

УДК 66.011

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА: ВЛИЯНИЕ ВАРИАЦИЙ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ОЖИДАЕМЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ

© 2019 г. А. А. Дюсембаева¹, *, В. И. Вершинин¹

¹ФГБОУ ВО Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, просп. Мира, 55-А, Омск, 644077, Россия

*E-mail: aykend@mail.ru

Поступила в редакцию 06.12.2017 г.

После доработки 21.06.2018 г.

Принята к публикации 25.09.2018 г.

Изучена чувствительность ранее разработанной кинетической модели риформинга к вариациям констант скорости 27 частных реакций. Модель адекватно описывает работу заводской установки риформинга бензиновой фракции 85–140°C на Pt–Sn-катализаторе. В ходе компьютерного эксперимента выявлены реакции, оказывающие наибольшее влияние на выходы целевых продуктов. Содержания целевых продуктов (бензол, толуол и сумма ксилолов) прогнозируются без существенных погрешностей, если вариации констант скорости не превышают 10% от их номинальных значений.

Ключевые слова: риформинг бензинов, кинетика риформинга, моделирование, константы скорости, чувствительность модели, компьютерный эксперимент

DOI: 10.1134/S0453881119010040

ВВЕДЕНИЕ

Каталитический риформинг – важный технологический процесс, обеспечивающий получение высококачественных моторных топлив, а также индивидуальных ароматических углеводородов (аренов), необходимых для нефтехимических производств. Математическое моделирование кинетики риформинга позволяет оптимизировать работу реакторов, разрабатывать новые катализаторы [1] и описывать реакции индивидуальных углеводородов (УВ) с учетом природы активных центров катализатора [2]. В работах зарубежных авторов для моделирования процесса чаще применяют детализированные схемы превращения. Так, авторы работы [3] представили кинетическую модель риформинга для описания реакций углеводородов до 11 атомов углерода. Значения кинетических параметров реакций были определены по экспериментальным данным, полученным на опытной установке с неподвижным слоем катализатора. Для прогнозирования процесса в условиях нестационарной работы катализатора была разработана модель риформинга, учитывающая дезактивацию катализатора, и исследовано влияние технологических параметров на длительность межрегенерационного цикла [4]. Интерес представляет работа Hou Weifeng et al. [5], где схема с участием псевдокомпонентов C₁–C₉ также была достаточно детализирована и описыва-

ла превращения 18 компонентов в нестационарных условиях. Иной подход к построению кинетической модели, основанный на корреляции скоростей реакции с учетом термодинамических особенностей этих реакций (значения свободной энергии Гиббса), предложен в работе [6]. Результирующая модель характеризуется высоким уровнем детализации кинетической схемы (62 индивидуальных и групповых реагента, 146 реакций), в то же время она достаточно проста и дает точное описание экспериментальных данных, используя всего 22 кинетических параметра.

Исследование каталитического риформинга и оптимизация условий его проведения могут быть реализованы на основе комбинации схем с разной степенью агрегирования компонентов. Ранее мы показали, что двухуровневая модель [7] позволяет правильно прогнозировать состав продуктов риформинга прямогонных бензинов в широком интервале температур и при постепенной дезактивации Pt–Sn-катализатора [8]. Однако адекватность подобных моделей зависит от точности исходных параметров, особенно констант скорости множества частных реакций, протекающих в ходе риформинга. Отметим, что константы скорости и энергии активации частных реакций заранее определяют в лабораторных условиях, а затем уточняют, решая обратную задачу химической кинетики применительно к работе полупромышленных или заводских установок [5, 9].

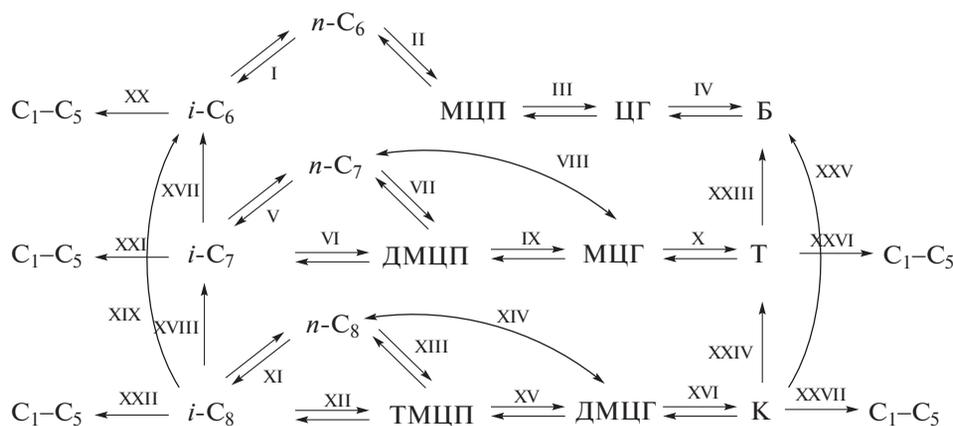
Цель настоящего исследования – оценка устойчивости модели [8], в частности, чувствительности модели к неизбежным погрешностям, с которыми определяются числовые значения констант скорости (k_j). Влияние неопределенности констант скорости можно оценить в ходе компьютерного эксперимента, поочередно варьируя эти параметры и отслеживая изменения ожидаемого состава продуктов реакции. В отличие от других многостадийных технологических процессов [10], устойчивость моделей риформинга таким способом ранее не проверяли.

В ходе компьютерного эксперимента следовало: 1) выявить частные реакции, которые сильнее всего влияют на ожидаемые выходы целевых продуктов (бензола, толуола и ксилолов); 2) установить, какие именно вариации констант скорости этих реакций приводят к существенным изменениям ожидаемого состава продуктов риформинга. При проведении компьютерного эксперимента технологические параметры процесса (тип и

активность катализатора, состав и скорость подачи сырья, температуру на входе в слой, давление) фиксировали на постоянных уровнях, отвечающих режиму работы моделируемой заводской установки.

ХАРАКТЕРИСТИКА МОДЕЛИ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основе модели [7] лежит схема превращения УВ на платиновых катализаторах, показанная ниже (схема 1). Она учитывает превращения УВ C_6-C_8 , которые суммарно составляют около 70% массы сырья (части прямогонной бензиновой фракции, отгоняемой при 85–105°C). Некоторые структурно-родственные УВ (например, метилциклопентаны или ксилолы) при моделировании объединяют в псевдокомпоненты. Низкоагрегированная схема включает 27 частных реакций изомеризации, дегидрирования, гидрокрекинга и др., идущих на активных центрах катализатора.



C_1-C_5 – газ; $n-C_6, n-C_7, n-C_8$ – разные группы n -парафинов; $i-C_6, i-C_7, i-C_8$ – группы изопарафинов; МЦП, ДМЦП, ТМЦП – N_5 -нафтенны; ЦГ, МЦГ, ДМЦГ – N_6 -нафтенны; Б, Т, К – бензол, толуол, ксилолы. Цифра – номер реакции.

Схема 1. Превращения углеводородов C_6-C_8 в процессе риформинга.

Кинетику частных реакций при моделировании риформинга принято описывать уравнениями первого порядка [9, 11]. Скорости реакций (ммоль/(г ч)) выражают кинетическими уравнениями типа (1):

$$r_j = k_j Y_i \varphi_j, \quad (1)$$

где k_j – константа скорости, Y_i – мольная доля i -го компонента в смеси УВ; φ_j – параметр обратимости j -ой реакции. Для псевдокомпонентов этот параметр вычисляется с учетом обобщенной константы равновесия, которую находили по алгоритму [12, 13]. Изменения концентраций компонентов (или псевдокомпонентов), участвующих сразу в нескольких реакциях, описывают уравнениями типа (2):

$$w_i = \sum v_{ij} r_j, \quad (2)$$

где w_i – скорость изменения концентрации компонента; v_{ij} – стехиометрический коэффициент. Так как концентрация H_2 в ходе риформинга практически не меняется, ее включают в константы скорости соответствующих реакций. Процесс в неподвижном адиабатическом слое катализатора описывают уравнениями материального и теплового балансов [7]. Математическая модель представлена системой дифференциальных уравнений, ее решение реализовано на языке Fortran-77. Программы, позволяющие прогнозировать состав продуктов с учетом или без учета дезактивации катализатора, описаны в работе [8].

Объектом моделирования была работа много-тоннажной установки риформинга С-300 КПА полурегенеративного типа, перерабатывающей прямогонный бензин (фракция 85–140°С) с применением Pt–Sn-катализатора серии R. Значения констант скорости и энергий активации частных реакций были измерены нашими предшественниками применительно к лабораторным или полупромышленным установкам [14], а затем уточнены нами с использованием накопленных в течение двух лет хроматографических данных, характеризующих состав сырья и состав смеси продуктов реакции (“платформат”) [15]. В качестве примера в табл. 1 приведены прогнозируемые и реальные показатели состава платформата для адиабатического режима при 490°С без учета дезактивации катализатора. Указаны погрешности прогнозирования $\Delta_{отн}$ (%).

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что погрешности моделирования по целевым продуктам риформинга – бензолу, толуолу и ксилолам – не превышают 2 отн. %. Хроматографический анализ платформата по стандартным методикам, включающим применение прецизионной аппаратуры и программ компьютерной идентификации, позволяет определять содержание индивидуальных УВ (или псевдокомпонентов) с погрешностями (по модулю) не более 5 отн. %. Таким образом, вышеописанная модель риформинга адекватна. Для компонентов, содержание которых в платформате составляет 1–2 мас. % (*i*-C₆, МЦП, ДМЦП), погрешности прогнозирования несколько больше, но во всех случаях они не превышают 10 отн. %. Сопоставление дисперсий адекватности и воспроизводимости по критерию Фишера ($\alpha = 0.05$) подтверждает статистическую адекватность модели и для этих компонентов. Содержания микропримесей (ЦГ, ДМЦГ) прогнозируются на уровне сотых долей процента. Примерно такая же точность прогнозирования достигается при моделировании риформинга в условиях дезактивации катализатора из-за коксоотложения, а также при варьировании температуры. Адекватность модели [7, 8] позволила перейти к проверке ее устойчивости в ходе компьютерного эксперимента.

При моделировании сложных химико-технологических процессов устойчивость модели принято [16] оценивать с помощью частных производных вида:

$$S_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_j}, \tag{3}$$

где Y_i – моделируемая характеристика (например, содержание *i*-го компонента в реакционной смеси); p_j – *j*-ый варьируемый параметр (например, константа скорости *j*-ой реакции). Однако в процессе риформинга константы скорости частных

Таблица 1. Ожидаемые и реальные показатели состава платформата (C_j , мас. %)

Компоненты	Сырье	Платформат		$\Delta_{отн}$, %
		прогноз	эксперимент	
<i>n</i> -C ₆	0.66	0.69	0.71	–2.8
<i>i</i> -C ₆	0.0	2.0	2.2	–9.1
<i>n</i> -C ₇	12.1	5.2	5.1	1.9
<i>i</i> -C ₇	11.0	12.0	11.9	–0.8
<i>n</i> -C ₈	8.7	2.0	2.2	–9.1
<i>i</i> -C ₈	11.3	5.9	6.2	–4.8
ЦГ	6.4	0.01	–	–
МЦП	2.9	0.26	0.28	–7.1
МЦГ	18.2	0.34	0.36	–5.6
ДМЦГ	9.1	0.01	–	–
ТМЦП	4.4	0.49	0.53	–7.5
ДМЦП	9.2	0.70	0.68	2.9
Бензол	0.05	8.1	8.0	1.3
Толуол	3.1	39.8	39.6	0.5
Ксилолы	2.8	22.5	22.2	1.4

Прочерки означают, что значение показателя менее 0.01%.

реакций (k_j) при фиксированной температуре сильно различаются по своей величине (табл. 2), поэтому сопоставление коэффициентов чувствительности, найденных по формуле (3), могло привести к ошибочным выводам. Необходимо оговориться, что при решении системы дифференциальных уравнений изменение одной из констант вызывает изменение, затрагивающее концентрации всех реагентов, в том числе не участвующих в соответствующей реакции. Отсюда следует неоднозначность понятия “коэффициент чувствительности” и невозможность прямого вычисления этих коэффициентов в отсутствие адекватной модели.

В подобных случаях мы предлагаем рассчитывать и сравнивать *нормированные коэффициенты чувствительности* [16], используя общую формулу (4):

$$S_{ij}^p = \frac{p_j \partial Y_i}{Y_i \partial p_j}. \tag{4}$$

В частности, чувствительность показателей состава платформата к вариациям констант скорости рассчитывали по формуле:

$$S_{ij}^k = \frac{k_j \partial Y_i}{Y_i \partial k_j} = \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln k_j}. \tag{5}$$

Таблица 2. Константы скорости некоторых частных реакций при 490°C

Реакция		k_i , ммоль г ⁻¹ ч ⁻¹	Тип реакций
номер	химизм		
IV	ЦГ → Б	500 ± 25	Дегидрирование
X	МЦГ → Т	7240 ± 90	
XVI	ДМЦГ → К	7532 ± 68	
I	$n\text{-C}_6 \rightarrow i\text{-C}_6$	174 ± 3	Изомеризация
V	$n\text{-C}_7 \rightarrow i\text{-C}_7$	248 ± 7	
XI	$n\text{-C}_8 \rightarrow i\text{-C}_8$	72 ± 6	
III	МЦП → ЦГ	203 ± 6	
IX	ДМЦП → МЦГ	210 ± 6	
II	$n\text{-C}_6 \rightarrow \text{МЦП}$	0.97 ± 0.14	Дегидроциклизация
XX	$i\text{-C}_6 \rightarrow \text{C}_1\text{-C}_5$	1.07 ± 0.16	Гидрокрекинг
XXI	$i\text{-C}_7 \rightarrow \text{C}_1\text{-C}_5$	0.48 ± 0.06	
XXII	$i\text{-C}_8 \rightarrow \text{C}_1\text{-C}_5$	0.47 ± 0.06	

Значения S_{ij}^k для каждого из целевых продуктов находили в конечно-разностном приближении:

$$S_{ij}^k \approx \frac{\Delta \ln Y_i}{\Delta \ln k_j} \quad (6)$$

Аналогичным образом вычисляли коэффициенты чувствительности модели к вариациям энергий активации E_j (при неизменных значениях предэкспоненциальных множителей):

$$S_{ij}^E \approx \frac{\Delta \ln Y_i}{\Delta \ln E_j} \quad (7)$$

Расчитанные по формулам (6) или (7) значения нормированных коэффициентов чувствительности сопоставляли по модулю, что и позволяло выбрать реакции, в наибольшей степени влияющие на ожидаемое содержание некоторого целевого продукта. Далее будем называть такие реакции “целевыми”.

При проведении компьютерного эксперимента вводили как положительные, так и отрицательные отклонения, составлявшие 5, 10 или 15% от номинальных значений k_j или E_j . Температуру на входе в реактор (T) и другие технологические характеристики процесса в ходе этих расчетов не меняли. Все расчеты проводили для $T = 505^\circ\text{C}$, что соответствует середине интервала температур, допускаемых технологическим регламентом (490–525°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии опытов оценивали чувствительность модели к вариациям констант скорости. В качестве примера на рис. 1 сопоставлены нормированные коэффициенты чувствительности, вычисленные для одного из основных продуктов риформинга – бензола. Положительные значения S_{ij}^k означают, что рост j -ой константы скорости приводит к увеличению ожидаемого выхода бензола, и наоборот. Чем больше по модулю S_{ij}^k , тем сильнее влияет данная реакция на выход бензола. Видно, что самое сильное влияние на ожидаемый выход бензола оказывают реакции (II), (V) и (IX), для которых $|S_{ij}^k| > 0.2$.

Полученные результаты в целом согласуются с химизмом риформинга (рис. 1). Напомним, что реакция (II) – это дегидроциклизация n -гексана с последующим превращением продуктов реакции в бензол. Реакции (V) и (IX) представляют собой разные стадии трансформации C_7 -углеводородов в толуол.

Аналогичные расчеты показали, что ожидаемые выходы толуола и ксилолов практически не зависят от вариаций k_2 , но зависят от изменений k_5 и k_9 . Варьирование констант скорости остальных частных реакций ведет к значениям $|S_{ij}^k| < 0.1$. Изменение констант скорости этих реакций даже на уровне ±10% влияет на ожидаемые выходы аренов лишь в пределах погрешности их измерения методом ГЖХ.

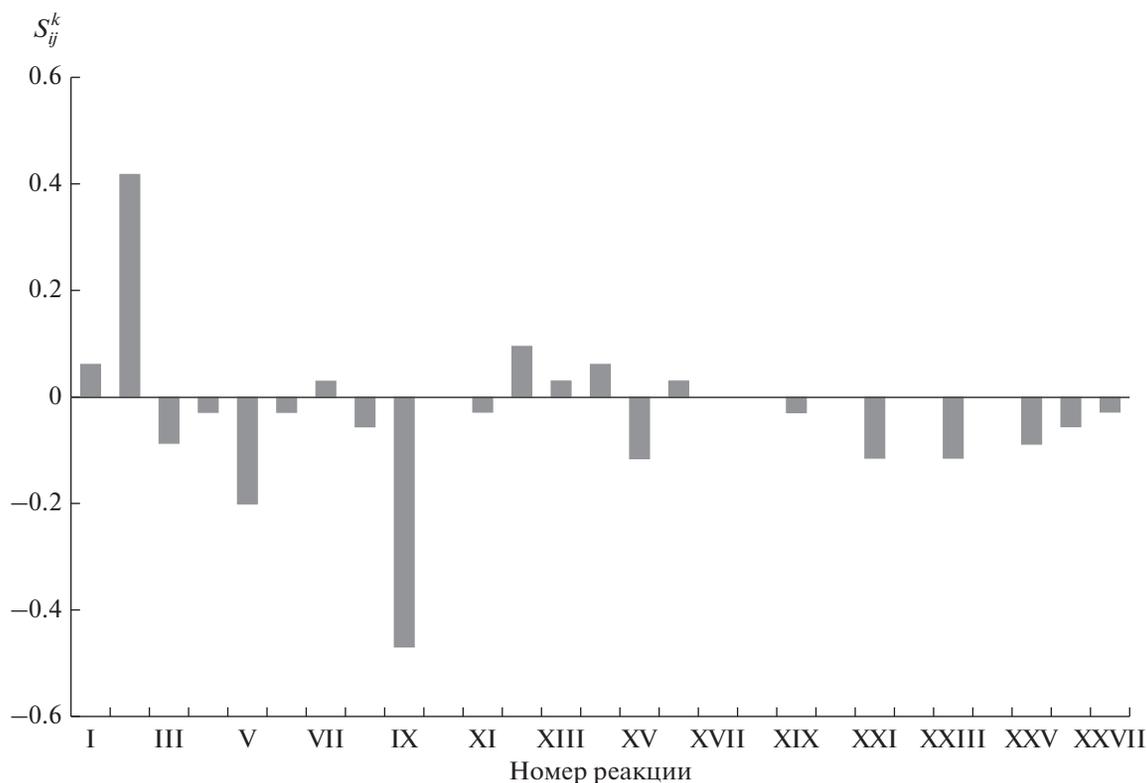


Рис. 1. Коэффициенты чувствительности модели к варьированию констант скорости частных реакций (применительно к образованию бензола).

Отметим, что реакция (II), а также реакции (V) и (IX) характеризуются сравнительно небольшими значениями констант скорости (табл. 2). Вероятно, именно эти реакции являются лимитирующими стадиями в соответствующих цепочках превращений. Это предположение должно быть подтверждено или опровергнуто в ходе дополнительных исследований. Но в любом случае константы скорости вышеуказанных реакций нужно определять как можно точнее. Как и следовало ожидать, в число таких реакций не попали быстрые реакции дегидрирования N_6 -нафтеннов (IV), (X) и (XVI). Соответствующие константы скорости настолько велики, что выход целевых продуктов практически не зависит от их изменения ($S_{ij}^k \approx 0$). Для медленных побочных реакций гидрокрекинга (XX)–(XXII) значения S_{ij}^k также близки к нулю, что говорит о слабом (в заданных условиях) влиянии побочных реакций на выходы аренов.

На втором этапе эксперимента поочередно меняли константы скорости целевых реакций на 5, 10 и 15 отн. %, как в большую, так и в меньшую сторону. Рассчитывали ожидаемые выходы индивидуальных аренов и их отличия от действительных показателей состава платформата (табл. 3). Значения S_{ij}^k при этом не вычисляли. Как и следо-

вало ожидать, увеличение модуля вариаций усиливало отклонения расчетных показателей состава платформата от их действительных значений. При расчете критического уровня варьирования констант предельно допустимыми считали 5-процентные отклонения показателей состава от их номинальных значений.

Как видно из табл. 3, критический уровень варьирования констант скорости целевых реакций составляет 5–10%. Большие (по модулю) погрешности при измерении этих констант приведут к значимым ошибкам при прогнозировании выхода бензола. Отметим, что иногда одинаковые по модулю положительные и отрицательные отклонения констант скорости искажали показатели состава платформата в различной степени. Аналогичные расчеты продемонстрировали, что ожидаемые содержания толуола и ксилолов зависят от вариации констант скорости целевых реакций в меньшей степени, чем ожидаемое содержание бензола. Таким образом, проверяемая модель риформинга оказалась довольно устойчивой к небольшим погрешностям измерения констант скорости. Высокая точность измерений (относительные погрешности менее 10%) необходима лишь для 3 констант из 27 варьлируемых (k_2 , k_5 и k_9).

Таблица 3. Прогнозируемые интервалы ожидаемой концентрации бензола в платформате при разном уровне варьирования констант скорости

Варьируемая константа	Интервалы концентраций бензола (абс. %) при разных уровнях варьирования			Критический уровень варьирования, отн. %
	±5%	±10%	±15%	
k_2	3.41–3.50	3.38–3.55	3.33–3.61	13
k_5	3.42–3.48	3.40–3.50	3.37–3.53	20
k_9	3.38–3.55	3.29–3.60	3.20–3.68	10

Реальное содержание бензола в платформате – 3.42 мас. %. Критический уровень варьирования констант отвечает пятипроцентной погрешности прогнозирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать некоторые практические рекомендации, а именно:

1) для проверки устойчивости моделей риформинга целесообразно вычислять и сопоставлять *нормированные* показатели чувствительности, характеризующие изменения показателей состава продукции при варьировании констант скорости частных реакций;

2) для успешного моделирования риформинга константы скорости некоторых реакций должны быть измерены как можно точнее (с погрешностями, не выше 10 отн. %), так как их неопределенность в наибольшей степени влияет на прогнозируемый состав платформата;

3) константы скорости быстрых реакций дегидрирования парафинов, а также константы скорости реакций образования побочных продуктов за счет гидрокрекинга можно измерять менее точно, с погрешностями порядка 15%.

Отметим, что наши результаты согласуются с выводами других исследователей. Так, при изучении влияния неопределенности кинетических параметров на модели разных химико-технологических процессов показано, что решение остается качественно неизменным при вариации кинетических параметров в пределах ±20% [10]. По-видимому, риформинг также относится к числу процессов, относительно устойчивых к неопределенности кинетических параметров частных реакций. Это облегчает моделирование риформинга и открывает возможность целенаправленного управления составом целевых продуктов риформинга с помощью заранее построенной модели. В литературе есть сведения об успешном применении кинетических моделей риформинга для оптимизации работы заводских установок и управления ими [10]. Устойчивость и адекватность модели, описанной в работах [7, 8], позволяет со-

здавать на ее основе автоматизированные системы типа “электронный помощник технолога”.

Однако в этой области решены далеко не все проблемы. В частности, пока не ясно, насколько устойчивыми окажутся кинетические модели риформинга при существенных изменениях состава сырья (соотношение разных УВ в прямогонных бензинах может меняться после перехода к новому типу нефти или новому режиму работы соответствующих установок). Вопрос о чувствительности моделей риформинга к изменениям состава сырья нуждается в отдельном исследовании. Недостаточно изучено и влияние технологических параметров на ожидаемый состав продуктов риформинга. Наконец, просторное поле будущих исследований связано с одновременным (а не поочередным) варьированием разных кинетических и технологических факторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Омской области (грант 16-43-550479, 2017 г.). Авторы выражают благодарность за ценные замечания д. т. н. А.Н. Загоруйко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Островский Н.М., Белый А.С.* // Хим. пром-ть. 1999. № 8. С. 522.
2. *Sotelo-Boyas R., Froment G.F.* // Ind. Eng. Chem. 2009. V. 48. P. 1107.
3. *Ancheyta-Juarez J., Villafuerte-Macias E.* // Energy Fuels. 2000. V. 14. № 5. P. 1032.
4. *Rahimpour M.R.* // Chem. Eng. Technol. 2006. V. 29. P. 616.
5. *Hou W., Su H., Hu Y., Chu J.* // Chinese J. Chem. Eng. 2006. V. 14. № 5. P. 584.
6. *Zagoruiko A.N., Belyi A.S., Smolikov M.D., Noskov A.S.* // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 168.

7. Джунусова (Дюсембаева) А.А., Островский Н.М. // Хим. технология. 2003. № 9. С. 37.
8. Дюсембаева А.А., Вершинин В.И. // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 5. С. 24.
9. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. Математические модели и их применение. М.: Наука, 2001. С. 334.
10. Антонова О.А., Мустафина С.А., Спивак С.И. // Башкирский хим. журн. 2010. Т. 17. № 3. С. 36.
11. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Храпов Д.В., Короленко М.В., Гыгазова М.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 10. С. 13.
12. Лебедева С.Л., Островский Н.М., Спивак С.И. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 171.
13. Wei J., Prater Ch.D. // Adv. In Catal. 1962. V. 13. P. 203.
14. Островский Н.М., Соколов В.П., Аксенова Н.В., Лукьянов Б.Н. // Тез. докл. Всесоюзной конференции "Химреактор-10". Тольятти, 1989. Ч. 1. С. 49.
15. Дюсембаева А.А., Вершинин В.И. // Хим. технология. 2005. Т. 6. № 12. С. 32.
16. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. С. 312.

Simulation of Catalytic Reforming: Effect of Kinetic Parameters on the Expected Composition of Products

A. A. Dyusembaeva^{a, *} and V. I. Verшинin^a

^aDostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia

*e-mail: aykend@mail.ru

Received December 06, 2017

Abstract—The sensitivity of the kinetic model of reforming developed earlier to variations of the rate constants of 27 individual reactions is studied. The model adequately describes the operation of the factory unit for gasoline reforming 85–140°C on the Pt–Sn catalyst. In the computational experiments, reactions were determined that have the greatest effect on the yield of target products. The concentrations of target products (benzene, toluene, and the sum of xylenes) are predicted without significant errors if variations in the rate constants are within 10% of their reference values.

Keywords: gasoline reforming, reforming kinetics, modeling, rate constants, model sensitivity, computational experiments