

Исследование чувствительности кинетических параметров каталитического риформинга бензина

Л.Ф. Сафиуллина^{1,2}, Р.З. Зайнуллин², А.Ф. Ахметов², Р.С. Мугалимова¹

¹Башкирский государственный университет, Заки Валиди 32, Уфа, Россия, 450076

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Космонавтов 1, Уфа, Россия, 450062

Аннотация. Для изучения одного из важнейших процессов нефтепереработки – каталитического риформинга, требуется создание кинетической модели процесса. При разработке кинетической модели возникает сложность в связи с большим количеством компонентов реакционной смеси и большим количеством стадий химических превращений. В связи с этим была исследована кинетическая модель риформинга бензина локальным методом анализа чувствительности. Анализ чувствительности позволил выделить ключевые стадии для каждого вещества, участвующего в реакции.

1. Введение

В статье рассматривается процесс каталитического риформинга бензина, назначение которого получение высокооктановых компонентов бензина или производство ароматических углеводородов, являющихся сырьем для нефтехимии. Чтобы иметь правильное представление о режиме работы реакторов каталитического риформинга, нужно знать кинетику реакции и влияние тепловых эффектов. Это возможно с помощью анализа кинетической модели процесса.

Реакция каталитического риформинга бензина является автокаталитической, протекающей по радикально-цепному механизму. В ходе процесса, помимо целевого продукта образуется некоторое количество побочных продуктов, образование которых нежелательно, поскольку это ведет к образованию побочных продуктов на последующих стадиях. Таким образом, в бензиновой фракции содержится большое количество различных углеводородов и в условии риформинга эти углеводороды вступают в различные реакции. Все эти факторы усложняют создание и анализ кинетической модели процесса в связи с большим количеством компонентов реакционной смеси (может достигать 300) [1], большим количеством стадий химических превращений, в которые они могут вступать. У таких моделей оценить тип зависимости между входными и выходными параметрами не представляется возможным. Тем не менее, такая оценка очень важна для понимания модели, степени ее соответствия моделируемым процессам и т.п., что необходимо для корректного моделирования. Кроме того, рассматривая тот или вариант механизма реакции, химики оценивают возможное влияние изменения значений некоторых констант скоростей на ход реакции и результаты реакции. Однако для такой сложной реакции данный анализ становится затруднительным. В связи с этим возникает задача анализа чувствительности математической модели реакции с целью выявления наиболее влияющих параметров модели для каждого вещества реакции.

В данной работе анализ чувствительности проводился со следующими целями:

- Проверка соответствия модели моделируемому процессу. Рассматривая вариацию выходных переменных модели, можно видеть, соответствует ли результат физической реальности процесса. Например, если анализ показывает сильное влияние входной переменной, которая с физической точки зрения не может влиять на результат, то, возможно, имеет смысл пересмотреть построенную модель.
- Выявление параметров модели, которые дают наибольший вклад в дисперсию модельного результата. Т.о. можно количественно оценить вклад стадий в образование и расходование тех или иных веществ и проранжировать стадии по степени влияния.

2. Схема превращений каталитического риформинга бензина

В основу настоящей работы положена модель Ираншахи [2]. Однако в этой модели реакции крекинга парафинов представлены суммарной реакцией крекинга каждого парафина до конечных легких парафинов, содержащих 1–5 атомов углерода в молекуле. Реакции же крекинга нафтенов (как и парафинов) протекают до конечных легких углеводородов, т.е. с разрушением циклической структуры. Таким образом, реакции разрушения циклической структуры нафтенов учитываются дважды, а образование новых нафтенов за счет крекинга алкильных заместителей не учитывается. В модели [2] присутствуют реакции крекинга легких парафинов (этана, пропана и бутана), хотя эти реакции в условиях риформинга практически невозможны и, следовательно, не влияют на качество и количество получаемой продукции.

Все перечисленные выше недостатки были устранены в модели [3]. Реакции крекинга парафинов и реакции крекинга алкильных заместителей нафтенов и ароматических углеводородов представлены отдельно и описаны по аналогии с моделью Кране [4]. Также добавлены групповые компоненты для каждого класса углеводородов, содержащие 10 и 11 атомов углерода. Ксилолы и этилбензол объединены в одну группу, так как при моделировании риформинга (назначение которого – получение высокооктановых компонентов бензина) достаточно знать лишь их суммарное содержание.

Таким образом, в кинетической модели [3] индивидуальные компоненты объединены в 37 групп, относящихся к следующим классам: нормальные парафины (nP_i), изо-парафины (iP_i), пятичленные нафтены (ACP_i), шестичленные нафтены (ACH_i) и ароматические углеводороды (A_i), где i – количество атомов углерода в структуре молекулы. Итоговая схема включает в себя 171 стадию.

3. Математическая модель

Для учета изменения количества молей в реакции были пересмотрены размерности основных величин. Изменение концентрации x_i , выраженное в массовых долях, заменено на мольный расход компонента кмоль/ч. Мольный расход реакционной смеси формируется из мольных расходов компонентов. В модели необходим учет изменения мольного расхода смеси.

В данной работе исследовали реакторный блок каталитического риформинга бензина с неподвижным слоем катализатора, состоящий из трех реакторов. При разработке кинетической модели процесса каталитического риформинга бензина необходимо учитывать применение адиабатических реакторов, для проведения реакций с сильным эндотермическим эффектом. В связи с применением адиабатических реакторов для реакций с сильным поглощением тепла, по слою катализатора в реакторах наблюдается значительное снижение температуры смеси. Для описания неизотермического характера проведения процесса необходимо учитывать термодинамические параметры компонент реакции.

Таким образом, математическая модель каталитического риформинга бензина, учитывающая изменение концентраций реагентов, изменение количества молей реакционной смеси и изменение температуры смеси от времени контакта с катализатором имеет вид [3,5]:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^I v_{ij} \cdot w_j, i = 1, \dots, I \quad (1)$$

$$\frac{dF}{d\tau} = \sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{d\tau} \quad (2)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^I \Delta H_{T_i}^f \cdot \frac{dx_i}{d\tau}}{\sum_{i=1}^I C_{pi}^T \cdot x_i} \quad (3)$$

$$w_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j^+}{RT}\right) \cdot \prod_{j=1}^J \left(\frac{x_i}{F}\right)^{\alpha_{ij}^+} - k_{-j}^0 \exp\left(-\frac{E_j^-}{RT}\right) \cdot \prod_{j=1}^J \left(\frac{x_i}{F}\right)^{\beta_{ij}^-} \quad (4)$$

$$\Delta H_{T_i}^f = \Delta H_{298i}^f + \int_{298}^T C_{pi}^T \cdot dT \quad (5)$$

$$C_{pi}^T = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4 \quad (6)$$

с начальными условиями: при $\tau = 0, x_i(0) = x_i^0, T(0) = T^0$. Где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты схем химических превращений, J – количество стадий (=171), x_i – мольный расход i -го компонента, (кмоль/ч), участвующего в реакции, I – количества компонентов (=38), w_j – скорость j -ой стадии (кмоль/(ч*кг кат.)), E_j^+ и E_j^- – энергии активации прямой и обратной реакций соответственно (Дж/моль), R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж моль⁻¹К⁻¹, T – температура (К), α_{ij} и β_{ij} – отрицательные и положительные элементы матрицы (v_{ij}) соответственно, k_j^0 и k_{-j}^0 – предэкспоненциальные множители прямой и обратной реакций соответственно (кмоль/(ч*кг кат.)), τ – условное время контакта (кг кат.), F – мольный расход потока (кмоль/ч), где $\Delta H_{T_i}^f$ – энтальпия образования i -го компонента при температуре T , Дж/моль, ΔH_{298i}^f – энтальпия образования i -го компонента при температуре 298 К, (Дж/моль), C_{pi}^T – удельная теплоемкость i -го компонента при температуре T Дж/(моль*К), a_i, b_i, c_i, d_i, e_i – коэффициенты температурной зависимости теплоемкости i -го компонента.

На основе математического описания (1)-(6) возможно провести оценку времени реакции за счет изменения производительности (мольного расхода в начальный момент времени) и количества загруженного катализатора. В системе дифференциальных уравнений (1)-(6) изменение мольного расхода смеси без изменения состава не приводит к изменению скоростей химической реакции, поскольку концентрация остается неизменной. Так, уменьшение мольного расхода вдвое вызывает эффект увеличения времени реакции в два раза. В соответствии с изменениями в математической модели, можно учитывать время контакта реакционной смеси с катализатором, являющейся функцией её расхода и количества загруженного катализатора.

4. Анализ чувствительности математической модели

Для оценки степени влияния параметра модели вычислялись локальные коэффициенты чувствительности первого порядка $\partial x_i / \partial k_j$ [6,7]. Локальные методы анализа осуществляют анализ вокруг конкретной точки в пространстве параметров. Они основаны на малом варьировании одного параметра, в то время как остальные остаются постоянными.

Простейшим методом вычисления частных производных компонент решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений по параметрам является поочередное изменение каждого из параметров на некоторую величину и численное интегрирование системы ОДУ. Таким образом, требуется численно проинтегрировать систему ОДУ $m+1$ раз, где m – размерность вектора параметров k .

Значения критериев чувствительности могут быть положительными, отрицательными или обращаться в нуль. Положительное (отрицательное) значение критерия чувствительности означает, что при принятых значениях констант увеличение данной константы скорости приводит к возрастанию (уменьшению) значения концентрации x_i в данный момент времени. Равенство значения критерия нулю в момент времени t означает, что в данной временной точке малое изменение k_j не приводит к какому-либо изменению x_i . Большая абсолютная величина

локального коэффициента чувствительности означает, что значение выходной переменной, рассчитанное моделью, меняется сильно при небольшом изменении значения данного параметра.

На практике обычно вычисляют нормированные локальные коэффициенты чувствительности концентрации вещества x_i к константе скорости j -той стадии [8,9]:

$$S_{ij} = \frac{k_j}{x_i} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial k_j} \quad (7)$$

5. Результаты вычислительных экспериментов

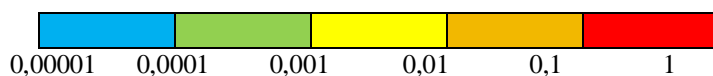
Был проведен локальный анализ чувствительности расчетных значений концентраций веществ на вариацию констант скоростей стадий для количественной оценки вклада стадий в образование и расходование значимых веществ [10]. Стадии были проранжированы в порядке значимости. Анализ проводился для каждого реактора по отдельности. В таблице 1 представлены результаты анализа чувствительности. Для наглядности мы пронумеровали стадии в порядке значимости для каждого вещества и окрасили в соответствующий цвет. Цветовая сетка отражает значение коэффициента чувствительности концентрации соответствующего вещества на вариацию константы скорости стадий. Цвет окрашиваемой ячейки определялся по максимальному значению коэффициента чувствительности на всем временном промежутке. Анализ проводили для значимых веществ реакции.

Согласно Таблице 1, к примеру, на расход ACH_8 наибольшее влияние оказывает вариация константы скорости стадии $iP_8 \rightarrow ACH_8$, далее — константа скорости стадии $nP_8 \rightarrow ACH_8$ и т.д. Результаты анализа чувствительности соответствуют физической реальности процесса. Таким образом, данная таблица отражает наиболее и наименее значимые стадии для каждого вещества. На основании данного анализа также можно выявить ключевые параметры модели, наиболее эффективно подходить к решению обратной задачи для нахождения оптимальных значений кинетических параметров. Тем самым можно определить те стадии и вещества, которые являются ключевыми в процессе исследуемой реакции. А также исключить из рассмотрения те, которые влияют незначительно.

Таблица 1. Стадии, влияющие на образование и расход веществ реакции, и их порядок значимости.

Вещество	Стадии, влияющие на образование	Реактор			Стадии, влияющие на расход	Реактор		
		1	2	3		1	2	3
A_{11}	$ACH_{11} \rightarrow A_{11}$	1	1	1	$A_{11} \rightarrow iP_{11}$	1	1	1
					$A_{11} \rightarrow nP_{11}$	2	2	2
A_{10}	$ACH_{10} \rightarrow A_{10}$	1	1	1	$A_{10} \rightarrow iP_{10}$	1	1	1
					$A_{10} \rightarrow nP_{10}$	2	2	2
A_9	$ACH_9 \rightarrow A_9$	1	1	1	$A_9 \rightarrow iP_9$	1	1	1
					$A_9 \rightarrow nP_9$	2	2	2
A_8	$ACH_8 \rightarrow A_8$	1	1	1	$A_8 \rightarrow iP_8$	1	1	1
					$A_8 \rightarrow nP_8$	2	2	2
A_7	$ACH_7 \rightarrow A_7$	1	1	1	$A_7 \rightarrow iP_7$	1	1	1
					$A_7 \rightarrow nP_7$	2	2	2
A_6	$ACH_6 \rightarrow A_6$	1	1	1	$A_6 \rightarrow iP_6$	1	1	1
					$A_6 \rightarrow nP_6$	2	2	2
ACP_7	$ACH_7 \rightarrow ACP_7$ $iP_7 \rightarrow ACP_7$	1	1	1	$ACP_7 \rightarrow ACH_7$	1	1	1
		2	2	2	$ACP_7 \rightarrow iP_7$	2	2	2
		3	4	4	$ACP_7 \rightarrow nP_7$	3	3	3
		4	3	3				
		5	6	6				
		6	5	5				
ACP_6	$ACH_6 \rightarrow ACP_6$ $iP_6 \rightarrow ACP_6$ $nP_6 \rightarrow ACP_6$	1	1	1	$ACP_6 \rightarrow ACH_6$	1	1	1
		2	2	2	$ACP_6 \rightarrow iP_6$	2	2	2
		3	3	3	$ACP_6 \rightarrow nP_6$	3	3	3

ACH₈	iP ₈ → ACH ₈	2	2	1	ACH ₈ → A ₈	1	1	1
	nP ₈ → ACH ₈	3	3	2	ACP ₈ → ACH ₈		2	2
	ACH ₈ → ACP ₈		1	4	ACH ₈ → ACP ₈	2		
	ACH ₁₀ → ACH ₈ + nP ₂	5	5	5	ACH ₈ → iP ₈	3	3	3
	ACH ₁₁ → ACH ₈ + nP ₃	6	6	6	ACH ₈ → nP ₈	4	4	4
	ACP ₈ → ACH ₈	1			ACH ₈ → ACH ₇ + nP ₁	5	5	5
	ACH ₉ → ACH ₈ + nP ₁	4	4	3				
ACH₇	ACP ₇ → ACH ₇	1	3		ACH ₇ → A ₇	1	1	1
	ACH ₇ → ACP ₇		1	1	ACP ₇ → ACH ₇			2
	iP ₇ → ACH ₇	2	2	2	ACH ₇ → ACP ₇	2		
	ACH ₉ → ACH ₇ + nP ₂	3	5	4	ACH ₇ → iP ₇	3	2	3
	CH16 nP ₇ → ACH ₇	4	4	3	ACH ₇ → nP ₇	4	3	4
	ACH ₁₀ → ACH ₇ + P ₃	5	5	5				
	ACH ₈ → ACH ₇ + nP ₁	6	6	6				
ACH₆	ACP ₆ → ACH ₆	1	1	1	ACH ₆ → A ₆	1	1	1
	nP ₆ → ACH ₆	2	2	2	ACH ₆ → ACP ₆	2	2	2
					ACH ₆ → nP ₆	3	3	3
iP₇	A ₇ → iP ₇	3	5	4	iP ₇ → nP ₇	1	1	1
	nP ₇ → iP ₇	1	1	1	iP ₇ → iP ₄ + nP ₃	3	3	3
	iP ₈ → iP ₇ + nP ₁	2	2	2	iP ₇ → iP ₅ + nP ₂	4	4	4
	iP ₉ → iP ₇ + nP ₂	4	3	3	iP ₇ → ACP ₇	2	2	2
	iP ₁₀ → iP ₇ + nP ₃	5	4	5	iP ₇ → ACH ₇	6	5	5
	ACP ₇ → iP ₇	6	6	6		5	6	6
	ACH ₇ → iP ₇	7	7	7				
	iP ₁₁ → iP ₇ + nP ₄	8	8	8				
iP₆	A ₆ → iP ₆	8	8	8	iP ₆ → nP ₆	1	1	1
	nP ₆ → iP ₆	1	1	1	iP ₆ → iP ₅ + nP ₁	3	3	2
	ACP ₆ → iP ₆	2	3	5	iP ₆ → ACP ₆	2	2	3
	iP ₉ → iP ₆ + nP ₃	3	2	3	iP ₆ → iP ₄ + nP ₂	4	4	4
	iP ₁₀ → iP ₆ + nP ₄	6	6	6	iP ₆ → nP ₃ + nP ₃	5	5	5
	iP ₈ → iP ₆ + nP ₂	5	5	4				
	iP ₇ → iP ₆ + nP ₁	4	4	2				
	iP ₁₁ → iP ₆ + nP ₅	7	7	7				
iP₅	nP ₅ → iP ₅	1	1	1	iP ₅ → nP ₅	1	1	1
	iP ₉ → iP ₅ + nP ₄	2	2	2		2	2	2
	iP ₁₀ → nP ₅ + iP ₅	3	3	4		3	3	3
	iP ₈ → iP ₅ + nP ₃	4	4	5				
	iP ₇ → iP ₅ + nP ₂	5	5	3				
	iP ₆ → iP ₅ + nP ₁	6	6	6				



6. Заключение

Проведен анализ чувствительности математической модели каталитического риформинга бензина. Анализ чувствительности рассчитанной величины концентраций веществ к константам скорости стадий показал, какие стадии являются наиболее важными, которые приводят к уменьшению концентрации веществ, а какие приводят к увеличению. Таким образом, были определены стадии, которые являются ключевыми в процессе исследуемой реакции для каждого отдельно взятого вещества. Данный анализ позволяет управлять кинетическими параметрами во время моделирования процесса, эффективно подходить к решению обратной задачи химической кинетики.

7. Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-37-60003.

8. Литература

- [1] Stijepovic, M.Z. Development of a kinetic model for catalytic reforming of naphtha and parameter estimation using industrial plant data / M.Z. Stijepovic, A.V. Ostojic, I. Milenkovic, P. Linke // *Energy Fuels*. – 2009. – Vol. 23. – P. 279-983.
- [2] Iranshahi, D. Modeling and simulation of a novel membrane reactor in a continuous catalytic regenerative naphtha reformer accompanied with a detailed description of kinetics / D. Iranshahi, H. Amiri, M. Karimi // *Energy Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – P. 4048-4070.
- [3] Zainullin, R.Z. Kinetics of the Catalytic Reforming of Gasoline / R.Z. Zainullin, K.F. Koledina, A.F. Akhmetov, I.M. Gubaidullin // *Kinetics and Catalysis*. – 2017. – Vol. 58(3). – P. 279-288.
- [4] Гейтс, Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г.М. Шуйт – Москва: Мир, 1981. – 551 с.
- [5] Зайнуллин, Р.З. Многокритериальная оптимизация реакторного блока каталитического риформинга с использованием генетического алгоритма / Р.З. Зайнуллин, А.Н. Загоруйко, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин, Р.И. Фасхутдинова // *Катализ в промышленности* – 2019. – Т. 19, № 6. – С. 465-473.
- [6] Полак, Л.С. Вычислительные методы в химической кинетике / Л.С. Полак, М.Я. Гольденберг, А.А. Левицкий. – Москва: Наука, 1985. – 280 с.
- [7] Saltelli, A. Sensitivity Analysis for Chemical Models / A. Saltelli, M. Ratto, S. Tarantola, F. Campolongo // *Chem Rev.* – 2005. – Vol. 205(7). – P. 2811-2828.
- [8] Tomlin, A.S. Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms / A.S. Tomlin, T. Turányi, M.J. Pilling // *Comprehensive chemical kinetics*. – 1997. – Vol. 35. – P. 293-437.
- [9] Turanyi, T. Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications // *Journal of Mathematical Chemistry*. – 1990. – Vol. 5(3). – P. 203-248.
- [10] Nurislamova, L.F. Mechanism reduction of chemical reaction based on sensitivity analysis: development and testing of some new procedure / L.F. Nurislamova, I.M. Gubaidullin // *Journal of Mathematical Chemistry*. – 2017. Vol. 55(9). – P. 1779-1792.

The study of the sensitivity of the kinetic parameters of catalytic reforming of gasoline

L.F. Safiullina^{1,2}, R.Z. Zaynullin², A.F. Akhmetov², R.S. Mugalimova¹

¹Bashkir State University, Zaki Validy Street 32, Ufa, Russia, 450076

²Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov Street 1, Ufa, Russia, 450062

Abstract. Detailed kinetic model is required to study one of the most important oil refining processes, which is catalytic reforming. The difficulty arises in connection with a large number of components of the reaction mixture and a large number of stages of chemical transformations in developing the kinetic model. In this regard, the kinetic model of gasoline reforming by the local sensitivity analysis method was investigated. The sensitivity analysis allowed us to identify key stages for each substance involved in the reaction.