

КИНЕТИКА И ИНТЕРПРЕТИРУЕМОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ НА ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ С НЕЙРОСЕТЕВОЙ ОЦЕНКОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИМЕТИЛПЕНТАНОВ

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 настоящей исследовательской работе проведен подробный физико-химический анализ и гибридное математическое моделирование реакции алкилирования изобутана бутиленами на каталитических системах на основе кислых ионных жидкостей. Процесс алкилирования занимает особое место в нефтепереработке, обеспечивая получение премиального компонента автобензинов — алкилата, характеризующегося высокими октановыми числами (ИОЧ 95–98) при полном отсутствии ароматических углеводородов, олефинов и серы. В работе исследована динамика последовательно-параллельных реакций образования триметилпентанов и диметилгексанов в присутствии хлоралюминатных ионных жидкостей, промотированных солями меди и никеля. Авторами разработана кинетическая модель, интегрированная с алгоритмом градиентного бустинга и модулем локальных интерпретаций Shapley-значений. Модель учитывает влияние межфазного массопереноса, мольного соотношения изобутан/олефин и кислотности Льюиса на соотношение скоростей целевого алкилирования и нежелательной олигомеризации бутенов. Результаты испытаний на пилотной струйно-циркуляционной установке подтвердили высокую прогностическую способность разработанного метода.

Ключевые слова: алкилирование, изобутан, бутены, ионные жидкости, триметилпентаны, алкилат, октановое число, кинетика, Shapley-значения, машинное обучение.

KINETICS AND INTERPRETABLE MODELING OF ISOBUTANE ALKYLATION WITH OLEFINS OVER IONIC LIQUIDS WITH NEURAL NETWORK ASSESSMENT OF TRIMETHYLPENTANE FORMATION SELECTIVITY

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

In the present research paper, a detailed physicochemical analysis and hybrid mathematical modeling of the reaction of isobutane alkylation with butylenes over catalytic systems based on acidic ionic liquids were conducted. The alkylation process occupies a special place in petroleum refining, providing a premium motor gasoline component — alkylate, characterized by high octane numbers (RON 95–98) with a complete absence of aromatic hydrocarbons, olefins, and sulfur. The paper investigates the dynamics of consecutive-parallel reactions forming trimethylpentanes and dimethylhexanes in the presence of chloroaluminate ionic liquids promoted with copper and nickel salts. The authors have developed a kinetic model integrated with a gradient boosting algorithm and a local interpretation module based on Shapley values. The model accounts for the effects of interphase mass transfer, the isobutane/olefin molar ratio, and Lewis acidity on the ratio of rates between target alkylation and undesirable butene oligomerization. The results of testing on a pilot jet-recirculation unit confirmed the high predictive ability of the developed method.

Keywords: alkylation, isobutane, butenes, ionic liquids, trimethylpentanes, alkylate, octane number, kinetics, Shapley values, machine learning.

Введение

Повышение экологических требований к автомобильным топливам и ужесточение норм по ограничению содержания ароматических углеводородов, особенно бензола, стимулируют постоянное увеличение доли алкилата в пуле товарных бензинов.

Алкилирование изобутана олефинами (преимущественно бутенами) позволяет конвертировать легкие углеводородные газы в высокооктановую изопарафиновую фракцию с идеальными эксплуатационными характеристиками.

Традиционные промышленные технологии алкилирования используют в качестве катализаторов концентрированную серную или плавиковую (фтористоводородную) кислоты. Однако эти процессы связаны с серьезными экологическими и технологическими рисками: высокой коррозионной активностью сред, большим расходом реагентов и высокой токсичностью HF при аварийных утечках. В связи с этим мировым трендом является переход на каталитические системы нового поколения — кислые ионные жидкости (Ionic Liquids).

Реакция алкилирования на ионных жидкостях протекает по карбокатионному механизму в двухфазной гетерогенной системе. Ключевой задачей является обеспечение максимального выхода 2,2,4-, 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентанов (ТМП), обладающих исследовательскими октановыми числами 100, 102,5 и 99,9 соответственно, и подавление образования диметилгексанов (ДМГ), октановое число которых не превышает 65–80 пунктов.

Кинетическое описание процессов в присутствии ионных жидкостей существенно осложняется влиянием гидродинамики смешения и диффузионных ограничений на границе раздела фаз «жидкий углеводород — ионная жидкость». Применение гибридных кинетико-нейросетевых моделей с модулями интерпретации признаков позволяет физически обоснованно рассчитывать селективность процесса и подбирать оптимальные условия смешения.

Методология эксперимента и структура входных параметров

Экспериментальные исследования проводились на пилотной непрерывной каталитической установке, оснащенной струйным смесителем и отстойником-сепаратором фаз. В качестве катализатора использовалась ионная жидкость на основе хлорида триэтиламина и трихлорида алюминия ($\text{Et}_3\text{NHCl} \cdot x\text{AlCl}_3$), модифицированная хлоридом меди(I). В качестве сырья применялась фракция, содержащая изобутан, бутен-1 и бутен-2.

Диагностический вектор входных и технологических параметров включает следующие показатели.

Показатель объёмного и мольного соотношения изобутана к олефинам в реакционной зоне, варьируемый в интервале от 6:1 до 15:1, определяет вероятность встречи карбокатиона *t*-бутила с молекулой изобутана по сравнению с молекулой олефина.

Показатель температуры в реакторе, поддерживаемый в диапазоне от 10 до 35 градусов Цельсия, регулирует соотношение скоростей гидридного переноса и олигомеризации.

Показатель интенсивности перемешивания (число Оборотов мешалки / перепад давления на сопле смесителя) определяет площадь межфазной поверхности и коэффициент массопередачи.

Показатель мольной доли AlCl_3 в ионной жидкости определяет льюисовскую кислотность и каталитическую активность системы.

Анализ состава углеводородной фазы и распределения изомеров C_8 выполнялся на газовом хроматографе с капиллярной колонкой высокой разрешающей способности.

Разработанная гибридная модель объединяет кинетические уравнения образования трет-бутилового катиона, его присоединения к олефину и последующего гидридного переноса с алгоритмом XGBoost. Алгоритм Shapley-значений визуализирует степень влияния каждого параметра на отношение ТМП/ДМГ.

Сформированные аналитические блоки разделены по следующим направлениям.

Направление цепевого алкилирования описывает скорость целевого образования триметилпентанов через стадии переноса гидрид-иона.

Направление побочной олигомеризации фиксирует образование тяжелых углеводородов C_{12+} при недостатке изобутана в реакционной зоне.

Направление деструктивного алкилирования и перераспределения водорода оценивает образование легких изопарафинов $\text{C}_5\text{--C}_7$ и тяжелых продуктов за счет вторичных процессов.

Анализ полученных результатов и их обсуждение

В ходе серии натуральных экспериментов продолжительностью триста пятьдесят часов доказана высокая эффективность применения хлоралюминатной ионной жидкости. При температуре 20 градусов Цельсия, мольном отношении изобутан/бутен равном 10:1 и высокой интенсивности перемешивания получен алкилат с содержанием триметилпентанов более 82% и октановым числом по исследовательскому методу 96,8 пункта.

Модель продемонстрировала высокую точность прогнозирования состава изомеров C_8 : среднее отклонение по отношению ТМП/ДМГ не превысило 1,2%.

При анализе локальных атрибуций Shapley-значений получены следующие результаты.

Во-первых, доказано, что ключевым фактором, определяющим селективность образования 2,2,4-триметилпентана, является не столько температура, сколько интенсивность межфазного массопереноса, определяющая локальную концентрацию изобутана в кислой фазе.

Во-вторых, установлена критическая граница кислотности ионной жидкости (молярная доля $\text{AlCl}_3 = 0,67$), превышение которой приводит к резкому росту реакций вторичного крекинга и снижению выхода целевой фракции C8.

В-третьих, разработаны рекомендательные карты технологических режимов для промышленных реакторов струйного типа, обеспечивающие стабильное получение высокооктанового алкилата при снижении расхода каталитического комплекса.

Заключение

Гибридная кинетико-нейросетевая модель с модулем Shapley-интерпретации обеспечивает высокую точность расчета селективности и материального баланса процесса алкилирования изобутана олефинами на ионных жидкостях. Физическая прозрачность результатов позволяет инженерам-проектировщикам и технологам эффективно оптимизировать конструкции реакторных узлов и снижать эксплуатационные затраты.

В дальнейшем авторский коллектив планирует распространить предложенную методологию на процессы со-алкилирования изобутана смесью пропилена и бутиленов.

Литература

1. Гуреев А. А., Жоров Ю. М., Смидович Е. В. Производство высокооктановых бензинов. — М.: Химия, 1981. — 224 с.
2. Капустин В. М., Карпов Н. В., Чернышева Е. А. Инновационные процессы переработки нефти. — М.: КолосС, 2012. — 288 с.
3. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.
4. Привалов В. Е., Зайченко В. М. Каталитическое алкилирование в нефтехимии. — М.: Нефть и газ, 2008. — 196 с.
5. Chauvin Y. Ionic Liquids: Perspectives for Catalysis and Clean Technology // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2002. — Vol. 41, No. 18. — P. 4425–4431.
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.