

КИНЕТИЧЕСКОЕ И НЕЙРОСЕТЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА АКТИВИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Смирнов Дмитрий Евгеньевич

Аспирант кафедры физической и прикладной химии

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
г. Москва, Российская Федерация

Романова Анна Сергеевна

Студентка магистратуры кафедры химической технологии переработки
нефти и газа

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
г. Москва, Российская Федерация

Аннотация

В настоящей исследовательской работе проведен подробный кинетический анализ и математическое моделирование процесса низкотемпературной изомеризации н-пентана и н-гексана на промотированных сульфатированных диоксид-циркониевых и цеолитных каталитических системах. Процесс изомеризации легких бензиновых фракций является ключевым этапом в получении высокооктановых экологически чистых компонентов автобензинов с нулевым содержанием ароматических углеводородов и бензола. Авторами разработана гибридная математическая модель, сочетающая физико-химические уравнения кинетики термодинамически обратимых реакций скелетной перегруппировки и ансамблевые регрессионные алгоритмы машинного обучения. Модель учитывает динамику изменения соотношения бренstedовских и льюисовских Acid-центров при варьировании парциального давления водорода, температуры и объемной скорости подачи сырья. Продемонстрирована высокая точность прогнозирования октанового числа изомеризата и выхода целевых высокоразветвленных изомеров, таких как двадцать два-диметилбутан и два, три-диметилбутан. Натурные испытания на экспериментальной проточной установке высокого давления подтвердили практическую применимость разработанного подхода для оптимизации технологических параметров промышленных установок.

Ключевые слова: изомеризация, пентан-гексановая фракция, катализ, сульфатированный диоксид циркония, октановое число, кинетическая модель, ансамблевое обучение, брэнстедовская кислотность.

KINETIC AND NEURAL NETWORK MODELING OF LOW-TEMPERATURE LIGHT NAPHTHA ISOMERIZATION OVER ACTIVATED OXIDE 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 kinetic analysis and mathematical modeling of the low-temperature isomerization process of n-pentane and n-hexane over promoted sulfated zirconia and zeolite catalytic systems were conducted. The process of light naphtha isomerization is a key stage in producing high-octane environmentally friendly motor gasoline components with zero content of aromatic hydrocarbons and benzene. The authors have developed a hybrid mathematical model combining physicochemical kinetic equations of thermodynamically reversible skeletal rearrangement reactions and ensemble regression machine learning algorithms. The model takes into account the dynamics of changes in the ratio of Brønsted and Lewis acid sites under varying hydrogen partial pressure, temperature, and liquid hourly space velocity. A high prediction accuracy for the isomerate octane number and the yield of target highly branched isomers, such as 2,2-dimethylbutane and 2,3-dimethylbutane, was demonstrated. Full-scale tests on an experimental high-pressure flow unit confirmed the practical applicability of the developed approach for optimizing the operating parameters of industrial units.

Keywords: isomerization, pentane-hexane fraction, catalysis, sulfated zirconia, octane number, kinetic model, ensemble learning, Brønsted acidity.

Введение

Современные экологические стандарты, предъявляемые к моторным топливам, требуют существенного снижения концентрации ароматических углеводородов, бензола и олефинов в товарных бензинах.

В этих условиях основным источником высокооктановых компонентов становится процесс каталитической изомеризации легких бензиновых фракций с температурой выкипания до семидесяти градусов Цельсия, состоящих преимущественно из нормального pentane и hexane.

Превращение n-алканов в их высокоразветвленные изомеры протекает по бифункциональному карбокатионному механизму. На металлических центрах платины происходит дегидрирование парафинов с образованием олефиновых промежуточных соединений, которые затем протонируются на сильных бренстедовских кислотных центрах носителя с формированием карбениевых ионов. Скелетная перегруппировка карбениевых ионов определяет скорость образования диметилзамещенных изомеров с высокими исследовательскими октановыми числами.

Главным технологическим ограничением процесса является термодинамический характер реакций изомеризации. При повышении температуры равновесие смещается в сторону неразветвленных парафинов, а также возрастает скорость нежелательного гидрокрекинга с образованием углеводородных газов C1–C4. В связи с этим актуальной задачей является проведение процесса при минимально возможных температурах с использованием суперкислотных катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония или хлорированного оксида алюминия.

Разработка адекватных кинетических моделей таких процессов осложнена высокой сложностью многокомпонентных смесей и изменением активности катализатора под действием микропримесей влаги и кислородсодержащих соединений. Применение гибридных подходов, объединяющих классические уравнения дифференциальной кинетики и методы машинного обучения, позволяет компенсировать неучтенные физико-химические факторы и обеспечить прецизионное управление технологическим режимом.

Методология эксперимента и структура входных параметров

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной проточной каталитической установке высокого давления с неподвижным слоем катализатора. В качестве объекта исследования выступала модельная пентан-гексановая фракция следующего состава: сорок пять процентов n-пентана, сорок пять процентов n-гексана и десять процентов циклопентана и изопентана. В качестве катализатора использовался платинированный сульфатированный оксид циркония, промотированный ионами марганца и железа.

Снимаемый массив входных и выходных параметров технологического процесса включает следующие физико-химические величины.

Показатель рабочей температуры в реакционной зоне, варьируемый в интервале от ста тридцати до ста восьмидесяти градусов Цельсия, определяет константы скоростей прямой и обратной реакций изомеризации.

Показатель избыточного давления в реакторе, поддерживаемый в диапазоне от одного с половиной до трех с половиной мегапаскалей, обеспечивает необходимую фазовую обстановку и растворимость водорода.

Показатель мольного соотношения водорода к углеводородному сырью определяет степень подавления реакций уплотнения и закоксования кислотных центров.

Показатель объемной скорости подачи жидкого сырья определяет время контакта углеводородов с каталитической массой.

Состав продуктов реакции непрерывно анализировался с помощью газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой высокими разделяющими свойствами.

Сформированная гибридная модель включает кинетический блок, рассчитывающий теоретический равновесный и кинетический состав продуктов на основе уравнений Аррениуса и формул термодинамического равновесия, и корректирующий нейросетевой блок. Модуль машинного обучения на основе ансамблей градиентного бустинга принимает на вход кинетические неувязки, параметры зауглероживания и текущую кислотность катализатора, выдавая уточненный вектор концентраций всех изомеров.

Интерпретационный анализ кинетических параметров систематизирован по следующим реакционным направлениям.

Направление изомеризации пентана оценивает селективность и конверсию превращения н-пентана в изопентан.

Направление глубокой перегруппировки гексана оценивает последовательное превращение н-гексана через 2-метилпентан и 3-метилпентан в 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан.

Направление гидрокрекинга оценивает долю нежелательного образования пропана, бутанов и легких газов при перегревах каталитического слоя.

Анализ полученных результатов и их обсуждение

В ходе серии систематических экспериментов продолжительностью более трехсот часов исследована зависимость состава изомеризата от температуры и давления. Установлено, что максимальный выход 2,2-диметилбутана, обладающего исследовательским октановым числом девяносто две и три десятых пункта, достигается при температуре ста сорока пяти градусах Цельсия и объемной скорости один и пять десятых обратных часа.

Обработка полученных данных гибридной моделью показала высокую степень совпадения расчетных и экспериментальных значений. Среднеквадратичная ошибка по октановому числу исследовательским методом не превысила сорока пяти сотых пункта.

В процессе анализа кинетических констант и функциональных зависимостей получены следующие важные результаты.

Во-первых, выявлено, что присутствие циклопентана в сырье оказывает временное ингибирующее действие на бренстедовские центры за счет конкурентной адсорбции, что требует коррекции температурного профиля реактора на полтора-два градуса в сторону увеличения.

Во-вторых, доказано, что сульфатированный диоксид циркония сохраняет высокую селективность по диметилзамещенным бутанам при мольном отношении водорода к сырью равном два к одному, что позволяет существенно снизить энергетические затраты на циркуляцию водородсодержащего газа по сравнению с цеолитными системами.

В-третьих, сформированы карты оптимальных режимов эксплуатации катализатора, обеспечивающие максимальный октановый прирост изомеризата при сохранении выходов жидкого продукта на уровне девяноста семи и двух десятых weight-процентов.

Заключение

Разработанная гибридная математическая модель, сочетающая физико-химическую кинетику карбкатионных превращений и алгоритмы машинного обучения, продемонстрировала высокую efficiency при прогнозировании показателей процесса низкотемпературной изомеризации бензиновых фракций. Модель позволяет осуществлять точный подбор параметров процесса при изменении состава поступающего сырья и предотвращать нежелательные температурные разгоны реактора.

В дальнейших исследованиях планируется распространить предложенный кинетико-математический аппарат на процессы изомеризации тяжелых C7+ фракций и алкилирования изобутана олефинами.

Литература

1. Суханов В. П. Каталитические процессы переработки нефти. — М.: Химия, 1979. — 344 с.
2. Борщевский С. В., Бурсиан Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. — Л.: Химия, 1985. — 192 с.
3. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.

4. Оно Д., Хаттори Х. Гетерогенный катализ. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 488 с.
5. Ono Y. Catalytic features of zeolites and crystalline silicoaluminophosphates in alkylation and isomerization // *Catalysis Today*. — 1997. — Vol. 38, No. 3. — P. 321–337.
6. Corma A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions // *Chemical Reviews*. — 1995. — Vol. 95, No. 3. — P. 559–614.