

УДК 665.644:544.4:517.9

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

П. В. Заикин, С. А. Лысенкова, В. С. Микшина

Сургутский государственный университет

zaikin_pv@surgu.ru, lsa1108@mail.ru, mikshinavs@gmail.com

Рассмотрена задача моделирования процесса каталитического крекинга нефти. Модель представляет систему однородных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами. Предложен подход к алгоритмизации аналитического решения подобных систем дифференциальных уравнений в задачах моделирования процесса нефтепереработки.

Ключевые слова: гидрокрекинг, системы дифференциальных уравнений, нефтепереработка.

ANALYTICAL SOLUTION OF DIFFERENTIAL EQUATION SYSTEM OF MATHEMATICAL MODEL OF REFINING PROCESS KINETICS

P. V. Zaikin, S. A. Lysenkova, V. S. Mikshina

Surgut State University

zaikin_pv@surgu.ru, lsa1108@mail.ru, mikshinavs@gmail.com

The article considers the problem of the process modeling of catalytic oil cracking. The model represents a system of homogeneous differential equations of order one with constant coefficients. An approach to algorithmic presentation of an analytical solution of similar systems of differential equations in modeling problems of the oil refining process is proposed.

Keywords: hydrocracking, differential equation system, oil refining.

Построение математических моделей реакторов процессов нефтепереработки и нефтехимии принципиально не представляет трудностей с точки зрения системного подхода к моделированию. Структурный анализ, разбиение процесса на элементарные составляющие и исследование закономерностей в пределах каждого уровня являются необходимыми этапами. Основную сложность, связанную с многокомпонентностью перерабатываемых смесей и многомаршрутностью реакций, приходится преодолевать на первом уровне – построения кинетических моделей.

Количественное описание всех взаимодействий в такой реакционной смеси требует разработки кинетических моделей, которые отражали бы сложную схему превращений и детальный механизм реакций. Это позволило бы обосновать принципы расчета технологических процессов: прогнозировать превращение и управлять им, решать проблемы масштабного перехода от лабораторных исследований к работе промышленных агрегатов [1]. Однако практическая реализация такого детального описания процесса наталкивается на ряд трудностей.

Во-первых, из-за большого количества компонентов практически нереально получить надежные данные обо всех взаимных превращениях. Если имеется n компонентов, которые могут попарно взаимодействовать, то таких взаимодействий (взаимных превращений) будет $\frac{n(n-1)}{2}$. И даже если не все взаимодействия имеют место, все равно в многокомпонентной смеси количество протекающих реакций будет очень велико. К тому же надо учесть взаимное влияние этих превращений.

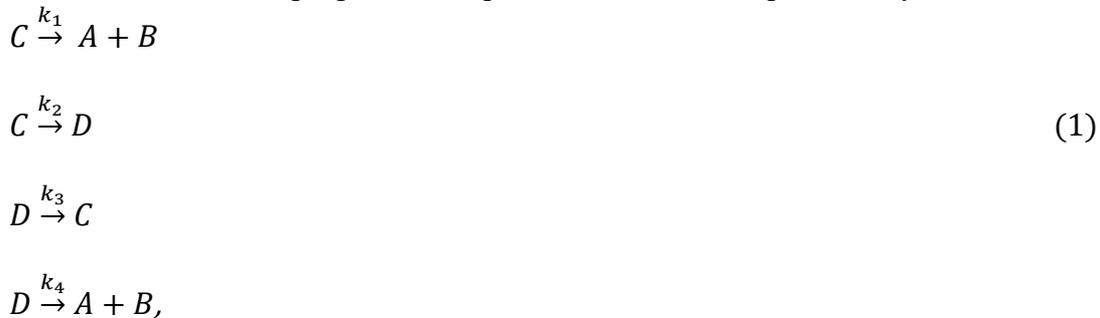
Во-вторых, довольно часто меняется состав перерабатываемых смесей из-за переменного состава партий исходного сырья, из-за изменений условий первичной переработки и других причин, что характерно для процессов нефтепереработки.

В-третьих, сложность кинетического описания процесса в многокомпонентной смеси порождает проблемы вычислительного характера как для обработки экспериментальных данных, так и для управления процессом в режиме реального времени [2, 5].

Рассмотрим математическое описание одного из процессов нефтепереработки. Для этого возьмем гипотетическую гомогенную химическую реакцию превращения углеводородов парафинового ряда в процессе каталитического крекинга [3, 6–8].

Пусть исходная смесь состоит из одного углеводорода, обозначим его буквой C . Пусть вещество C – это тяжелый углеводород, и под действием температуры и соударений распадается на углеводороды A и B и также превращается в изомер D с тем же количеством атомов углерода, что и в исходной молекуле. Вещество D также распадается на A и B , либо обратно превращается в C . Пусть продукты реакции A и B – это более легкие углеводороды, и с ними никаких превращений далее не происходит.

Схема химических превращений при каталитическом крекинге будет иметь вид:



где k_i – константа скорости i -той реакции. Константа скорости химической реакции является функцией температуры, и зависимость ее от температуры выражается законом Аррениуса: $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, где k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$; T – температура, К; R – газовая постоянная, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Константы скорости реакций различного порядка имеют разную размерность. Константа скорости реакций первого порядка (мономолекулярных) имеет размерность с^{-1} , константа скорости второго порядка (бимолекулярных) – $\frac{\text{л} \cdot \text{с}^{-1}}{\text{моль}}$.

Математическая модель кинетики реакции каталитического крекинга, описанная схемой химических превращений (1), представляет собой систему дифференциальных уравнений материального баланса:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_C(t) + k_4 C_D(t) \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_C(t) + k_4 C_D(t) \\ \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_C(t) + k_4 C_D(t) \\ \frac{dC_D}{dt} = -(k_3 + k_1) C_D(t) + k_2 C_C(t) \end{cases} \tag{2}$$

Запишем систему в более удобном виде, обозначив $y_1 = C_A, y_2 = C_B, y_3 = C_C, y_4 = C_D$

$$\begin{cases} 1) \frac{dy_1(t)}{dt} = k_1 y_3(t) + k_4 y_4(t) \\ 2) \frac{dy_2(t)}{dt} = k_1 y_3(t) + k_4 y_4(t) \\ 3) \frac{dy_3(t)}{dt} = -(k_1 + k_2) y_3(t) + k_3 y_4(t) \\ 4) \frac{dy_4(t)}{dt} = k_2 y_3(t) - (k_2 + k_4) y_4(t) \end{cases} \quad (3)$$

Решение системы (3) получаем в виде: $y_i(t) = C_i \cdot e^{\lambda_i t}$ ($i = \overline{1..4}$).

Рассмотрим детально этапы решения и расчета приведенной гипотетической реакции:

Исходными данными для схемы химических превращений (1) является набор констант скоростей реакции для данной температуры k_i и концентрации веществ в начальный момент времени C_i .

Пусть коэффициенты скорости реакции заданы следующим образом: $k_1 = 0.02, k_2 = 0.001, k_3 = 0.001, k_4 = 0.02$. Начальные концентрации соответственно $C_A = 0, C_B = 0, C_C = 90, C_D = 10$.

На первом этапе получим матрицу коэффициентов системы (3), общий вид которой:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{pmatrix}$$

Первый столбец матрицы получается из коэффициентов правой части системы дифференциальных уравнений (3) при неизвестной $y_1(t)$, второй столбец – из коэффициентов правой части системы дифференциальных уравнений при неизвестной $y_2(t)$:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & k_1 & k_4 \\ 0 & 0 & k_1 & k_4 \\ 0 & 0 & -(k_1 + k_2) & k_3 \\ 0 & 0 & k_2 & -(k_2 + k_4) \end{pmatrix}$$

После подстановки значений констант матрица примет вид:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0.02 & 0.02 \\ 0 & 0 & 0.02 & 0.02 \\ 0 & 0 & -0.021 & 0.001 \\ 0 & 0 & 0.001 & -0.021 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Определитель матрицы равен нулю, так как в ней имеются линейно зависимые строки и столбцы. Вычеркнув одинаковые строки и столбцы, получим матрицу вида:

$$A^* = \begin{pmatrix} -0.021 & 0.001 \\ 0.001 & -0.021 \end{pmatrix} \quad (5)$$

В матрице (4) первый и второй столбец, а также первая и вторая строка соответствуют продуктам A и B схемы химических превращений (1). Так как продукты A и B не расходуются в дальнейшем процессе превращений, то их концентрации являются линейно зависимыми от исходного состава сырья. Это демонстрируют уравнения 3 и 4 системы (3).

Очевидно, что уравнения 1 и 2 системы (3) являются вырожденными, т. е. могут быть выражены через уравнение 3 и 4 системы (3).

$$\begin{aligned}\frac{dy_1}{dt} &= 0.02y_3 + 0.02y_4 \\ \frac{dy_2}{dt} &= 0.02y_3 + 0.02y_4\end{aligned}\quad (6)$$

Следовательно, искать решение системы уравнений (3) можно определяемой матрицей коэффициентов (6), а уравнение 1 и 2 исходной системы (3) получить методом подстановки.

Метод Эйлера для решения системы дифференциальных уравнений заключается в нахождении корней характеристического уравнения, составленного в виде: $\Delta A_\lambda = 0$, где матрица A_λ получена путем вычитания из диагонали переменной λ [4].

Для получения характеристического уравнения найдем определитель характеристической матрицы с помощью разбиения исходной матрицы (5) на алгебраические дополнения по первой строке:

$$\Delta A_\lambda = \begin{vmatrix} (-0.021 - \lambda) & 0.001 \\ 0.001 & (-0.021 - \lambda) \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

Таким образом, характеристическое уравнение системы (3) имеет вид:

$$\lambda^2 + 0.042\lambda + 0.00044 = 0 \quad (8)$$

Для поиска корней полинома разработан алгоритм, основанный на следующих положениях теории полиномов:

ТЕОРЕМА 1. Если многочлен $P_n(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \dots + a_1 x + a_0$ с целыми коэффициентами имеет рациональный корень $x_0 = \frac{p}{q}$, то число p является делителем числа a_0 (свободного члена), а число q является делителем числа a_n (старшего коэффициента).

СЛЕДСТВИЕ 1. Из теоремы 1 следует, что корнем может быть делитель числа a_0 ($q = 1$) целых коэффициентов.

Исходя из особенностей моделируемого процесса, всегда можно выбрать необходимую точность и привести значения коэффициентов к целым числам (помножив на 10^x , где x – максимальное количество значащих знаков после запятой у коэффициентов полинома).

Делители чисел a_n и a_0 полинома $P_n(x)$ находятся методами и средствами параллельных вычислений с использованием всех доступных ядер вычислительной системы. Корни полинома определяются проверкой тождества $P_n(x_i) = 0$.

Получив целые и рациональные корни, производят деление многочлена на множители вида $(x - x_i)$, где x_i – i -тый найденный корень. Для нахождения остальных вещественных корней используют метод Ньютона, если степень остатка от деления нечетная, и метод Лобачевского – если степень остатка от деления четная.

Корнями характеристического уравнения в приведенном примере будут являться следующие:

$$\lambda_1 = -0.022, \lambda_2 = -0.02.$$

Получив для характеристического уравнения n корней, переходим к получению общего решения. Так, если корень λ_i действительный, то общий вид полученного решения следующий:

$$y_j = \alpha_j^{(i)} e^{\lambda_i t}$$

где, $\alpha_j^{(i)}$ – коэффициент системы линейных алгебраических уравнений, полученный подстановкой соответствующего корня в систему (6). Результатом является система функций:

$$\begin{cases} y_1 = C_1 \alpha_1^{(1)} e^{\lambda_1 t} + C_2 \alpha_1^{(2)} e^{\lambda_2 t} + \dots + C_n \alpha_1^{(n)} e^{\lambda_n t} \\ y_2 = C_1 \alpha_2^{(1)} e^{\lambda_1 t} + C_2 \alpha_2^{(2)} e^{\lambda_2 t} + \dots + C_n \alpha_2^{(n)} e^{\lambda_n t} \\ \dots \\ y_n = C_1 \alpha_n^{(1)} e^{\lambda_1 t} + C_2 \alpha_n^{(2)} e^{\lambda_2 t} + \dots + C_n \alpha_n^{(n)} e^{\lambda_n t} \end{cases} \quad (9)$$

где C_i – постоянные коэффициенты, которые легко найти, исходя из заданных начальных условий.

Если корни λ_i, λ_{i+1} сопряженные комплексные, то общий вид решения будет представлять собой произведение тригонометрической и показательной функций.

Соответственно, если $\lambda_i = \alpha + i\beta$, а $\lambda_{i+1} = \alpha - i\beta$, то общее решение выглядит как

$$\begin{cases} y_i = \alpha_j^{(i)} e^{(\alpha+i\beta)t} \\ y_{i+1} = \alpha_j^{(i+1)} e^{(\alpha-i\beta)t} \end{cases}$$

Таким образом, при комплексных корнях мы получаем два частных решения, для действительной и для мнимой части в отдельности. В рассматриваемом примере для корня $\lambda_1 = -0.022$, $\alpha_1^{(1)} = -1$, $\alpha_2^{(1)} = 1$; для корня $\lambda_2 = -0.02$, $\alpha_1^{(2)} = 1$, $\alpha_2^{(2)} = 1$. В результате чего, общим решением будет система:

$$\begin{cases} y_3 = -C_1 e^{-0.022t} + C_2 e^{-0.02t} \\ y_4 = C_1 e^{-0.022t} + C_2 e^{-0.02t} \end{cases} \quad (10)$$

Начальными условиями рассматриваемого примера является:

$$y_3(t=0) = 90$$

$$y_4(t=0) = 10$$

Соответственно, частное решение системы принимает вид:

$$\begin{cases} y_3 = 40e^{-0.022t} + 50e^{-0.02t} \\ y_4 = -40e^{-0.022t} + 50e^{-0.02t} \end{cases}$$

Функции $y_1(t), y_2(t)$ вычисляются методом интегрирования:

$$\begin{aligned} \int \frac{dy_1(t)}{dt} &= \int (0.02y_3(t) + 0.02y_4(t)) dt \\ y_1(t) &= 0.02 \int y_3(t) dt + 0.02 \int y_4(t) dt \end{aligned} \quad (11)$$

$$y_1(t) = -0.02 \frac{40}{0.022} e^{-0.022t} - 0.02 \frac{50}{0.02} e^{-0.02t} + 0.02 \frac{40}{0.022} e^{-0.022t} - 0.02 \frac{50}{0.02} e^{-0.02t} + C$$

$$y_1(t) = -100e^{0.02t} + C$$

Для y_2 получаем аналогичное уравнение, и поскольку согласно условиям при $t = 0$ начальные значения концентрации продуктов реакции равны 0, общая система решения получается в следующем виде:

$$\begin{cases} y_1(t) = -100e^{-0.02t} + 100 \\ y_2(t) = -100e^{-0.02t} + 100 \\ y_3(t) = 40e^{-0.022t} + 50e^{-0.02t} \\ y_4(t) = -40e^{-0.022t} + 50e^{-0.02t} \end{cases} \quad (12)$$

Алгоритм автоматизированного расчета кинетики реакций крекинга представляет собой следующую последовательность:

1. Ввод исходных данных о составе сырья и константах скорости реакций.
2. Расчет коэффициентов системы (3).
3. Поиск корней характеристического уравнения.
4. Определение коэффициентов общего решения системы (3).
5. Получение частного решения.
6. Вывод информации.

На рис. 1 представлен график результатов расчета по математической модели материального баланса схемы химических превращений углеводородов процесса крекинга.

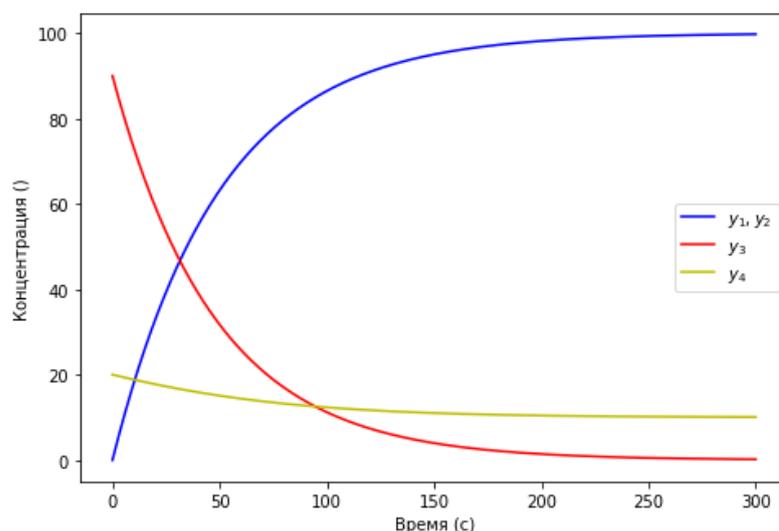


Рис. 1. Модельное изменение концентрации вещества в процессе реакции крекинга:
 кривая y_1, y_2 – изменение концентрации продуктов процесса,
 кривая y_3 – изменение вещества С, а y_4 – вещества D

Таким образом, получено аналитическое решение математической модели кинетики реакции процесса крекинга для модельной реакции, состоящей из одного исходного углеводорода (и его изомера). Алгоритм автоматизированного расчета по модели позволил получить визуальное представление о ходе процесса, показана чувствительность модели к составу сырья. Полученные результаты позволяют применить алгоритм расчета для крекинга реальных смесей.

Литература

1. Микшина В. С. Математическое моделирование процесса гидрокрекинга бензиновых фракций : дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1983. 188 с.
2. Бесков В. С. Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 41–46.
3. Колесников С. И. Научные основы производства высокооктановых бензинов с присадками и каталитическими процессами. М. : Нефть и газ, 2007. 539 с.
4. Андронов А. А. Теория колебаний. М. : Физматгиз, 1959. 913 с.

5. Погореловский М. А., Микшина В. С., Назина Н. Б. К вопросу математического моделирования кинетики реакций процессов нефтепереработки // Вестн. кибернетики. 2017. № 4. С. 92–99.

6. Белинская Н. С. Кинетическая модель процесса производства дизельных топлив // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2013. № 2 (6). С. 145–149.

7. Топильников В. И., Сосна М. Х., Лapidус А. Л., Разработка модели процесса гидрокрекинга нормальных парафинов // Химия твердого топлива. 2012. № 2. С. 25–31.

8. Петров П. А., Разработка универсальной модели каталитического риформинга бензинов // Записки горного института. 2007. № 173. С. 141–143.