

ИНТЕРПРЕТИРУЕМОЕ НЕЙРОСЕТЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕАКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ПО ДИНАМИКЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ И СМОЛЬНОЙ СОРБЦИИ

Кузнецов Никита Андреевич

Аспирант кафедры физической и прикладной химии
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
г. Москва, Российская Федерация

Алексеева София Михайловна

Студентка магистратуры кафедры химической технологии переработки
нефти и газа
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
г. Москва, Российская Федерация

Аннотация

В представленной исследовательской работе подробно изложен физико-химический подход к непрерывной оценке степени деактивации цеолитсодержащих катализаторов глубокой переработки нефтяного сырья. Процессы каталитического крекинга вакуумного газойля сопровождаются забиванием микропор гетерогенной матрицы высокомолекулярными уплотненными отложениями кокса, полициклическими ароматическими соединениями и смолисто-асфальтовыми компонентами. Авторами разработана многопараметрическая глубокая модель на основе одномерных сверточных нейронных сетей, прогнозирующая снижение падения конверсии и остаточную кислотность бренстедовских центров по массивам данных термического анализа, оптической спектроскопии и масс-спектрометрии отходящих газов регенерации. Для устранения проблемы closed-box решений и предоставления технологам нефтеперерабатывающих производств прозрачной картины происходящих превращений в модель интегрирован алгоритм Integrated Gradients. В статье детально раскрыта физико-химическая природа подсвечиваемых алгоритмом спектральных интервалов и термических эффектов, связанных с блокировкой пористого пространства. Натурные эксперименты на пилотной проточной установке с кипящим слоем подтвердили высокую точность метода и смысловую точность формируемых результатов.

Ключевые слова: каталитический крекинг, цеолиты, деактивация катализаторов, коксообразование, сверточные нейронные сети, Integrated Gradients, гетерогенный катализ, нефтехимия, кислотность центров.

INTERPRETABLE NEURAL NETWORK MODELING OF ZEOLITE CRACKING CATALYST DEACTIVATION BASED ON COKING DYNAMICS AND RESIN SORPTION

Kuznetsov Nikita Andreevich

Postgraduate Student, Department of Physical and Applied Chemistry
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Moscow, Russian Federation

Alekseeva Sofia Mikhailovna

Master's Student, Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Moscow, Russian Federation

Abstract

The present research paper describes in detail a physicochemical approach to the continuous evaluation of the degree of deactivation of zeolite-containing catalysts used in heavy oil feedstock processing. Fluid catalytic cracking processes of vacuum gas oil are accompanied by the plugging of the heterogeneous matrix micropores with high-molecular condensed coke deposits, polycyclic aromatic compounds, and resinous-asphaltene components. The authors have developed a multi-parametric deep model based on one-dimensional convolutional neural networks, which predicts the decline in conversion drop and the residual acidity of Brønsted sites using data arrays from thermal analysis, optical spectroscopy, and mass spectrometry of regeneration off-gases. To eliminate the closed-box problem and provide refinery process engineers with a transparent picture of the occurring transformations, the Integrated Gradients algorithm has been integrated into the model. The article reveals in detail the physicochemical nature of the spectral intervals and thermal effects highlighted by the algorithm, which are associated with the blockage of the porous space. Full-scale experiments on a pilot fluid bed flow unit confirmed the high accuracy of the method and the semantic precision of the generated results.

Keywords: catalytic cracking, zeolites, catalyst deactivation, coke formation, convolutional neural networks, Integrated Gradients, heterogeneous catalysis, petrochemistry, site acidity.

Введение

Процессы каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья занимают ключевое место в современной нефтепереработке, обеспечивая максимальный выход высокооктановых бензинов, дизельных фракций и ценных мономеров для нефтехимического синтеза. Активная фаза применяемых микросферических катализаторов представляет собой ультрастабильный цеолит типа Y, диспергированный в аморфной алюмосиликатной матрице. Высокая каталитическая активность данных систем обусловлена наличием сильных брэнстедовских и льюисовских кислотных центров, расположенных во внутренней полости трехмерной системы микропор.

Однако в процессе взаимодействия с высококипящими углеводородными фракциями протекают параллельные реакции глубокого дегидрирования, полимеризации и конденсации ароматических фрагментов. Образующиеся высокомолекулярные продукты, обобщенно называемые каталитическим коксом, осаждаются на поверхности гранул и блокируют входы в цеолитные каналы, изолируя активные центры от молекул сырья. Скорость деактивации катализатора определяет необходимость его непрерывной циркуляции между реактором и регенератором, где кокс выжигается в токе воздуха при высоких температурах.

Традиционные методы контроля степени закоксованности, основанные на лабораторном гравиметрическом или хроматографическом анализе отбираемых проб, отличаются высокой временной задержкой и не позволяют оперативно регулировать подачу воздуха и температуру в регенераторе. Внедрение систем онлайн-мониторинга на базе оптических и масс-спектрометрических анализаторов регенерационных газов позволяет непрерывно считывать динамику выделения диоксида углерода и водяного пара. Однако прямое количественное математическое описание структуры образующихся коксовых отложений затруднено их высокой полидисперсностью и химической неоднородностью. Применение алгоритмов глубокого обучения с модулем Integrated Gradients позволяет оператору установки не только точно прогнозировать скорость падения активности катализатора, но и понимать физико-химический тип образующегося кокса, разделяя мягкий водородсодержащий кокс от твердого графитоподобного уплотненного продукта.

Методология эксперимента и структура входных параметров

Для получения верифицированных экспериментальных данных использовалась лабораторная проточная установка с микрореактором с кипящим слоем катализатора. В качестве сырья применялся вакуумный газойль с различным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и сераорганических соединений.

Диагностический вектор параметров, снимаемый в процессе реакционно-регенерационного цикла, включает следующие данные.

Показатель текущей температуры в плотном слое катализатора и теплового эффекта реакции характеризует суммарную экзотермичность выжига кокса.

Показатель парциального давления диоксида углерода, монооксида углерода и воды в отходящем потоке регенератора отражает атомное отношение водорода к углероду в структуре отложившегося кокса.

Показатель оптической плотности диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра прямо фиксирует степень сопряжения ароматических колец в отложениях на поверхности цеолита.

Показатель удельной поверхности и объема микропор, оцениваемый по низкотемпературной сорбции азота на выходе из реактора, характеризует степень физической блокировки каналов.

На основе сформированного признакового массива обучена одномерная сверточная нейронная сеть, оценивающая остаточную концентрацию доступных брэнстедовских кислотных центров. Модуль Integrated Gradients рассчитывает интеграл от градиентов функции активности по пути от базового полностью чистокровного катализатора до текущего закоксованного состояния.

Сформированные интерпретационные блоки систематизированы по следующим химическим направлениям.

Направление водородного истощения кокса оценивает вклад отношения углерода к водороду, прямо указывая на формирование тяжелого графитизированного кокса, требующего жестких температурных режимов выжига.

Направление пористой блокировки выделяет полосы диффузного отражения, отвечающие за экранирование входов в цеолитные полости крупными молекулами асфальтенов.

Направление кислотной деградации оценивает вклад снижения эффективной концентрации сильных кислотных центров из-за локального нейтрализующего воздействия азотистых оснований сырья.

Анализ полученных результатов и их обсуждение

Обработка экспериментальных массивов, полученных в ходе пятисот часов непрерывной работы испытательной установки при температурах от четырехсот восьмидесяти до пятисот сорока градусов, показала высокий уровень точности оценки состояния каталитической системы. Модель определила остаточную активность цеолита с точностью до девяноста четырех и восьми десятых процента.

Анализ распределения градиентных атрибуций показал, что на начальных минутах контактирования сырья с катализатором ключевым фактором деактивации является адсорбционная блокировка входов в поры тяжелыми смолами. При увеличении времени контакта преобладающим фактором становится дегидроконденсация с образованием графитоподобных структур с низким содержанием водорода.

В ходе проведения комплексных исследований получены следующие результаты.

Во-первых, доказана возможность дифференцированного определения характера закоксованности катализатора за тридцать-сорок секунд до полного выхода регенератора на стационарный температурный режим.

Во-вторых, на основе анализа карт внимания удалось разграничить деактивацию, вызванную обратимым физическим перекрытием пор отложениями, от необратимой деактивации, обусловленной гидротермальным dealюминированием цеолитного каркаса под действием водяного пара при высоких температурах.

В-третьих, разработан наглядный технологический регламент для инженеров-технологов установки крекинга, позволяющий точно дозировать подачу кислородсодержащего дутья в регенератор и предотвращать локальные перегревы катализаторной массы.

Заключение

Использование сверточных нейронных сетей с интегрированным модулем Integrated Gradients открывает широкие перспективы для создания интеллектуальных систем управления гетерогенно-каталитическими процессами нефтепереработки. Высокая физико-химическая наглядность формируемых решений обеспечивает глубокое понимание механизмов забивания пористого пространства и позволяет существенно продлить срок службы дорогостоящих цеолитсодержащих катализаторов.

В дальнейшем планируется адаптировать предложенную методологию для процессов гидроочистки и риформинга бензиновых фракций на биметаллических катализаторах.

Литература

1. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. — М.: Мир, 1984. — 520 с.
2. Жоров Ю. М. Кинетика физико-химических процессов в нефтепереработке и нефтехимии. — М.: Химия, 1985. — 368 с.
3. Буянов Р. А. Закоксование катализаторов. — Новосибирск: Наука, 1976. — 208 с.

4. Колесников И. М. Катализ и производство купажных бензинов. — М.: Нефть и газ, 2004. — 360 с.
5. Sundararajan M., Taly A., Yan Q. Axiomatic Attribution for Deep Networks // Proceedings of the 34th International Conference on Machine Learning (ICML). — 2017. — Vol. 70. — P. 3319–3328.
6. Vogt E. T. C., Weckhuysen B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis // Chemical Society Reviews. — 2015. — Vol. 44, No. 20. — P. 7342–7370.