

ИНТЕРПРЕТИРУЕМОЕ НЕЙРОСЕТЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИИ КЕРОСИНОВЫХ И ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ Pt-Pd/Al₂O₃-SiO₂ КАТАЛИЗАТОРАХ

Смирнов Дмитрий Евгеньевич

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

Романова Анна Сергеевна

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

Аннотация

В представленной исследовательской работе проведен подробный физико-химический анализ и гибридное математическое моделирование процесса глубокой гидродеароматизации керосиновых и дизельных дистиллятов на биметаллических платино-палладиевых катализаторах, нанесенных на аморфный алюмосиликат. Процесс гидрирования ароматических углеводородов является важнейшим технологическим этапом производства экологически чистого реактивного топлива с высокой высотой не коптящего пламени и дизельных топлив с повышенным цетановым числом. Авторами разработана многокомпонентная математическая модель, объединяющая дифференциальные уравнения термодинамики и кинетики обратимых реакций гидрирования моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов с ансамблевыми алгоритмами машинного обучения. Для устранения алгоритмической неопределенности в систему встроен модуль интерпретации Shapley-значений, позволивший количественно оценить физико-химический вклад температуры, парциального давления водорода и отравляющего воздействия микропримесей сероводорода на активность биметаллических нанокластеров. Натурные испытания на пилотной проточной установке высокого давления подтвердили высокую точность прогнозирования остаточного содержания ароматических углеводородов и плотности гидрогенизата.

Ключевые слова: гидродеароматизация, реактивное топливо, дизельное топливо, платино-палладиевый катализатор, алюмосиликат, цетановое число, кинетика, Shapley-значения, машинное обучение.

INTERPRETABLE NEURAL NETWORK MODELING OF THE HYDRODEAROMATIZATION PROCESS OF KEROSENE AND DIESEL FRACTIONS OVER MODIFIED Pt-Pd/Al₂O₃-SiO₂ CATALYSTS

Smirnov Dmitry Evgenievich

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

Romanova Anna Sergeevna

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

Abstract

In the present research paper, a detailed physicochemical analysis and hybrid mathematical modeling of the deep hydrodearomatization process of kerosene and diesel distillates over bimetallic platinum-palladium catalysts supported on amorphous aluminosilicate were conducted. The hydrogenation process of aromatic hydrocarbons represents a vital technological stage in producing environmentally friendly jet fuel with a high smoke point and diesel fuels with an increased cetane number. The authors have developed a multi-component mathematical model combining differential equations of thermodynamics and kinetics for reversible hydrogenation reactions of mono-, bi-, and polycyclic aromatic hydrocarbons with ensemble machine learning algorithms. To eliminate algorithmic uncertainty, an interpretation module based on Shapley values was integrated into the system, allowing the quantitative evaluation of the physicochemical contribution of temperature, hydrogen partial pressure, and the poisoning effect of hydrogen sulfide micro-impurities on the activity of bimetallic nanoclusters. Full-scale tests on a pilot high-pressure flow unit confirmed the high prediction accuracy for the residual content of aromatic hydrocarbons and the density of the hydrogenate.

Keywords: hydrodearomatization, jet fuel, diesel fuel, platinum-palladium catalyst, aluminosilicate, cetane number, kinetics, Shapley values, machine learning.

Введение

Современные спецификации на реактивные и дизельные топлива предъявляют жесткие ограничения к суммарному содержанию ароматических углеводородов. В авиационных керосинах снижение доли ароматических компонентов необходимо для уменьшения дымности пламени, снижения нагарообразования в камерах сгорания газотурбинных двигателей и повышения удельной теплоты сгорания топлива. В дизельных топливах глубокая гидродеароматизация позволяет существенно повысить цетановое число и снизить выбросы твердых микрочастиц (сажи) и оксидов азота с выхлопными газами.

Гидрирование полициклических и моноциклических ароматических углеводородов протекает по последовательной схеме с образованием соответствующе нафтеновых структур. На благородных металлах (Pt, Pd) реакция гидрирования протекает с высокими скоростями при более низких температурах по сравнению с традиционными сульфидными Ni-Mo или Co-Mo катализаторами. Однако ключевым недостатком катализаторов на основе благородных металлов является их высокая чувствительность к отравлению сернистыми и азотистыми соединениями.

Применение биметаллических Pt-Pd систем, нанесенных на кислые алюмосиликатные или цеолитные носители, позволяет повысить сероустойчивость за счет электронного взаимодействия между металлами и переноса катионов сероводорода на Acid-центры носителя. Однако процесс гидрирования ароматики ограничен термодинамическим равновесием: при повышении температуры выше трехсот сорока градусов Цельсия скорость обратной реакции дегидрирования начинает преобладать над прямой реакцией.

Разработка адекватных математических моделей гидродеароматизации затруднена необходимостью одновременного учета термодинамических ограничений, динамики отравления металлических центров серой и специфики диффузии объемных молекул полициклических аренов. Применение гибридных кинетико-нейросетевых моделей с модулями интерпретации Shapley-значений позволяет обеспечивать прецизионный расчет остаточной ароматики в гидрогенизате при варьировании фракционного состава сырья.

Методология эксперимента и структура входных параметров

Экспериментальные исследования выполнялись на автоматизированной пилотной каталитической установке высокого давления с проточным реактором со стационарным слоем биметаллического катализатора Pt-Pd/Al₂O₃-SiO₂. В качестве сырья использовалась прямогонная керосиновая фракция (150–250 °C) и смесевая дизельная фракция с содержанием ароматических углеводородов от двадцати пяти до сорока пяти weight-процентов и остаточным содержанием серы менее пятнадцати ppm.

Массив входных и технологических параметров процесса включает следующие данные.

Показатель температуры в реакционном объеме, изменяемый в диапазоне от двухсот сорока до трехсот шестидесяти градусов Цельсия, регулирует термодинамические константы равновесия и константы скоростей прямой и обратной реакций гидрирования.

Показатель парциального давления водорода, поддерживаемый на уровне от трех до восьми мегапаскалей, определяет степень насыщения ароматических колец и стабильность металлических фаз.

Показатель объемной скорости подачи сырья определяет длительность пребывания углеводородов в зоне контакта с каталитической массой.

Показатель содержания сероводорода в циркуляционном водородсодержащем газе отражает степень блокировки активных платиновых и палладиевых центров.

Групповой состав ароматических углеводородов (моно-, би- и триароматика) до и после гидрирования определялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектированием.

Разработанная гибридная модель содержит кинетический блок, рассчитывающий термодинамические равновесия гидрирования бензольных, нафталиновых и фенантроновых ядер, и нейросетевой модуль XGBoost. Алгоритм Shapley-значений рассчитывает локальные вклады каждого параметра в суммарную глубину деароматизации.

Аналитическая декомпозиция результатов систематизирована по следующим технологическим направлениям.

Направление гидрирования би- и полиароматики описывает быструю конверсию нафталиновых и фенантроновых структур в тетралиновые и нафтеновые фрагменты.

Направление глубокого гидрирования моноароматики характеризует конверсию алкилбензолов и тетралинов в циклопарафины.

Направление термодинамического ограничения фиксирует область снижения конверсии ароматики при повышенных температурах вследствие смещения равновесия.

Анализ полученных результатов и их обсуждение

В ходе серии натурных пробегов продолжительностью четыреста часов установлены оптимальные условия гидродеароматизации. При температуре двести девяносто градусов Цельсия, давлении пять мегапаскалей и объемной скорости два обратных часа достигнуто снижение содержания ароматических углеводородов в керосиновой фракции с двадцати восьми до четырех и двух десятых weight-процента, что обеспечило увеличение высоты не коптящего пламени с двадцати одного до двадцати девяти миллиметров.

Гибридная модель с интерпретируемым модулем продемонстрировала высокую точность: абсолютная погрешность по остаточному содержанию суммарной ароматики не превысила сорока пяти сотых weight-процента.

При анализе распределения Shapley-значений получены следующие результаты.

Во-первых, выявлено, что ключевым фактором, определяющим полноту гидрирования моноароматических углеводородов, является парциальное давление водорода, влияние которого становится доминирующим при температурах выше трехсот десяти градусов Цельсия.

Во-вторых, доказано, что присутствие палладия в составе Pt-Pd биметаллических кластеров снижает деактивирующее действие сероводорода при его концентрациях в газовой фазе до пятидесяти ppm за счет сохранения свободных металлических центров.

В-третьих, разработаны рекомендательные карты режимов эксплуатации реакторного блока, обеспечивающие стабильное получение авиакеросинов марки РТ и Джет А-1 с высокими термоокислительными свойствами.

Заключение

Гибридная кинетико-нейросетевая модель с модулем Shapley-интерпретации обеспечивает высокую точность расчета состава гидрогенизатов и показателей качества керосиновых и дизельных фракций в процессе гидродеароматизации. Физическая прозрачность сформированных решений позволяет инженерам-технологам оптимизировать расход водорода и предотвращать термодинамическую деградацию целевых продуктов.

В дальнейшем авторский коллектив планирует распространить предложенную методологию на процессы гидрирования тяжелых базовых масел с целью повышения их индекса вязкости.

Литература

1. Радченко Е. Д., Алиев Р. Р., Пилюгин В. С. Промышленные катализаторы процессов гидроочистки нефтяных фракций. — М.: Химия, 1984. — 232 с.
2. Елшин А. И. Производство авиационных и дизельных топлив. — М.: Нефть и газ, 2005. — 312 с.
3. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические процессы. — М.: КолосС, 2015. — 400 с.
4. Пимерзин А. А., Томина Н. Н. Глубокая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья. — Самара: Самарский университет, 2015. — 264 с.
5. Cooper B. H., Donnis K. B. Aromatic hydrogenation on noble metal catalysts // Applied Catalysis A: General. — 1996. — Vol. 137, No. 2. — P. 203–223.
6. Lundberg S. M., Lee S.-I. A Unified Approach to Interpreting Model Predictions // Advances in Neural Information Processing Systems (NeurIPS 30). — 2017. — P. 4765–4774.