

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА Pt-Re/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ С НЕЙРОСЕТЕВОЙ КОРРЕКЦИЕЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА СЫРЬЯ

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 изложен физико-химический подход к моделированию сложных многокомпонентных превращений бензиновых фракций в процессе каталитического риформинга на промышленных биметаллических платино-рениевых катализаторах. Процесс риформинга является ключевым технологическим этапом производства высокооктановых автобензинов и ароматических углеводородов — бензола, толуола и ксилолов. Авторами разработана гибридная математическая модель, сочетающая систему кинетических уравнений реакций дегидрирования нафтендов, дегидроциклизации парафинов, изомеризации и гидрокрекинга с нейросетевым модулем на базе градиентного бустинга. Модель учитывает динамику изменения кислотных свойств промотированного хлором γ -Al₂O₃ носителя и перераспределение дегидрирующих функций платинового и рениевого центров при варьировании фракционного состава прямогонного бензина. Натурные исследования на пилотной проточной установке высокого давления подтвердили высокую точность прогнозирования октанового числа платформинга, выхода водородсодержащего газа и ароматических углеводородов.

Ключевые слова: каталитический риформинг, платино-рениевый катализатор, дегидроциклизация, нафтенды, ароматические углеводороды, кинетическая модель, градиентный бустинг, октановое число.

KINETICS AND MECHANISM OF CATALYTIC REFORMING OF NAPHTHA FRACTIONS OVER Pt-Re/Al₂O₃ CATALYSTS WITH NEURAL NETWORK CORRECTION OF SELECTIVITY UNDER VARYING FEEDSTOCK FRACTIONAL COMPOSITION

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 a physicochemical approach to modeling complex multicomponent transformations of naphtha fractions during catalytic reforming over industrial bimetallic platinum-rhenium catalysts. The reforming process represents a key technological stage in producing high-octane motor gasolines and aromatic hydrocarbons — benzene, toluene, and xylenes. The authors have developed a hybrid mathematical model combining a system of kinetic equations for naphthene dehydrogenation, paraffin dehydrocyclization, isomerization, and hydrocracking reactions with a neural network module based on gradient boosting. The model accounts for the dynamics of changes in the acidic properties of the chlorine-promoted γ -Al₂O₃ support and the redistribution of the dehydrogenating functions of platinum and rhenium sites under varying fractional compositions of straight-run naphtha. Full-scale studies on a pilot high-pressure flow unit confirmed the high prediction accuracy for the platformate octane number, hydrogen-containing gas yield, and aromatic hydrocarbon output.

Keywords: catalytic reforming, platinum-rhenium catalyst, dehydrocyclization, naphthenes, aromatic hydrocarbons, kinetic model, gradient boosting, octane number.

Введение

Каталитический риформинг прямогонных бензиновых фракций выкипающих в интервале от восьмидесяти пяти до ста восьмидесяти градусов Цельсия служит основным источником высокооктановых компонентов товарных автобензинов и сырьевой базы для нефтехимического синтеза. Основная цель процесса заключается в превращении низкооктановых тяжелых парафиновых и нафтеновых углеводородов в высокооктановые ароматические структуры и изопарафины.

Реакции риформинга протекают по бифункциональному механизму на полиметаллических катализаторах, содержащих платину и рений, нанесенные на прохлорированный оксид алюминия. Металлические функции платины и рения обеспечивают быстрые реакции дегидрирования циклопарафинов и дегидрирования парафинов до олефинов. Кислотные центры γ -Al₂O₃, сформированные при введении хлора, ответственны за изомеризацию пятичленных нафтенов в шестичленные, скелетную перегруппировку парафинов и реакции изомеризации и дегидроциклизации.

Однако параллельно с целевыми ароматизационными превращениями протекают нежелательные реакции гидрокрекинга, приводящие к образованию легких углеводородов C₁–C₄ и снижению выхода жидкого риформата, а также реакции глубокого уплотнения с деактивацией катализатора коксом. Изменение фракционного состава исходного бензинового дистиллята приводит к смещению баланса между дегидрирующими и кислотными маршрутами.

Разработка точных математических моделей риформинга затруднена присутствием сотен индивидуальных углеводородов. Использование гибридного подхода, объединяющего групповую кинетику по классам углеводородов и алгоритмы машинного обучения, позволяет компенсировать отклонения в свойствах сырья и обеспечивать прецизионное управление процессом.

Методология эксперимента и структура входных параметров

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной проточной каталитической установке с трехсекционным реактором высокого давления. В качестве сырья использовались прямогонные бензиновые фракции с различным соотношением парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. В реактор загружался промышленный катализатор Pt-Re/Al₂O₃, предварительно прохлорированный и осерненный.

Диагностический вектор параметров процесса, снимаемый в ходе реакционного цикла, включает следующие данные.

Показатель температуры по секциям реактора, варьируемый в диапазоне от четырехсот восьмидесяти до пятисот тридцати градусов Цельсия, регулирует соотношение скоростей эндотермических реакций ароматизации и экзотермических реакций гидрокрекинга.

Показатель избыточного давления в системе, поддерживаемый на уровне от одного до двух с половиной мегапаскалей, определяет термодинамическое равновесие дегидрирования и скорость коксообразования.

Показатель мольного соотношения водорода к сырью определяет парциальное давление водорода и подавляет реакцию дегидроконденсации.

Показатель объемной скорости подачи жидкого сырья определяет глубинные степени превращения нафтен и парафинов.

Состав исходного сырья и продуктов реакции определялся методом капиллярной газовой хроматографии.

Разработанная гибридная модель содержит кинетический блок, рассчитывающий концентрации парафинов, моноциклических и бициклических нафтен и ароматики, и нейросетевой модуль, уточняющий выходы целевых фракций на основе данных о фракционном составе и содержании хлора на катализаторе.

Интерпретационный анализ кинетических превращений систематизирован по следующим реакционным направлениям.

Направление дегидрирования нафтен оценивает скорость конверсии шестичленных циклоалкан в соответствующую ароматику.

Направление дегидроциклизации парафинов оценивает селективность образования ароматических колец из C₆+ n-алкан.

Направление гидрокрекинга и деалкилирования оценивает степень образования углеводородных газов и снижение температуры в слое катализатора.

Анализ полученных результатов и их обсуждение

В ходе экспериментальных пробегов продолжительностью более четырехсот часов исследован процесс риформинга при различных технологических параметрах. Установлено, что повышение температуры с четырехсот девяноста до пятисот двадцати градусов Цельсия приводит к увеличению октанового числа исследовательским методом с восьмидесяти двух до девяноста семи пунктов за счет интенсивной дегидроциклизации парафинов.

Гибридная модель продемонстрировала высокую точность прогнозирования основных показателей процесса. Среднее отклонение по октановому числу риформата составило не более пяти десятых пункта.

В результате обработки физико-химических данных получены следующие результаты.

Во-первых, определены кинетические константы реакций дегидроциклизации для индивидуальных узких фракций C₆, C₇ и C₈+, что позволило оптимизировать компоновку сырьевых смесей.

Во-вторых, доказано, что поддержание концентрации хлора на катализаторе на уровне девяти десятых weight-процента обеспечивают оптимальный баланс между изомеризующей и дегидрирующей функциями.

В-третьих, разработаны рекомендательные карты управления температурным профилем по секциям реакторного блока, обеспечивающие максимальный выход целевого бензинового компонента.

Заключение

Разработанная гибридная кинетико-нейросетевая модель процесса каталитического риформинга бензинов показала высокую efficiency при расчете показателей риформинга с учетом варьирования состава сырья. Использование модели позволяет предотвращать нежелательный гидрокрекинг и продлевать межрегенерационный период работы катализатора.

В дальнейшем планируется распространить предложенный подход на процессы ароматизации сжиженных углеводородных газов на цеолитных катализаторах типа ZSM-5.

Литература

1. Маслянский Г. Н., Шапиро Р. Н. Каталитический риформинг бензинов. — Л.: Химия, 1985. — 224 с.
2. Бурсиан Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. — Л.: Химия, 1985. — 192 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. Суханов В. П. Каталитические процессы переработки нефти. — М.: Химия, 1979. — 344 с.
5. Rahimpour M. R., Jafari M., Iranshahi D. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review // Applied Energy. — 2013. — Vol. 111. — P. 643–657.
6. Antos G. J., Aitani A. M. Catalytic Naphtha Reforming. — New York: Marcel Dekker, 2004. — 608 p.