Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наукп

На правах рукописи

ФАСХУТДИНОВА РОЗА ИЛЬФАТОВНА

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор
Губайдуллин И.М.

Уфа - 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…….....5

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР…….....12

1.1 Современное состояние и тенденции развития процесса каталитической изомеризации……..12

1.2 Термодинамические закономерности и описание механизма реакций изомеризации…….….14

1.3 Качество сырья процесса изомеризации……..20

1.4 Влияние основных параметров на эффективность изомеризации пентан-гексановой фракции……...22

1.5 Виды катализаторов процесса изомеризации и их описание.....……24

1.6 Конструктивные особенности реакторов изомеризации.....28

1.7 Обзор существующих математических моделей процесса каталитической изомеризации…….....31

1.8 Обзор методов многокритериальной оптимизации…….....38

Выводы по главе 1.....40

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ.....42

2.1 Объект исследования – реакторный блок каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.....43

2.2 Подготовка промышленных исходных данных для математического моделирования……..45

2.3 Разработка схем химических превращений с учетом газов крекинга и создание кинетической модели……49

2.4 Математическое описание процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции – прямая кинетическая задача.....……...53

2.5 Исследование прямой задачи на жесткость.....56

2.6 Постановка обратной задачи расчета кинетических параметров процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.....59
2.7 Параллельный алгоритм решения задач глобальной оптимизации.....60
2.7.1 Постановка задачи глобальной оптимизации.....60
2.7.2 Асинхронный параллельный алгоритм.....63
2.7.3 Особенности программной реализации параллельного алгоритма.....65
Выводы по главе 2.....67
ГЛАВА 3. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ.....69
3.1 Результаты решения прямой и обратной задач.....69
3.2 Проверка кинетических параметров обратимых реакций на термодинамическую согласованность.....71
3.3 Результаты расчета концентрационных и температурный профилей промышленного процесса.....74
Выводы по главе 3.....79
ГЛАВА 4. МНОГОКРИТЕРИАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКТОРНОГО БЛОКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ.....81
4.1 Многокритериальная оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.....81
4.2 Алгоритм NSGA-II многокритериальной оптимизации к задаче выбора оптимального режима.....84
4.3 Результаты многокритериальной оптимизации. Оптимальные технологические режимы.....86
Выводы по главе 4.....94

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....96

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....97

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....98

ПРИЛОЖЕНИЕ А.....110

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....112

ПРИЛОЖЕНИЕ В.....113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В современной практике производства топлив идет постоянное ужесточение требований к качеству автомобильных бензинов, а именно эксплуатационных и экологических. Важным эксплуатационным параметром является октановое число, высокое значение которого очень сильно зависит от компонентного состава. Очевидно, чем лучше изучен компонентный состав, тем больше возможности добиться оптимальных технологических условий проведения каталитических процессов с целью получения высокооктанового бензина с соблюдением всех экологических требований. Подробную информацию по компонентному составу можно получить лишь на основе глубокого изучения химизма каталитического процесса, что в свою очередь, требует разработки детализированной кинетической модели. В работах Колединой К.Ф. была разработана детализированная кинетическая модель промышленного каталитического процесса риформинга на основе группировки по нафтеновым, по парафинам и по ароматическим углеводородам [1]. Детализированная кинетическая модель позволила определить оптимальные технологические режимы для получения высокооктанового риформата, который является одним из основных компонентов при получении автомобильного бензина компаундированием (смешиванием) с продуктами из других каталитических процессов. Для разработки новых технологий процесса компаундирования методами математического моделирования и информационных технологий, необходимо провести подробный анализ химизма всех процессов участвующих в формировании компонентов компаундирования. Основные из них реформат, продукты каталитического крекинга и изомеризат. Изомеризат – продукт процесса каталитической изомеризации (КИ) легких парафинов. Процесс КИ создан для получения большого объема разветвленных углеводородов в промышленных масштабах. Разветвленные углеводороды обладают более высоким октановым числом, нежели линейные углеводороды. Например, у н-пентана показатель октанового числа по исследовательскому методу составляет 62 пункта,

в то же время у 2-метилбутана данный показатель составляет 93 пункта. У данного процесса можно выделить несколько преимуществ перед другими каталитическими процессами для производства автомобильных бензинов. Главное преимущество, с точки зрения капитальных вложений, – процесс является наиболее экономически выгодным. Сюда же можно отнести простое аппаратурное оформление и мягкие условия ведения технологического режима. В отечественной нефтеперерабатывающей отрасли известны случаи переоборудования установок каталитического риформинга под установки каталитической изомеризации.

Для увеличения эффективности процесса каталитической изомеризации возникает необходимость подбора оптимального режима работы промышленной установки. С помощью многокритериальной оптимизации можно добиться увеличения селективности по высокооктановым компонентам. Для многоцелевой оптимизации необходимо разработать детализированную кинетическую модель, которая будет описывать процесс в достаточно широких пределах режима эксплуатации, обладать высокой гибкостью, позволяющей вносить изменения в технологическую схему, производить расчеты для определения состава реакционной смеси и т.д. Кроме того, перечень задач, в которых возможно применение кинетической модели очень обширен. Математическое описание кинетики процесса позволит производить модернизацию существующих установок, помочь в управлении процессом путем подбора технологических параметров для достижения поставленных целей перед эксплуатирующим персоналом.

Разработанные детализированные кинетические модели каталитических процессов риформинга и изомеризации будут служить фундаментом для разработки новых технологий компаундирования автомобильных бензинов на основе знаний физической химии (кинетики процесса), математического моделирования и информационных технологий.

Развитие мощностей вычислительных систем и информационных технологий таких, как теория больших данных, технологии параллельных вычислений, новых высокоустойчивых численных методов, позволяет решать

высокоразмерные, многопараметрические, промышленно значимые крупные технологические задачи. Интенсификация существующих процессов требует разработки их компьютерных аналогов, на основе математической модели. Создание компьютерного аналога – это сложный, многоуровневый процесс создания информационно-аналитической вычислительной системы, которая включает в себя достижения фундаментальных знаний физики, химии, математики, численных методов, информационных технологий, а также визуализации.

Детальное изучение всех составляющих промышленных каталитических процессов методами математического моделирования является очень востребованной и актуальной задачей, как в плане глубокого понимания физико-химических процессов, развития методов математического моделирования, так и в плане создания новых прорывных практически значимых технологических решений.

Цель работы

Кинетическое моделирование процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции и многокритериальная оптимизация условий его проведения в реакторном блоке.

Задачи исследования

1. Разработка схемы химических превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, учитывающая гидрокрекинг образования газов.

2. Постановка и решение прямой и обратной задач химической кинетики процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции с целью определения констант скоростей и энергий активации химических превращений.

3. Анализ кинетических параметров обратимых реакций и проверка их на термодинамическую согласованность.

4. Многокритериальная оптимизация на основе разработанной кинетической модели с целью увеличения содержания высокооктановых индивидуальных компонентов, степени превращения н-пентана и н-гексана и снижения выхода продуктов гидрокрекинга.

Научная новизна

1. Разработана кинетическая модель каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, учитывающая образование побочных продуктов – метана, этана, пропана, н-бутана и изобутана, а также неизотермичность процесса и изменение мольного расхода реакционной смеси.

2. Разработан программный комплекс многокритериальной оптимизации на основе детализированной кинетической модели процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.

3. В рамках многокритериальной оптимизации исследуемого процесса рассчитаны оптимальные режимы, позволяющие одновременно максимизировать выход целевых изомеров и минимизировать выход побочных газов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработанную кинетическую модель можно использовать для подбора оптимального технологического режима и количества катализатора, а также для усовершенствования существующих промышленных установок с помощью изменения конфигураций реакторного блока. Данная модель подходит также для создания учебных тренажеров для рабочего персонала, создания отечественных программных обеспечений для выполнения инжиниринговых расчетов по кинетике каталитической изомеризации (как аналог Aspen Hysys, Honeywell UniSim Design, Aspen Plus).

Положения, выносимые на защиту

1. Многостадийный (44 стадии) детализированный механизм реакций процесса КИ пентан-гексановой фракции, включающий в себя реакции образования индивидуальных продуктов гидрокрекинга.
2. Термодинамически согласованные кинетические параметры прямых и обратных реакций.
3. Анализ и выбор численного метода для решения жестких задач математической модели процесса каталитической изомеризации.
4. Программа расчета оптимального режима ведения процесса каталитической изомеризации с заданием нескольких критериев оптимизации.

Методология и методы исследования

Научный фундамент методологии базируется на теории химической кинетики, методах решения дифференциальных уравнений, законах действующих масс и термодинамики.

Степень достоверности результатов и апробация работы

Достоверность полученных результатов подтверждается базированием работы на фундаментальных законах математики и химии. Кроме того, адекватное описание результатов расчётов по составу на выходе из реакторного блока и перепадов температур после каждого реактора соответствует промышленным данным. Тепловой эффект обратимых реакций и температурная зависимость константы равновесия, рассчитанные из кинетических параметров, подобранных при решении обратной задачи, согласуются с теоретической.

Результаты работы были представлены на следующих Международных и Всероссийских конференциях: XIV, XVI Международной научной конференции «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании» (г. Саранск, 2019 г., 2021г.); IX Международной научной молодежной школе-семинаре «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» имени Е.В. Воскресенского» (г. Саранск, 2020 г.); Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа» (г. Уфа, 2020 г.); Международной Воронежской весенней математической школе «Современные методы теории краевых задач» (г. Воронеж, 2021 г.); XV Международной конференции «Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2021) » (г. Волгоград, 2021 г.); Международной научно-практической конференции "Интеллектуальные информационные технологии и математическое моделирование ", (пос. Дивноморское 2021 г.); V Международной конференции «Суперкомпьютерные технологии математического моделирования (СКТеММ-2022)» (г. Москва, 2022 г.); Семинаре Института Механики им. Р.Р. Мавлютова

УФИЦ РАН, (г. Уфа, 2023г.); Семинаре в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, 2023 г.); Семинаре Института вычислительной математики и математической геофизики СО РАН «Общеинститутский семинар» (г. Новосибирск, 2023 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Аспиранты) № 20-37-90094 (2020-2022) «Многокритериальная оптимизация каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции».

Личный вклад автора

Автором совместно с научным руководителем определена тема диссертационной работы, поставлены цели и задачи исследования. Лично автором проведен анализ литературных данных, выполнена обработка исходных данных, разработано программное обеспечение кинетического моделирования, проведены расчетные эксперименты с описанием их результатов, обсуждением и публикацией полученных результатов.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 12 научных трудов, из них 6 научных статей: 1 – в RSCI, 4 – в зарубежных журналах, индексируемых базами данных и систем цитирования Scopus и Web of Science, 1 – в журнале, входящем в РИНЦ, тезисы 6 докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 109 наименований и приложений. Диссертация изложена на 131 страницах машинописного текста, включает 37 рисунков, 16 таблиц и 3 приложения.

Благодарность

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Губайдуллину Иреку Марсовичу за консультации, постановку цели и задач, советы и ценные замечания в работе над диссертацией. Автор также благодарит д.ф.-м.н. Коледину Камилу Феликсовну за наставления и всестороннюю поддержку; Зайнуллина Равиля Забитовича за консультации и советы по вопросам физической химии и термодинамики, а также Фасхутдинова Азамата Гумеровича за неоценимую помощь и поддержку, оказанную на всех этапах выполнения данной работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Объект исследования – промышленная каталитическая изомеризация представляет собой сложный, многоуровневый химико-технологический процесс, где происходят одновременно быстрые и медленные физические процессы, и многостадийные химические превращения с постоянными переносами тепла и массы. Адекватность математического моделирования в первую очередь зависит от возможности получить необходимый и достаточный объем данных по составу исходного сырья, по динамики изменения в ходе химических превращений концентраций максимального числа компонентов, значения технологических параметров (температура, давление и т.п.), конструктивные показатели реакторов и химико-технологических систем оформления всего процесса в целом. Далее, необходимо провести системный анализ данных, с целью подбора математического описания физико-химических процессов на различных уровнях – на зерне катализатора, в слое катализатора, реакторного блока и аппарата в целом. Уравнения математического описания должны максимально адекватно описать исследуемые процессы в широких пределах изменения всех рассматриваемых параметров. Уровень сложности математического описания должен удовлетворить возможности применения существующих устойчивых численных методов, эффективных параллельных алгоритмов и мощности вычислительных систем. Далее проведён анализ и обзор информации по исследуемому объекту, по уже решенным задачам в области математического моделирования и оптимизации каталитических процессов. Итогом анализа и обзора будет формализация перечня новых задач научного исследования, которые могут быть решены независимо, но их взаимосвязь должна обеспечивать достижение единой новой задачи - цели научно-практической работы.

1.1 Современное состояние и тенденции развития процесса каталитической изомеризации

В современном мире идет постоянное ужесточение экологических и эксплуатационных характеристик автомобильных бензинов. Экологические

классы Евро-5 и Евро-6 существенно ограничивают в моторном топливе содержание углеводородов ароматической структуры, в т.ч. бензола, олефиновых углеводородов, а также серы. В таблице 1.1 можно увидеть динамику изменения требований на автомобильные бензины [2].

Таблица 1.1 – Динамика изменения требований на автомобильные бензины

Параметр	Евро-2	Евро-3	Евро-4	Евро-5
Содержание ароматики, об. %, не более	-	42	35	35
Содержание олефинов, об. %, не более	-	18	18	18
Содержание бензола, об. % не более	5,0	1,0	1,0	1,0
Содержание кислорода, масс. %, не более	-	2,7	2,7	2,7
Содержание серы, ppm, не более	500	150	50	10
Содержание свинца, г/л, не более	0,013	Нет	Нет	Нет

Таким образом, сегодня для достижения таких характеристик автомобильных бензинов нефтеперерабатывающие комплексы должны иметь современные каталитические процессы. Одним из таких процессов является КИ пентан-гексановой фракции. Данный процесс интересен тем, что среди каталитических процессов, предназначенных для повышения октанового числа топлива, имеет наиболее высокие технико-экономические показатели [3].

Процесс изомеризации основан на явлении изомерии, которая была объяснена еще в 1864 году русским химиком А.М. Бутлеровым. Согласно его теории, изомерами называются соединения, обладающие одинаковым элементным составом, но различным химическим строением. Он предположил, что изомерия

возникает благодаря различной взаимной расположенности атомов в молекулах [4]. Например, с точки зрения октанового числа н-пентан имеет 61,7 пунктов по исследовательскому методу, а октановое число его изомера 2-метилбутана составляет 92,3 пунктов.

Таким образом, процесс КИ пентан-гексановой фракции позволяет в промышленном масштабе производить высокооктановые компоненты автобензинов из сырья с низкими октановыми числами.

Процесс каталитической изомеризации пользуется большой популярностью в мире. В настоящее время основными обладателями технологий являются компании UOP, Axens, Sub-Chemie. В России разработан процесс Изомалк-2 (НПП «Нефтехим»).

1.2 Термодинамические закономерности и описание механизма реакций изомеризации

Как уже отметили, сырьевой базой процесса изомеризации являются низкооктановые смеси, которые содержат в своем составе высокую долю парафиновых и нафтеновых углеводородов с 5-6 молекулами углерода. Поэтому рассмотрим только термодинамические аспекты изомеризации и механизм реакций для указанных углеводородов.

При протекании процесса КИ пентан-гексановой фракции с целью производства топлива могут в той или иной мере реализовываться следующие реакции [5, 6]:

а) Изомеризация парафиновых углеводородов;

б) Размыкание колец циклоалканов;

в) Гидрирование ароматических соединений;

г) Гидрокрекинг линейных алканов и их изомеров.

Если первые три группы реакций являются целевыми или желательными, то реакции гидрокрекинга являются побочными [7].

В целом, количество заместителей в боковой цепи парафинов и изменение температуры практически не влияют на количество теплоты изомеризации. В то же

время, на теплоту изомеризации оказывает влияние расположение заместителей между собой [8].

Реакции изомеризации легких парафиновых углеводородов относятся к равновесным и на примере н-пентана протекают по следующей схеме:

$$\text{н} - C_5H_{12} \leftrightarrow \text{изо} - C_5H_{12},$$

При этом объём веществ, при протекании реакций практически остается неизменным, поэтому термодинамическое равновесие реакций изомеризации зависит только от температуры. Доказано, что при уменьшении температуры и увеличении времени пребывания реакционной смеси в реакторах происходит увеличение выхода изомеров. А повышение температуры процесса влияет на повышение скорости реакции. Таким образом, необходимо подобрать такую оптимальную температуру, чтобы при снижении не привела к низкой скорости реакции, а при увеличении выход изомеров не ограничивался термодинамическим равновесием (рисунок 1.1) [9].

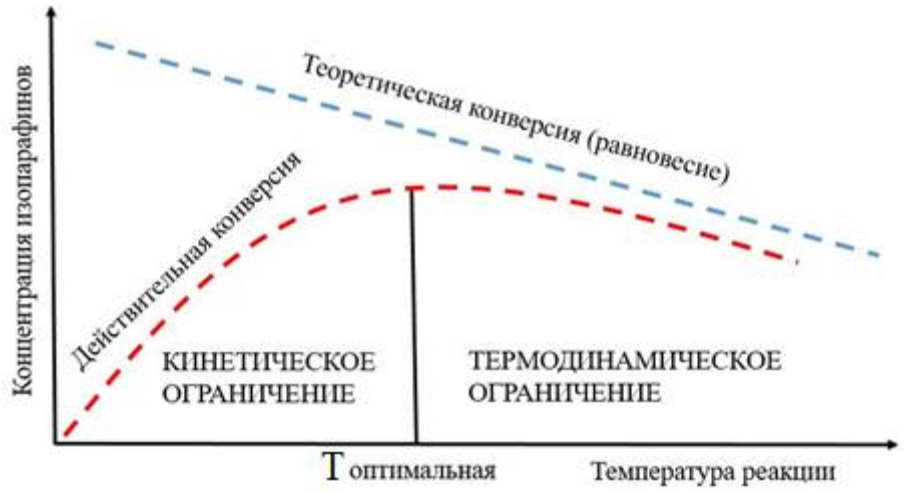


Рисунок 1.1 – Влияние температуры проведения процесса на выход изоалканов

В качестве примера в таблице 1.2 приведены равновесный состав смесей линейных алканов и их изомеров при разных температурах процесса КИ.

Таблица 1.2 – Равновесный состав смесей линейных алканов и их изомеров при разных температурах процесса КИ

Компонент	Состав, % мол.				
	25 ℃	127 ℃	227 ℃	327 ℃	527 ℃
н-бутан	28,0	44,0	54,0	60,0	68,0
Изобутан	72,0	56,0	46,0	40,0	32,0
н-пентан	3,0	11,0	18,0	24,0	32,0
2-метилбутан	44,0	65,0	63,0	67,0	63,0
н-гексан	1,3	6,3	13,0	19,0	26,0
монометилпентаны	9,6	23,5	36,0	42,0	64,0
диметилпентаны	89,1	70,2	51,0	39,0	10,0

При расчетах нужно учитывать, что на практике при изомеризации н-пентана образуется только один изомер – это 2-метилбутан. Теоретически возможный изомер н-пентана 2,2-диметилпропан на практике не образуется. Это связано с тем, что первичный карбоний-ион, которому необходима стадия перегруппировки, является неустойчивым [7].

Реакции изомеризации являются экзотермическими с небольшим выделением тепла, которое составляет примерно от двух до двадцати кДж/моль [7, 10].

Значение теплового эффекта можно найти согласно закону Гесса. Он будет равен разности между теплотой образования продуктов реакции и теплотой образования исходных веществ.

$$\Delta H_P^0 = \sum_{i=1}^{n} [v_i (\Delta H_{\text{обр}}^0)_i]_{\text{прод}} - \sum_{j=1}^{n} \left[v_j (\Delta H_{\text{обр}}^0)_j\right]_{\text{исх}}, \quad (1.1)$$

$$\Delta H_{\text{Р}} = \Delta H_P^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_P(T)dT \qquad (1.2)$$

$$\Delta C_P(T) = C_{pi}(T) - C_{pj}(T) \qquad (1.3)$$

$$C_{pi}(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4 \qquad (1.4)$$

где ν_i и ν_j – количество веществ, соответственно продуктов реакции и исходных веществ, моль; $\Delta H^0_{\text{обр}}$– энтальпии образования соответственно продуктов реакции и исходных веществ при температуре 298 К, кДж/моль; $\Delta C_P(T)$ – изменение удельной теплоемкости, $\frac{\text{Дж}}{(\text{моль}*\text{К})}$; $C_{pi}(T)$ – удельная теплоемкость *i*-го компонента при температуре *T*, $\frac{\text{Дж}}{(\text{моль}*\text{К})}$; a_i, b_i, c_i, d_i, e_i – коэффициенты температурной зависимости теплоемкости *i*-го компонента.

Показатели энтальпии образования некоторых алканов линейного строения и их изомеров представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Показатели энтальпии образования некоторых алканов линейного строения и их изомеров [11, 12].

н-алкан	$\Delta H^0_{\text{обр}}, 298*$, кДж/моль	изо-алкан	$\Delta H^0_{\text{обр}}, 298*$, кДж/моль	$\Delta H^0_{\text{реак}}, 298*$, кДж/моль
н-бутан	-126,8	изобутан	-135	-8,2
н-пентан	-146,4	2-метилбутан	-154,5	-8,1
н-гексан	-167,19	2-метилпентан	-	-7,1
		3-метилпентан	-	-4,4
		2,2-диметилбутан	-	-18,3
		2,3-диметилбутан	-	-10,6

Если энтальпия образования продуктов меньше, чем энтальпия образования исходных веществ, ($\Delta H_P < 0$), то выделяется теплота $\Delta Q_P = -\Delta H_P$; называемая

теплотой реакции. Если при химическом превращении теплосодержание смеси увеличивается (($\Delta H_P > 0$), то происходит поглощение теплоты.

Тепловой эффект обратимой реакции равен разности энергий активации обратной и прямой реакций. Это фундаментальное соотношение можно наглядно продемонстрировать на диаграмме, показывающей изменение энергетического потенциала по пути реакции (рисунок 1.2). Потенциалы исходного вещества и продукта обозначены $E_{исх}$ и $E_{прод}$. Для протекания реакций, необходимо преодолеть энергетический барьер величиной E_1 (энергия активации прямой реакции). Аналогично, для обратного превращения, условием будет преодоление E_2. Разность между E_1 и E_2 - освобожденная энергия в результате превращения - тепловой эффект Q_P. Для экзотермической реакции $Q_P > 0$ и $E_2 > E_1$ (рисунок 1.2). Для эндотермической $Q_P < 0$ и $E_2 < E_1$ [13].

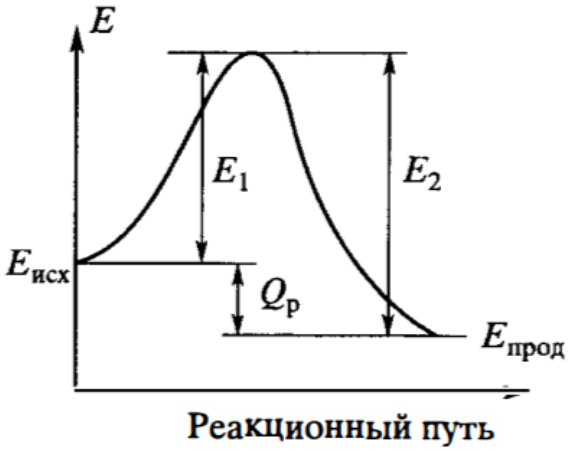


Рисунок 1.2. Изменение энергетического потенциала реагирующей системы Е по пути реакции [13]

На скорость достижения равновесия и на механизм превращения углеводородного сырья существенное влияние оказывает и тип катализатора.

Рассмотрим механизм изомеризации в присутствии бифункциональных катализаторов. Данный тип катализаторов состоит из металлического и кислотного

центров. Механизм изомеризации на данном типе катализаторе протекает следующим образом:

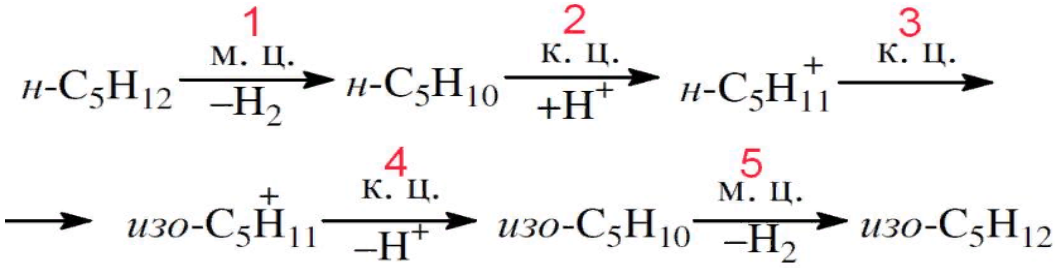


Рисунок 1.3 – Механизм реакции изомеризации на бифункциональном катализаторе [1]

Первая стадия протекает на металлических центрах катализатора: образуется олефиновый углеводород вследствие отщепления водорода у линейного алкана;

Вторая стадия протекает на кислотном центре: олефиновый углеводород превращается в карбений-ион;

Третья стадия: изомеризация образовавшегося карбений-иона;

Четвертая стадия: после третьей стадии карбений-ион обратно отдает протон кислотному центру катализатора и превращается в олефиновый углеводород;

Пятая стадия: на металлических центрах катализатора олефиновый углеводород гидрируется и образуется алкан изомерной структуры.

Самой медленной стадией описанного выше механизма является вторая стадия, где образуется карбоний-ион. А первая и пятая стадии, где происходит отщепление, и присоединение водорода протекают быстрее остальных стадий [14, 15].

Если рассматривать скорости изомеризации отдельных углеводородов, то самой высокой скоростью реакции обладает реакция образования 2-метилбутана из н-пентана.

Известно, что скорость процесса каталитической изомеризации с увеличением длины углеродной цепи тоже возрастает [16]. Изомеризация алкана с меньшей молекулярной массой в смеси с алканом большей молекулярной массы протекает с наиболее высокой скоростью, нежели в чистом виде [16]:

$$\text{изо} - C_5H_{11}{}^+ + \text{н} - C_4H_{10} \rightarrow \text{изо} - C_4H_{10} + \text{втор} - C_4H_9{}^+$$

Рассматривая гексаны отдельно, скорости изомеризации располагаются следующим образом [17]: 2,2-диметилбутан < 2,3-диметилбутан < н-гексан < метилпентаны.

Применение бифункционального катализатора обуславливает протекание множества параллельно-последовательных протекающих реакций. Кроме того, эти все данные реакции в должной степени зависят от условий их проведения. Для более точного описания кинетики каталитической изомеризации необходимо учесть также, что помимо целевых реакций изомеризации протекают и побочные реакции гидрокрекинга [17, 18]. Доказано, что с ростом числа атомов углерода эндотермичность распада понижается, однако сама вероятность распада углеводорода возрастает. Из этого следует, что выход побочных продуктов гидрокрекинга с ростом углеродной цепи парафина увеличивается [16].

Реакции гидрокрекинга могут привести кислотные и металлические активные центры катализатора к быстрому закоксовыванию. Поэтому процесс каталитической изомеризации проводят при повышенном давлении и в присутствии водородсодержащего газа (ВСГ) [5].

1.3 Качество сырья процесса изомеризации

Сырьем установок изомеризации являются, в основном, легкие прямогонные фракции н.к.-62 °С или н.к.-70 °С, ограничение нижнего температурного предела связано со снижением полезной производительности установки, верхнего – с избыточным увеличением выхода продуктов крекинга. Кроме того, изомеризации можно подвергать пентановые и гексановые фракции (или их смеси), выделяемые на установках фракционирования газов, а также бензиновые фракции каталитического риформинга, гидрооблагораживания, гидрокрекинга.

При ведении процесса необходимо принять всевозможные меры по защите катализаторов от отравления различными примесями. Например, гетерогенные

соединения, такие как серосодержащие и азотсодержащие, могут присутствовать в исходном сырье или ВСГ [3].

Так сернистые соединения во время протекания процесса могут блокировать платиновые активные центры. Это происходит вследствие разрушения сернистых соединений и образования сероводорода. Далее сероводород активно реагирует с платиновым центром катализатора и образуется сульфид металла.

Азотистые соединения разрушаются с образованием аммиака, который, обладая основными свойствами, уменьшает кислотную активность катализатора и приводит к повышению расхода хлора.

Вода может вступить во взаимодействие с донорно-акцепторными центрами хлорированного оксида алюминия с образованием новых гидроксильных групп, снижающих концентрацию активных центров на поверхности Al_2O_3 тем самым вызвать негативные последствия. Вода может попасть реакционную среду вместе с исходным сырьем и водородсодержащим газом, а также вследствие гидрирования кислородсодержащих соединений [7].

Более высшие гомологи н-алканов, а также нафтены и ароматика, такие как бензол, метилциклопентан, н-гептан и т.д., содержащиеся в сырьевой смеси, в ходе изомеризации в среде бифункциональных катализаторов подвергаются следующим реакциям:

$$C_6H_6 + 3H_2 \leftrightarrow C_6H_{12}$$

$$C_5H_9CH_3 \leftrightarrow C_6H_{12}$$

$$C_7H_{16} + H_2 \leftrightarrow C_3H_8 + C_4H_{10}$$

Гидрирование бензола - реакция высокоэкзотермичная, оказывает сильное влияние на изменение температурного профиля в слое катализатора, приводя к перегреву его отдельных областей и потере активности. Нафтены являются ингибиторами катализатора. Метилциклопентан имеет сильное сродство к поверхности катализатора и занимает активные центры, снижая адсорбцию других молекул. Углеводороды с количеством атомов углерода в молекуле выше семи более склонны к реакциям крекинга, что приводит к снижению выхода целевого продукта – изомеризата.

1.4 Влияние основных параметров на эффективность изомеризации пентан-гексановой фракции

Говоря о влиянии основных параметров на эффективность процесса КИ пентан-гексановой фракции необходимо первым делом обозначить их влияние на химическое равновесие, степень превращения, селективность и выход побочных продуктов.

Наиболее сильное влияние на КИ оказывают:

- температура;
- давление;
- показатель объемной скорости подачи сырья;
- кратность циркуляции и концентрация водородсодержащего газа.

О влиянии температуры процесса на равновесный состав смеси было рассмотрено в разделе 1.4. Таким образом, высокая температура влечет за собой увеличение выхода метана, этана, пропана и бутанов. Это напрямую влияет на выход целевых продуктов и увеличению расхода ВСГ [19, 20].

Давление также оказывает существенное влияние на кинетику целевых и побочных реакций**.** Так, при повышении давления при мольном соотношении водород: углеводород равное 4:1 сдвигает равновесие химической реакции в сторону образования исходных веществ [5]. Таким образом, повышение давления снижает степень превращения исходного сырья, но повышает селективность изомеризации.

Однако известно [5, 19], что при повышении показателя давления свыше 4 МПа селективность изомеризации уменьшается в связи с увеличением роли побочных реакций. Следовательно, чрезмерное повышение давления нецелесообразно.

Далее рассмотрим влияние параметра объемной скорости подачи сырья, оптимальным показателем являются значения 1,5-2,0 $ч^{-1}$[5]. Увеличение данного параметра снижает конверсию сырья, а уменьшение в два раза сравнимо с повышением температуры в зоне реакции на 8–11°С.

Далее рассматривается влияние кратности циркуляции и концентрации водорода в ВСГ. В промышленности изомеризация осуществляется в среде водородсодержащего газа, где концентрация водорода варьируется в пределах 70 – 90 % (об.). Интенсивность коксообразования, стабильность и срок службы катализатора напрямую зависят от кратности циркуляции и концентрации водорода в циркулирующем ВСГ. От концентрации водорода в циркулирующем ВСГ в свою очередь зависит мольное отношение водород: углеводороды. При увеличении кратности циркуляции и концентрации водорода в циркулирующем ВСГ понижается парциальное давление н-пентана и н-гексана, которое приводит к снижению скорости целевых реакций. Поэтому для большей эффективности нужно вести режим при более низком мольном отношении водорода : сырье, но при допустимом с целью сохранения стабильности катализатора [21].

Для протекания реакций низкотемпературной изомеризации требуется очень небольшое парциальное давление водорода, что позволяет использовать однократный проход потока водорода – без циркуляции.

Таким образом, для повышения эффективности процесса каталитической изомеризации нужно определить оптимальные технологические показатели. И одним из эффективных методов для прогнозирования работы установок является кинетическое моделирование. Методы моделирования позволяет учесть влияние ключевых факторов и добиться увеличения выхода целевых продуктов, повышения селективности и степени превращения сырья.

Выше были рассмотрены основные составляющие промышленного каталитического процесса изомеризации – современное состояние, химизм, термодинамика и постадийный механизм, качество сырья, основные технологические параметры. Этих составляющих вполне достаточно для моделирования экспериментальных химико-физических работ. Но для моделирования промышленных установок необходимо ещё проанализировать качество и свойства используемых катализаторов, конструктивное оформление заводских установок. Наличие катализатора с одной стороны вносит расширение в количество рассматриваемых компонентов и стадий в механизме химического

процесса. С другой стороны, методы и подходы математического моделирования позволяют учесть и оценить влияние разных катализаторов на эффективность ведения процесса и качества продуктов.

1.5 Виды катализаторов процесса изомеризации и их описание

Катализаторы КИ делят в зависимости от типа процесса (низкотемпературная КИ, среднетемпературная КИ) [22]:

- для низкотемпературной КИ применяются хлорированные катализаторы и катализаторы на основе сульфатированных оксидов металлов;

- для среднетемпературной КИ применяются катализаторы на основе цеолитов.

Далее рассмотрим перечисленные выше виды катализаторов:

1) Катализаторы КИ на основе цеолитов. Цеолитный катализатор представляет собой платину, нанесенную на цеолит (морденит). Данный вид катализатора не требует использования галогена в качестве активатора или промотора. Диапазон рабочих температур данного катализатора составляет 250-270 ℃, а давление 1,8-3,5 МПа. Продукт на цеолитном катализаторе имеет более низкое октановое число, чем при использовании хлорированных катализаторов на основе оксида алюминия. Однако к преимуществам цеолитных катализаторов можно отнести их более высокую устойчивость к воздействию соединений серы, влаги, соединений азота. Пожалуй, самое главное преимущество заключается в простоте регенерации данного типа катализаторов. Среднее время работы между регенерациями катализатора составляет два-три года [24, 25].

На рисунке 1.4 представлена принципиальная схема среднетемпературной КИ на катализаторе на основе цеолитов. Реакционную смесь до подачи в реактор Р-1 нагревают сначала на теплообменнике, где отдает свое тепло реакционная смесь после реактора Р-1 и далее на печах до температуры 240-280 °С. Процесс по данной схеме требует подачи значительного объема ВСГ и, следовательно, в схему требуется компрессор для подачи циркулирующего ВСГ и сепаратор для отделения ВСГ.

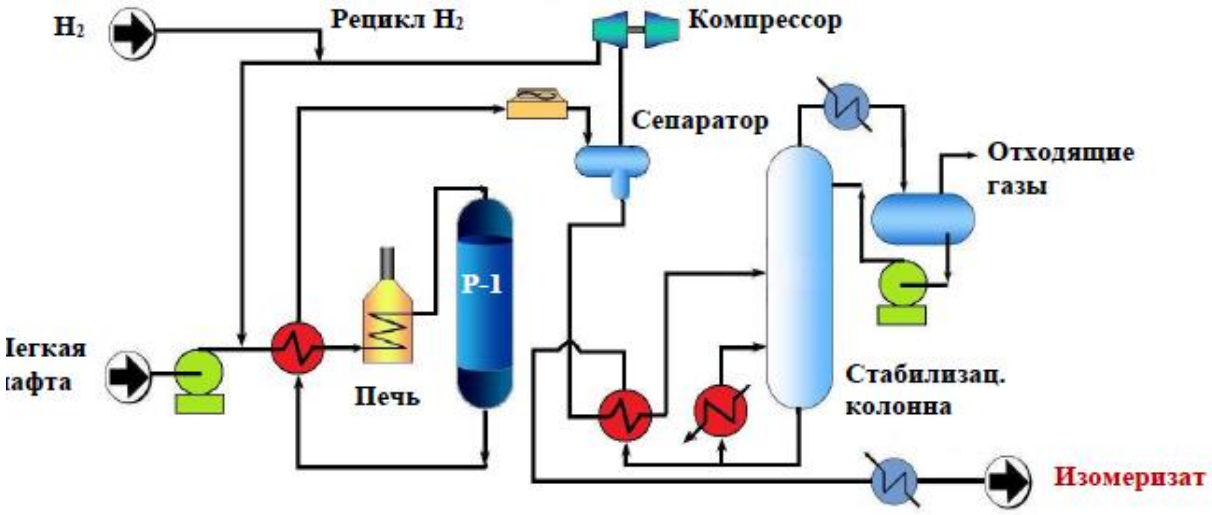


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема установки на катализаторах на основе цеолитов [23]

Одним из самых современных катализаторов на основе цеолитов на мировом рынке являются катализаторы марки Hysopar. Эта марка цеолитного катализатора значительно лучше других аналогов противостоит различным примесям в сырье. Например, при постоянной работе допустимое содержание серы в сырьевой смеси может достигать 100 ppm, а временное содержание серы может достигать 200 ppm. Данный тип катализаторов изомеризации, независимо от фирм-разработчиков, уже не отвечают современным требованиям нефтепереработки. Глубина изомеризации пентанов и гексанов из-за термодинамических ограничений в рабочей температурной зоне 260-280°С не обеспечивает в изомеризате «за проход» соотношение 2-метилбутана к н-пентану выше 62:38, а концентрация наиболее разветвленного изогексана − 2,2-диметилбутана в смеси всех изомеров C_6, составляет ниже 15%. Вследствие чего получается изомеризат с низким ОЧ, не превышающим 78 пунктов по исследовательскому методу [26, 27].

2) Хлорированные катализаторы для низкотемпературной КИ. Это катализаторы, обладающие высокой активностью и обеспечивающие высокое октановое число изомеризата. Несмотря на это, данные катализаторы изомеризации все же обладают рядом существенных недостатков:

- к сырью предъявляются повышенные требования по содержанию сернистых соединений и азотсодержащих компонентов, следов влаги, ароматических углеводородов, предельных углеводородов C_{7+}, и непредельных углеводородов;

- необходимо обязательное предварительное гидрооблагораживание сырья из-за жестких требований к содержанию перечисленных выше примесей;

- относительная сложность и трудоемкость загрузки и выгрузки в реактор, а также регенерация катализатора именно на катализаторных фабриках поставщика;

- наличие коррозии аппаратуры;

- потребность в усовершенствовании колонны, где происходит подготовка сырья, а именно в части изменения назначения.

Со временем активность катализаторов снижается в результате потери в составе хлора. Для решения этой проблемы в сырье добавляют хлорсодержащие органические соединения для поддержания достаточной активности катализатора. Обычно на практике в качестве хлорорганического соединения является тетрахлорметан. Из-за этого в конце необходимо осуществить глубокую щелочную промывку от хлоридов в аппаратах-скрубберах.

Основными обладателями лицензий этого процесса в зарубежных странах являются компании UOP и Axens. Например, в процессе Penex компании UOP успешно применяются марки катализаторов I-8 Plus, I-82 и I-84. Для изомеризации н-бутана до изобутана используются катализаторы марок И-122 и И-124. Минимизирование содержания платины является главной задачей UOP при разработке современных катализаторов, причем минимизация без потери активности катализатора. Успешное решение данной задачи позволит значительно оптимизировать эксплуатационные расходы.

На рисунке 1.5 приведено принципиальное аппаратурное оформление установки низкотемпературной изомеризации на хлорированных катализаторах.

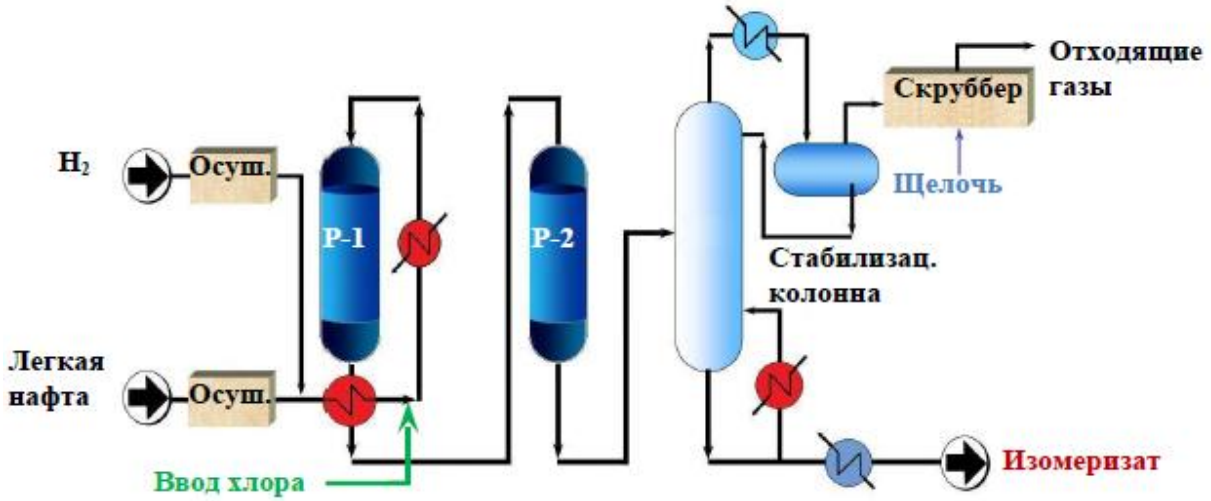


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема установки низкотемпературной изомеризации на хлорированных катализаторах [28]

Марка катализатора ATIS-2L (улучшенный катализатор марки IS-614A) является совместным продуктом компаний Axens и Akzo Nobel. Впервые был промышленно использован в 2003 году.

Преимущества катализатора ATIS-2L над маркой IS-614A заключается в высокой активности, низкой насыпной плотности и более низким содержанием платины в составе.

3) Катализаторы КИ на основе сульфатированных оксиды металлов.

В последние годы этот вид катализатора становится очень популярным и пользуется большим спросом из-за их высокой активности, устойчивости к отравляющим примесям и способности к быстрой регенерации. К минусам этого типа катализатора можно отнести включение компрессора для ВСГ в схему установки из-за условий проведения в среде водорода [30, 31].

На рисунке 1.6 представлена принципиальная схема промышленной установки низкотемпературной изомеризации с катализатором на основе сульфатированного диоксида циркония.

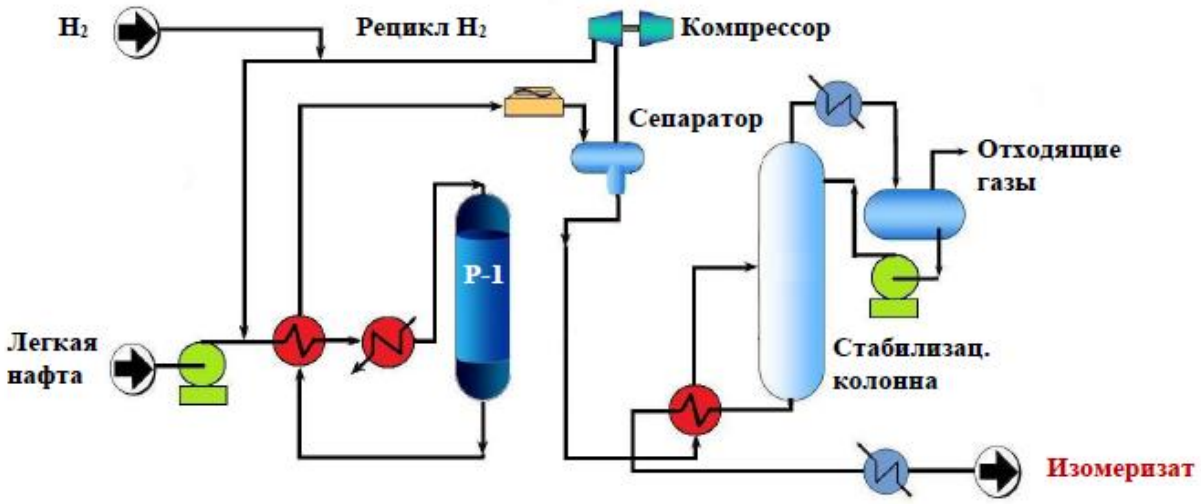


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема промышленной установки низкотемпературной изомеризации с катализатором на основе сульфатированного диоксида циркония [29]

Российским разработчиком считается НПП «Нефтехим», использующее технологию «Изомалк-2» на катализаторах СИ-2. По некоторым характеристикам СИ-2 даже превышает зарубежные аналоги, например, активность СИ-2 выше, чем у PI-242, имеет высокую устойчивость к отравлению серосодержащими соединениями. Последнее преимущество дает возможность избежать предварительной гидроочистки сырья без значительного снижения детонационных свойств изомеризата [32]. Ориентировочный срок эксплуатации СИ-2 при соблюдении регламента составляет восемь-десять лет.

На рынке катализаторов есть также разработки японских учёных – катализатор Pt/WO3-ZrO2, имеющий высокую активностью и селективность в реакциях, поскольку атомы водорода быстро диффундируют по поверхности катализатора и превращаются в протоны и гидриды на кислотном центре Льюиса [33, 34].

1.6 Конструктивные особенности реакторов изомеризации

Реактор является наиболее ответственным аппаратом в процессе, так как от его успешной работы зависит качество получаемой продукции, а также

экономические показатели процесса. В реакторе осуществляется каталитический процесс изомеризации *н*-парафинов над стационарным слоем катализатора [23].

Реакторы – это вертикальные цилиндрические аппараты, Реакторы различаются направлением потока сырья (для изомеризации направление потока сверху вниз), размещением внутри катализатора, внутренними деталями и устройствами.

По вводу сырья реакторы разделяются на:

- аппараты с радиальным вводом сырья, где поток перпендикулярен вертикальному сечению аппарата и направлен по радиусу;

- аксиальным вводом сырья, где поток сырья перпендикулярен горизонтальному сечению реактора и направлен вдоль его оси.

На рисунке 1.7 показаны упрощенные схемы реакторов КИ с аксиальным (а) и радиальным (б) вводом потоком сырья.

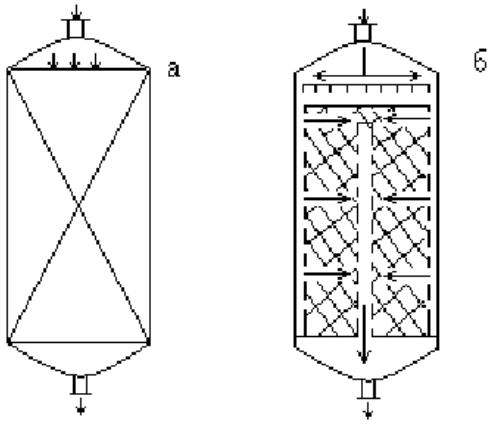


Рисунок 1.7 – Схемы реакторов по вводу сырья: а – аксиальный ввод сырьевого потока; б – радиальный ввод сырьевого потока

На рисунке 1.8 приведена схема реактора, эксплуатируемого на нефтеперерабатывающем заводе ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» [35]. Катализатор загружают в реактор двумя слоями; газо-сырьевой поток направляют сверху вниз. Верхний слой катализатора опирается на колосниковую решетку, на которую укладывают сетку с ячейками размером 2 мм.

Рисунок 1.8 – Схема реактора изомеризации

Для снижения гидравлического сопротивления на границе с сеткой на решетку насыпают два слоя (высотой 150 мм) фарфоровых шариков диаметром 4 и 10 мм. На этот слой равномерно загружают катализатор, а затем – снова слой (150 мм) фарфоровых шариков диаметром 10 и 4 мм. Эти шарики предотвращают шевеление катализатора, равномерно распределяют газо-сырьевой поток по сечению реактора, а также задерживают продукты коррозии. Между слоями катализатора предусмотрен ввод квенча в виде холодного ВСГ для поддержания оптимальной температуры процесса. Нижний слой фарфоровых шариков предотвращает унос катализатора вместе с продуктовым потоком [36].

Для увеличения времени пребывания реакционной среды в зоне реакции с целью достижения высокой степени превращения используют каскад реакторов – системы последовательно соединенных реакторов. Но, к сожалению, достичь высокой эффективности процесса путем лишь увеличения времени пребывания в зоне реакции невозможно. Нужно еще подобрать оптимальные параметры проведения процесса. Одним из методов поиска оптимальных режимов сложных технологических процессов является математическое моделирование на основе

детализированной кинетической модели. Современные модели должны описывать процесс в достаточно широких пределах режима эксплуатации, обладать высокой гибкостью, позволяющей вносить изменения в технологическую схему, производить расчеты для определения состава реакционной смеси и т.д. Далее в разделе 1.7 будут рассмотрены современные модели каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.

1.7 Обзор существующих математических моделей процесса каталитической изомеризации

В ходе литературного обзора было найдено множество различных моделей процесса каталитической изомеризации. Однако в рамках нашей работы были рассмотрены лишь исследования по низкотемпературной изомеризации с применением циркониевого катализатора, идентичного по составу отечественному СИ-2 (Pt равномерно распределенная по поверхности ZrO_2,с модифицированием добавкой Al_2O_3).

Были рассмотрены отечественные модели Томского политехнического университета с названием «Оптимизация реакторного оборудования и условий промышленной эксплуатации процесса изомеризации пентан-гексановой фракции» [37] и Омского государственного технического университета «Particle swarm optimization for inverse chemical kinetics problem solving as applied to n-hexane isomerization on sulfated zirconia catalysts» [38].

Первым этапом разработки математической модели является рассмотрение возможных реакций, проведение оценки термодинамических параметров этих реакций, составление формализованной схемы и разработка кинетической модели.

В работе [37] была составлена формализованная схема, включающая в себя все основные компоненты, находящиеся в составе сырья и продуктах. Помимо пентанов и гексанов в схему превращений включены также и изомеры гептана. Были рассмотрены побочные реакции гидрокрекинга, однако углеводородные газы (C_1, C_2, C_3, C_4, i-C_4) рассмотрены лишь в качестве группы.

При этом для описания протекания процесса в кинетической области принят изотермический характер, который не учитывает выделения тепла при протекании основных реакций изомеризации. Ниже на рисунке 1.9 представлена формализованная схема превращений и математическое описание.

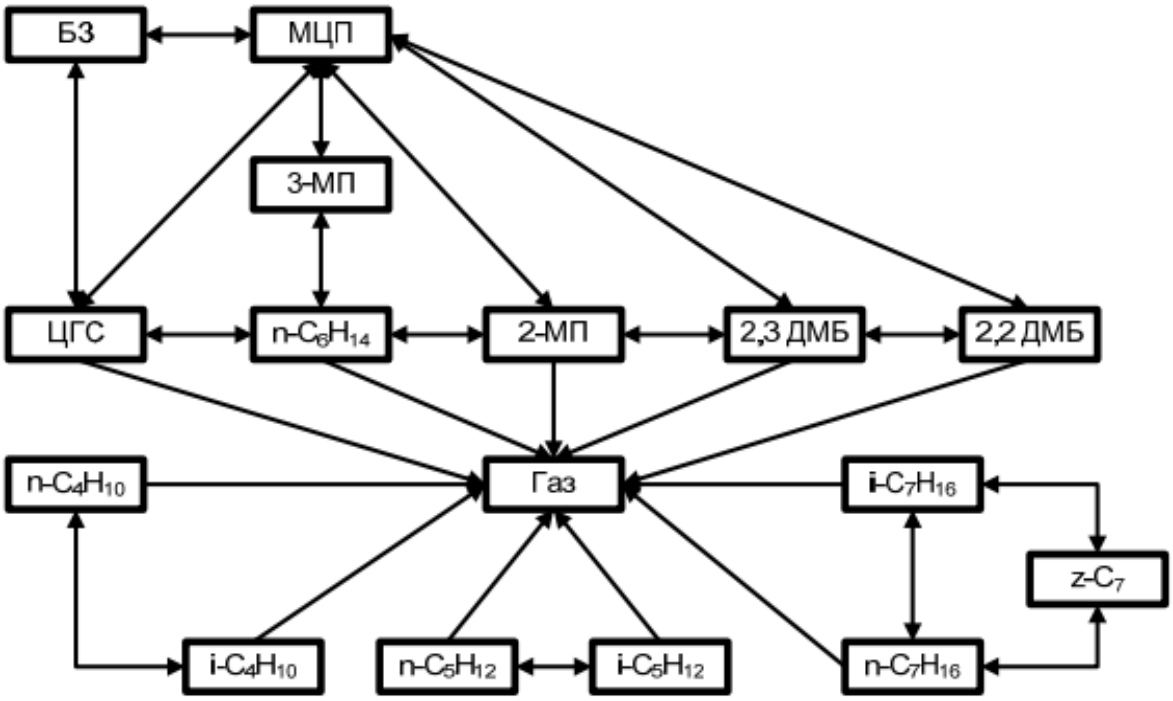


Рисунок 1.9 – Формализованная схема механизма превращений углеводородов процесса изомеризации пентан-гексановой фракции [37]

Согласно приведенной схеме превращений (рисунок 1.9) составлена математическая модель процесса изомеризации пентан-гексановой фракции, представляющую систему уравнений в частных производных материального и теплового балансов.

$$G * \frac{\partial C_i}{\partial z} + G * \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^{m} W_j,$$

$$G * \frac{\partial T}{\partial z} + G * \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho * C_p^{cm}} \sum_{j=1}^{m} Q_j * W_j, \qquad (1.5)$$

при $z=0$, $C=0$, при $r=0$, $C=C_0$, при $z=0$, $T=T_0$, при $r=0$, $T=T_{вх}$,

где G – нагрузка по сырью, м^3/с; C_i – концентрация i-го компонента, моль/м^3; z – объем переработанного сырья, м^3; i=1,..., N; j=1,..., m; N - число веществ, участвующих в реакциях; m - число реакций; W_j - скорость протекания j-ой реакции, моль/м^3·с; V – объем реактора изомеризации, м^3; T – температура в реакторе, °С; ρ – плотность, моль/м^3 ; Q_j - тепловой эффект j-ой реакции, Дж/моль; C_p^{cm} – удельная теплоемкость газовой смеси, Дж/(моль·К).

В модели Омского университета [38], как и в одной из зарубежных работ «Gas-phase Hydroisomerization of n-Hexane Over Pt/SO_4-ZrO_2: Kinetic Modeling and Reactor Simulation» K. Pather and D. Lokhat [39] была рассмотрена лишь изомеризация гексанов. Однако в первой из них вовсе не были рассмотрены побочные реакции и продукты крекинга, в другой же все продукты побочных реакций снова сгруппированы (рисунок 1.10. и рисунок 1.11).

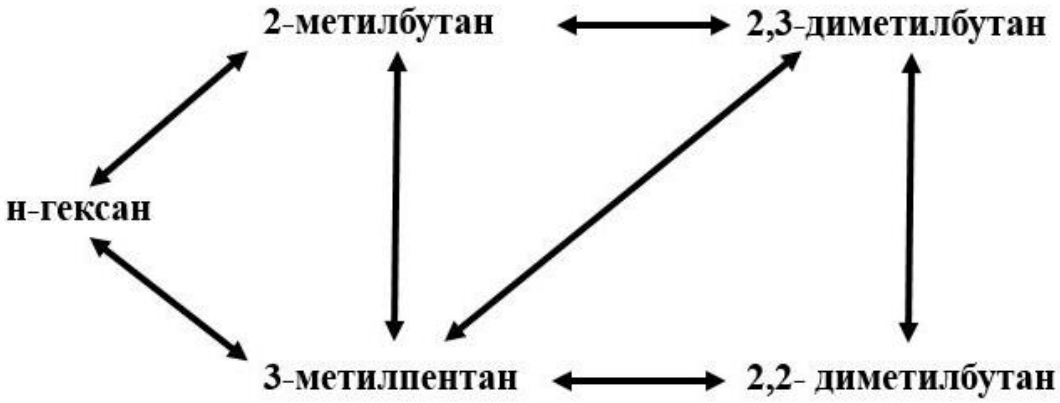


Рисунок 1.10 – Схема превращения гексанов без учета побочных реакций [38]

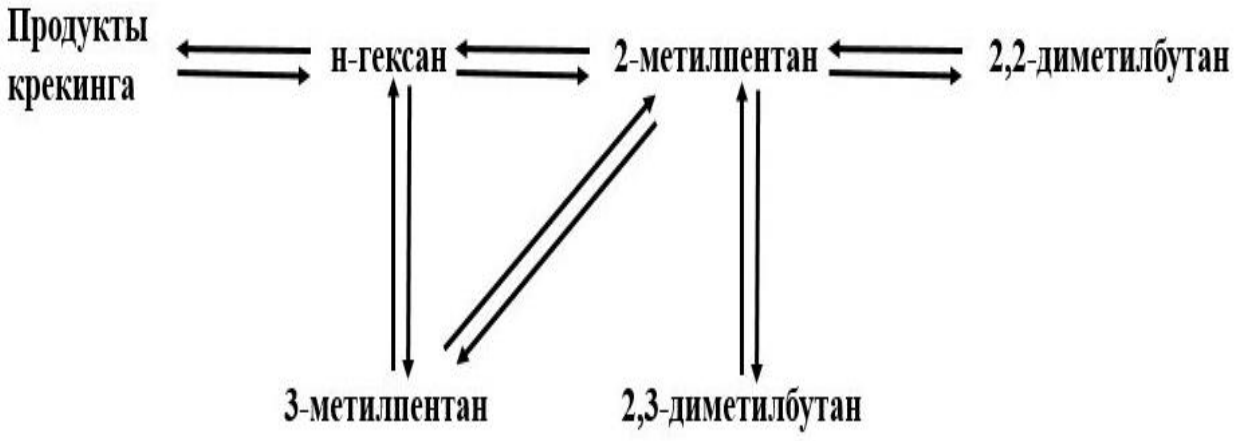


Рисунок 1.11 – Схема превращения гексанов с учетом продуктов крекинга [39]

Также была рассмотрена зарубежная комбинированная модель [40], разработанная на основе нескольких моделей, включающих работу томского политехнического университета [39]. В данной работе также все побочные реакции и продукты гидрокрекинга сгруппированы (рисунок 1.12).

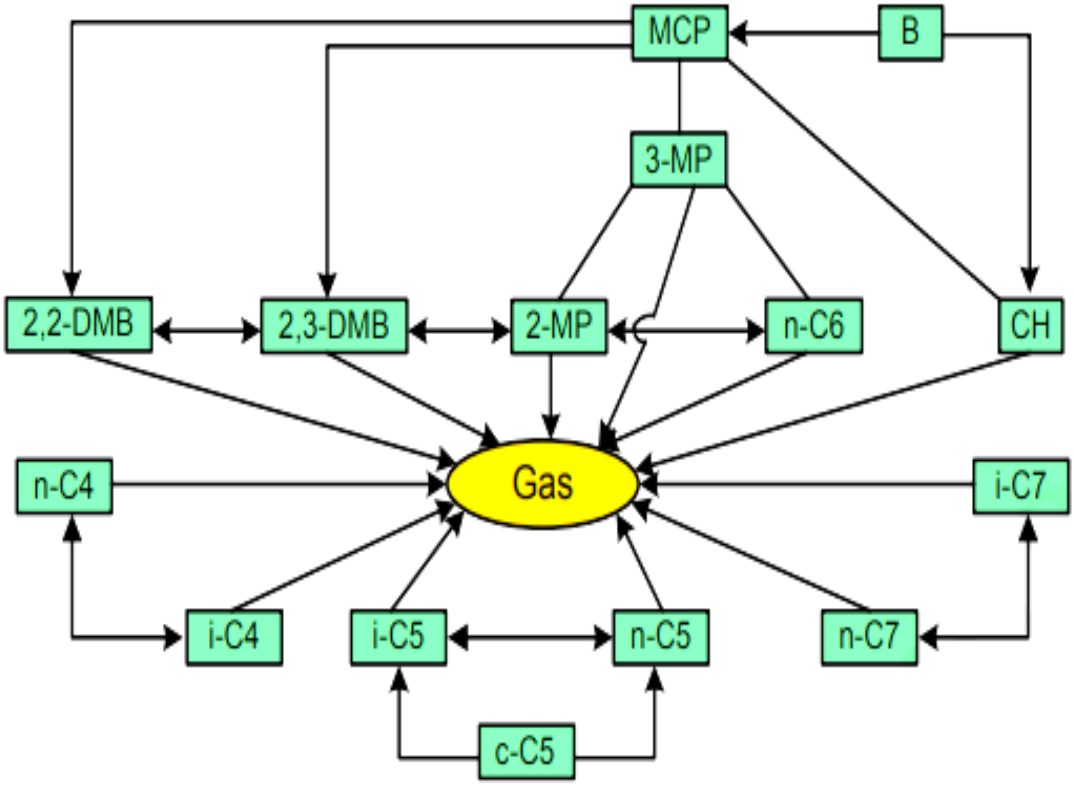


Рисунок 1.12 – Формализованная схема превращений для процесса изомеризации [40]

В работе [40] не выполняется термодинамическая согласованность для обратимых реакций. Если мы посмотрим на реакции 1-16 из таблицы 1.4, то увидим, что значения энергии активации прямой и обратной задачи равны (таблицы 1.4 - 1.5). Это означает, что константа равновесия всегда постоянна и не зависит от температуры, что противоречит законам термодинамики.

Для реакций 1-16 при $E_i = E_j$ следует, что $K_p = \frac{k_i^0}{k_j^0} = const.$

В работе Чузлова В.А. [41] рассмотрены подробно в основном реакции гидрокрекинга для н-гептана и его изомеров. Реакции гидрокрекинга н-гексана и его изомеров рассмотрены частично, а гидрокрекинг н-пентана и 2-метилбутана не рассмотрены. Характерной особенностью всех приведенных моделей является то, что во всех моделях включена температурная зависимость констант скоростей химических реакций.

В работе Дюсовой Р.М. [42] не рассмотрены реакции образования бутанов. Реакции образования продуктов гидрокрекинга подробно не рассмотрены, т.е. метан, этан и пропан сгруппированы. На рисунке 1.13 приведена формализованная схема механизма превращений процесса изомеризации пентан-гексановой фракции, где цифрами обозначены значения констант скоростей основных реакций изомеризации пентан-гексановой фракции [42].

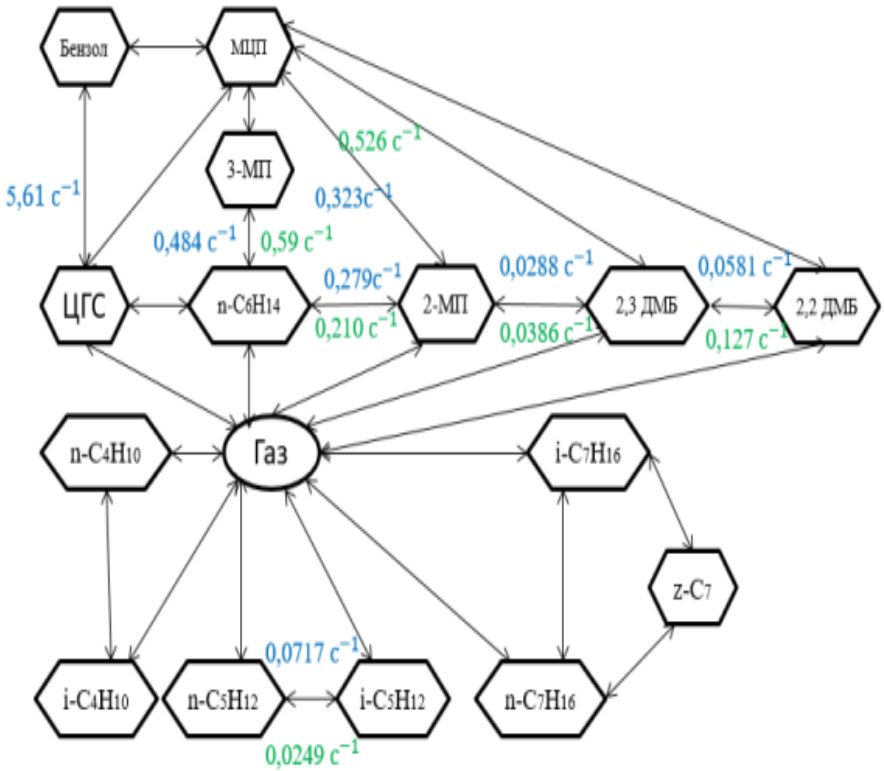


Рисунок 1.13 − Формализованная схема механизма превращений процесса изомеризации пентан-гексановой фракции

Таблица 1.4 − Химические реакции процесса изомеризации [40]

№ реакции,(j)	Уравнение химической реакции	№ реакции,(j)	Уравнение химической реакции
1	$n-C_5H_{12} \xrightarrow{yields} i-C_5H_{12}$	19	$n-C_4H_{10}+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
2	$i-C_5H_{12} \xrightarrow{yields} n-C_5H_{12}$	20	$i-C_4H_{10}+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
3	$n-C_6H_{14} \xrightarrow{yields} 2-MP$	21	$n-C_5H_{12}+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
4	$2-MP \xrightarrow{yields} n-C_6H_{14}$	22	$i-C_5H_{12}+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
5	$n-C_6H_{14} \xrightarrow{yields} 3-MP$	23	$n-C_6H_{14}+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
6	$3-MP \xrightarrow{yields} n-C_6H_{14}$	24	$2-MP+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
7	$2,3-DMB \xrightarrow{yields} 2-MP$	25	$3-MP+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
8	$2-MP \xrightarrow{yields} 2,3-DMB$	26	$2,2-DMB+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
9	$2,3-DMB \xrightarrow{yields} 2,2-DMB$	27	$2,3-DMB+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
10	$2,2-DMB \xrightarrow{yields} 2,3-DMB$	28	$n-C_7H_{16}+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
11	$n-C_7H_{14} \xrightarrow{yields} i-C_7H_{14}$	29	$i-C_7H_{16}+H_2 \xrightarrow{yields} Gas$
12	$i-C_7H_{14} \xrightarrow{yields} n-C_7H_{14}$	30	$CH+H_2 \xrightarrow{yields} n-C_6H_{14}$
13	$MCP \xrightarrow{yields} CH$	31	$MCP+H_2 \xrightarrow{yields} 2-MP$
14	$CH \xrightarrow{yields} MCP$	32	$MCP+H_2 \xrightarrow{yields} 3-MP$
15	$3-MP \xrightarrow{yields} 2-MP$	33	$MCP+H_2 \xrightarrow{yields} 2,2-DMB$
16	$2-MP \xrightarrow{yields} 3-MP$	34	$MCP+H_2 \xrightarrow{yields} 2,3-DMB$
17	$c-C_5H_{12}+H_2 \xrightarrow{yields} n-C_5H_{12}$	35	$B+3H_2 \xrightarrow{yields} CH$
18	$c-C_5H_{12}+H_2 \xrightarrow{yields} i-C_5H_{12}$	36	$B+3H_2 \xrightarrow{yields} MCP$

Таблица 1.5 - Оптимальные значения предэкспоненциальных множителей и энергии активации для каждой реакции [40]

Номер реакции (j)	Энергия активации (E_j), J/mol	Предэкспоненциальный множитель (A_j)	Номер реакции (j)	Энергия активации (E_j), J/mol	Предэкспоненциальный множитель (A_j)
1	10359.1	30328.2	19	410171	1.20053E+37
2	10359.1	11973.8	20	382917	1.11887E+37
3	1779.64	8101.04	21	329776	6.71002E+31
4	1779.64	12237.8	22	342906	2.04715E+31
5	3098.58	34360	23	266712	6.27716E+26
6	3098.58	6149	24	264004	3.04961E+26
7	12499.3	36715.9	25	294374	6.366194E+26
8	12499.3	7720	26	277806	1.70425E+27
9	8551.55	8549.55	27	273965	6.77152E+26
10	8551.55	2516.07	28	220534	3.17332E+23
11	12410.4	246504	29	216658	3.51283E+23
12	12410.4	11903	30	128748	1.74229E+15
13	5888	4326.49	31	91332.9	283811864
14	5888	4610.34	32	98599.4	15238268830
15	7703	102328	33	97396.6	9654847240
16	7703	2806.19	34	91034.3	1400727929
17	185323	1.20775E+16	35	259025	2.92353E+29
18	180018	3.98326E+16	36	255393	2.90342E+26

Проанализировав несколько моделей можно выделить основные их недостатки, которые в дальнейшем будут учтены в разрабатываемой модели:

1) Не учтен неизотермический характер реакций изомеризации;

2) Большинство моделей не в полном объеме рассматривают побочные реакции гидрокрекинга и получаемые в результате продукты;

3) Не учтена термодинамическая согласованность для обратимых реакций.

4) Не учитывается влияние катализатора на процесс.

Математическая модель процесса является основой последующей оптимизации условий проведения. Причем учет сразу нескольких критериев оптимальности позволит комплексно оценить промышленный процесс каталитической изомеризации.

1.8 Обзор методов многокритериальной оптимизации

В химической кинетике особое значение и актуальность имеют задачи оптимизации. В большинстве случаев для промышленных технологических процессов рассмотрена однокритериальная оптимизация для увеличения выхода продукта [43-52].

В задачах оптимизации необходимо, чтобы результаты задачи удовлетворяли условию оптимальности по каждому из взятых критериев. Решением такой задачи является семейство оптимальных точек, называемое фронтом Парето [53]. Каждая точка фронта Парето оптимальна в том смысле, что путем ее возмущения невозможно улучшить какой-либо целевой функционал без ухудшения остальных критериев качества. Но оптимизация по каждому критерию в отдельности приводит к решениям, которые отличаются друг от друга. Это связано с тем, что рассматриваемые критерии являются противоречивыми между собой. Поэтому для учета нескольких критериев принято решать многокритериальные задачи оптимизации. Таким образом, возникает проблема компромисса значений критериев оптимальности ведь не существует единственного решения, дающего минимум сразу всех целевых функционалов [54-62].

Одним из распространенных методов многокритериальной оптимизации является метод векторной оценки [63, 64]. Метод векторной оценки основан на концепции векторов полезности, который позволяет сравнивать альтернативные

решения с учетом нескольких критериев. В этом методе каждая альтернатива представляется как вектор, элементы которого соответствуют критериям оптимизации, таким как скорость реакции, селективность и стабильность в процессе. Этот метод визуализирует компромиссы между критериями и помогает принимать решения, исходя из запроса исследователя.

Следующий рассматриваемый метод – метод ранжирования особей Non-dominated Sorting Genetic Algorithm (NSGA) [65, 66]. NSGA работает на основе генетических принципов, таких как отбор, скрещивание и мутация, и применяет концепцию доминирования для сортировки решений. Алгоритм сортирует популяцию на ранги (или уровни) на основе концепции недоминирования, что позволяет различать решения с различными уровнями пригодности. После сортировки алгоритм оценивает плотность решений в пределах каждого уровня. Это помогает сохранить разнообразие в популяции. Для создания новой популяции применяется оператор отбора, который основывается на азарте и плотности. Однако у NSGA есть некоторые ограничения, включая высокую временную сложность при увеличении размерности задач.

Методы многокритериальной оптимизации постепенно совершенствовались и были созданы более новые версии, такие как SPEA2 [53], PESA-II [62], NSGA-II [61], MOGA [67]. Одним из наиболее цитируемых методов, а также более быстрым является метод NSGA-II (Non-dominated Sorting Genetic Algorithm).

NSGA-II чаще применяется для решения задач многокритериальной оптимизации, так как он основан на генетическом алгоритме и способен обеспечить достаточную сходимость. NSGA-II включает важные улучшения по сравнению с оригинальной версией NSGA. NSGA-II использует более эффективный алгоритм сортировки, что значительно уменьшает вычислительные затраты на сортировку популяции. Вместо одноступенчатой сортировки с использованием плотности, NSGA-II применяет два механизма: сначала сортирует по уровням недоминирования, а затем использует оператор турнира для отбора на основе плотности. NSGA-II предотвращает повышение сложности при решении задач с большим количеством целей, снижая общее время выполнения. Также

улучшена способность NSGA-II поддерживать разнообразие в популяции, что позволяет находить решения, более равномерно распределённые по всему целевому пространству [68].

Решение задачи оптимизации не только определяет начальные оптимальные условия, но и определяет оптимальные изменения параметров в процессе для достижения заданных критериев.

Выводы по главе 1

1. История становления промышленного процесса изомеризации началась очень давно и на данный момент уже существует довольно большое количество кинетических моделей данного процесса. Все эти модели имеют свои особенности – начиная от условий проведения процесса и заканчивая всевозможными допущениями и технологическими решениями. На сегодняшний день отсутствует подробное постадийное описание образования побочных продуктов. Таким образом, необходимо разработать детализированную схему химических превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции на основе экспериментальных (литературных) и промышленных данных;

2. Реакция изомеризации является неизотермической с выделением тепла. Вместе с изменением температуры процесса изменяется и вклад побочных реакций. Литературные модели процесса не учитывают изменения температуры в каждом реакторе и по каскаду реакторов в целом. Таким образом, описание изменения температуры реакционной смеси по мере контакта с катализатором является важным фактором для проведения многокритериальной оптимизации технологического режима с целью повышения качества изомеризата и соблюдения экологических требований.

3. Детализация схем химических превращений не только ставит задачу определения новых кинетических параметров, но и увеличивает количество соотношений между одновременно протекающими быстрыми и медленными химическими реакциями. То есть увеличивает уровень жесткости математического описания прямой кинетической задачи – расчёт значений концентраций всех

участвующий в реакции веществ в каждый момент времени, при любых режимных условиях. Поэтому, необходимо разработать алгоритм и программу определения констант скоростей и энергии активации кинетической модели изомеризации пентан-гексановой фракции с учетом жесткости – решение обратной задачи.

4. Литературные модели не учитывают выделение теплоты при протекании реакций изомеризации, а также ряд кинетических параметров для обратимых реакций не удовлетворяет законам термодинамики. Необходим анализ кинетических параметров обратимых реакций на термодинамическую согласованность.

5. Ранее исследовалась одномерная оптимизация, без учета взаимного влияния параметров процесса. Многокритериальная оптимизация на основе разработанной детализированной кинетической модели позволит выдать более выгодные согласованные между разными параметрами технологические условия ведения процесса.

Решение выше перечисленных задачи независимо, но взаимосвязано позволит достичь цели научного исследования – разработать детализированную кинетическую модель для многокритериальной оптимизации с целью увеличения конверсии н-пентана и н-гексана; увеличения содержание высокооктановых компонентов в смеси − 2-метилбутана, изогексанов одновременным снижением выхода побочных продуктов гидрокрекинга − метана, этана, пропана и бутанов.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Многие ныне действующие объекты нефтеперерабатывающей промышленности строились в предвоенные и послевоенные годы, когда необходимо было в короткие сроки обеспечивать страну постоянно нарастающими объемами бензинов разных марок. Времени на глубокое изучение химических реакций, которые протекали в промышленных реакторах, было недостаточно. На сегодняшний день пути интенсификация существующих каталитических процессов практически исчерпаны. Многие управляющие параметры поддерживаются на уровне предельно возможных значений. Необходимо разработать принципиально новые технологические решения для получения высококачественных, и более экологически чистых продуктов. Для этого, в первую очередь, важно, более детально изучить сами химические реакции с участием разных катализаторов. Аппарат математического моделирования позволяет независимо изучить химические реакции, процессы на уровне зерна катализатора, на уровне слоя катализатора, реактора в целом, а также в каскаде нескольких реакторов. Естественно, прежде чем получить математические описания исследуемых процессов, необходимо провести системный анализ изучаемого объекта. Проанализировав весь спектр представленных промышленных данных, необходимо получить математически функциональные зависимости качественных показателей продуктов от основных управляющих технологических процессов. В данной главе, последовательно будут рассматриваться основные свойства и характеристики изучаемого объекта, вопросы подготовки данных для математического моделирования, разработка математического описания изменения концентраций участвующих в реакции веществ (прямая кинетическая задача), разработка и реализация алгоритмов определения кинетических параметров (обратная кинетическая задача), в том числе с использованием технологии параллельных вычислений. Каталитический процесс изомеризации пентан-гексановой фракции представляет собой сложный физико-химический

процесс, где одновременно могут происходить быстрые и медленные химические реакции, которые могут отличаться на два и более порядка. А численные решения математического описания таких сложных процессов требует подбора специальных методов, которые также будут проанализированы. Представленный раздел в данной главе «2.5 Исследование прямой задачи на жесткость» позволил выбрать устойчивый, эффективный и быстрый алгоритм решения прямой кинетической задачи каталитического процесса изомеризации пентан-гексановой фракции.

2.1 Объект исследования − реакторный блок каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

В данной работе в качестве объекта исследования выбран реакторный блок существующей установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции. Реакторный блок состоит из трех последовательных реакторов. На рисунке 2.1 представлена принципиальная схема объекта исследования.

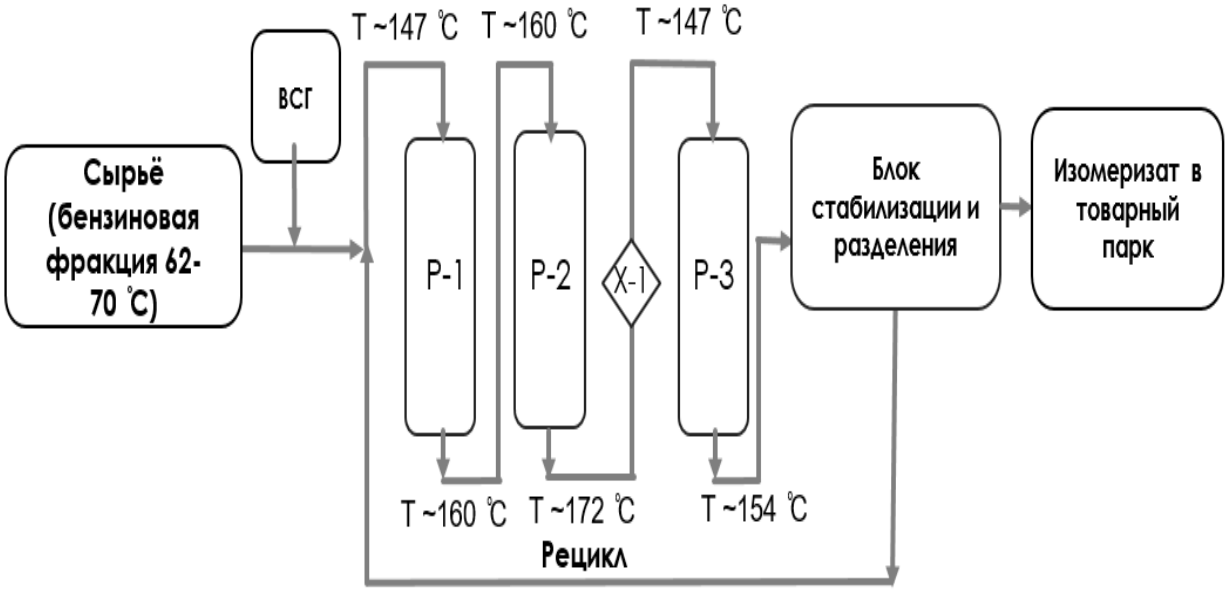


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема реакторного блока установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Сырьем установки является гидроочищенная бензиновая фракция с пределами кипения 62–70^{0}С. Составы свежего ВСГ и углеводородного газа с установки приведены в таблице 2.1. Давление в реакторах равно 3,2 МПа. На установке применяется бифункциональный катализатор российской разработки и производства СИ-2 (технология «Изомалк-2»). Масса катализатора в каждом реакторе – 9 тонн. Таким образом, общая масса катализатора составляет 27 тонн.

Таблица 2.1 – Состав свежего ВСГ и углеводородного газа с установки [69]

Компонент	Массовая доля компонентов, % (мас.) (ГОСТ 14920)	
	ВСГ	Углеводородный газ
Водород	34,1	1,7
Изобутан	4,3	22,2
2-метилбутан	14,1	8,6
Метан	21,5	6,6
н-бутан	1,4	4,2
н-пентан	2,7	0,2
Пропан	7,6	34,7
Этан	14,3	21,7

Общая характеристика сырьевой смеси и стабильного изомеризата согласно промышленным данным эксплуатации установки представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Общая характеристика сырьевой смеси и стабильного изомеризата [70-72]

Анализируемый показатель	Методика	Значение	
		Сырье	Стабильный изомеризат
Плотность при 20 ^{0}C, кг/м^3	ГОСТ Р 51069	653,6	643,2
Октановое число (исследовательский метод)	ГОСТ 8226	67	81
Фракционный состав, ^{0}C	ГОСТ 2177		
начало кипения, ^{0}C		42	36
90% выкипает, ^{0}C		62	59
97% выкипает, ^{0}C		64	63
конец кипения, ^{0}C		65	64
Выход, %		98	**98**

Все химические превращения протекают в реакторном блоке, а в блоке стабилизации происходит лишь физическое разделение на фракции. Поэтому для разработки детализированной кинетической модели достаточно лишь моделирование блока реакторов.

2.2 Подготовка промышленных исходных данных для математического моделирования

Массовый расход рассчитывается на основе данных, полученных с помощью приборов в АСУ ТП (автоматизированная система управления технологическими процессами). Недопустимо использовать исходные данные без предварительной проверки баланса углеродов, так как в аппаратуре АСУ ТП имеются определенные погрешности измерений. Поэтому количество углерода и водорода рассчитываются до подачи в реакторный блок, а затем подбираются точные значения, обеспечивающие соблюдение баланса в пределах допустимой погрешности (не более 3%). Таким образом, на входе в первый реактор и на выходе

из третьего реактора были рассчитаны состав и расход сырья (с учетом рецикла) и ВСГ.

В таблице 2.3 приведены материальные балансы установки по результатам проверочных расчетов по углероду и водороду за три дня.

Таблица 2.3 – Материальный баланс установки

Наименование потока	Массовый расход по исходным данным, т/ч		
	День 1	День 2	День 3
До реакторного блока			
Сырье (гидроочищенная фр. 62-70 ^{0}C)	39,2	37,5	30,3
Рециркулят	32,4	32,9	29,2
Свежий ВСГ	1	1	0,7
Циркулирующий ВСГ	14,1	15,3	17,2
Итого	86,7	86,7	77,5
После реакторного блока			
Продукты изомеризации	70,2	69,0	58,0
ВСГ (после реакторного блока)	14,1	15,3	17,2
Углеводородные газы	2,0	1,9	2,1
ВСГ на отдув	0,4	0,5	0,2
Итого	86,7	86,7	77,5

Компонентный состав сырьевой смеси был сформирован согласно хроматографическим анализам сырья с учетом рецикла и ВСГ, и продуктовой смеси после блока стабилизации. Для моделирования нам требуется знать состав изомеризата на выходе третьего реактора. Компонентный состав изомеризата был сформирован исходя из состава и расходов всех продуктовых потоков. В таблице 2.4 приведены компонентный состав сырья и продукта.

Таблица 2.4 – Компонентный состав сырья и продукта

Компонент	Концентрация, мольные доли					
	День 1		День 2		День 3	
	Вход	Выход	Вход	Выход	Вход	Выход
н-пентан	0,031	0,012	0,034	0,014	0,029	0,009
2-метилбутан	0,014	0,036	0,012	0,034	0,01	0,022
н-гексан	0,018	0,009	0,028	0,013	0,027	0,013
2-метилпентан	0,032	0,023	0,033	0,033	0,032	0,033
3-метилпентан	0,021	0,013	0,026	0,019	0,025	0,019
2,2-диметилбутан	0,002	0,025	0,001	0,028	0,002	0,027
2,3-диметилбутан	0,007	0,008	0,007	0,012	0,008	0,011
Бензол	0,001	0	0,002	0	0,002	0
Водород	0,813	0,802	0,807	0,797	0,823	0,816
Циклогексан	0,0001	0,0001	0,002	0,002	0,001	0,002
Метилциклопентан	0,002	0,0001	0,009	0,003	0,006	0,003
Циклопентан	0,003	0	0,002	0	0,001	0
н-бутан	0,0005	0,002	0,0003	0,001	0,0003	0,001
Изобутан	0,001	0,004	0,001	0,004	0,001	0,003
Пропан	0,003	0,007	0,002	0,005	0,002	0,004
Этан	0,01	0,013	0,006	0,008	0,006	0,008
Метан	0,043	0,045	0,027	0,029	0,026	0,028

В таблице 2.5 показаны температуры реакционной смеси на входе в реакторы и на выходе из них.

Таблица 2.5 – Показатели температур на входе и на выходе реакторов

Дата	Реактор 1		Реактор 2		Реактор 3	
	Твх, ^{0}C	Твых, ^{0}C	Твх, ^{0}C	Т вых, ^{0}C	Твх, ^{0}C	Т вых, ^{0}C
День 1	147,3	160,5	160,5	169,8	145,4	148,3
День 2	147,7	164,8	164,8	177,6	146,2	148,1
День 3	147,6	162,8	162,8	172,9	147,5	149,7

То есть после каждого реактора температура газо-жидкостной смеси увеличивается, что соответствует термодинамике реакций изомеризации. Снижение температуры с 172^{0}C до 147^{0}C, что соответствует температуре газо-жидкостной смеси на выходе из Р-2 и на входе в Р-3, обусловлено наличием холодильного устройства Х-1.

Таким образом, проделана предварительная подготовка исходных данных реакторного блока исследуемой установки, разработана база данных промышленных показателей исследуемого процесса для разработки математической модели. Разработанная таким путем база данных служит с одной стороны справочной базой для специалистов технологов, с другой стороны является базой для проведения вычислительных экспериментов на основе программного комплекса. Создание базы данных является первым этапом при исследовании промышленных процессов математическими методами. Вторым этапом включает разработку математического описания, которое в свою очередь формируется на основе схем химических превращений.

2.3 Разработка схем химических превращений с учетом газов крекинга и создание кинетической модели

В настоящее время существует достаточное количество различных механизмов, описывающих химизм процесса каталитической изомеризации [37-42]. В нашей работе будут рассмотрены только реакции для низкотемпературной изомеризации на бифункциональном катализаторе, протекающие по карбоний-ионному механизму. Бифункциональный катализатор представляет собой платину на сульфатированном оксиде циркония. Следует отметить, что все модели практически аналогичны между собой. Например, схожесть заключается в том, что во всех моделях приняты схемы превращений, в которых участвующие компоненты реакционной смеси представлены индивидуальными углеводородами. Различие только в моделях Иванчиной Э.Д., Чеканцева Н.В. [37], Ahmed M. [40] и Чузлова В.А. [41], где компоненты C_7 представлены в агрегированном виде, то есть объединяют углеводороды изо-, цикло- и линейного строений. Реакции распада компонентов реакционной смеси до низших углеводородов вследствие реакций гидрокрекинга подробно нигде не рассмотрены. Так, в работах Чеканцева Н.В., Иванчиной Э.Д. [37] и Ahmed M. [40] продукты реакций гидрокрекинга объединены в единую группу, включающая в себя все низшие углеводороды. В модели Pather K. [39] показано, что гидрокрекингу подвергается только н-гексан, а гидрокрекинг изомеров C_6 или н-пентана и 2-метилбутана не рассмотрены. Здесь продукты гидрокрекинга также объединены в общую группу.

Основное отличие разработанной кинетической модели состоит в том, что подробно рассмотрены реакции гидрокрекинга с образованием метана, этана, пропана, н-бутана и изобутана. Также в модели исключена реакция изомеризации н-пентана в неопентан, поскольку образование данного изомера маловероятно. Исходя из данных хроматографического анализа, в исходных веществах и продуктах отсутствуют компоненты С7+, следовательно, в данной модели реакции с данными компонентами не рассматривались.

В модели необходимо учесть изменение температуры, так как проведение процесса проходит в неизотермических условиях. Поэтому разработанная кинетическая модель учитывает изменение теплоемкостей компонентов в уравнениях теплового баланса. При этом в существующих моделях применяют

показатель теплоемкости для всей смеси. Показатели теплоемкостей индивидуальных компонентов реакционной смеси взяты из справочников [73-75].

В разработанной модели рассмотрены 17 индивидуальных компонентов, которые вступают в реакции изомеризации, гидрирования/дегидрирования и гидрокрекинга.

Первоочередной задачей для начала математического моделирования объекта исследования является составление схемы реакций химических превращений. Степень детализации химических превращений должна соответствовать поставленным целям моделирования и отражать физико-химическую сущность процесса [76, 77].

На рисунке 2.2 показана схема превращений индивидуальных углеводородов реакционной смеси, где 2-МБ – 2-метилбутан; 2-МП – 2-метилпентан; 3-МП – 3-метилпентан; 2,2-ДМБ – 2,2-диметилбутан; 2,3-диметилбутан

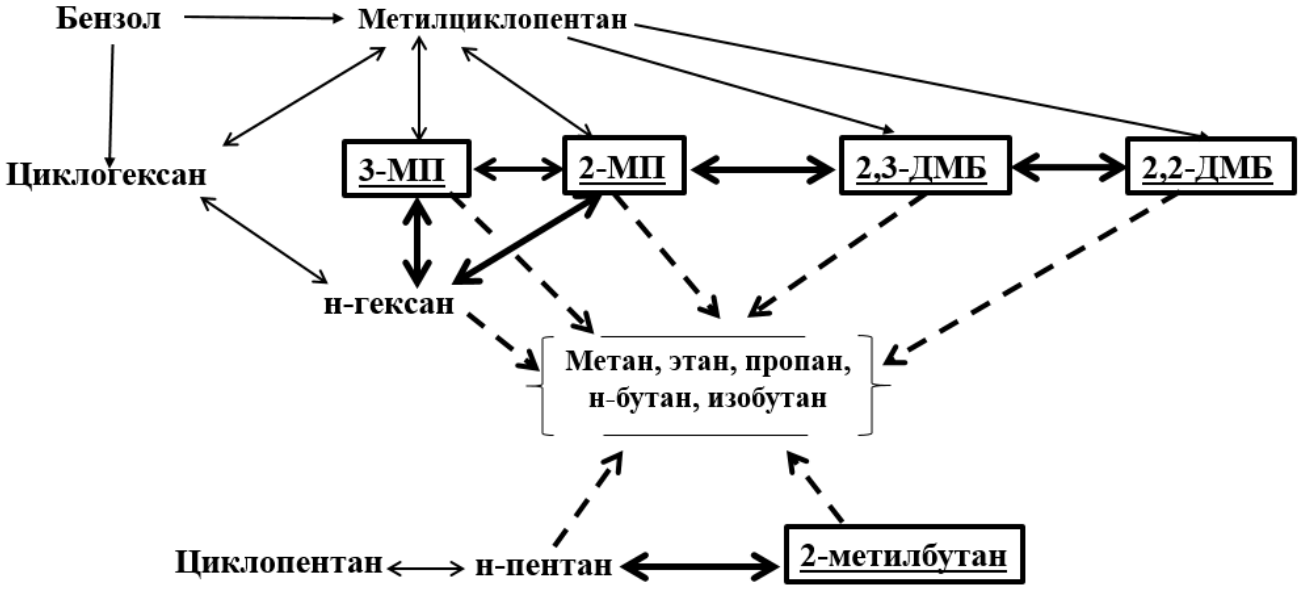
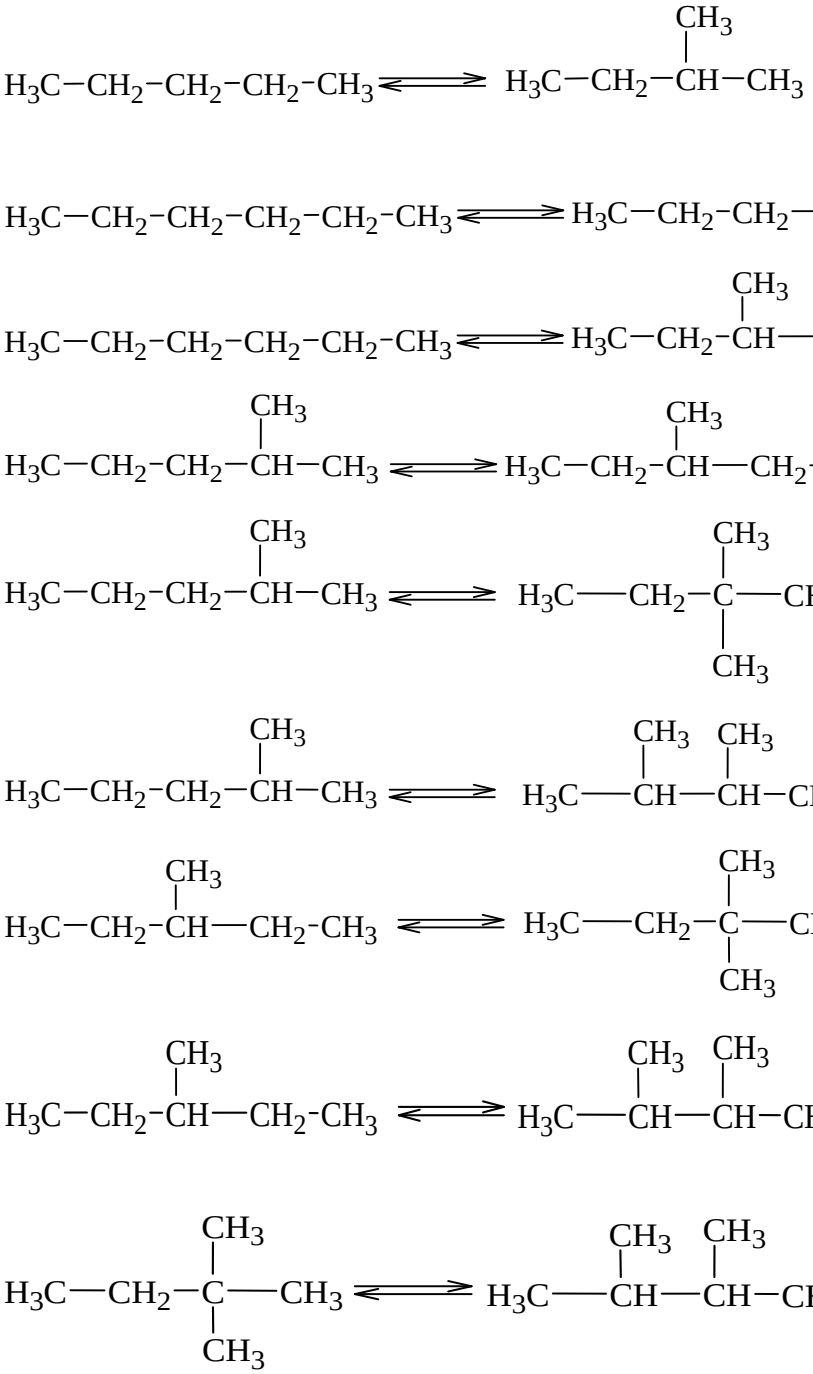


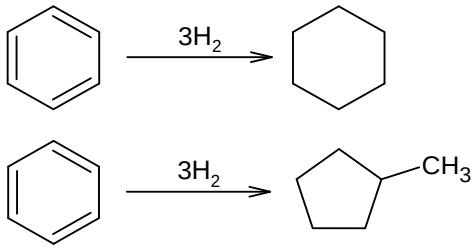
Рисунок 2.2 – Схема превращений индивидуальных углеводородов реакционной смеси в ходе процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Согласно рисунку 2.2 для разработанной кинетической модели приняты следующие реакции:

а) структурные изомеризации н-пентана, н-гексана и их изомеров, которые являются целевыми:

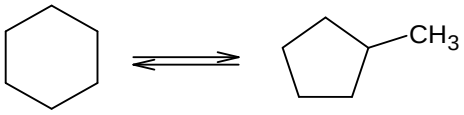


б) гидрирование ароматических углеводородов:

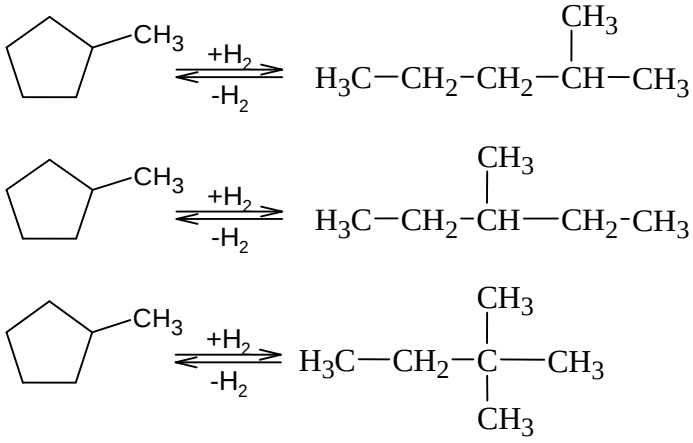


Ароматические углеводороды, согласно результатам лабораторных данных сырья, представлены только бензолом. А в результатах анализа продукции бензол отсутствует, поэтому предполагается, что бензол полностью подвергается гидрированию.

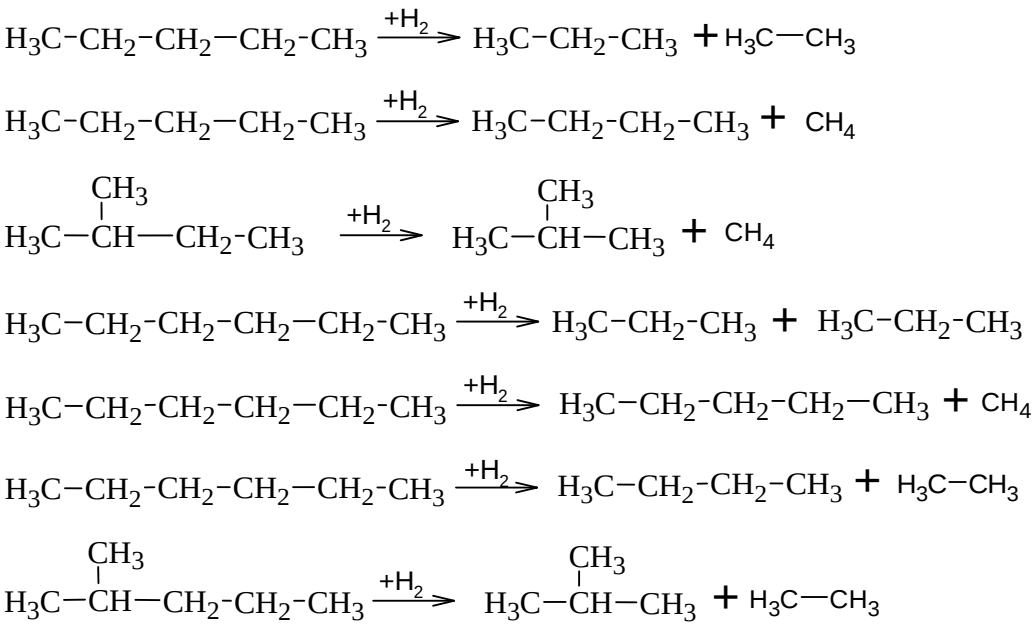
в) изомеризации циклических углеводородов:

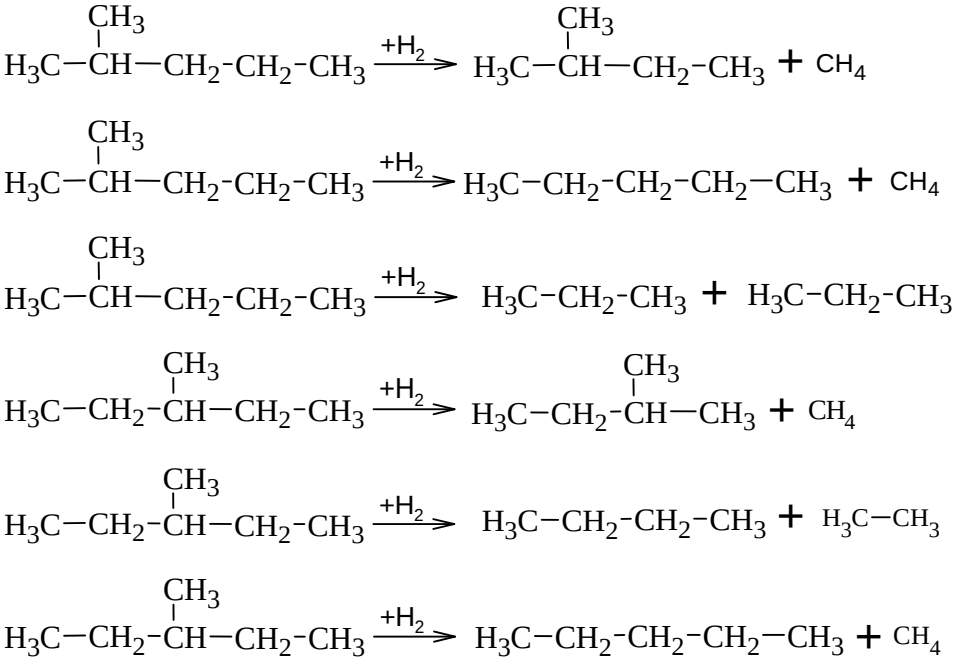


г) разрыв цепи циклических углеводородов:



д) побочные реакции гидрокрекинга:





Представленная детализированная схема химических превращений легла в основу разработки математической модели, которая представлена в следующих разделах.

2.4 Математическое описание процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции – прямая кинетическая задача

Во время процесса происходит непрерывная подача реакционной смеси, поэтому в модели необходимо учитывать изменение мольного расхода реакционной смеси за счет протекания химических реакций и загруженность катализатора в каждом реакторе.

Перед началом программирования важно учесть изменение количества молей компонентов сырья в результате химических реакций. К тому же важно учесть влияние массы катализатора на условное время контакта. Для создания собственной программы необходимо вести математическое описание следующих особенностей:

- переход от скорости, выраженной в мольных долях к скорости, отражающей изменение количества молей веществ;

- необходимо учитывать общее изменение молей смеси.

- из-за непрерывного характера процесса количество молей заменяем на мольный расход.

В конечном счете сразу решается проблема влияния производительности реакторного блока.

Таким образом, скорости реакций кинетической модели приняты согласно закону действующих масс [78]. Математическая модель процесса представлена в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений [79, 80]:

$$\begin{aligned} &\frac{dx_i}{d\tau} = \sum_{i=1}^{J} \nu_{ij} w_j, i = 1,\ldots, I, \\ &w_j = k_j \prod_{i=1}^{J} \left(\frac{x_i}{F} \right), \\ &k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT} \right) \end{aligned} \qquad (2.1)$$

с начальными условиями: при $\tau = 0, x_i(0) = x_i^0$;

где ν_{ij} – стехиометрические коэффициенты схем химических превращений; J – количество стадий, x_i– концентрации веществ участвующих в реакции в мольных долях; I – количество компонентов; w_j – скорость j-ой стадии, моль/кг.кат.*ч; E_j – энергия активации стадий, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль*К); T – температура, К; k_j^0– предэкспоненциальные множители, моль/кг кат.*ч; τ – условное время контакта, кг.кат.*ч/моль.

Математическая модель реактора (2.1) представляет собой задачу Коши, учитывающую скорость потока сырья в реакторе. Кроме того, как было отмечено выше, необходим учет неизотермического характера процесса [81], поэтому в модель (2.1) добавлено уравнение изменения температуры (2.2):

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{\sum_{i=1}^{I} \frac{dx_i}{d\tau} \Delta H_i(T)}{\sum_{i=1}^{I} x_i \Delta C_{pi}(T)} \qquad (2.2)$$

с начальными условиями: при $\tau = 0, T(0) = T^0$;

где T – температура, К, $\Delta H_i(T)$- изменение энтальпии реакции, кДж/моль, $\Delta C_{pi}(T)$- изменение теплоемкости, кДж/(моль*К).

А также уравнение изменения мольного расхода (2.3) за счет протекания химических превращений:

$$\frac{dF}{d\tau} = \sum_{i=1}^{I} \frac{dx_i}{d\tau} \tag{2.3}$$

где F – число молей реакционной смеси.

Далее переходим к решению прямой и обратной задач. Прямая кинетическая задача определяет значения концентраций компонентов процесса по времени контакта при определенных заданных кинетических параметрах. А обратная задача – это задача определения значений кинетических параметров исходя из условия минимизации отклонения расчетных значений от промышленных данных.

Прямая кинетическая задача представляет собой решение системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) (2.1-2.3) [82]. Как правило, для данных сложных каталитических реакций СОНДУ имеет большую размерность, а также характерно наличие в химических реакциях быстро и медленно протекающих стадий. Этими факторами и обусловлена жесткость решения прямой кинетической задачи [83, 84]. В связи с этим, выбор численных методов для решения прямой кинетической задачи, обеспечивающих адекватность полученного решения. Для расчетов применяется пакет прикладных программ Matlab.

2.5 Исследование прямой задачи на жесткость

Математическое описание прямой кинетической задачи представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений – задачу Коши. Существует классификация систем дифференциальных уравнений на жесткие и

нежесткие. Решение жестких систем дифференциальных уравнений обычно вызывает трудности из-за неустойчивости счета [85-87].

Было проведено исследование на жесткость системы обыкновенных дифференциальных уравнений для схемы химических превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции. Для системы был рассчитан Якобиан, представленный на рисунке 2.3.

$$\begin{pmatrix}
-k_1-k_{36}-(k_{39}+k_{40})x_9 & k_2 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
k_1 & -k_2-k_{41}x_9 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -k_3-k_5-k_{25}-(k_{42}+k_{43}+k_{44})x_9 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & k_3 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & k_5 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
k_{36}-(k_{39}+k_{40})x_9 & -k_{41}x_9 & k_{25}-(k_{42}+k_{43}+k_{44})x_9 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & k_{25} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
k_{36} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \dots & k_{38} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \dots & -k_{38} & 0 & 0 & 0 \\
k_{39}x_9 & 0 & 2k_{42}x_9 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
k_{39}x_9 & 0 & k_{44}x_9 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
k_{40}x_9 & k_{41}x_9 & k_{43}x_9 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0
\end{pmatrix}$$

Рисунок 2.3 – Якобиан для СОНДУ, описывающей реакции процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Из рассчитанного Якобиана видно, что последние три столбца получились нулевыми. Столбцы занулились из-за того, что в принятой схеме превращений не рассмотрены реакции вступления метана, этана, пропана в различные реакции между собой и с другими компонентами, так как эти реакции маловероятны при данных условиях. Рассмотрены реакции, где метан, этан, пропан могут только образоваться в следствие реакций гидрокрекинга. Следовательно, система имеет высокую степень жесткости, так как определитель матрицы Якоби вне зависимости от значений функций и переменной будет равен нулю.

Далее были рассчитаны собственные значения λ для получившейся матрицы в конечный момент времени при температуре равной 147 °С и они представлены в таблице 2.6. Практически все λ отрицательны! Что дополнительно показывает жесткость СОНДУ.

Таблица 2.6 − Действительные части собственных значений матрицы Якоби в конечный момент времени

λ	Собственные значения матрицы Якоби	λ	Собственные значения матрицы Якоби
λ_1	0	λ_{10}	$-1.0764\cdot10^{18}$
λ_2	0	λ_{11}	$-1.3029\cdot10^{18}$
λ_3	0	λ_{12}	$-8.8033\cdot10^{17}$
λ_4	$-5.1061\cdot10^{31}$	λ_{13}	$-5.4808\cdot10^{16}$
λ_5	$-3.9635\cdot10^{27}$	λ_{14}	$-5.2368\cdot10^{14}$
λ_6	$-1.2252\cdot10^{21}$	λ_{15}	$7{,}8384\cdot10^{11}$
λ_7	$-2.2475\cdot10^{19}$	λ_{16}	$-1.6138\cdot10^{13}$
λ_8	$3.7481\cdot10^{11}$	λ_{17}	$-7.0145\cdot10^{3}$
λ_9	$3.7481\cdot10^{11}$		

Следовательно, из рассчитанной матрицы Якоби для СОНДУ, а также исходя из действительных частей собственных значений на конечный момент времени, можно утверждать, что система является «жесткой». Зачастую стандартные явные численные методы не могут справиться с интегрированием жестких систем, так как константы скоростей реакции могут отличаться на несколько порядков. Поэтому перед нами возникает задача рассмотреть методы, которые способны решать жесткие задачи.

Для решения задачи было рассмотрено несколько численных методов, результаты решения которых приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Дискриминация численных методов решений жестких задач Коши

Описание	**Ошибка, %**	**Время расчета, сек**
Одношаговые явные методы Рунге-Кутта 4-го и 5-го порядка. Классический метод, рекомендуемый для начального решения.	2,1	9924
Одношаговые явные методы Рунге-Кутта 2-го и 4-го порядка. При умеренной жесткости системы ОДУ повышает скорость решения.	2	7637
Многошаговый метод Адамса-Башворта-Мултона переменного порядка. Адаптивный метод, обеспечивающий высокую точность решения.	2,1	8534
Многошаговый метод переменного порядка, использующий формулы численного дифференцирования. Адаптивный метод, который применяется, если одношаговый явный метод Рунге-Кутта 4-го и 5-го порядка не обеспечивает решения.	1,9	3
Одношаговый метод, использующий модифицированную формулу Розенброка 3-го порядка. Способен обеспечить высокую скорость вычислений при низкой точности решения жесткой СДУ.	1,9	7

Из таблицы 2.7 следует, что все методы способны решить прямую задачу. Однако одношаговые явные методы Рунге-Кутта 4-го и 5-го порядка, 2-го и 4-го

порядка, а также многошаговый метод Адамса-Башворта-Мултона переменного порядка показали высокое время расчета. А время расчета играет большую роль, так как при решении обратной задачи многократно решается прямая задача.

Многошаговый метод переменного порядка и одношаговый метод Розенброка 3-го порядка имеют максимальную скорость расчета и наименьшую ошибку, поэтому являются наиболее предпочтительными для решения данной задачи. Данное наблюдение отлично согласуется с тем, что неявные методы при решении жестких задач дают более точный результат по сравнению с явными методами. Сходимость и устойчивость рассмотренных численных методов указана в работах [88, 89].

Таким образом, после апробации нескольких явных и неявных методов численного решения систем дифференциальных уравнений (2.1-2.3), наиболее подходящим является одноитерационный метод Розенброка 3-го порядка точности [90]. Этот метод был успешно использован для решения задач химической кинетики в работах [78, 79].

Таким образом, решение СОНДУ одноитерационным методом Розенброка 3-го порядка точности позволяет определить концентрации компонентов в реакторном блоке в любой момент времени в зависимости от известных параметров модели. Это и является решением прямой задачи. Далее перейдем к решению обратной задачи [91, 92].

2.6 Постановка обратной задачи расчета кинетических параметров процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

При использовании численных методов для решения задач химической кинетики важно учитывать закон сохранения вещества или общей массы системы. Это обеспечивает корректность решения и сходимость метода. Обратная задача кинетики заключается в решении прямых задач с целью минимизации расхождений расчетных данных с экспериментальными. Поэтому решение обратной задачи является задачей однокритериальной оптимизации, где оптимизируемыми параметрами являются энергии активации и предэкспоненциальные множители. В

рассматриваемой модели представлены 44 реакции, что подразумевает нахождение 88 параметров.

Обратная задача минимизирует функцию приспособленности. Значением данной функции является критерий отклонения экспериментальных данных от вычисленных при решении прямой задачи химической кинетики. В данном случае критерием является среднее относительное отклонение расчетных концентраций от экспериментальных:

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^{I} \left| \frac{x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{calc}}{x_{ij}^{exp}} \right|}{I} \rightarrow min, \qquad (2.4)$$

где I – количество наблюдаемых веществ (I=17), x_{ij}^{exp} – промышленные показатели концентраций компонентов на выходе, мольные доли, x_{ij}^{calc}– рассчитанные в ходе решения прямой задачи показатели концентраций компонентов, мольные доли.

Большое число рассчитываемых параметров значительно повышает вычислительную сложность задачи. А также необходимо учитывать, что при решении обратной задачи приходится многократно решать прямую задачу. Поэтому необходимо применение современных методов распараллеливания алгоритма решения задач глобальной оптимизации.

2.7 Параллельный алгоритм решения задач глобальной оптимизации

2.7.1 Постановка задачи глобальной оптимизации

С математической точки зрения обратную задачу химической кинетики можно считать задачей глобальной оптимизации Липшица. Решается система СОНДУ (2.1)–(2.3) для вычисления значения целевой функции (2.4). Правая часть системы ОДУ представляет собой непрерывные функции с ограниченными производными. Таким образом, решение является также непрерывным и ограниченным на ограниченном периоде времени. Следовательно, целевая функция (2.4) будет удовлетворять условию Липшица, но константа Липшица будет априори неизвестна.

В общем виде задача имеет следующую формулировку:

$$\varphi^* = \varphi(y^*) = \min\{\varphi(y) : y \in D\}, \quad (2.5)$$

$$D = \{y \in R^N : a_i \le y \le b_i, 1 \le i \le N\}, \quad (2.6)$$

где $a, b \in R^N$ – границы области поиска, а целевая функция φ(y) удовлетворяет условию Липшица,

$$|\varphi(y_1) - \varphi(y_2)| \le L\|y_1 - y_2\|, \qquad y_1, y_2 \in D \quad (2.7)$$

Критерий φ(y) предполагается многоэкстремальным и задается в виде некоторого вычислительного алгоритма. Такое предположение характерно для многих прикладных задач оптимизации [93, 94]. На вход этого алгоритма подается вектор параметров, а на выходе — соответствующее значение функции. Так называемая функция «черного ящика», где предполагается, что для каждого вычисления значения функции в точке области поиска требуются достаточно мощные вычислительные ресурсы.

Условие Липшица (2.7) может быть использовано для построения оценок глобального минимума функции, но основной сложностью при решении задач глобальной оптимизации Липшица является экспоненциальный рост числа испытаний, необходимых для решения задачи с заданной точностью, который сопровождается ростом размерности задачи. Построение неравномерных покрытий области поиска с пробными точками помогает сгладить этот эффект, при этом сохраняя точность решения.

Известными примерами таких методов являются методы, основанные на адаптивном разбиении области поиска на конечное число подобластей на каждой итерации. Затем проводится оценка необходимости дальнейшего разбиения для более детального исследования этих подобластей. Принципиально иным подходом к решению многомерной задачи (2.5) является ее сведение к одной или нескольким одномерным задачам с последующим применением эффективных методов одномерной оптимизации. Такое сведение может быть осуществлено, например, с помощью рекурсивной схемы оптимизации [95] или кривых Пеано [96]. Данный подход используется в данной работе.

Используя непрерывное однозначное соответствие (кривую Пеано) y(x) отрезку вещественной оси [0, 1] на гиперинтервал *D* из (2.6), многомерную задачу (2.5) сводим к одномерной:

$$\varphi(y^*) = \varphi\big(y(x^*)\big) = \min\{\varphi\big(y(x)\big) : x \in [0,1]\}.$$

Известно, что приведенная одномерная функция φ(y(x)) уже удовлетворяет условию Гельдера, а не кривой Липшица:

$$|\varphi(y(x_1) - \varphi(y(x_2)| \le H|x_1 - x_2|^{\frac{1}{N}},$$

где константа Гельдера H связана с константой Липшица L формулой

$$H = 2L\sqrt{N+3}.$$

Эвольвента (отображение) аппроксимирует теоретическую кривую Пеано-Гильберта с точностью 2-m, где m – параметр, задающий точность аппроксимации. Примеры развертки для разных размерностей показаны на рисунке 2.4.

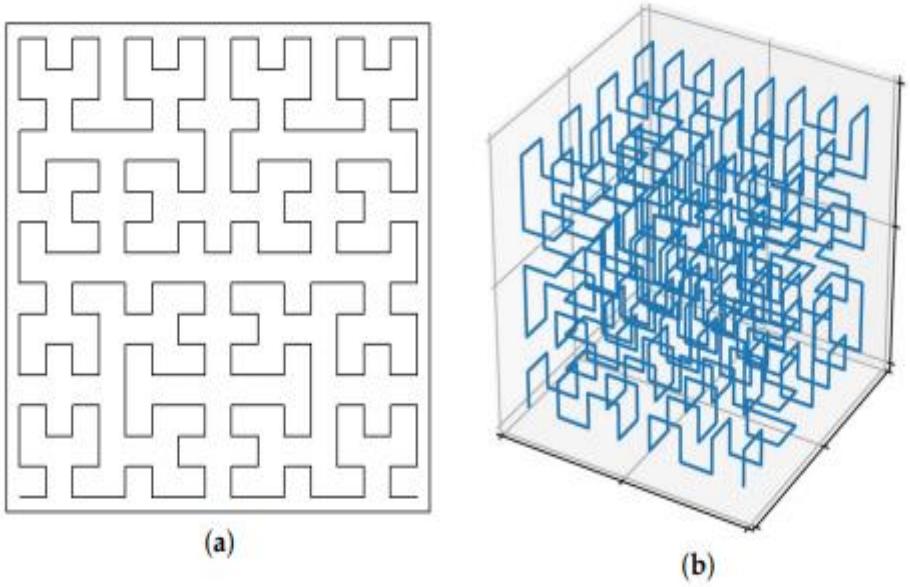


Рисунок 2.4 − Развертки с m = 4 и **(a)** N = 2, **(b)** N = 3

Таким образом, при данном подходе пробный поиск в некоторой точке $x^k \in [0, 1]$ будет сначала состоять из построения изображения $y^k = y(x^k)$, а затем из вычисления значения функции $z^k = \varphi(y^k)$. Значение $\{x^k, y^k, z^k\}$ является результатом пробного поиска [97].

2.7.2 Асинхронный параллельный алгоритм

В данном параллельном алгоритме реализована асинхронная схема распараллеливания типа «master/worker». Главный процесс выполняет глобальный алгоритм поиска, где происходит накопление поисковой информации. Затем на этой основе оцениваются константы Липшица для целевой функции, вычисляются и распределяются по рабочим процессам точки новых испытаний.

«Worker»-процессы получают точки от «master», проводят в них новые испытания и отправляют результаты испытаний обратно «master».

Допустим, на каждой итерации «master» вычисляет новую точку испытаний и передает ее на обработку «worker». При этом испытание, выполняемое «worker», является гораздо более трудоемкой операцией, чем выбор новой точки «master», что исключает простой «worker». При этом нельзя заранее оценить общее количество испытаний, так как оно зависит от трудоемкости и сложности каждого конкретного испытания.

При описании параллельного алгоритма предположим, что имеется один процесс «master» и p процессов «worker». Верхний индекс будет указывать на порядковый номер выполненного испытания, а нижний индекс будет использоваться для нумерации испытаний в порядке возрастания координаты.

Начальная итерация выполняется по особому правилу. «Master»-процесс (допустим, процесс № 0) инициирует p параллельных испытаний в p различных точках области поиска, две из которых являются граничными точками, а остальные – произвольными внутренними точками. Таким образом, начальные испытания проводятся в точках

$\{y(x^1), y(x^2), \ldots, y(x^p)\}$, где $x^1 = 0$, $x^p = 1$, $x^i \in (0, 1)$, $i = 2, \ldots, p - 1$.

Предположим, что главный процесс получил результаты k испытаний, а в текущий момент времени рабочие процессы проводят испытания в точках $\{y(x^{k+1}), y(x^{k+2}), \ldots, y(x^{k+p})\}$.

Пусть один из процессов в некоторый момент времени завершит испытание в точке $y(x^{k+1})$. Оставшиеся процессы находятся на стадии проведения своих испытаний, т. е. в этих точках уже инициированы, но еще не завершены

множественные испытания. Затем процесс № 1 пересылает главному процессу результаты испытаний, т. е. три значения $\{x^{k+1}, y^{k+1}, z^{k+1}\}$. Главный процесс сохраняет результаты в своей информационной базе и выбирает новую точку испытаний x^{k+p+1} для процесса № 1 в соответствии с правилами, описанными ниже.

Шаг 1. Перенумеруем точки множества $X_k = \{x^1, x^2, \dots, x^{k+p}\}$ содержащего все точки, в которых испытания либо проводились, либо проводятся, по верхнему индексу в порядке возрастания, т. е.

$0 = x^1 < x^2 < \cdots < x^{k+p} = 1.$

Шаг 2. Вычислим значения

$$M_1 = \max\left\{\frac{|z_i - z_{i-1}|}{(x_i - x_{i-1})^{\frac{1}{N}}} : x_{i-1} \in I_k, x_i \in I_k, 2 \le i \le k+p\right\},$$

$$M_2 = \max\left\{\frac{|z_{i+1} - z_{i-1}|}{(x_{i+1} - x_{i-1})^{\frac{1}{N}}} : x_i \in I_k, 2 \le i \le k+p\right\},$$

$$M = \max\{M_1, M_2\},$$

где $z_i = \varphi(y(x_i))$, если $x_i \notin I_k$, $1 \le i \le k + p$. Если значение M равно 0, присвоить M=1. Значения $z_i = \varphi(y(x_i))$ при $x_i \in I_k$ не определены, поскольку испытания при $x_i \in I_k$ еще не завершены.

Шаг 3. Для каждого интервала (x_{i-1}, x_i), $x_{i-1} \notin I_k$, $x_i \notin I_k$, $2 \le i \le k + p$, вычислить значение

$$R_i = rM\Delta_i + \frac{(z_i - z_{i-1})^2}{rM\Delta_i} - 2(z_i + z_{i-1}),$$

называемое характеристикой этого интервала. Здесь $\Delta_i = (x_i - x_{i-1})^{1/N}$, а $r > 1$ — параметр надежности метода.

Шаг 4. Выбрать интервал $[x_{t-1}, x_t]$ с наибольшим значением характеристики, т. е.

$$R(t) = \max\{R(i) : x_{i-1} \in I_k, x_i \in I_k, 2 \le i \le k+p\}.$$

Шаг 5. Вычислить точку $x^{k+p+1} \in (x_{t-1}, x_t)$ по формуле:

$$x^{k+p+1} = \frac{x_t + x_{t-1}}{2} - sign(z_t - z_{t-1})\frac{1}{2r}\left[\frac{|z_t - z_{t-1}|}{M}\right]^N.$$

Сразу после вычисления точки x^{k+p+1} для следующего испытания «master» добавляет ее в набор I_k и пересылает «worker», который начинает испытание в этой точке. «Master» останавливает алгоритм, если выполняется либо условие $\Delta_t < \varepsilon$ (где t – номер интервала с максимальной характеристикой из Шага 4), либо условие $k > K_{max}$ (где k — количество выполненных испытаний). Действительное число $\varepsilon > 0$ и целое число $K_{max} \geq 1$ являются параметрами алгоритма, которые соответствуют точности поиска решения и максимальному количеству испытаний.

Последовательный алгоритм глобального поиска, на основе которого реализован предлагаемый асинхронный алгоритм, допускает следующую интерпретацию [98]. Используя точки ранее выполненных испытаний, можно построить миноранту целевой функции, для которой значение $-R(i)$, где $R(i)$ — значение характеристики интервала (x_{i-1}, x_i), будет значением миноранты в точке ее минимума на интервале (x_{i-1}, x_i), $1 \leq i \leq k + p$. В соответствии с Шагом 4 данного алгоритма, пробный проход осуществляется на интервале с наименьшим значением миноранты. В соответствии с Шагом 5, точка нового пробного прохода совпадает с точкой минимума миноранты. Следует отметить, что описанная здесь асинхронная схема распараллеливания, в отличие от синхронных схем, ранее используемых при решении ряда прикладных задач, обеспечивает полную загрузку всех процессов, участвующих в решении задач с различной трудоемкостью пробных проходов в разных точках области поиска [97].

2.7.3 Особенности программной реализации параллельного алгоритма

В данной реализации алгоритма глобального поиска MPI используется для организации параллельных вычислений. Процесс с рангом 0 выступает в качестве «master», процессы с рангом, отличным от 0, выступают в качестве «worker».

Первым шагом в мастер-процессе является выбор p точек для испытаний. Выбранные точки испытаний отправляются на вычислители, и мастер переходит в состояние ожидания для приема сообщений. Сообщения от калькуляторов содержат результат испытания. Полученная информация используется для выбора точки следующего испытания. Новая точка отправляется в качестве сообщения на

калькуляторе. Если в алгоритме выполняется условие остановки, то вместо точки испытания мастер отправляет вычислителю сообщение о завершении.

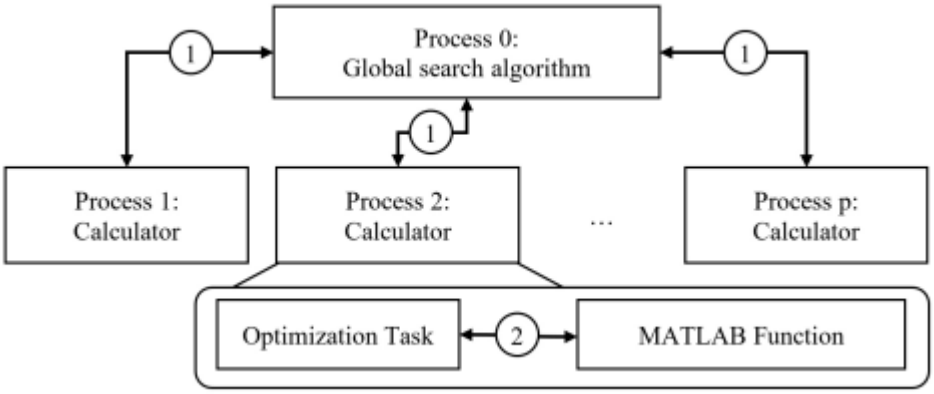


Рисунок 2.5 – Реализованная схема параллельных вычислений (1 – связь по MPI, 2 – связь по потокам).

Каждый процесс, выполняющий роль калькулятора, создает экземпляр задачи при запуске, а затем переходит в режим ожидания сообщений от главного процесса. При получении сообщения, содержащего пробную точку, выполняется вычислительный эксперимент.

Результаты эксперимента отправляются главному процессу. После эксперимента сам процесс продолжает ждать новых сообщений. При получении сообщения о завершении работы ресурсы, используемые задачей, освобождаются, а основной процесс завершается.

В результате для взаимодействия между мастером и вычислителями использовались базовые операции пересылки сообщений MPI «точка-точка».

Асинхронный параллельный алгоритм глобального поиска был реализован на языке C++; программное обеспечение было построено на Intel MPI и компиляторе Intel C++ версии 2017.0.1. Целевая функция решаемой задачи была реализована в MATLAB 2019b. Для решения задачи оптимизации использовалась комбинация параллельного алгоритма глобального поиска и метода локальной оптимизации. На первом этапе поиска использовался параллельный асинхронный алгоритм. В запуске участвовал сто один процесс, один из которых «master», а

остальные 100 — «worker». Значения параметров метода задавались следующим образом: максимальное число испытаний K_{max}=3000, точность поиска $\varepsilon=10^{-3}$, параметр надежности r=3, параметр точности эвольвенты m=12. На втором этапе решение уточнялось методом поиска по шаблону Хука–Дживса с точностью $\varepsilon= 10^{-4}$ и ограничением на количество испытаний K_{max}=500. Общее время решения задачи составило 8109 с и была найдена оптимальная точка со значением целевой функции $\varphi* = 0{,}002115$ [97].

Таким образом, с помощью разработанного алгоритма была решена обратная задача химической кинетики и найдены кинетические параметры реакции, которые приведены в Главе 3.

Выводы по главе 2

1. Составлена комбинированная схема химических превращений на основе литературных и промышленных данных. Количество принятых уравнений реакций – 44, количество индивидуальных компонентов – 17. Новая схема химических превращений, включающая реакции гидрокрекинга компонентов реакционной смеси с образованием метана, этана, пропана и бутанов легла в основу разработки кинетической модели каталитического процесса изомеризации пентан-гексановой фракции.

2. Представлено математическое описание, учитывающее изменение концентраций индивидуальных компонентов, изменение температуры и изменение мольного расхода по времени контакта, которое включает в себя 19 обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений.

3. В разработанной модели, в отличие от известных моделей, в уравнении теплового баланса учитывается значения теплоемкостей всех индивидуальных компонентов.

4. Система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений была исследована на жесткость. В результате исследования подобран эффективный и быстрый численный метод решения прямой задачи.

5. Разработан параллельный алгоритм решения обратной задачи по определению кинетических параметров на основе липшицевой оптимизации. Данный алгоритм позволил, в зависимости от использования количества процессоров, до 4 раза сократить время решения обратной задачи.

Таким образом, разработана математическая модель, которая одновременно позволяет рассчитывать концентрации участвующих в реакции всех веществ, изменение всего объёма реакционной смеси и температуры в каждом аппарате каскада реакторов каталитической изомеризации. При этом, зависимость концентраций, температуры и изменения объёма от времени контакта реакционной смеси с катализатором позволяет количественно оценить эффективность используемого типа катализатора.

Использование технологии параллельных вычислений с одной стороны позволило оперативно решить сложную физико-химическую задачу. А с другой стороны, тестировать уникальные численные методы, при их использовании для решения промышленно важных задачах.

Разработанная математическая модель расчёта концентраций веществ и температуры была использована и для решения обратной кинетической задачи, и для проведения многокритериальной оптимизации для процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.

ГЛАВА 3. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ

3.1 Результаты решения прямой и обратной задач

Как было отмечено в разделе 2.4, для решения прямой задачи кинетики применялось программное обеспечение Matlab и технологии параллельных вычислений для обратной задачи. Разработан программный модуль для построения кинетической модели процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.

Кинетическими данными будут выступать энергии активации реакций и предэкспоненциальные множители по уравнению Аррениуса. На основе полученных кинетических данных вычисляются 44 константы скорости реакций. Исходя из которых по системе 19 дифференциальных уравнений для каждого компонента реакционной смеси, дифференциальному уравнению, описывающее изменение температуры реакционный смеси в адиабатическим реакторе и уравнению, описывающее изменении количества молей в реакционной смеси будут рассчитываться изменения концентраций компонентов на единицу массы катализатора (кг).

Результаты расчетов в виде средних значений кинетических параметров за 3 дня представлены в таблице 3.1. Также в таблице приведены значения изменений теплосодержания реагирующих смесей, для обратимых реакций данные значения объединены в одну строку. Следует отметить, что данные параметры были взяты и рассчитаны из базы NIST Chemistry WebBook [99].

Таблица 3.1 – Эффективные значения кинетических параметров процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

№ п/п	Реакция	E_a, кДж/моль	$lg(k_0)$	ΔH, кДж/моль
1	н-С5 => 2-МБ	149,5	18,5	-8
2	2-МБ => н-С5	160,6	19,5	
3	н-С6 => 2-МП	102,6	8,1	-7,1
4	МП 2=> н-С6	105,9	11,3	
5	н-С6 => 3-МП	155	17,7	-4,3
6	3-МП => н-С6	160	15	
7	2-МП => 3-МП	161	17	2,7
8	3-МП => 2-МП	142	12,6	
9	2-МП => 2,2-ДМБ	128	12	-11,3
10	2,2-ДМБ => 2-МП	130	15,3	
11	2-МП => 2,3-ДМБ	64	7,2	-3,5
12	2,3-ДМБ => 2-МП	95	8,4	
13	3-МП => 2,2-ДМБ	174	7,6	-14
14	2,2-ДМБ => 3-МП	162	18,1	
15	3-МП => 2,3-ДМБ	98,4	11,3	-6,1
16	2,3-ДМБ => 3-МП	105	11,5	
17	2,2-ДМБ => 2,3-ДМБ	44	3,85	7,8
18	2,3-ДМБ => 2,2-ДМБ	43	5,25	
19	Б + 3Н2 => ЦГ	174	26,1	-206,2
20	Б + 3Н2 => МЦП	245	28,5	-189,7
21	ЦГ => МЦП	200	22,5	16,5
22	МЦП => ЦГ	195	11,5	
23	МЦП + Н2 => 2-МП	133	4,9	-67,7
24	3-МП => МЦП + Н2	150	13,1	65
25	МЦП + Н2 => 3-МП	148	0,2	
26	2,2-ДМБ => МЦП + Н2	92	10,7	79
27	2,3-ДМБ => МЦП + Н2	97	9,6	71,2
28	ЦП + Н2 => н-С5	112	11,5	-69,2
29	н-С5 => ЦП + Н2	124	12,8	
30	н-С4 => изо-С4	102	6,3	-8,4
31	изо-С4 => н-С4	109	18,4	

32	н-С5+Н2 => С3Н8 + С2Н6	148	10,6	-42
33	н-С5+Н2 => н-С4 + СН4	62,8	12,7	-54,6
34	2-МБ+Н2 => изо-С4 + СН4	70	13	-54,9
35	2-МП+Н2 => н-С5 + СН4	103	10,3	-47
36	н-С6+Н2 => 2 С3Н8	280	10,7	-40,5
37	н-С6 +Н2=> н-С5 + СН4	259	11,4	-54,1
38	н-С6+Н2 => н-С4 + С2Н6	245,1	21,7	7,8
39	2-МП+Н2 => изо-С4 + С2Н6	165,2	17,9	-44,8
40	2-МП +Н2 => 2-МБ + СН4	166,7	12	-55
41	2-МП +Н2 => 2 С3Н8	325	12	-33,4
42	3-МП +Н2=> 2-МБ + СН4	348	18,2	-57,7
43	3-МП +Н2=> н-С4 + С2Н6	297	5	-39,1
44	3-МП +Н2=> н-С5 + СН4	296	8,4	-49,7

где 2-МБ – 2-метилбутан, 2-МП – 2-метилпентан, 3-МП – 3-метилпентан, 2,2-ДМБ – 2,2-диметилбутан, 2,3-ДМБ – 2,3-диметилбутан, ЦГ – циклогексан, МЦП – метилциклопентан, ЦП – циклопентан, Бз – бензол.

3.2 Проверка кинетических параметров обратимых реакций на термодинамическую согласованность

Как было сказано ранее, среди 44 реакций химических превращений, 26 из них являются обратимыми. Поэтому для данных реакций была проведена проверка на термодинамическую согласованность.

В таблице 3.1 приведены значения изменения теплосодержания, рассчитанные как разность изменения энтальпии образования продуктов и изменения энтальпии образования исходных веществ по формуле (1.1) [100].

Также данное значение соответствует разности энергии активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta H = E_1 - E_2 \quad (3.1)$$

Далее были рассчитаны константы равновесия для прямой и обратной реакции в температурных интервалах, соответствующих данной промышленной установке (418-443 К):

$$K_P^O = e^{\frac{-\Delta G_T^O}{RT}} \quad (3.2)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_P - T * \Delta S_T^0 \quad (3.3)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} (\Delta C_P(T)/T) dT \quad (3.4)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{i=1}^{I} [v_i (S_{298}^0)_i]_{\text{прод}} - \sum_{j=1}^{J} \left[v_j (S_{298}^0)_j\right]_{\text{исх}} \quad (3.5)$$

где K_P^O – стандартная константа равновесия для концентраций, выраженных парциальными давлениями, безразмерная величина; ΔG_T^O – стандартное изменение энергии Гиббса при температуре Т, Дж/моль; ΔS_T^0 - изменение энтропии химической реакции при температуре Т, Дж/моль; $(S_{298}^0)_i$ – стандартная абсолютная энтропия компонента i при 298 К, Дж/(моль*К); v_i, v_j – стехиометрические коэффициенты продуктов и исходных компонентов.

Ниже представлены графики констант равновесия, рассчитанные по формулам (1.1-1.4), а также графики констант равновесия, рассчитанные как отношение скоростей прямой и обратной реакции. Представим результаты данной проверки для ключевых реакций каталитической изомеризации – превращение н-пентана в 2-метилбутан, превращение н-гексана в 3-метилпентан, далее превращение 3-метилпентана в 2,2-диметилбутан.

В таблице 3.2 приведено сравнение значений ΔH, рассчитанных из энергий активаций прямой и обратной реакций, взятых из модели, с литературными данными.

Таблица 3.2 – Сравнение значений изменения теплосодержания ключевых реакций процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Реакции	$\Delta H_P^0 = \sum_{i=1}^{n} [v_i (\Delta H_{\text{обр}}^0)_i]_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^{n} \left[v_j (\Delta H_{\text{обр}}^0)_j\right]_{\text{исх}}$, кДж/моль	$\Delta H = E_1 - E_2$, кДж/моль
н-С5 => изо-С5	-8	-10,1
н-С6 => 3-МП	-4,3	-5
3-МП => 2,2-ДМБ	-14	-12

Ниже на рисунках 3.1-3.3 представлены графики констант равновесия, рассчитанные по формулам (3.2-3.5), а также графики констант равновесия, рассчитанные как отношение скоростей прямой и обратной реакции. Представлены графики ключевых реакций изомеризации – превращение н-пентана в 2-метилбутан и превращение н-гексана в 3-метилпентан, далее превращение 3-метилпентана в 2,2-деметил-бутан.

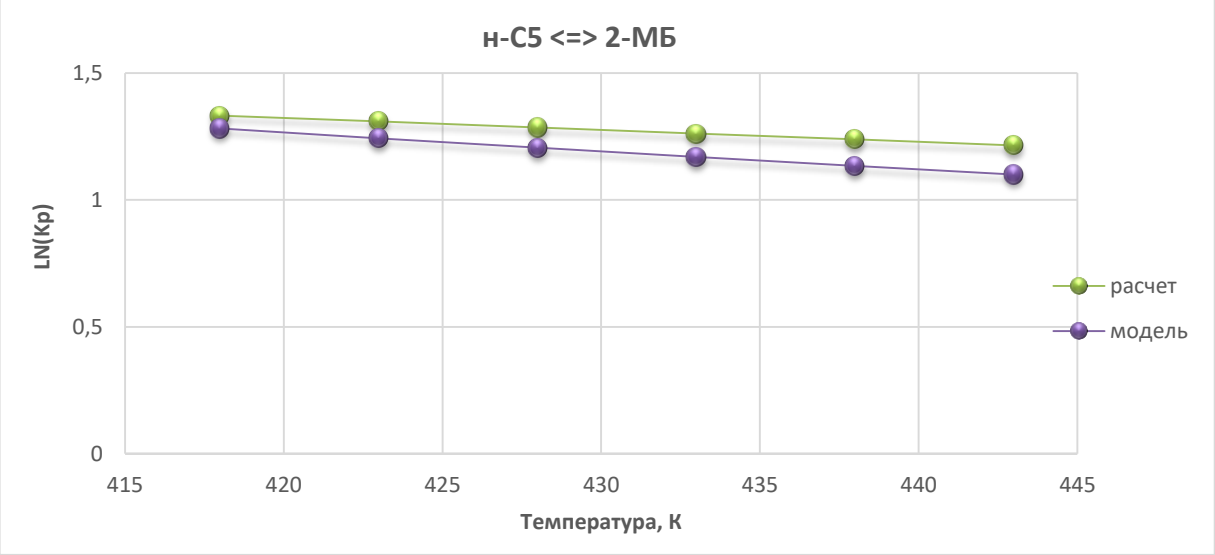


Рисунок 3.1 – График зависимости константы равновесия от температуры для обратимой реакции превращения н-пентана в 2-метилбутан

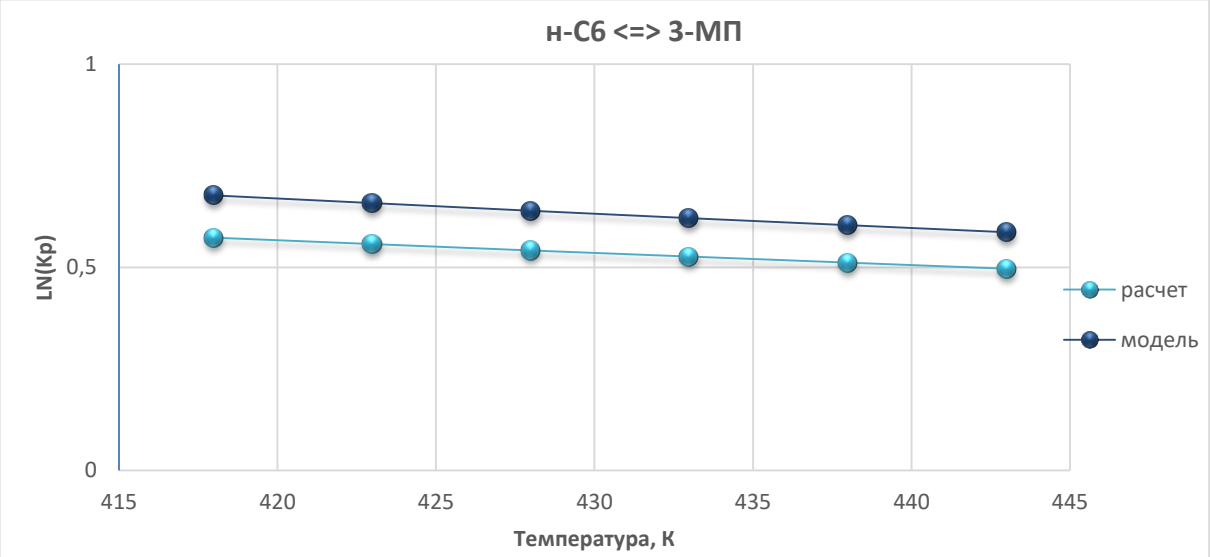


Рисунок 3.2 – График зависимости константы равновесия от температуры для обратимой реакции превращения н-гексана в 3-метилпентан

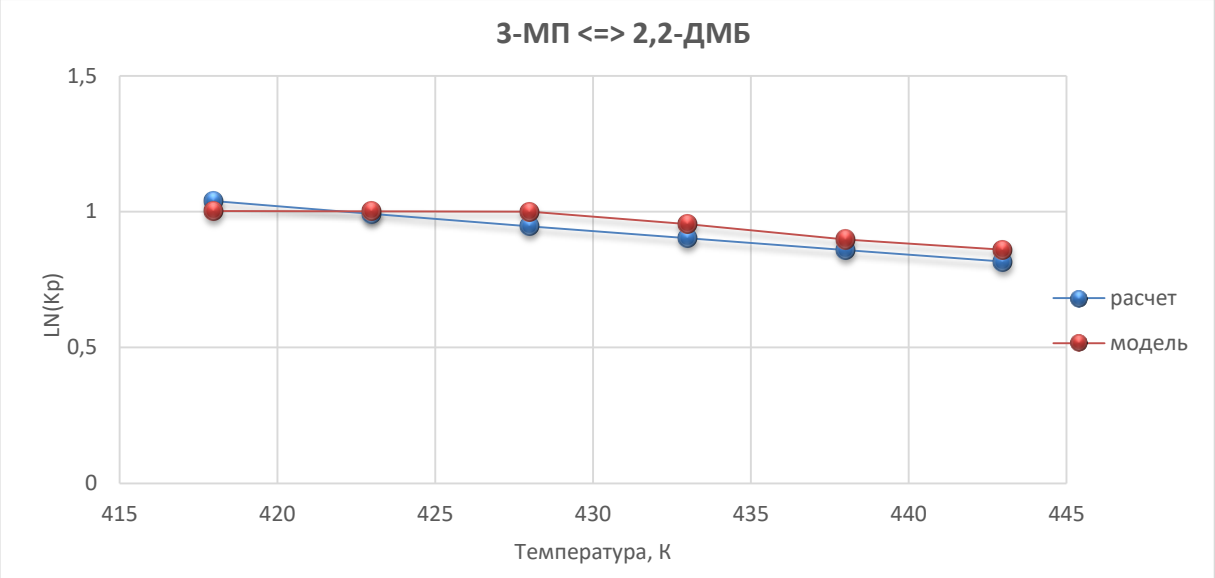


Рисунок 3.3 – График зависимости константы равновесия от температуры для обратимой реакции превращения 3-метилпентана в 2,2-диметилбутан

Исходя из графиков констант равновесий и значений изменения теплосодержания можно сделать вывод, что эффективные кинетические параметры для обратимых реакций подобраны верно. Так как характер изменения зависимости константы равновесия от температуры, рассчитанной по формулам термодинамики соответствуют графикам отношений скоростей прямой и обратной задачи, где кинетические параметры, такие как энергия активации и предэкспоненциальные множители взяты из рассчитанной модели.

3.3 Результаты расчета концентрационных и температурный профилей промышленного процесса

По результатам расчетов в программном обеспечении Matlab были построены концентрационные профили изменения каждого из компонентов реакционной смеси. На рисунках диапазоны, ограниченные вертикальными линиями, обозначают номера реакторов (I, II, III). Изначально были известны только концентрации компонентов на входе в реактор I и на выходе из реактора III, то есть промышленные данные. Концентрации компонентов на выходе из реактора III и соответствующие 27000 кг катализатора на рисунках отмечены маркером.

На рисунках 3.4-3.7 показаны профили изменения концентраций индивидуальных компонентов реакционной смеси внутри реакторов.

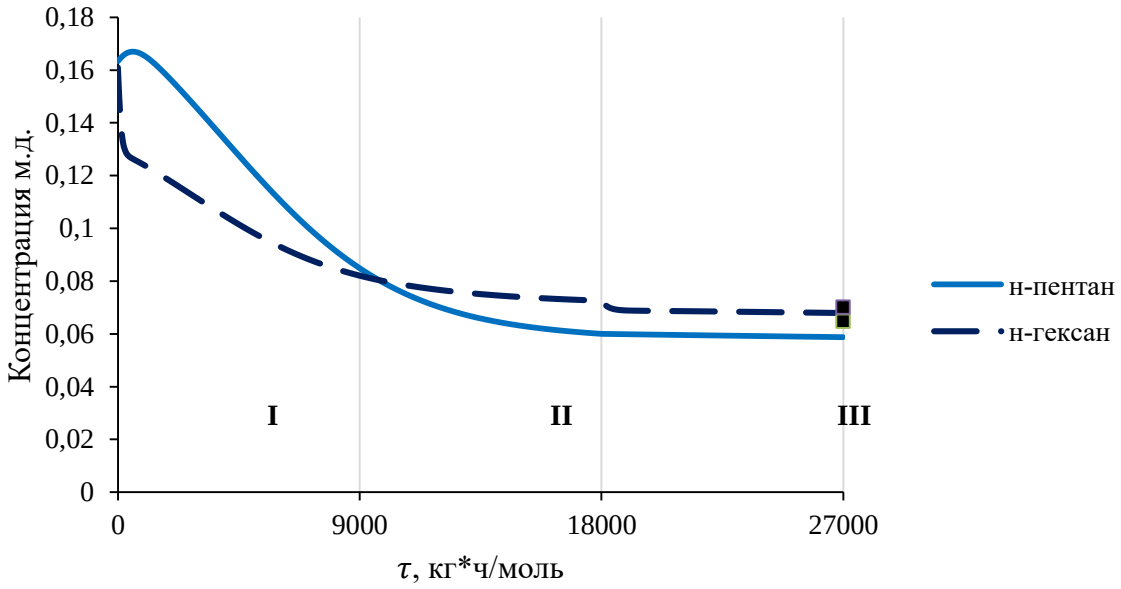


Рисунок 3.4 − Профиль изменения концентраций н-пентана и н-гексана

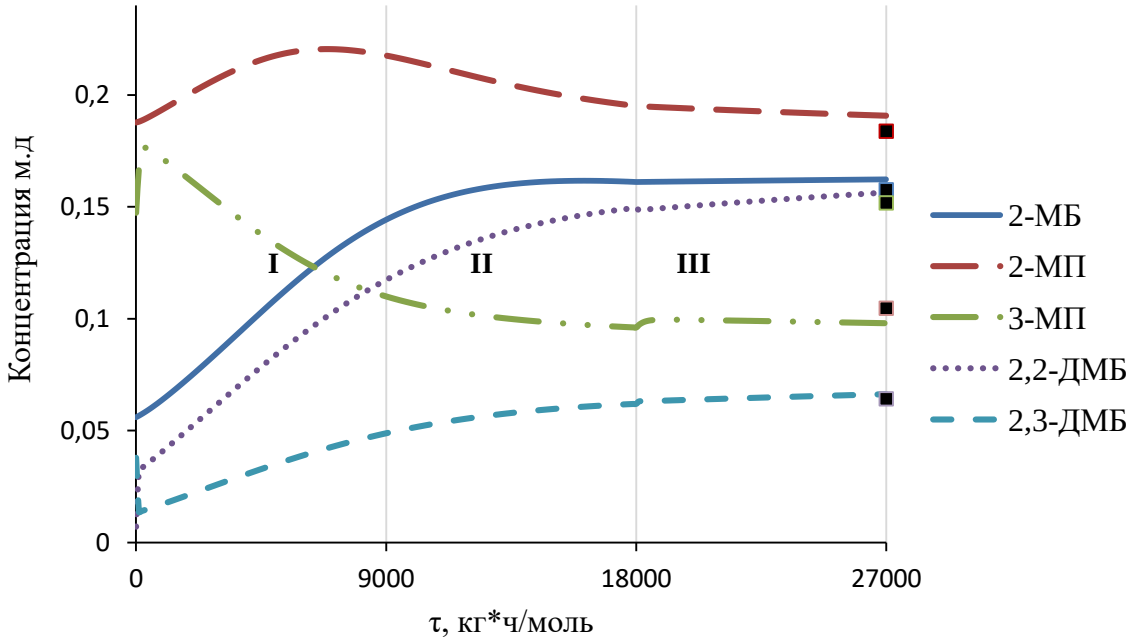


Рисунок 3.5 − Профиль изменения концентраций 2-метилбутана (2-МБ), 2-метилпентана (2-МП), 3-метилпентана (3-МП), 2,2-диметилбутана (2,2-ДМБ), 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ)

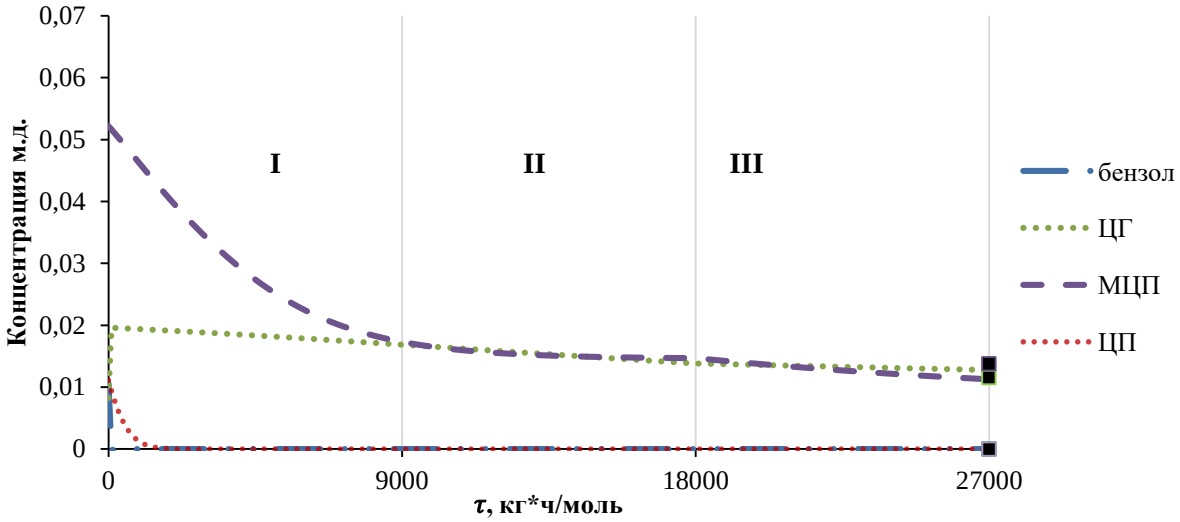


Рисунок 3.6 − Профиль изменения концентраций бензола, циклогексана (ЦГ), метилциклопентана (МЦП), циклопентана (ЦП)

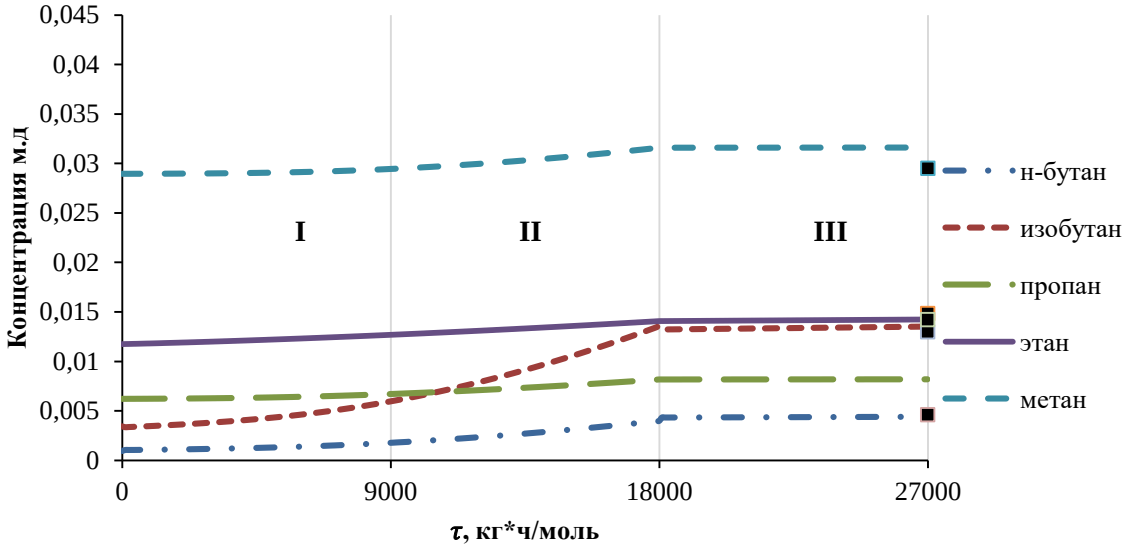


Рисунок 3.7 − Профиль концентраций метана, этана, пропана, н-бутана и изобутана

Согласно рисунку 3.4 концентрации н-пентана и н-гексана в каждом реакторе последовательно снижаются. Это объясняется превращением линейных алканов в свои изомеры, показанные на рисунке 3.5. Если с превращением н-пентана все закономерно, поскольку известен только один изомер – 2-метилбутан. То в случае с н-гексаном все выглядит несколько иначе: сначала н-гексан изомеризуется в 2-

метилпентан и 3-метилпентан, затем последние в ходе глубокой изомеризации превращаются в 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан.

В начале внутри реактора I можно увидеть увеличение концентрации н-пентана. Это явление объясняется полным гидрированием циклопентана до н-пентана в результате разрыва кольца (рисунок 3.6).

Также на рисунке 3.6 видно, что в первом реакторе происходит резкое снижение концентрации бензола до нуля. Это явление вероятно связано с его полным гидрированием.

На рисунках 3.7-3.8 видно, что наибольшее образование продуктов гидрокрекинга, особенно во втором реакторе, соответствует зоне высоких температур.

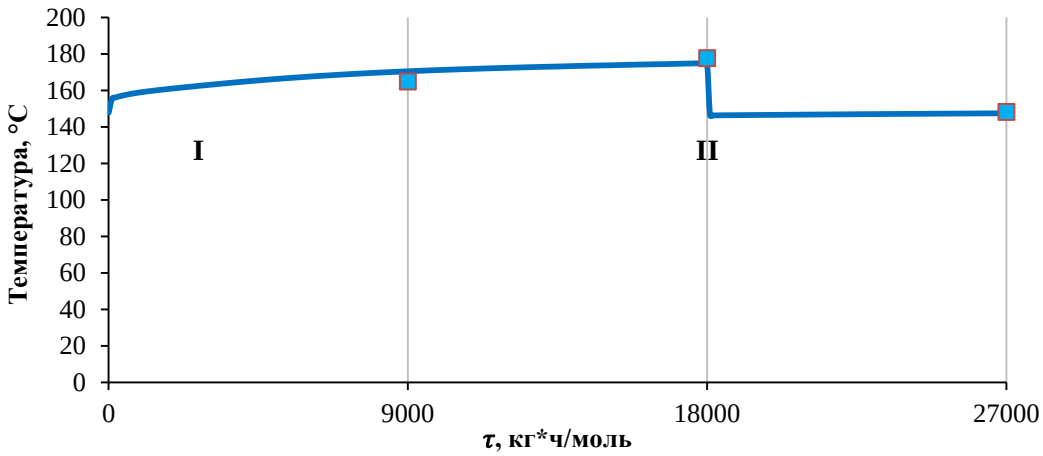


Рисунок 3.8 – Профиль изменения температуры в реакторном блоке

На рисунке 3.8 показан профиль изменения температуры в реакторном блоке. Видно, что после второго реактора происходит резкое снижение температуры. Это объясняется наличием установленного холодильника после второго реактора с целью охлаждения реакционной смеси. Постепенный рост температуры во всех реакторах свидетельствует о выделении тепла (экзотермический эффект) вследствие реакций изомеризации.

Сравнение промышленных и расчетных данных концентраций каждого компонента реакционной смеси на выходе из третьего реактора приведено в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Сравнение результатов расчетов с данными промышленной установки

Название компонента	Данные промышленной установки, мольные доли	Результат расчета, мольные доли	Отклонение, %
Н-пентан	0,0151	0,0149	1,3
2-метилбутан	0,0342	0,0342	0
Н-гексан	0,0122	0,0128	4,7
2-МС5	0,0337	0,0334	0,9
3-МС5	0,0191	0,019	0,5
2,2-ДМС4	0,0274	0,0275	0,4
2,3-ДМС4	0,0117	0,0116	0,9
Бензол	0	0	0
Водород	0,8013	0,7994	0,2
Циклогексан	0,002	0,0021	4,8
Метилциклопентан	0,0024	0,0026	7,7
Циклопентан	0	0	0
н-бутан	0,0012	0,0012	0
Изобутан	0,0038	0,004	5
Пропан	0,0047	0,0046	2,1
Этан	0,0069	0,0074	6,8
Метан	0,0278	0,029	4,1

Концентрации каждого компонента на выходе из третьего реактора практически соответствуют промышленным данным, отклонения в среднем не превышают 2,3%. Также согласуется с промышленными данными профиль изменения температуры. Таким образом, циклическая зависимость концентраций

компонентов от температуры показывает насколько верно описывается не только выход конечного продукта, но и весь путь химических превращений. На основе всех приведенных результатов можно утверждать об адекватности разработанной модели.

Выводы по главе 3

1. Разработанная кинетическая модель реализована на электронной вычислительной машине как программный код. Помимо адекватных расчетов концентраций компонентов реакционной смеси на выходе из третьего реактора, модель достоверно описывает весь путь химический превращений.

2. Получено 88 параметров кинетики, 44 предэкспоненциальных множителей и 44 энергий активации.

3. Осуществлена проверка кинетических параметров для обратимых реакций на термодинамическую согласованность. Рассчитаны значения изменения теплосодержания, а также рассчитаны и построены графики констант равновесия ключевых реакций изомеризации.

4. Концентрации каждого компонента на выходе из третьего реактора практически соответствуют промышленным данным, отклонения в среднем не превышают 2,3%. Также согласуется с промышленными данными профиль изменения температуры. Таким образом, циклическая зависимость концентраций компонентов от температуры показывает насколько верно описывается не только выход конечного продукта, но и весь путь химических превращений. На основе всех приведенных результатов можно утверждать об адекватности разработанной модели.

Разработанная модель, алгоритмы и вычислительные эксперименты показали возможность получения новых данных, которые сложно получить от промышленных установок. Так, численно получены не только выходные данные по концентрациям участвующих в реакции веществ с каждого реактора, но и показана динамика изменения концентраций внутри реактора. Это позволило оценить постадийный вклад каждой реакции, каждого вещества в ход

осуществления каталитического процесса. Установление взаимосвязи температуры реакции в любой момент времени от теплоемкости каждого компонента в математическом описании позволяет решать и оптимизационные задачи. Учёт вклада каждого компонента в показатели октанового числа автомобильных бензинов, позволило определить оптимальные технологические режимы ведения процесса изомеризации с целью получения максимального количества изомеризата с наивысшим октановым числом. Постановка задачи многокритериальной оптимизации, разработка математического аппарата решения такой задачи и полученные результаты будут освещены в 4-ой главе.

ГЛАВА 4. МНОГОКРИТЕРИАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКТОРНОГО БЛОКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Современное технологическое развитие нефтеперерабатывающий и нефтехимической промышленности, а также жесткая конкуренция на рынке нефтепродуктов требует от инженеров и технологов на заводах не только эффективного своевременного принятия решений, но и наличия набора регламентов (решений). Например, каталитический процес риформинга может иметь несколько назначений. Либо получить риформат с высоким октановым числом, но с наименьшими концентрациями ароматических углеводороов. Либо получить риформат с наибольшим содержанием ароматических углеводородов, как сырьё для нефтехимии. Качество конкретного сырья, наличие катализаторов, техническое состояние аппаратов и установок, и еще многое другое, ставят перед учеными и технологами задачи разработки технологических регламентов, где должны быть количественные значения взаимозависимых технологических параметров. Успех установления оптимальных технологических решений методоми математического моделирования зависит от граматной математической постановки задачи многокритериальной оптимизации, что подробно описано в начале 4-ой главы. В этой главе также представлены результате по построению набора оптимальных по Парето решений, то есть решений, которые нельзя улучшить по одному критерию без ухудшения по другим критериям. Результаты получены с использованием алгоритма NSGA-II (Генетический алгоритм сортировки без доминирования, вторая версия), который эффективно решает задачи многокритериальной оптимизации, обеспечивая баланс между всесторонним охватом фронта Парето и быстрой сходимостью.

4.1 Многокритериальная оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Разработка математической модели и определение кинетических параметров необходимы с целью подбора оптимального режима промышленного процесса.

Для различных объектов исследования, в зависимости от цели промышленного процесса, критерии оптимальности могут быть разными. Критерий оптимальности представляет собой функцию, зависящую от условий проведения реакции и начальных концентраций компонентов [101, 102]:

$$f(X) = f(T, x^0) \rightarrow max \quad (4.1)$$

Рассмотрим критерии оптимальности, разработанные для исследуемого процесса:

а) Выход целевых продуктов (*prod*), а именно 2-метибутана и диметил-бутанов, которые зависят от температур на входе в реакторы *T*, исходных концентраций компонентов $\mathbf{x^0}$, [г] или [моль/л] или [доли]:

$$f(X) = y_{prod}(T, x^0) \rightarrow max \quad (4.2)$$

б) Выход побочных продуктов (*by-prod*), также зависящих от температур на входе в реакторы *T*, исходных концентраций компонентов $\mathbf{x^0}$, [г] или [моль/л] или [доли]:

$$f(X) = y_{by-prod}(T, x^0) \rightarrow min \quad (4.3)$$

Побочные продукты, в нашем случае это продукты гидрокрекинга, влияют на межрегенерационный период катализатора вследствие отложения на поверхности.

в) Конверсия – часть сырья, в нашем случае это н-пентан и н-гексан (*source*), вступившие в реакцию, [доли]:

$$f(X) = \frac{y^0_{source} - y_{source}}{y^0_{source}} \rightarrow \max \quad (4.4)$$

г) Селективность – часть превращенного реагента, вступившего в целевую реакцию, [доли]

$$f(X) = \frac{y_{prod} M_{Y_{prod}}}{(y^0_{source} - y_{source}) M_{Y_{source}}} \rightarrow \max \quad (4.5)$$

где $M_{Y_{prod}}$ - молярная масса целевого продукта [г/моль].

Все перечисленные выше критерии зависят от изменения концентраций компонентов и определяются с помощью кинетической модели каталитической

реакции. Критерии оптимальности позволяют реализовать вариативность оценки процесса.

Целевым назначением исследуемого процесса является получение высокооктановых неароматических компонентов бензина. За высокие показатели октанового числа для данного промышленного процесса отвечают такие компоненты, как 2-метилбутан, 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан. Поэтому первоочередной задачей оптимизации является увеличение селективности высокооктановых изоалканов, то есть 2-метилбутана, 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана.

При этом в задаче нужно рассмотреть увеличение конверсии н-пентана и н-гексана с целью снижения балластной перекачки данных компонентов, так как это напрямую влияет на снижение операционных затрат и увеличение межрегенерационного цикла катализатора.

Также в процессе каталитической изомеризации протекают побочные реакции, результатом которых являются нецелевые продукты. В данном случае это продукты гидрокрекинга, а именно метан, этан, пропан и бутанов. Поэтому еще одним критерием оптимизации будет являться уменьшение суммы выхода газов.

К регулируемым параметрам при многокритериальной оптимизации реакторного блока исследуемого промышленного процесса можно отнести температуры на входе в первый реактор T_1 и третий реактор T_3. На схеме промышленной установки именно в этих точках регулируются температуры с для ведения технологического режима.

Таким образом, критериями оптимальности для исследуемого процесса являются:

- максимизация селективности 2-метилбутана f_1, максимизация селективности суммы 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана f_2;

- максимизация степени превращения н-пентана f_3 и степени превращения н-гексана f_4;

- минимизация суммы выхода газов f_5 – побочных продуктов.

Для этого необходимо определить оптимальные значения регулируемых параметров процесса - T_1, T_3, значения которых варьируются в диапазоне 130-155 °С (соответствует норме технологического режима установки), доставляющие экстремум критериям оптимальности (4.1).

$$\underset{X \in D_X}{extr} Z(X) = Z(X^*) = Z^*, \qquad (4.6)$$

где $X = (T_1, T_3)$ – вектор варьируемых параметров, $Z=(f_1, f_2, f_3, f_4, f_5)$ – вектор-функция критериев оптимальности, D_X–область допустимых значений вектора X, X* - оптимальные значения вектора X, Z* - оптимальные значения вектора Z.

4.2 Алгоритм NSGA-II многокритериальной оптимизации к задаче выбора оптимального режима

Поставленная задача многокритериальной оптимизации для процесса низкотемпературной каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции (4.6**)** была решена алгоритмом NondominatedSortingGeneticAlgorithm II (NSGA-II) [103-105] в ПС Matlab.

NSGA-II (Генетический алгоритм сортировки без доминирования II) — это эволюционный алгоритм, специально разработанный для задач многокритериальной оптимизации. Это улучшенная версия классического генетического алгоритма, предназначенная для одновременной оптимизации нескольких целевых функций [106].

Принципы работы NSGA-II включают следующие ключевые шаги:

1. Инициализация процесса низкотемпературной каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции и оценка пригодности его составляющих. Создание случайной начальной выборки технологических режимов. Каждому режиму присваивается значение «пригодности» на основе значений целевой функции.

2. Сортировка решений по принципу недоминирования, определяются технологические режимы, у которых нет худших отдельных точек.

3. Создание следующей выборки технологических режимов путем скрещивания существующих.

4. Мутации – на данном этапе происходит разнообразие решений благодаря случайным изменениям в технологическом режиме (в допустимом диапазоне).

5. Элитарность – технологические режимы с лучшими показателями «пригодности» текущей и новой выборки сохраняются для следующей итерации.

NSGA-II является алгоритмом, который может находить набор решений, оптимальных по Парето. Это означает, что улучшение одного из критериев невозможно без ухудшения по другим. Алгоритм эффективно справляется с задачами многокритериальной оптимизации, обеспечивая баланс между широким охватом фронта Парето и быстрой сходимостью. Ниже на рисунке 4.1 представлена блок-схема работы данного алгоритма.

На первом шаге задается действующий технологический режим, а именно температуры на входе в первый T_1=147,7 и третий реакторы T_3=146,2 и рассчитываются критерии оптимальности f_1,f_2,f_3,f_4,f_5 при данных условиях проведения процесса. Далее параметры оптимизации варьируются в пределах технологического режима. На шаге Отбора исключаются решения с меньшим значением функции приспособленности и остаются только значения популяции с наилучшими значениями T_1^* и T_3^*. На шаге Скрещивания шаге происходит локальное уточнение экстремума, так как популяция увеличивается за счет скрещивания существующих решений $<T_1^*, T_3>$, $<T_1, T_3^*>$, $<T_1^*, T_3^*>$, $<T_1, T_3>$. На шаге Мутации, благодаря случайным изменениям в существующих решениях $<T_1^м, T_3>$, $<T_1, T_3^м>$, происходит разнообразие популяции и возможность определить глобальный экстремум. При выполнении условия (4. 6) и нахождения глобального экстремума происходит вывод решения. В противном случае заново переходим к шагу Отбор и заново проходим весь цикл.

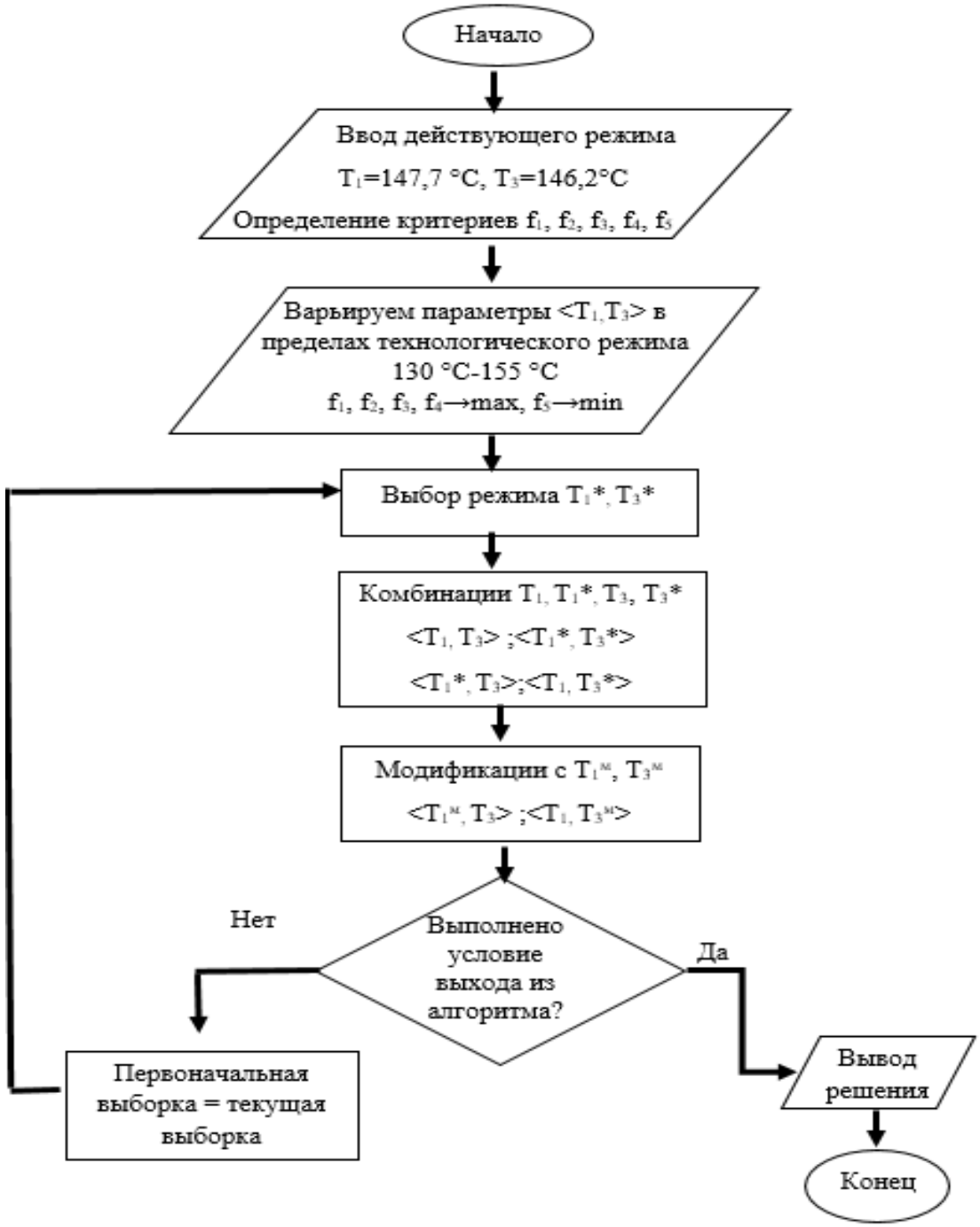


Рисунок 4.1 − Блок-схема алгоритма многокритериальной оптимизации к задаче выбора оптимального режима

4.3 Результаты многокритериальной оптимизации. Оптимальные технологические режимы

Всего было обработано более 100 значений варьируемых параметров T_1, T_3. Каждое значение соответствует отдельным, подобранным с помощью метода

многокритериальной оптимизации, температурным режимам работ реакторов [107-109].

Полученные результаты представлены графически на рисунках 4.2-4.11. Каждая точка представляет собой комбинацию двух температур на входе в первый T_1 и третий T_3 реакторы. На рисунках 4.2 и 4.3 показана зависимость селективности по целевым изомерам от выхода углеводородных газов, 4.4 и 4.5 зависимость степени превращения н-пентана и н-гексана также от выхода газов. Далее на рисунках 4.6-4.11 представлены графики зависимости селективности по 2-метилбутану, по сумме диметил замещенных бутанов, и степени превращения н-пентана и н-гексана.

Маркером на рисунках 4.2 - 4.11 указаны промышленные данные.

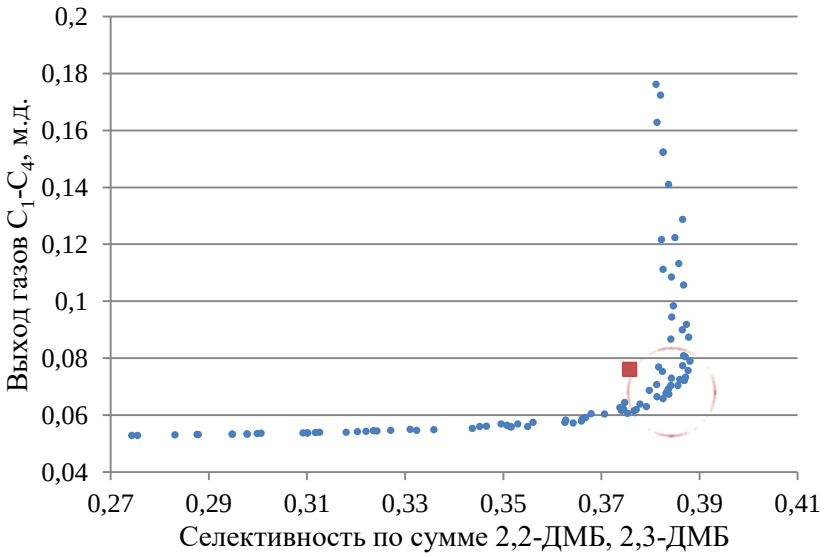


Рисунок 4.2 − Зависимость селективности по сумме 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана от выхода газов C_1-C_4

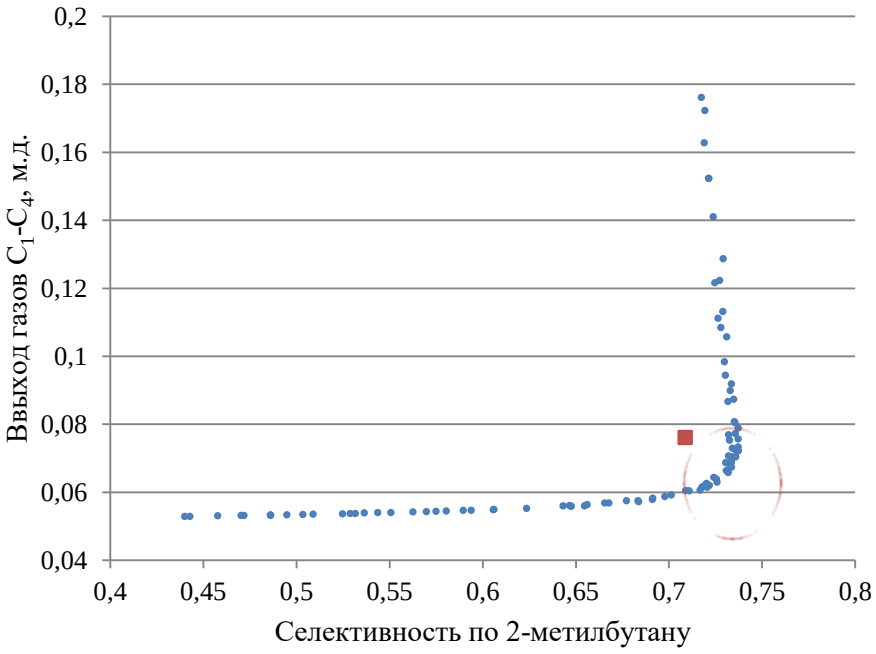


Рисунок 4.3 – Зависимость селективности по 2-метилбутану (2-МБ) от выхода газов C_1-C_4

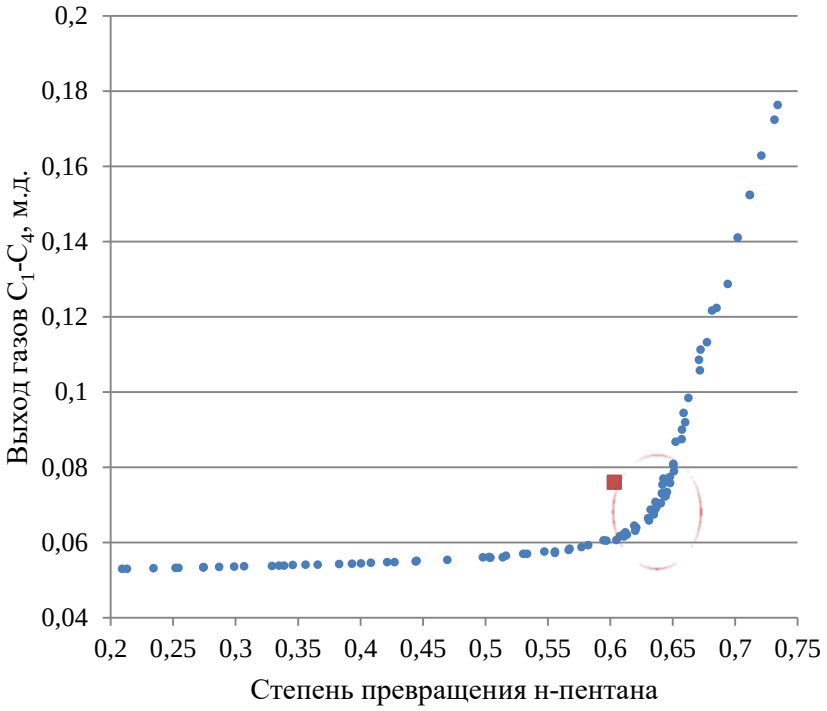


Рисунок 4.4 – Зависимость степени превращения н-пентана от выхода газов C_1-C_4

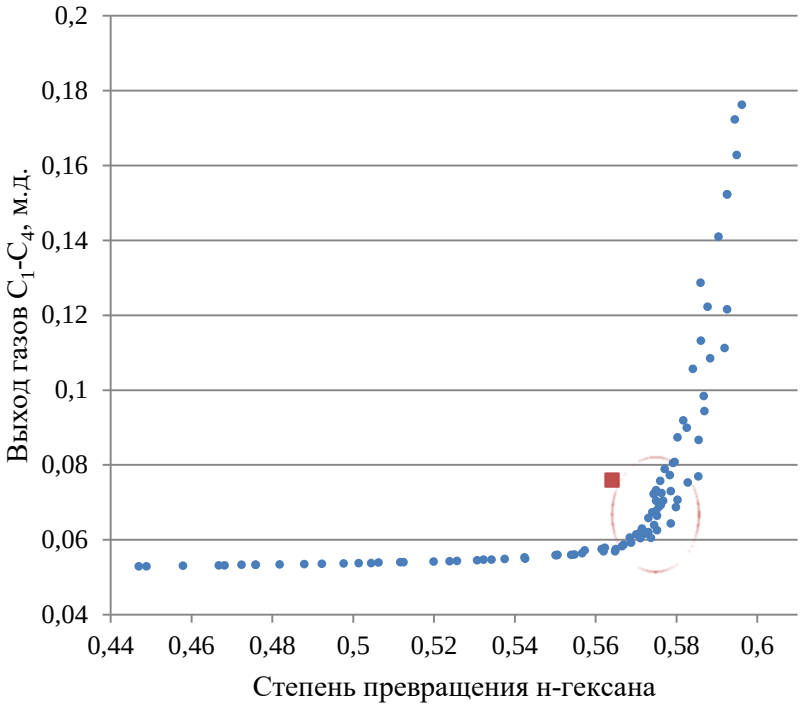


Рисунок 4.5 − Зависимость степени превращения н-гексана от выхода газов C_1-C_4

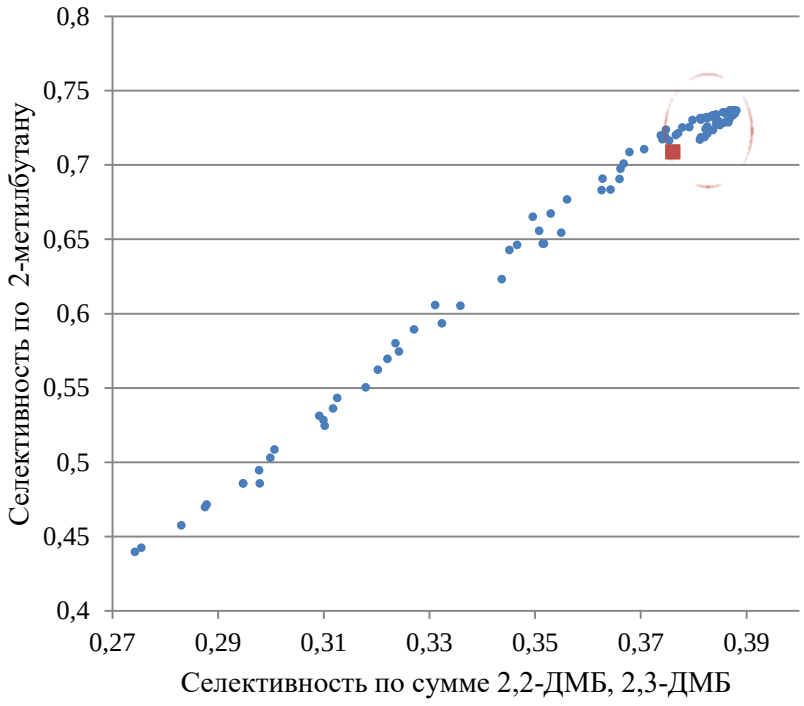


Рисунок 4.6 − Зависимость селективности по сумме 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана от селективности по 2-метилбутану

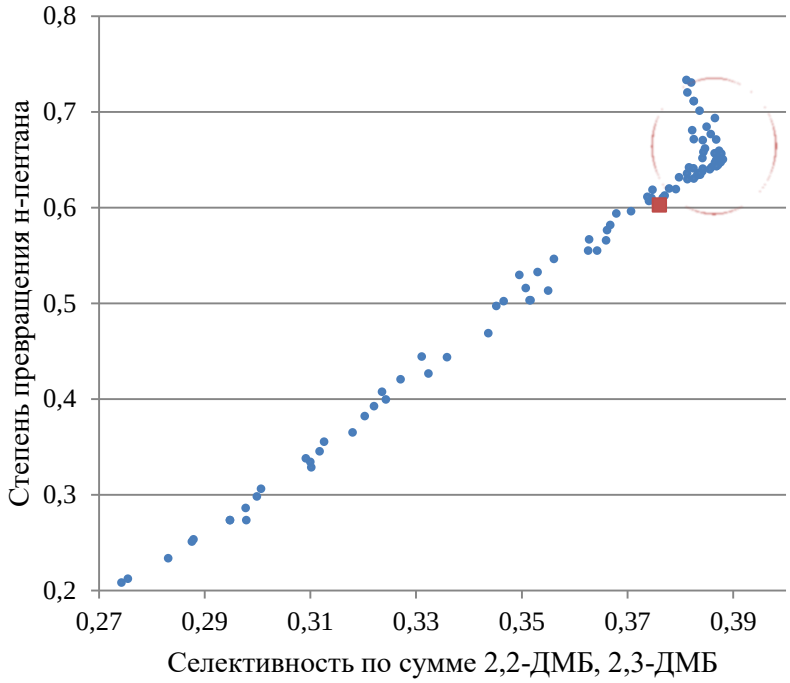


Рисунок 4.7 – Зависимость селективности по сумме 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана от степени превращения н-пентана

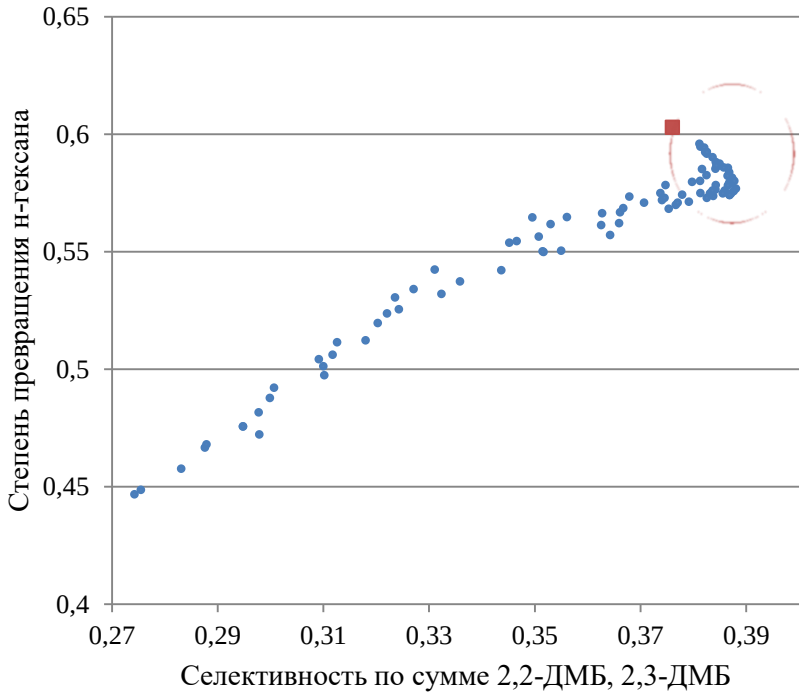


Рисунок 4.8 – Зависимость селективности по сумме 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана от степени превращения н-гексана

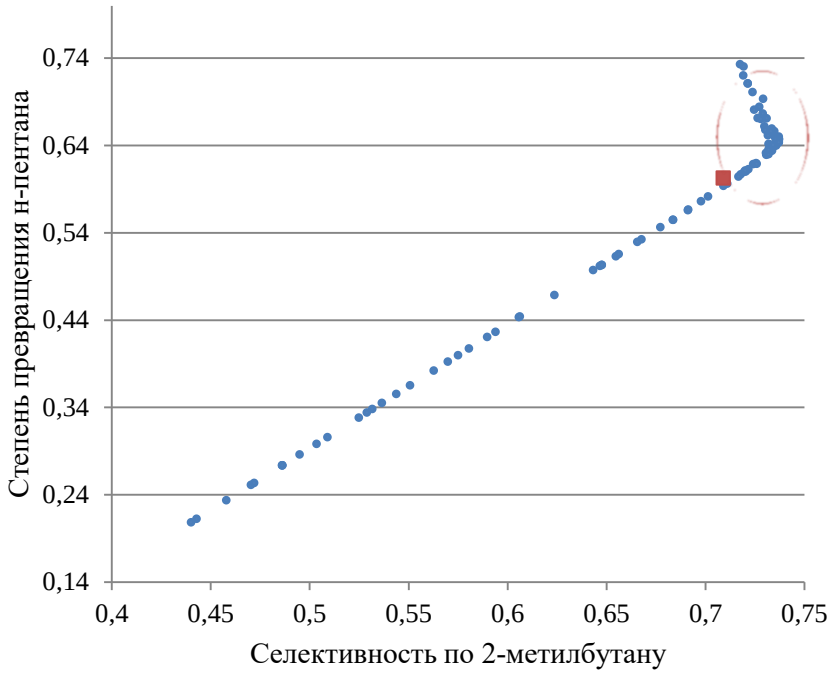


Рисунок 4.9 – Зависимость селективности по 2-метилбутану от степени превращения пентана

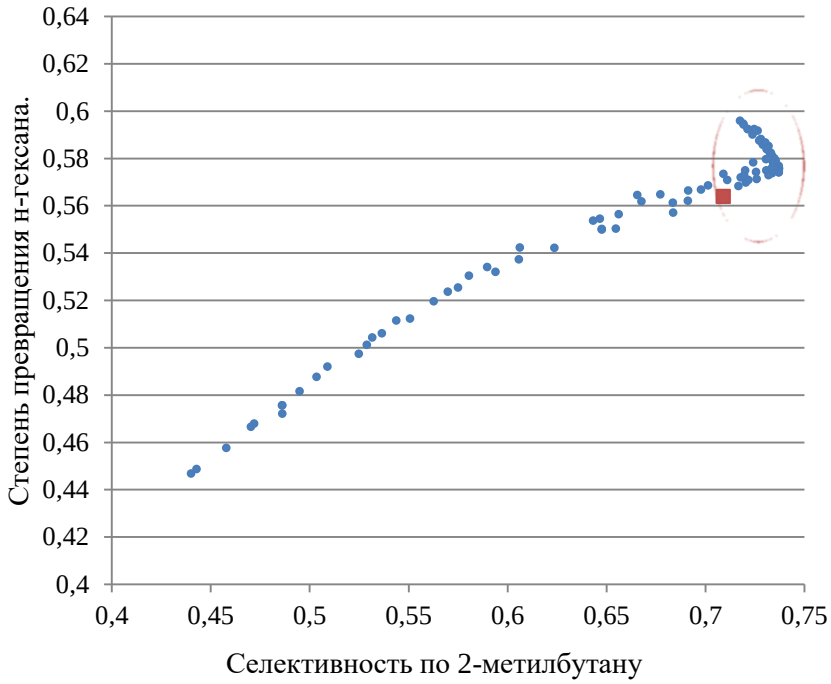


Рисунок 4.10 – Зависимость селективности по 2-метилбутану от степени превращения гексана

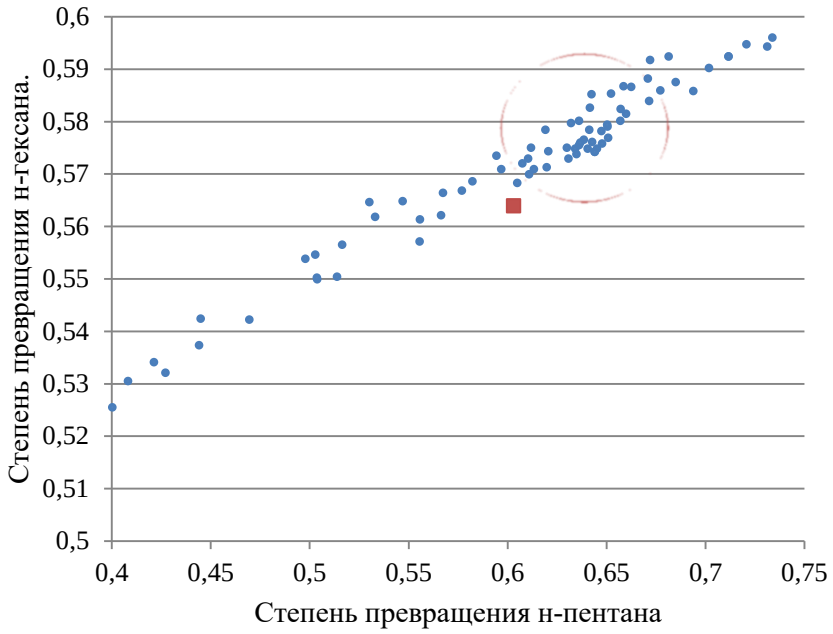


Рисунок 4.11 − Зависимость степени превращения пентана от степени превращения гексана

Следует отметить, что на представленных графиках выделены области оптимальных режимов, в которых улучшаются сразу оба показателя. На рисунках 4.6-4.11 можно выделить достаточно большие области, где повышаются селективности по ключевым изомерам и степени превращения исходных компонентов, но, возможно, увеличится и выход газов. Поэтому рисунки 4.2-4.5 являются более информативными.

Таким образом, оптимальные режимы температур, удовлетворяющие всем условиям, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 − Оптимальные технологические параметры процесса

$T_{вх}$ в 1-й реактор, °С	$T_{вх}$ в 3-й реактор, °С	Селективность по 2-метилбутану, %	Селективность по сумме 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ, %	Конверсия н-пентана, %	Конверсия н-гексана, %	Выход газов С1-С4, масс.д
Расчётные данные						
147,6	**155**	**73,7**	38,68	64,39	57,43	7,23
146,4	149,2	73,28	38,31	63,4	57,49	6,78
146,2	**151,6**	73,35	38,37	63,46	57,39	**6,75**
146,8	148,6	73,34	38,35	63,59	57,56	6,89
147,8	**150,4**	73,57	38,59	64,26	**57,62**	7 ,26
147,9	**154,3**	**73,7**	**38,71**	**64,5**	57,49	7,34
147,2	152,2	73,56	38,55	64,03	57,49	7,05
Промышленные данные						
147,7	**146,2**	**70,86**	**37,57**	**60,32**	**56,42**	**7,61**
Результаты/сравнение						
		4%	**3%**	**7%**	**2,10%**	**11%**

Согласно таблице 4.1 можно сделать вывод, что в среднем расчетные оптимальные температуры на входе в 1-й реактор близки к промышленной температуре и находятся в интервале 146,2-148,0°С. А расчетные оптимальные значения температуры на входе в 3-й реактор находятся в широких пределах 145,1–155,0°С. Вероятно, это связано с тем, что температура в третьем реакторе в меньшей степени влияет на показатели селективности 2-метилбутана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, степени превращения н-пентана, н-гексана и выход побочных продуктов.

Основная задача исследования заключается в подборе технологического режима, при котором увеличатся селективность суммы 2,2-диметилбутана и 2,3-

диметилбутана, селективность 2-метилбутана, степени превращения н-пентана, н-гексана и уменьшится выход продуктов гидрокрекинга. Следовательно, на представленных выше графиках наиболее оптимальной является область решений, которая ограничивается промышленными данными. Технологические режимы в данной области обеспечивают возможные оптимумы по критериям оптимизации [107].

Также из таблицы 4.1 видно, что при выборе данных режимов можно увеличить селективность 2-метилбутана по сравнению с промышленными данными больше чем на 4%, суммы 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана на 2%, повысить степень превращения н-пентана в среднем на 6%, н-гексанана 2 %, а также снизить выход продуктов гидрокрекинга более чем на 7%.

Выводы по главе 4

1. Установлены критерии, ограничения при математической постановки задачи многокритериальной оптимизации каталитического процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с целью максимального получения высокооктановых неароматических компонентов бензина и наименьшей концентрации продуктов гидрокрекинга.

2. Разработана блок-схема алгоритма многокритериальной оптимизации к задаче выбора оптимального режима, на основе которой разработана программа по получению набора оптимальных технологических решений.

3. При выборе оптимального режима можно:

- увеличить селективность 2-метилбутана по сравнению с промышленными данными больше чем на 4%;

- увеличить селективность суммы 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана по сравнению с промышленными данными больше чем на 2%;

- повысить степень превращения н-пентана в среднем на 5%;

- повысить степень превращения н-гексана больше чем на 2%;

- снизить выход продуктов гидрокрекинга больше чем на 7%.

Широкий спектр представленных графиков зависимости селективности, степеней превращений в 4-ой главе показывает большую практическую значимость разработанных подходов по детализации механизмов промышленных каталитических процессов. Ценность разработанных программных продуктов по математическому моделированию физико-химических процессов (кинетики процесса) заключается в их универсальности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей диссертационной работы разработана детализированная кинетическая модель, в которой подробно рассмотрены реакции гидрокрекинга с образованием метана, этана, пропана и бутанов.

Состав рассчитанных индивидуальных компонентов на основе детализированной кинетической модели на выходе из последнего реактора и перепады температур во всех трех реакторах соответствуют промышленным данным, поэтому можно утверждать об адекватности модели. Также проведена проверка константы равновесия обратимых реакций ключевых параметров на термодинамическую согласованность. Таким образом, в связи с циклической зависимостью состава реакционной смеси и перепада температур можно утверждать, что разработанная кинетическая модель адекватно описывает не только конечный состав продукта, но и путь химических превращений в рамках принятой схемы реакций. Поэтому данную кинетическую модель можно применить для многокритериальной оптимизации реакторного блока.

Для разработки кинетической модели был проведен анализ методов решения прямых и обратных кинетических задач для каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции. В результате был выбраны метод Розенброка 3-го порядка (для прямой задачи), реализован параллельный алгоритм решения обратной задачи на основе липшицевой оптимизации.

В рамках многокритериальной оптимизации подобраны технологические режимы, способные увеличить селективность 2-метилбутана и суммы диметилбутанов, степень превращения н-пентана и н-гексана, а также уменьшить выход побочных газов.

Разработанные в работе подходы и методы можно использовать для разработки детализированных кинетических моделей других промышленных каталитических процессов. И это позволит провести многокритериальную оптимизацию уже для процесса компаундирования (смешивания) бензинов с разных установок с целью получения высокооктановых бензинов, удовлетворяющих требованиям качества и экологии.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан механизм химических превращений процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, позволяющий детально анализировать селективность изомеров с высоким октановым числом и гидрокрекинг компонентов, сопровождающийся образованием побочных продуктов – метана, этана, пропана и бутанов.
2. На основе разработанной кинетической модели процесса определены оптимальные и термодинамически согласованные кинетические параметры, описывающие схему химических превращений каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.
3. Установлена динамика превращений целевых продуктов (2-метилбутана, 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана) в каскаде реакторов при помощи алгоритма недоминируемой сортировки, что позволяет повысить точность прогнозирования процессов изомеризации.
4. Определены области максимальной селективности целевых продуктов и минимальных концентраций побочных газов с использованием анализа кривой Парето. Предложенные температурные режимы обеспечивают: увеличение селективности по 2-метилбутану более чем на 4% по сравнению с промышленными данными; рост селективности по сумме 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана более чем на 3%; повышение степени превращения н-пентана на 7% и н-гексана на 2%; снижение выхода продуктов гидрокрекинга более чем на 10%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koledin, S. Multiobjective Optimization of a Metal Complex Catalytic Reaction Based on a Detailed Kinetic Model with Parallelization of Calculations / S. Koledin, K. Koledina, I. Gubaydullin // Mathematics. – 2023. - 11. – 2051.
2. Лихачева, Н.А. Основные направления развития процесса изомеризации / Н.А. Лихачева, В.В. Митрофанова, Г.В. Шарипова, Э.К. Аминова // Нефтегазовое дело. – 2021. – №1. – С. 60-79.
3. Строкин, А.В. Основные тенденции процесса изомеризации / А.В. Строкин, Е.И. Черкасова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 8. – С. 66-68.
4. Жоров, Ю.М. Изомеризация углеводородов : Химия и технология / Ю.М. Жоров. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
5. Ахметов, С. А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа : учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов. – СПб. : Недра, 2006. – 868 с.
6. Суханов, В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке / В.П Суханов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 343 с.
7. Бурсиан, Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов / Н.Р. Бурсиан. – Ленинград : Химия, 1985. – 192 с.
8. Кузьмина, Р.И. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов: методическое пособие / Р.И. Кузьмина, М.П. Фролов. – Издательство Саратовского университета, 2008. – 88 с.
9. IFP Training. Isomerization of Light Gasoline // ENSPM Formation Industry, 2008.
10. Кузнецов, П.Н. Каталитическая изомеризация низкомолекулярных парафиновых углеводородов в производстве экологически чистых высокооктановых бензинов / П.Н. Кузнецов, Л.И. Кузнецова, В.П. Твердохлебов, Санников А.Л. // Технологии нефти и газа. – 2005. – № 3. с. 20-31.

11. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – СПб.: Специальная Литература, 1974. – 200 с.
12. Yu, T. Statistical thermodynamics of the isomerization reaction between n-heptane and isoheptane / T. Yu, J. Zheng, D.G. Truhlar // Phys Chem Chem Phys. – 2012. – V. 14(2). – P. 482–494.
13. Бесков, В.С. Общая химическая технология: Учебник для вузов / В.С. Бесков. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 452 с.
14. Кузьмина, Р.И. Технология переработки нефти и газа / Р.И. Кузьмина, Е.В. Чудакова, Т.К. Ветрова и др. – Саратов: Изд-во Научная книга, 2004. – 254 с.
15. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт: научно-информационный сборник. – М: ЦНИИТЭнефтехим. – 2016. – № 3. – 85 с.
16. Сойкина, Ю.А. Мониторинг активности катализатора процесса изомеризации легких бензиновых фракций с использованием метода математического моделирования: дипломный проект : 240100 / Сойкина Юлия Андреевна. – Томск, 2017. – 107 с.
17. Петров, А.А. Каталитическая изомеризация углеводородов : монография / А.А. Петров. – М.: Издательство АН СССР, 1960. – 217 с.
18. Smolikov, M.D. Preparing and Studying Pt/WO3/ZrO2 Catalysts for the Isomerization of n–Heptane / M.D. Smolikov, V.A. Shkurenok, S.S. Yablokova, D.I. Kir'yanov, et. al. // Catalysis in Industry. – 2017. – V. 9 (1). – P. 54–61
19. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей : учебное пособие / А.К. Мановян. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.
20. Мириманян, А.А. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции / А.А. Мириманян, А.Г. Вихман, А.А. Мкртычев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 4. – С. 22–31.
21. Hayati, R. Development of a rule to maximize the research octane number (RON) of the isomerization product from light naphtha / R. Hayati, S.Z. Abghari, S.

Sadighi, M. Bayat // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2015. – V. 32(4). – P. 629-635.

22. Шакун, А.Н. Эффективность различных типов катализаторов и технологий изомеризации легких бензиновых фракций / А.Н. Шакун, М.Л. Фёдорова // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 29–37.
23. Хаимова, Т.Г. Изомеризация как эффективный путь производства высокооктановых компонентов бензина / Т.Г. Хаимова, Д.А. Мхитарова // Информационно-аналитический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2005. – 80 с.
24. Koncsag, C.I. Study of C5/C6 isomerization on Pt/H-zeolite catalyst in industrial conditions / C.I. Koncsag, I.A. Tutun, C. Safta // Ovidius Univ. Annal. Chem. – 2011. – V. 22 (2). – P. 102–106.
25. Михайлов, М.Н. Состояние металла и механизм превращения алканов на Pt-содержащих цеолитных катализаторах / М.Н. Михайлов, И.В. Мишин, Л.М. Кустов, А.Ю. Стахеев // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 1. – С. 56–61.
26. Saxena, S.K. Porosity and acidity patterns of steam treated BEA zeolite material for enhanced catalytic isomerization of naphtha / S.K. Saxena, N. Viswanadham, M.O. Garg // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – V. 20. – P. 3875–3883.
27. Smolikov, M.D. Effect of the Zeolite Modulus of Pt/MOR/Al2O3 Catalysts on the n–Heptane Isomerization Reaction / M.D. Smolikov, V.A. Shkurenok, S.S. Yablokova, D.I. Kir'yanov, et. al. // Catalysis in Industry. – 2016. – V. 8 (2). – P. 121–127.
28. Казанцев, Е.О. Аналитический обзор катализаторов изомеризации легкой бензиновой фракции / Е.О. Казанцев // Вестник магистратуры. – 2019. – №1. – 2 (88). – С. 17-22.
29. Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственной предприятие Нефтехим»: официальный сайт. – Краснодар. – URL: http://www.nefthim.ru (дата обращения: 29.07.2022).
30. Charchi Aghdam, N. Enhanced i-C5 production by isomerization of C5 isomers in BZSM-5 membrane reactor packed with Pt/ZSM-5 nanocatalyst / N. Charchi

Aghdam, M. Ejtemaei, A.A. Babaluo, et. al. // Chem. Eng. J. – 2016. – V. 305. – P. 2–11.

31. Song, H. The effect of zinc content on n–pentane isomerisation over Zn–S2O8 2–/ZrO2–Al2O3 catalyst / H. Song, S. Li, H. Song, F. Li et al. // Progress in Reaction Kinetics and Mechanism. – 2017. – V. 42(1). – P. 23–29.
32. Кузьмина, Р.И. Повышение активности промышленного катализатора изомеризации парафиновых углеводородов / Р.И. Кузьмина, М.А. Заикин, С.Д. Манин, Д.Р. Мендагалиева // Известия Саратовского университета. – 2017. – №17. – С. 24-29.
33. Hidalgo, J.M. Tailoring of the structure of Pt/WO_3–ZrO_2 catalyst for high activity in skeletal isomerization of C5–C6 paraffins under industrially relevant conditions / J.M. Hidalgo, D. Kaucký, O. Bortnovsky, Z. Sobalík, et al. // Res Chem Intermed. – 2015. – V. 41(12). – P. 9425–9437.
34. Li, W. Skeletal isomerization of n-pentane: A comparative study on catalytic properties of Pt/WOx–ZrO2 and Pt/ZSM-22 / W. Li, K. Chi, H. Liu, H. Ma, et. al. // Appl Catal A Gen. – 2017. – V.537. – P. 59–65.
35. Ясакова, Е.А. Тенденция развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Е.А. Ясакова, А.В. Ситдикова, А.Ф. Ахметов // Нефтегазовое дело. – 2010. – С. 1-19.
36. Фарамазов, С.А. Оборудование нефтеперерабатывающих заводов и его эксплуатация : учебное пособие / С.А. Фарамазов. – М.: Химия, 1978. – 352 с.
37. Чеканцев, Н.В. Оптимизация реакторного оборудования и условий промышленной эксплуатации процесса изомеризации пентан-гексановой фракции: дис. … канд. тех. наук: 02.00.13 / Чеканцев Никита Витальевич. – Томск, 2009. – 147 с.
38. Kazantsev, K.V. Particle swarm optimization for inverse chemical kinetics problem solving as applied to n-hexane isomerization on sulfated zirconia catalysts / K.V. Kazantsev // Procedia Engineering. – 2016. – V. 152. – P. 34-39.

39. Pather, K. Gas-phase Hydroisomerization of n-Hexane Over Pt/SO4-ZrO2: Kinetic Modeling and Reactor Simulation / K. Pather, D. Lokhat // Petroleum Science and Technology. – 2014. – 32. – P. 2786–2794.
40. Ahmed, M. Modelling of an Industrial Naphtha Isomerization Reactor and Development and Assessment of a New Isomerization Process / Ahmed M. Ahmed, Aysar T. Jarullah, Fayadh M. Abed, Iqbal M. Mujtaba // Chemical Engineering Research and Design. – 2018. – V. 137. – P. 33-46.
41. Чузлов, В. А. Совершенствование процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций на стадиях каталитического превращения и ректификации: дис. … канд. тех. наук: 02.00.13 / Чузлов Вячеслав Алексеевич. – Томск, 2018. – 160 с.
42. Дюсова, Р. Математическое моделирование процессов производства бензинов на Павлодарском НХЗ: дис. … канд. тех. наук: 05.17.07 / Дюсова Ризагуль. – Томск, 2021. – 121 с.
43. Яблонский, Г. С. Математические модели химической кинетики / Г. С. Яблонский, С. И. Спивак. – М.: Знание, 1977. – 64 с.
44. NIST Chemical Kinetics Database : Standard Reference Database. – Gettysburg, 2023. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics (дата обращения: 03.08.2022).
45. Канторович, Л.В. О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений / Л.В. Канторович // Сиб. мат. журн. – 1962. – Т. 3. – №5. – С. 701–709.
46. Спивак, С.И. Предельно допустимые оценки расчета параметров физико-химических моделей / С.И. Спивак, О.Г. Кантор, Д.С. Юнусова, С.И. Кузнецов, С.В. Колесов // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 464. – № 4. – С. 437.
47. Wang, H. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames / H.Wang, M.Frenklach // Combustion and flame. - 1997. - 110 (1-2). - P.173-221
48. Губайдуллин, И.М. Декомпозиция каталитической реакции гидроалюминирования олефинов алкилаланами по выделенным стадиям /

И.М. Губайдуллин, К.Ф. Коледина // Современные проблемы прикладной математики и математического моделирования: Материалы III Международной научной конференции. – Воронеж: «Научная книга». – 2009. – Ч. 2. – С.41-42.

49. Mustafina, S.A. Modeling of gas-liquid α-pinene hydrogenation in tubular reactors /S.A. Mustafina, R.S. Davletshin, A.V. Balaev, S.I. Spivak, U.M. Dzhemilev // Doklady Chemistry. - 2006. - V. 406. - № 2. - P. 26-29.
50. Давлетшин, Р.С. О моделировании процесса гидрирования опинена / Р.С. Давлетшин, С.А. Мустафина, А.В. Балаев, С.И. Спивак // Катализ в промышленности. - 2005. - № 6. - С. 34-40.
51. Балаев, А.В. Моделирование каталитических процессов с переменными свойствами реакционной среды: дис. … док. хим. наук : 02.00.15 / Балаев Александр Всеволодович. – Уфа, 2008. - 253 с.
52. Балаев, А.В. Механизм реакции циклоалюминирования алкенов триэтилалюминием в алюмациклопентаны, катализируемой CP2ZRCL2 / А.В. Балаев, Л.В. Парфенова, И.М. Губайдуллин, С.В. Русаков, С.И. Спивак, Л.М. Халилов, О.А. Понамарев, У.М. Джемилев // Доклады Академии наук. - 2001. - Т. 381. - № 3. - С. 364-367.
53. Zitzler, E. SPEA2: Improving the strength Pareto evolutionary algorithm for multiobjective optimization / E. Zitzler, M. Laumanns, L. Thiele // Evolutionary methods for design optimisation and control with application to industrial problems EUROGEN. – 2002. – 3242 (103) – P. 95-100.
54. Карпенко, А.П. Современные алгоритмы поисковой оптимизации. Алгоритмы, вдохновленные природой: учебное пособие / А.П. Карпенко. – Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 446 с.
55. Гольдштейн, А.Л. Многокритериальный генетический алгоритм / А.Л. Гольдштейн // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Электротехника, информационные технологии, системы управления. - 2013. - № 8. - С. 14-22.

56. Wang, R. Preference-Inspired Co-evolutionary Algorithms: a thesis submitted in partial fulfillment for the degree of the Doctor of Philosophy / R. Wang. – University of Sheffield, 2013. – 231 p.
57. Goldberg, D.E. Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning / D.E. Goldberg. – Addison-Wesley, 1989. – 432 p.
58. Соболь, И.М. Выбор оптимальных параметров в задачах со многими критериями: учеб.пособие для вузов / И.М. Соболь, Р.Б. Статников. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.:Дрофа, 2006. – 175 с.
59. Кини, Р.Л. Принятие решений при многих критериях: предпочтения и замещения / Р.Л. Кини, Х. Райфа.– М: Радио и связь, 1981. – 560 с.
60. Abraham, A. Evolutionary multiobjective optimization: theoretical advances and applications. / A. Abraham, L. Jain, D. Goldberg. – New York: Springer Science, 2005. – 302 p.
61. Deb, K. Towards a quick computation of well-spread Pareto-optimal solutions / K. Deb, M. Mohan, S. Mishra // Evolutionary Multi-Criterion Optimization. Springer. – 2003. – P. 222-236.
62. Corne, D. Pesa-II: Region-based selection in evolutionary multiobjective optimization / D. Corne, N. Jerram, J. Knowles, M. Oates // GECCO 2001: Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference – 2001. – P. 283-290.
63. Карпенко, А.П. Основные сущности популяционных алгоритмов для задачи глобальной оптимизации / А.П. Карпенко // Информационные и математические технологии в науке и управлении. - 2016. - № 2. - С. 8-17.
64. Schaffer, D.J. Multiple objective optimization with vector evaluated genetic algorithms. / D.J. Schaffer // In Genetic Algorithms and their Applications: Proceedings of the First International Conference on Genetic Algorithms, Hillsdale, NJ. – 1985. – P. 93-100.
65. Horn, J. A niched pareto genetic algorithm for multiobjective optimization. / J. Horn, N. Nafpliotis, D. Goldberg, // Evolutionary Computation (CEC), 1994 IEEE Congress. – 1994. – P. 82-87.

66. Srinivas, N. Muiltiobjective optimization using nondominated sorting in genetic algorithms. / N. Srinivas, K. Deb // Evolutionary computation. – 1994. – 2 (3). – P. 221-248.

67. Гарагулова, А.К. Сравнение генетических алгоритмов MOGA и NSGA-II на задаче оптимизации формы рабочего колеса / А.К. Гарагулова, Д.О. Горбачева, Д.В. Чирков // Вычислительные технологии. – 2018. – Т.23. – №5. – С. 21-36.

68. Koledina, K.F. Optimization of chemical reactions by economic criteria based on kinetics of the process / K.F. Koledina, S.N. Koledin, I.M. Gubaydullin // CEUR Workshop Proceedings, Volume 1966. – 2017. – P.5-9.

69. ГОСТ 14920-79. Газ сухой. Метод определения компонентного состава - Москва: ИПК Издательство стандартов, 1979. - 7 с.

70. ГОСТ Р 51069-97. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром - Москва: ИПК Издательство стандартов, 1997. - 8 с.

71. ГОСТ 8226-2015. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа - Москва: Стандартинформ, 2015. - 32 с.

72. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава - Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. - 23 с.

73. Григорьев, Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций : справочник / Под редакцией Б.А. Григорьева. – М.: Издательство МЭИ, 1999. – 372 с.

74. Расчет теплофизических свойств нефтепродуктов : Обзор. информ. - М.: Изд-во стандартов, 1985. – 76 с.

75. Yaws' handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds: physical, thermodynamic and transport properties for 5,000 organic chemical compounds : 1 online resource. Norwich, 2003. – URL: https://library.stanford.edu (дата обращения: 15.08.2023).

76. Белинская, Н.С. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив / Н.С. Белинская, Г.Ю. Силко, Е.В. Франция, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина // Известия Томского политехнического университета. - 2013. - Т. 322. - № 3. - С. 129-133.
77. Chekantsev, N.V. Mathematical modeling of light naphtha (C5, C6) isomerization process / N.V. Chekantsev // Chem. Eng. J. - 2014. – V. 238. – P. 120-128.
78. Logan, S.R. Fundamentals of Chemical Kinetics / S.R. Logan, 1996. – 280 p.
79. Коледина, К.Ф. Кинетика и механизм каталитических реакций гидроалюминирования олефинов алюминийорганическими соединениями / К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин // Журнал физической химии. - 2016. - Т. 90. - №5. - С.671.
80. Губайдуллин, И.М. Современные технологии высокопроизводительных вычислений при моделировании детального механизма реакции каталитического гидроалюминирования олефинов / И.М. Губайдуллин, К.Ф. Коледина, Ю.Б. Линд // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. - 2011. - №6. - С. 10.
81. Димитров, В.И. Простая кинетика / В.И. Димитров. - Новосибирск: Наука, 1982. 379 с.
82. Ахметов, И.В. Математическое моделирование и оптимизация реакций синтеза ароматических соединений / И.В. Ахметов, И.М. Губайдуллин, К.Ф. Коледина, Р.Р. Сафин // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2015. – № 2. – Т. 1. – С. 53-58.
83. Awrejcewicz, J. Modern information technologies in construction of kinetic models for reactions of metal complex catalysis / J. Awrejcewicz , K.F. Koledina, Y.B. Lind, I.M. Gubaidullin // Theoretical & Applied Mechanics Letters. – 2012. – V. 2. – № 4. – P. 4.
84. Губайдуллин, И.М. Последовательно-параллельное определение кинетических параметров / И.М. Губайдуллин, К.Ф.Коледина, С.И. Спивак // Журнал СВМО. – 2009. - Т. 11. – № 2. - С. 14-25.

85. Хайер, Э. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи / Э. Хайер, Г. Ваннер. – М.: Наука, 1999. – 685 с.
86. Тихонова, М. В. Численное решение прямой кинетической задачи методами Розенброка и Мишельсена для жестких систем дифференциальных уравнений / М.В. Тихонова, И.М. Губайдуллин, С.И. Спивак // Журнал Средневолжского математического общества. - 2010. - Т. 12. - №2. - С.26-32.
87. Каханер, Д. Численные методы и программное обеспечение / Д. Каханер, К. Моулер, С. Нэш. - Мир, 1998. 575 с.
88. Полак, Л.С. Вычислительные методы в химической кинетике /Л.С. Полак, М.Я. Гольденберг, А.А. Левицкий. М.: Наука, 1984. - 280 с.
89. Холл, Дж. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений / Дж. Холл, Дж. Уатт. - М.: Мир, 1979. - 312 с.
90. Akhmadullina, L.F. Numerical methods for reaction kinetics parameters: identification of low-temperature propane conversion in the presence of methane / L.F. Akhmadullina, L.V. Enikeeva, I.M. Gubaydullin // Procedia Engineering. – 2017. - V. 201, - P. 612-616.
91. Фасхутдинова, Р.И. Численный анализ жесткости математического описания процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции / Р.И. Фасхутдинова, А.Г. Фасхутдинов, Л.В. Еникеева, И.М. Губайдуллин, Р.С. Мугалимова // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т.26. -№1. – С. 99-105.
92. Faskhutdinova, R.I. Study of stiff differential equations of mathematical description of izomerization of pentane-hexane cut process / R.I. Faskhutdinova, A.G. Faskhutdinov, L.V. Enikeeva, I.M. Gubaydullin // Journal of Physics. Conference Series. – 2021. – V. 2131. – P. 1-7.
93. Kvasov, D. Lipschitz global optimization methods in control problems / D. Kvasov, Y. Sergeyev // Autom. Remote. Control. – 2013. – V. 74. - P. 1435–1448.
94. Kalyulin, S. Optimization of Drop Characteristics in a Carrier Cooled Gas Stream Using ANSYS and Globalizer Software Systems on the PNRPU High-Performance

Cluster / S. Kalyulin;, E. Shavrina;, V. Modorskii, K. Barkalov, V. Gergel // Commun. Comput. Inf. Sci. – 2017. - V. 753. - P. 331–345.

95. Grishagin, V. Convergence conditions and numerical comparison of global optimization methods based on dimensionality reduction schemes / V. Grishagin, R. Israfilov, Y. Sergeyev // Appl. Math. Comput. – 2018. – V.318. – P. 270-280.

96. Sergeyev, Y.D. Introduction to Global Optimization Exploiting Space-Filling Curves / Y.D. Sergeyev, R.G. Strongin, D. Lera. – New York, 2013. – 125 p.

97. Barkalov, B. On Solving the Problem of Finding Kinetic Parameters of Catalytic Isomerization of the Pentane-Hexane Fraction Using a Parallel Global Search Algorithm / B. Barkalov, I. Gubaydullin, E. Kozinov,; I. Lebedev, R. Faskhutdinova, A. Faskhutdinov, L. Enikeeva // Mathematics. – 2022. – 10. – 3365.

98. Molinaro, A. Acceleration tools for diagonal information global optimization algorithms / A. Molinaro, C. Pizzuti, Y. Sergeyev // Comput. Optim. Appl. – 2001. - V.18. - P. 5-26.

99. NIST Chemical Kinetics Database : Standard Reference Database. – Gettysburg, 2023. URL: https://webbook.nist.gov/chemistry (дата обращения: 20.09.2023).

100. Duroudier, J.P., Thermodynamics / J.P. Duroudier. London. – 2016. – 698 p.

101. Коледин, С.Н. Информационная система для оценки взаимосвязи целевых функций и исследования оптимальных условий проведения сложной каталитической реакции методами многоцелевой оптимизации / С.Н. Коледин, А.П. Карпенко, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин // Электротехнические и информационные комплексы и системы. - 2017. - Т. 13. - № 4. - С. 71-81.

102. Koledina K.F. Multi-objective optimization of chemical reaction conditions based on a kinetic model / K. F. Koledina, S. N. Koledin, A. P. Karpenko, I. M. Gubaydullin, M. K. Vovdenko // Journal of Mathematical Chemistry February . – 2019. - V. 57. - Issue 2. – P. 484–493.

103. Gubaydullin, I.M. Mathematical Modeling of Induction Period of the Olefins Hydroalumination Reaction by Diisobutylaluminiumchloride Catalyzed with Cp 2

ZrCl 2 / I.M. Gubaydullin, K.F. Koledina, L. Sayfullina // Engineering Journal. – 2014. – V. 18(1). – P. 13-24.

104. Nurislamova, L.F. Kinetic model of isolated reactions of the catalytic hydroalumination of olefins / L.F. Nurislamova, I.M. Gubaydullin, K.F. Koledina // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2015. - V. 116(1). - P. 79-93.

105. Nurislamova, L.F. Kinetic model of the catalytic hydroalumination of olefins with organoaluminum compounds / L.F. Nurislamova, I.M. Gubaydullin, K.F. Koledina // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2016. V.117(1). P. 1-14.

106. Chowdhury, S. A mixed-discrete particle swarm optimization algorithm with explicit diversity-preservation / S. Chowdhury, W. Tong, A. Messac, J. Zhang // Structural and Multidisciplinary Optimization. – 2013. – V. 47 (3). – P. 367-388.

107. Enikeeva, L.V. Modeling and optimization of the catalytic isomerization of the pentane-hexane fraction with maximization of individual high-octane components yield / L.V Enikeeva, K.F. Koledina, I.M. Gubaydullin, A.G. Faskhutdinov, R.I. Faskhutdinova // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2021. - V. 133 (2). P. 879-89.

108. Зайнуллин, Р. З. Многокритериальная оптимизация реакторного блока каталитического риформинга с использованием генетического алгоритма / Р. З. Зайнуллин, А.Н. Загоруйко, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин, Р.И. Фасхутдинова // Катализ в промышленности. – 2019. - № 6. - С. 465-473.

109. Faskhutdinov, A.G. Numerical simulation of the catalytic process of isomerization of pentane-hexane fraction / A.G. Faskhutdinov, I.A. Arefyev, L.V. Enikeeva, R.I. Faskhutdinova // Journal of Physics: Conference Series. - 2019. – 1368. P. 1-8.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

$$\frac{dx_1}{dt} = -k_1x_1 + k_2x_2 + k_{31}x_{12}x_9 - k_{32}x_1 - k_{35}x_1x_9 - k_{36}x_1x_9 + k_{39}x_3x_9 + k_{43}x_4x_9;$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_1x_1 - k_2x_2 - k_{33}x_2x_9 + k_{38}x_4x_9 + k_{44}x_5x_9;$$

$$\frac{dx_3}{dt} = -k_3x_3 + k_4x_4 - k_5x_3 + k_6x_5 - k_{25}x_3 + k_{26}x_{10}x_9 - k_{42}x_3x_9 - k_{43}x_3x_9 - k_{44}x_3x_9;$$

$$\frac{dx_4}{dt} = +k_3x_3 - k_4x_4 - k_7x_4 + k_8x_5 - k_9x_4 + k_{10}x_6 - k_{11}x_4 + k_{12}x_7 - k_{23}x_4 + k_{24}x_{11}x_9 - k_{41}x_4x_9 - k_{42}x_4x_9 - k_{43}x_4x_9 - k_{44}x_4x_9;$$

$$\frac{dx_5}{dt} = +k_5x_3 - k_6x_5 + k_7x_4 - k_8x_5 - k_{13}x_5 + k_{14}x_6 - k_{15}x_5 + k_{16}x_7 + k_{25}x_{11}x_9;$$

$$\frac{dx_6}{dt} = +k_9x_4 - k_{10}x_6 + k_{13}x_5 - k_{14}x_6 - k_{17}x_6 + k_{18}x_7 + k_{26}x_{11}x_9;$$

$$\frac{dx_7}{dt} = +k_{11}x_4 - k_{12}x_7 + k_{15}x_5 - k_{16}x_7 + k_{17}x_6 - k_{18}x_7 - k_{29}x_7 + k_{30}x_{11}x_9;$$

$$\frac{dx_8}{dt} = -k_{19}x_8x_9x_9x_9 - k_{21}x_8x_9x_9x_9;$$

$$\frac{dx_9}{dt} = -3k_{19}x_8x_9x_9x_9 - 3k_{21}x_8x_9x_9x_9 + k_{25}x_3 - k_{26}x_{10}x_9 + k_{27}x_4 - k_{28}x_{11}x_9 - k_{30}x_{11}x_9 - k_{32}x_{11}x_9 + k_{33}x_7 - k_{34}x_{11}x_9 - k_{35}x_{12}x_9 + k_{36}x_1 - k_{39}x_1x_9 - k_{40}x_1x_9 - k_{41}x_2x_9 - k_{42}x_3x_9 - k_{43}x_3x_9 - k_{44}x_3x_9$$

$$\frac{dx_{10}}{dt} = k_{19}x_8x_9x_9x_9 - k_{23}x_{10} + k_{22}x_{11} + k_{23}x_3 - k_{24}x_{10}x_9;$$

$$\frac{dx_{11}}{dt} = k_{21}x_8x_9x_9x_9 - k_{22}x_{11} + k_{23}x_{10} - k_{22}x_{11} + k_{25}x_4 - k_{26}x_{11}x_9 - k_{27}x_{11}x_9 - k_{32}x_{11}x_9 + k_{33}x_7 - k_{34}x_{11}x_9;$$

$$\frac{dx_{12}}{dt} = -k_{35}x_{12}x_9 + k_{36}x_1;$$

$$\frac{dx_{13}}{dt} = -k_{37}x_{13} + k_{38}x_{14} + k_{40}x_{10}x_9 + k_{44}x_3x_9;$$

$$\frac{dx_{14}}{dt} = k_{33}x_{13} + k_{34}x_{14} + k_{37}x_2x_9 + k_{41}x_4x_9;$$

$$\frac{dx_{15}}{dt} = k_{35}x_1x_9 + 2k_{38}x_3x_9 + 2k_{44}x_4x_9;$$

$$\frac{dx_{16}}{dt} = k_{35}x_1x_9 + k_{39}x_3x_9 + k_{41}x_4x_9;$$

$$\frac{dx_{17}}{dt} = k_{37}x_1x_9 + k_{38}x_2x_9 + k_{39}x_3x_9 + k_{42}x_4x_9 + k_{43}x_4x_9.$$

где x_i – концентрации компонентов участвующих в процессе:

x_1 – н-пентан, x_2 – 2-метилбутан, x_3 – н-гексан, x_4 – 2-метилпентан, x_5 – 3-метилпентан, x_6 – 2,2-диметилбутан,x_7 – 2,3-диметилбутан,x_8 – бензол,x_9 – H_2, x_{10} – циклогексан,x_{11} – метилциклопентан,x_{12} – циклогексан,x_{13} – н-бутан,x_{14} – изобутан, x_{15} – пропан,x_{16} – этан,x_{17} – метан.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Термодинамические данные для индивидуальных компонентов, участвующих в модели

Компонент	$\Delta H^{f}_{298,}$ кДж	a	b	c	d	e
метан	-74,5	34,942	-0,03996	0,19184	-0,153	0,039321
этан	-83,8	28,146	0,043447	0,18946	-0,1908	0,053349
н-пропан	-104,7	28,277	0,116	0,19597	-0,2327	0,068669
н-бутан	-126,8	20,056	0,2815	-0,01314	-0,09457	0,034149
изобутан	-135	6,772	0,34147	-0,10271	-0,03685	0,020429
н-пентан	-146,8	26,671	0,32324	0,04282	-0,1664	0,056036
н-гексан	-166,9	25,924	0,41927	-0,01249	-0,1592	0,058784
2-метилбутан	-153,7	-0,881	0,47498	-0,24797	0,06751	-0,008534
2-метилпентан	-174,6	-7,197	0,60097	-0,34094	0,09521	-0,010297
3-метилпентан	-172	-7,123	0,58327	-0,30338	0,06802	-0,003977
2,2-диметилбутан	-184	-1,477	0,55644	-0,24802	0,04143	0,0002403
2,3-диметилбутан	-175,9	-25,999	0,68344	-0,48517	0,2126	-0,043837
бензол	82,9	-31,368	0,4746	-0,31137	0,08524	-0,005052
циклопентан	-77,1	19,735	0,11636	0,51261	-0,5674	0,17045
циклогексан	-123,4	13,783	0,20742	0,53682	-0,6301	0,18988
метилциклопентан	-106 -9,939		0,42528	0,012521	-0,1886	0,064751
водород	0	29.07	-0.0836	0.1064	0.5752	-0.26

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Код программы

```
function calc2_mole_frac()
global k
global w_temp
global dx_temp
global E
global KK0
global K_STAD
global AA BB CC DD EE dH0 MM DN x0 ON
global K_VEC K_REACTOR K_MAX_MOL

K_STAD = 48; % количество стадий
K_VEC = 17; % количество компонентов
K_REACTOR = 2; % количество реакторов
K_MAX_MOL = 4;



num_exp = 2;

if (num_exp == 1)
   %%%%%%%% ---------- 1 exp (12.02.2018) ----------
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
   x0 = [0.0312 0.01362 0.01782 0.03152 0.02108 0.00157 0.00713 0.00084 0.81307
0.00007...
   0.00181 0.00275 0.00048 0.0011 0.0034 0.00994 0.04261];

   x_out1 = [0.011525893 0.036250783 0.008647148 0.023289018 0.013357286...
   0.025132632 0.008302214 0 0.802022179 0.000121775 0.00014613 0 ...
```

```
    0.00230894 0.003990531 0.006556717 0.013121837 0.045226918];

    F0 = 5810.528;
    F0_out = 5676.34;
    TT(1) = 147.28;
    TT(2) = 145.45;

    T_last1 = 160.5; % в конечный момент
    T_last2 = 169.77; % в конечный момент
    T_last3 = 148.26; % в конечный момент

end;

if (num_exp == 2)
    %%%%%%%% ---------- 2 exp (29.08.2017) ----------
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    x0 = [0.03431 0.01175 0.02830 0.03301 0.02590 0.00123 0.00665 0.00205...
    0.80693 0.00148 0.00939 0.00240 0.00025 0.00090 0.00214 0.00592 0.02736];

    x_out1 = [0.014049292 0.034164937 0.01272977 0.033361801 0.018983251...
    0.027539082 0.011630583 0 0.796648675 0.002144263 0.002554866 0 ...
    0.001240229 0.003823333 0.004606887 0.007720982 0.028802048];

    F0 = 5708.359;
    F0_out = 5530.67;
    TT(1) = 147.72;
    TT(2) = 146.24;

    T_last1 = 164.8; % в конечный момент
    T_last2 = 177.56; % в конечный момент
```

```
    T_last3 = 148.13; % в конечный момент

end;

if (num_exp == 3)
    %%%%%%%% ---------- 3 exp (7.09.2017) ----------
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    x0 = [0.02859 0.00966 0.02730 0.03199 0.02518 0.00166 0.00826 0.00159...
    0.82340 0.00058 0.00618 0 0.00027 0.00086 0.00205 0.00588 0.02653];

    x_out1 = [0.008814375 0.022195632 0.012661313 0.032882018 0.0188317
0.026831833 0.011205529 0 ...
    0.816117192 0.002283526 0.0028715 0 0.001214583 0.003322095 0.004355561
0.008303447 0.028109695];

    F0 = 6172.892;
    F0_out = 6047.035;
    TT(1) = 147.62;
    TT(2) = 147.51;

    T_last1 = 162.83; % в конечный момент
    T_last2 = 172.91; % в конечный момент
    T_last3 = 149.7; % в конечный момент

end;


period = [18000 27000];

for qq=1:1:K_VEC
```

```
    x0(qq)=x0(qq)*F0;
end
x0(K_VEC+1) = TT(1);
x0(K_VEC+2) = F0;


sp1 = fopen('sol14(2exp).txt');
%sp1 = fopen('E_k0_opt10(3exp).txt');

for JJ=1:K_STAD
   s1 = fgetl(sp1);
   E(JJ) = str2num(s1)*1000;
end

for JJ=1:K_STAD
   s1 = fgetl(sp1);
   %Ene2(JJ) = str2num(s1)*1000;
   KK0(JJ) = 10^(str2num(s1));
end

fclose(sp1);

w_temp = zeros(K_STAD,K_MAX_MOL);

w_temp = [ 1     0     0     0;
     2     0     0     0;
     3     0     0     0;
     4     0     0     0;
     3     0     0     0;
     5     0     0     0;
```

4 0 0 0;
5 0 0 0;
4 0 0 0;
6 0 0 0;
4 0 0 0;
7 0 0 0;
5 0 0 0;
6 0 0 0;
5 0 0 0;
7 0 0 0;
6 0 0 0;
7 0 0 0;
8 9 9 9;
10 0 0 0;
8 9 9 9;
11 0 0 0;
10 0 0 0;
11 0 0 0;
3 0 0 0;
10 9 0 0;
4 0 0 0;
11 9 0 0;
5 0 0 0;
11 9 0 0;
6 0 0 0;
11 9 0 0;
7 0 0 0;
11 9 0 0;
12 9 0 0;
1 0 0 0;

```
13     0     0     0;
14     0     0     0;
 1     9     0     0;
 1     9     0     0;
 2     9     0     0;
 3     9     0     0;
 3     9     0     0;
 3     9     0     0;
 4     9     0     0;
 5     9     0     0;
 6     9     0     0;
 7     9     0     0];
```

```
AA = [26.671 -0.881 25.924 -7.197 -7.123 -1.477 -25.999 -31.368 23.89 13.783 -9.939
19.735 20.056 6.772 28.277 28.146 34.942];
BB = [0.32324 0.47498 0.41927 0.60097 0.58327 0.55644 0.68344 0.4746 0.0322
0.20742 0.42528 0.11636 0.2815 0.34147 0.116 0.04345 -0.03996];
CC = [0.04282 -0.24797 -0.01249 -0.34094 -0.30338 -0.24802 -0.48517 -0.31137 -
0.07443 0.53682 0.012521 0.51261 -0.01314 -0.10271 0.19597 0.18946 0.19184];
DD = [-0.1664 0.06751 -0.1592 0.09521 0.06802 0.04143 0.2126 0.08524 0.07432   -
0.6301 -0.1886 -0.5674 -0.09457 -0.03685 -0.2327 -0.1908 -0.153];
EE = [0.056036 -0.0085343 0.058784 -0.010297 -0.0039778 0.00024035 -0.043837 -
0.0050524 -0.02604 0.18988 0.064751 0.17045 0.034149 0.020429 0.068669 0.053349
0.039321];
dH0 = [-146.54 -154.58 -167.3 -174.42 -171.74 -185.68 -177.9 82.982 0 -123.22 -
106.76 -77.288 -126.23 -134.61 -103.92 -84.670 -74.898];

MM = [72.15 72.15 86.18 86.18 86.18 86.18 86.18 78.11 2 84.16 84.16 70.1 58.12
58.12 44.1 30.07 16.04];
```

```
DN = [0.62624 0.6201 0.65937 0.6599 0.6643 0.64916 0.6612 0.879 0.00008988
0.77855 0.7488 0.755 0.002519 0.002486 0.001872 0.001263 0.000668];
ON = [61.7 92.3 24.8 73.4 73.5 91.8 102 113 0 83 91.3 101 93.6 101.1 105.7 107.1
107.5];

%-------------------------------------------------------
dx_temp = zeros(K_VEC,36,3);

 dx_temp(:,:,1) = [1   2   2   1   1   1   2   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
   2   1   1   2   2   2   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
   1   2   1   2   1   2   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
   2   1   1   2   1   2   1   2   1   2   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
   2   1   2   1   1   2   1   2   1   2   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
   2   1   2   1   1   2   1   2   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
   2   1   2   1   2   1   1   2   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
   1   2   1   2   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
   1   2   1   2   2   1   2   1   2   1   2   1   2   1   1   2   1   1   1   1
1   1   1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
   2   1   1   2   2   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
   2   1   2   1   2   1   2   1   2   1   2   1   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
```

1 2 0 0 0

```
   9   10   13   14   17   18   31   32   47    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   11   12   15   16   17   18   33   34   48    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   21   22   23   24   27   28   29   30   31   32   33   34    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   35   36    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   37   38   40   44    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   37   38   41   45    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   39   42    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   39   44   45    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   40   41   43   46   47   48    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
];

dx_temp(:,:,3) = [
   1    1    1    1    1    1    1    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   1    1    1    1    1    1    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   1    1    1    1    1    1    1    1    1    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
   1    1    1    1    1    1    1    1    1    1    1    0    0    0    0    0    0    0    0    0
0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0;
```

```
    1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   1   1   1   1   1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   1   1   1   1   1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    3   3   3   3   1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   1
1   1   1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   1   1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   2   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0;
    1   1   1   1   1   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0
];


dP = 10; %Шаг интегрирования
```

```
[t1, x1] = ode23s(@(t1,x1) pir(t1,x1),[0:dP:period(1)],x0); % Solve ODE

t = t1;
x = x1;
if (K_REACTOR>1)
  for KK=2:1:K_REACTOR
      if (KK==2)
         arData = getArrayData((floor(period(KK-1)/dP)+1), x1, TT(KK));
      else
         arData = getArrayData((floor((period(KK-1)-period(KK-2))/dP)+1), x1,
TT(KK));
      end
    [t1, x1] = ode23s(@(t1,x1) pir(t1,x1),[period((KK-1)):dP:period(KK)], arData);
    t = [t;t1];
    x = [x;x1];
  end
end

tout = floor(period(K_REACTOR)/dP)+K_REACTOR;
x_MM = zeros (tout,1);
x_mole_fraction = zeros(tout,(K_VEC+2));
x_mass_conv = zeros(tout,(K_VEC+2));
x_mass_fraction = zeros(tout,(K_VEC+2));

for gg=1:1:tout
   for ggg=1:K_VEC
      a = x(gg,ggg);
      b = x(gg,K_VEC+2);
      x_mole_fraction(gg,ggg) = x(gg,ggg)/x(gg,K_VEC+2);
```

```
        x_mole_fraction(gg,K_VEC+2) = x_mole_fraction(gg,K_VEC+2) +
x_mole_fraction(gg,ggg);
        x_mass_fraction(gg,ggg) = x_mole_fraction(gg,ggg)*MM(ggg);
        x_mass_fraction(gg,K_VEC+2) = x_mass_fraction(gg,K_VEC+2) +
x_mass_fraction(gg,ggg);
    end
  x_mole_fraction(gg,K_VEC+1) = x(gg,K_VEC+1);
  x_mass_fraction(gg,K_VEC+1) = x(gg,K_VEC+1);
  x_mass_conv(gg,K_VEC+1) = x(gg,K_VEC+1);
    for ggg=1:K_VEC
        x_mass_fraction(gg,ggg) =
x_mass_fraction(gg,ggg)/x_mass_fraction(gg,K_VEC+2);
    end
    x_MM(gg,1) = x_mass_fraction(gg,K_VEC+2);
    x_mass_fraction(gg,K_VEC+2) = x_mass_fraction(gg,K_VEC+2)*x(gg,K_VEC+2);
end
for gg=1:1:tout
    for ggg=1:1:K_VEC
        x_mass_conv(gg,ggg) = (x_mass_fraction(1,ggg) -
x_mass_fraction(gg,ggg))/x_mass_fraction(1,ggg);
    end
end



fo_calc = zeros(tout);
for gg=1:tout
  for ggg=1:K_VEC
     fo_calc(gg) = fo_calc(gg) + x(gg,ggg);
  end
  x_mole_fraction(gg,K_VEC+2) = fo_calc(gg);
```

```
end

total = 0;
for ggg=1:1:K_VEC
    x_out(ggg) = x_out1(ggg)*MM(ggg);
    total = total + x_out(ggg);
end

for ggg=1:K_VEC
    x_out(ggg) = x_out(ggg)/total;
end



%%%%%%%%%%%%%%%% functional
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
weight = [1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1];

F1 = 0;
for i=1:K_VEC
    F1 = F1 + weight(i)*abs(x_mole_fraction(2702,i)-x_out1(i));
end

%x_mole_fraction(2702,:)

F1 = F1/17;

diffT1 = abs(T_last1 - x(900,18))/T_last1;
diffT2 = abs(T_last2 - x(1801,18))/T_last2;
diffT3 = abs(T_last3 - x(2702,18))/T_last3;
```

```
diffF03 = abs(F0_out - fo_calc(2702))/F0_out;

F1 = 100*F1 + diffT1 + diffT2 + diffT3 + diffF03;

%%%
```

```
plot(t,x_mole_fraction(:,15),'r--','LineWidth',3); hold on;
plot(t,x_mole_fraction(:,16),'m--','LineWidth',3); hold on;
plot(t,x_mole_fraction(:,17),'c--','LineWidth',3); hold on;

plot(t(coord),x_out1(:,13),'bs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','b'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,14),'gs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','g'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,15),'rs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','r'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,16),'ms','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','m'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,17),'cs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','c'); hold on;

%legend('n-C4','n-C4_{exp}','i-C4','i-
C4_{exp}','C3','C3_{exp}','C2','C2_{exp}','C1','C1_{exp}');
xlabel('catalyst bed, kg','FontSize', 15);
ylabel('mole fraction','FontSize', 15);
legend({'n-C4','i-C4','C3','C2','C1'},'Orientation','horizontal', 'Location', 'northoutside');
grid on;
set(gca, 'YGrid', 'off', 'XGrid', 'on');
set(gca,'xtick',[0:period(1)/2:period(2)]);
ax = gca;
%ax.GridAlpha = 0.5;
tix=get(gca,'xtick')';
set(gca,'xticklabel',num2str(tix,'%d'))
set(gca,'FontSize',15)

%=============================================================
==============

figure2 = figure('Color',[1 1 1]);
plot(t,x_mole_fraction(:,1),'b--','LineWidth',3); hold on;
plot(t,x_mole_fraction(:,3),'g--','LineWidth',3); hold on;
```

```
plot(t(coord),x_out1(:,1),'bs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','b'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,3),'gs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','g'); hold on;

legend({'n-C5','n-C6'},'Orientation','horizontal', 'Location', 'northoutside');
xlabel('catalyst bed, kg','FontSize', 15);
ylabel('mole fraction','FontSize', 15);
grid on;
set(gca, 'YGrid', 'off', 'XGrid', 'on');
set(gca,'xtick',[0:period(1)/2:period(2)]);
ax = gca;
%ax.GridLineStyle = '--';
%ax.GridAlpha = 0.5;
set(gca,'xticklabel',num2str(tix,'%d'))
set(gca,'FontSize',15)
%=============================================================
===============

figure3 = figure('Color',[1 1 1]);
plot(t,x_mole_fraction(:,2),'b--','LineWidth',3); hold on;
plot(t,x_mole_fraction(:,4),'g--','LineWidth',3); hold on;
plot(t,x_mole_fraction(:,5),'r--','LineWidth',3); hold on;
plot(t,x_mole_fraction(:,6),'m--','LineWidth',3); hold on;
plot(t,x_mole_fraction(:,7),'c--','LineWidth',3); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,2),'bs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','b'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,4),'gs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','g'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,5),'rs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','r'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,6),'ms','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','m'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,7),'cs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','c'); hold on;
```

```
legend({'i-C5','2-MP','3-MP','2,2-DMB','2,3-DMB'},'Orientation','horizontal', 'Location',
'northoutside');
xlabel('catalyst bed, kg','FontSize', 15);
ylabel('mole fraction','FontSize', 15);
grid on;
set(gca, 'YGrid', 'off', 'XGrid', 'on');
set(gca,'xtick',[0:period(1)/2:period(2)]);
ax = gca;
%ax.GridAlpha = 0.5;
set(gca,'xticklabel',num2str(tix,'%d'))
set(gca,'FontSize',15)
%=============================================================
=============
figure4 = figure('Color',[1 1 1]);
plot(t,x_mole_fraction(:,8),'b--','LineWidth',3); hold on;
plot(t,x_mole_fraction(:,10),'r--','LineWidth',3); hold on;
plot(t,x_mole_fraction(:,11),'m--','LineWidth',3); hold on;
plot(t,x_mole_fraction(:,12),'c--','LineWidth',3); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,8),'bs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','b'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,10),'rs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','r'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,11),'ms','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','m'); hold on;
plot(t(coord),x_out1(:,12),'cs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','c'); hold on;

legend({'Bz','CH','MCP','CP'},'Orientation','horizontal', 'Location', 'northoutside');
xlabel('catalyst bed, kg','FontSize', 15);
ylabel('mole fraction','FontSize', 15);
grid on;
set(gca, 'YGrid', 'off', 'XGrid', 'on');
set(gca,'xtick',[0:period(1)/2:period(2)]);
ax = gca;
```

```
%ax.GridAlpha = 0.5;
set(gca,'xticklabel',num2str(tix,'%d'))
set(gca,'FontSize',15)
%=============================================================
==============

figure5 = figure('Color',[1 1 1]);
plot(t,x_mass_fraction(:,9),'g--','LineWidth',3); hold on;
plot(t(coord),x_out(:,9),'gs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','g'); hold on;
legend('H2','H2_{exp}');
grid on;
set(gca, 'YGrid', 'off', 'XGrid', 'on');
set(gca,'xtick',[0:period(1)/2:period(2)]);
ax = gca;
%ax.GridAlpha = 0.5;
set(gca,'xticklabel',num2str(tix,'%d'))
set(gca,'FontSize',15)
%=============================================================
=============
figure6 = figure('Color',[1 1 1]);
plot(t,x(:,18),'b--','LineWidth',3); hold on;
plot(t(period(1)/2/dP),T_last1,'bs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','g'); hold on;
plot(t(period(1)/dP+1),T_last2,'bs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','g'); hold on;
plot(t(coord),T_last3,'bs','MarkerSize',7,'MarkerFaceColor','g'); hold on;

xlabel('catalyst bed, kg','FontSize', 15);
ylabel('Temperature, ^0C','FontSize', 15);

grid on;
set(gca, 'YGrid', 'off', 'XGrid', 'on');
```

```
set(gca,'xtick',[0:period(1)/2:period(2)]);
set(gca,'xticklabel',num2str(tix,'%d'))
ylim([0 200])
set(gca,'FontSize',15)
%============================================================
==============



F = 0;
R2_up = 0;
R2_down = 0;
y_m = mean(x_out);
for i=1:K_VEC
    F = F + abs(x_mass_fraction(2702,i)-x_out(i))/x_out(i);
    R2_up = R2_up + (x_mass_fraction(2702,i) - x_out(i))^2;
    R2_down = R2_down + (x_mass_fraction(2702,i) - y_m)^2;
end

R2 = 1 - R2_up/R2_down;



end

function k_k=getKonstant(TT, EE, k0)
    R = 8.31;
    k_k = k0*exp(-EE/(R*TT));
    %k = (1/100)*round(100*k);
end
```