

研究简报

常减压蒸馏过程实时动态模拟

李旦杰¹⁾ 王健红²⁾* 方刚²⁾

(1) 中国石油化工集团公司, 北京 100029; 2) 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 用三次样条插值法处理实沸点蒸馏数据, 所得二阶光滑曲线用于描述实沸点蒸馏曲线。结合实组分物性数据库, 根据实沸点蒸馏曲线确定原油的组分和组成。对实组分体系运用常见状态方程描述过程热力学性质, 并按照新的动态模型求解策略, 实现了常减压蒸馏过程的实时动态模拟。

关键词: 常减压蒸馏过程; 实组分切割法; 动态模拟

中图分类号: TQ 018

常减压蒸馏装置是原油深加工的基础装置。其生产过程的模拟优化一直是人们研究的重要课题。在运用流程模拟技术对常减压蒸馏过程进行数学模拟时, 确定原油的确切组成是一个关键环节。一般采用假多元组分析法确定原油的组成, 其出发点是根据原油或油品的实沸点蒸馏数据, 将复杂的原油或成品油切割成若干窄馏分, 其组分的性质按窄馏分的平均性质进行计算。此办法在解决常减压蒸馏过程模拟问题时存在一些缺陷^[1]。本文选用了实组分切割法, 该法的思路是将实沸点蒸馏数据利用三次样条插值法处理, 得到一个二阶光滑曲线, 此曲线反映了沸点温度和组成的对应关系, 然后利用含有数百种原油实组分的数据库, 选择合理的实组分体系, 用实组分沸点数据切割实沸点蒸馏曲线, 找出与之相对应的实组分馏出体积分数, 再将实组分馏出体积分数数据换算为实组分摩尔分数, 最终确定了用于过程模拟的原油的组分和组成。反之, 由实组分摩尔组成亦可作出对应的实沸点蒸馏曲线。选用实组分切割法可以较客观地处理复杂石油馏分, 使常减压蒸馏过程模拟结果更逼近于真实数据, 也更有利于多套炼油装置的联合全流程模拟。

1 选定组分的方法

原油是复杂烃类的混合物, 所含组分很多, 而且往往含有某些非烃组分, 测定其准确组成极为困难。

早期对原油汽液平衡计算一般采用经验方法, 主要是利用三种蒸馏曲线图(恩氏蒸馏曲线图、实沸点蒸馏曲线图和平衡气化蒸馏曲线图)之间的关系, 得出原油的泡点、露点以及一系列平衡气化温度与馏出体积分数之间的关系。有了平衡气化蒸馏数据, 有关的工艺计算就能进行。但由于这些图表有一定的局限性, 工艺计算结果不够准确^[2]。

在石油馏分体系的过程模拟领域, 通常沿用虚拟组分析法来处理密度、焓、逸度、粘度、导热系数等性质计算的问题。虚拟组分切割法是把原油的实沸点蒸馏曲线分割为有限个窄馏分, 每个窄馏分当作纯组分来处理, 以窄馏分的平均性质计算而得到该组分的性质。严格地说, 每个窄馏分的平均性质, 在纵坐标上的位置应按图解积分来确定。但当窄馏分宽度足够窄, 在其沸程内的蒸馏曲线接近直线时可取该窄馏分的中沸点。该法在解决蒸馏过程模拟问题时起到了很大作用。但虚拟组分是客观上并不存在的组分, 无论所选馏分怎样窄, 都难与实际组分相对应。其相对分子质量、蒸气压等物性关联式来自经验, 适用范围窄、外推性欠佳, 出现重大误差的可能性大。

实组分切割法能较好地反映石油馏分组成和性质。实沸点蒸馏要求使用比工业生产装置分离能力高的设备进行蒸馏, 可按每馏出 3% (体积分数) 或每隔 10 取一个馏分, 得到馏出温度与馏出量关系数据。所得到的实沸点蒸馏数据是一系列离散的点, 为了把这些点联成光滑曲线, 采用了插值函数法来处理这些数据。通过比较多项式插值和样条函数插值发现, 当节点较多时, 拉格朗日多项式对被插值函数的逼近较差, 特别是边界点附近波动较大; 而用

收稿日期: 2000-04-12

第一作者: 男, 1961 年生, 高级工程师, 工学硕士

*通讯联系人

样条函数插值法则能避免这些问题,使曲线具有较好的连续性、光滑性^[3]。

用三次插值样条函数法对所得的实沸点蒸馏数据进行处理,可得到一个二阶光滑的分段三次多项式。这个多项式表达了一个光滑连续的实沸点蒸馏曲线,因此可以利用实组分数据库中的沸点值找到与之相对应的体积分数。利用构造出的实沸点蒸馏曲线,并根据原油的实际情况,大约 20~30 选择一种实组分作为石油馏分,进行组分切割,选择的实组分主要是正构烷烃和常见芳烃。所做大量数值试验证明,不考虑异构等复杂分子作为实组分不至造成明显误差,这与文献[4]的结论一致。

2 过程数学模拟

2.1 动态数学模型

在实际中应用的模型通常在计算时忽略气相滞料量^[5],不由气相计算各板的实际压力。这些假设简化了计算,但导致模拟结果与实测结果吻合不好。用于控制方案设计时,响应曲线与实际相差较大,不能满足实际要求。而有些模型^[6]计算过于复杂,且依赖参数过多,不能满足工业过程仿真实时、在线的要求。针对以上问题,设计了一种新的动态模型求解策略,对每一级塔板进行闪蒸计算,求出每级塔板的压力和滞料量,再由水力学计算解出塔内的气液相流量。实际计算表明该模型能较好地解决上述问题。因此根据塔板物理模型,可写出相应的动态模拟数学方程^[7]。

其物料平衡方程为:

$$\frac{dU_{i,j}}{dt} = q_{F,j}z_{i,j} + q_{L,j-1}x_{i,j-1} + q_{j+1}y_{i,j+1} - (q_{L,j} + q_{S,j})x_{i,j} - (q_j + q_{G,j})y_{i,j}$$

热量平衡方程为:

$$\frac{d(U_j H_j)}{dt} = q_{F,j}H_{F,j} + q_{L,j-1}h_{j-1} + q_{j+1}H_{j+1} - (q_{L,j} + q_{S,j})h_j - (q_j + q_{G,j})H_j - Q_j$$

组分摩尔分数归一方程:

$$\sum_{i=1}^c x_{i,j} = \sum_{i=1}^c y_{i,j} = 1.0$$

压力为温度、容积、气相滞料量的函数:

$$P_j = P(T_j, V_T, U_j^V)$$

2.2 模型求解

对动态模型的计算采用了“跟踪逼近技术”^[7],即采用具有物理意义的逸度和焓简化模型逼近严格模型,求解时交替使用严格模型和简化模型,简化模型在必要时由严格模型校正其参数,并且收敛于严格模型。

实际求解过程为:在积分计算和迭代计算时使用解析性好的简化模型计算相平衡和焓、比热,模型其它部分仍为严格模型,故可采用高阶收敛方法,克服数值误差,极大提高计算速度;在完成一个或数个完整循环后,再按一定准则调用严格模型进行判断并更新简化模型参数。因显著减少了调用严格模型的次数,可大大加快运算速度。数值实验表明,因积分时间 $dt(0.5\text{ s})$ 很小,简化模型参数的变化远远小于模型误差、截断误差和舍入误差,故由此所得积分曲线与全部使用严格模型所得积分曲线几乎没有差别。在整个积分过程中,简化模型动态地逼近、收敛于严格模型,并可使计算效率提高 10 倍至数十倍,达到超实时的模拟速度。

3 模拟计算结果

常减压蒸馏装置模拟软件的开发以机理模型为基础,采用统一的基础物性数据,通过有效的数值计算策略求解了由质量衡算、能量衡算、相平衡、流动、压力平衡等方程构成的微分-代数方程组,使数学模型的计算精度与计算速度得到了很好的统一。精馏塔及各侧线的模拟结果见表 1、表 2 及图 1。

表 1 为精馏塔主要参数对比值。表 2 根据动态模拟的结果,将各侧线油计算结果的实组分组成转化为实沸点蒸馏数据,并与实际运行结果比较。

表 1 实测数据与模拟数据的对比

Table 1 Comparison between actual and calculated values

设备	实测数据				动态模拟数据(运行至稳态)			
	t/	p/MPa	$q_m/(t \cdot h^{-1})$	$q_v/(m^3 \cdot h^{-1})$	t/	p/MPa	$q_m/(t \cdot h^{-1})$	$q_v/(m^3 \cdot h^{-1})$
初馏塔顶	100.4	0.05	1 768.1	—	101.5	0.05	1 755.2	—
初馏塔底	195.3	1.23	—	673.9	196.8	1.23	—	665.1
常压塔顶	104.2	0.04	29.6	—	105.8	0.04	28.7	—
常压塔底	349.1	1.1	—	349.2	358.3	1.1	—	332.1
减压塔顶	87.8	-0.093 6	50.1	—	93.2	-0.094 8	48.2	—

由表 1、表 2 和图 1 可以看出,运用“实组分切割法”处理了石油馏分,对常减压蒸馏过程实现了全

表 2 实沸点蒸馏曲线数据实测值与计算值比较

Table 2 Comparison between the actual and calculated values of true boiling curve

(实沸点蒸馏)/ %	常一线对应温度 $t_1/$			常二线对应温度 $t_2/$		
	实测	计算	误差/ %	实测	计算	误差/ %
0	105.4	101.3	4.0	161.5	155.8	3.5
5	144.2	137.3	4.8	212.3	205.7	3.1
10	154.6	152.7	1.3	226.7	221.3	2.4
30	173.7	170.1	2.1	251.5	256.1	1.8
50	187.1	176.7	5.6	269.1	257.5	4.3
70	203.4	195.1	4.2	289.9	278.1	4.1
90	222.2	215.3	3.1	314.7	303.1	3.7
95	231.4	224.7	2.7	324.9	315.5	2.9
100	241.5	230.1	4.8	340.5	326.2	4.2

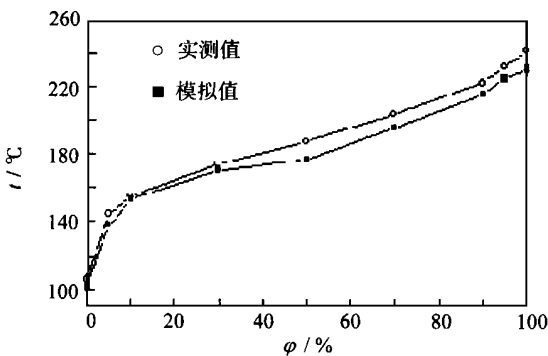


图 1 实沸点蒸馏曲线图

Fig. 1 True boiling curve

流程的实时动态模拟,其误差基本上控制在 5% 以内,完全满足工业装置实时动态模拟的要求。其误差的产生主要有以下几个原因:首先石油的组成比较复杂,原始实沸点蒸馏数据存在一定误差;切割实沸点曲线时选择了 43 个实组分,虽原油中确实存在这些组分,但这 43 个组分仍不能完全代表原油的组成;在常减压蒸馏过程模拟时选择不同的状态方程,也会得出不同的结果,本文选择了 SRK 方程,如选 PR 方程或 Lee-Kesler 方程则结果会略有不同,而 SRK 方程计算速度略快;从上述图表中可以发现减压塔的模拟比常压塔的模拟误差大,这主要是因为汽液平衡中的相平衡常数与温度和压力关系较为密切,而减压塔的温度和压力跨度较大,故相平衡常数的计算误差也较大。

4 结束语

从模拟结果可见,利用实组分切割法确定原油的组分及组成,并做出以机理模型为基础的精馏塔模型,结合常用的状态方程描述原油炼制过程体系的组成与热力学性质是可靠易行的。如运用跟踪逼近法,则可大大提高计算速度,满足实时动态计算的需要。该方法的使用,对开发炼油装置过程模拟系统,有较高应用价值。

符号说明

q_F ——进料摩尔流量, kmol/h

U ——持气量或持液量, kmol

Q ——对塔板的加热量, kJ/h

H ——体系的焓, J/mol

q_L ——溢流摩尔流量, kmol/h

q ——上升蒸汽摩尔流量, kmol/h

q_S ——液相侧线采出摩尔流量, kmol/h

q_G ——气相侧线采出摩尔流量, kmol/h

x ——液相摩尔分数

y ——气相摩尔分数

z ——进料摩尔分数

t ——时间, h

下角标

i ——组分

j ——塔板

参考文献

- [1] 王健红,姚飞,马润宇. 石油馏分宏观性质计算的实组分切割法. 见:中国化工学会化学工程专业委员会. 第七届全国化学工程论文报告会论文集. 北京:化学工业出版社, 1994. 1211~1214
- [2] 李淑培. 石油加工工艺学:上册. 北京:中国石化出版社, 1986
- [3] 徐萃薇. 计算方法引论. 北京:高等教育出版社, 1991
- [4] 郑陵,杜英生,余国琮,等. 燃料型减压塔模拟计算的研究. 石油学报, 1994, 10(4): 64~71
- [5] 黄克谨,钱积新. 一种改进的精馏塔动态模型. 化工学报, 1992, 43(4): 482~488
- [6] 余国琮,宋海华,黄杰. 精馏过程数学模拟的新方法——三维非平衡混合池模型. 化工学报, 1991, 42(6): 653~659
- [7] Wang J H, Yao F, Yang Z. Generalized rigorous real-time simulation for dynamic distillation process. In:沈曾民. '94 Materials & Technology, BUCT-CNU. Beijing: Chemical Industry Press, 1994. 114~117

规范和不准确的,与实际壳聚糖脱乙酰化程度相差较大。将壳聚糖中氨基质量分数或自由氨基质量分数代入本文拟合的方程,计算出壳聚糖脱乙酰度,能准确反映出壳聚糖的实际脱乙酰化程度。

参 考 文 献

[1] 王 伟,蒋淑琴,秦 汶.不同脱乙酰度壳聚糖 Mark-

Houwink 方程的订定.中国科学:B,1990(11):1126

[2] 蒋挺大.甲壳素.北京:中国环境科学出版社,1996.45

[3] 汪志君.碱量法测定壳聚糖中的胺基.化学世界,1986(1):22

[4] 林瑞洵,蒋苏洪,张慕珊.脱乙酰度测定方法.化学通报,1992(3):39

The calculation of deacetylating degree of chitosan

WANG Zhi-hua HUANG Yu-li

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The formulae of the deacetylating degree of chitosan are given by: $y = 203.195x / (16.02262 + 0.42037x)$, $y = 20.2021x / (16.02262 + 0.041794x)$ (theoretical equations); $y = 0.01553 + 12.64534x - 0.31447x^2 + 0.00546x^3$, $y = 0.01553 + 1.25722x - 0.00311x^2 + 5.36265 \times 10^{-6}x^3$ (fit equations), where y is degree of deacetylation, and x is mass fraction of amino in the first equation or percent of free amino of chitosan in the second. The coefficient of determination is 1 and standard deviation is 0.00663. The calculated value of degree of deacetylation reflects the deacetylating degree of chitosan molecular accurately.

Key words: chitin; chitosan; deacetylating degree of chitosan

(上接第 83 页)

The simulation and application of crude distillation process

LI Dan-jie¹⁾ WANG Jian-hong²⁾ FANG Gang²⁾

(1) China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100029; 2) College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A segment tri-polynomial which is a continuous and smooth curve can be derived by processing the figures of true boiling points with tri-sample trial and error. From the curve, a composition and its components can be figured out through existing physics database. Equation of State are used to compute equilibrium coefficients. This model accomplishes the simulation of crude distillation process in a relative complicated system by means of true component cutting methodology.

Key words: crude distillation process; true component cutting; dynamic model