

П.В. Заикин, В.С. Микшина

НЕПРЕРЫВНЫЙ ПОДХОД В МОДЕЛИРОВАНИИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

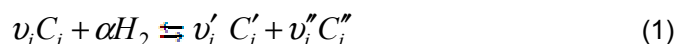
В работе рассматриваются основные подходы к представлению состава многокомпонентной смеси углеводородов нефти и нефтепродуктов, пригодного для моделирования кинетики реакций, протекающих в процессах переработки углеводородного сырья. Предложено для описания состава многокомпонентной смеси использовать семейство кривых Пирсона. Показано, что семейство кривых Пирсона применимо для аппроксимации эмпирических данных.

Модель, нефтепереработка, кинетика, многокомпонентная смесь.

Нефтепереработка в настоящее время — основа благосостояния нашей страны. В сложных условиях мировых экономических кризисов, в условиях роста добычи нефтепродуктов и потребления продуктов переработки важной задачей является повышение эффективности технологических процессов переработки нефтяного сырья. Для достижения заявленных целей необходимо детальное понимание технологических процессов, протекающих в реакторах нефтеперерабатывающего завода (далее НПЗ).

Для химико-технологических процессов нефтепереработки характерен сложный состав реагирующей смеси (десятки и сотни взаимодействующих веществ), большое количество одновременно протекающих реакций и взаимных превращений реагентов.

Каждый компонент смеси участвует в реакциях вида



где v_i, v_i', v_i'' — объем сырьевого компонента и результатов крекинга, α — объем потребляемого водорода.

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

В виду большого количества компонент, а также в связи с проходящими внутри смеси взаимными превращениями детальное описание каждой протекающей реакции составить практически невозможно.

Кроме того, состав перерабатываемых смесей сильно варьируется: из-за переменного состава партий исходного сырья, из-за изменения условий первичной переработки и других причин, что характерно для процессов нефтепереработки. Поэтому использование покомпонентного описания процесса химических превращений для целей прогнозирования его протекания и управления им потребует частого анализа реагирующей смеси. В то же время смесь является неоднородной структурой, содержание веществ в разных слоях варьируется достаточно сильно. Проводить множественные анализы не всегда целесообразно.

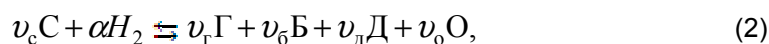
Сложность кинетического описания процесса в многокомпонентной смеси порождает проблемы вычислительного характера как для обработки экспери-

ментальных данных, так и для подбора оптимальных параметров эксплуатации реакторов в режиме реального времени.

Необходимы иные подходы, которые могли бы привести к сокращению размерности описания такого процесса, но при этом не были бы потеряны особенности его детального механизма, гарантирующие надежное прогнозирование течения процесса.

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

Агрегирование — компоненты объединяют по каким-то признакам в группы (агрегаты), которые реагируют между собой как псевдо-компоненты. Существует несколько методов объединения компонентов в агрегаты. При этом предлагается группировать компоненты смеси по некоторым признакам в псевдокомпонент со сходными свойствами и рассматривать в дальнейшем такой псевдокомпонент как одно вещество. Выделяют технологическое агрегирование [2], групповое агрегирование — т.е. агрегирование по гомологическим рядам [1], математическое агрегирование или «лампинг-анализ» [6]. Наиболее простой пример агрегирования — это переход к упрощенной схеме:



где $v_c, v_\Gamma, v_b, v_d, v_o$ — это объем сырья, полученных продуктов газа, бензина, дизельного топлива и остатка, а α — объем потребляемого водорода.

Данный подход позволяет снизить размерность системы уравнений, но является достаточно грубым. К тому же, меняющийся состав сырья требует постоянной подстройки параметров модели.

Смесь непрерывного состава — Р. Арисом предложено рассматривать физико-химические, в том числе реакционные, свойства смеси не как набор их отдельных значений, отвечающих каждому индивидуальному компоненту, а как непрерывное изменение этих свойств по некоторому параметру в пределах смеси [7]. В таком случае состав многокомпонентной смеси можно представить в виде некоторой функции плотности распределения вероятности. Параметрами функции распределения могут быть число атомов углерода в молекуле, температура кипения, молекулярный вес компонентов, которые представлены непрерывной переменной.

Данный подход нам видится наиболее удачным, наиболее точно отражающим характерную вероятностную природу внутреннего состава многокомпонентной смеси. Он получил широкое развитие в работах M.I. Ratzsch [9]. Как отмечает M.I. Ratzsch «Здесь мы видим важное отличие непрерывного и классического подходов. В классической теории равновесная фаза состоит из такого количества уравнений для химического потенциала, сколько компонент (или псевдо-компонент, агрегатов) содержит смесь. В непрерывном подходе у нас есть только одно уравнение, но оно действительно для всего интервала действительных значений характеризующего параметра t (температура кипения)».

В дальнейшем для всех основных уравнений, описывающих технологические процессы нефтепереработки, можно получить интегральные формы от функции распределения. Так, в работе [10] получены и численно решаются уравнения переноса для парожидкостной смеси углеводородов в терминах непрерывной термодинамики. В качестве функции распределения взята гамма-функция (так же известная, как кривая Пирсона III типа).

В работе [8] непрерывный подход применен непосредственно к процедуре моделирования гидрокрекинга, а в качестве функции распределения используется Гауссова функция (или нормальное распределение). Здесь же отмечается сложность подбора параметров функции ввиду протекающих внутренних самопроизвольных расщеплений внутри смеси (так называемой вторичной реакции гидрокрекинга).

Уравнение материального баланса

В рамках непрерывного подхода используется следующая методика. Кривая температур кипения веществ в смеси, полученная экспериментально, нормализуется и преобразуется в функцию плотности распределения вероятностей. Нормированной кривой температуры кипения стоит выбрать:

$$\theta = \frac{T_k - T_k(l)}{T_k(h) - T_k(l)}, \quad (3)$$

где T_k — температура кипения, $T_k(h)$ — максимальная температура кипения, $T_k(l)$ — минимальная температура кипения.

Пусть $C(\theta, t)$ — значение концентрации, соответствующее кривой температур кипения в некоторый момент времени t . Концентрация некоторой i -ой фракции будет определена следующим образом:

$$C_i(t)di = C(\theta, t)d\theta. \quad (4)$$

Тогда, используя константу скорости реакции, которая линейно связана с кривой температуры кипения, получим

$$C(\theta, t)d\theta = c(k, t)D(k)dk, \quad (5)$$

где $D(k)$ — это функция распределения компонент, где $D(k)dk$ — определяет число компонент в смеси с константой скорости реакции между k и $k+dk$.

В результате уравнение материального баланса возможно записать в следующем виде:

$$\frac{dc(k, t)}{dt} = -k \cdot c(k, t) + \int_k^{k_{\max}} p(k, K) \cdot K \cdot c(K, t) \cdot D(k) \cdot dk, \quad (6)$$

где $D(k)$ — функция распределения выхода при крекинге вещества со скоростью реакции k и получении продукта со скоростью реакции K .

Данное уравнение уже можно решать численно, выбрав подходящую функцию распределения

Функция распределения

Существует несколько подходов по выбору типа кривой распределения. Один из них — использование некоего стандартного распределения: нормального, гауссовского, распределения Пуассона и др. Второй — использование семейства кривых распределения универсального типа.

Сложность использования первого варианта заключается в том, что необходимо первоначально на основании каких-то эмпирических соображений выбрать тип кривой, а уже потом доказать состоятельность выбора (произвести расчет).

В случае использования кривых универсального типа, а именно кривых Пирсона, возможно разработать алгоритм определения типа кривой и расчета ее параметров [5, 3]. Это упрощает алгоритмизацию получения параметров модели.

Каждой кривой из семейства кривых Пирсона соответствуют определенные действительные корни уравнения в знаменателе [5]:

$$\frac{dy}{y} = - \frac{x - M}{b_2 x^2 + b_1 x + b_0} dx, \quad (7)$$

где началом отсчета служит его среднее значение, мода — M .

Данное дифференциальное уравнение выражает общие свойства функций распределения. Постоянные коэффициенты, входящие в уравнение (7), можно выразить при помощи моментов:

$$\begin{aligned} b_0 &= \frac{4\beta_2 - 3\beta_1}{10\beta_2 - 12\beta_1 - 18} \mu_2; \\ b_1 &= \frac{\sqrt{\mu_2} \sqrt{\beta_1} (\beta_2 + 3)}{10\beta_2 - 12\beta_1 - 18}; \\ b_2 &= \frac{2\beta_2 - 3\beta_1 - 6}{10\beta_2 - 12\beta_1 - 18}, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\beta_1 = \frac{\mu_3^2}{\mu_2^2}; \quad \beta_2 = \frac{\mu_4}{\mu_2^2}, \quad (9)$$

а μ_2, μ_3, μ_4 соответственно представляют собой центральные моменты 2, 3 и 4 порядков случайной величины.

Дискриминант уравнения $b_2 x^2 + b_1 x + b_0 = 0$ определяется как

$$D = b_1^2 - 4b_2 b_0 = \left(\frac{b_1^2}{4b_2 b_0} - 1 \right). \quad (10)$$

Из уравнения (10) обозначим:

$$k = \frac{b_1^2}{4b_2 b_0} = \frac{\beta_1 (\beta_2 + 3)^2}{4(2\beta_2 - 3\beta_1 - 6)(4\beta_2 - 3\beta_1)}. \quad (11)$$

Коэффициент k называют каппой Пирсона.

Из формул (8–11) видно, что кривые Пирсона вполне определяются при помощи первых четырех моментов.

По значению k можно определить тип кривой. В табл. 1 показано соответствие значения k и кривой Пирсона.

Определение типа кривой распределения к эмпирическим данным (в нашем случае распределение компонентов смеси) сводится к следующему алгоритму:

- определение первых четырех моментов выборки;
- расчет критерия k ;
- определение типа кривой;
- расчет параметров кривой распределения.

Алгоритм был реализован в виде компьютерной программы расчета, позволяющей определять принадлежность эмпирического распределения состава многокомпонентной смеси углеводородов к определенному типу кривой Пирсона.

Таблица 1

Уравнения кривых Пирсона [5]

Значение	Тип кривой Пирсона	Общий вид уравнения кривой
$k < 0$	I	$y = y_0 \left(1 + \frac{x}{a_1}\right)^{m_1} \left(1 - \frac{x}{a_2}\right)^{m_2}$
$0 < k < 1$	IV	$y = y_0 \left(1 + \frac{x^2}{a^2}\right)^{-m} \cdot e^{-\text{varctan} \frac{x}{a}}$
$k > 1$	VI	$y = y_0 (x - a)^{m_1} \cdot x^{-m_2}$
$k = 0, \mu_4 = 3$	Нормальное распределение	$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$
$k = 0, \mu_4 < 3$	II	$y = y_0 \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^m$
$k = 0, \mu_4 > 3$	VII	$y = y_0 \left(1 + \frac{x^2}{a^2}\right)^{-m}$
$k = 1$	V	$y = y_0 \cdot x^{-p} \cdot e^{-\frac{1}{x}}$
$k = \pm\infty$	III	$y = y_0 \left(1 + \frac{x}{a}\right)^{r_2} \cdot e^{-rx}$

В качестве исходных данных использовали состав сырья бензиновой фракции нефти Западно-Сибирского месторождения, представленный в табл. 2 [4].

Таблица 2

Состав сырья бензиновой фракции нефти Западно-Сибирского месторождения

№ п/п	Вещество	Температура кипения, °С	% содержания
1	Водород (H ₂)	-252,76	0,2
2	Бутан	-0,5	10
3	Пентан	36,1	20
4	Гексан	68,7	40
5	Гептан	98,4	20
6	Октан	125,7	8,8

Исходному составу сырья смеси углеводородов бензиновой фракции соответствует гистограмма, изображенная на рис. 1.

В результате расчета выявлено, что эмпирическому распределению состава смеси, представленной на рис. 1, соответствует кривая Пирсона I-типа.

$$y = y_0 \left(1 + \frac{x}{a_1}\right)^{m_1} \left(1 - \frac{x}{a_2}\right)^{m_2}, \quad (12)$$

где, m_1 и m_2 — корни уравнения:

$$m^2 - (r-2)m - (r-1) + \frac{4r^2(r+1)}{\beta_1(r+2) + 16(r+1)}, \quad (13)$$

$$a \quad r = \frac{6(\beta_2 - \beta_1 - 1)}{3\beta_1 - 2\beta_2 + 6}.$$

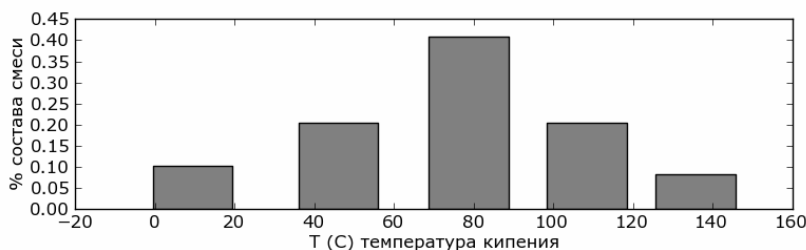


Рис. 1. Гистограмма распределения исходного состава веществ в смеси углеводородов бензиновой фракции по температуре кипения

Параметры кривой:

$$a_1 = 137,72311079368379;$$

$$a_2 = 86,869211661305073;$$

$$m_1 = 4,8122758286474774;$$

$$m_2 = 2,6661081519502026.$$

В итоге уравнение (12) примет вид

$$y = y_0 \left(1 + \frac{x}{137,72} \right)^{4,81} \left(1 - \frac{x}{86,87} \right)^{2,67}. \quad (14)$$

Проверка гипотезы о корректности подобранного закона распределения проводилась с помощью критерия согласия Пирсона.

$$\chi_{\text{exp}}^2 = 0,26792716299 < \chi^2(0,01,4) = 0,297109480507.$$

Значение критерия говорит о том, что закон распределения подобран с высокой степенью адекватности.

На рис. 2 представлены гистограммы расчетного и экспериментального распределения веществ в смеси.

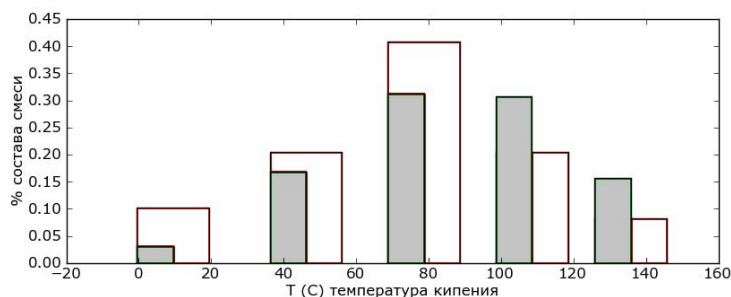


Рис. 2. Гистограмма расчетного (темным) и экспериментального (светлым) распределения веществ в смеси углеводородов бензиновой фракции по температуре кипения

Расчетные значения (рис. 2) получены путем интегрирования уравнения (14). Таким образом, расчеты показали, что использование семейства кривых Пирсона для выбора математического описания состава многокомпонентной смеси является обоснованным и может использоваться для описания кинетики реакций, протекающих в многокомпонентной смеси углеводородов при переработке нефти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жоров Ю.М., Гуреев А.А., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия, 1981. 221 с.
2. Жоров Ю.М., Панченков Г.М. Химическая схема и структура математического описания гидрокрекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. 1975. № 5. С. 1–3.
3. Заикин П.В., Микшина В.С. Агрегирование состава многокомпонентной смеси углеводородов кривыми Пирсона // Компьютерное моделирование и системный анализ в нефтегазовой отрасли и образовании : Региональная науч.-техн. конф. Тюмень, 2011. С. 83–86.
4. Микшина В.С. Моделирование реакции гидрокрекинга бензиновых фракций: Дис. ... канд. техн. наук. / В.С. Микшина; Томский политех.ин-т: Томск, ТПИ, 1983. 203 с.
5. Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. М.: Наука, 1971. 570 с.
6. Сваровская Н.А. Математическое моделирование процесса пиролиза бензиновой фракции. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. / Томский политех.ин-т., Томск, ТПИ, 1980. 46 с.
7. Aris R., Gavalas G.R. On the Theory of Reaction in Continuous Mixtures // Proc. Roy. Soc. London, Phil. Trans. A 260, 1966, p. 351.
8. Laxminarasimhan C. S. and R.P. Verma, Continuous Lumping Model for Simulation of Hydrocracking // AIChE Journal September 1996 Vol. 42, No. 9. 2645.
9. Ratzsch M.T., Kehlen H. Continuous thermodynamics of complex mixtures // Fluid Phase Equilibria, 14, 1983. 225–234.
10. Tamim J., W.L.H. Hallett A Continoustermodynamicsmodelfor multicomponent droplet vaporization // Chemical Engineering Science, 1995. Vol. 50, No. 18, pp. 2933–2942.

Zaikin P.V., Mikshina V.S.

Continuous approach to modeling the reaction kinetics of a multicomponent mixture.

In this paper, the basic approaches to representation of a multicomponent mixtures of hydrocarbons of petroleum and petroleum products, suitable for modeling the kinetic of reactions occurring in hydrocarbon processing. Proposed to describe the composition of a multicomponent mixture used Pearson family of curves. It is shown that the use of Pearson curves family adequately reflects the approximation of experimental data.

Model, oil processing, kinetics, multicomponent mix.