故障模式,进行监控参数评价和故障源确定,为故障监控打下基础。本文仅对几种典型故障进行了模拟,从可监控与识别的角度进行了简要分析,其全面细致的工作需进一步研究讨论。

3 结论

为满足化工过程基于机理模型的故障诊断的需要,建立了合成氨变化过程的动态数学模型,并针对正常和故障状态进行了动态模拟。结果表明,模型稳态值与设计值符合较好,并在 3 种主要的故障模式下具有较好的动态特性,说明模型稳定性好、精度高,能够满足故障模拟的需要。下一步将基于此模型开发合适的故障诊断算法,在故障参数评估和故障位置确定两方面进行深入的研究。

参考文献

- [1] 秦向丽,黄延春,曹晓燕.合成氨工艺仿真培训系统的开发[J].内蒙古石油化工,2000,26(3):72-74.
- [2] 辜自强,房德中.合成氨变换工段系统变量的函数关系[J].化肥工业,2002,29(6):22-24.
- [3] 谭永放,高建国,李振华,等. QCS—01 型耐硫变换催化剂在大化合成氨装置上的工业应用[J].齐鲁石油化工,2000,28(3):188-191.
- [4] 赵瑾,申忠宇.化工过程智能故障诊断技术方法论的研究[J].南京师范大学学报:工程技术版,2004,4(3):18-22.
- [5] Zhou S Y, Xie L, Wang S Q. On-line Fault Diagnosis in Industrial Process Using Variable Moving Window and Hidden Markov Model [J]. Chinese J Chem Eng, 2005, 13(3):388-395.
- [6] Venkat Venkatasubramanian, Raghunathan Rengaswamy, Kewen Yin. A Review of Process Fault Detection and Diagnosis Part I: Quantitative Model-based Methods [J]. Computers and Chemical Engineering, 2003, 27(3):293-311.
- [7] 白志强,唐永哲.基于动态时间规整的飞控系统故障诊断[J].计算机仿真,2007,24(1):39-41.
- [8] 孙志强,谢红卫,张明,等.基于功能模型的故障仿真[J].计算机仿真,2004,21(11):36-38.
- [9] 田文德,孙素莉,刘继泉.基于动态模拟的化工过程故障诊断[J].系统仿真学报,2007,19(12):2831-2835.
- [10] 田文德,万斌,姚飞.一步法生产乙醛的动态实时模拟[J].北京化工大学学报,2001,28(1):6-9.
- [11] 王健红,陈晓春,魏杰,等.化工装置动态模拟与优化工艺软件平台[J].化工进展,1997,(4):49-51.
- [12] 魏灵朝,王福安,刘怡. LB 型节能催化剂上高温变换反应本征动力学及工业化测定[J].化工学报,2008,59(9):2232-2240.
- [13] 沈浚,朱世勇,冯孝庭.合成氨[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [14] 蒋浩天,拉塞尔 E L,布拉茨 R D.工业系统的故障检测与诊断[M].北京:机械工业出版社,2003. ■

第二届化学反应工程大会在上海成功召开

——开发新型反应器和反应过程,促进化学反应工程可持续发展

由中国化工信息中心、清华大学化学工程系、华东理工大学联合化学反应工程研究所、浙江大学联合化学反应工程研究所、中国石油大学重质油国家重点实验室和武汉工程大学联合主办的“第二届化学反应工程大会”于 2011 年 7 月 20—22 日在上海成功召开。本次大会是由《现代化工》杂志社承办的,来自全国各地以及跨国公司的专家和代表 150 人参加了此次大会。

化学反应工程是化学工程与化学工艺的重要分支学科,也是化工生产中关键的工业反应过程的技术基础。2011 年是“十二五”规划开局之年,“十二五”规划中发展重点是控制生产总量,淘汰落后产能;加大节能减排的力度,实行清洁生产;大力发展循环经济,提高资源综合利用的水平;开发新的下游产品,延长产业链。化学反应工程技术对能源和资源的合理利用起着重要作用。

本次大会为产、学、研相结合的大会,大会主题为开发新型反应器和反应过程,促进化学反应工程可持续发展。大会议题侧重自主创新技术在石油化工、煤化工、生物化工领域的应用,新型反应器的开发和放

大,大型反应器的改造和优化,反应过程强化技术等,旨在促进该领域高新技术的推广和应用。会议采取了特邀报告、小型展览、技术交流等多种形式。来自国内外化学反应工程领域的 17 名专家做了精彩报告,报告侧重石油和化学工业“十二五”规划,最新煤化工技术,重油、轻油催化裂化,微藻能源、秸秆酶解,超临界技术,弹性体制备,新型反应器及反应器、流体力学模拟等,报告内容既有产业政策分析,“863”、“973”在研项目,又有 2010 年度国家科技进步获奖项目,企业实际生产应用案例;会场上同时设有展位,共有 8 家单位展示其最新产品、技术和成果。专家的精彩演讲、与会代表积极参与讨论,小型展览同样引起了专家和代表的高度关注,使与会人员收益匪浅。

两届化学反应工程大会的成功召开,有利于促进我国化学反应工程技术开发和交流,推动我国化学反应工程的发展。联合主办单位计划以后将化学反应工程大会开成连续、系列大会,为我国化学反应工程产业搭建一个好的交流平台,促进我国产业有效利用能源和资源,大力发展低碳经济和循环经济。(童志勇)