

КИНЕТИКА И ПРЕДИКТИВНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА ПЛАТИНА-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С НАТУРАЛЬНОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИЕЙ МАРШРУТОВ СЕЛЕКТИВНОСТИ

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 представленной исследовательской работе проведен подробный кинетический анализ и гибридное математическое моделирование процесса глубокого гидрокрекинга тяжелого вакуумного газойля на двухфункциональном платина-цеолитном катализаторе. Процесс гидрокрекинга представляет собой ведущее направление вторичной переработки нефтяного сырья, позволяющее получать экологически чистые малосернистые дизельные дистилляты, реактивные топлива и высококачественные базовые масла из дистиллятов высокого кипения. Авторами разработана многокомпонентная математическая модель, объединяющая дифференциальные уравнения химической кинетики распада полициклических углеводородов и алгоритмы ансамблевого машинного обучения. Модель учитывает динамику деалюминирования цеолитного каркаса типа Y, изменение баланса бренстедовских кислотных центров и гидрирующей активности платиновых кластеров. Для устранения алгоритмической неопределенности в модель встроен модуль интерпретации Shapley-значений, позволивший установить физико-химический вклад каждого входного параметра в смещение селективности между реакциями расщепления и гидрирования. Натурные испытания на пилотной проточной установке высокого давления подтвердили высокую точность прогнозирования конверсии сырья и фракционного состава гидрогенизата.

Ключевые слова: гидрокрекинг, вакуумный газойль, модифицированный цеолит, гибридная модель, Shapley-значения, бренстедовская кислотность, селективность, дизельная фракция, реактивное топливо.

KINETICS AND PREDICTIVE MODELING OF VACUUM GAS OIL HYDROCRACKING OVER PLATINUM-ZEOLITE CATALYSTS WITH NATURAL INTERPRETATION OF SELECTIVITY ROUTES

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 hybrid mathematical modeling of the deep hydrocracking process of heavy vacuum gas oil over a bifunctional platinum-zeolite catalyst were conducted. The hydrocracking process represents a leading direction in the secondary processing of petroleum feedstock, enabling the production of environmentally friendly low-sulfur diesel distillates, jet fuels, and high-quality base oils from high-boiling distillates. The authors have developed a multi-component mathematical model combining differential equations of chemical kinetics for polycyclic hydrocarbon cracking with ensemble machine learning algorithms. The model accounts for the dynamics of dealumination in the Y-type zeolite framework, changes in the balance of Brønsted acid sites, and the hydrogenating activity of platinum clusters. To eliminate algorithmic uncertainty, an interpretation module based on Shapley values was integrated into the model, allowing the establishment of the physicochemical contribution of each input parameter to the selectivity shift between cleavage and hydrogenation reactions. Full-scale tests on a pilot high-pressure flow unit confirmed the high accuracy in predicting feedstock conversion and the fractional composition of the hydrogenate.

Keywords: hydrocracking, vacuum gas oil, modified zeolite, hybrid model, Shapley values, Brønsted acidity, selectivity, diesel fraction, jet fuel.

Введение

Глубокая переработка нефтяных остатков и тяжелых вакуумных дистиллятов является определяющим вектором развития современной нефтеперерабатывающей промышленности.

Процесс гидрокрекинга вакуумного газойля выкипающего в интервале от трехсот пятидесяти до пятисот пятидесяти градусов Цельсия позволяет решать двухединую задачу: удаление гетероатомных серо- и азоторганических соединений и глубокое фрагментирование тяжелых молекул до среднестиллятных фракций.

Высокая эффективность процесса достигается применением бифункциональных катализаторов, сочетающих гидрирующую функцию благородных или переходных металлов и кислотную функцию модифицированных цеолитов. Гидрирующие центры обеспечивают насыщение ароматических колец, а брэнстедовские кислотные центры цеолитного каркаса катализируют реакцию скелетной изомеризации и последующего β -распада промежуточных карбениевых ионов.

Главной технологической сложностью управления промышленными реакторами гидрокрекинга является непрерывное изменение селективности образования продуктов при варьировании температуры и объемной скорости. Высокая экзотермичность реакций гидрирования может вызывать локальные перегревы катализаторного слоя, усиливающие нежелательный вторичный крекинг с образованием углеводородных газов C1–C4 и бензиновых фракций вместо целевого дизельного дистиллята.

Создание традиционных кинетических моделей затруднено чрезвычайно сложным фракционным и групповым составом вакуумного газойля. Применение гибридных систем, сочетающих уравнения дискретной кинетики по дискретизированным псевдокомпонентам с алгоритмами машинного обучения и модулями интерпретации Shapley-значений, позволяет физически обоснованно прогнозировать материальный баланс процесса при любых изменениях состава поступающего сырья.

Методология эксперимента и структура входных параметров

Экспериментальные исследования выполнялись на автоматизированной пилотной установке высокого давления с проходным микрореактором со стационарным слоем бифункционального катализатора Pt/Y-Al₂O₃. В качестве сырья использовался прямогонный вакуумный газойль с плотностью восемьсот девяносто килограмм на кубический метр и содержанием серы восемь десятых weight-процента.

Массив входных диагностических и технологических параметров, непрерывно снимаемый в ходе исследовательского цикла, включает следующие данные.

Показатель средней температуры в слое катализатора, изменяемый в диапазоне от трехсот шестидесяти до четырехсот двадцати градусов Цельсия, определяет константы скоростей гидрогенолиза и β -распада карбкатионов.

Показатель парциального давления водорода, поддерживаемый на уровне от восьми до четырнадцати мегапаскалей, регулирует глубину гидрирования полициклоароматических структур.

Показатель объемной скорости подачи сырья определяют длительность пребывания молекул углеводородов в пористой структуре цеолита.

Показатель массового отношения водородсодержащего газа к сырью обеспечивает перенос тепла и стабильность активности металлических центров.

Фракционный состав исходного сырья и полученных гидрогенизатов определялся методом имитированной дистилляции на капиллярном газовом хроматографе.

Сформированная гибридная модель включает кинетический модуль, рассчитывающий вероятности C-C расщепления для шести фракционных групп, и нейросетевой модуль на базе алгоритма XGBoost, компенсирующий отклонения свойств сырья. Алгоритм Shapley-значений раскладывает прогноз селективности на отдельные аддитивные вклады входных параметров.

Аналитическая декомпозиция результатов систематизирована по следующим технологическим направлениям.

Направление первичного гидродеалкилирования описывает расщепление боковых алифатических цепей нафтенно-ароматических гибридных молекул.

Направление селективного крекинга характеризует конверсию тяжелых парафинов и моноциклических нафтенов в керосиновые и дизельные дистилляты.

Направление вторичного глубокого распада оценивает скорость образования легких газов и бензиновых компонентов при избыточных температурах.

Анализ полученных результатов и их обсуждение

В результате серии натурных пробегов продолжительностью пятьсот часов установлены оптимальные условия проведения процесса. Выход целевой дизельной фракции с температурой начала кипения сто восемьдесят градусов и конца кипения триста шестьдесят градусов Цельсия достиг максимума в пятьдесят четыре и три десятых percent при температуре триста восемьдесят пять градусов и давлении двенадцать мегапаскалей.

Разработанная гибридная модель с интерпретируемым модулем показала высокую прогностическую точность: средняя абсолютная погрешность по выходу среднедистиллятных фракций не превысила шести десятых weight-процента.

В ходе анализа результатов декомпозиции Shapley-значений получены следующие важные выводы.

Во-первых, выявлено, что ключевым фактором, определяющим селективность по дизельному топливу, является отношение парциального давления водорода к объемной скорости подачи сырья, регулирующее скорость гидрирования первичных олефиновых intermediates.

Во-вторых, доказано, что снижение концентрации Бренстедовских Acid-центров в цеолите вследствие отложения микроколичеств кокса на первых двухстах часах работы приводит к повышению селективности по дизелю за счет подавления вторичного крекинга.

В-третьих, сформированы карты безопасного варьирования температурных режимов реакторного блока, предотвращающие термический разгон системы и гарантирующие получение дизельного топлива с температурой застывания минус тридцать пять градусов Цельсия.

Заключение

Разработанная гибридная кинетико-нейросетевая модель с модулем Shapley-интерпретации обеспечивает прецизионный расчет материального баланса и селективности процесса гидрокрекинга тяжелого вакуумного газойля. Физическая прозрачность алгоритма позволяет инженерам-технологам оптимизировать загрузку каталитического объема и оперативно перенастраивать режим работы установки на максимальный выход фракций реактивного или дизельного топлива.

В дальнейшем планируется распространить предложенный методологический подход на процессы гидрокрекинга тяжелых нефтяных гудронов и мазутов в кипящем слое.

Литература

1. Хаджиев С. Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. — М.: Химия, 1982. — 280 с.
2. Радченко Е.Д., Алиев Р. Р., Пилюгин В. С. Промышленные катализаторы процессов гидроочистки и гидрокрекинга нефтяных фракций. — М.: Химия, 1984. — 232 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. Scherzer J., Gruia A. Hydrocracking Science and Technology. — New York: Marcel Dekker, 1996. — 320 p.
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.