

催化重整反应部分的参数优化分析

张磊*,程语嫣

(南京工业大学电气工程与控制科学学院,江苏南京211816)

摘要:为了优化精馏装置的操作参数,提高工业生产过程中的C₅+液体收率,提出了某石化企业基于50万t/a催化重整装置的设计方案。首先分别对催化连续重整工艺工程反应原理、工艺流程、操作参数进行详细介绍。对重整反应部分以机理建模的方法建立了反应部分的稳态模型,参照仿真结果对反应过程的稳态特性进行了分析,验证了模型与实际工况较吻合。对重整反应部分的优化问题进行了描述和分析,采用内点罚函数法和遗传算法的方式对该非线性规划问题进行了求解。同时分析操作压力、反应温度、氢油比对C₅+液体收率影响,确定最优的操作参数。模拟结果表明,参数优化有效且可行,对工业生产过程中的相关参数的设定有重要的指导意义。

关键词:催化重整;机理建模;遗传算法;内点罚函数法;参数优化

中图分类号:TQ028.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0158-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.12.041

Parametric optimization analysis of catalytic reforming reaction

ZHANG Lei*, CHENG Yu-yan

(College of Electrical Engineering and Control Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

Abstract: In order to optimize the operating parameters of the distillation apparatus and increase the yield of C₅+ liquid in the industrial production process, a design scheme of a petrochemical enterprise based on a 500,000 t/a catalytic reforming unit is proposed. Firstly, the reaction principle, process flow and operating parameters of catalytic continuous reforming process are introduced in detail. The steady-state model of the reaction part was established by modeling the mechanism of the reforming reaction. The steady-state characteristics of the reaction process are analyzed with reference to the simulation results, which verify that the model is in good agreement with the actual working conditions. The optimization problem of the reforming reaction is described and analyzed. The problem of the nonlinear programming is solved by using the interior point penalty function method and the genetic algorithm. The influence of operating pressure, reaction temperature and hydrogen/oil ratio on the yield of C₅+ is also analyzed to determine the optimum operating parameters. The simulation results show that the parameter optimization is effective and feasible, and has important guiding significance for setting the relevant parameters in the industrial production process.

Key words: catalytic reforming; mechanism modeling; genetic algorithm; interior point penalty function method; parameter optimization

催化重整技术是石油炼制的核心,是炼化工艺中常用的二次加工过程^[1]。经过多年的发展与提升,催化重整现已成为石油炼厂和联合生产企业中最重要的工艺之一,是生产化工原料不可缺少的技术手段。该过程是以石脑油为生产原料,在一定温度、压力、临氢、催化剂等条件的共同作用下,使各类烃中的碳原子结构重新排列,最终得到含有芳烃的重整生成油,并伴随少量氢气的石油加工过程。催化重整的化学反应众多复杂,主要涵盖了六元环烷脱氢、五元环烷异构脱氢、烷烃环化和裂化、直链烷烃异构化,以及脱甲基、芳烃脱烷基和积碳这几大类反应。为了适应国内化工企业的化学检验与分

析,方便参数估计与实际应用,形成了含有17个集总组分重整反应动力学模型。优化问题是现代工业设计、生产操作的主要研究内容和基本组成部分。缩减工业生产成本,将现有资源的利用率最大化,实现装置生产能力的不断提高是流程工程师需要解决的一个难点^[2]。工业生产中的稳态优化操作一般都是由含约束条件的非线性规划问题构成的,求解方法一般可分为2种类型:一类是传统优化方法;还有一类是启发式智能优化计算方法。启发式智能优化算法很好地弥补了传统优化算法的缺陷,目前,比较常见的启发式计算方法有退火法、禁忌搜索法、遗传算法和进化算法几种^[3]。特别是用遗传算法求

解全局最优优化问题时,由于其优异的鲁棒性能而得到广泛应用。

1 重整反应部分

图1可见,原料油经加压后与氢气混合,并与重整生成油换热后入加热炉(B1-4)提升温度,提升到500~540℃时原料油从首个反应器(R1)的上部进入并与催化剂接触,反应器内主要为脱氢反应。由于此反应会损失大量的热,当物料脱离首个反应器后会有100℃左右的温降。为了确保温度足够高,在反应器之间增添加热炉使物料温度升至540℃左右再送入第二个反应器(R2)内。按照此工艺再依次送入后2个反应器内。产品从末尾反应器的底端出反应区,与原料油热交换后使温度降至室温,入分离罐进行气液分离,分离出的气体中氢气占绝大部分,可当作循环氢供应给重整系统和预加氢系统,其余的排出装置。

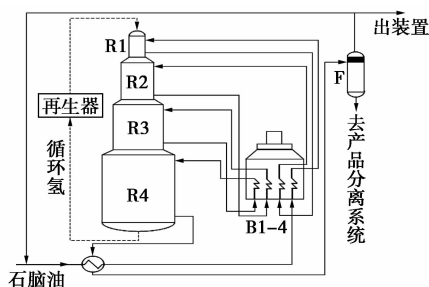


图1 反应部分流程图

2 反应部分稳态模型

2.1 集总划分

在动力学模型基础上,建立17个集总反应动力学模型,17个集总的拆分方式如下。

(1)认为烷烃的同分异构体性质相似,忽略各烷烃反应之间的性能差异, $C_1 \sim C_9$ 烷烃各划分为一个集总。

(2)认为 C_5 和 C_6 环烷烃性质相似,反应的转化率相近, $C_6 \sim C_9$ 环烷烃各划分为一个集总。

(3)认为 C_8 芳烃的同分异构体性质相似,对 C_8 以上的同类烃和裂解反应形成的小分子产物进行细分,将 $C_6 \sim C_9$ 芳烃各划分为一个集总。

(4)认为只有烷烃发生裂化反应,芳烃和环烷烃的裂化反应不算入其中。

(5)认为芳烃只进行脱烷基反应。

集总反应网络中的每个反应都可以当作是一个拟均相一级反应体系。根据17集总模型包含的28

个反应^[4],依照反应动力学方程Kinetic可以写出每个重整反应正向与逆向的反应方程式:

$$r_i = dF_i/dt = k_i F_i \text{ (不可逆反应)} \quad (1)$$

$$r_i = dF_i/dt = k_i (F_i - F_i/K_{eq}) \text{ (可逆反应)} \quad (2)$$

重整反应的反应速率常数表达形式如下:

$$k_i = A_{oi} \exp(-E_i/RT) P_H^{b_i} \quad (i = 1 \sim 17) \quad (3)$$

准确地估算反应速率常数 k_i 对重整反应来说至关重要^[5]。为了化解估算时碰到的问题,可以根据同种类型催化剂的相关数据来估计频率因子 A_{oi} 、活化能 E_i 和压力指数 b_i 。表1给出了28个反应所对应的 A_{oi} 、 E_i 和 b_i 。

表1 17集总模型的动力学参数

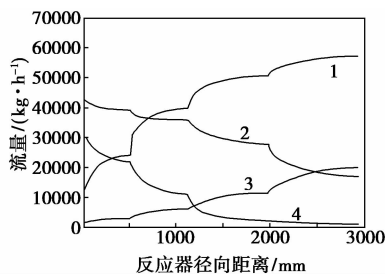
反应式	A_{oi}	$E_i/(kJ \cdot mol^{-1})$	b_i
$P6 \rightleftharpoons N6$	8.948×10^5	162	-0.7
$P7 \rightleftharpoons N7$	3.395×10^5	140	-0.7
$P8 \rightleftharpoons N8$	1.507×10^6	140	-0.7
$P9 \rightleftharpoons N9$	6.411×10^6	140	-0.7
$N6 \rightleftharpoons A6$	2.073×10^7	153	0
$N7 \rightleftharpoons A7$	8.358×10^3	94	0
$N8 \rightleftharpoons EB$	4.696×10^3	94	0
$N9 \rightleftharpoons A9$	5.556×10^4	94	0
$A7 \rightleftharpoons A6$	2.501×10^6	167	0.5
$A8 \rightleftharpoons A7$	4.233×10^{13}	273	0.5
$A9 \rightleftharpoons A8$	2.864×10^{13}	273	0.5
$A9 \rightleftharpoons A7$	3.818×10^{12}	273	0.433
$P5 \rightarrow P1 + P4$	2.588×10^7	188	0.433
$P5 \rightarrow P2 + P3$	2.692×10^7	188	0.433
$P6 \rightarrow P1 + P5$	4.647×10^8	188	0.433
$P6 \rightarrow P2 + P4$	8.020×10^8	188	0.433
$P6 \rightarrow 2P3$	1.003×10^9	188	0.433
$P7 \rightarrow P1 + P6$	2.025×10^7	164	0.433
$P7 \rightarrow P2 + P5$	1.450×10^7	164	0.433
$P7 \rightarrow P3 + P4$	3.915×10^7	164	0.433
$P8 \rightarrow P1 + P7$	1.504×10^{15}	280	0.433
$P8 \rightarrow P2 + P6$	2.782×10^{15}	280	0.433
$P8 \rightarrow P3 + P5$	1.472×10^{15}	280	0.433
$P8 \rightarrow 2P4$	1.994×10^{15}	280	0.433
$P9 \rightarrow P1 + P8$	5.700×10^{15}	280	0.433
$P9 \rightarrow P2 + P7$	9.142×10^{15}	280	0.433
$P9 \rightarrow P3 + P6$	8.962×10^{15}	280	0.433
$P9 \rightarrow P4 + P5$	5.022×10^{15}	280	0.433

2.2 模型验证

某化工企业重整反应装置的相关数据,石脑油

的进料流量为 95 218 kg/h, 4 个反应器的入口温度均定为 521℃, 以开尔文为温度单位时则是 794 K, 反应压力定为 0.35 MPa。

由图 2、图 3 可见, 第一个反应器内主要进行烷烃异构化和环烷芳构化反应, 温度下降较迅速; 中间 2 个反应器内除了上述 2 种反应外还发生了烷烃裂化和脱氢环化反应, 这 2 种反应的速度很小且很难深入进行; 末反应器以裂化、环化和其他副反应为主, 温度下降较缓^[6]。此结论与化工企业的实际生产相吻合。



1—芳烃; 2—烷烃; 3—C₁~C₅; 4—环烷烃

图 2 各组分流量变化情况

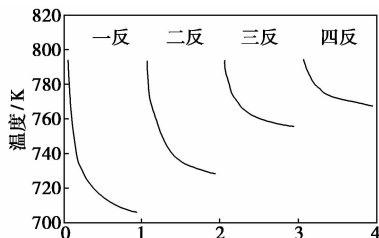


图 3 反应器温度下降曲线

3 反应部分参数优化

3.1 优化目标与决策变量

重整生产的主要目的是在保证产品辛烷值、催化剂结焦含量的情况下提高 C₅ + 液收率。原料加工过程中, 不改变空速, 4 个反应器的入口温度相同。因此, 可以将反应器的入口温度、反应压力和氢油比作为优化所需的决策变量, 还需满足产品辛烷值和催化剂结焦含量这 2 个约束的要求^[7]。其中, 反应器入口温度 T₁、T₂、T₃、T₄ 限制在 510 ~ 530℃, 反应压力 P 限制在 0.2 ~ 0.4 MPa, 氢油比 H/C 限制在 2 ~ 3, 辛烷值 RON 要求在 94 ~ 100, 催化剂结焦含量 Coke 要求在 1 ~ 5。

3.2 解决遗传算法约束优化问题

遗传算法^[8]采用的是对种群并行搜索, 重点是如何平衡目标函数最优与约束条件这 2 个方面。选

用内点罚函数法^[9]。

内点法的优化目标即把有约束问题 $\min f(x)$ 转化成无约束问题 $\min F(x, \mu)$ 。装置优化的目标函数:

$$\min f(x) = 93/[f(x)] \quad (4)$$

在处理遗传算法优化问题中的限制条件时, 可以将 $B(x)$ 和原来的 $f(x)$ 整合成新的不含约束的一般形式^[10], 其适应度函数可以表示成如下形式:

$$G(x) = f(x) + B(x) \quad (5)$$

$$B(x) = -n_1 \cdot \ln[(94 - \text{RON})(\text{RON} - 100)] - n_2 \cdot \ln(1 - \text{Coke})(\text{Coke} - 5) \quad (6)$$

式中, n_1 、 n_2 为惩罚因子, 取 $n_1 = 0.2$, $n_2 = 0.1$ 。

3.3 仿真分析与优化结果

改变反应器顶部的操作压力, 其他操作参数不变, 观察产物各组分的动态响应变化(图 4)。

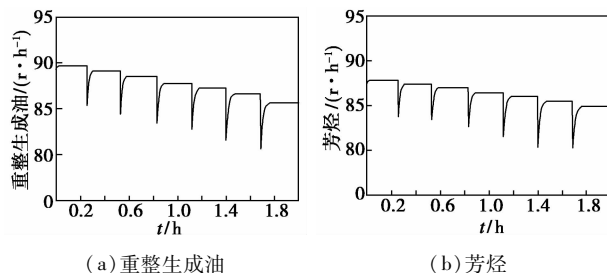


图 4 各产品动态响应变化曲线

加热炉的入口温度产生阶跃性变化, 其他操作参数不变, 观察产物各组分的动态响应变化(图 5)。

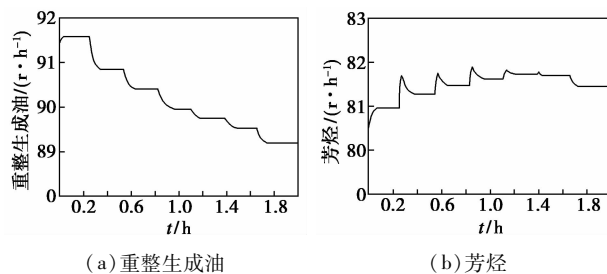


图 5 各产品动态响应变化曲线

改变氢油比实现阶跃性变化, 其他操作参数不变, 观察各组分动态响应变化(图 6)。

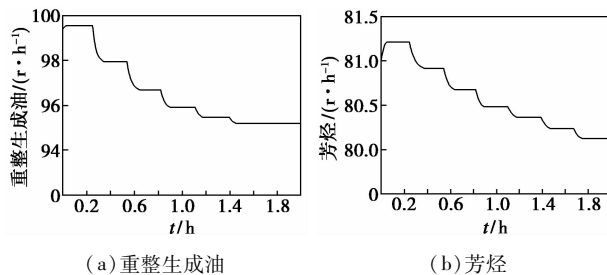


图 6 各产品动态响应变化曲线

由图 4 ~ 图 6 可以看出, 各操作参数对优化目

标 $C_5 +$ 液体收率的影响,提高反应温度,产品辛烷值、芳烃收率上升, $C_5 +$ 液收率下降;降低反应压力,产品辛烷值、催化剂结焦量、 $C_5 +$ 液收率上升;提高氢油比,芳烃产率先上升后下降,产品辛烷值上升, $C_5 +$ 液收率、催化剂结焦量下降。

根据表 2 的结果可见,当反应器入口温度 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 分别为 515.1、518.4、519.9、527.6 $^{\circ}\text{C}$,反应压力为 0.28 MPa,氢油比为 2.185 时, $C_5 +$ 液收率最大,该优化结果对实际反应装置的数据设定有一定的参考价值。

表 2 优化结果

相关变量	具体变量	优化前	最优值
决策变量	第一反应器入口温度 T_1 WAIT/ $^{\circ}\text{C}$	521	515.1
	第二反应器入口温度 T_2 WAIT/ $^{\circ}\text{C}$	521	518.4
	第三反应器入口温度 T_3 WAIT/ $^{\circ}\text{C}$	521	519.9
	第四反应器入口温度 T_4 WAIT/ $^{\circ}\text{C}$	521	527.6
约束变量	反应压力/MPa	0.35	0.28
	氢油比/(mol·mol $^{-1}$)	2.2	2.185
目标变量	辛烷值 RON	100.5	100
	催化剂积炭量 Coke/%	3.2	3.135
目标变量	$C_5 +$ 液体收率/%	92.02	93.46

4 结语

针对催化重整反应部分进行了机理建模,将 $C_5 +$ 液收率作为指定目标,4 个反应器的入口温度、反应压力和氢油比作为决策变量并最终确定了目标函数,最后以“惩罚”的形式将限制条件化解成一般

的无约束形式,并结合遗传计算方法对操作参数进行了优化计算。结果表明,优化后的 $C_5 +$ 液收率有一定的提高,从而证实了遗传算法可以很好地解决局部最优解的问题,所得的最优解在工业过程操作中非常有利用价值。

参考文献

- [1] 徐承恩. 催化重整工艺与工程[M]. 2 版. 北京:中国石化出版社,2014.
- [2] Ciric A R, Gu D. Synthesis of nonequilibrium reactive distillation processes by MINLP optimization[J]. AIChE Journal, 1994, 40(9):1479-1487.
- [3] Cheng J K, Lee H Y, Huang H P, et al. Optimal steady-state design of reactive distillation processes using simulated annealing[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009, 40(2):188-196.
- [4] 王勇,王文武,呼延念超,等. 油田伴生气乙烷回收 HYSYS 计算模型研究[J]. 石油与天然气化工,2011,40(3):236-239.
- [5] 王钧炎,黄德先. 基于差分进化算法和 HYSYS 机理模型的催化重整过程优化[J]. 化工学报,2008,59(7):1755-1760.
- [6] 姜德华. 80 万吨/年催化重整反应系统初步设计研究[D]. 北京:北京化工大学,2011.
- [7] 薛秋梅,唐大丽,吴永倩. 连续催化重整技术的研究[J]. 中国化工贸易,2013,(9):273-273.
- [8] 汪佳. 基于 Petro-SIM 和遗传算法的连续重整优化研究[J]. 山东化工,2015,44(8):134-136.
- [9] 刘方,颜伟,David C Yu. 基于遗传算法和内点法的无功优化混合策略[J]. 中国电机工程学报,2005,25(15):67-72.
- [10] 张波,孙自强. 含约束条件遗传算法在连续催化重整优化操作中的应用[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2004,30(5):564-566. ■

国内自主化 LNG 开架式气化器 (ORV) 实现工业化应用

日前,中海石油气电集团有限责任公司(以下简称“气电集团”)与江苏中圣高科技产业有限公司(以下简称“江苏中圣”)自主化联合研制的“LNG 开架式气化器”通过了由中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定,该成果创新性强,填补了国内空白,总体达到国际先进水平。该成果已成功应用于中海油海南 LNG 接收站、中石化北海 LNG 接收站,实现国内工业化应用。

LNG 气化器是 LNG 接收站的核心设备之一,是 LNG 接收站除大型储罐外单体投资最大的设备,其中开架式气化器(ORV)具有经济性好、运行成本低等优点,在中国、日本、韩国和欧洲等区域项目中大量应用。我国已建成的广东大鹏接收站、莆田接收站、青岛接收站等都选用开架式气化器作为主气化器使用。在此之前,开架式气化器一直被日本企业垄断,不仅价格昂贵,而且供

货周期长、维修费用高且耗时长。

2012 年起,气电集团与江苏中圣启动“LNG 开架式气化器”联合研制项目,历经 4 年的攻关探索、反复试验与不断优化,在 LNG 超临界状态流动与传热气化模拟计算、低温两相流异型铝合金高效传热管设计与制造、高承压铝合金管焊接与铝/不锈钢过渡接头爆炸焊接、开架式气化器表面热喷涂防腐工艺等关键技术取得突破,最终研制成功自主化 LNG 开架式气化器,形成了大型 LNG 接收站开架式气化器设计、制造、安装、运行及维护成套技术。联合研制的 5 t/h 中试样机、157.5 t/h 工程样机分别在中海油莆田 LNG 接收站、中海油海南 LNG 接收站完成低温实流性能测试、工程化应用性能测试,165 t/h 工业产品已在中石化北海 LNG 接收站完成安装调试。(国家石油和化工网)