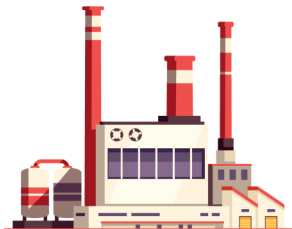
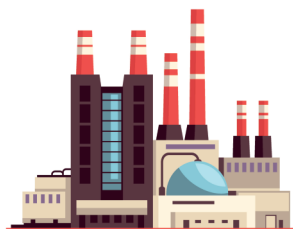


О математическом моделировании каталитического крекинга



**О МАТЕМАТИЧЕСКОМ
МОДЕЛИРОВАНИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Монография

Санкт-Петербург
Научные технологии
2021

УДК 004.942:665.71

ББК 35.514:22.18

О-11

Авторы:

В. С. Микшина, В. В. Григоренко, М. В. Архипкина,
И. А. Шайторова, Н. Б. Назина

О-11 О математическом моделировании каталитического крекинга:
монография / В. С. Микшина, В. В. Григоренко, М. В. Архипкина,
И. А. Шайторова, Н. Б. Назина. – СПб.: Научное издание, 2021. – 120 с.

ISBN 978-5-6046688-2-5

В монографии рассматриваются математические методы и модели управления процессами нефтепереработки на основе непрерывного подхода; математическая модель оптимизации процесса каталитического крекинга. Предложен подход к алгоритмизации численного решения системы дифференциальных уравнений в задачах моделирования процесса нефтепереработки. Разработана и готова к эксплуатации информационная система оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов, в ходе проектирования данной системы произведена формализация процесса гидрокрекинга, выполнена программная реализация математической модели оптимизации гидрокрекинга с применением технологии распараллеливания, разработан интерфейс системы, описана возможность визуализации реакции гидрокрекинга парафинов. В монографии представлены результаты работы авторов в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 18-47-860003 р_а «Математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии на основе динамических моделей в терминах смесей непрерывного состава».

Монография адресована исследователям в области системного анализ и обработки данных, аспирантам, магистрантам, а также преподавателям высшего образования.

УДК 004.942:665.71

ББК 35.514:22.18

© Микшина В. С., Григоренко В. В., Архипкина М. В.,
Шайторова И. А., Назина Н. Б., 2021

ISBN 978-5-6046688-2-5

© Оформление. Издательство «Научное издание», 2021

Посвящается памяти
Виктории Степановны Микшиной –
кандидата технических наук,
профессора кафедры информатики и вычислительной техники
Сургутского государственного университета

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГК	–	гидрокрекинг
ВСГ	–	водород содержащего газа
ИС	–	информационная система
МНС	–	неглубокий гидрокрекинг
НПЗ	–	нефтеперерабатывающий завод
НПК	–	нефтеперерабатывающий комплекс
ОКЧ	–	общее кислотное число
API	–	(American Petroleum Institute) американский институт нефти
МРНС	–	(moderate-pressure hydrocracking) гидрокрекинг при умеренном давлении

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИНФОРМАТИЗАЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	10
1.1 ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОКРЕКИНГА	12
1.2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА	22
1.2.1 Гидрогенизационная очистка сырья	22
1.2.2 Параметры процесса	24
1.2.3 Превращения парафиновых углеводов	28
1.2.4 Смеси, используемые в гидрокрекинге парафинов, и их химизм	30
ГЛАВА 2 ОПИСАНИЕ МЕТОДИК ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СОСТАВА СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ	36
2.1 ПОДХОДЫ К СОКРАЩЕНИЮ РАЗМЕРНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ	37
2.1.1 Кинетика связей	37
2.1.2 Агрегирование процессов нефтехимии	40
2.1.3 Непрерывный подход	46
2.2 АГРЕГИРОВАНИЕ СОСТАВА СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ НЕПРЕРЫВНОГО ПОДХОДА	47
2.3 ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ АППРОКСИМАЦИИ	48
2.3.1 Аппроксимация методом «Сплайн»	49
2.3.2 Аппроксимация методом Фурье	50
2.3.3 Метод Пирсона	50
2.4 ХАРАКТЕРИСТИКА И АНАЛИЗ МЕТОДОВ АППРОКСИМАЦИЙ	57
ГЛАВА 3 МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ГИДРОКРЕКИНГА СМЕСЕЙ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ	60
3.1 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА	61
3.1.1 Стехиометрическая модель гидрокрекинга	61
3.1.2 Допущения модели для реактора с неподвижным слоем	62
3.1.3 Математическая модель кинетики гидрокрекинга	63
3.1.4 Математическое описание кинетики гидрокрекинга в терминах непрерывности	65
3.2 ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ МОДЕЛИ ГИДРОКРЕКИНГА СМЕСИ Н-ПАРАФИНОВ	69
3.2.1 Разностный метод	69
3.2.2 Сходимость разностного метода	69
3.3 РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА СМЕСИ Н- ПАРАФИНОВ	72

3.4 Математическая модель кинетики с учетом температуры. Уравнение теплового баланса.....	74
3.5 Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений математической модели кинетики процесса нефтепереработки	75
ГЛАВА 4 ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ОПТИМИЗАЦИИ ГИДРОКРЕГИНГА	85
4.1 Математическое обеспечение информационной системы.....	85
4.1.1 Метод Рунге – Кутты	87
4.1.2 Метод Адамса – Бауфорта.....	88
4.1.3 Метод дифференциальной эволюции.....	90
4.2 Информационное обеспечение информационной системы	93
4.3 Алгоритмическое обеспечение информационной системы	94
4.4 Интерфейс информационной системы	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107

ВВЕДЕНИЕ

Объем процессов нефтепереработки и нефтехимии велик и продолжает расти. Однако методы математического моделирования при разработке новых промышленных реакторов для этих процессов и оптимизация действующих аппаратов используются еще недостаточно. Причины этого – трудности экспериментального исследования и формализация описания, обусловленные сложностью и многокомпонентностью перерабатываемых смесей.

Современный этап развития областей нефтехимии и нефтепереработки характеризуется внедрением методов математического моделирования для описания процессов подготовки и переработки нефтяного сырья с целью улучшений технологий. Надежная информация о параметрах моделей и закономерностях их изменения является основой правильного математического описания нефтяных систем и процессов и гарантией верных технологических решений. В настоящее время назрела необходимость разработки новых подходов к описанию свойств сырья, влияния структурных особенностей строения компонентов на его свойства, взаимодействия компонентов внутри нефтяных систем [31, 33, 34, 36, 42, 59, 67, 105].

Согласно стратегии развития нефтепереработки России до 2023 года, намечено широкое внедрение комплексов углубленной переработки, а также их реконструкция и модернизация на действующих нефтеперерабатывающих заводах [89, 115]. Одним из наиболее перспективных и масштабных процессов глубокой переработки нефтяного сырья является гидрокрекинг парафинов [75, 79]. Этот процесс относится ко вторичным процессам переработки остаточного сырья.

Оптимизация процессов нефтепереработки на основе математического моделирования относится к одной из важнейших задач. Развитию методов оптимизации каталитических процессов посвящено значительное число работ, как отечественных ученых А.И. Боярнова, В.В. Кафарова, К. Денбига, Г.М. Островского, Ю.М. Волина, В.И. Быкова, С.И. Спивака, С.А. Мустафиний и др. [15, 39-43, 52, 55, 81, 86, 89-92, 115, 116], так и зарубежных ученых

Aris R., Gavalas G.R., Smith P.B., Speight J.G., Hatchinson P., Luss D., Murhphy J.R., Smith M.R., Денбиг К.Г. and Viens Ch. [2-4, 15, 19, 23, 49].

Развиваемые в науке и технике физико-химические, математические и технологические методы послужили основой создания математических моделей промышленных процессов, опирающихся на описание кинетики реакций, в частности, кинетики реакций крекинга, пиролиза, гидрокрекинга, реформинга [18, 27, 32, 33, 35, 38, 61, 63, 68, 70, 95, 106, 110, 111].

В настоящее время на практике задача повышения производительности химических реакторов решается не за счет увеличения их размеров, а за счет разработки новых способов ведения технологического процесса, осуществления оптимального управления.

Для химико-технологических процессов нефтепереработки и нефтехимии характерен сложный состав реагирующей смеси (десятки и сотни взаимодействующих веществ), большое количество одновременно протекающих реакций и взаимных превращений реагентов. Структура кинетических уравнений реакций зависит от физико-химических представлений состава реагирующей смеси и получаемых продуктов [1, 7, 108].

Рассматривая многокомпонентную смесь как большую и сложную систему, можно выделить несколько подходов для уменьшения размерности системы.

При агрегировании компоненты объединяют по каким-то признакам в группы (агрегаты), которые реагируют между собой как псевдокомпоненты. Выделяют технологическое агрегирование, групповое, т. е. агрегирование по гомологическим рядам, математическое агрегирование или «лампинг-анализ».

Описание модели на основе «непрерывного состава» дает следующие преимущества:

- превращения реагирующих компонентов описываются компактно, изменение количества стадий в схеме превращений не сказывается на размерности системы уравнений;

– агрегирование компонентов смеси по гомологическому признаку поддерживает физико-химическое обоснование схемы превращений между группами;

– непрерывное распределение констант скоростей и вероятности разрыва молекулы позволяет учитывать закономерности изменения реакционной способности углеводородов в гомологических группах и тем самым упрощается определение значений параметров модели;

– сохраняется информация о превращениях углеводородов при изменении состава перерабатываемого сырья и даже процесса;

– сокращается объем дополнительной информации, необходимой для управления процессом при изменении состава сырья и условий процесса;

– возможно табличное задание параметров модели и концентраций углеводородов в виде их распределений по числу атомов, что устраняет погрешности дополнительной аппроксимации, увеличивает точность расчетов и облегчает практическое использование разработанной модели.

Математическое моделирование данного процесса заключается в планомерном подходе к кинетической и термодинамической составляющим процесса переработки парафинов. Основная проблема, с которой сталкивается моделирование, – наличие широкого спектра компонентов, как в сырьевом потоке, так и в продуктовом. Таким образом, разработка информационной системы оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов является весьма актуальной задачей.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИНФОРМАТИЗАЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Нефть – сложная смесь углеводородов, встречающаяся в природе в жидком, газообразном или твердом виде. Под нефтью часто упрощенно понимают лишь жидкую ее форму, на самом деле это понятие включает также природный газ и твердый битум [115].

Сырая нефть в ее естественном состоянии не представляет ценности для потребителей и должна быть переработана в продукты, имеющие рыночный спрос. Превращение нефти и других углеводородов в нефтепродукты требует различных химических реакций, происходящих в широком диапазоне технологических процессов при различных рабочих условиях. Ключевые факторы этих реакций – температура, давление, катализаторы и химреагенты. Переработка нефти начинается с ее нагревания до кипения, это необходимо для разделения нефти на отдельные фракции, или погоны. Через процесс перегонки проходит вся нефть, поступающая на нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) [116].

После разделения нефти каждая из фракций подвергается дальнейшему превращению, которое происходит за счет изменения размеров и структуры молекул путем крекинга, риформинга и других процессов. Для удаления нежелательных компонентов и улучшения качества топлива полученные продукты подвергаются различным процессам обработки и разделения [66, 115].

Стандартной конфигурации НПЗ не существует. Современные НПЗ – сложные, высокоинтегрированные предприятия, которые могут эксплуатировать от 15 до 20 технологических установок, способных перерабатывать дюжину и более марок нефти. Производительность этих НПЗ достигает почти до миллиона баррелей в сутки. Нефтеперерабатывающие заводы различаются по пропускной способности, сложности и затратам на

сооружение в зависимости от местоположения, типа перерабатываемой нефти и номенклатуры производимых продуктов.

Нефть не является однородным веществом, это сложная смесь углеводородных соединений, воды и небольших количеств соединений кислорода, азота и серы [2, 32]. Нефти классифицируются на парафиновые, нафтеновые, ароматические и асфальтеновые, в зависимости от преобладающего углеводородного ряда [7, 51, 53].

Важнейшие свойства нефти – удельный вес, содержание серы и общее кислотное число (ОКЧ). Удельный вес представляет собой меру плотности нефти и выражается в градусах *API*. Нефти с низким содержанием углерода, высоким содержанием водорода и высоким удельным весом в градусах *API* обычно богаты парафинами и дают наибольший выход бензина и легких нефтепродуктов [54].

Гидрокрекинг – процесс переработки, требующий сравнительно низких температур и высоких давлений, а также наличия катализатора и водорода. Этот процесс преобразует нефть со средними интервалами кипения в бензиновые фракции, сырье для установки риформинга, дизельное топливо, реактивное топливо и высококачественное остаточное топливо. В рамках гидрокрекинга используют один или несколько катализаторов, что зависит от требуемой структуры выхода продуктов. Данный процесс применяется для переработки сырья, которое поддается каталитическому крекингу или риформингу, поскольку такое сырье обычно характеризуется высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов, олефинов, а также соединений серы и азота [8, 59, 63, 65, 77, 79, 127].

На современном НПЗ процессы каталитического крекинга и гидрокрекинга неразрывно связаны. Установка каталитического крекинга перерабатывает легче крекируемые высокопарафиновые атмосферные и вакуумные газойли, установка гидрокрекинга – более ароматичные газойли каталитического крекинга и коксования [19, 30, 36, 108, 110, 115, 119]. Последние весьма трудны для каталитического крекинга, но благодаря

высоким давлениям и водородной атмосфере сравнительно легко поддаются гидрокрекингу.

Из-за высоких рабочих давлений (от 12,4 до 17,4 МПа) работа установки гидрокрекинга в режиме полного превращения является весьма дорогостоящей с точки зрения как начальных капитальных, так и прямых эксплуатационных затрат. В результате установки, рассчитанные на работу при более низких давлениях, дают выгоду за счет низкой себестоимости. Это так называемые установки неглубокого гидрокрекинга (МНС) и установки гидрокрекинга при умеренном давлении (МРНС) [50].

1.1 Описание процесса гидрокрекинга.

Физическая модель гидрокрекинга

Гидрокрекинг – это процесс превращения нефти в реактивное топливо и бензин под воздействием постоянного высокого давления и температуры, один из самых быстроразвивающихся процессов нефтепереработки [53, 56, 58, 59, 75-88]. Другими словами, это каталитический химический процесс, используемый на нефтеперерабатывающих заводах для преобразования высококипящих составляющих углеводородов нефти (тяжелых остатков) в более ценные низкокипящие продукты, такие как: бензин керосин топливо для реактивных двигателей дизельное топливо [102]. Процесс протекает в среде водорода, при повышенных температурах (260-425°C) и давлениях (12-17 МПа). В процессе гидрокрекинга высококипящие углеводороды с высоким молекулярным весом сначала расщепляются до низкокипящих низкомолекулярных олефиновых и ароматических углеводородов, а затем они гидрируются. Данный процесс позволяет путем подбора соответствующих катализаторов и параметров технологического режима получать практически из любого углеводородного сырья выход широкого ассортимента высококачественных компонентов основных нефтепродуктов.

Процесс гидрирования является одним из старейших каталитических процессов в нефтепереработке, его стали широко применять, лишь начиная с

1960-х годов [81, 92, 103, 122]. Любая сера и азот, присутствующие в сырье для гидрокрекинга, в значительной степени также гидрируются и образуют газообразный сероводород (H_2S) и аммиак (NH_3), которые впоследствии удаляются. В результате продукты гидрокрекинга практически не содержат примесей серы и азота и состоят в основном из парафиновых углеводородов. Интерес к гидрокрекингу вызван несколькими факторами, в том числе:

- спросом на нефтепродукты с сильным уклоном в сторону бензина, дизельного и реактивного топлива;
- доступностью водорода, который по низкой себестоимости и в больших количествах производят установки каталитического риформинга;
- ужесточением экологических нормативов, ограничивающих содержание серы и ароматических соединений в моторных топливах.

В зависимости от типа получаемых продуктов установка гидрокрекинга может перерабатывать различные типы сырья [102]. Наиболее распространенными типами сырья являются:

1. Вакуумный газойль – фракция, поступающая с установки вакуумной перегонки мазута. Это наиболее распространенное сырье для большинства установок гидрокрекинга и целевое сырье в том случае, если НПЗ пытается максимизировать общее производство дизельного топлива.

2. Тяжелый газойль коксования – продукт, схожий по фракционному составу с вакуумным газойлем. Получается на установке замедленного коксования. Тяжелый газойль коксования может использоваться в качестве сырья установки гидрокрекинга, который ввиду высокого давления и среды водорода лучше справляется с ненасыщенными углеводородами, чем установка каталитического крекинга.

3. Газойль каталитического крекинга – низкокачественный поток дизельного топлива может подвергаться гидрокрекингу для получения реактивного топлива и бензина.

4. Газойль первичной переработки – эта прямогонная фракция дизельного топлива может быть подвергнута гидрокрекингу для увеличения

производства бензина путем генерирования дополнительной загрузки нефти для установок риформинга.

В зависимости от того какое сырье гидрокрекинг перерабатывает и как он спроектирован, он производит широкий спектр продуктов:

1. Дистиллят гидрокрекинга – это высококачественное дизельное топливо (с высоким цетановым числом и низким содержанием серы).

2. Непревращенный остаток ГК – это непрореагировавший вакуумный газойль, продукт с низким содержанием серы, который может быть использован в качестве сырья для установок каталитического крекинга или парового крекинга.

3. Керосин – это высококачественное реактивное топливо с низким содержанием серы и высоким показателем высоты некоптящего пламени.

4. Тяжелый бензин – это высококачественное сырье установок риформинга с умеренным содержанием азота и серы и низким содержанием серы.

5. Легкий бензин – это бензин с низким октановым числом и с низким содержанием серы.

6. Изобутан – ценный продукт на нефтеперерабатывающем заводе с установкой алкилирования, которая требует изобутана в качестве сырья.

Промышленный процесс гидрокрекинга, разработанный в 1927 году немецкой компанией *I. G. Farben Industrie*, предназначался для переработки бурого угля в бензин. Компания *Esso Research and Engineering* внедрила его в Германии с целью облагораживания нефтяного сырья и продуктов еще в начале 1930-х годов. Но первая современная установка гидрокрекинга дистиллятов была введена в промышленную эксплуатацию компанией *Chevron* лишь в 1958 году [6, 22]. С тех пор были разработаны улучшенные катализаторы, позволяющие проводить процесс при более низких давлениях, чем предшествующие установки. Спрос на высокооктановый неэтилированный бензин, дизельные топлива с очень низким содержанием серы и ароматических соединений, а также на реактивные топлива

стимулировал переработку высококипящего сырья в эти виды топлива [18, 27, 29, 32, 34, 35, 50].

В настоящее время на отечественных НПЗ функционируют восемь установок гидрокрекинга, из которых шесть работают по технологии гидрокрекинга под давлением (15–17 МПа) [102]. Процесс гидрокрекинга в мягких условиях (5–10 МПа) представлен лишь НПЗ в Рязани (2005 г.). В 2004 г. гидрокрекинг с блоком гидродеароматизации ДТ реализован в Перми (ОАО «Лукойл») по технологии T-Star компании Техасо. В 2005 г. на ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» (Ярославский НПЗ) был открыт комплекс процесса мощностью 2,14 млн. тонн в год (UOP). В 2014–2017 гг. в эксплуатацию были введены три комплекса глубокой переработки нефти, включающие установки гидрокрекинга ВГО: «Киришинефтеоргсинтез» (ОАО «Сургутнефтегаз»), АО «ТАНЕКО» (г. Нижнекамск) – мощность каждого составляет 2,9 млн. т/г; ОАО «Лукойл» (г. Волгоград) – 3,5 млн. т/г. В ходе модернизации, на Хабаровском НПЗ был введен в эксплуатацию современный комплекс гидрокрекинга (2014 г.). Реконструкция установки гидрокрекинга на заводе «Уфанефтехим», которая должна завершиться после 2019 года. Основной объект модернизации Орского НПЗ – комплекс гидрокрекинга – был выведен на технологический режим с получением гарантийных показателей в конце августа 2018 года [102].

Одной из основных задач всякого НПЗ является сохранение товарного баланса [100]. Есть целый ряд способов приведения структуры продукции в соответствие со спросом, но лишь немногие из них способны сравниться по гибкости с каталитическим гидрокрекингом. Среди преимуществ гидрокрекинга можно перечислить следующие:

- лучший баланс между производством бензина и дистиллятов;
- больший выход фракций в интервале кипения бензина;
- улучшенное октановое качество и чувствительность бензина;
- сравнительно высокое содержание изобутана в бутановой фракции;

– хорошее дополнение к процессу каталитического крекинга в псевдоожиженном слое при облагораживании тяжелого сырья, ароматических углеводородов, рецикловых газойлей и газойлей коксования до бензина, реактивных и дизельных топлив [32].

На современном НПЗ процессы каталитического крекинга и гидрокрекинга неразрывно связаны. Установка каталитического крекинга перерабатывает легче крекируемые высокопарафиновые атмосферные и вакуумные газойли, установка гидрокрекинга – более ароматичные газойли каталитического крекинга и коксования [14, 94]. Последние весьма трудны для каталитического крекинга, но благодаря высоким давлениям и водородной атмосфере сравнительно легко поддаются гидрокрекингу. Новые цеолитсодержащие катализаторы улучшают выход и октановое число бензина каталитического крекинга, снижая объем рециркулята и выход газа [44]. Но рецикловые газойли трудно крекировать полностью. Одно из возможных решений этой проблемы – использовать их как компонент топлива, но этот вариант находит ограниченное применение, так как они горят сравнительно плохо и дают дымящее пламя. Поэтому количество рецикловых газойлей, которое можно добавлять в дистиллятное нефтяное топливо, ограничено. Газойли крекинга на цеолитных катализаторах содержат много ароматических соединений, поэтому представляют собой неплохое сырье для гидрокрекинга [70, 73, 105, 109, 119].

Иногда с целью производства реактивного топлива и автомобильного бензина в номенклатуру сырья гидрокрекинга включают сырье в интервале кипения дизельных фракций [4, 48]. Для этого подходят как прямогонные газойли, так и газойли FCC; в некоторых случаях такое сырье полностью состоит из легких рецикловых газойлей. В последнем случае продукт доочищают на установке гидроочистки высокого давления, чтобы снизить содержание ароматических углеводородов и привести высоту некоптящего пламени в соответствие с требованиями спецификаций. Если сырье содержит значительные количества легких рецикловых газойлей – при гидрокрекинге

выделяется больше теплоты, а получаемое реактивное топливо характеризуется пониженной высотой некоптящего пламени [23].

Кроме средних дистиллятов и рецикловых газойлей, на установке гидрокрекинга можно перерабатывать также нефтяные остатки [32, 48, 57]. Для этого обычно нужна несколько иная технология, и для удобства рассмотрения процессы гидрокрекинга лучше разделить на два общих типа: *на процессы, перерабатывающие дистиллятное сырье (собственно гидрокрекинг), и процессы, перерабатывающие остаточное сырье (гидрообработка)*. Обе разновидности схожи, и некоторые компании лицензируют процессы, способные перерабатывать как дистиллятное, так и остаточное сырье. Однако между ними существуют принципиальные различия, касающиеся типа применяемого катализатора и условий проведения самого процесса гидрокрекинга [57]. На стадии проектирования установки гидрокрекинга процесс можно приспособить к переработке на остатки в более легкие газойли или прямогонных бензиновых фракций в сжиженные нефтяные газы (СНГ) [126]. После сооружения установки это сделать трудно, так как при переработке остатков перегонки необходимо принимать во внимание такие факторы, как содержание в сырье асфальтенов, золы и металлов [18].

В планах на 2018–2023 гг. в России намечено строительство и запуск установок ГК на ряде НПЗ (таблица 1.1) [87, 100, 113, 115].

Таблица 1.1

Планируемые к вводу и действующие установки ГК ВГО

Компания	НПЗ	Мощность, млн.т/г	Год запуска
ПАО НК «Роснефть»	Ачинский	2,0	2019-2020
	Комсомольский	2,0	2019
	Новокуйбышевский	2,0	2019-2020
	Рязанская НПК	2,2	2022-2027
	Туапсинский	4,0	2018-2019
ПАО АНК «Башнефть»	Уфанефтехим	1,3	2018

Компания	НПЗ	Мощность, млн.т/г	Год запуска
	Уфанефтехим	1,3+1,3	2019
ПАО «Газпром – нефть»	Омский	2,0	2020
	ОАО «ТАНЕКО»	1,8	2022
ПАО «Сургутнефтегаз»	КИНЕФ	2,9	2014
ПАО «Лукойл»	Пермский	3,5	2004
	Волгоградский	3,5	2016
Независимые НПЗ	Ильинский	0,9	2020
	Афипский	2,5	2020
	Антипинский	2,7	2023
	ОрскНОС	1,6	2018
	ОАО «ТАИФ»	1,0	2018

Основным аппаратом гидрокрекинга является реактор [60, 70]. На рисунке 1.1 изображена физическая модель реактора гидрокрекинга (процесс *h-oil*), где цифрами обозначены следующие детали: 1 – корпус; 2 – центральная труба для сепарации паров от жидкости и примесей катализатора; 3 – распределительная тарелка; 4 – решетки; 5 – труба для ввода свежего катализатора; 6, 7 – шлюзовые камеры; 8 – насос.

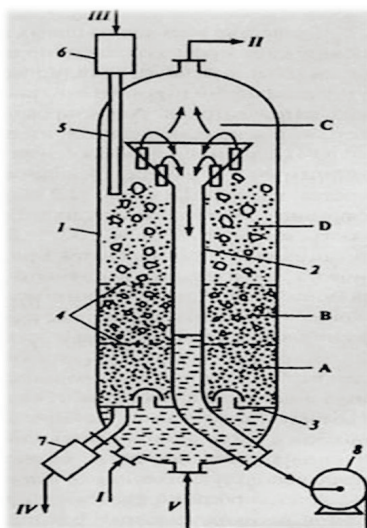


Рисунок 1.1. Физическая модель реактора гидрокрекинга

Потоки обозначены следующим образом: I – сырье; II – продукты реакции; III – свежий катализатор; IV – отработанный катализатор; V – циркулирующая жидкость; А – слой кипящего катализатора; В – суспендированный слой; С – зона сепарации жидкости; D – тройной слой (газ – жидкость – катализатор).

Для процесса гидрокрекинга парафинов главными параметрами являются давление и температура в реакторе [64]. От давления в реакторе частично зависит давление водорода, который влияет на глубину превращения. Давления водорода возрастает с увеличением полного давления. Глубина превращения возрастает с увеличением давления водорода. Температура в реакторе – главное средство управления глубиной превращения. При нормальных условиях прирост температуры на 3°C почти удваивает скорость реакции, но на глубину превращения влияет не так сильно, поскольку в реакцию частично вовлекается материал, уже превращенный в продукты с температурой кипения ниже заданной. По мере протекания цикла работы установки среднюю температуру необходимо повышать со скоростью 0.1 – 0.2°C/сут, чтобы компенсировать потерю активности катализатора [63].

Современная нефтепереработка и нефтехимия сосредотачивает свое внимание на качестве целевой продукции, в связи с чем требования к показателям качества ежегодно становятся более ориентированными на экологию утилизации продуктов частными потребителями. Наряду с этим возрастает спрос на топлива широкого спектра потребления: высокооктановые бензины, дизельное топливо, авиационный керосин, котельное топливо [96, 106]. Указанные особенности ведут к тому, что глубина переработки нефтяного сырья существенно возрастает, тем самым увеличивается и выход светлых продуктов на единицу перерабатываемой сырой нефти.

Одним из наиболее перспективных и масштабных процессов глубокой переработки нефтяного сырья является гидрокрекинг вакуумных газойлей.

Таким образом, процесс относится ко вторичным процессам переработки остаточного сырья вакуумной дистилляции мазута.

Целевое назначение процесса может варьироваться в зависимости от технологического режима: от выпуска светлых фракций (легкой и тяжелой нефти – на компаундирование по производству высокооктановых бензинов), либо авиационного керосина; до производства более тяжелого топлива – дизельного [29, 32, 96].

В настоящее время на территории России функционируют или находятся на завершающих стадиях строительства единичные установки гидрокрекинга [31]. К действующим относятся Московская (ОАО «Татнефть»), Волгоградская (ООО «Лукойл»), Киришская (ООО «Сургутнефтегаз»), Нижнекамская (АО «Танеко») [1, 19]. Таким образом, все установки еще проходят стадию апробации по сырью, технологическому режиму, что сказывается на частоте выпуска некондиционных партий топлива.

В связи с тем, что в некотором роде первопроходцем в данном процессе является Киришский НПЗ, запустивший в 2013 году установку гидрокрекинга, то наиболее целесообразно будет осуществить моделирование данного процесса именно на этом заводе, так как здесь имеются данные по удачной и неблагоприятной работе реакторного блока [71].

Как отмечалось ранее, установка комплексная и имеет в своем составе несколько технологических блоков. К таким блокам относятся:

- блок очистки и подготовки рециклового водородсодержащего газа (ВСГ);
- блок подготовки сырья (блок фильтров очистки от механических примесей и блок печей – подогрев сырья перед реакторным блоком и продуктов перед фракционирующей колонной);
- блок разделения – фракционирующая колонна и вспомогательные блоки – компремирования газов (ВСГ);
- блок рекуперации тепла.

Наиболее технологичными с точки зрения качества и количества целевой продукции являются реакторный блок и блок фракционирования продукта [16, 36, 38, 49, 64]. На рисунке 1.2 представлена схема гидрокрекинга.



Рисунок 1.2. Схема гидрокрекинга

Математическое и компьютерное моделирование данного процесса заключается в планомерном подходе к кинетической и термодинамической составляющим процесса переработки вакуумного газойля.

Еще одной базовой особенностью процесса гидрокрекинга на основе лицензии «Chevron» является проведение реакций гидрокрекинга при высоком давлении – 16,2–18,0 МПа и относительно умеренных температурах – 390–450°C, что необходимо отражать в термодинамической зависимости процесса, при этом не для всех псевдокомпонентов в справочной литературе имеются данные по термодинамическим параметрам.

После этапов подготовки базовых данных, термодинамических расчетов и создания кинетической модели процесса гидрокрекинга наступает второй этап – этап компьютерного моделирования, результатом которого должна стать модель процесса гидрокрекинга, которую необходимо

адаптировать к реальным технологическим условиям и проверить на адекватность воспроизведения данных.

Целесообразность моделирования данного процесса, безусловно, высока, поскольку в общем балансе нефтеперерабатывающего завода установка гидрокрекинга приносит до 40% прибыли предприятия, что неоспоримо означает важность проведения процесса в наиболее оптимальных условиях [33].

1.2 Физико-химические основы технологического процесса

1.2.1 Гидрогенизационная очистка сырья

В процессе гидрокрекинга перед проведением основных реакций сырье подвергается гидрогенизационной очистке от сернистых, азотистых, кислородосодержащих и металлорганических соединений [74].

Сера содержится в сырье в виде элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, алифатических и ароматических сульфидов, циклических сульфидов, тиофенов. Устойчивость сернистых соединений увеличивается в следующем порядке:

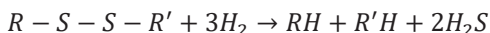


С увеличением молекулярного веса сернистых соединений скорость гидрогенизационного обессеривания уменьшается.

Реакции гидрообессеривания в условиях гидрокрекинга протекают очень быстро и могут считаться полными. Конечными продуктами реакции обессеривания являются углеводороды и сероводород. Основные реакции имеют следующий вид:



дисульфиды

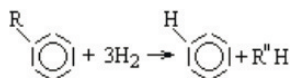
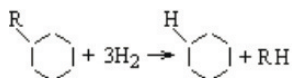


Наряду с сернистыми соединениями при гидрогенизационной очистке гидрируется значительное количество смол, азотистых, кислородосодержащих соединений и разрушаются металлоорганические соединения. Азотосодержащие соединения разрушаются, как правило, труднее, чем серо- и кислородосодержащие [91].

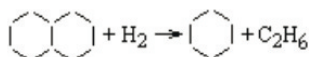
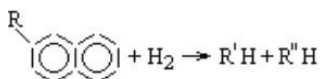
Скорость гидрирования азотосодержащих соединений возрастает с повышением температуры кипения сырья. Выделяющийся при реакции аммиак нейтрализует кислые центры катализатора и снижает его активность. Поэтому для удаления аммиака из водородсодержащего газа (ВСТГ) продукты реакции должны подвергаться хорошей водной промывке.

Основными реакциями гидрокрекинга являются:

– гидродеалкилирование алкилнафтонов и алкилароматических углеводородов:



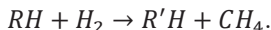
– гидродециклизация полиароматических и полинафтовых углеводородов:



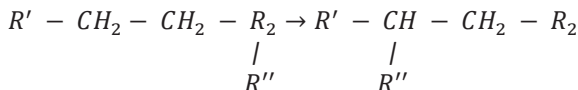
– гидрокрекинг парафинов:



где $m + p = n$,



При тех же условиях на катализаторе происходит и другая реакция – гидроизомеризация парафиновых углеводородов:



Реакция гидродеалкилирования протекает сильнее, если радикал состоит из большого количества атомов углерода. Напротив, когда радикал

составляют компоненты из этильной или метильной группы – она дает сухой газ [112].

Реакция гидродециклизации нафтеных является одной из основных реакций гидрокрекинга и имеет важное значение, так как от нее зависит селективность процесса и получения продуктов с высокими характеристиками. Эффективность реакций такого типа может быть достигнута лишь при помощи оптимизированного катализатора [112].

Все реакции, для которых требуется расход водорода, экзотермичны, исключение составляет гидроизомеризация. Скорость вышеперечисленных реакций с повышением температуры меняется неравномерно. Поэтому невозможно добиться 100%-го выхода среднего или легкого дистиллята даже с применением катализатора, который ориентирует выход искоемых продуктов, максимально уменьшая образование кокса. Следует также отметить, что рабочие условия, а особенно парциальное давление водорода, влияют на образование кокса.

1.2.2 Параметры процесса

Жесткость (интенсивность) реакции гидрокрекинга измеряется степенью превращения сырья в более легкие продукты [120]. Глубина превращения определяется как объемный процент сырья, полностью переходящего в продукты с температурой кипения ниже заданной. Для сравнения жесткости условий нужно сопоставить глубины превращения до продуктов со одной и той же конечной температурой кипения. При равной глубине превращения более жесткие условия соответствуют тому процессу, который превращает сырье в продукты с более низкой конечной температурой кипения [120, 121, 127].

Первичными параметрами процесса являются температура и давление в реакторе, удельная объемная скорость подачи сырья, расход водорода, содержание азота в сырье и содержание сероводорода в газах.

Температура в реакторе. Температура в реакторе – основное средство управления глубиной превращения. При нормальных условиях прирост температуры на 10°C почти удваивает скорость реакции, но на глубину превращения влияет не столь сильно, так как в реакцию частично вовлекается материал, уже превращенный в продукты с температурой кипения ниже заданной. По мере протекания цикла работы установки среднюю температуру необходимо повышать со скоростью $0.1 - 0.2^{\circ}\text{C}/\text{сут.}$, чтобы компенсировать потерю активности катализатора [114].

Давление в реакторе. От давления в реакторе зависят парциальные давления водорода и аммиака, которые, в свою очередь, влияют на глубину превращения. Давления водорода и аммиака возрастают с увеличением полного давления. Глубина превращения возрастает с увеличением парциального давления водорода и снижением парциального давления аммиака. Однако парциальное давление водорода оказывает более сильное влияние, поэтому чистым результатом увеличения полного давления является рост глубины превращения [114].

Удельная объемная скорость подачи сырья. Удельная объемная скорость подачи сырья представляет собой отношение скорости подачи жидкого сырья в баррелях за час к объему катализатора в баррелях. Объем катализатора постоянен, следовательно, удельная объемная скорость изменяется прямо пропорционально скорости подачи сырья. При увеличении последней время контакта сырья с катализатором сокращается и глубина превращения снижается. Для сохранения глубины превращения при увеличении скорости подачи сырья необходимо увеличивать температуру в реакторе [114].

Содержание азота. Содержание органических соединений азота в сырье имеет большое значение, так как они снижают активность катализатора. Увеличение содержания органических соединений азота снижает глубину превращения [90, 114].

Сероводород. В низких концентрациях сероводород действует как ингибитор насыщения ароматических колец. Это экономит водород и повышает октановое число продукта, так как ароматические бензиновые фракции имеют более высокое октановое число, чем нафтяные. Однако реактивное топливо, получаемое в присутствии небольших количеств сероводородов, имеет очень малую высоту некоптящего пламени. В высоких концентрациях сероводород ускоряет коррозию оборудования и снижает крекирующую активность катализатора [114].

Катализаторы гидрокрекинга. Состав конечных продуктов процесса гидрокрекинга формируется в ходе нескольких отдельных стадий с разным механизмом превращений и в очень сильной степени определяется свойствами катализатора. Катализаторы этих процессов должны включать по крайней мере два компонента, отличающихся характером каталитического действия, например переходный металл с гидродегидрирующей функцией и носитель, алюмосиликат, катализирующий превращения промежуточных продуктов по кислотно-основному механизму. В последнее время всё большую популярность получают катализаторы на основе цеолита. Химический состав цеолитов можно выразить следующей эмпирической формулой:

$$Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot x \cdot SiO_2 \cdot y \cdot H_2O, \quad (1.1)$$

где $x \geq 2$, так как тетраэдры AlO_4 объединяются только с тетраэдрами SiO_4 ; n — валентность катиона; Me — металл.

Цеолиты обладают высокой активностью и хорошей избирательностью и, кроме того, позволяют проводить процесс без предварительной очистки сырья от азотосодержащих соединений. Содержание в сырье до 0,2% азота практически не влияет на их активность. Повышенная активность цеолитных катализаторов объясняется более высокой концентрацией активных центров в кристаллической структуре по сравнению с аморфными алюмосиликатами [105].

Цеолиты типа $Y(SiO_2/Al_2O_3 > 3,3)$ менее активны, но более термостабильны, чем цеолиты типа $X(SiO_2/Al_2O_3 < 3,3)$.

Выяснено, что каталитические свойства цеолитов сильно зависят от природы катиона.

Цеолиты с одновалентными катионами в реакциях гидрокрекинга неактивны. Цеолиты типа X и Y , в которых часть катионов Na^+ замещена на протон, а часть – на металлы Pt, Pd, Ni , обладают высокой активностью, стабильностью и селективностью, располагаясь при этом в ряд $Pd < Pt < Ni$. Роль металла в катализаторе связывают, как правило, с обеспечением его гидрирующей активности. Было выяснено, что чем меньше концентрации гидрирующего агента, тем выше активность. Однако после достижения определенного предела дальнейшее повышение содержания металла практически не оказывает влияния. Эта закономерность отмечалась для Pt и MoO , а для Ni наблюдалось даже снижение активности [103, 105].

Роль гидрирующего агента состоит также и в том, чтобы сохранять кислотные центры активным путем гидрогенизации соединений – предшественников кокса.

Была найдена зависимость скорости расщепления от площади, занимаемой металлом. О.А. Larson и его команда ученых пришли к выводу, что активны лишь кислотные центры катализатора, располагающиеся вблизи металлических кристаллов [74]. Эти же ученые пытались найти корреляцию между расщепляющей активностью и числом активных центров – такой корреляции не обнаружилось [74].

Применяемые катализаторы могут предварительно осерняться, галогенироваться и модифицироваться различными добавками. При этом улучшаются гидрирующие и расщепляющие свойства катализатора [74].

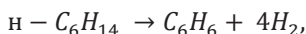
Химический состав и структура носителя катализатора также играют важную роль в формировании активности, и особенно в его стойкости к отложению кокса и металлов. Отмечалось, что в цеолитосодержащем катализаторе увеличение доли силикатной части приводит к росту

расщепляющей активности, а увеличение доли глинозема – к уменьшению чувствительности катализатора, к отравлению азотосодержащими соединениями и уменьшению срока службы [29].

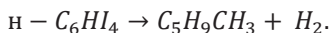
Одной из наиболее важных характеристик цеолитных катализаторов гидрокрекинга является его непрерывная стабильная работа в течение длительного времени. Исследователи пришли к выводу о том, что цеолитный катализатор гидрокрекинга может служить без регенерации от одного до двух лет и при этом по своей расщепляющей и гидрирующей активности находится на высоком уровне [29].

1.2.3 Превращения парафиновых углеводородов

Дегидроциклизация парафинов ведет к образованию как ароматических углеводородов:



так и циклопентанов:



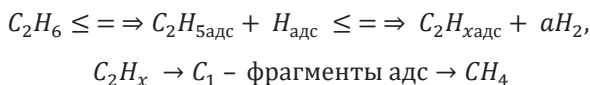
В условиях каталитического риформинга C5-дегидроциклизация также ведет к превращению парафинов в ароматические углеводороды, так как образующиеся циклопентаны подвергаются дегидроизомеризации [42, 49, 51, 57].

Промышленные процессы изомеризации парафинов осуществляются в условиях, которые позволяют получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов. В отличие от этих процессов каталитический риформинг включает изомеризацию в качестве одной из реакций парафинов, а поэтому условия ее протекания предопределяются теми параметрами каталитического риформинга, которые обеспечивают его эффективность, и изомеризация парафинов в условиях каталитического риформинга не может привести к значительному улучшению детонационной стойкости перерабатываемых бензиновых фракций.

Реакции гидрогенолиза, как и реакции гидрокрекинга, приводят к превращению парафинов в подобные же, но более низкомолекулярные углеводороды. При гидрогенолизе может происходить разрыв любых связей $C - C$ в молекулах гексанов. Содержание метана в продуктах реакции значительно возрастает с увеличением степени разветвления изомеров гексана. Очевидно, в этой реакции значительную роль играет разрыв связей $C - C$, расположенных на концах углеродных цепей молекул гексанов [76, 80].

Более избирательно протекают реакции гидрокрекинга изомерных гексанов. Метан образуется в весьма малых количествах, и, следовательно, периферийные связи $C - C$ молекул почти не расщепляются [80].

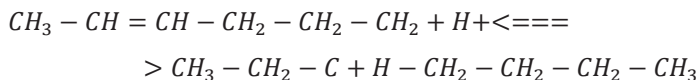
Схема гидрогенолиза этана может быть представлена следующим образом:



Гидрокрекинг парафинов на катализаторах риформинга протекает по бифункциональному механизму [72]. Реакция гидрокрекинга n -парафинов включает следующие стадии:

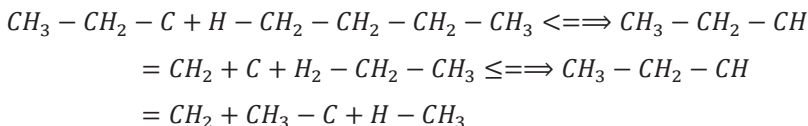
1. Дегидрирование n -парафина в n -олефин на металлических центрах катализатора.

2. Адсорбция n -олефина на кислотных центрах катализатора с образованием вторичного карбкатиона:

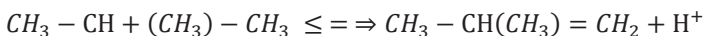
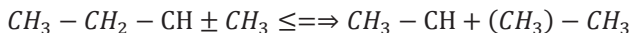
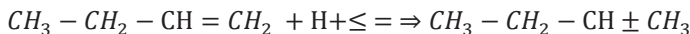


3. Превращение вторичного карбкатиона в более стабильный третичный либо крекинг с образованием меньшего иона карбония и олефина.

4. Изомеризация n -олефина в изоолефин:



5. Изомеризация н-олефина в изоолефин:



6. Гидрирование образовавшихся олефинов (пропилена, бутиленов) на металлических центрах катализатора в соответствующие парафины.

1.2.4 Смеси, используемые в гидрокрекинге парафинов, и их химизм

Одной из важнейших реакций гидрокрекинга является гидрокрекинг алканов. В химии алканами называют предельные углеводороды, у которых углеродная цепь состоит из атомов углерода, связанных друг с другом при помощи одинарных связей, и является незамкнутой [103]. У алканов есть характерная особенность – они не содержат двойные либо тройные связи [105]. Алканы называют парафинами, потому что парафины являются смесью предельных углеводородов.

Каждый атом углерода в молекулах парафинов образует четыре простые σ -связи с атомами водорода или другими атомами углерода. Углеродный скелет молекул парафинов может иметь как нормальное, так и разветвленное строение. При нормальном строении углеродов парафины будут называться нормальными, при разветвленном – изопарафинами [117].

На рисунке 1.3 приведен пример схемы строения нормального парафина бутан.

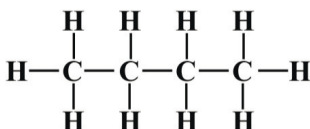


Рисунок 1.3. Пример схемы строения нормального парафина бутан

На рисунке 1.4 представлен пример схемы строения изопарафина изобутан.

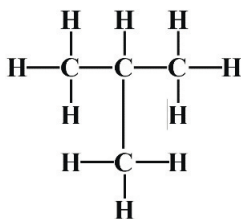


Рисунок 1.4. Пример схемы строения изопарафина изобутан

В названии парафинов (алканов) присутствует суффикс «-ан», что относит этот углеводород к классу насыщенных углеводородов. В таблице 1.2 представлены первые 20 названий и химических формул нормальных парафинов [103].

Таблица 1.2

Первые 20 нормальных алканов

№	Название	Формула	№	Название	Формула
1	Метан	C_1H_4	11	Ундекан	$C_{11}H_{24}$
2	Этан	C_2H_6	12	Додекан	$C_{12}H_{26}$
3	Пропан	C_3H_8	13	Тридекан	$C_{13}H_{28}$
4	Бутан	C_4H_{10}	14	Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$
5	Пентан	C_5H_{12}	15	Пентадекан	$C_{15}H_{32}$
6	Гексан	C_6H_{14}	16	Гексадекан	$C_{16}H_{34}$
7	Гептан	C_7H_{16}	17	Гептадекан	$C_{17}H_{36}$
8	Октан	C_8H_{18}	18	Октадекан	$C_{18}H_{38}$
9	Нонан	C_9H_{20}	19	Нонадекан	$C_{19}H_{40}$
10	Декан	$C_{10}H_{22}$	20	Эйкозан	$C_{20}H_{42}$

Общую формулу алканов можно записать в следующем виде:

$$C_nH_{2n+2}, \text{ при } n \geq 1, \quad (1.2)$$

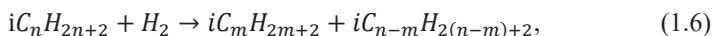
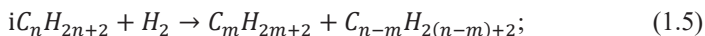
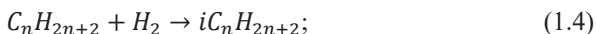
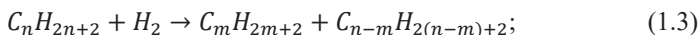
где C – углерод; H – водород; n – количество атомов углерода в алкане.

Процесс гидрокрекинга парафинов представляет собой совокупность параллельных и последовательно протекающих реакций. Соотношение основных реакций и их интенсивность в значительной степени определяются типом и избирательностью действия катализаторов, природой и составом исходного сырья, а также рабочими условиями процесса [103]. Помимо реакций, которые ведут к изменению фракционного состава сырья, протекают реакции, приводящие к улучшению качества получаемых продуктов.

Одной из важнейших реакций гидрокрекинга является гидрокрекинг парафинов (разрыв $-C-C-$ связи с образованием соединений меньшей молекулярной массы) [83, 120, 121].

Нормальные парафиновые углеводороды подвергаются расщеплению и изомеризации. Реакциям расщепления способствует характер основы катализатора и температура процесса. Реакции расщепления идут на поверхности и в количестве катализатора. Разрыв по связи $C-C$ происходит в основном посередине молекулы или ближе к середине [43].

Парафины и изопарафины в условиях гидрокрекинга подвергаются следующим реакциям:



где n, m – количество атомов углерода и водорода в парафине,

$$1 \leq n \leq 390, 1 \leq m \leq 390.$$

На рисунке 1.5 представлена схема химических превращений для предельного парафина ундекан $C_{11}H_{24}$.

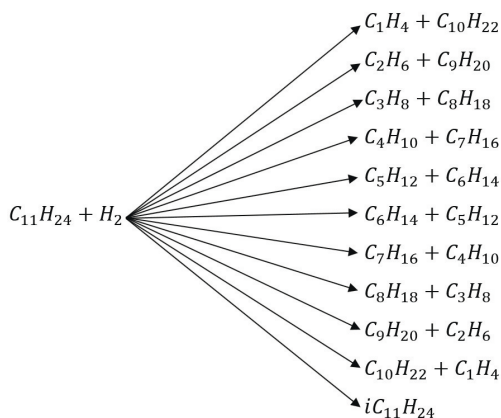


Рисунок 1.5. Схема химических превращений парафина ундекан

Для информационной системы оптимизации процесса гидрокрекинга была выбрана исходная смесь, состоящая из одного углеводорода $C_{11}H_{24}$ (ундекан), у которого 11 атомов углерода и 24 атома водорода. Он представляет собой прозрачную жидкость с температурой кипения $196^\circ C$ при нормальном давлении [101].

Ундекан — это тяжелый углеводород, который под действием температуры и соударений распадается на углеводороды $C_{10}H_{22}$ (декан), C_9H_{20} (нонан), C_8H_{18} (октан), C_7H_{16} (гептан), C_6H_{14} (гексан), C_5H_{12} (пентан), C_4H_{10} (бутан), C_3H_8 (пропан), C_2H_6 (этан), C_1H_4 (метан), также превращается в изомер $iC_{11}H_{24}$ с тем же количеством атомов углерода. Вещество $iC_{11}H_{24}$ распадается на $C_{10}H_{22}$ (декан), C_9H_{20} (нонан), C_8H_{18} (октан), C_7H_{16} (гептан), C_6H_{14} (гексан), C_5H_{12} (пентан), C_4H_{10} (бутан), C_3H_8 (пропан), C_2H_6 (этан), C_1H_4 (метан) либо обратно превращается в $C_{11}H_{24}$ (ундекан). Продукты реакции распадаются на более легкие углеводороды, кроме углеводорода C_1H_4 (метан), с ним никаких превращений не происходит.

Уравнения для записи химических превращений при гидрокрекинге парафинов ундекан и алканов с меньшим количеством углеродов имеют вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11}H_{24} + H_2 \rightarrow iC_{11}H_{24}; \\ iC_{11}H_{24} + H_2 \rightarrow C_{11}H_{24}; \\ C_{11}H_{24} + H_2 \xrightarrow{i} C_{11-i}H_{24-2i} + C_iH_{2+2i} \quad i = \overline{1,10}; \\ C_{10}H_{22} + H_2 \xrightarrow{i} C_{10-i}H_{22-2i} + C_iH_{2+2i} \quad i = \overline{1,9}; \\ C_9H_{20} + H_2 \xrightarrow{i} C_{9-i}H_{20-2i} + C_iH_{2+2i} \quad i = \overline{1,8}; \\ C_8H_{18} + H_2 \xrightarrow{i} C_{8-i}H_{18-2i} + C_iH_{2+2i} \quad i = \overline{1,7}; \\ C_7H_{16} + H_2 \xrightarrow{i} C_{7-i}H_{16-2i} + C_iH_{2+2i} \quad i = \overline{1,6}; \\ C_6H_{14} + H_2 \xrightarrow{i} C_{6-i}H_{14-2i} + C_iH_{2+2i} \quad i = \overline{1,5}; \\ C_5H_{12} + H_2 \xrightarrow{i} C_{5-i}H_{12-2i} + C_iH_{2+2i} \quad i = \overline{1,4}; \\ C_4H_{10} + H_2 \xrightarrow{i} C_{4-i}H_{10-2i} + C_iH_{2+2i} \quad i = \overline{1,3}; \\ C_3H_8 + H_2 \xrightarrow{i} C_{3-i}H_{8-2i} + C_iH_{2+2i} \quad i = \overline{1,2}; \\ C_2H_6 + H_2 \rightarrow C_1H_4 + C_1H_4. \end{array} \right. \quad (1.7)$$

Одним из наиболее важных показателей качества бензина, характеризующих детонационную стойкость и определяющих его марку, является октановое число. В лабораторных условиях октановое число бензина определяется с помощью моторного или исследовательского метода. Эти методы основаны на проведении сравнительных испытаний бензина и эталонного топлива в соответствии с ГОСТами [60, 63, 68, 78].

В разных литературных источниках состав смеси эталонного топлива разнится [35, 44, 50, 54, 60, 63, 68, 78]. Например, наивысшее октановое число можно получить из смеси парафинов C_6H_{14} (гексан) и C_5H_{12} (пентан), как это описано в статье Е.В. Билло и Е.С. Сухоревской [35]. В то же время в патенте № 2016146257 от 24.11.2016 (патентообладатель: Акционерное Общество «Газпромнефть – Московский НПЗ»), говорится о парафинах C_7H_{16} (гептан), C_8H_{18} (октан) [89]. Но чаще всего в литературе встречается информация о том, что в качестве эталонного топлива применяется смесь, состоящая из пентана (C_5H_{12}), гептана (C_7H_{16}) и октана (C_8H_{18}) [1, 89].

В дальнейшем будем рассматривать процедуру оптимизации смеси веществ из пентана (C_5H_{12}), гептана (C_7H_{16}), октана (C_8H_{18}).

Выводы по главе 1

1. В рамках исследования процесса гидрокрекинга был разработан алгоритм последовательных действий.
2. Первоначальный процесс гидрокрекинга – гидрогенизационная очистка сырья.
3. Изучены первичные параметры процесса гидрокрекинга – температура и давление в реакторе, удельная объемная скорость подачи сырья, расход водорода, содержание азота в сырье и содержание сероводорода в газах.
4. Представлены реакции превращения парафиновых углеводородов.

ГЛАВА 2 ОПИСАНИЕ МЕТОДИК ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СОСТАВА СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящее время развитие нефтепереработки и нефтехимии характеризуется внедрением методов математического моделирования для описания процессов подготовки, первичной и вторичной переработки с целью улучшения качества выпускаемых продуктов [17, 22, 29, 32, 33, 35, 40, 48, 53, 58, 60, 62, 63]. Точная информация о параметрах моделей является основой правильного математического описания и гарантией верных технологических рекомендаций. В текущий момент назрела необходимость разработки принципиально новых подходов к описанию свойств сырья и показателей процессов его переработки, позволяющих учитывать переменный состав сырья, влияние структурных особенностей строения компонентов на его свойства, взаимодействия компонентов внутри нефтяных систем [110-112].

Для многих химико-технологических процессов характерен сложный состав реагирующей смеси, большое количество одновременно протекающих реакций и взаимных превращений реагентов. Стремление к более точному количественному описанию взаимодействия требует использования таких моделей кинетики, которые в известной степени отражали бы детальный механизм сложных реакций. С одной стороны, это позволило бы обосновывать новые принципы расчета технологии промышленных процессов, надежнее прогнозировать возможный ход превращений, ставить и решать корректно задачи масштабного перехода от лабораторных установок к промышленным аппаратам. С другой стороны, повышение информационных возможностей моделей кинетики приводит к возрастанию сложности математического описания, затрудняя его практическое применение, требует знания большого числа кинетических параметров.

Отмеченные трудности могут быть разрешены сокращением размерности системы уравнений кинетики за счет укрупнения модели, что может снизить информационное содержание математического описания.

Разумная стратегия состоит, очевидно, в поиске приемлемого компромисса между этими направлениями.

2.1 Подходы к сокращению размерности математического описания

Существует три подхода к сокращению математического описания при разработке математических моделей кинетики реакции:

1. Кинетика связей.
2. Агрегирование процессов нефтехимии.
3. Моделирование непрерывного состава (непрерывный подход).

2.1.1 Кинетика связей

Адекватного отражения процесса взаимодействия в многокомпонентных смесях можно добиться с помощью моделей, учитывающих превращения индивидуальных углеводородов. Кинетическая модель Крейна описывает превращения в процессе риформинга двадцати компонентов смеси 53 реакциями первого порядка [69, 126]. Константа скорости для каждой стадии при этом принимается равной коэффициенту в уравнении скорости:

$$\frac{dP}{d(Ac/Vo)} = kP, \quad (2.1)$$

где P – число молей реагирующего компонента на один моль жидкого сырья; $\frac{Ac}{Vo}$ – отношение активности к объемной скорости; k – параметр, зависящий от температуры, давления относительного количества водорода и молекулярного веса сырья.

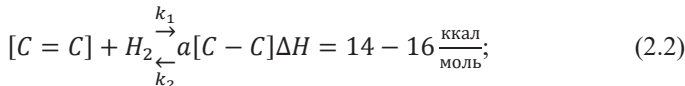
Логическим развитием подхода, учитывающего превращение углеводородов в смесях сложного состава, является работа [83, 126]. В ней Хуттер рассматривает совокупность кинетических моделей, описывающих превращения индивидуальных углеводородов $C_5 - C_8$ с образованием

изомеров, циклических, ароматических углеводородов и газообразных продуктов [126].

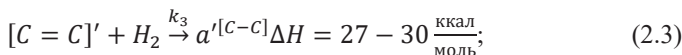
Реальные смеси представлены, как правило, ограниченным числом компонентов и протекающих между ними реакций. Это затрудняет построение на основе непрерывного подхода модели, адекватной промышленному процессу. Например, при каталитическом риформинге бензинов вид функций распределения концентраций углеводородов в гомологических рядах необходимо менять при переходе на отличающееся сырьё как внутри одной бензиновой фракции, так и при изменении фракционного состава бензинов, что сложно реализовать в данном подходе [32, 60]. Переход на узкие фракции приводит к возрастанию погрешностей аппроксимации состава непрерывными функциями; существенно увеличивается методическая погрешность расчёта интегралов, характеризующих реакции гидрокрекинга. Из-за отмеченных сложностей математические модели на основе непрерывного подхода не нашли практического применения. Попытка расширить информационные возможности модели, в полной мере учесть особенности многокомпонентного процесса, не увеличивая при этом размерности математического описания, была реализована при моделировании процесса каталитического риформинга бензинов на основе так называемого комбинированного подхода. При этом учитываются основные превращения углеводородов в процессе, дезактивация кислотных и металлических активных центров катализатора [104].

Оригинальный подход использован авторами при моделировании гидрокрекинга фракции $C_2 - C_{20}$. Основываясь на том, что энергия C — H связей достаточно постоянна и поэтому различие в реакционной способности диктуется различием в тепловых эффектах для реакции определенного типа связей C — C в углеводородах, Джаффе рассматривает не реакции молекул, а реакции связей:

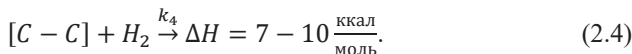
1) гидрирование ароматики:



2) насыщение олефинов:



3) крекинг парафинов и нафтендов:



Тогда выражения для скорости реакции получаются в следующем виде:

$$\frac{d[C=C]}{dt} = -k_1[C = C] + \frac{k_2}{a}[C - C]; \quad (2.5)$$

$$\frac{d[C=C]'}{dt} = k_3[C = C]'; \quad (2.6)$$

$$\frac{d[C-C]}{dt} = -k_4[C - C] + k_2[C - C] + ak_1[C = C] + ak_3[C = C]'. \quad (2.7)$$

После интегрирования этих уравнений при начальных условиях получим равенства:

$$t = 0, [C = C] = [C = C]_0; [C = C]'_0; [C - C] = [C - C]_0. \quad (2.8)$$

Получены выражения для концентрации всех видов связей. Автор приводит формулы для расчета этих концентраций, а также методы анализов типов связей.

Агрегирование переменных на примере группы парафиновых углеводородов можно записать в виде

$$Z_{C-C} = \sum_{i=1}^n (i-1)C_i, \quad (2.9)$$

где Z_{C-C} – концентрация связей C – C.

Предложенный подход применяется для моделирования тепловых эффектов в промышленных процессах гидрогенизации и дает положительный результат при осуществлении технологического контроля за параметрами на производстве, как не требующий сложных и длительных анализов.

2.1.2 Агрегирование процессов нефтехимии

При построении моделей промышленных процессов используется технологическое укрупнение (агрегирование). В этом случае компоненты сложного процесса первоначально объединяются по определенному признаку или их совокупности [115].

При групповом подходе углеводороды группируются по их принадлежности к определенным гомологическим рядам. В некоторых пределах эти группы можно рассматривать как гипотетические компоненты, характеризующиеся усредненными свойствами по каждой группе углеводородов. Так, в работе Смита [4] рассмотрена модель каталитического риформинга бензинов, учитывающая превращения парафиновых (P), нафтеновых (N), ароматических (Ar) углеводородов и G – газообразных продуктов крекинга, основывающаяся на схеме превращения (рисунок 2.1).

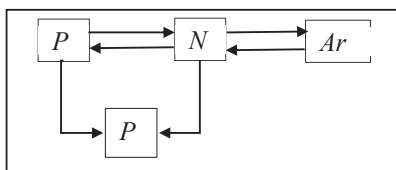


Рисунок 2.1. Схема превращения модели каталитического риформинга

Сведение всей совокупность реагирующих компонентов к четырем реакционным группам существенно сузило информационные рамки математического описания. Попытка расширить групповую модель Смита и приблизить ее к детализованной схеме процесса в соответствии с возможностями анализа состава сырья и продуктов выполнена Ю.М. Жоровым [52-54], а также А.Г. Дороховым и другими учеными [50]. Предложено нафтеновые углеводороды разделить на группы пяти- и шестичленных нафтен, а углеводороды до C_5 отнести к продуктам крекинга. Описание построено исходя из следующих допущений: при избытке

водорода реакции протекают при постоянном объеме; парциальное давление водорода включено как сомножитель в соответствующих константах скоростей; реакции квазигомогенны [24]. Исследования показали различное поведение в ряде процессов парафиновых углеводородов нормального и изостроения, пяти- и шестичленных циклоалканов (нафтенов) (рисунок 2.2) [52-54]:

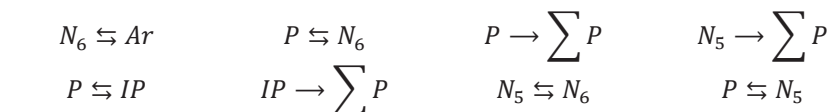


Рисунок 2.2. Поведение процессов парафиновых углеводородов нормального и изостроения, пяти- и шестичленных циклоалканов (нафтенов)

На рисунке 2.2 введены следующие обозначения: IP – изопарафиновый углеводород; N_6 – шестичленный нафтенный углеводород; N_5 – пятичленный нафтенный углеводород; P – газообразные парафины.

Групповой подход несет в себе информацию о механизме процесса с учетом усредненной реакционной способности различных химических групп, позволяет оценить изменение состава продуктов при изменении группового состава сырья. Однако реакционная способность может быть различной не только для гомологических групп, но и может меняться внутри группы в зависимости от молекулярного веса, строения отдельного ее представителя (внутригруппового распределения углеводородов).

Уменьшение размерности описания сложного процесса за счет объединения взаимодействующих компонентов в группы неизбежно снижает чувствительность модели к изменению состава сырья, ограничивает ее использование для исследования высокоселективных процессов.

В практике сокращение размерности системы уравнений математического описания возможно за счет агрегирования как переменных, так и реакций сложного механизма.

Агрегирование переменных кинетической модели возможно проводить следующим образом: пространство составов E_n сложной химической реакции S расщепляются на конечное число непересекающихся классов:

$$E_n = \bigcup_{k=1}^n E_{kn}. \quad (2.10)$$

Составы каждого из классов E_{kn} , $k = \overline{1, \hat{n}}$, «склеиваются» в один состав Z_k .

В новом пространстве составов $E_{\hat{n}} = \{z_1, z_2, \dots, z_n\}$, состоящем из конечного числа элементов, строится новая укрупненная система реакций $\hat{S}$, поведение которой в определенном смысле описывает кинетику исходной сложной реакции.

Анализ и расчет агрегированной системы $\hat{S}$ существенно проще анализа исходной системы и вместе с тем основные характеристики агрегированной системы могут быть приняты в качестве характеристик исходной сложной реакции. Процедуру агрегирования можно применять многократно. А именно, можно на каждом классе E_{kn} , полученном после первого расщепления исходного пространства E_n , в свою очередь, рассмотреть расщепление классов состава E_{kn} и построить кинетическую модель на подклассах класса E_n , если число $\hat{n}$ классов получилось большим – можно применить алгоритмы агрегирования к уже укрупненной кинетической модели, заданной на классах, и построить более грубую модель, заданную на «склеенных» составах укрупненной модели. Таким образом, агрегирование допускает иерархию кинетических моделей, более или менее детально описывающих сложное химическое превращение. На этом пути возможно выявление новых свойств реагирующей системы, которые могут проявляться только в реакциях агрегатов. Так, Aris R. впервые показал, что при агрегировании системы мономолекулярных реакций начальное распределение компонентов может определять функциональную форму выражения для скорости реакции укрупненных частиц [2, 3]. Несколько позднее, в работе Д. Льюиса и П. Хатчисона, было теоретически показано, что

при агрегировании системы параллельных реакций первого порядка порядок агрегированной реакции будет выше первой [13].

С другой стороны, последовательное построение укрупненных моделей, кинетически эквивалентных исходной сложной системе, позволяет оценить качество математического описания, полученного одним из известных способов.

Агрегирование сложных систем применительно к задачам химической кинетики имеет два аспекта: физико-химический и математический. Первый заключается в решении вопроса: какие частицы смеси или реакции системы могут быть объединены вместе с тем, чтобы, например, стехиометрические уравнения для агрегированных компонентов не противоречили гипотезе о механизме реакции индивидуальных частиц. Достаточно полный анализ этого аспекта агрегирования, а также построение модели процесса гомогенного пиролиза бензинов на этой основе выполнен Н.А. Сваровской [110-112].

Математический аспект агрегирования состоит в выяснении возможности уравнений исходной кинетической модели допускать агрегирование. В зарубежных работах, посвященных этому вопросу, термин «агрегирование» применяется наравне с введенным впервые в работах Wei J. и Kuo J.C. термином «лампинг-анализ» [25, 26]. В своей теоретической работе авторы, развивая теорию мономолекулярных реагирующих систем Wei J., Prater C. показали, что можно получить агрегированную систему, которая точно (в кинетическом смысле) отображает поведение исходной системы [27]. Они вывели необходимые и достаточные условия «точного лампинга», при которых кинетика сгруппированных частиц может быть точно описана с помощью схем реакций первого порядка. Изучена возможность агрегирования мономолекулярных реакций диффузией. В работе проведен анализ ошибки агрегирования и выведен класс систем, агрегируемых приближенно. Авторы показали, каким образом необходимо спланировать эксперимент, чтобы в результате ответить на вопрос: поддается ли данная химическая система агрегированию? Многие из терминов и концепций,

введенные авторами, используются практически во всех последующих работах, посвященных лампингу [25-27].

П. Хатчисон и Д. Льюис в своей работе провели анализ систем параллельных реакций первого порядка с точки зрения возможности их агрегирования [13]. Они показали, что верхняя и нижняя границы констант скорости агрегированной модели определяются из выражения скорости реакции сгруппированных частиц в начальный момент времени. Выведенные авторами ограничения (границы) позволяют определить максимально достижимую конверсию сгруппированного компонента, несмотря на неполноту информации о распределении констант скорости и состава объединяемых частиц. Главное достоинство их работы состоит в рекомендациях по прямому экспериментальному измерению области этих границ и в возможности предсказания эффекта изменения состава смеси и рецикла на скорость реакции сгруппированных частиц. Для данного класса реагирующих систем авторы обнаружили различие в выражении скорости укрупненной по переменным реакции с рециклом и без него. В следующей работе, изучая агрегирование системы многих параллельных реакций n -порядка, авторы получили априорную оценку чувствительности и устойчивости выражения скорости реакции агрегированных частиц [13, 75]. Д. Оцава, развивая концепцию, показал, что некоторые экспериментально наблюдаемые свойства исходной системы (прямолинейный путь реакции, например) могут помочь в выборе матрицы агрегирования и, как следствие, в выборе агрегатов переменных. Автором предложены достаточно простые алгоритмы расчета матрицы агрегирования (матрица агрегирования – это в данном случае матрица преобразования переменных большой исходной кинетической модели в переменные укрупненной модели) [74].

Большой вклад в понимание свойств укрупненных моделей, обычно предлагаемых в технологии переработки нефти, с точки зрения агрегирования внесли С. Голикери и Д. Льюис [8, 74]. Анализируя агрегирование системы последовательных и параллельных реакций, авторы установили, что энергия

активации агрегированных реакций одинаково зависит как от начального состава смеси, так и от температуры процесса. Выражение скорости реакции укрупненных компонентов при формальном объединении исходного состава может привести к грубым ошибкам в расчетах при изменении внешних условий. Были выведены границы изменения энергии активации агрегированной модели и указаны пути их оценки по экспериментальным данным. У. Лив и Л. Лапидус воспроизвели многие результаты работы с позиции известной в автоматическом управлении теории наблюдаемости систем. Они предложили алгоритмы определения матрицы агрегирования как для обратимых, так и для необратимых систем мономолекулярных реакций [74]. В работе рассматривается агрегирование систем с константами скорости реакций, зависящими от времени, что позволяет использовать эти результаты для описания процессов с изменением активности катализатора [16, 74]. Авторы вывели необходимые и достаточные условия точного лампинга таких систем в кинетически эквивалентные группы. Для систем мономолекулярных обратимых реакций выполнено агрегирование с позиции групповой теории дифференциальных уравнений. Выведены необходимые и достаточные условия агрегирования таких систем, и воспроизведены отдельные результаты исследований. В последующих обобщающих работах с единых математических позиций выведены условия агрегирования для линейных и для нелинейных кинетических моделей с постоянными и с переменными константами скорости реакций, с полностью определенной матрицей констант исходной системы и с матрицей, в которой часть констант может быть неизвестна [74]. Определен класс разрешимых механизмов (по аналогии с разрешимыми алгебрами Ли) химических реакций, которые допускают агрегирование любого порядка без какой-либо информации о значениях констант скорости реакций исходного механизма. Приведены алгоритмы получения замкнутых укрупненных по переменным моделей многокомпонентных реакций любой размерности по известной модели большей размерности.

Тем не менее исследования по теоретическим вопросам агрегирования в настоящее время пока еще далеки от реальности. С помощью рассмотренных алгоритмов замкнутые укрупненные модели можно получить только при чрезвычайно жестких требованиях к константам скорости реакций исходного механизма. Зачастую теоретически полученные переменные укрупненной модели невозможно экспериментально измерить, а параметры таких моделей, представляющие собой комбинации констант скорости исходного механизма, плохо поддаются физическому истолкованию. Не случайно поэтому известные модели процесса каталитического крекинга хотя и построены в агрегированных переменных с привлечением аппарата лампин-анализа, тем не менее включают в себя эмпирические зависимости параметров уравнений от состава сырья и свойств катализатора [19, 34, 37, 39].

2.1.3 Непрерывный подход

Развитый Aris R. непрерывный подход дает возможность сохранения информации о превращениях индивидуальных компонентов смеси и значительном сокращении размерности математического описания процесса [2, 3]. Он предполагает оперирование не отдельными дискретными частицами, в качестве которых можно рассматривать компоненты смеси, а непрерывными их распределениями. Это приводит к появлению функций распределения констант скоростей и состава по некоторой переменной, вероятностей разрыва связей углеводородных цепочек. Параметром распределения может быть температура кипения, молекулярный вес, число атомов углерода в молекуле и т. п. В соответствии с идеологией подхода скорость химической реакции, например крекинга углеводородов, может быть записана следующим образом:

$$\frac{dC(x,t)}{dt} = -k(x)C(x,t) + \int_x^B k(x')V(x,x')C(x',t)dx, C(o) = C_o, \quad (2.11)$$

где x – число атомов углерода в молекуле; $C(x,t)$, $k(x)$, $V(x,x')$ – функции распределения концентраций, констант скоростей и вероятностей разрыва связей при крекинге соответственно. Последняя показывает, сколько и каких

компонентов может образоваться в результате разрыва $C - C$ связей исходного вещества.

Несколько ранее В. Амундсон и Р. Заман, не останавливаясь на теоретическом обосновании подхода, применили модели непрерывного состава для описания кинетики реакций линейного механизма добавочной полимеризации, включающего в себя стадии инициирования мономера, развития и обрыва цепи [74]. Они осуществили преобразование дискретной модели в непрерывную проводимостью способом, аналогичным известной в механике процедуре вывода уравнения колеблющейся струны. Bailey J.E. обобщил результаты работ и показал, каким образом можно с помощью лампинг-анализа перейти от «непрерывного» описания к дискретному по составу [5]. Автор также распространил результаты на необратимые системы мономолекулярных реакций, показав, что и для этого класса возможен точный лампинг.

В практической деятельности, связанной с расчетами многокомпонентных процессов нефтехимии, объединение нескольких органических веществ, аналогичных по структуре и реакционной способности, в псевдокомпоненты является общепринятым. В зависимости от путей объединения (технологического укрупнения переменных, в дальнейшем – практического агрегирования) можно условно выделить четыре подхода – технологический, групповой, статистический и комбинированный.

2.2 Агрегирование состава смесей углеводородов на основе непрерывного подхода

Разработка непрерывных по составу моделей предполагает использование функций плотности распределения концентрации, констант скорости и энергии активации по некоторой переменной. В качестве переменной можно использовать молекулярный вес, температуру кипения и т. п.

В настоящее время задача аппроксимации является актуальной темой практически для каждого технического исследования. От выбора вида

аппроксимации в существенной мере зависят количественные характеристики и качественные свойства описания изучаемого объекта.

Аппроксимация – замена одних математических объектов другими, в том или ином смысле близкими к исходным [20, 38, 42, 57]. Строгая теория математической аппроксимации включает в себя следующие методы аппроксимации:

- 1) аппроксимация полиномами;
- 2) аппроксимация сплайнами;
- 3) аппроксимация отрезками ряда Фурье.

2.3 Описание методов аппроксимации

Постановка задачи аппроксимации закона распределения экспериментальных данных может быть сформулирована следующим образом. Пусть есть выборка случайной величины $X = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ фиксированного размера n . Необходимо подобрать закон распределения (вид и параметры), который в статистическом смысле соответствовал бы наблюдениям.

Для любого из трех перечисленных методов характерно, что в качестве аппроксимирующей функции выбирают линейную комбинацию функций из рассмотренных выше классов с действительными коэффициентами c_i вида

$$f(x) = \sum_{i=0}^n c_i \phi_i(x). \quad (2.12)$$

Если такой обобщенный многочлен сформирован и выбран критерий оптимальности приближения, то можно составить и решить систему алгебраических уравнений, линейных относительно коэффициентов c_i :

$$\sum_{i=0}^n c_i \phi_i(x_k) = f(x_k), \quad (2.13)$$

где k – порядковый номер узла, $k = 0, 1, 2, \dots, n$; $f(x_k)$ – заданное табличное значение функции в k_m узле.

При аппроксимировании полиномами в качестве $\phi_i(x)$ используются последовательности степенных функций, что приводит к аппроксимирующей функции в виде классического полинома $\sum_{i=0}^n c_i x^i$ и к $(n+1)$ системе

линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) вида $\sum_{i=0}^n c_i x_k^i = f(x_k)$ относительно c_i . Решение СЛАУ любым методом относительно c_i полностью определяется аппроксимирующим полиномом, и оценка значений $f(x)$ в любой узловой точке может быть получена вычислением полинома в этой точке [68, 89, 101, 110, 125].

Но, несмотря на простоту метода, у него имеются и некоторые недостатки. В узлах аппроксимации интерполяционная функция может иметь значительное отклонение от экспериментальной кривой между узлами. Решением этой проблемы является разбиение всего набора узлов на группы по 2–4 узла и аппроксимация экспериментальной функции на отрезках полиномами степени не выше третьей. Рассмотрим некоторые методы аппроксимации экспериментальных данных.

2.3.1 Аппроксимация методом «Сплайн»

При сплайн-интерполяции на каждом интервале $[x_{j-1}, x_j]$ строится отдельный полином 3-й степени со своими коэффициентами, которые определяются следующими условиями сшивания соседних сплайнов в узловых точках:

- выполнение условия Лагранжа: $\varphi_i(x_{i-1}) = f(x_{i-1}), \varphi_i(x_i) = f(x_i)$;
- непрерывность первой и второй производной в узлах: $\varphi'_i(x_i) = \varphi'_{i+1}(x_i), \varphi''_i(x_i) = \varphi''_{i+1}(x_i)$;
- условия на концах могут быть различными, в том числе со свободными концами, то есть могут описываться уравнениями прямых и в этом случае иметь нулевые вторые производные: $\varphi''_1(x_0) = 0, \varphi''_n(x_n) = 0$.

Интерполяция сплайнами требует больших вычислительных затрат, но обеспечивает точное нахождение первой производной [96].

Использование в качестве функции $\varphi(x)$ последовательности тригонометрических функций синуса и косинуса приводит к аппроксимирующей функции в виде ряда

$$\varphi(x) = a_0 + \sum_{i=0}^k a_i \cdot \cos(\omega \cdot i \cdot x) + b_i \cdot \sin(\omega \cdot i \cdot x), \quad (2.14)$$

где k – число гармоник; ω – частота первой гармоники.

2.3.2 Аппроксимация методом Фурье

Аппроксимация рядами Фурье может использоваться для приближения как периодических функций, так и непериодических.

В большинстве случаев точность аппроксимации обеспечивается при 10–20 гармонических составляющих ряда Фурье на любом интервале накопления данных. Для неизменной функции точность обеспечивается при любом количестве гармоник и длине интервала накопления данных [56, 101].

2.3.3 Метод Пирсона

Исследователи в естественных и технических науках часто сталкиваются с процессами, поведение которых может быть описано с помощью методов математической статистики. Найденные закономерности имеют не только теоретическую ценность, они широко применяются на практике – в планировании, управлении и прогнозировании. Также необходимо правильно подобрать метод статистического анализа и доказать целесообразность использования этого метода [98-102].

Первичная обработка экспериментальных данных необходима для дальнейшего построения моделей сложных систем. Кроме того, необходимо определить закон распределения случайной величины. Нахождение этого закона позволяет использовать полученные модели для прогнозирования и определения общих закономерностей.

Применение рядов Тейлора и Фурье затруднительно, так как они не обладают необходимыми свойствами: в начале и конце вариационного ряда, для которого строится функция плотности распределения, эта функция должна стремиться к нулю, а в середине ряда она должна достигать своего максимума. Иначе говоря, скорость изменения этой функции или

выражающая эту скорость первая производная $\frac{dy}{dx}$ должна равняться нулю в трех точках: в начале и конце ряда, где $y = 0$, и в середине ряда, где функция достигает максимума [98-102].

Наиболее оптимальным вариантом, особенно в случае необходимости автоматической обработки значений, является использование универсальных семейств кривых. Таких как, например, семейство кривых Джонсона и семейство кривых Пирсона. Наиболее интересными, в смысле аппроксимации экспериментальных распределений, являются кривые Пирсона.

С целью доказательства эффективности применения представленного метода, были проведены ряд экспериментов на данных временных рядах сложных, динамических, нестационарных систем. В данном эксперименте были использованы биомедицинские данные, полученные методами электрокардиографии и вариационной пульсографии. Информация о состоянии variability сердечного ритма была получена с использованием пульсоксиметра, с помощью которого регистрируется пульсовая волна с одного из пальцев испытуемого в течение пятиминутного интервала времени. В качестве основного параметра использовались значения межпульсных интервалов сердечных сокращений, которые показывают расстояние между ударами сердца [9-12].

Решение отдельного класса задач требует не только проверки соответствия распределения экспериментальных данных нормальному закону, но и определения, к какому же закону распределения плотности вероятности относятся эти экспериментальные данные. Это задачи, связанные с распознаванием образов, задачи диагностики в медико-биологических системах, задачи моделирования кинетики многокомпонентных смесей химико-технологических процессов нефтепереработки и т. п. [2, 3, 9-12].

Для определения закона распределения случайной величины необходимо выполнить следующее:

- 1) подобрать закон распределения;

- 2) определить параметры функции плотности распределения;
- 3) проверить адекватность выбора функции плотности распределения.

Кривые Пирсона описываются дифференциальным уравнением

$$\frac{dy}{y} = -\frac{x-M}{b_2x^2+b_1x+b_0} dx, \quad (2.15)$$

где началом отсчета x служит середина ряда, мода $-M$.

Дифференциальное уравнение (2.15) выражает общие свойства функций распределения. Постоянные коэффициенты, входящие в уравнение (2.15), можно выразить при помощи начальных и центральных моментов:

$$b_0 = \frac{4\beta_2-3\beta_1}{10\beta_2-12\beta_1-18}\mu_2; \quad (2.16)$$

$$b_1 = \frac{\sqrt{\mu_2}\sqrt{\beta_1}(\beta_2+3)}{10\beta_2-12\beta_1-18}, \quad (2.17)$$

$$b_2 = \frac{2\beta_2-3\beta_1-6}{10\beta_2-12\beta_1-18}. \quad (2.18)$$

Здесь

$$\beta_1 = \frac{\mu_3}{\mu_2^2}; \beta_2 = \frac{\mu_4}{\mu_2^2}, \quad (2.19)$$

где μ_2, μ_3, μ_4 – соответственно центральные моменты 2-го, 3-го и 4-го порядков случайной величины x .

Вид функции плотности распределения определяется уравнением

$$b_2x^2 + b_1x + b_0 = 0. \quad (2.20)$$

Введем следующее обозначение:

$$k = \frac{b_1^2}{4b_2b_0}. \quad (2.21)$$

Обычно коэффициент k называют каппой Пирсона. С учетом (2.16) и (2.17) запишем следующее выражение:

$$k = \frac{\beta_1(\beta_2+3)^2}{4(2\beta_2-3\beta_1-6)(4\beta_2-3\beta_1)}. \quad (2.22)$$

Из формул (2.15) – (2.22) видно, что кривые Пирсона определяются при помощи первых четырех моментов [9-12, 19].

Значение k влияет на тип кривой плотности распределения. В таблице 2.1. показаны значения k и соответствующие этим значениям кривые Пирсона.

Таблица 2.1

Типы и уравнения кривых Пирсона

Значение k	Тип кривой Пирсона	Общий вид уравнения кривой
$k < 0$	I	$y = y_0 \left(1 + \frac{x}{a_1}\right)^{m_1} \left(1 - \frac{x}{a_2}\right)^{m_2}$
$0 < k < 1$	IV	$y = y_0 \left(1 + \frac{x^2}{a^2}\right)^{-m} \cdot e^{-v \arctan \frac{x}{a}}$
$k > 1$	VI	$y = y_0 (x - a)^{m_1} \cdot x^{-m_2}$
$k = 0, \mu_4 = 3$	Нормальное распределение	$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$
$k = 0, \mu_4 < 3$	II	$y = y_0 \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^m$
$k = 0, \mu_4 > 3$	VII	$y = y_0 \left(1 + \frac{x^2}{a^2}\right)^{-m}$
$k = 1$	V	$y = y_0 \cdot x^{-p} \cdot e^{-\frac{\gamma}{x}}$
$k = \pm\infty$	III	$y = y_0 \left(1 + \frac{x}{a}\right)^{\gamma a} \cdot e^{-\gamma x}$

В таблице 2.1 символами y_0, a_i, γ, v обозначены параметры соответствующей кривой.

Алгоритм определение типа кривой Пирсона, соответствующей эмпирическому распределению данных, имеет следующую последовательность действий:

1. По статистическому ряду эмпирических данных определяются первые четыре момента распределения (начальный момент и центральные моменты).

2. Для целей нормирования определяется разрядность ряда случайной величины c , т. е. средняя длина отрезка между x_i, x_{i+1} .

3. Определяется медиана X_a случайной величины как вариант, на котором достигается середина частотного ряда.

4. Вычисляется выравнивающий ряд, смещенный относительно центра ряда и нормированный согласно разрядности ряда: $x'_i = (X_i - X_a)/c$.

5. Рассчитывается каппа Пирсона k .

6. Определяется тип кривой по классификации Пирсона.

7. Определяются параметры кривой плотности распределений. Для каждого из типов кривых существует уникальный порядок определения параметров. Каждый параметр вычисляется согласно ранее рассчитанным моментам, а также другим характеристикам случайной величины.

Для расчета подбора кривой распределения, соответствующей эмпирическим данным, была разработана компьютерная программа на языке Python [97].

В таблице 2.2. представлены результаты расчета пяти рядов статистических данных, а также результаты проверки адекватности, полученного уравнения при помощи непараметрических критерия математической статистики – критерия Колмогорова-Смирнова. В таблице 2.3 представлена дополнительная проверка на адекватность модели при помощи критерия Пирсона χ^2 .

Уравнения кривых составлены на основе значений статистических моментов, входящих в выражения соответствующей кривой. Рисунки иллюстрируют результаты аппроксимации эмпирических данных.

Таблица 2.2

Результаты расчета

№ Эксп.	График	Тип	Уравнение	Критерий Колмогорова- Смирнова
1		IV	$y = 0.643 * \left(1 + \frac{x^2}{4.37^2}\right)^{-9.43} * e^{-11.5 * \arctan\left(\frac{x}{4.37}\right)}$	высокая адекватность $\lambda_{xp} = 1.36 > \lambda_{zmn} = 0.0471$
2		I	$y = 79.4 * \left(1 + \frac{x}{10.8}\right)^{5.26} * \left(1 - \frac{x}{1.97}\right)^{0.964}$	высокая адекватность $\lambda_{xp} = 1.36 > \lambda_{zmn} = 0.0181$
3		I	$y = 76.5 * \left(1 + \frac{x}{10.8}\right)^{9.91} * \left(1 - \frac{x}{4.07}\right)^{3.73}$	высокая адекватность $\lambda_{xp} = 1.36 > \lambda_{zmn} = 0.0387$
4		IV	$y = 0.754 * \left(1 + \frac{x^2}{4.28^2}\right)^{-8.84} * e^{-10.5 * \arctan\left(\frac{x}{4.28}\right)}$	высокая адекватность $\lambda_{xp} = 1.36 > \lambda_{zmn} = 0.0512$
5		I	$y = 80.8 * \left(1 + \frac{x}{10.5}\right)^{7.64} * \left(1 - \frac{x}{3.43}\right)^{2.49}$	высокая адекватность $\lambda_{xp} = 1.36 > \lambda_{zmn} = 0.0299$
6		I	$y = 71.4 * \left(1 + \frac{x}{8.04}\right)^{1.6} * \left(1 - \frac{x}{1.25}\right)^{0.248}$	высокая адекватность $\lambda_{xp} = 1.36 > \lambda_{zmn} = 0.0468$
7		IV	$y = 1.63 * \left(1 + \frac{x^2}{2.04^2}\right)^{-6.52} * e^{-18.5 * \arctan\left(\frac{x}{2.04}\right)}$	высокая адекватность $\lambda_{xp} = 1.36 > \lambda_{zmn} = 0.0964$
8		IV	$y = 1.02 * \left(1 + \frac{x^2}{3.23^2}\right)^{-18.2} * e^{-76 * \arctan\left(\frac{x}{3.23}\right)}$	высокая адекватность $\lambda_{xp} = 1.36 > \lambda_{zmn} = 0.0308$
9		IV	$y = -0.0565 * \left(1 + \frac{x^2}{7.16^2}\right)^{-17.8} * e^{-76 * \arctan\left(\frac{x}{7.16}\right)}$	высокая адекватность $\lambda_{xp} = 1.36 > \lambda_{zmn} = 0.0379$
10		IV	$y = -4.18 * \left(1 + \frac{x^2}{8.9^2}\right)^{-41.1} * e^{-88.1 * \arctan\left(\frac{x}{8.9}\right)}$	низкая адекватность $\lambda_{xp} = 1.36 < \lambda_{zmn} = 0.8176$

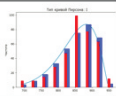
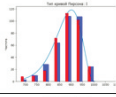
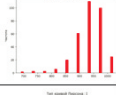
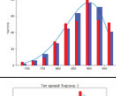
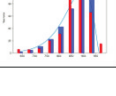
11		I	$y = 87,1 * \left(1 + \frac{x}{14,5}\right)^{9,25} * \left(1 - \frac{x}{2,07}\right)^{1,32}$	высокая адекватность $\lambda_{кр} = 1,36 > \lambda_{эмп} = 0,0321$
12		I	$y = 1,18e + 0,2 * \left(1 + \frac{x}{39,5}\right)^{60} * \left(1 - \frac{x}{2,15}\right)^{3,26}$	высокая адекватность $\lambda_{кр} = 1,36 > \lambda_{эмп} = 0,0$
13		VI	$y = -4,34e + 26 * x^{4,29} * (x - 9,14)^{-24,6}$	высокая адекватность $\lambda_{кр} = 1,36 > \lambda_{эмп} = 0,0$
14		I	$y = 76,5 * \left(1 + \frac{x}{10,9}\right)^{6,61} * \left(1 - \frac{x}{2,83}\right)^{1,72}$	высокая адекватность $\lambda_{кр} = 1,36 > \lambda_{эмп} = 0,0472$
15		I	$y = 1,04e + 0,2 * \left(1 + \frac{x}{41}\right)^{36,9} * \left(1 - \frac{x}{1,59}\right)^{1,13}$	высокая адекватность $\lambda_{кр} = 1,36 > \lambda_{эмп} = 0,0$

Таблица 2.3

Результаты проверки адекватности модели при помощи критерия Пирсона

№	Критерий согласия Пирсона, χ^2	Вывод
1	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 11.131$	Адекватность высокая
2	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 7.4104$	Адекватность высокая
3	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 12.3844$	Адекватность высокая
4	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 10.3513$	Адекватность высокая
5	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 7.033$	Адекватность высокая
6	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 12.324$	Адекватность высокая
7	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 11.268$	Адекватность высокая
8	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 7.756$	Адекватность высокая
9	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 9.635$	Адекватность высокая
10	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 10.3748$	Адекватность высокая
11	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 12.475$	Адекватность высокая
12	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 10.473$	Адекватность высокая
13	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 7.478$	Адекватность высокая
14	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 11.8701$	Адекватность высокая
15	$\chi_{кр}^2 = 12.5916 > \chi_{эмп}^2 = 9.531$	Адекватность высокая

В 15 экспериментах произошло совпадение типов кривых $f(x)$ (преобладание I-го и IV-го типа кривой). Однако, даже если функции $f(x)$ и принадлежат к одному типу кривой Пирсона, они все равно различаются своими коэффициентами. Проверка полученных уравнений на адекватность

по критерию как Колмогорова-Смирнова, так и критерию Пирсона, показала высокую адекватность, для 14 временных рядов кардиосигналов.

2.4 Характеристика и анализ методов аппроксимаций

Для исследования возможностей аппроксимации были использованы смеси нормальных парафинов, содержащихся в бензиновых фракциях разных нефтяных месторождений. В таблице 2.4 представлены составы нормальных углеводородов с различных месторождений России.

Таблица 2.4

Распределение содержания фракций в нефти

Отгоняется до температуры °С	Месторождение нефти										
	Нефтяные Камни	Нефтяные Камни (северо-восточное крыло)	Нефтяные Камни (юго-западное крыло)	Грязевая сопка (северо-восточное крыло)	Грязевая сопка (юго-западное крыло)	Артёмовская	Гюргянская	о. Песчаный (верхний отдел)	о. Песчаный (нижний отдел)	Сангачалы-море	Дуванный-море
85	15	15	0	9	0	0	0	15	5	29	23
100	25	30	30	14	0	0	0	46	11	40	33
120	40	48	50	21	0	0	22	73	28	57	50
140	65	77	80	35	15	0	40	97	38	75	65
150	77	95	93	42	20	0	50	108	45	86	72
160	92	112	110	50	24	21	60	119	53	97	80
180	125	150	143	70	40	40	86	140	76	120	102
200	160	187	180	100	62	62	117	165	103	150	125
220	200	230	209	125	90	92	160	191	134	180	147
240	240	281	243	155	120	124	202	221	169	213	175
260	275	313	277	190	156	155	252	259	212	230	205
280	322	350	312	230	196	185	302	296	260	292	240
300	374	400	348	285	246	231	357	342	310	340	287
320	420	440	388	330	308	270	405	420	0	387	340
330	440	466	407	409	330	289	438	0	385	412	370
350	484	520	460	420	380	340	486	467	436	460	420
360	506	540	40	440	396	370	512	491	460	480	445
380	554	581	520	487	433	410	560	534	504	520	483
400	600	622	558	537	481	470	613	578	545	552	517
420	650	659	594	595	528	512	656	615	586	580	552

Отгоняется до температуры °С	Месторождение нефти									
	Нефтяные Камни	Нефтяные Камни (северо-восточное крыло)	Нефтяные Камни (юго-западное крыло)	Грязевая сопка (северо-восточное крыло)	Грязевая сопка (юго-западное крыло)	Артёмовская	Гюргянская	о. Песчаный (верхний отдел)	о. Песчаный (нижний отдел)	Сангачалы-море
440	701	690	631	660	580	568	700	652	625	608
450	720	708	653	690	604	595	722	674	640	620
460	741	720	670	0	0	615	747	695	658	0
470	756	735	694	0	0	633	772	715	676	0
480	773	758	719	0	0	659	795	740	693	0
490	783	775	750	0	0	0	815	765	712	0
500	800	792	780	0	0	0	838	798	732	0

В ходе аппроксимации было выявлено, что кривые типа Пирсона, полином Лагранжа и метод Сплайна хорошо аппроксимируют одномодальные исходные данные с высокой адекватностью по трем критериям: критерию согласия Пирсона χ^2 , критерия Колмогорова – Смирнова, критерия Кендалла. Это демонстрирует рисунок 2.3

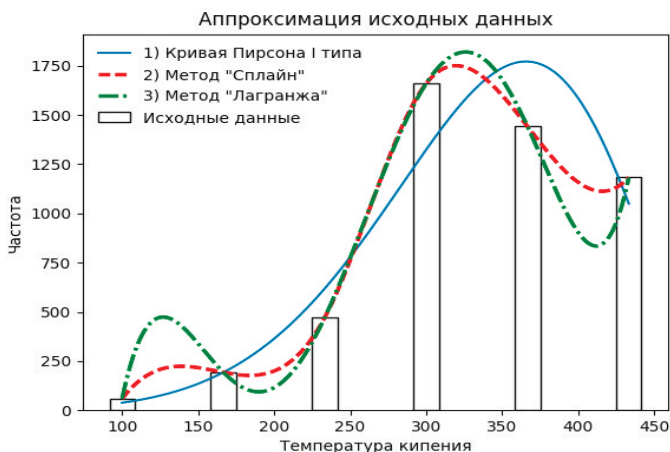


Рисунок 2.3. Пример аппроксимации смеси *n*-парафинов нефти из месторождения «Грязевая сопка» кривыми Пирсона, полиномом Лагранжа, сплайнами: 1 – кривая Пирсона, 2 – полином Лагранжа, 3 – сплайны

Уравнение кривой Пирсона, показанной на рисунке 2.3, имеет следующий вид:

$$y = 1772 * \left(1 + \frac{x}{8.442}\right)^{10.23} * \left(1 - \frac{x}{2.087}\right)^{2.53}. \quad (2.23)$$

Для проверки адекватности полученного уравнения эмпирическому распределению состава, критерием χ^2 получено табличное значение $\chi_{кр}^2 = 7,67$ и расчетное значение $\chi_{эмп}^2 = 4,21$. Так как $\chi_{эмп}^2 < \chi_{кр}^2$, то можно сделать вывод о приемлемом уровне адекватности эмпирической функции распределения кривой Пирсона.

По критерию Колмогорова – Смирнова, при $\alpha \rightarrow 1$, $K_\alpha = 0,16$. Это подтверждает высокую адекватность соответствия данного распределения кривой Пирсона.

Аппроксимирующий полином Лагранжа для исходной смеси месторождения «Грязевая сопка» представляет собой уравнение

$$y = 4.27 \cdot 10^{-8}x^5 - 5.63 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.027x^3 - 6.44x^2 + 691.9x - 2.73 \cdot 10^4 \quad (2.24)$$

Для проверки адекватности уравнения (2.24) эмпирической функции распределения состава критерием χ^2 табличное значение $\chi_{кр}^2 = 7,67$ сравнивается с расчетным $\chi_{эмп}^2 = 4,21$. Так как $\chi_{эмп}^2 < \chi_{кр}^2$ – это говорит о приемлемом уровне адекватности эмпирической функции распределения кривой, полученной методом Лагранжа. По критерию Колмогорова – Смирнова при $\alpha \rightarrow 1$, коэффициент равен $K_\alpha = 0,16$, что также подтверждает высокую адекватность экспериментальных и расчетных данных.

Выводы по главе 2

В ходе исследования при помощи аппроксимации было выявлено, что кривые типа Пирсона, полином Лагранжа и метод Сплайна аппроксимируют одномодальные исходные данные с высокой адекватностью по трем критериям: χ^2 , критерию Колмогорова – Смирнова и критерию Кендалла (см. рисунок 2.3).

ГЛАВА 3 МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ГИДРОКРЕКИНГА СМЕСЕЙ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ

Математическое и компьютерное моделирование процесса гидрокрекинга заключается в планомерном подходе к кинетической и термодинамической составляющим процесса переработки вакуумного газойля. Основная проблема, с которой сталкивается моделирование, – наличие широкого спектра компонентов как в сырьевом потоке, так и в продуктивном. В связи с этим моделирование сводится к созданию более ёмких псевдокомпонентов. Псевдокомпоненты позволяют осуществить нивелирование по некритичным составляющим и, в свою очередь, вывести закономерности по кинетике реакций крекинга.

Еще одной базовой особенностью процесса гидрокрекинга на основе лицензии «Chevron» является проведение реакций гидрокрекинга при высоком давлении – 16,2–18,0 МПа и относительно умеренных температурах – 390–450°C, что необходимо отражать в термодинамической зависимости процесса, при этом не для всех псевдокомпонентов имеются данные по термодинамическим параметрам в справочной литературе [68, 71–74, 91, 92].

После подготовки базовых данных, проведения термодинамических расчетов и создания кинетической модели процесса гидрокрекинга наступает второй этап – этап компьютерного моделирования. Результатом этого этапа является разработка модели процесса гидрокрекинга, которую необходимо адаптировать к реальным технологическим условиям и проверить на адекватность воспроизведения данных [67].

Целесообразность моделирования данного процесса, безусловно, высока, поскольку в общем балансе нефтеперерабатывающего завода установка гидрокрекинга приносит до 40% прибыли предприятию, что неоспоримо означает важность проведения процесса в наиболее оптимальных условиях [48, 63].

3.1 Математические модели процесса гидрокрекинга

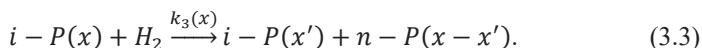
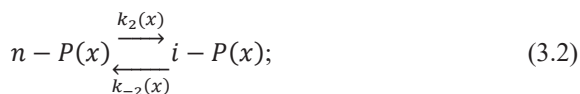
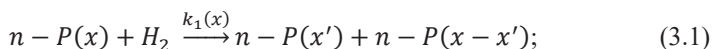
Возможность получения ароматических углеводородов из низкомолекулярных парафинов $C_3 - C_5$ была показана Паалом З. и Чичери Ж. в конце 1960-х годов и описана им в серии работ [93].

Дегидроциклизация низших алканов в ароматические углеводороды с высокой селективностью протекает на искусственно синтезированных сверхвысококремнеземных цеолитах, обладающих специфическими свойствами и значительно отличающихся от всех других типов катализаторов [87].

Процесс ароматизации низкомолекулярных парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах типа ZSM-5 является альтернативным способом получения ароматических соединений (бензола, толуола, ксилолов), которые широко используются в нефтехимической промышленности в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив и в органическом синтезе при производстве пластических масс, волокон, синтетических смол, красителей. Кроме того, в результате реализации процесса ароматизации легких алканов можно эффективно утилизировать отходящие газы нефтехимических производств [44, 53-55].

3.1.1 Стехиометрическая модель гидрокрекинга

Стехиометрическая модель реакции n -парафинов при гидрокрекинге в терминах непрерывного состава соответствует схеме:



Кинетическая модель состоит из трех интегро-дифференциальных уравнений: первое описывает крекинг и образование продуктов нормального строения; второе – образование изопарафинов; третье – расход водорода в системе:

$$\begin{aligned} \frac{df_1(x,t)}{dt} = & -k_1(x)f_1(x,t)f_3(x,t) + 2f_3(x,t) \int_x^b k_1(x)v_1(x,x')dx' - \\ & -k_2(x)f_1(x,t) + k_{-2}(x)f_2(x,t) + f_3(x,t) \int_x^b k_3(x)v_2(x',x'-x)f_2(x,t)dx; \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{df_2(x,t)}{dt} = & k_2(x)f_1(x,t) - k_{-2}(x)f_2(x,t) - k_{-3}(x)f_2(x,t)f_3(x,t) + \\ & + f_3(x,t) \int_x^b k_3(x')v_3(x',x)f_2(x',t)dx'; \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\frac{df_3(x,t)}{dt} = -f_3(x,t) \int_a^b [f_1(x,t)k_1(x) + f_2(x,t)k_3(x)]dx; \quad (3.6)$$

где x – переменная интервала (a, b) ; $f_1(x), f_2(x), f_3(x)$ – функции распределения состава нормальных парафинов, изопарафинов и количество водорода соответственно; $v_i(x)$ – матрица влияния, имеющая смысл вероятности разрыва связей C – C в молекуле с длиной цепи x' с образованием компонента с длиной цепи x ; $k_i(x)$ – распределение констант скорости по числу атомов углерода в реагирующей молекуле [74].

3.1.2 Допущения модели для реактора с неподвижным слоем

Моделирование кинетики методом непрерывного агрегирования осуществлялось при определенных допущениях и предположениях, которые представлены ниже:

1. Эксперименты проводились в изотермических условиях в отсутствие внутрифазных и межфазных градиентов, т. е. реакции протекали в чисто кинетическом режиме.

2. Гидрокрекинг достаточно хорошо описывается реакцией первого порядка, поскольку водород присутствует в большом избытке.

3. При проведении опытов подавался водород высокой чистоты (99,9%) в режиме однократного прохождения, поэтому полное давление на входе в реактор можно считать равным давлению подачи водорода.

4. При гидрокрекинге в различных условиях образуются определенные количества легких газов. Эти газы заложены в модель, так как расчетные

кривые кипения предсказывают состав не только продукта гидрокрекинга, но и газообразного продукта, поэтому любые изменения времени пребывания и парциального давления водорода уже учтены в балансе масс через кривые кипения.

5. Продольная и поперечная дисперсии отсутствуют и реактор работает в режиме идеального вытеснения.

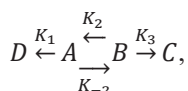
6. Сбор экспериментальных данных осуществляется в установившемся режиме работы.

7. Скорость расщепления псевдокомпонента зависит от его молярной массы, а следовательно, и от температуры его кипения в нормальных условиях. Таким образом, чем выше температура кипения, тем больше значение константы скорости.

На основе высказанных соображений поведение реактора было представлено режимом идеального вытеснения.

3.1.3 Математическая модель кинетики гидрокрекинга

Математическая модель кинетики гидрокрекинга дискретная по составу. В качестве схемы химических превращений *n*-парафинов при гидрокрекинге на *Pt*-цеолитных катализаторах будут приняты уравнения брутто-реакций, полученные сложением стадий детального механизма с единичными стехиометрическими коэффициентами. Данная схема представляет собой систему последовательно-параллельных реакций:



где *A* – исходный парафин с числом атомов углерода *m*; *B* – изопарафин; *D* – *n*-парафин; *C* – изопарафины, продукты крекинга, с числом атомов углерода от 4 до *m* – 1.

Математическая модель, описывающая кинетику реакций, представляет собой систему дифференциальных уравнений, записанных относительно

скорости изменения концентрации индивидуальных компонентов. В случае, если смесь состоит из одного углеводорода, математическая модель имеет вид:

$$\begin{aligned}\frac{dy_1}{dt} &= -(k_2 + k_1)y_1 + k_{-2}y_2; \\ \frac{dy_2}{dt} &= -(k_{-2} + k_3)y_2 + k_2y_1;\end{aligned}\quad (3.7)$$

$$\frac{d(\sum_{i=1}^{m-1} y_{i1})}{dt} = k_1y_1;$$

$$\frac{d(\sum_{i=4}^{m-1} y_{i2})}{dt} = k_3y_2.$$

Константы скорости образования i -го компонента связаны с вероятностями разрыва связей C – C по выражениям:

$$k_{i1} = k_1^m(T)P_i^m; \quad (3.8)$$

$$k_{i2} = k_3^m(T)P_i'^m, \quad (3.9)$$

где k_{i1} , k_{i2} относятся к углеводородным продуктам крекинга: к группам н-парафинов и изопарафинов соответственно; P_i – вероятности разрыва связей C – C; P^m – вероятности разрыва связей в молекулах н-парафинов; P'^m – вероятности разрыва связей в молекулах изопарафинов.

Вероятности образования и разрыва связей C – C находились на основании разрыва анализа энергий разрыва связей. Частично вероятности образования углеводородов C₇ – C₁₀ рассчитывали по формулам Флонка:

$$P_i'^m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S_2(m,T)} e^{-\frac{i-\bar{X}_2(m,T)^2}{2S_2^2(m,T)}}; \quad (3.10)$$

$$P_{im}^m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S_3(m,T)} e^{-\frac{i-\bar{X}_3(m,T)^2}{2S_3^2(m,T)}}. \quad (3.11)$$

Параметры распределений рассчитывают по эмпирическим зависимостям, полученным на основе обработки экспериментальных данных:

$$\bar{X}_j = f(m, T) = a_{1j}m + a_{2j}mT + a_{3j}T + a_{4j}; \quad (3.12)$$

$$S_j^2 = f(m, T) = B_{1j}m + B_{2j}mT + B_{3j}T + B_{4j}. \quad (3.13)$$

Коэффициенты a_{kj} и B_{kj} приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Значения коэффициентов в уравнениях (3.12) и (3.13)

Коэффициенты	j	k			
		1	2	3	4
a_{kj}	1	0.51	$1.81 \cdot 10^{-4}$	$6.74 \cdot 10^{-4}$	0.86
	2	0.86	$-7.47 \cdot 10^{-4}$	$4.86 \cdot 10^{-4}$	-1.95
	3	1.72	$-2.14 \cdot 10^{-4}$	$1.91 \cdot 10^{-4}$	-11.1
B_{kj}	1	-0.54	$1.83 \cdot 10^{-4}$	$-1.65 \cdot 10^{-4}$	5.36
	2	1.4	$-1.18 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	-12.3
	3	-0.61	$2.02 \cdot 10^{-4}$	$-1.89 \cdot 10^{-4}$	6.98

Массовые доли компонентов продуктов крекинга определяются выражениями:

– продукты крекинга n -парафинов:

$$y_{i1} = \frac{(\sum_{i=1}^{m-1} y_{i1}) k_1^m(T) P_i^m}{\sum_{i=1}^{m-1} k_{i1}}; \quad (3.14)$$

– продукты крекинга изопарафинов:

$$y_{i2} = \frac{(\sum_{i=1}^{m-1} y_{i2}) k_2^m(T) P_i^m}{\sum_{i=1}^{m-1} k_{i2}}. \quad (3.15)$$

Уравнения модели 3.7 допускают аналитическое решение.

3.1.4 Математическое описание кинетики гидрокрекинга в терминах непрерывности

Математическое описание кинетики гидрокрекинга в терминах непрерывности опирается на уравнения баланса масс или количеств, учитывающие изменения во времени и пространстве поведения функций распределения вида $C(t, z, x)$, где x – вектор переменных, описывающих такие изменяющиеся в процессе свойства, как размеры, молярная масса и т. д.; z – вектор, учитывающий пространственную размерность процесса; t – время. Концентрация таких частиц в области $(x, x + dx)$ равна $C(x)dx$. Согласно Маккою и Вангу, в системе идеального вытеснения [характеризуемой бинарной фрагментацией частицы со свойством x' на две частицы со

свойствами $(x' - x)$ и x], в которой пространственные изменения происходят лишь вдоль оси z , уравнение динамики функции $C(t, x, z)$ имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \mu \frac{\partial C}{\partial x} = 2 \int_x^\infty k(x') C(t, z, x') \Omega(x, x') dx' - k(x) C(t, z, x), \quad (3.16)$$

где v – линейная скорость потока; μ – скорость нарастания; $\Omega(x, x')$ – стехиометрический коэффициент, или ядро; $k(x)$ – скорость фрагментации.

Для установившегося процесса при условии, что происходит чистая фрагментация (т. е. нарастание отсутствует: $\mu = 0$), уравнение 3.16 сокращается до:

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = 2 \int_x^\infty k(x') C(z, x') \Omega(x, x') dx' - k(x) C(z, x). \quad (3.17)$$

Для реактора идеального вытеснения его удобнее записать в виде

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = 2 \int_x^\infty k(x') C(\tau, x') \Omega(x, x') dx' - k(x) C(\tau, x), \quad (3.18)$$

где $\tau = z/v$.

В своей работе Маккой и Ванг предложили следующую обобщенную зависимость для коэффициента скорости $k(x)$:

$$k(x) = k_p x^p, \quad (3.19)$$

где k_p – константа пропорциональности, а p принимает различные значения в отдельных случаях [74].

Были получены решения уравнения (3.16) для определенных типов ядра и различных частных значений p ; в общем случае p является вещественным числом и уравнение (3.19) может быть решено лишь численным способом.

Ученые Чу и Хо предложили способ обеспечить непротиворечивость метода непрерывного и дискретного агрегирования в случае нелинейной кинетики [74-82]. Для этого они ввели функцию распределения по типам $D(k)$, которую можно рассматривать как якобиан преобразования дискретной по своей природе величины x' в непрерывную переменную k , так что

$$C(\tau, x') dx' = c(k, \tau) D(k) dk. \quad (3.20)$$

В случае гидрокрекинга для непрерывного кинетического агрегирования можно использовать данные кривой кипения (зависимость между температурой кипения и отогнанной долей wt , где физическую температуру T можно преобразовать в безразмерную θ). Эти данные неявно зависят от величины x' , т. е. $\theta = \theta(x')$. Таким образом, всякое изменение величины x' может вызвать изменение состава ($wt(\theta, \tau)$), определяемое уравнением

$$C(\tau, x')dx' = wt(\theta, \tau)d\theta. \quad (3.21)$$

Из уравнений 3.20 и 3.21 получаем

$$wt(\theta, \tau)d\theta = c(k, \tau)D(k)dk. \quad (3.22)$$

Если в качестве изменяющейся в реакторе величины выбрать k , то после перехода к другим координатам (от θ к k) уравнение 3.22 приобретает вид

$$\frac{dc(k, \tau)}{d\tau} = -kc(k, \tau) + \int_k^{k_{\max}} p(k, x)xc(x, \tau)D(x)dx, \quad (3.23)$$

где $k(x') = x$; $\Omega(x, x') = p(k, x)$; $C(z, x)dx' = c(x, \tau)D(k)dk$. Верхний предел интеграла в данном случае изменяется на $k_{\max}$, а величина k обозначает активность вещества.

Уравнение (3.23) является более общим, чем уравнение (3.22), так как позволяет через функцию распределения по типам ввести нелинейную кинетику. Параметры в уравнении (3.23) подчиняются следующим зависимостям:

$$\theta_i = \frac{TBP_i - TBP(l)}{TBP(h) - TBP(l)} (i = 1, 2, 3, \dots, n + 1); \quad (3.24)$$

$$p(k, K) = \frac{1}{S_0 \sqrt{2\pi}} \left[e^{-\left[\left(\frac{k}{K}\right)^{a_0 - 0.5}\right]^2 / a_1^2} - A + B \right]; \quad (3.25)$$

$$A = e^{-(0.5/a_1)^2}; \quad (3.26)$$

$$B = \delta[1 - (k/K)]; \quad (3.27)$$

$$\int_0^{k_j} p(x, k_i)D(x)dx = 1; \quad (3.28)$$

$$S_0 = \int_0^{k_j} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} [e^{-[(k/K)^{a_0 - 0.5/a_1}]^2} - A + B] D(x)dx; \quad (3.29)$$

$$wt_i = \int_{k_i}^{k_{i+1}} c(x, \tau)D(x)dx. \quad (3.30)$$

Уравнение (3.27) содержит пять подгоночных параметров: α, a_0, a_1, δ и $k_{\max}$. Они позволяют наилучшим образом согласовать кривую $c(k, \tau)$ с экспериментальными данными.

Фактор (якобиан), учитывающий преобразование преобразования $x' \rightarrow k$, должен зависеть также от экспериментально измеримой величины θ . Следовательно, его можно записать в виде

$$D(k) = \frac{dx'}{d\theta} \frac{d\theta}{dk}. \quad (3.31)$$

Ряд ученых предложили считать, что при $n \rightarrow \infty$ величину $dx'/d\theta$ можно приблизить к значениям n , а константа скорости k , по аналогии с уравнением (3.32), определяется выражением [74]:

$$D(k) = \frac{dx'}{d\theta} \frac{d\theta}{dk}. \quad (3.32)$$

Отсюда

$$\frac{d\theta}{dk} = \frac{\alpha}{k_{\max}^{\alpha}} k^{\alpha-1} \quad (3.33)$$

и

$$D(k) = \frac{na}{k_{\max}^a} k^{a-1}, \quad (3.34)$$

где a и $k_{\max}$ – вещественные положительно определенные подгоночные параметры модели; θ – безразмерная температура, определяемая уравнением (3.34); величина k прямо пропорциональна безразмерной температуре; следовательно, чем выше температура кипения, тем больше активность.

При моделировании гидрокрекинга тяжелой нефти с использованием МНА порядок реакции для всех псевдокомпонентов принимается равным единице. Поэтому каждый псевдокомпонент должен иметь собственную скорость реакции, т. е. активность. Этим объясняется наличие ряда скоростей реакции и их распределение, даваемое уравнением (3.31).

3.2 Численное решение систем дифференциальных уравнений модели гидрокрекинга смеси n-парафинов

3.2.1 Разностный метод

Введем на $[a, b]$ равномерную сетку x_n и заменим производную разностным уравнением. Уравнения (3.4) – (3.6) примут вид:

$$\begin{aligned} \frac{f_1(x_m, t_{n+1}) - f_1(x_m, t_n)}{\tau} = & -k_1(x)f_1(x_m, t_n)f_3(x_m, t_n) \\ & + 2f_3(x_m, t_n) \int_{x_m}^b k_1(X)v_1(X, x')dx' - k_2(x_m)f_1(x_m, t_n) \\ & + k_{-2}(x_m)f_2(x_m, t_n) + f_3(x_m, t_n) \int_{x_m}^b k_3(x)v_2(x', x' \\ & - X)f_2(X, t_n)dX; \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{f_2(x_m, t_{n+1}) - f_2(x_m, t_n)}{\tau} = & k_2(x)f_1(x_m, t_n) - k_{-2}(x)f_2(x_m, t_n) - \\ & - k_{-3}(x)f_2(x_m, t_n)f_3(x_m, t_n) + f_3(x_m, t_n) \int_{x_m}^b k_3(x')v_3(x', x_m)f_2(x', t_n)dx'; \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\frac{f_3(x_m, t_{n+1}) - f_3(x_m, t_n)}{\tau} = -f_3(x_m, t_n) \int_a^b [f_1(x, t_n)k_1(x) + f_2(x, t_n)k_3(x)]dx; \quad (3.37)$$

где $x \in [a, b]$, $f_j(x, 0) = f_j^0(x)$, $j \in [1, 3]$, $t = n\tau$, $n \in [0, N]$.

3.2.2 Сходимость разностного метода

Вычислим погрешность вычислений, используя теорию Темкина:

$$\sup |F^n(x) - F^{n-1}(x)| \rightarrow 0$$

при $n \rightarrow \infty$ $F(x)$ – непрерывная функция $f_i(x, t)$.

Для расчета погрешности рассмотрим углеводородный состав сырья гидрокрекинга (таблица 3.2).

Таблица 3.2

Углеводородный состав сырья гидрокрекинга

Углеводороды	Исходное сырье % вес
Бутан	10,00
Пентан	20,00
Гексан	40,00
Гептан	20,00
Октан	8,00
Нонан	
Декан	
Ундекан	
Изобутан	
Изопентан	
Изогексан	
Изогептан	
Изооктан	
Изононан	
Изодекан	
Изоундекан	
Водород	2

Таблица 3.3

Расчет изменение состава изопарафинов

$t(с\ в\ К)$	$T(^{\circ}C)$							
	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00
1	4,00	5,00	6,00	9,00	5,00	4,00	3,00	2,00
2	5,05	9,51	7,72	9,09	3,22	0,00	0,00	0,00
3	7,45	11,55	10,14	9,13	3,37	0,00	0,00	0,00
4	9,94	12,17	13,67	9,14	3,35	0,00	0,00	0,00
5	9,58	12,13	15,63	9,16	3,42	0,00	0,10	0,00
6	9,55	13,12	18,62	9,19	3,58	0,00	0,12	0,00
7	9,55	13,12	19,62	9,32	3,68	0,00	0,12	0,00
8	9,55	13,12	22,82	9,31	3,66	0,00	0,12	0,00
9	10,25	14,12	23,62	9,44	3,78	0,00	1,13	0,83
10	10,55	14,12	23,62	9,46	3,88	0,00	1,15	0,84

Таблица 3.4

Расчет изменение состава н-парафинов

$t(с\ e\ к)$	$T(^{\circ}C)$							
	4	5	6	7	8	9	10	11
1	7,00	12,00	24,00	35,00	24,00	12,00	3,00	2,00
2	6,97	11,94	23,92	34,10	23,54	11,12	2,63	1,12
3	6,65	11,32	23,16	24,10	22,89	10,36	2,60	1,03
4	6,52	11,07	22,85	23,50	22,37	9,52	2,34	0,78
5	6,51	11,06	22,56	23,49	22,36	9,51	2,33	0,78
6	5,51	10,06	22,26	23,48	22,36	9,51	2,33	0,78
7	5,50	10,06	21,86	23,44	22,35	9,50	2,32	0,78
8	5,50	10,06	21,87	23,42	22,34	9,50	2,32	0,58
9	5,49	10,06	21,87	13,42	22,34	9,49	2,31	0,47
10	5,49	10,06	21,88	13,40	22,33	9,48	2,31	0,48

Таблица 3.5

Расчет $|F_n - F_{n-1}|$ для н-парафинов

$ F_n - F_{n-1} $	$T(^{\circ}C)$							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$F_1 - F_2$	0,032	0,062	0,077	0,901	0,464	0,876	0,373	0,879
$F_2 - F_3$	0,319	0,623	0,767	10,000	0,644	0,766	0,029	0,091
$F_3 - F_4$	0,128	0,249	0,307	9,601	0,524	0,839	0,258	0,250
$F_4 - F_5$	0,010	0,001	0,290	8,010	0,010	0,010	0,010	0,001
$F_5 - F_6$	1,001	1,000	0,302	6,011	0,001	0,001	0,001	0,001
$F_6 - F_7$	0,007	0,001	0,294	4,037	0,007	0,007	0,007	0,000
$F_7 - F_8$	0,005	0,001	0,096	2,016	0,006	0,005	0,006	0,200
$F_8 - F_9$	0,006	0,001	0,004	0,006	0,006	0,006	0,005	0,000
$F_9 - F_{10}$	0,005	0,001	0,004	0,016	0,005	0,005	0,006	0,100

Таблица 3.6

Расчет $|F_n - F_{n-1}|$ для изопарафинов

$ F_n - F_{n-1} $	$T(^{\circ}C)$							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$F_1 - F_2$	0,032	0,062	0,077	0,901	0,464	0,876	0,373	0,879
$F_2 - F_3$	0,319	0,623	0,767	10,000	0,644	0,766	0,029	0,091
$F_3 - F_4$	0,128	0,249	0,307	0,601	0,524	0,839	0,258	0,250
$F_4 - F_5$	0,010	0,001	0,290	0,010	0,010	0,010	0,010	0,001
$F_5 - F_6$	1,001	1,000	0,302	0,011	0,001	0,001	0,001	0,001
$F_6 - F_7$	0,007	0,001	0,294	0,037	0,007	0,007	0,007	0,000
$F_7 - F_8$	0,005	0,001	0,096	5,016	0,006	0,005	0,006	0,200

$ F_n - F_{n-1} $	$T(^{\circ}\text{C})$							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$F_8 - F_9$	0,006	0,001	0,004	5,006	0,006	0,006	0,005	0,000
$F_9 - F_{10}$	0,005	0,001	0,004	0,016	0,005	0,005	0,006	0,100

Из результатов расчета, представленных в таблицах 3.3-3.6, можно сделать вывод, что сходимость присутствует (на шаге 9-10 разница $|F_n - F_{n-1}| \rightarrow 0$, при допущении $\epsilon = 0,01$).

3.3 Результаты моделирования процесса гидрокрекинга смеси н-парафинов

В таблице 3.7 приведены результаты расчета гидрокрекинга парафиновой фракции по модели 3.4–3.6. Расчеты проводились для температуры $T = 389,5^{\circ}\text{C}$ и давления $P = 40$ атм. В первой и второй колонках таблицы 3.7 – название и состав исходного сырья. В колонке 3 – состав сырья, полученного в результате нефтепереработки. В колонке 4 – состав сырья, полученного в результате моделирования.

Результат расчета по модели 3.4–3.6 представлен трехмерным графиком на рисунке 3.1. По оси x откладывается название компонентов состава, по оси y – количество компонента в составе и по оси z – время расчета.

Таблица 3.7

Углеводородный состав сырья и продуктов гидрокрекинга смесей н-алканов
($T = 389,85^{\circ}\text{C}$, $P = 40$ атм)

Углеводороды	Сырье, % вес	Продукты, % вес	
		Эксперимент	Расчетные
Водород	100	50	58,356
Метан	0	0,55	0
Этан	0	2,7	0
Пропан	0	15,25	0
Изобутан	0	10,87	8,4
Бутан	10	14,42	12,4

Углеводороды	Сырье, % вес	Продукты, % вес	
		Эксперимент	Расчетные
Изопентан	20	9,46	13,56
Изогептан	14,42	6,60	10,42
Пентан	9,46	0,00	0
Изодекан	0	0,00	0
Изогексан	0,0	23,57	20,02
Гексан	40	7,26	35,054
Гептан	20	3,99	15,054
Изооктан	3,99	0,00	0
Октан	8	0,00	7,999
Нонан	0	0,00	0
Декан	0	0,00	0
Ундекан	0	0,00	0

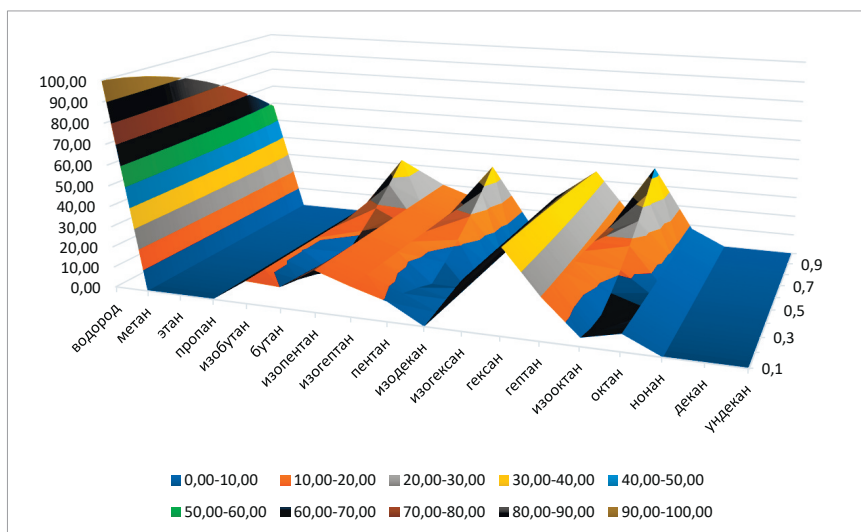


Рисунок 3.1. Результаты расчета процесса гидрокрекинга *n*-парафинов фракции

Адекватность модели для данного примера проверялась с помощью критерия Фишера:

$$F = \frac{\overline{\sigma_X^2}}{\overline{\sigma_Y^2}} \sim F(m-1, n-1),$$

где $\tilde{\sigma}^2 = \frac{\sum x_i^2}{n} - \bar{x}^2$ – выборочная дисперсия; σ_X^2 – продукты (эксперимент); σ_Y^2 – продукты (расчет).

Результат проверки на адекватность: $\widetilde{\sigma_X^2} = 147,42, \widetilde{\sigma_Y^2} = 223,18, F = 0,83$.

Для выяснения значимости проверки адекватности критерия Фишера используется шкала Чеддока:

- 1) $0,1 < F < 0,3$ – слабая;
- 2) $0,3 < F < 0,5$ – умеренная;
- 3) $0,5 < F < 0,7$ – заметная;
- 4) $0,7 < F < 0,9$ – высокая;
- 5) $0,9 < F < 1$ – очень высокая.

Критерий Фишера показал высокую и прямую связь между данными «продукты (эксперимент)» и «продукты (расчет)», так как значение коэффициента F входит в интервал $(0,7; 0,9)$.

3.4 Математическая модель кинетики с учетом температуры.

Уравнение теплового баланса

Модели промышленных каталитических реакторов помимо уравнений материального баланса должны включать в себя уравнения, позволяющие рассчитать изменение температуры процесса в слое катализатора. Такая система уравнений математического описания позволяет решать оптимизационные задачи, исследовать устойчивость процесса и параметрическую чувствительность в слое.

Используя понятие «непрерывных реакций» – термин, который с большим трудом поддается физическому толкованию, Aris R. [2, 3] записал уравнение теплового баланса в следующем виде:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C_{pm}} \int_c^d \Delta H(w) r(w) dw, \quad (3.38)$$

где w – переменная «непрерывной реакций», $w \in [c, d]$; $\Delta H(w)$ – функция распределения по w -тепловым эффектам реакций; $r(w)$ – функция

распределения по w скорости «непрерывных реакций»; C_p^{cm} – удельная теплоемкость смеси.

Более реальным является представление о непрерывном составе смеси в пределах гомологических рядов и о дискретных реакциях между группами углеводов. Тогда

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C_p^{cm}} \int_a^b \Delta H^w(x) r[C(x), T, P] dx \quad (3.39)$$

или

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{C_p^{cm}} \int_a^b (a_j(x) + b_j(x)T + C_j(x)T^2) f_j(x) dx, \quad (3.40)$$

где x – непрерывная переменная, соответствующая молекулярному весу; T, P – температура (°C) и давление (атм); $\Delta H(x)$ – тепловой эффект w -й реакции смеси компонентов; $C(x)$ – функция распределения по x концентрации.

3.5 Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений математической модели кинетики процесса нефтепереработки

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 [56].

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 [17, 74]. 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, всё равно в многокомпонентной смеси количество протекающих реакций будет очень велико. К тому же надо учесть взаимное влияние этих превращений.

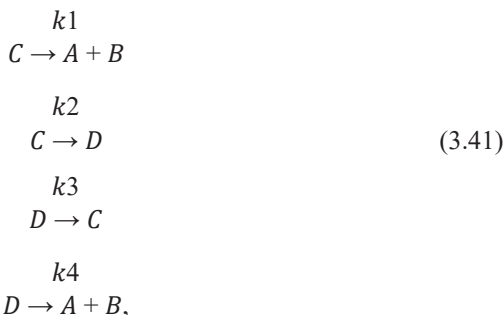
Во-вторых, довольно часто меняется состав перерабатываемых смесей из-за переменного состава партий исходного сырья, из-за изменения условий первичной переработки и других причин, что характерно для процессов нефтепереработки.

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 [15, 34, 100, 123].

Рассмотрим математическое описание одного из процессов нефтепереработки. Для этого возьмем гипотетическую гомогенную химическую реакцию превращения углеводородов парафинового ряда в процессе каталитического крекинга [16, 33, 63, 96, 120].

Пусть исходная смесь состоит из одного углеводорода, обозначим его буквой C . Пусть вещество C – это тяжелый углеводород, и под действием температуры и соударений он 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 -й 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; 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 реакций второго порядка (бимолекулярных) – $\frac{\text{л} \cdot \text{с}^{-1}}{\text{моль}}$.

Математическая модель кинетики реакции каталитического крекинга, описанная схемой химических превращений (3.41), представляет собой систему дифференциальных уравнений материального баланса (3.42) [15, 118]:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_C(t) + k_4 C_D(t); \\
 \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_C(t) + k_4 C_D(t); \\
 \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_C(t) + k_4 C_D(t); \\
 \frac{dC_D}{dt} = -(k_3 + k_1) C_D(t) + k_2 C_2(t).
 \end{array} \right.
 \quad (3.42)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dy_1(t)}{dt} = k_1 y_3(t) + k_4 y_4(t); \\ \frac{dy_2(t)}{dt} = k_1 y_3(t) + k_4 y_4(t); \\ \frac{dy_3(t)}{dt} = -(k_1 + k_2) y_3(t) + k_3 y_4(t); \\ \frac{dy_4(t)}{dt} = k_2 y_3(t) - (k_2 + k_4) y_4(t). \end{cases} \quad (3.43)$$

Решение системы (3.43) 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 (3.44) 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 (3.43), 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 (3.43) 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

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0,02 & 0,02 \\ 0 & 0 & 0,02 & 0,02 \\ 0 & 0 & -0,021 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0,001 & -0,021 \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

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

$$A^* = \begin{pmatrix} -0,021 & 0,001 \\ 0,001 & -0,021 \end{pmatrix}. \quad (3.45)$$

В матрице (3.44) первый и второй столбец, а также первая и вторая строка соответствуют продуктам A и B схемы химических превращений (3.41). Так как продукты A и B не расходуются в дальнейшем процессе превращений, то их концентрации являются линейно зависимыми от исходного состава сырья. Это демонстрируют третье и четвертое уравнения системы (3.43).

Очевидно, что первое и второе уравнения системы (3.43) являются вырожденными, т. е. могут быть выражены через третье и четвертое уравнение системы (3.43):

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dt} &= 0.02y_3 + 0.02y_4; \\ \frac{dy_2}{dt} &= 0.02y_3 + 0.02y_4. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Следовательно, искать решение системы уравнений (3.43) можно определяемой матрицей коэффициентов (3.46), а первое и второе уравнения исходной системы (3.43) 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 [28].

Для получения характеристического уравнения найдем определитель характеристической матрицы с помощью разбиения исходной матрицы (3.45) на алгебраические дополнения по первой строке:

$$\Delta A_\lambda = \begin{vmatrix} (-0.021 - \lambda) & 0.001 \\ 0.001 & (-0.021 - \lambda) \end{vmatrix} = 0. \quad (3.47)$$

Таким образом, характеристическое уравнение системы (3.43) имеет вид:

$$\lambda^2 + 0.042\lambda + 0.00044 = 0. \quad (3.48)$$

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

Получив для характеристического уравнения n корней, переходим к получению общего решения. Так, если корень λ_i действительный, то общий вид полученного решения следующий: $y_j = a_j^{(i)} e^{\lambda_i t}$, где $a_j^{(i)}$ – коэффициент системы линейных алгебраических уравнений, полученный подстановкой соответствующего корня в систему (3.46). Результатом является система функций:

$$\begin{cases} y_1 = C_1 \alpha_1^{(1)} e^{\lambda_1 t} + C_2 \alpha_1^{(2)} e^{\lambda_2 t} + \dots + C_n \alpha_1^{(n)} e^{\lambda_n t}; \\ y_2 = C_1 \alpha_2^{(1)} e^{\lambda_1 t} + C_2 \alpha_2^{(2)} e^{\lambda_2 t} + \dots + C_n \alpha_2^{(n)} e^{\lambda_n t}; \\ \dots \\ y_n = C_1 \alpha_n^{(1)} e^{\lambda_1 t} + C_2 \alpha_n^{(2)} e^{\lambda_2 t} + \dots + C_n \alpha_n^{(n)} e^{\lambda_n t}, \end{cases} \quad (3.49)$$

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 так:

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

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 общим решением будет следующая система:

$$\begin{cases} y_3 = -C_1 e^{-0.022t} + C_2 e^{-0.02t} \\ y_4 = C_1 e^{-0.022t} + C_2 e^{-0.02t} \end{cases} \quad (3.50)$$

Начальными условиями рассматриваемого примера являются следующие равенства:

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

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

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 $y_1(t)$, $y_2(t)$ вычисляют методом интегрирования:

$$\int \frac{dy_1(t)}{dt} = \int (0.02y_3(t) + 0.02y_4(t))dt;$$

$$y_1(t) = 0.02 \int y_3(t)dt + 0.02 \int y_4(t)dt;$$

$$\begin{aligned} y_1(t) &= -0.02 \frac{40}{0.022} e^{-0.022t} - 0.02 \frac{50}{0.02} e^{-0.02t} + 0.02 \frac{40}{0.022} e^{-0.022t} \\ &\quad - 0.02 \frac{50}{0.02} e^{0.02t} + C; \\ y_1(t) &= -100e^{0.02t} + C. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Для y_2 получаем аналогичное уравнение, и поскольку согласно условиям при $t = 0$ начальные значения концентрации продуктов реакции равны 0, общая система решения имеет следующий вид:

$$\begin{cases} y_1(t) = -100e^{-0.02t} + 100 \\ y_2(t) = -100e^{-0.02t} + 100 \\ y_3(t) = 40e^{-0.022t} + 50e^{-0.02t} \\ y_4(t) = -40e^{-0.022t} + 50e^{-0.02t} \end{cases} \quad (3.52)$$

Алгоритм автоматизированного расчета кинетики реакций крекинга представляет собой следующую последовательность [19]:

1. Ввод исходных данных о составе сырья и константах скорости реакций.
2. Расчет коэффициентов системы (3.43).
3. Поиск корней характеристического уравнения.

4. Определение коэффициентов общего решения системы (3.43).
5. Получение частного решения.
6. Вывод информации.

На рисунке 3.2 представлен график результатов расчета по математической модели материального баланса схемы химических превращений углеводородов процесса крекинга.

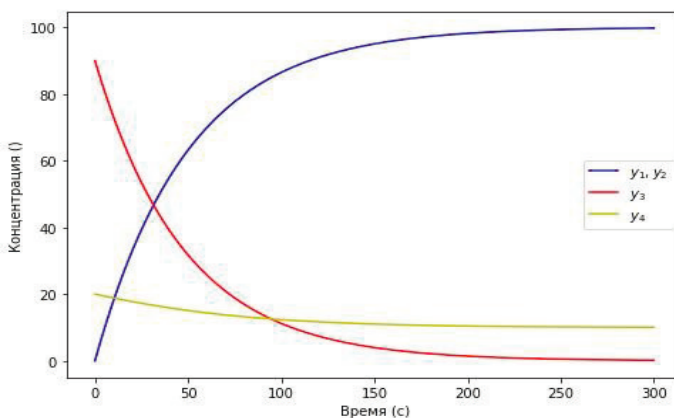


Рисунок 3.2. Модельное изменение концентрации вещества в процессе реакции крекинга: кривая y_1, y_2 – изменение концентрации продуктов процесса; кривая y_3 – изменение вещества C; y_4 – вещества D

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.

Выводы по главе 3

1. Рассмотрены математические модели процесса гидрокрекинга:

– стехиометрическая модель гидрокрекинга (описаны допущения для реактора с неподвижным слоем);

– математическая модель кинетики гидрокрекинга.

2. Выполнено математическое описание кинетики гидрокрекинга в терминах непрерывности.

3. Выполнено численное решение систем дифференциальных уравнений модели гидрокрекинга смеси *n*-парафинов различными методами. Рассмотрена сходимость разностного метода.

4. Методом Фишера рассчитана адекватность модели. Критерий Фишера показал высокую и прямую связь между данными «продукты (эксперимент)» и «продукты (расчет)», так как значение коэффициента F входит в интервал $(0,7; 0,9)$.

ГЛАВА 4 ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ОПТИМИЗАЦИИ ГИДРОКРЕКИНГА

На практике задача повышения производительности химических реакторов решается не за счет увеличения их размеров, а за счет разработки новых способов ведения технологического процесса, осуществления оптимального управления [20, 21, 116]. Математическое моделирование данного процесса заключается в планомерном подходе к кинетической и термодинамической составляющим процесса переработки парафинов. Разработка информационной системы (ИС) оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов является весьма актуальной задачей [20, 45, 46]. По результатам автоматизированного расчета система позволит получить значение констант скоростей, визуальное представление о ходе процесса на частном примере, а также показать чувствительность модели к составу сырья для выбранной модельной ситуации.

4.1 Математическое обеспечение информационной системы

Математическая модель, описывающая кинетику реакций в гидрокрекинге парафинов, представляет собой систему дифференциальных уравнений, записанных относительно скорости изменения концентрации индивидуальных компонентов:

$$\left\{ \begin{aligned}
\frac{dy_1}{dt} &= k_{11}y_{11}(t) + k_{10}y_{11}(t) + k_{13}y_{12}(t) + k_{22}y_{12}(t) + k_{23}y_{10}(t) + k_{31}y_{10}(t) + k_{32}y_9(t) + \\
&+ k_{39}y_9(t) + k_{40}y_8(t) + k_{46}y_8(t) + k_{47}y_7(t) + k_{52}y_7(t) + k_{53}y_6(t) + k_{57}y_6(t) + \\
&+ k_{58}y_5(t) + k_{61}y_5(t) + k_{62}y_4(t) + k_{64}y_5(t) + k_{65}y_3(t) + k_{66}y_3(t) + k_{67}y_2(t) \\
\frac{dy_2}{dt} &= k_{21}y_{11}(t) + k_{9}y_{11}(t) + k_{14}y_{12}(t) + k_{21}y_{12}(t) + k_{24}y_{10}(t) + k_{30}y_{10}(t) + k_{33}y_9(t) + \\
&+ k_{38}y_9(t) + k_{41}y_8(t) + k_{45}y_8(t) + k_{48}y_7(t) + k_{51}y_7(t) + k_{54}y_6(t) + k_{56}y_6(t) + \\
&+ k_{59}y_5(t) + k_{60}y_5(t) + k_{63}y_4(t) + k_{63}y_4(t) + k_{65}y_3(t) + k_{66}y_3(t) - k_{67}y_2(t) \\
\frac{dy_3}{dt} &= k_{31}y_{11}(t) + k_{8}y_{11}(t) + k_{15}y_{12}(t) + k_{20}y_{12}(t) + k_{25}y_{10}(t) + k_{29}y_{10}(t) + k_{34}y_9(t) + \\
&+ k_{37}y_9(t) + k_{42}y_8(t) + k_{44}y_8(t) + k_{49}y_7(t) + k_{50}y_7(t) + k_{55}y_6(t) + k_{55}y_6(t) + \\
&+ k_{60}y_5(t) + k_{59}y_5(t) + k_{64}y_4(t) + k_{62}y_4(t) - k_{65}y_3(t) - k_{66}y_3(t) \\
\frac{dy_4}{dt} &= k_{41}y_{11}(t) + k_{7}y_{11}(t) + k_{16}y_{12}(t) + k_{19}y_{12}(t) + k_{26}y_{10}(t) + k_{28}y_{10}(t) + k_{35}y_9(t) + \\
&+ k_{36}y_9(t) + k_{43}y_8(t) + k_{43}y_8(t) + k_{50}y_7(t) + k_{49}y_7(t) + k_{56}y_6(t) + \\
&+ k_{54}y_6(t) + k_{61}y_5(t) + k_{58}y_5(t) - k_{64}y_4(t) - k_{63}y_4(t) - k_{62}y_4(t) \\
\frac{dy_5}{dt} &= k_{51}y_{11}(t) + k_{6}y_{11}(t) + k_{17}y_{12}(t) + k_{18}y_{12}(t) + k_{27}y_{10}(t) + k_{27}y_{10}(t) + \\
&+ k_{36}y_9(t) + k_{35}y_9(t) + k_{44}y_8(t) + k_{42}y_8(t) + k_{51}y_7(t) + k_{48}y_7(t) + \\
&+ k_{57}y_6(t) + k_{53}y_6(t) - k_{61}y_5(t) - k_{60}y_5(t) - k_{59}y_5(t) - k_{58}y_5(t) \\
\frac{dy_6}{dt} &= k_{61}y_{11}(t) + k_{5}y_{11}(t) + k_{18}y_{12}(t) + k_{17}y_{12}(t) + k_{28}y_{10}(t) + k_{26}y_{10}(t) + \\
&+ k_{37}y_9(t) + k_{34}y_9(t) + k_{45}y_8(t) + k_{41}y_8(t) + k_{52}y_7(t) + k_{47}y_7(t) - \\
&- k_{53}y_6(t) - k_{54}y_6(t) - k_{55}y_6(t) - k_{56}y_6(t) - k_{57}y_6(t) \\
\frac{dy_7}{dt} &= k_{71}y_{11}(t) + k_{4}y_{11}(t) + k_{19}y_{12}(t) + k_{16}y_{12}(t) + k_{29}y_{10}(t) + k_{25}y_{10}(t) + \\
&+ k_{38}y_9(t) + k_{33}y_9(t) + k_{46}y_8(t) + k_{40}y_8(t) - k_{47}y_7(t) - \\
&- k_{48}y_7(t) - k_{49}y_7(t) - k_{50}y_7(t) - k_{51}y_7(t) - k_{52}y_7(t) \\
\frac{dy_8}{dt} &= k_{81}y_{11}(t) + k_{3}y_{11}(t) + k_{20}y_{12}(t) + k_{15}y_{12}(t) + k_{30}y_{10}(t) + \\
&+ k_{24}y_{10}(t) + k_{39}y_9(t) + k_{32}y_9(t) - k_{40}y_8(t) - k_{41}y_8(t) - \\
&- k_{42}y_8(t) - k_{43}y_8(t) - k_{44}y_8(t) - k_{45}y_8(t) - k_{46}y_8(t) \\
\frac{dy_9}{dt} &= k_{91}y_{11}(t) + k_{2}y_{11}(t) + k_{21}y_{12}(t) + k_{14}y_{12}(t) + k_{31}y_{10}(t) + \\
&+ k_{23}y_{10}(t) - k_{32}y_9(t) - k_{33}y_9(t) - k_{34}y_9(t) - k_{35}y_9(t) - \\
&- k_{36}y_9(t) - k_{37}y_9(t) - k_{38}y_9(t) - k_{39}y_9(t) \\
\frac{dy_{10}}{dt} &= k_{101}y_{11}(t) + k_{11}y_{11}(t) + k_{21}y_{12}(t) + k_{14}y_{12}(t) - k_{23}y_{10}(t) - \\
&- k_{24}y_{10}(t) - k_{25}y_{10}(t) - k_{26}y_{10}(t) - k_{27}y_{10}(t) - \\
&- k_{28}y_{10}(t) - k_{29}y_{10}(t) - k_{30}y_{10}(t) - k_{31}y_{10}(t) \\
\frac{dy_{11}}{dt} &= k_{12}y_{12}(t) - k_{11}y_{11}(t) - k_{21}y_{11}(t) - k_{31}y_{11}(t) - k_{41}y_{11}(t) - k_{51}y_{11}(t) - \\
&- k_{61}y_{11}(t) - k_{71}y_{11}(t) - k_{81}y_{11}(t) - k_{91}y_{11}(t) - k_{101}y_{11}(t) - k_{111}y_{11}(t) \\
\frac{dy_{12}}{dt} &= k_{111}y_{11}(t) - k_{12}y_{12}(t) - k_{13}y_{12}(t) - k_{14}y_{12}(t) - k_{15}y_{12}(t) - k_{16}y_{12}(t) - \\
&- k_{17}y_{12}(t) - k_{18}y_{12}(t) - k_{19}y_{12}(t) - k_{20}y_{12}(t) - k_{21}y_{12}(t) - k_{22}y_{12}(t)
\end{aligned} \right. \quad (4.1)$$

Для решения системы дифференциальных уравнений были выбраны численно явные методы: многошаговый метод Адамса – Башфорта и одношаговый метод Рунге – Кутта [47, 74-86].

Метод Адамса – Башфорта k -го порядка требует предварительного вычисления в k начальных точках. Для вычисления начальных значений будет использоваться одношаговый численный метод Рунге – Кутта.

4.1.1 Метод Рунге – Кутта

Метод Рунге – Кутта – один из численных алгоритмов решения (систем) обыкновенных дифференциальных уравнений [30, 99]. Данный метод вычисления был разработан около 1900 года немецкими математиками К. Рунге и М.В. Куттом. Особенность этого метода заключается в уточнении наклона интегральной кривой за счет вычисления производной не только в начале текущего отрезка интегрирования, но и, например, в середине отрезка или четырехкратное вычисление производных в методе четвертого порядка [30].

На рисунке 4.1 изображена блок-схема алгоритма вычисления методом Рунге – Кутта.

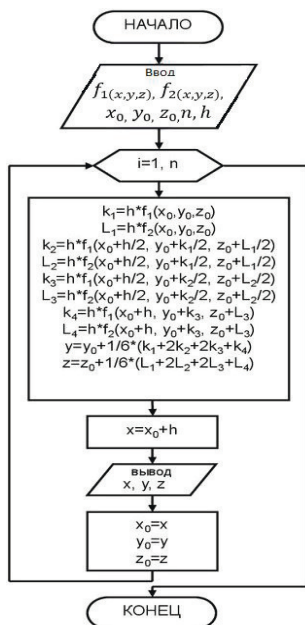


Рисунок 4.1. Блок схема алгоритма решения методом Рунге – Кутта

Для схемы химических превращений, представленной выше, исходными данными является набор констант скоростей реакции для данной температуры и концентрации веществ в начальный момент времени.

Зная все исходные данные, можно производить расчеты по формулам:

$$y_i^{k+1} = y_i^k + \Delta y_i^k; \quad (4.2)$$

$$\Delta y_i^k = \frac{1}{6} (K_{i1}^k + 2K_{i2}^k + 2K_{i3}^k + K_{i4}^k); \quad (4.3)$$

$$\begin{cases} K_{i1}^k = hF_i(t_i^k, y_i^k); \\ K_{i2}^k = hF_i\left(t_i^k + \frac{1}{2}h, y_i^k + \frac{1}{2}K_{i1}^k\right); \\ K_{i3}^k = hF_i\left(t_i^k + \frac{1}{2}h, y_i^k + \frac{1}{2}K_{i2}^k\right); \\ K_{i4}^k = hF_i(t_i^k + h, y_i^k + K_{i1}^k), i = \overline{1, 3}, k = \overline{0, n}, \end{cases} \quad (4.4)$$

где h – шаг; t – температура, при которой происходит реакция; y – концентрация веществ в начальный момент времени; k – константа скорости реакции для заданной температуры [30].

Метод Рунге – Кутта имеет четвертый порядок точности, т. е. оценка погрешности примет вид

$$O = (1/15) \left| y_i^{\frac{h}{2}} - y_i^h \right|, \quad (4.5)$$

где h – шаг; $y_i^{\frac{h}{2}}$ – приближенное решение, $i = \overline{0, n}$.

4.1.2 Метод Адамса – Башфорта

Метод Адамса – Башфорта в отличие от метода Рунге – Кутта имеет преимущество, которое состоит в том, что функция правой части задачи на каждом шаге вычисляется всего один раз, независимо от порядка точности метода. Благодаря этому вычислительная сложность многошаговых методов практически не зависит от порядка точности, что отличает их от одношаговых аналогов. Использование формул более высокого порядка точности, особенно в случаях, когда вычисление функции правой части задач сопряжено со значительными вычислительными затратами, дает многошаговым методам существенные преимущества [41].

На рисунке 4.2 изображена блок-схема алгоритма вычисления методом Адамса – Башфорта. Этот метод имеет четвертый порядок точности. Используемая в нем формула прогноза получена интегрированием обратной интерполяционной формулы Ньютона и имеет следующий вид:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{24}h * (55y_i - 59y_{i-1} + 37y_{i-2} - 9y_{i-3}) + O(h^5), \quad (4.6)$$

где $O(h^5) = -\frac{19}{720}h^5y^{(5)}$; y – концентрация веществ в начальный момент времени.

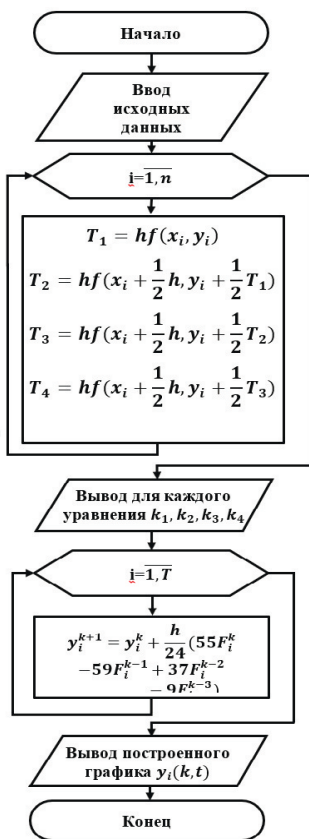


Рисунок 4.2. Блок-схема алгоритма методом Адамса – Башфорта

4.1.3 Метод дифференциальной эволюции

Характерной особенностью решения систем уравнений является использование методов глобальной оптимизации, позволяющих получить приближение к экстремуму за приемлемое (с практической точки зрения) время. Среди упомянутых методов оптимизации выделяют: эволюционные методы, генетические алгоритмы с вещественным бинарным кодированием, методы муравьиных колоний, метод частиц в стае, метод имитации отжига и метод дифференциальной эволюции [95].

Был выбран метод дифференциальной эволюции, так как в настоящее время он активно развивается и используется в крупных компаниях. Например, поисковая система Яндекс использует данный метод для улучшения своих алгоритмов сортировки.

Метод дифференциальной эволюции – один из методов эволюционного моделирования, предназначенный для решения задачи многомерной оптимизации. Дифференциальная эволюция была придумана Рэйнером Сторном и Кеннетом Прайсом и в 1995 году впервые опубликована ими [95].

Метод дифференциальной эволюции – прямой метод оптимизации, это значит, что в ходе его работы требуется только вычисление значения целевой функций (критерия оптимизации), но не ее производных. В общем случае целевые функции, оптимизируемые с помощью данного метода, могут быть недифференцируемые, нелинейные, многоэкстремальные и с очень большим количеством переменных. Метод прост в реализации и использовании и легко распараллеливается [95].

Постановка задачи. Задана целевая функция $f(x) = f(x_1, x_2, x_3)$, определенная на множестве допустимых решений $D \subseteq R^n$. Требуется найти глобальный условный максимум функции $f(x)$ на множестве, т. е. найти точку

$$x^* \in \text{Arg max } f(x), \quad (4.7)$$

где $x = (x_1, x_2, x_3)^T$, $D = \{x | x_i \in [a_i, b_i], i = \overline{1, n}\}$.

Алгоритм решения по методу дифференциальной эволюции.

Шаг 1. Формирование начальной популяции. Случайным образом сгенерировать на множестве D начальное поколение NP векторов: $x^1, x^2, \dots, x^{NP}$. Положить $t = 0, NP = 15$.

Шаг 2. Найти в популяции t вектор, принимающий наибольшее значение целевой функции, где $t \geq 1$.

Шаг 3. Положить $j=1$ (вектор-мишень выбран $x^t = x^1$).

Шаг 4. Из числа оставшихся членов поколения случайным образом выбираются три различных члена x^a, x^b, x^c , отличающихся от вектора-мишени.

Шаг 5. Сформировать мутантный вектор по соотношению x^z :

$$x^z = x^c + F * (x^a - x^b), \quad (4.8)$$

где F – один из параметров настройки метода, характеризующий максимально возможное расстояние, на которое может расшириться область поиска оптимума по одной переменной за одну эпоху эволюции – положительная действительная константа в интервале $(F \leq 2, 0)$.

Если в полученном векторе x^z s -тая координата $x_s^z \notin [a_s, b_s]$, то нужно сгенерировать случайным образом на отрезке $[a_s, b_s]$ случайную величину и x_s^z приравнять ей.

Шаг 6. Сформировать пробный вектор x^s . Для этого положить $i=1$ и выполнить следующие действия:

а) сгенерировать случайным образом числа CR и P_i , принимающие значения на отрезке $[0;1]$;

б) если $i=n$, то $x_i^s = x_i^z$; если $i \neq n$, то нужно сравнить число P_i с параметром CR : если $P_i \leq CR$, то $x_i^s = x_i^z$; если $P_i > CR$, то $x_i^s = x_i^t$;

с) проверить выполнения неравенства $i \geq n$.

Если неравенство выполнено, то процедуру формирования вектора x^s завершить. Если нет – положить $i = i + 1$ и перейти к шагу 6 (пункту а).

Шаг 7. Формирование новой популяции. Подсчитать значение целевой функции для пробного вектора x^s и вектора-мишени x^t . Сравнить полученные величины $f(x^s)$ и $f(x^t)$:

а) если $f(x^s) < f(x^t)$, то поместить пробный вектор x^s в новую популяцию;

б) если $f(x^s) > f(x^t)$, то поместить вектор-мишень x^t в новую популяцию.

Шаг 8. Проверить выполнение неравенства $j \geq NP$:

а) если оно выполнено, то перейти к шагу 9;

б) если неравенство не выполнено, то положить $j = j + 1$, $x^t = x^j$ и перейти к шагу 4.

Шаг 9. Проверить условия окончания:

а) если число сформированных поколений $m < M$, то положить $m = m + 1$ и перейти к шагу 3, где $M=1000$;

б) если $m = M$, то процесс закончить. Выбрать в полученном поколении вектор, которому соответствует наибольшее значение целевой функции, и считать его приближенным решением задачи.

Поскольку все вычисления выполнялись на компьютере с процессором, у которого количество ядер выше двух, был применен алгоритм параллельных вычислений для сокращения времени оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов методом дифференциальной эволюции [118, 123, 124].

Распараллеливание. Формирование каждого вектора нового поколения является независимым, поэтому этот процесс можно выполнять параллельно для групп векторов.

Алгоритм параллельных вычислений может иметь представленную ниже последовательность действий.

1. Начало работы: главное ядро рассылает всем задействованным ядрам список номеров векторов в новом поколении, которые они должны сформировать, а также всю необходимую информацию для подсчета значения

целевой функции. Главное ядро случайным образом формирует начальное поколение. Счетчик поколений установить равным нулю.

2. Главное ядро рассылает всем задействованным ядрам текущее значение векторов поколения.

3. Все ядра формируют свою часть поколения (так, как это описано выше, в алгоритме дифференциальной эволюции).

4. Все ядра отправляют главному ядру сформированные части поколения.

5. Главное ядро собирает новое поколение. Счетчик поколений инкрементировать. Сравнить счетчик поколений с предельным значением: если достигнуто – остановиться, если нет – перейти на шаг 2 алгоритма метода дифференциальной эволюции.

Закключение. Были рассмотрены явные численные методы для решения системы дифференциальных уравнений: одношаговый Рунге – Кутта и многошаговый Адамса – Башфорта. При сравнении на каждом шаге итерации выявлено, что они имеют точность вычисления, равную $1E-6$. Для информационной системы оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов было принято решение о нахождении среднего арифметического значения результата расчета этих методов.

Для оптимизации процесса рассмотрен и применен метод «дифференциальной эволюции» с целевой функцией $y = \max_{x5} f(x_1, x_2, \dots, x_{12}) + \max_{x7} f(x_1, x_2, \dots, x_{12}) + \max_{x8} f(x_1, x_2, \dots, x_{12})$. Для уменьшения затрачиваемого времени на оптимизацию применен метод расспаралеливания на потоках процессора.

4.2 Информационное обеспечение информационной системы

На рисунке 4.3 представлена контекстная диаграмма оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов. Она отображает систему в целом и ее взаимодействие с основными внешними потоками информации.

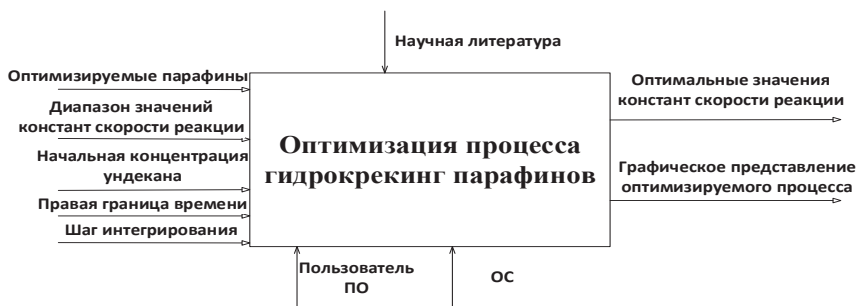


Рисунок 4.3. Контекстная диаграмма ИС

Входная информация для обработки:

- оптимизируемые парафины;
- диапазон значений констант скорости реакции;
- начальная концентрация ундекана;
- правая граница времени;
- шаг интегрирования.

Выходные потоки:

- оптимальные значения констант скорости реакций;
- графическое представление оптимизируемого процесса.

Входные управления: научная литература.

Механизм управления:

- пользователь программного обеспечения;
- операционная система.

4.3 Алгоритмическое обеспечение информационной системы

В алгоритмическом обеспечении ИС оптимизации гидрокрекинга парафинов отражена система обработки информации для получения необходимых выходных данных.

На рисунке 4.4 представлена блок-схема алгоритма работы информационной системы оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов.

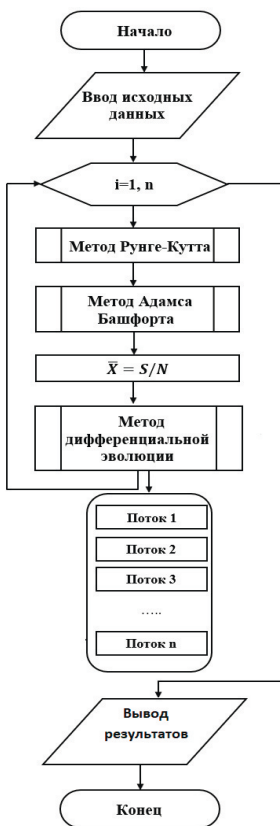


Рисунок 4.4. Блок-схема алгоритма работы ИС

4.4 Интерфейс информационной системы

Графический интерфейс информационной системы оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов показан на рисунке 4.5.

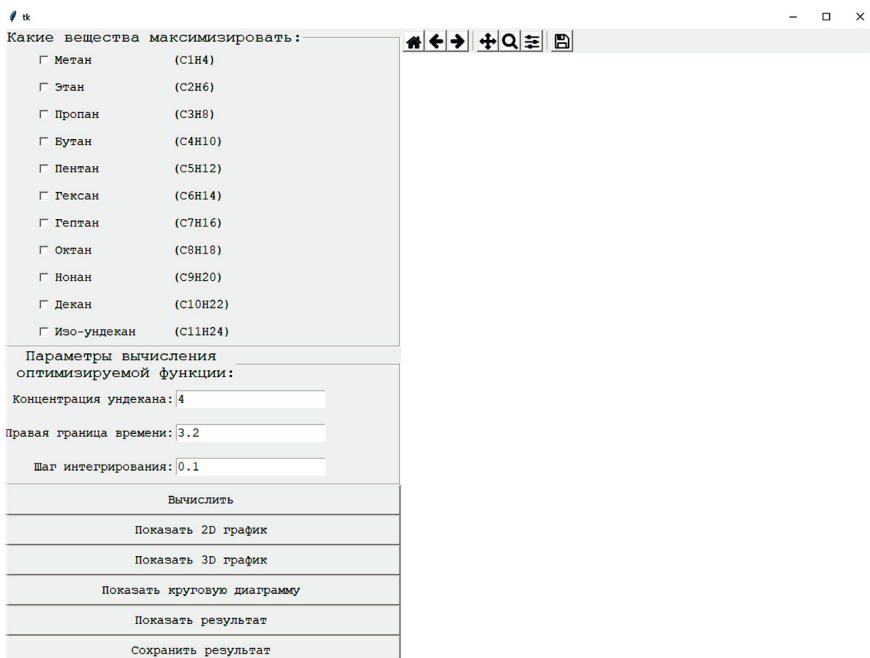


Рисунок 4.5. Графический интерфейс ИС

На рисунке 4.5 изображено главное окно информационной системы оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов. На главном окне ИС были размещены следующие виджеты:

- Label – позволяет выводить текст;
- Checkbutton – имеет два состояния: «включен» и «выключен», используется для выбора парафинов;
- Button – обычная кнопка;
- Entry – позволяет ввести пользователю одну строку текста;
- Canvas – объект-холст, на котором можно рисовать или размещать фигуры, объекты;
- Toolbat – позволяет управлять графиком.

При запуске ИС на главном окне необходимо установить галочки на один или несколько парафинов, которые необходимо максимизировать. После

выбора парафинов вводим данные о начальной концентрации парафина «ундекан», правую границу времени и шаг интегрирования. Если парафины, которые необходимо максимизировать, выбраны и введены начальные данные, то можно запускать программу нажатием клавиши «вычислить», после чего начнется процесс вычисления. Если по какой-либо причине парафины не были выбраны или начальные данные недопустимы, ИС покажет окно с предупреждением. Данное окно выполнено с помощью виджета «messagebox» (рис. 4.6).

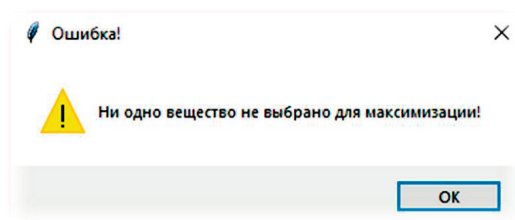


Рисунок 4.6. Окно ошибки ИС

После нажатия кнопки «Вычислить» интерфейс информационной системы блокируется до окончания процедуры оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов. Данная блокировка необходима по причине отсутствия у библиотеки поддержки распараллеливания процесса [107]. Когда вычисления завершатся, интерфейс разблокируется и информационная система оповестит пользователя звуковым сигналом и сообщением о выполнении процесса оптимизации (рис. 4.7).

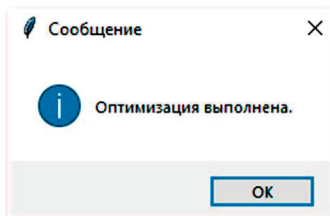


Рисунок 4.7. Информационное окно об успешной оптимизации

После подтверждения успешной оптимизации можно вызвать процедуру построения двухмерного или трехмерного графика в *Canvas* кнопкой «Показать график». С помощью *toolbar* с графиком можно производить следующие манипуляции:

- кнопка «Домой» возвращает график в исходное состояние;
- кнопки навигации влево и вправо позволяет смещать график по оси времени;
- кнопка в виде перекрестных стрелок позволяет перемещать график в плоскости;
- кнопка в виде лупы позволяет приблизить выделенную область;
- кнопка настроек размера графика в объекте-холсте, позволяет настроить визуализацию графиков;
- кнопка сохранения позволяет сохранить график.

Выведенный график отражает модельное изменение концентрации веществ и дает представление о ходе процесса на частном примере.

Чтобы сохранить полученные результаты, необходимо нажать на кнопку сохранения. После нажатия выпадет диалоговое окно, в котором нужно выбрать место, формат и название файла. Диалоговое окно сохранения результатов можно увидеть на рисунке 4.8.

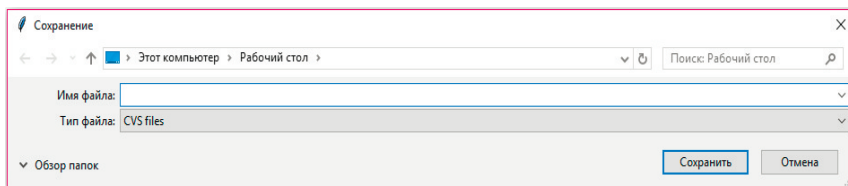


Рисунок 4.8. Окно сохранения полученных результатов

При нажатии кнопки «Показать результаты» всплывет информационное окно, представленное на рисунке 4.9, где записаны все значения k , при которых количество выбранных парафинов будет максимально.

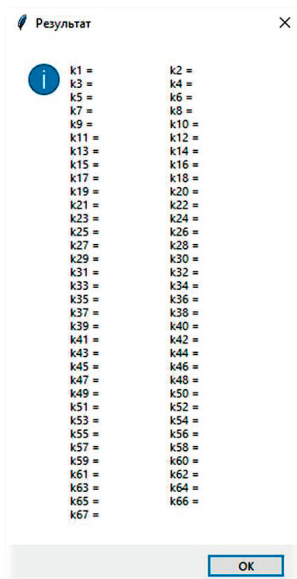


Рисунок 4.9. Вид окна вывода результатов ИС

4.5 Результаты работы информационной системы оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов

Результатами работы информационной системы оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов методом дифференциальной эволюции с целевой функцией

$$y = \max_{x_5} f(x_1, x_2, \dots, x_{12}) + \max_{x_7} f(x_1, x_2, \dots, x_{12}) + \max_{x_8} f(x_1, x_2, \dots, x_{12}),$$
 где $y \in \mathbb{R}$, являются значения оптимизируемых констант скоростей реакции. Ниже отображены результаты оптимизации ИС.

Пример 1.

Начальные условия:

- начальная концентрация веществ: $y_1 = 0, y_2 = 0, y_3 = 0, y_4 = 0, y_5 = 0, y_6 = 0, y_7 = 0, y_8 = 0, y_9 = 0, y_{10} = 0, y_{11} = 5, y_{12} = 0$;
- шаг вычислений 0,1 с;
- правая граница времени 6 с.

Таблица 4.1

Результаты оптимизации процесса гидрокрекинг парафинов по примеру 1

	Значение		Значение		Значение
k_1	1.605299	k_{24}	1.300000	k_{47}	3.500000
k_2	0.661778	k_{25}	1.100000	k_{48}	4.100000
k_3	2.373037	k_{26}	0.200000	k_{49}	0.100000
k_4	1.758926	k_{27}	0.100000	k_{50}	1.600000
k_5	3.801346	k_{28}	5.500000	k_{51}	2.000000
k_6	5.822127	k_{29}	8.500000	k_{52}	1.900000
k_7	0.858778	k_{30}	2.700000	k_{53}	0.300000
k_8	2.150131	k_{31}	1.700000	k_{54}	3.100000
k_9	0.361017	k_{32}	3.500000	k_{55}	9.400000
k_{10}	3.079886	k_{33}	1.200000	k_{56}	1.000000
k_{11}	6.664571	k_{34}	1.300000	k_{57}	0.800000
k_{12}	12.500000	k_{35}	5.700000	k_{58}	1.400000
k_{13}	2.100000	k_{36}	9.700000	k_{59}	0.400000
k_{14}	1.200000	k_{37}	3.300000	k_{60}	1.100000
k_{15}	1.300000	k_{38}	1.100000	k_{61}	1.800000
k_{16}	0.300000	k_{39}	0.100000	k_{62}	0.231494
k_{17}	6.600000	k_{40}	0.600000	k_{63}	0.698487
k_{18}	2.700000	k_{41}	2.000000	k_{64}	0.509644
k_{19}	1.000000	k_{42}	4.500000	k_{65}	0.286839
k_{20}	0.100000	k_{43}	6.600000	k_{66}	0.270682
k_{21}	3.500000	k_{44}	1.700000	k_{67}	0.274891
k_{22}	2.200000	k_{45}	1.200000		
k_{23}	0.700000	k_{46}	0.700000		

На рисунке 4.10 изображен двухмерный график, построенный по полученным процедурой оптимизации процесса значениям констант скоростей.

На графике, представленном на рисунке 4.10, видно, что на начало процесса было 5 г/моль парафина ундекана. В течение времени он расходуется и образуются новые парафины: пентан, метан, этан и др. Также можно увидеть, что в ходе процесса гидрокрекинга расходуются новые парафины.

Данный график показывает, как протекает процесс гидрокрекинга парафина ундекан. Он был построен по оптимизируемым параметрам с начальными условиями, описанными в примере 1.

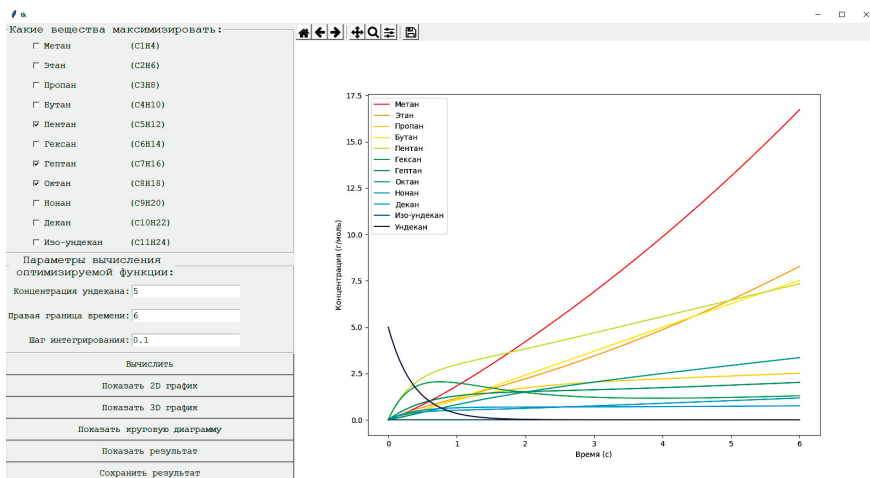


Рисунок 4.10. Графическое двухмерное представление оптимизации процесса значениям констант скоростей

На рисунке 4.11 изображен график в трех плоскостях, построенный по полученным процедурой оптимизации процесса значениям констант скоростей.

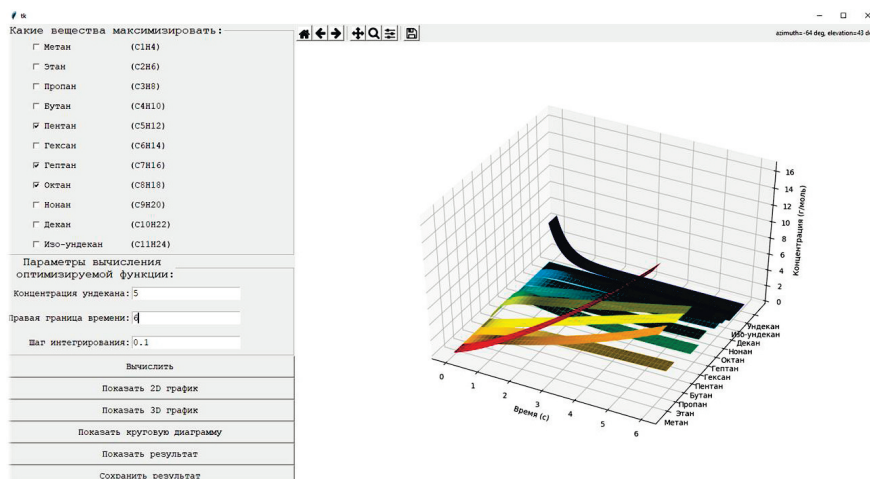


Рисунок 4.11. Графическое трехмерное представление процесса

На рисунке 4.12 изображена круговая диаграмма, отражающая количество веществ, полученное в процессе гидрокрекинга по оптимизируемым параметрам примера 1.

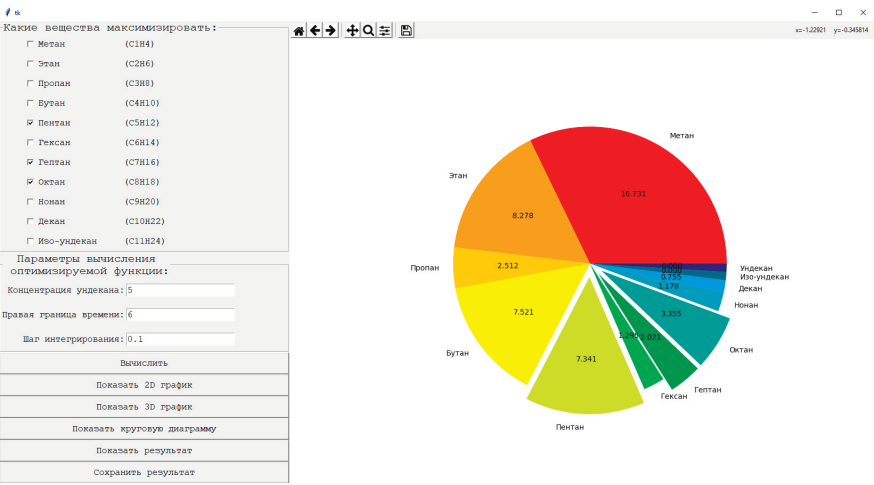


Рисунок 4.12. Круговая диаграмма количества веществ по примеру 1

Пример 2.

Начальные условия:

- начальная концентрация веществ: $y_1 = 0, y_2 = 0, y_3 = 0, y_4 = 0, y_5 = 0, y_6 = 0, y_7 = 0, y_8 = 0, y_9 = 0, y_{10} = 0, y_{11} = 4, y_{12} = 0;$
- шаг вычислений 0,1 с;
- правая граница времени 3,2 с.

Таблица 4.2

Результаты оптимизации процесса гидрокрекинг парафинов по примеру 2

	Значение		Значение		Значение
$k1$	1.841775	$k24$	1.700000	$k47$	3.500000
$k2$	0.307375	$k25$	1.500000	$k48$	4.100000
$k3$	2.284259	$k26$	0.400000	$k49$	0.100000
$k4$	1.761077	$k27$	0.400000	$k50$	1.600000
$k5$	3.668329	$k28$	5.900000	$k51$	2.000000
$k6$	5.700282	$k29$	8.800000	$k52$	1.900000

	Значение		Значение		Значение
k_7	0.874166	k_{30}	3.000000	k_{53}	0.100000
k_8	2.261919	k_{31}	1.700000	k_{54}	3.100000
k_9	0.503296	k_{32}	3.500000	k_{55}	9.400000
k_{10}	3.213052	k_{33}	1.200000	k_{56}	1.000000
k_{11}	6.665753	k_{34}	1.300000	k_{57}	0.500000
k_{12}	12.500000	k_{35}	5.700000	k_{58}	1.900000
k_{13}	2.100000	k_{36}	9.700000	k_{59}	1.000000
k_{14}	1.200000	k_{37}	3.300000	k_{60}	1.500000
k_{15}	1.300000	k_{38}	1.100000	k_{61}	2.300000
k_{16}	0.300000	k_{39}	0.100000	k_{62}	0.261890
k_{17}	6.600000	k_{40}	0.600000	k_{63}	0.865018
k_{18}	2.700000	k_{41}	2.400000	k_{64}	0.577074
k_{19}	1.000000	k_{42}	4.500000	k_{65}	0.424738
k_{20}	0.100000	k_{43}	6.900000	k_{66}	0.302457
k_{21}	3.500000	k_{44}	1.700000	k_{67}	0.129744
k_{22}	2.200000	k_{45}	1.500000		
k_{23}	0.700000	k_{46}	0.700000		

На рисунке 4.13 изображен двухмерный график, построенный по полученным процедурой оптимизации процессу значениям констант скоростей.

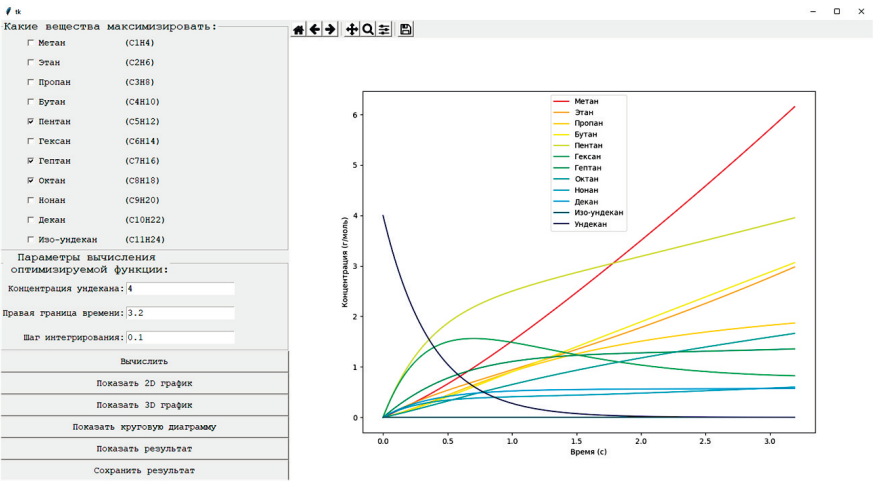


Рисунок 4.13. Графическое двухмерное представление процесса

На графике, представленном на рисунке 4.13, видно, что на начало процесса было 3,2 г парафина ундекана. В течение n -го времени он расходуется и образуются новые парафины: пентан, метан, этан и др. Также на графике видно, что в ходе процесса гидрокрекинга новые парафины тоже расходуются. Данный график наглядно показывает, как протекает процесс гидрокрекинга парафина ундекан. График был построен по оптимизируемым параметрам с начальными условиями, описанными в примере 2.

Рассмотрев графики, изображенные на рисунках 4.10 и 4.13, можно заметить чувствительность модели к составу сырья.

На рисунке 4.14 показан график в трех плоскостях, построенный по полученным процедурой оптимизации процесс значениям констант скоростей.

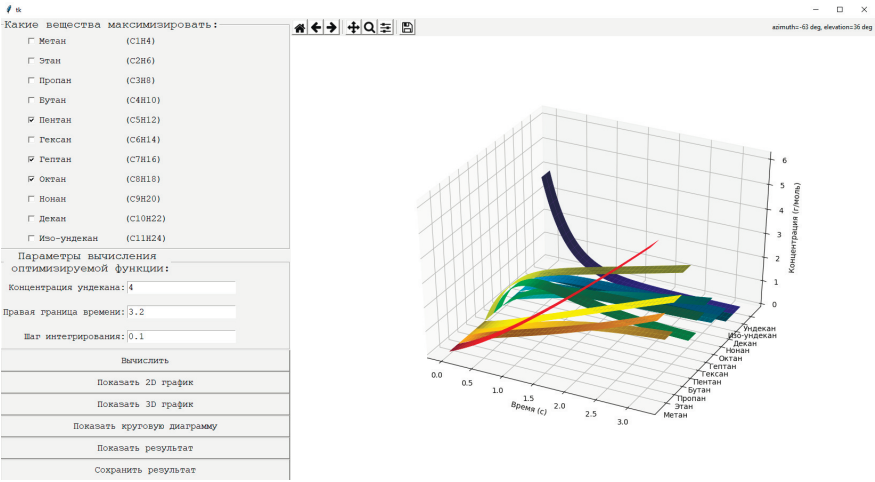


Рисунок 4.14. Графическое трехмерное представление процесса оптимизации процесса значениям констант скоростей

На рисунке 4.15 изображена круговая диаграмма, отражающая количество веществ, полученное в процессе гидрокрекинга по оптимизируемым параметрам примера 2.

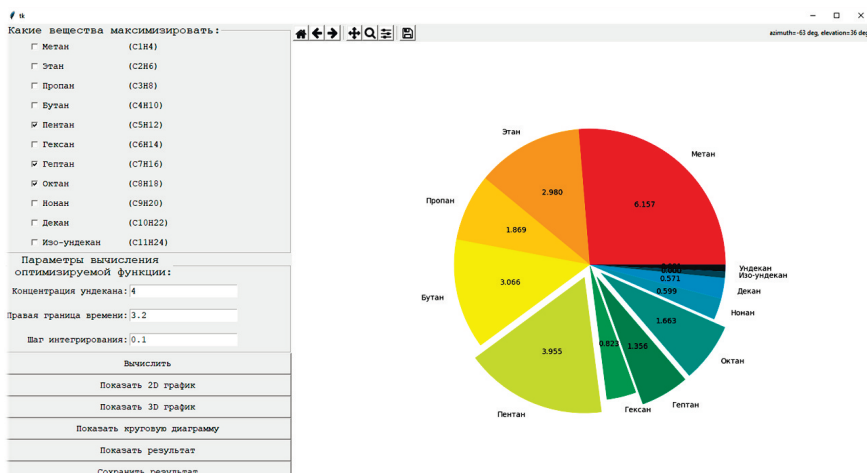


Рисунок 4.15. Круговая диаграмма количества веществ по примеру 2

Для проверки качества алгоритма распараллеливания была проведена оптимизация на компьютере с использованием разного количества потоков.

В таблице 4.3 отражено время выполнения оптимизации процесса гидрокрекинга парафинов по начальным условиям, описанным в примере 1, используя разное количество потоков.

Таблица 4.3

Время работы ИС в зависимости от количества ядер

	2 потока	4 потока	8 потоков	20 потоков	64 потока
Время работы (с)	42455	20160	9052	2000	874

По результатам сравнения можно сделать вывод, что алгоритм распараллеливания заметно уменьшает время выполнения поставленной задачи оптимизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для аппроксимации состава смесей углеводородов нефтяной фракции можно использовать как метод кривых Пирсона, так и метод полинома Лагранжа и *B*-сплайн.

2. Полином Лагранжа и *B*-сплайн можно использовать для аппроксимации состава смесей углеводородов нефтяной смеси. Полученные расчетные уравнения имеют высокую адекватность с экспериментальными данными для любых исходных данных (как одномодальных, так и многомодальных).

3. Кинетически модели в форме интегро-дифференциальных уравнений являются совершенным аналогом дискретного по составу описания кинетики и достаточно адекватно воспроизводят процесс в лабораторном реакторе.

4. Разработанная ИС позволяет автоматизировать расчет значений констант скоростей, получить визуальное представление о ходе процесса на частном примере, показать чувствительность модели к составу сырья для выбранной модельной ситуации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ahmetov A.F., Gaysina A.R., Ganstev A.V.* The octane number confusion in commercial gasoline. – Ufa, 2011.
2. *Aris R.* Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions. *Archive of Rational Mechanics and Analysis*, 19, 1965. P. 81–99. <https://doi.org/10.1007/BF00282276>.
3. *Aris R., Gavalas G.R.* On the Theory of Reactions in Continuous Mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 260, London, P. 351–393. <https://doi.org/10.1098/rsta.1966.0054>.
4. *Smith P.B.* *Chemical Engineering Kinetics*. – 1959. – V. 55 (6). – P. 76–83.
5. Lumping analysis of reactions in continuous mixtures // *Chem. Eng. J.* – 1972. – № 3. – P. 52–61.
6. *Bridge A.B.* Personal communication. – Amsterdam, 1986.
7. *De Donde Th., L’Affinite* (second partie), III. Paris: 1. Canthier Villars, 1931.
8. *Denbigh K.G.* Instantaneous and overall reaction yields // *Second European Symposium on Chemical Reaction Engineering. Chem. Eng. Sci.* – 1961. – № 14. – P. 25–38.
9. *Grigorenko V.* Process Automation of Statistical Uncontrollability Prediction for Parameters of Dynamic Biomedical Systems / V. Mikshina, N. Nazina. // *Proceedings International Russian Automation Conference (RusAutoCon)*. Sochi, 2018, pp. 874–878.
10. *Grigorenko V.V., Eskov V.M., Filatov M.A., Pavlyk A.V.* New information technologies in the analysis of electroencephalograms / *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1679(3), 032081.
11. *Grigorenko V.V., Egorov A.A., Gavrilenko T.V., Shaitorova I.A., Nazina N.B.* On an algorithm for generating inhomogeneous porous media / *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 862(5), 052053.

12. *Grigorenko V.V., Bashkatova Y.V., Shakirova L.S., Egorov A.A., Nazina N.B.* New information technologies in the estimation of stationary modes of the third type systems / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 862(5), 052034.

13. *Hatchinson P., Luss D.* Lumping of Mixtures with Many Parallels First - Order Reactions // Chem. English. J. – 1970. – V.1, №1. – P. 129–154.

14. Hydrocarbon Process. – 1970. – № 49 (9). – P. 167–173.

15. MATLAB. – URL: <http://radiotronics.ru/soft/matlab.html> (дата обращения: 17.10.2018).

16. *Mikshina V.S., Martynenko V.G.* Continuum Composition Models to describe mult component Reaction Kinetics // Reaction Kinetic Catal. Lett. – 1985. – V. 29, № 1. – 5 p.

17. *Mikshina V.S., Martynenko V.G., Taganov I.N.* Ontinuum composition models to describe multicomponent reaction kinetics // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1985. T. 29. № 1. C. 21-26.

18. *Murphy J.R., Smith M.R. and Viens Ch.* Oil and Gas Journal. – 1970. – № 68(23). – P. 108–112.

19. *Pogorelovsky M.A., Mikshina V.S., Nazina N.B., Zaikin P.V.* To the question of mathematical modeling of multicomponent processes of oil refining and petrochemistry-based continuous approach: preparation of input data // International Scientific and Practical Conference "Information Innovative Technologies". – Prague, 2017.

20. Python на русском – скрипты, библиотеки, модули. – URL: <https://pythonru.com/> (дата обращения: 19.11.2018).

21. REDUCE Computer Algebra System. – URL: <http://www.reduce-algebra.com/> (дата обращения: 17.10.2018).

22. *Speight J.G.* The Chemistry and Technology of Petroleum. – 3rd ed. – Marcel Dekker, New York, 1998.

23. *Tajbl D.G.* Petroleum Refinign Handbook, Myers, R.A. (Ed.), McGraw-Hill Book Co., New York, 1986, Section 2.35-2.42.

24. *Weekman L., Vern W.* AICHE. Monograph Series. – 1979. – V. 75, №11. – P. 29–42.
25. *Wei J., Kuo J.C.* A Lumping of Mixtures with Many Parallels First – Order Reaction. – Chem. English. Journal. – 1970. – V.1, №3. – P. 129–134.
26. *Wei J., Kuo J.C.* Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems // Ind. Eng. Chem. Fundamentals. – 1968. – V. 8, № 1. – P. 114–133.
27. *Wei J., Prater C.* Advances in Catalysis. – 1962. – V. 13. – P. 203–215.
28. *Андронов А.А.* Теория колебаний. – М.: Физматгиз, 1959. – 913 с.
29. *Анчита Х., Снейт Дж.* Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер. с англ. / под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб.: Профессия, 2012. – 384 с.
30. *Арушанян О.Б., Залеткин С.Ф.* Решение систем обыкновенных дифференциальных уравнений методами Рунге – Кутты: учеб. пособие. – М., 2014. – 58 с.
31. *Ахмадова Х.Х., Махмудова Л.Ш., Ибрагимова М.Д., Сыркин А.М.* Становление нефтехимической промышленности в СССР на основе углеводородов газов термокрекинга // Нефтегазопереработка – 2015: Материалы Международной научно-практической конференции, Уфа, 20 мая 2015 года / ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». – Уфа: Государственное унитарное предприятие «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан», 2015. – С. 25–27.
32. *Белинская Н.С.* Кинетическая модель процесса производства дизельных топлив // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. – 2013. – № 2 (6). – С. 145–149.
33. *Белинская Н.С., Иванчина Э.Д.* Совершенствование работы сопряженной системы, процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти методом математического моделирования: дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. – Томск, 2015. – 170 с.

34. *Бесков В.С.* Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья // Катализ в промышленности. – 2008. – № 6. – С. 41–46.

35. *Билло Е.В., Сухаревская Е.С.* Увеличение октанового числа легких бензиновых фракций. – Кемерово, 2016.

36. *Боресков Г.К., Слинко М.Г.* Расчет каталитических процессов в промышленных реакторах // Химическая промышленность. – 1960. – №3. – С. 17–25.

37. *Быков В.И., Кытмапов А.М., Лазман М.З.* Методы исключения в компьютерной алгебре многочленов. – Новосибирск: Наука, 1991. – 233 с.

38. *Быков В.И., Федотов А.В.* Оптимизация реакторов с падающей активностью катализатора. – Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. – 198 с.

39. *Валиева Ю.А., Мустафина С.А., Спивак С.И.* Моделирование и оптимизация процесса олигомеризации метилстирола // Дифференциальные уравнения и приложения: труды Средневолжского математического общества. – 2004. – Т. 6, № 1. – С. 75–81.

40. *Валиева Ю.А., Мустафина С.А., Спивак С.И.* Оптимизация каталитических процессов на основе принципа максимума Понтрягина // Вестник Башкирского ун-та. – 2004. – №4. – С. 3–6.

41. *Волков В.М., Ковалева И.Л., Напрасников В.В.* Алгоритмическая реализация численных методов / Учебно-методический комплекс Беларусь. 2018. – 136 с.

42. *Вэй Дж., Претер Ч.* Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. – М.: Мир, 1965. – С. 68–80.

43. Гидрогенизационные процессы. – URL: <http://www.tehnoinfo.ru/pererabotkanefitiigaza/34.html> (дата обращения: 18.09.2018).

44. Гозлинг С.Д., Вильхер Ф.П., Сулливан М., Моунтфорд Р.А. Получение ВТК из сжиженного нефтяного газа // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1992. – №5. – С. 645–649.

45. ГОСТ 34.602-89. Информационная технология (ИТ). Комплекс стандартов на автоматизированные системы. Техническое задание на создание автоматизированной системы. – Москва. Изд-во Стандартиформ, 2009.

46. ГОСТ Р50923-96. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерени. Введ. 07.10.1996. Переиздание 01.01.2008. – М: Изд-во стандартов, 2008. – 12 с.

47. Губина Т.Н., Андропова Е.В. Решение дифференциальных уравнений в системе компьютерной математики Mathima: учеб. пособие. – Елец: ЕГУ им. И.А. Бунина, 2009. – 99 с.

48. Гэри Дж. Х., Хэндверк Г.Е., Кайзер М.Дж. Технологии и экономика нефтепереработки. – СПб.: Профессия, 2013. – 439 с.

49. Денбиг К.Г. Теория химических реакторов. – М.: Наука, 1968. – 191 с.

50. Дорохов А.Г. [и др.]. Химия и технология топлив и масел. – 1972. – № 11. – С. 6–9.

51. Егоров Ю.В. Некоторые задачи теории оптимального управления тепловыми и диффузионными процессами // Журнал высшей математики и математической физики. – 1963. – Т. 3, вып. 9. – С. 98–110.

52. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Химия, 1985. – 464 с.

53. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. – М.: Химия, 1978. – 387 с.

54. Жоров Ю.М., Гуреев А.А., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1981. – 221 с.

55. *Загоруйко А.Н.* Основы математического моделирования каталитических реакторов. Учебно-методическое пособие. Новосибирск. Редакционно-издательский центр НГУ, 2015. 64 с.

56. *Заикин П.В., Микишина В.С., Лысенкова С.А.* Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений математической модели кинетики процесса нефтепереработки // Вестник кибернетики. – 2018. – № 2. – С. 120–126.

57. *Золотухин В.А.* Технология бесконтактного гидрокрекинга углеводородов для глубокой переработки нефти и нефтяных остатков // Нефть, газ, промышленность. 2014. № 1 (51). С. 26-31.

58. *Зырянова И.В., Белинская Н.С.* Исследование и повышение эффективности процесса гидрокрекинга нефтяного сырья: магистерская диссертация. – Томск, 2018.

59. *Бесков В.С., Жармаханбетов Ф.К., Юсифова Д.А.* Кинетика и моделирование каталитической переработки многокомпонентных смесей в нефтяной промышленности // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докл. – Казань, 2003. – Т. 4. – С. 361-370.

60. *Каминский Э.Ф., Прокопюк А.С., Хавкин В.А. и др.* Селективный гидрокрекинг: Способ повышения октанового числа бензинов // ХТТМ. – 1996. – № 1. – С. 18–20.

61. *Кафаров В.В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1971. – 496 с.

62. *Козлов И.Т., Хавкин В.А., Нефедов Б.К.* Селективный гидрокрекинг легких бензиновых фракций // ХТТМ. – 1985. – № 7. – С. 13–15.

63. *Колесников С.И.* Научные основы производства высокооктановых бензинов с присадками и каталитическими процессами. – М.: Нефть и газ, 2007. – 539 с.

64. Конструкция реактора гидрокрекинг – химические процессы. – URL: https://studwood.ru/1001635/tovarovedenie/konstruktsiya_reaktora_gidrokrekinga (дата обращения: 10.09.2018).

65. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Кузьменко Е.А.* Изучение физико-химических и технологических закономерностей химических процессов с использованием информационных технологий. – Томск: Изд-е ТПУ, 1993.

66. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Кузьменко Е.А.* Компьютерное прогнозирование оптимальной эксплуатации промышленных установок риформинга: препринт. – Томск: Изд-во СО РАН, 1992. – 65 с.

67. *Кравцов А.В., Мойзес О.Е., Ушева Н.В.* Математическое моделирование многокомпонентных химических процессов / Уч. пос. ТПУ, Томск, 1994. 95 с.

68. *Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Яблонский Г.С.* Оценка энергии активации реакций пиролиза бензинов. – Новосибирск: СО АН СССР, 1986. – 26 с.

69. *Крейн Дж.* Модель процесса каталитического риформинга. // Труды IV Международного нефтяного конгресса. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – Т.3. – 34 с.

70. *Магарил Р.З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: Химия, 1985. – 28 с.

71. *Маков В.М.* Анализ состояния нефтеперерабатывающей промышленности Российской Федерации // Вестник экономики и менеджмента. – 2017. – 2(8). – С. 58–67.

72. *Мартыненко В.Г., Носков А.С., Гершан В.Д.* Вопросы моделирования кинетики многокомпонентных реакций // Шестая всесоюзная конференция по моделированию химических и нефтехимических процессов и реакторов. – 1977. – № 3. – С. 7–24.

73. *Мейерс Р.А.* Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд.; под ред. Глаголевой О.Ф., Лыковой О.П. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 944 с.

74. *Микшина В.С.* Математическое моделирование процесса гидрокрекинга бензиновых фракций: дисс. канд. тех. наук. – Томск, 1983. – 188 с.

75. Микишина В.С., Ельмендеев А.П. Алгоритм нахождения притока нефтяной скважины, оборудованной погружной установкой электроцентробежного насоса // В сборнике: Инновационные наукоемкие технологии. Доклады III международной научно-технической конференции. Под общей редакцией В.М. Панарина. 2016. С. 15–18.

76. Микишина В.С., Мартыненко В.Г. Математическая модель кинетики реакций гидрокрекинга алканов. Актуальные проблемы нефтехимии / Тезисы докладов Республиканской конференции. – Уфа, 1978. – 3 с.

77. Микишина В.С., Мартыненко В.Г. Математическая модель гидрокрекинга / Рукопись депонирована ОНИИТЭХИМ. – 1978. – № 2172/78. – 5 с.

78. Микишина В.С., Мартыненко В.Г. Этапы построения кинетической модели гидрокрекинга бензинов. Актуальные проблемы нефтехимии / Тезисы докладов Республиканской конференции. – Уфа, 1982. – 3 с.

79. Микишина В.С., Мартыненко В.Г., Сваровская Н.А. Некоторые вопросы группировки компонентов при моделировании процесса пиролиза / Рукопись депонирована в ОНИИТЭХИМ. – 1978. – № 220678Э. – 6 с.

80. Микишина В.С., Мартыненко В.Г., Таганов И.Н. Модели непрерывного состава для описания кинетики многокомпонентных процессов // Сборник докладов 1-го Всесоюзного симпозиума по макрокинетике и газодинамике. – Алма-Ата, 1984. С. 1–4.

81. Микишина В.С., Мартыненко В.Г., Таганов И.Н. Обобщение гетерогенной кинетики дискретного характера на смеси непрерывного состава. Актуальные проблемы нефтехимии // Тезисы докладов Республиканской конференции. – Уфа, 1982. – 2 с.

82. Микишина В.С., Мартыненко В.Г., Таганов И.Н. Исследование процесса пиролиза на моделях непрерывного состава // Химическая технология. – 1984. – № 3. – 4 с.

83. Микишина В.С., Мойзес О.Е., Мартыненко В.Г., Гершман В.Д. Исследование процесса гидрокрекинга на модели «непрерывного» состава

Томск. 1980. – 6 с. – Рукопись депонирована в ЦНИИГЭНефтехим (г. Москва) – 18 сентября 1980, № 67нх-80.

84. *Микишина В.С., Назина Н.Б., Заикин П.В.* Математическое моделирование кинетики реакций процесса нефтепереработки // Региональная информатика и информационная безопасность: сборник трудов / СПОИСУ. – СПб., 2016. – Вып. 2. – С. 152–155.

85. *Микишина В.С., Таганов И.Н., Мартыненко В.Г.* Анализ кинетических моделей гидрокрекинга алканов. Кинетика – 3 // Сборник докладов 3-й Всесоюзной конференции по кинетике гетерогенных реакций. – Калинин, 1980. С. 1–3.

86. *Микишина В.С., Хорман Н., Мартыненко В.Г., Гершман В.Д., Флокк В.* Анализ кинетических моделей процесса гидрокрекинга n-алканов в сб. / Материалы 3-й Всесоюзной конференции по кинетике гетеро-ген. каталитич. реакции. Калинин, 1980, т. 2. С. 302–309.

87. Мир нефтепродуктов: научно-технический журнал. – URL: <http://www.neftemir.ru/modules/news/index.php?storytopic=1&start=25> (дата обращения: 04.10.2018).

88. *Моисеев Н.Н.* Численные методы в теории оптимальных систем. – М.: Наука, 1971. – 424 с.

89. Описание изобретения к евразийскому патенту № 201370119. – URL: <http://eapatis.com/Data/EATXT/eapo2016/PDF//025230.pdf> (дата обращения: 16.02.2019).

90. Описание изобретения. – URL: http://sciact.catalysis.ru/file/patent_file/2630/download (дата обращения: 15.02.2019).

91. *Орочко Д.И., Суликов А.Д., Осипов Л.Н.* Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1971. – 352 с.

92. *Островский Г.М., Бережинский Т.А.* Оптимизация химико-технологических процессов: теория и практика. – М.: Химия, 1984. – 240 с.

93. *Паал З., Чичери Ж.* Каталитические реакции циклизации углеводов. – М.: Мир, 1988. – 266 с.

94. *Пак П.М., Мишин И.В., Цыбулевский А.М. [и др.]* Авторское свидетельство № 771145 А1 СССР, МПК C10G 13/04. Способ переработки бензиновых фракций путем гидрокрекинга: № 2588283: заявл. 09.03.1978: опубл. 15.10.1980; заявитель Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт по переработке газа, институт органической химии АН СССР, Горьковский опытный завод ВНИИ НП.

95. *Пантелеев А.В., Дмитраков И.Ф.* Применение метода дифференциальной эволюции для оптимизации параметров аэрокосмических систем // Труды МАИ. – Вып. № 37. – URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=13428> (дата обращения: 15.02.2019).

96. *Петров П.А.* Разработка универсальной модели каталитического реформинга бензинов // Записки горного института. – 2007. – № 173. – С. 141–143.

97. *Погореловский М.А., Заикин П.В.* Программа визуализации кривых семейства Пирсона: свидетельство о гос. регистрации программ для ЭВМ № 2016613923. Российская Федерация, от 15 февраля 2016 г.

98. *Погореловский М.А., Микишина В.С., Заикин П.В.* Алгоритмы аппроксимации многокомпонентных смесей математического моделирования // Материалы III Межрегиональной научно-практической конференции «Перспективные направления развития отечественных информационных технологий», 2017. – Севастополь, 2017.

99. *Погореловский М.А., Микишина В.С., Заикин П.В.* Аппроксимация эмпирических функций полиномами высших порядков // Вестник кибернетики. – 2015. – № 4 (20). – С. 129–134.

100. *Погореловский М.А., Микишина В.С., Назина Н.Б.* К вопросу математического моделирования кинетики реакций процессов нефтепереработки // Вестник кибернетики. – 2017. – № 4. – С. 92–99.

101. *Погореловский М.А., Микишина В.С., Назина Н.Б., Заикин П.В.* Агрегирование состава многокомпонентной смеси в математическом моделировании сложных динамических процессов // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Север России: стратегии и перспективы развития». Сургут, 26 мая 2017 г. – Сургут, 2017.
102. Про НПЗ. Установка гидрокрекинга. – URL: <https://pronpz.ru/ustanovki/gidrokreking.html> (дата обращения: 25.06.2019).
103. Процесс – гидрокрекинг: большая энциклопедия нефти и газа. – URL: <https://www.ngpedia.ru/id344599p1.html> (дата обращения: 10.09.2018).
104. *Рабинович Г.Б.* Исследование и оптимизация процесса каталитического риформинга с учетом дезактивации катализатора: дисс. канд. тех. наук. – Куйбышев, 1981. – 182 с.
105. *Радченко Е.Д., Кругликов В.Я., Ландау М.В.* Цеолитсодержащие катализаторы в процессе гидрокрекинга нефтяного сырья. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – 68 с.
106. *Разяпова Н.Ю.* Разработка технологии получения базовых масел из остатков гидрокрекинга: дисс. канд. тех. наук. – Москва, 2016. – 131 с.
107. *Россум Г., Дрейк Ф.Л.Дж., Откидач Д.С., и др.* Язык программирования Python. 2001. – 454 с.
108. *Рябов В.Д.* Химия нефти и газа. М.: Техника, 2004. 288 с.
109. *Савотченко С.Е., Кузьмичева Т.Г.* Методы решения математических задач в Maple. – Белгород: Изд. Белаудит, 2001. – 116 с.
110. *Сваровская Н.А.* Математическое моделирование процесса пиролиза бензиновых фракций Н.К.-150°C: дисс. канд. тех. наук. – Томск, 1980. – 127 с.
111. *Сваровская Н.А. [и др.]* Физико-химические вопросы построения укрупненных моделей. – Новосибирск: СО АН СССР, 1984. – 60 с.
112. *Сваровская Н.А.* Серийно-индивидуальный подход в моделировании многокомпонентных гомогенных процессов нефтехимии и нефтепереработки. – Томск: [б.н.], 2000.

113. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М.: АН СССР, 1958. – 686 с.

114. *Сибаров Д.А., Смирнова Д.А.* Катализ, каталитические процессы и реакторы: учеб. пособие. СПб.: Изд-во «Лань», 2016. 200 с.

115. *Смоликов М.Д., Бакланова О.Н.* Технология глубокой переработки нефти. Учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению подготовки магистров 240100.68 «Химическая технология и биотехнология» / М.Д. Смоликов, О.Н. Бакланова; Минобрнауки России, ФГБОУ высш. проф. образования «Омский гос. технический ун-т», Сибирское отд-ние РАН, ФГБУ науки «Ин-т проблем перераб. углеводов». Омск, 2011.

116. *Солодова Н.Л., Черкасова Е.И.* Тенденции развития нефтепереработки в России // Вестник Технологического университета. – 2016. Т. 19. № 21. С. 57–63.

117. Состав нефти. – URL: <http://proofoil.ru/Oilchemistry/chemicalconstituents.html> (дата обращения: 02.09.2018).

118. *Стехина К.Н., Тумаков Д.Н.* Решение дифференциальных уравнений в пакете mathematica. – Казань, 2014.

119. *Танатаров М.А. [и др.]* Производство неэтилированных бензинов. Переработка нефти: тем. обзор. – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1981. – 76 с.

120. *Топильников В.И., Сосна М.Х.* Моделирование процесса гидрокрекинга парафиновых углеводородов // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – №2. – С. 34–38.

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

122. *Уэй Дж., Претер Ч.* Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции / под ред. А.А. Баладина, А.М. Рубинштейна. – М.: Мир, 1965. – С. 68–280.

123. *Фан Л.Ц., Вань Ч.С.* Дискретный принцип максимума: пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 180 с.

124. *Федоренко Р.П.* Приближенное решение задач оптимального управления. – М.: Наука, 1978. – 488 с.

125. *Фредерик М. Гиббс, Уильям Х. Кисом* Влияние технических требований на качество продуктов нефтепереработки. – Конференция по производству экологически чистых топлив в рамках 5-й международной выставки «Газ. Нефть – 97» в Республике Башкортостан.

126. *Хуттер Т.* Разработка кинетической модели реакций каталитического риформинга: дисс. кан. хим. наук. – Ленинград, 1972. – 95 с.

127. *Ямамото Масаити* Современное состояние процесса гидрокрекинга // Сэкию то сэкию катаку. – 1974. – № 1. – С. 85–90.

Научное издание

Микшина Виктория Степановна

Григоренко Виолетта Вячеславовна

Архипкина Маргарита Вячеславовна

Шайторова Ирина Анатольевна

Назина Нина Борисовна

О математическом моделировании каталитического крекинга

Монография

Издательство «Наукоемкие технологии»

ООО «Корпорация «Интел Групп»

<https://publishing.intelgr.com>

E-mail: publishing@intelgr.com

Тел.: +7 (812) 945-50-63

Подписано в печать 2.08.2021

Формат 60×84/16

Бумага офсетная. Печать цифровая

Объем 7,5 п.л. Тираж 30 экз.

ISBN 978-5-6046688-2-5



9 785604 668825