

О МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**С. А. Лысенкова***Сургутский государственный университет, lsa1108@mail.ru*

Рассмотрена задача математического моделирования каталитического крекинга. Модель представляет систему однородных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами. Предложен подход к алгоритмизации численного решения системы дифференциальных уравнений в задачах моделирования процесса нефтепереработки.

Ключевые слова: гидрокрекинг, системы дифференциальных уравнений, нефтепереработка.

ON MATHEMATICAL MODELING OF CATALYTIC CRACKING**S. A. Lysenkova***Surgut State University, lsa1108@mail.ru*

The article considers the problem of mathematical modeling of catalytic cracking. The model is a system of homogeneous differential equations of the first order with constant coefficients. An approach to algorithm presentation of the numerical solution of a system of differential equations in the problems of modeling the refining process is proposed.

Keywords: hydrocracking, differential equation system, oil refining.

Оптимизация процессов каталитического крекинга на основе математического моделирования является одной из важнейших задач. Развитию методов оптимизации посвящено значительное число работ В. В. Кафарова, Г. М. Островского, Ю. М. Волина, С. И. Спивака и др. [1–4].

Развиваемые физико-химические, математические и технологические методы послужили основой создания моделей, в том числе и математических, промышленных процессов на основе описания кинетики реакций крекинга, пиролиза, гидрокрекинга, риформинга.

Для процессов нефтепереработки и нефтехимии характерен сложный состав реагирующей смеси, большое количество одновременно протекающих реакций и взаимных превращений реагентов. Структура кинетических уравнений реакций зависит от физико-химических представлений состава реагирующей смеси и получаемых продуктов [5].

Рассмотрим математическое описание одного из процессов нефтепереработки – каталитический крекинг. Возьмем гипотетическую гомогенную химическую реакцию превращения углеводородов парафинового ряда [6–8].

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

Схема химических превращений при каталитическом крекинге будет иметь вид:



где k_i – константа скорости i той реакции.

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

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_C(t) + k_4 C_D(t) + k_5 C_B(t) \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_C(t) + k_4 C_D(t) - k_5 C_B(t) \\ \frac{dC_C}{dt} = (k_1 + k_2) C_C(t) + k_3 C_D(t) \\ \frac{dC_D}{dt} = (k_3 + k_1) C_D(t) + k_2 C_C(t) \end{cases} \quad (2)$$

Введем обозначения: $y_1 = C_A$, $y_2 = C_B$, $y_3 = C_C$, $y_4 = C_D$:

$$\begin{cases} 1) \frac{dy_1(t)}{dt} = k_1 y_3(t) + k_4 y_4(t) + k_5 y_2(t) \\ 2) \frac{dy_2(t)}{dt} = k_1 y_3(t) + k_4 y_4(t) - k_5 y_2(t) \\ 3) \frac{dy_3(t)}{dt} = (k_1 + k_2) y_3(t) + k_3 y_4(t) \\ 4) \frac{dy_4(t)}{dt} = k_2 y_3(t) - (k_2 + k_4) y_4(t) \end{cases} \quad (3)$$

Решение системы (3) получаем численно явными методами: одношаговым методом Рунге – Кутты и многошаговым методом Адамса – Бэшфорда.

Рассмотрим некоторые этапы численного решения системы.

Для схемы химических превращений (1) исходными данными 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:

$$k_1 = 0,02, k_2 = 0,001, k_3 = 0,001, k_4 = 0,02, k_5 = 0,1.$$

Начальные концентрации соответственно $C_A = 0$, $C_B = 0$, $C_C = 90$, $C_D = 10$.

На первом этапе получим матрицу коэффициентов системы: первый столбец получается из коэффициентов правой части системы дифференциальных уравнений (3) при неизвестной $y_1(t)$, второй столбец при неизвестной $y_2(t)$ и т. д. Подставляя вместо k_i значения получим:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0,1 & 0,02 & 0,02 \\ 0 & -0,1 & 0,02 & 0,02 \\ 0 & 0 & -0,021 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0,001 & -0,021 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Для численного решения системы (3) сформируем сетку:

$$t_i^k = t_i^0 + kh, i = \overline{1, 4}, k = \overline{0, n}.$$

Шаг разбиения h выбираем произвольно, например, 0,0001.

Применяем формулы метода Рунге – Кутты для i -го дифференциального уравнения системы, при этом правая часть обозначена как функция F_i :

$$\begin{aligned}
y_i^{k+1} &= y_i^k + \Delta y_i^k \\
\Delta y_i^k &= \frac{1}{6} (K_{i1}^k + 2K_{i2}^k + 2K_{i3}^k + K_{i4}^k) \\
K_{i1}^k &= hF_i(t_i^k, y_i^k) \\
K_{i2}^k &= hF_i\left(t_i^k + \frac{1}{2}h, y_i^k + \frac{1}{2}K_{i1}^k\right) \\
K_{i3}^k &= hF_i\left(t_i^k + \frac{1}{2}h, y_i^k + \frac{1}{2}K_{i2}^k\right) \\
K_{i4}^k &= hF_i(t_i^k + h, y_i^k + K_{i3}^k), i = \overline{1, 4}, k = \overline{0, n}.
\end{aligned} \tag{5}$$

Формулы многошагового метода Адамса – Бэшфорта:

$$y_i^{k+1} = y_i^k + \frac{h}{24} (55F_i^k - 59F_i^{k-1} + 37F_i^{k-2} - 9F_i^{k-3}), \tag{6}$$

где $F_i^k = F_i(t_i^k, y_i^k)$.

Четыре «разгонные» точки находились методом Рунге – Кутты, далее вычисления проводились только по формуле (6). В многошаговом методе нельзя изменять шаг в процессе расчета, поэтому учитываем выбор оптимального шага из метода Рунге – Кутты. Точность достигается за счет учета информации о предыдущих точках.

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. Решение системы методом Рунге – Кутты. На каждом шаге выполняем контроль

выбора h , проверяем значения $\theta_{i1}^k = \left| \frac{K_{i2}^k - K_{i3}^k}{K_{i1}^k - K_{i2}^k} \right|$. Если величина θ_{i1}^k удовлетворяет заданной

точности, то расчет продолжается с тем же шагом, иначе шаг изменяем.

4. Решение системы методом Адамса – Бэшфорта.
5. Сравнение полученных результатов расчета численными методами: Если достигается требуемая точность, выполняется аппроксимация результатов вычисления и построение графиков.
6. Вывод информации.

При расчете в приведенном примере системы (3) была достигнута точность вычисления $10E-5$ в одношаговом и многошаговом методах на каждом отдельном шаге итерационной схемы.

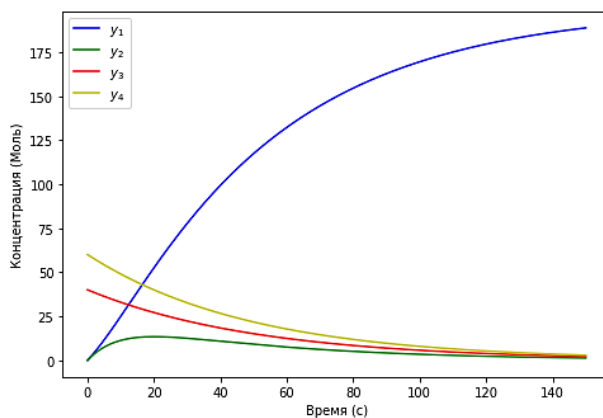


Рис. 1. Модельное изменение концентрации вещества в процессе реакции крекинга: кривая y_1, y_2 — изменение концентрации продуктов процесса; кривая y_3 — изменение вещества C, а y_4 — вещества D

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

Получено численное 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. Кафарова В. В., Глебов Н. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. М. : Высш. шк., 1991. 400 с.
2. Сильвестрова А. С., Островский Г. М., Лаптева Т. В. Проектирование оптимальных химико-технологических систем с учетом неопределенности в исходной информации // Сб. докладов 19-й Международ. конф. по мягким вычислениям и измерениям SCM'16. СПб, 2016. Т. 1. С. 371–373.
3. Волин Ю. М., Островский Г. М. Три этапа компьютерного моделирования химико-технологических систем // Теоретич. основы хим. технологии. 2006. Т. 40, № 3. С. 302–312.
4. Спивак С. И. Математическое моделирование кинетики сложных химических реакций // Неравновесные процессы в сплошных средах : материалы Междунар. симпозиума. 2017. С. 206–216.
5. Микшина В. С. Математическое моделирование процесса гидрокрекинга бензиновых фракций : дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1983. 188 с.
6. Бесков В. С. Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 41–46.
7. Заикин П. В., Микшина В. С., Лысенкова С. А. Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений математической модели кинетики процесса нефтепереработки // Вестник кибернетики. 2018. № 2. С. 120–126.
8. Погореловский М. А., Микшина В. С., Назина Н. Б. К вопросу математического моделирования кинетики реакций процессов нефтепереработки // Вестник кибернетики. 2017. № 4. С. 92–99.