

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Изменение химического состава гуминовых кислот в процессе термолитиза торфа // Химия твердого топлива. – 1994. – № 4–5. – С. 33–39.
2. Чухарева Н.В. Исследование кинетики термически активированных изменений состава и свойств торфяных гуминовых кислот: дис. ... канд. хим. наук. – Барнаул, 2003. – 154 с.
3. Долгих С.М., Белихамер Я.А. Установка для изучения кинетики образования пирогенетической воды гумитов // Химия твердого топлива. – 1984. – № 4. – С. 137–140.
4. Бир В.А. Идентификация независимых химических реакций в неизотермической кинетике: дис. канд. хим. наук. – Иркутск, 1984. – 195 с.
5. Shishmina L.V., Chukhareva N.V., Smolyaninov S.I. Structure of Humic Acids as Indicated by Thermal Analysis // Eurasian Soil Science. – 1992. – V. 24. – № 5. – P. 109–113.
6. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Новиков А.А. Исследование гуминовых кислот исходных и термообработанных торфов Томской области. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 191 с.
7. Шишмина Л.В. Исследование кинетики и механизма термического декарбоксилирования некоторых органических кислот: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 1980. – 26 с.
8. Долгих С.М. Закономерности образования пирогенетической воды и диоксида углерода при термической деструкции гумитов и их модельных соединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1992. – 18 с.
9. Бенсон С. Термохимическая кинетика. – М.: Мир, 1971. – 306 с.

Поступила 30.08.2010 г.

УДК 66.01:004.422.8

РАЗРАБОТКА И ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ АЛГОРИТМА РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ C₁₀–C₁₄

И.О. Долганова, В.А. Фетисова, Н.О. Шнидорова, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет
E-mail: shnidorova@sibmail.com

Разработан и программно реализован в среде Borland Developer Studio на языке Delphi алгоритм для идентификации кинетических параметров процесса алкилирования бензола олефинами C₁₀–C₁₄. Произведена оценка предэкспоненциальных множителей реакций, протекающих в ходе названного процесса.

Ключевые слова:

Математическая модель, алгоритм расчета, предэкспоненциальный множитель, методы оптимизации, алкилирование, алкилбензол.

Key words:

Mathematical model, calculation algorithm, preexponential coefficient, optimization methods, alkylation, alkylbenzene.

Необходимость разработки компьютерных моделирующих систем для повышения эффективности нефтехимических процессов не вызывает сомнения. Применение программно-реализованных моделей, адекватно описывающих реальные производственные процессы, позволяет существенно повысить их качество, а именно, прогнозировать технологические показатели, проводить мониторинг, увеличить производительность за счет подбора оптимальных режимов эксплуатации и т. п. [1].

Моделирование этих процессов представляет собой достаточно трудную задачу, поскольку они являются многокомпонентными и нестационарными. Значительное количество протекающих реакций приводит к большой размерности математической модели процесса и требует определения множества кинетических параметров (предэкспоненциальных множителей и энергий активации) для всех типов реакций.

С позиций системного анализа математическая модель любого химического процесса может быть представлена системой нелинейных уравнений в

полных и частных производных, которая отражает превращения сырьевых компонентов в продукт, тепло- и массоперенос в реакторе и др. [2].

В математической форме любую систему уравнений модели химического процесса можно представить в виде

$$A\vec{K} = \vec{C},$$

где \vec{C} – вектор измеренных концентраций продуктов; \vec{K} – вектор констант скоростей реакций, протекающих в процессе; A – некоторый алгебраический или дифференциальный оператор.

Нахождение концентраций продуктов по известным кинетическим параметрам является прямой кинетической задачей.

Далее можно записать

$$\vec{K} = A^{-1}\vec{C},$$

где A^{-1} – обратный оператор A [3].

Нахождение кинетических параметров по известным концентрациям реагентов является обратной кинетической задачей.

Если для определения малого количества кинетических параметров достаточно использовать метод сканирования, то для сложных многокомпонентных химических процессов необходима разработка особого алгоритма решения обратной кинетической задачи, что и является целью настоящей работы.

Согласно термодинамическим расчетам и имеющимся экспериментальным данным по составу сырья и продуктов процесса алкилирования бензола олефинами, в ходе процесса протекают следующие реакции (табл. 1).

Таблица 1. Реакции, протекающие в процессе алкилирования

№ п.п.	Реакции	Кинетические параметры
1	Олефин-1 ₍₁₀₋₁₄₎ =олефин-2 ₍₁₀₋₁₄₎	$k_{1(10)}, k_{1(11)}, k_{1(12)}, k_{1(13)}, k_{1(14)}, k_{-1(10)}, k_{-1(11)}, k_{-1(12)}, k_{-1(13)}, k_{-1(14)}$
2	Олефин-2 ₍₁₀₋₁₄₎ =олефин _{инт(10-14)}	$k_{2(10)}, k_{2(11)}, k_{2(12)}, k_{2(13)}, k_{2(14)}, k_{-2(10)}, k_{-2(11)}, k_{-2(12)}, k_{-2(13)}, k_{-2(14)}$
3	Олефин-1 ₍₁₀₋₁₄₎ =изоолефин ₍₁₀₋₁₄₎	$k_{3(10)}, k_{3(11)}, k_{3(12)}, k_{3(13)}, k_{3(14)}, k_{-3(10)}, k_{-3(11)}, k_{-3(12)}, k_{-3(13)}, k_{-3(14)}$
4	Бензол+олефин-1 ₍₁₀₋₁₄₎ =ЛАБ-2 ₍₁₀₋₁₄₎	$k_{4(10)}, k_{4(11)}, k_{4(12)}, k_{4(13)}, k_{4(14)}, k_{-4(10)}, k_{-4(11)}, k_{-4(12)}, k_{-4(13)}, k_{-4(14)}$
5	Бензол+изоолефин ₍₁₀₋₁₄₎ =НАБ ₍₁₀₋₁₄₎	$k_{5(10)}, k_{5(11)}, k_{5(12)}, k_{5(13)}, k_{5(14)}, k_{-5(10)}, k_{-5(11)}, k_{-5(12)}, k_{-5(13)}, k_{-5(14)}$
6	Бензол+олефин-2 ₍₁₀₋₁₄₎ =ЛАБ-2 ₍₁₀₋₁₄₎	$k_{6(10)}, k_{6(11)}, k_{6(12)}, k_{6(13)}, k_{6(14)}, k_{-6(10)}, k_{-6(11)}, k_{-6(12)}, k_{-6(13)}, k_{-6(14)}$
7	Бензол+олефин _{инт(10-14)} =ЛАБ _{инт(10-14)}	$k_{7(10)}, k_{7(11)}, k_{7(12)}, k_{7(13)}, k_{7(14)}, k_{-7(10)}, k_{-7(11)}, k_{-7(12)}, k_{-7(13)}, k_{-7(14)}$
8	ПсевдоЛАБ+псевдоОлефин=ДАБ	k_8, k_{-8}
9	ЛАБ _{непр}} +псевдоОлефин=ДАБ _{непр}}	k_9, k_{-9}
10	ПсевдоЛАБ+диолефин=ДАБ _{непр}}	k_{10}, k_{-10}
11	Бензол+диолефин ₍₁₀₋₁₄₎ =ЛАБ _{непр(10-14)}	$k_{11(10)}, k_{11(11)}, k_{11(12)}, k_{11(13)}, k_{11(14)}, k_{-11(10)}, k_{-11(11)}, k_{-11(12)}, k_{-11(13)}, k_{-11(14)}$
12	Бензол+ЛАБ _{непр}} =ДФА	k_{12}, k_{-12}

Возможность протекания данных реакций подтверждается расчетными значениями изменения энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) [4, 5].

Здесь $k_{i(j)}$ – константа скорости прямой i -й реакции, в которой участвуют углеводороды с числом атомов углерода, равным j ; $k_{-i(j)}$ – константа скорости обратной реакции.

Приняв во внимание допущение о стационарности процесса, запишем его окончательное математическое описание в виде системы дифференциальных уравнений материального и теплового балансов, которая решается численным методом Рунге–Кутты:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_j,$$

$$\rho^{CM} C_p^{CM} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \pm \sum_{j=1}^N Q_{x,p,j} W_j.$$

Начальные условия: $t=0, C_i=C_{i0}, T=T_{вх}$, где i – соответствующий углеводород; C_i – концентрация i -го реагента, моль/л; τ – время контакта, с; $Q_{x,p,j}$ – теплота химической реакции; W_j – скорость химической реакции; C_p^{CM} – мольная теплоемкость реакционной смеси; ρ^{CM} – плотность реакционной смеси; T – температура, К.

Для обеспечения адекватности модели необходимо найти значения всех кинетических параметров. Приняв во внимание то, что реакции, приведенные в табл. 1 в математической модели закладываются отдельно для углеводородов с различным числом атомов углерода ($C_{10}-C_{14}$), получаем 88 неизвестных параметров.

То есть решение обратной кинетической задачи в нашем случае предполагает нахождение 88 значений неизвестных, для чего и разрабатывался алгоритм поиска кинетических параметров.

Использование термодинамических соотношений для расчета констант равновесия

$$K_p = \frac{k_{0,i}}{k_{0,-i}} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

позволяет сократить это число до 44.

Расчет приближений для определения значений

$$\text{предэкспонент реакций по уравнению } k_0 = \chi \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}$$

позволил построить зависимость предэкспонент химических реакций от числа атомов углерода в молекуле (рис. 1).

В данных формулах K_p – константа равновесия реакции; ΔG – изменение энергии Гиббса в реакции, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; χ – трансмиссионный коэффициент; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; ΔS_0^\ddagger – изменение энthalпии образования активированного комплекса, Дж/(моль·К).

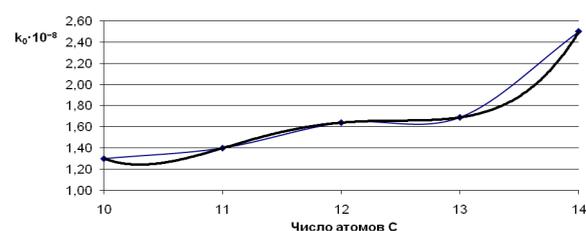


Рис. 1. Зависимость предэкспонент химических реакций от числа атомов углерода в молекуле

Получение такой зависимости позволило найти соотношение между предэкспоненциальными множителями реакций, в которых принимают участие углеводороды с различной длиной углеводородной цепи: $k_{i(10)}; k_{i(11)}; k_{i(12)}; k_{i(13)}; k_{i(14)} = 1,00:1,08:1,26:1,30:1,92$. Тем самым удалось сократить число неизвестных параметров до 12.

Для дальнейшего сокращения числа неизвестных кинетических параметров было выделено 6 принципиальных типов карбкатионов, и, соответственно, 6 основных групп реакций (табл. 2).

Таблица 2. Соответствие между реакциями и переходными комплексами

Реакция	Тип карбокатиона
1. Олефин-1=олефин-2	1
2. Олефин-2=олефин _{инт}	1
3. Олефин-1=изоолефин	1
4. Бензол+олефин-1=ЛАБ-2	2
5. Бензол+изоолефин=НАБ	2
6. Бензол+олефин-2=ЛАБ-2	2
7. Бензол+олефин _{инт} =ЛАБ _{инт}	2
8. ПсевдоЛАБ+псевдоОлефин=ДАБ	3
9. ЛАБ _{непр} +псевдоОлефин=ДАБ _{непр}	1
10. ПсевдоЛАБ+диолефин=ДАБ _{непр}	6
11. Бензол+диолефин=ЛАБ _{непр}	4
12. Бензол+ЛАБ _{непр} =ДФА	5

В данной таблице приняты следующие обозначения:

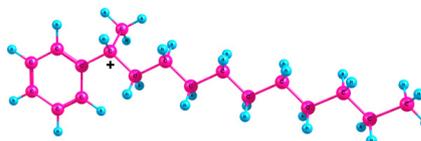
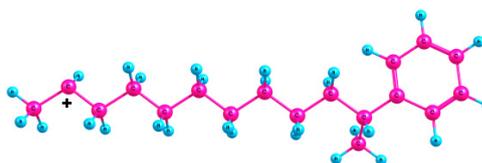
Олефин-1 – олефины $C_{10}-C_{14}$ нормального строения с двойной связью после первого атома углерода; Олефин-2 – олефины $C_{10}-C_{14}$ нормального строения с двойной связью после второго атома углерода; Изоолефин – олефины $C_{10}-C_{14}$ разветвленного строения (вне зависимости от положения двойной связи); Диолефин – сумма сопряженных олефинов $C_{10}-C_{14}$; НАБ (нелинейный алкилбензол) – ЛАБ с боковой цепью разветвленного строения вне зависимости от места присоединения бензольного кольца; ЛАБ_{непр} – ЛАБ (линейный алкилбензол) с непредельной боковой цепью вне зависимости от ее разветвленности и положения бензольного кольца; ЛАБ-2 – ЛАБ с углеродной цепью, присоединенной к бензолу вторым атомом углерода; ДАБ – диалкилбензолы с насыщенными связями вне зависимости от строения боковых цепей и положения бензольного кольца; ДАБ_{непр} – диалкилбензолы с непредельной боковой цепью; диолефины – сумма диолефинов нормального и изо строения; ДФА – дифенилалканы; ПсевдоЛАБ – ЛАБ с предельной боковой цепью вне зависимости от ее разветвленности и положения бензольного кольца; ПсевдоОлефины – олефины вне зависимости от разветвленности углеродного скелета и положения двойной связи; Олефин_{инт} – интервальная подгруппа олефинов, включающая все линейные изомеры по двойной связи, кроме олефина-1 и олефина-2; ЛАБ_{инт} – интервальная подгруппа ЛАБ, в которой боковой цепью являются олефины_{инт} [5].

Строение катионов различных типов представлено на рис. 2–7.

На последующем этапе производилось объединение кинетических параметров по значениям приближенно оцененных предэкспоненциальных множителей.

Предварительная оценка показала, что, для того, чтобы найти кинетические параметры, значения которых сильно отличаются по величине, требуется разделить их на две группы, в одну из которых включаются предэкспоненциальные множители

с ожидаемыми большими значениями, а в другую, соответственно, с малыми.

**Рис. 2.** Катион типа 1**Рис. 3.** Катион типа 2**Рис. 4.** Катион типа 3**Рис. 5.** Катион типа 4**Рис. 6.** Катион типа 5**Рис. 7.** Катион типа 6

Ожидаемые значения предэкспонент были получены на основе теории абсолютных скоростей. Значения сгруппированных предэкспонент выражаются через базисные величины k_1 и k_2 , которые отвечают за реакции образования олефинов-3,4,...,7 и ЛАБ-2 соответственно.

В итоге необходимо найти лишь два базисных кинетических параметра, а остальные можно выразить через них по соотношениям, описанным ранее ($k_{i(10)}:k_{i(11)}:k_{i(12)}:k_{i(13)}:k_{i(14)}=1,00:1,08:1,26:1,30:1,92$) и заложенным в математической модели (табл. 3).

Сущность подбора неизвестных кинетических параметров заключается в минимизации функционала, характеризующего погрешность расчетного значения технологического параметра по сравнению с экспериментальным:

$$\gamma = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{exp_i} - C_{count_i}}{C_{exp_i}} \right)^2 Coef_i,$$

где i – номер параметра; C_{exp_i} и C_{count_i} – экспериментальное и расчётное значения i -х технологических параметров; $Coef_i$ – коэффициент значимости i -го технологического параметра.

Таблица 3. Соотношение между искомыми и базисными кинетическими параметрами

Группа	Кинетические параметры
1	k_1 $k_3 = k_1$ $k_4 = 4,85k_1$ $k_5 = 1,57k_1$ $k_6 = 4,85k_1$
2	k_2

Для решения поставленной задачи был предложен следующий алгоритм (рис. 8).

1. С помощью метода сканирования находятся околооптимальные области расположения искомым кинетических параметров [6]. Итогом компьютерной реализации данного этапа алгоритма поиска кинетических параметров является совокупность локальных минимумов целевой функции и величины погрешностей при найденных наборах кинетических параметров.
2. Полученные околооптимальные области исследуются с использованием симплексного метода оптимизации (метод Нелдера–Мида). Оптимизация проводится для всех наборов данных, характеризующихся своим составом сырья и продуктов. Величина погрешности для конкретного набора параметров рассчитывается во всех

точках, и в качестве итоговой погрешности выбирается максимальная из них.



Рис. 8. Блок-схема алгоритма поиска кинетических параметров

3. Если после реализации описанного алгоритма решения обратной кинетической задачи не удастся найти набора кинетических параметров, которые позволяют описывать процесс с требуемой погрешностью 5 % (погрешность хроматографического анализа), необходимо переопределить интервалы поиска и вновь повторить все этапы алгоритма.

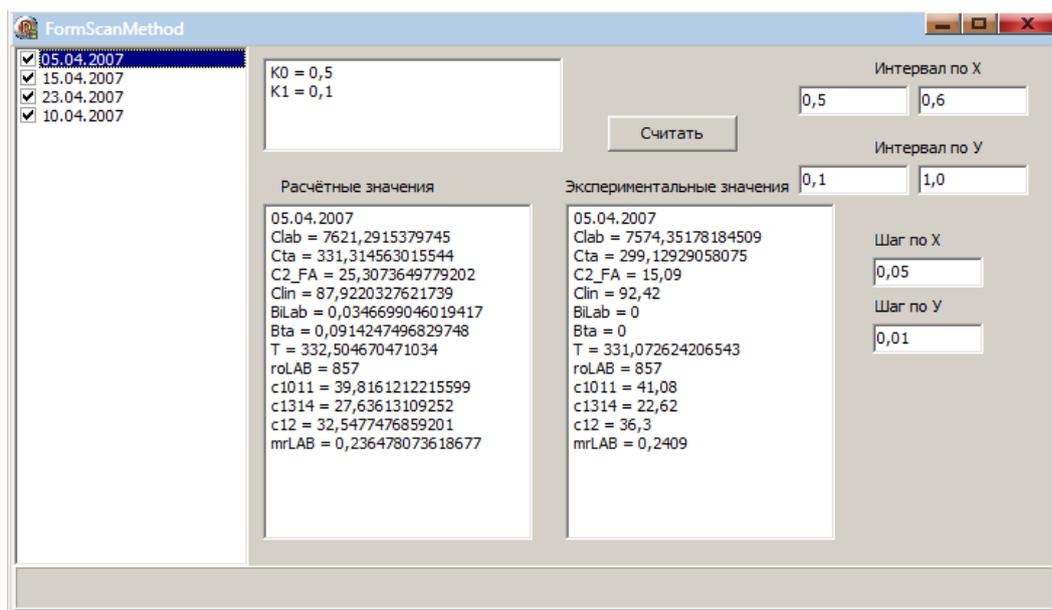


Рис. 9. Окно вывода результатов реализации метода сканирования

Таблица 4. Оптимальные значения предэкспоненциальных множителей

Реакция	$k_0(\text{оптимально})$	
1. Олефин-1=олефин-2	$1,3 \cdot 10^8$	с^{-1}
2. Олефин-2=олефин _{инт}	$1,9 \cdot 10^5$	с^{-1}
3. Олефин-1=изоолефин	$2,1 \cdot 10^8$	с^{-1}
4. Бензол+олефин-1=ЛАБ-2	$1,5 \cdot 10^8$	$\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
5. Бензол+изоолефин=НАБ	$7,8 \cdot 10^7$	$\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
6. Бензол+олефин-2=ЛАБ-2	$3,0 \cdot 10^5$	$\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
7. Бензол+олефин _{инт} =ЛАБ _{инт}	$5,9 \cdot 10^7$	$\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
8. ПсевдоЛАБ+псевдоОлефин=ДАБ	$9,9 \cdot 10^4$	$\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
9. ЛАБ _{непр} +псевдоОлефин=ДАБ _{непр}	$2,1 \cdot 10^5$	$\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
10. ПсевдоЛАБ+диолефин=ДАБ _{непр}	$2,5 \cdot 10^6$	$\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
11. Бензол+диолефин=ЛАБ _{непр}	$0,8 \cdot 10^6$	$\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
12. Бензол+ЛАБ _{непр} =ДФА	$4,1 \cdot 10^5$	$\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$

Таблица 5. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по выходу ЛАБ и ТА

Дата	Выход ЛАБ, кг/ч		Погрешность, %	Выход ТА, кг/ч		Погрешность, %
	Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет	
05.04.07	7574,1	8036,7	6,1	299,2	319,9	6,9
10.04.07	7412,0	8036,9	8,4	319,9	327,5	2,3
15.04.07	7500,9	8785,1	17,1	320,1	318,1	0,6
05.05.07	7230,5	6177,8	14,5	323,6	294,73	8,9
15.05.07	7557,0	6547,0	13,3	334,9	305,7	8,7
22.05.07	7406,1	6858,8	7,4	347,8	308,1	11,4
10.06.07	7207,3	6662,7	7,5	337,2	319,3	5,3
30.06.07	7455,0	6023,6	19,2	341,7	325,0	4,8
25.08.07	7509,0	7695,5	2,5	389,7	365,4	6,2
05.09.07	7371,9	7684,5	4,2	380,1	365,1	3,9
10.09.07	7327,0	7520,8	2,6	431,5	390,5	9,4
15.09.07	7792,2	6944,2	10,9	440,4	391,3	11,1

Далее приведено одно из окон программы, рис. 9, представляющей компьютерную реализацию предложенного метода. В левой части экрана пользователь выбирает даты, по которым следует проводить оптимизацию, а также интервалы и шаг изменения обоих параметров. После нажатия на кнопку «Считать» начинается процесс оптимизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гершберг А.Ф., Безручко О.А. Автоматизация производства ООО «КИНЕФ». Применение современных информационных технологий // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 10. – С. 5–6.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Шарова Е.С. Системный анализ химико-технологических процессов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 96 с.
3. Кафаров В.В., Дорохов И.Н. Системный анализ процессов химической технологии. – М.: Наука, 1981. – 400 с.
4. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2001. – 625 с.

Когда процесс завершён, на экран выводятся оптимальные значения параметров из заданного интервала, а также расчётные и экспериментальные значения (рис. 9).

Полученные результаты оптимизационного поиска приведены в табл. 4.

Найденные таким образом значения кинетических параметров были положены в основу математической модели процесса алкилирования.

В табл. 5 приведены результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных по выходу ЛАБ и ТА (тяжелого алкилата).

Из таблицы следует, что при найденных значениях кинетических параметров математической модели процесса алкилирования погрешность расчета показателей процесса, в частности, выхода товарных продуктов – ЛАБ и ТА, может достигать 20 %. Причиной такого отклонения расчетных данных от экспериментальных является недостаточная точность определения начальных приближений расположения симплекса.

На данном этапе ведётся оптимизация решения обратной кинетической задачи методом Нелдера–Мида: подбор оптимальных значений коэффициентов растяжения и сжатия экспериментальным путём, поиск оптимального начального положения вершин симплекса.

Выводы

1. Предложен алгоритм решения обратной кинетической задачи для процесса алкилирования бензола олефинами $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{14}$, позволяющий определять экстремум многопараметрической функции за конечное число шагов. Осуществлена программная реализация алгоритма в среде Borland Developer Studio 2006 на языке Delphi.
2. Проведена оценка кинетических параметров для реакций, протекающих в ходе алкилирования бензола олефинами. Записанная с учетом найденных параметров математическая модель позволяет рассчитывать изменение концентраций углеводородов и основные параметры процесса с погрешностью до 20 %.

5. Шнидорова И.О., Фетисова В.А., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Разработка кинетической модели процесса алкилирования бензола олефинами // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 89–93.
6. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.

Поступила 26.04.2010 г.