

**Институте нефтехимии и катализа Уфимского
федерального исследовательского центра РАН
(ИНК УФИЦ РАН)**

**Уфимский государственный нефтяной
технический университет
(УГНТУ)**

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКТОРНОГО БЛОКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ С УЧЁТОМ ИЗМЕНЕНИЯ РЕАКЦИОННОГО ОБЪЁМА

Губайдуллин Ирек Марсович — д.ф.-м.н., заместитель
заведующего кафедрой ТНГ УГНТУ по базовой кафедры ТНГ в
ИНК УФИЦ РАН, доцент, профессор по базовой кафедры ТНГ,

Соавторы:

Коледина Камила Феликсовна — к.ф.-м.н., н.с. лаб. матхемии ИНК РАН, доцент кафедры математики УГНТУ

Зайнуллин Равиль Забитович — аспирант каф. технологии нефти и газа УГНТУ, оператор ТУ на ПАО АНК Башнефть.

Коледин Сергей Николаевич — доцент кафедры математики УГНТУ

- Возможно, нам следует не стремиться к построению общей теории промышленного катализа, а сосредоточиться на понимании и объяснении динамики конкретных промышленных каталитических процессов, что открывало бы новые оригинальные эффективные пути интенсификации процессов. Такой подход может сократить время для осмысления результатов исследования и их реализации в промышленности.
- Развитие информационных технологий открыло доступ к огромным постоянно возрастающим объемам информации о каталитических реакциях, технологии процессов и реакторах. Возникла необходимость автоматизации работы с информацией в процессе исследований и, соответственно, в создании информационной системы по промышленному катализу.

Член. корр. РАН Михаил Гаврилович Слинько – основоположник теории математического моделирования химико-технологических процессов

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, 2007, том 41, № 1, с. 16-34

Задача производства
компонентов бензина
заданного количество и
качества с
минимальными
затратами

Задача получения
товарных бензинов из
имеющихся компонентов с
максимальной прибылью

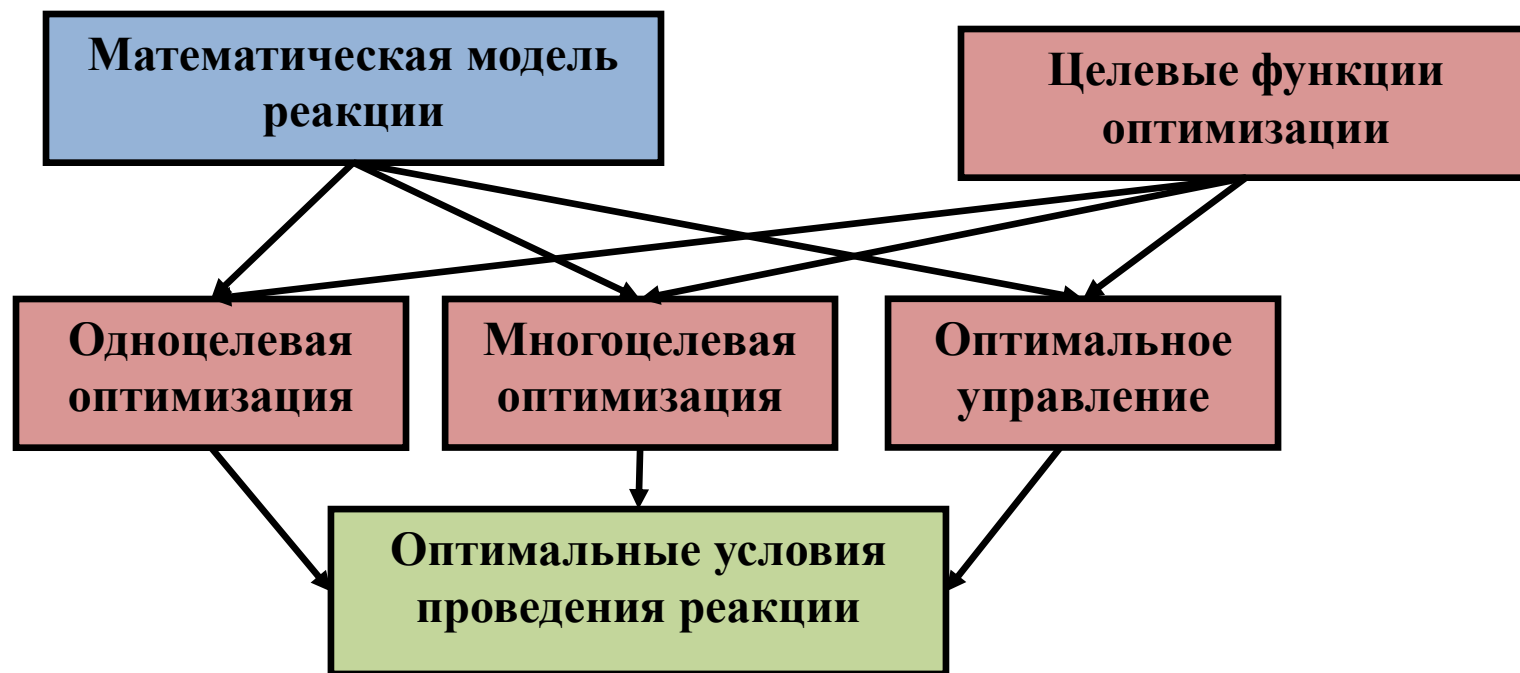


Типовые процессы «Бензинового пула» на нефтеперерабатывающих предприятиях



Высокооктановый бензин = анализ рынка + возможности заводов

Оптимальные условия проведения сложной каталитической реакции¹⁻⁸



¹ Арико Ф., Тундо П. Успехи химии, 2010, 79, 532.

² Tundo P., Memoli S., Herault D., Hill K. Green Chem., 2004, 6, 609.

³ Keller T., Holtbruegge J., Niesbach A., Gorak A. Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50, 11073.

⁴ Gooden P.N., Bourne R.A., and oth. Organic Process Research & Development, 2010, 14, 411.

⁵ Karpenko AP Modern algorithms of search optimization. Algorithms inspired by nature: a tutorial. Moscow: MSTU Publishing House. N.E. Bauman. 2014 y.

⁶ Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии. Москва. 1969 г.

⁷ Моисеев Н.Н. Избранные труды в 2-х томах. Т.1. Оптимизация, исследование операций и теория управления. Москва. 2003 г.

⁸ Kalyanmoy Deb. Multi-Objective optimization using evolutionary algorithms. India. 2001.

Неизотермическая реакция каталитического риформинга бензина (1-2)

Группа углеводородов	Пример структуры молекулы	Октановые числа исследовательским методом (ОЧИМ)	Содержание в сырье, % об. (ОЧИМ≈55)	Содержание в продукте, % об. (ОЧИМ≈92)
Нормальные парафиновые у/в		-30 ...+60	26	14
Разветвленные парафиновые у/в		55...100	36	28
Пятичленные нафтеновые у/в		75...110	30	2
Шестичленные нафтеновые у/в				
Ароматические у/в		90...145	8 (в том числе бензола – 0,4)	56 (в том числе бензола – 2...4)

- 1 – Реакции дегидрирования нафтенов (ароматизация),
- 2 – дегидроциклизация парафинов,
- 3 – гидродециклизация,
- 4 – изомеризация парафинов,
- 5 – изомеризация нафтенов,
- 6 – гидрокрекинг нафтенов,
- 7 – гидрокрекинг парафинов,
- 8 – гидрокрекинг ароматических соединений,

Технический регламент № 609 «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных веществ» вводится экол. класс Евро-5 с 01.01.2016.

Ограничивается содержание в составе товарного бензина: 35 и 1 % об.

Особенности:

реакция промышленная, неизотермическая, протекает в трех реакторах

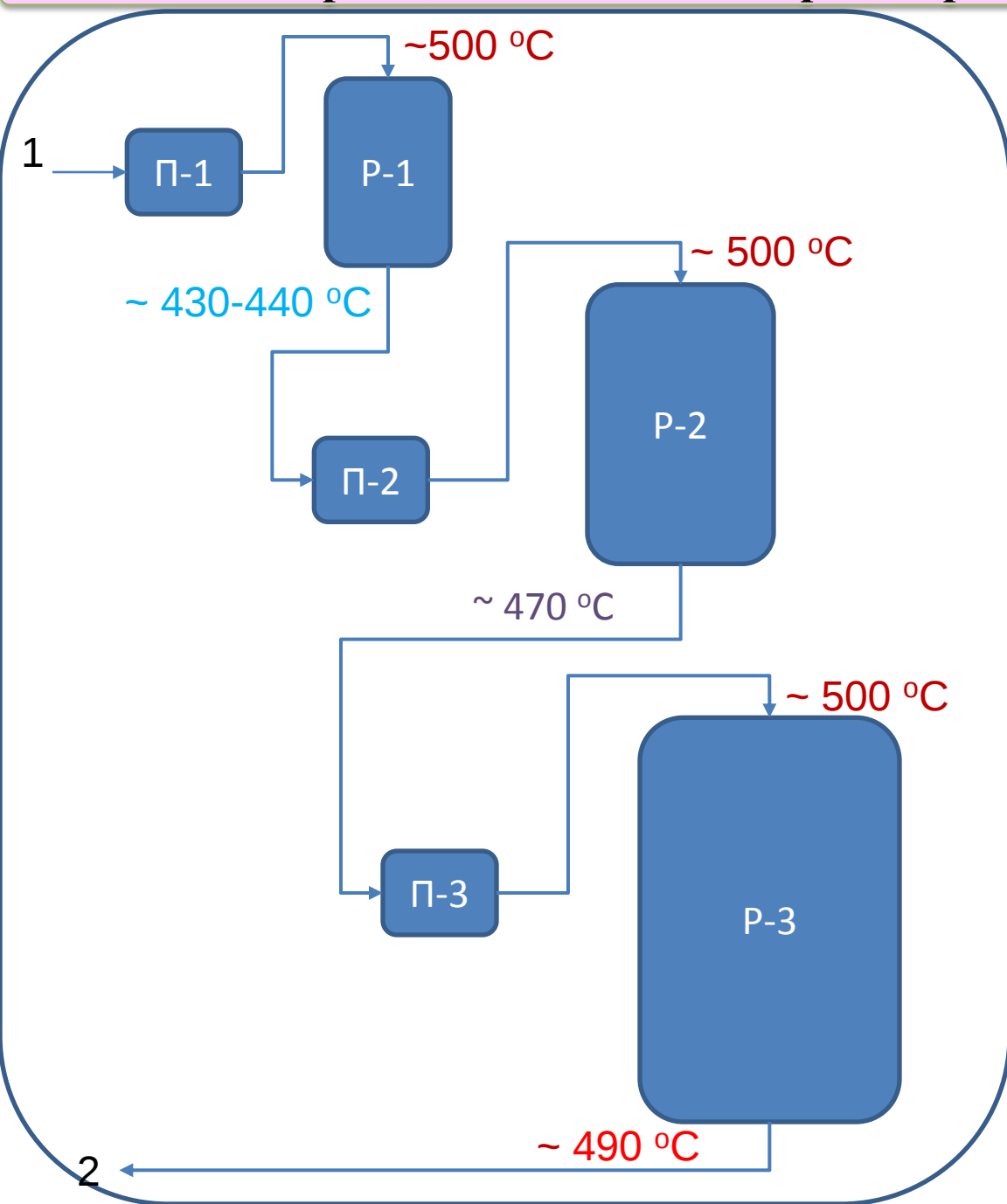
¹Iranshahi D., Amiri H., Karimi M. // Energy Fuels. 2013. №27. P. 4048.

²Зайнуллин Р.З., Чжао Ч. // В сборнике: НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА

**Кинетическая модель неизотермической
реакции каталитического риформинга
бензина**

Принципиальная схема реакторного блока

8



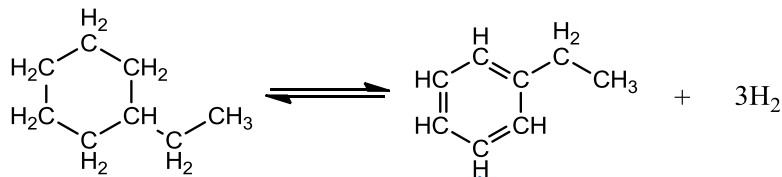
П – нагревательные печи,
P-1,2,3 – Химические реактора
вытеснения
заполненные катализатором
(соотношение катализатора 1:2:4)

1 – смесь гидроочищенного
прямогонного бензина с ВСГ в
соотношении
8:1 моль H_2 /моль

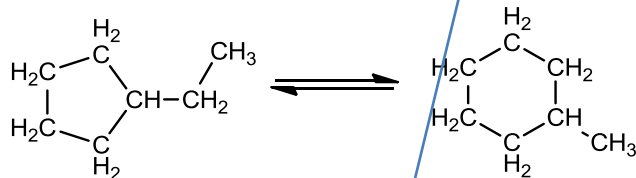
2 – смесь ВСГ с бензином
каталитического риформинга
(Риформат)

Основные реакции каталитического риформинга

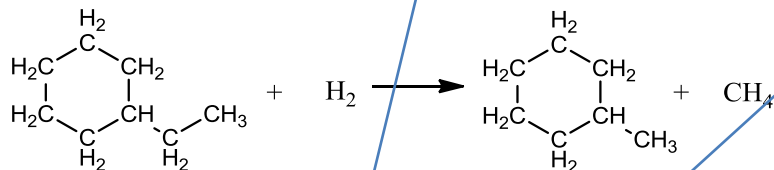
- Дегидрирование нафтеновых у/в



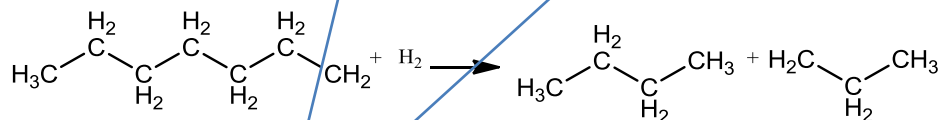
- Изомеризация нафтеновых у/в



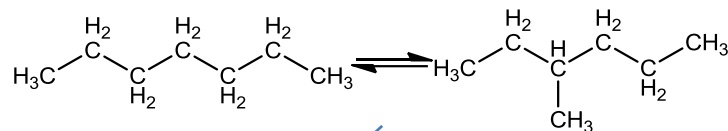
- Деалкилирование нафтеновых у/в



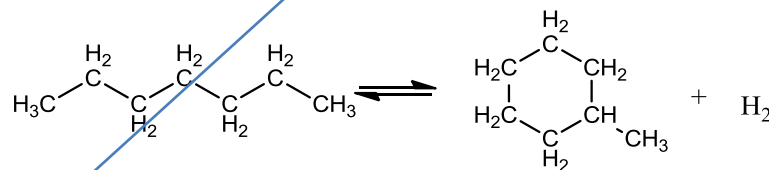
- Гидрокрекинг парафиновых у/в



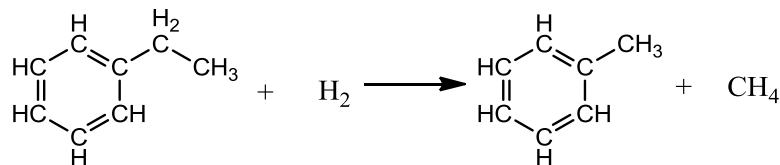
- Изомеризация парафиновых у/в



- Дегидроциклизация (гидродециклизация)



- Деалкилирование Ароматических у/в

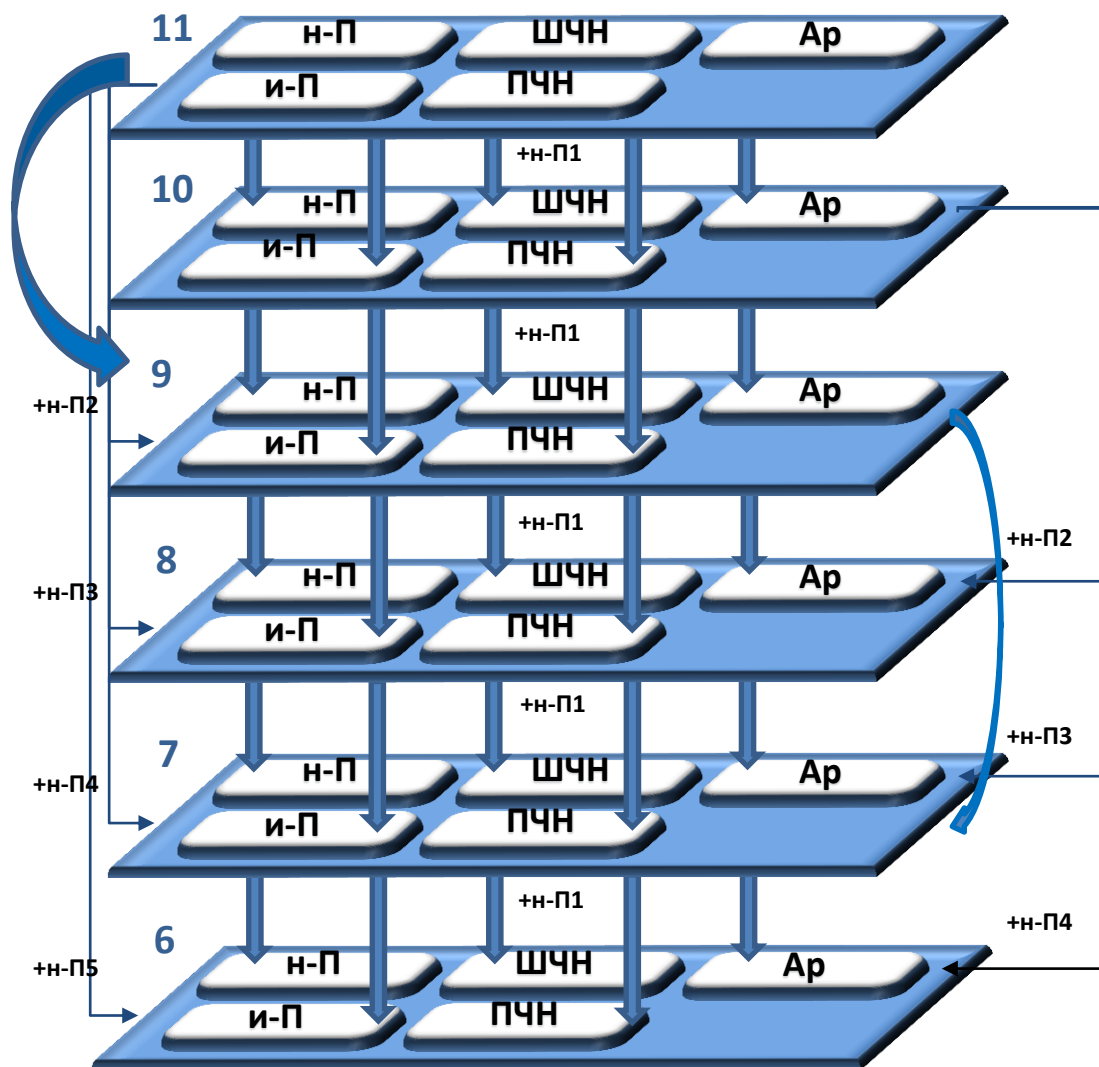


- Реакции уплотнения (коксообразования). Срок службы катализатора до 3-х лет

Высокооктановые компоненты.

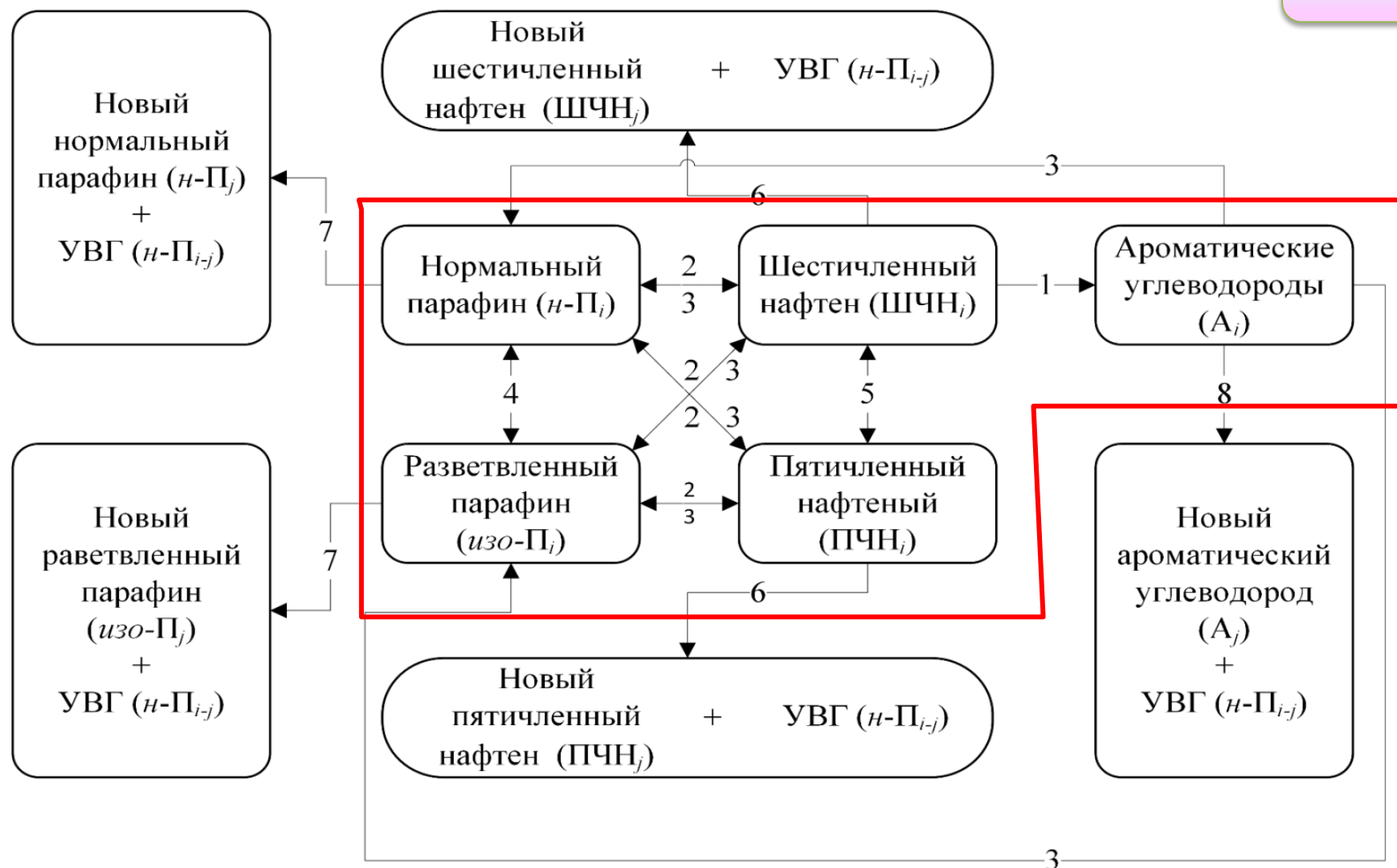
Принципиальная схема реакторного блока

Принципиальная схема превращений



Каждая плоскость объединяет группы с одинаковым числом углерода. Переход из плоскости в следующую – гидрокрекинг с выделением CH_4 и H_2

н-П – нормальные парафины;
и-П – изопарафины;
ШЧН – шестичленные нафтенy;
ПЧН – пятичленные нафтенy;
Ар – ароматические углеводороды.



- 1 – Реакции дегидрирования нафтен (ароматизация), 2 – дегидроциклизация парафинов, 3 – гидродециклизация, 4 – изомеризация парафинов, 5 – изомеризация нафтен, 6 – гидрокрекинг нафтен, 7 – гидрокрекинг парафинов, 8 – гидрокрекинг ароматических соединений, i, j – количество атомов углерода (причем $j < i$).

Кинетические параметры каталитического риформинга бензина (начало таблицы)

№ i	Стадия	$\ln k_i^0, \text{ч}^{-1}$	$E_p \times 10^5 \text{ Дж/моль}$
Ароматизация			
1	$\text{ACH}_{11} \rightarrow \text{A}_{11}$	25,2	1,620
2	$\text{ACH}_{10} \rightarrow \text{A}_{10}$	24,4	1,620
3	$\text{ACH}_9 \rightarrow \text{A}_9$	24,0	1,620
4	$\text{ACH}_8 \rightarrow \text{A}_8$	24,0	1,620
5	$\text{ACH}_7 \rightarrow \text{A}_7$	23,8	1,620
6	$\text{ACH}_6 \rightarrow \text{A}_6$	23,6	1,620
Дегидроциклизация			
7	$\text{nP}_{11} \rightarrow \text{ACH}_{11}$	44,4	3,032
8	$\text{nP}_{10} \rightarrow \text{ACH}_{10}$	40,7	3,032
9	$\text{nP}_9 \rightarrow \text{ACH}_9$	41,3	3,032
10	$\text{nP}_8 \rightarrow \text{ACH}_8$	41,8	3,077
11	$\text{nP}_7 \rightarrow \text{ACH}_7$	40,6	3,080
12	$\text{nP}_6 \rightarrow \text{ACH}_6$	42,1	3,187
13	$\text{nP}_{11} \rightarrow \text{ACP}_{11}$	40,3	2,751
14	$\text{nP}_{10} \rightarrow \text{ACP}_{10}$	36,7	2,751
15	$\text{nP}_9 \rightarrow \text{ACP}_9$	37,3	2,751
16	$\text{nP}_8 \rightarrow \text{ACP}_8$	37,1	2,751
17	$\text{nP}_7 \rightarrow \text{ACP}_7$	35,9	2,751
18	$\text{nP}_6 \rightarrow \text{ACP}_6$	35,7	2,751
19	$\text{iP}_{11} \rightarrow \text{ACH}_{11}$	47,7	3,241
20	$\text{iP}_{10} \rightarrow \text{ACH}_{10}$	44,0	3,241
21	$\text{iP}_9 \rightarrow \text{ACH}_9$	44,6	3,241
22	$\text{iP}_8 \rightarrow \text{ACH}_8$	44,5	3,245
23	$\text{iP}_7 \rightarrow \text{ACH}_7$	42,2	3,145
24	$\text{iP}_6 \rightarrow \text{ACH}_6$	43,5	3,271
25	$\text{iP}_{11} \rightarrow \text{ACP}_{11}$	40,3	2,751
26	$\text{iP}_{10} \rightarrow \text{ACP}_{10}$	36,7	2,751
27	$\text{iP}_9 \rightarrow \text{ACP}_9$	37,3	2,751
28	$\text{iP}_8 \rightarrow \text{ACP}_8$	37,1	2,751
29	$\text{iP}_7 \rightarrow \text{ACP}_7$	36,4	2,751
30	$\text{iP}_6 \rightarrow \text{ACP}_6$	35,7	2,751

№ i	Стадия	$\ln k_i^0, \text{ч}^{-1}$	$E_p \times 10^5 \text{ Дж/моль}$
Изомеризация парафинов			
61	$\text{A}_{11} \rightarrow \text{iP}_{11}$	8,5	0,960
62	$\text{A}_{10} \rightarrow \text{iP}_{10}$	8,8	0,960
63	$\text{A}_9 \rightarrow \text{iP}_9$	8,5	0,960
64	$\text{A}_8 \rightarrow \text{iP}_8$	8,7	0,956
65	$\text{A}_7 \rightarrow \text{iP}_7$	7,8	0,919
66	$\text{A}_6 \rightarrow \text{iP}_6$	6,3	0,885
Изомеризация нафтенов			
83	$\text{ACP}_{11} \rightarrow \text{ACH}_{11}$	30,3	1,979
84	$\text{ACP}_{10} \rightarrow \text{ACH}_{10}$	29,6	1,979
85	$\text{ACP}_9 \rightarrow \text{ACH}_9$	29,0	1,979
86	$\text{ACP}_8 \rightarrow \text{ACH}_8$	28,5	1,979
87	$\text{ACP}_7 \rightarrow \text{ACH}_7$	27,6	1,979
88	$\text{ACP}_6 \rightarrow \text{ACH}_6$	25,8	1,979
89	$\text{ACH}_{11} \rightarrow \text{ACP}_{11}$	34,3	2,289

№ i	Стадия	$\ln k_i^0, \text{ч}^{-1}$	$E_p \times 10^5 \text{ Дж/моль}$
Изомеризация парафинов			
120	$\text{nP}_5 \rightarrow \text{P}_3 + \text{P}_2$	36,2	2,876
121	$\text{iP}_{11} \rightarrow \text{iP}_{10} + \text{P}_1$	40,2	2,876
122	$\text{iP}_{11} \rightarrow \text{iP}_9 + \text{P}_2$	40,1	2,876
123	$\text{iP}_{11} \rightarrow \text{iP}_8 + \text{P}_3$	40,0	2,876
124	$\text{iP}_{11} \rightarrow \text{iP}_7 + \text{P}_4$	40,0	2,876
125	$\text{iP}_{11} \rightarrow \text{iP}_6 + \text{P}_5$	40,9	2,876
Изомеризация нафтенов			
126	$\text{iP}_{10} \rightarrow \text{iP}_9 + \text{P}_1$	38,9	2,876
127	$\text{iP}_{10} \rightarrow \text{iP}_8 + \text{P}_2$	39,1	2,876
128	$\text{iP}_{10} \rightarrow \text{iP}_7 + \text{P}_3$	38,5	2,876
129	$\text{iP}_{10} \rightarrow \text{iP}_6 + \text{P}_4$	38,4	2,876
130	$\text{iP}_{10} \rightarrow \text{iP}_5 + \text{nP}_5$	38,6	2,876
131	$\text{iP}_9 \rightarrow \text{iP}_8 + \text{P}_1$	39,3	2,876
132	$\text{iP}_9 \rightarrow \text{iP}_7 + \text{P}_2$	39,2	2,876
133	$\text{iP}_9 \rightarrow \text{iP}_6 + \text{P}_3$	39,3	2,876
134	$\text{iP}_9 \rightarrow \text{iP}_5 + \text{P}_4$	39,2	2,876
135	$\text{iP}_8 \rightarrow \text{iP}_7 + \text{P}_1$	39,1	2,876
136	$\text{iP}_8 \rightarrow \text{iP}_6 + \text{P}_2$	38,2	2,876
137	$\text{iP}_8 \rightarrow \text{iP}_5 + \text{P}_3$	37,8	2,876
138	$\text{iP}_8 \rightarrow 2\text{nP}_4$	37,7	2,876
139	$\text{iP}_7 \rightarrow \text{iP}_6 + \text{P}_1$	38,5	2,876
140	$\text{iP}_7 \rightarrow \text{iP}_5 + \text{P}_2$	38,1	2,876
141	$\text{iP}_7 \rightarrow \text{iP}_4 + \text{P}_3$	37,8	2,876
Деалкилирование нафтенов			
142	$\text{iP}_6 \rightarrow \text{iP}_5 + \text{P}_1$	37,4	2,876
143	$\text{iP}_6 \rightarrow \text{iP}_4 + \text{P}_2$	36,7	2,876
144	$\text{iP}_6 \rightarrow 2\text{P}_3$	35,6	2,876
145	$\text{iP}_5 \rightarrow \text{iP}_4 + \text{P}_1$	35,8	2,876
146	$\text{iP}_5 \rightarrow \text{P}_3 + \text{P}_2$	35,8	2,876
147	$\text{ACH}_{11} \rightarrow \text{ACH}_{10} + \text{P}_1$	40,4	2,876

Кинетические параметры каталитического риформинга бензина (окончание таблицы)

13

Гидродециклизация

31	$\text{ACH}_{11} \rightarrow \text{nP}_{11}$	38,0	2,751
32	$\text{ACH}_{10} \rightarrow \text{nP}_{10}$	38,1	2,751
33	$\text{ACH}_9 \rightarrow \text{nP}_9$	38,1	2,751
34	$\text{ACH}_8 \rightarrow \text{nP}_8$	37,3	2,751
35	$\text{ACH}_7 \rightarrow \text{nP}_7$	37,1	2,751
36	$\text{ACH}_6 \rightarrow \text{nP}_6$	39,4	2,751
37	$\text{ACP}_{11} \rightarrow \text{nP}_{11}$	27,6	2,162
38	$\text{ACP}_{10} \rightarrow \text{nP}_{10}$	27,9	2,162
39	$\text{ACP}_9 \rightarrow \text{nP}_9$	28,1	2,162
40	$\text{ACP}_8 \rightarrow \text{nP}_8$	27,0	2,134
41	$\text{ACP}_7 \rightarrow \text{nP}_7$	26,3	2,144
42	$\text{ACP}_6 \rightarrow \text{nP}_6$	28,1	2,144
43	$\text{ACH}_{11} \rightarrow \text{iP}_{11}$	38,4	2,751
44	$\text{ACH}_{10} \rightarrow \text{iP}_{10}$	38,5	2,751
45	$\text{ACH}_9 \rightarrow \text{iP}_9$	38,4	2,751
46	$\text{ACH}_8 \rightarrow \text{iP}_8$	37,5	2,751
47	$\text{ACH}_7 \rightarrow \text{iP}_7$	37,2	2,751
48	$\text{ACH}_6 \rightarrow \text{iP}_6$	39,4	2,751
49	$\text{ACP}_{11} \rightarrow \text{iP}_{11}$	25,0	1,952
50	$\text{ACP}_{10} \rightarrow \text{iP}_{10}$	25,1	1,952
51	$\text{ACP}_9 \rightarrow \text{iP}_9$	25,1	1,952
52	$\text{ACP}_8 \rightarrow \text{iP}_8$	24,5	1,966
53	$\text{ACP}_7 \rightarrow \text{iP}_7$	25,4	2,080
54	$\text{ACP}_6 \rightarrow \text{iP}_6$	26,5	2,045
55	$\text{A}_{11} \rightarrow \text{nP}_{11}$	9,7	1,038
56	$\text{A}_{10} \rightarrow \text{nP}_{10}$	10,0	1,038
57	$\text{A}_9 \rightarrow \text{nP}_9$	9,7	1,038
58	$\text{A}_8 \rightarrow \text{nP}_8$	9,3	0,997
59	$\text{A}_7 \rightarrow \text{nP}_7$	8,1	0,935
60	$\text{A}_6 \rightarrow \text{nP}_6$	6,6	0,903

Гидрокрекинг парафинов

90	$\text{ACH}_{10} \rightarrow \text{ACP}_{10}$	33,6	2,289
91	$\text{ACH}_9 \rightarrow \text{ACP}_9$	33,2	2,289
92	$\text{ACH}_8 \rightarrow \text{ACP}_8$	32,9	2,270
93	$\text{ACH}_7 \rightarrow \text{ACP}_7$	32,9	2,258
94	$\text{ACH}_6 \rightarrow \text{ACP}_6$	31,6	2,150
95	$\text{nP}_{11} \rightarrow \text{nP}_{10} + \text{P}_1$	40,2	2,876
96	$\text{nP}_{11} \rightarrow \text{nP}_9 + \text{P}_2$	40,1	2,876
97	$\text{nP}_{11} \rightarrow \text{nP}_8 + \text{P}_3$	40,4	2,876
98	$\text{nP}_{11} \rightarrow \text{nP}_7 + \text{nP}_4$	40,4	2,876
99	$\text{nP}_{11} \rightarrow \text{nP}_6 + \text{nP}_5$	40,9	2,876
100	$\text{nP}_{10} \rightarrow \text{nP}_9 + \text{P}_1$	39,3	2,876
101	$\text{nP}_{10} \rightarrow \text{nP}_8 + \text{P}_2$	39,5	2,876
102	$\text{nP}_{10} \rightarrow \text{nP}_7 + \text{P}_3$	40,1	2,876
103	$\text{nP}_{10} \rightarrow \text{nP}_6 + \text{nP}_4$	40,1	2,876
104	$\text{nP}_{10} \rightarrow 2\text{nP}_5$	40,2	2,876
105	$\text{nP}_9 \rightarrow \text{nP}_8 + \text{P}_1$	39,3	2,876
106	$\text{nP}_9 \rightarrow \text{nP}_7 + \text{P}_2$	39,2	2,876
107	$\text{nP}_9 \rightarrow \text{nP}_6 + \text{P}_3$	39,7	2,876
108	$\text{nP}_9 \rightarrow \text{nP}_5 + \text{P}_4$	39,6	2,876
109	$\text{nP}_8 \rightarrow \text{nP}_7 + \text{P}_1$	39,1	2,876

110	$\text{nP}_8 \rightarrow \text{nP}_6 + \text{P}_2$	39,1	2,876
111	$\text{nP}_8 \rightarrow \text{nP}_5 + \text{P}_3$	39,1	2,876
112	$\text{nP}_8 \rightarrow 2\text{nP}_4$	39,0	2,876
113	$\text{nP}_7 \rightarrow \text{nP}_6 + \text{P}_1$	37,8	2,876
114	$\text{nP}_7 \rightarrow \text{nP}_5 + \text{P}_2$	37,5	2,876
115	$\text{nP}_7 \rightarrow \text{nP}_4 + \text{P}_3$	37,5	2,876
116	$\text{nP}_6 \rightarrow \text{nP}_5 + \text{P}_1$	38,0	2,876
117	$\text{nP}_6 \rightarrow \text{nP}_4 + \text{P}_2$	37,3	2,876
118	$\text{nP}_6 \rightarrow 2\text{P}_3$	36,0	2,876
119	$\text{nP}_5 \rightarrow \text{nP}_4 + \text{P}_1$	36,2	2,876

148	$\text{ACH}_{11} \rightarrow \text{ACH}_9 + \text{P}_2$	40,2	2,876
149	$\text{ACH}_{11} \rightarrow \text{ACH}_8 + \text{P}_3$	39,9	2,876
150	$\text{ACH}_{10} \rightarrow \text{ACH}_9 + \text{P}_1$	40,4	2,876
151	$\text{ACH}_{10} \rightarrow \text{ACH}_8 + \text{P}_2$	40,4	2,876

152	$\text{ACH}_{10} \rightarrow \text{ACH}_7 + \text{P}_3$	39,9	2,876
153	$\text{ACH}_9 \rightarrow \text{ACH}_8 + \text{P}_1$	40,3	2,876
154	$\text{ACH}_9 \rightarrow \text{ACH}_7 + \text{P}_2$	40,3	2,876
155	$\text{ACH}_8 \rightarrow \text{ACH}_7 + \text{P}_1$	37,5	2,876
156	$\text{ACP}_{11} \rightarrow \text{ACP}_{10} + \text{P}_1$	40,4	2,876
157	$\text{ACP}_{11} \rightarrow \text{ACP}_9 + \text{P}_2$	40,4	2,876
158	$\text{ACP}_{11} \rightarrow \text{ACP}_8 + \text{P}_3$	39,9	2,876
159	$\text{ACP}_{10} \rightarrow \text{ACP}_9 + \text{P}_1$	40,4	2,876
160	$\text{ACP}_{10} \rightarrow \text{ACP}_8 + \text{P}_2$	40,4	2,876
161	$\text{ACP}_{10} \rightarrow \text{ACP}_7 + \text{P}_3$	39,9	2,876
162	$\text{ACP}_9 \rightarrow \text{ACP}_8 + \text{P}_1$	40,3	2,876
163	$\text{ACP}_9 \rightarrow \text{ACP}_7 + \text{P}_2$	40,3	2,876
164	$\text{ACP}_8 \rightarrow \text{ACP}_7 + \text{P}_1$	37,5	2,876

Деалкилирование ароматических углеводородов

165	$\text{A}_{11} \rightarrow \text{A}_{10} + \text{P}_1$	10,6	1,489
166	$\text{A}_{11} \rightarrow \text{A}_9 + \text{P}_2$	10,6	1,489
167	$\text{A}_{11} \rightarrow \text{A}_8 + \text{P}_3$	10,6	1,489
168	$\text{A}_{10} \rightarrow \text{A}_9 + \text{P}_1$	10,6	1,489
169	$\text{A}_{10} \rightarrow \text{A}_8 + \text{P}_2$	10,4	1,489
171	$\text{A}_9 \rightarrow \text{A}_8 + \text{P}_1$	10,2	1,489
172	$\text{A}_9 \rightarrow \text{A}_7 + \text{P}_2$	10,0	1,489
173	$\text{A}_8 \rightarrow \text{A}_7 + \text{P}_1$	10,6	1,489

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^I v_{ij} * \omega_j, \quad i = 1, \dots, I \quad \boxed{I = 38; J = 173} \quad (1)$$

$$\omega_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j^+}{RT}\right) \prod_{j=1}^J \left(\frac{x_i}{F}\right)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j}^0 \exp\left(-\frac{E_j^-}{RT}\right) \prod_{j=1}^J \left(\frac{x_i}{F}\right)^{|\beta_{ij}|} \quad (2)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^I \Delta H_{Ti}^f * \frac{dx_i}{d\tau}}{\sum_{i=1}^I C_{pi}^T * x_i} \quad (3)$$

$$\frac{dF}{d\tau} = \sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{d\tau} \quad (4)$$

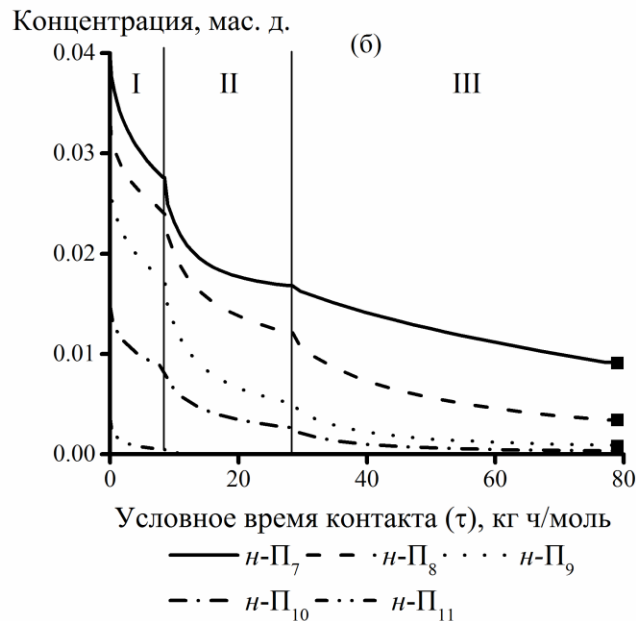
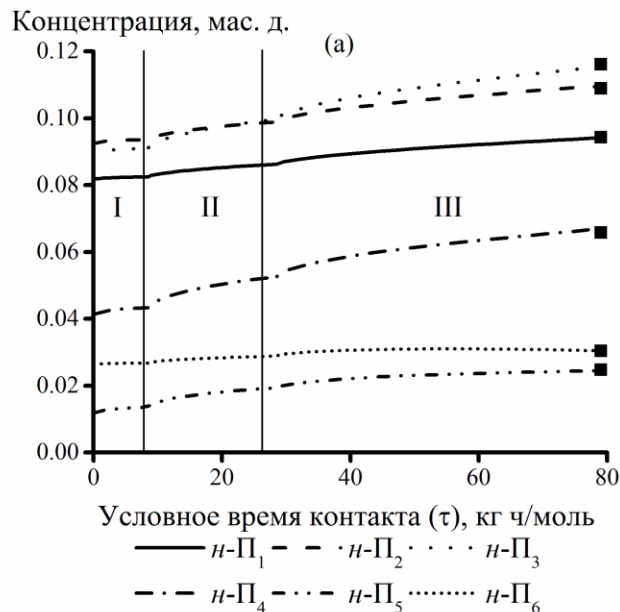
$$\Delta H_{Ti}^f = \Delta H_{298i}^f + \int_{298}^T C_{pi}^T * dT \quad (5)$$

$$C_{pi}^T = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4 \quad (6)$$

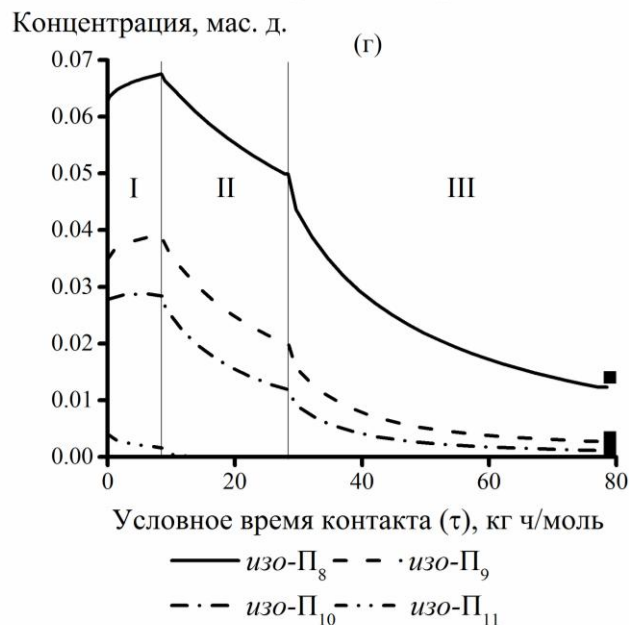
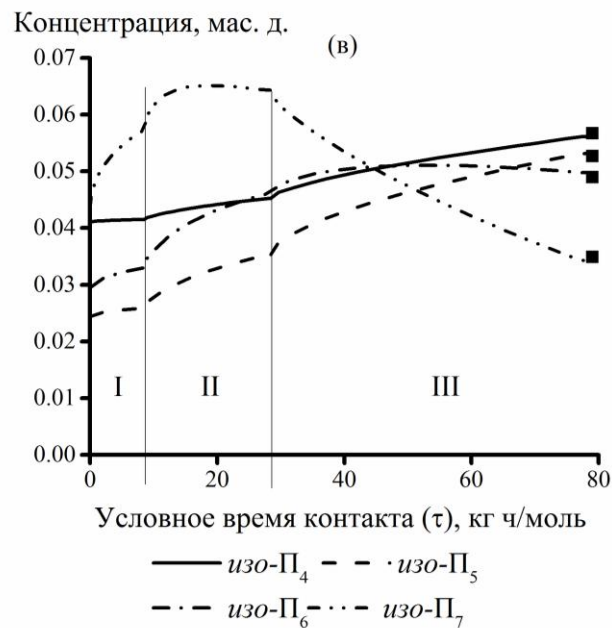
x_i – мольный расход i -го компонента, **кмоль/ч**

τ – условное время контакта, **кг катализатора**

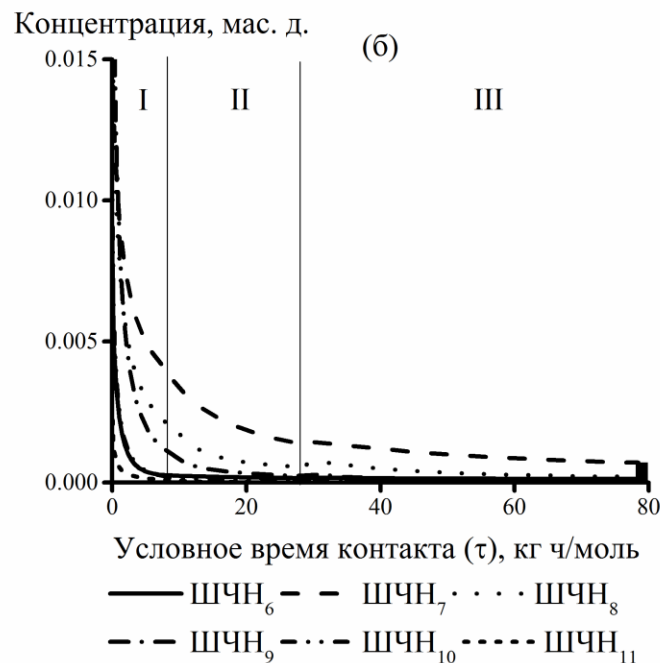
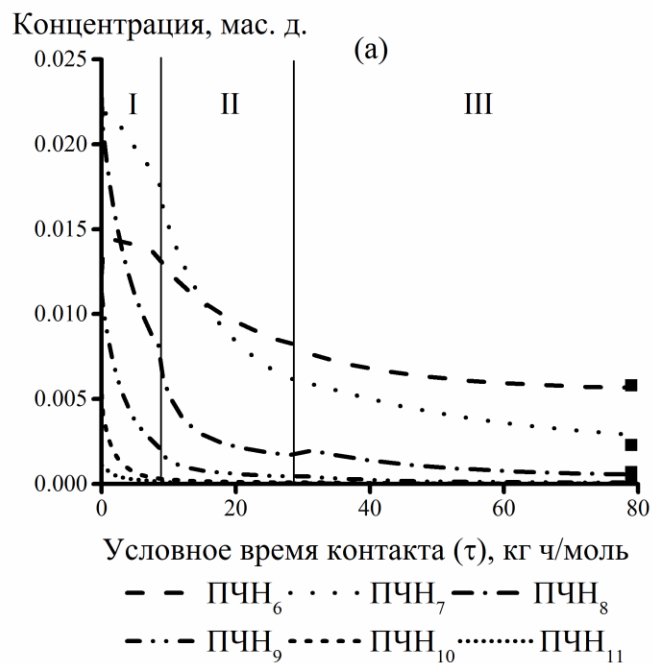
F – мольный расход реакционной смеси, **кмоль/ч**



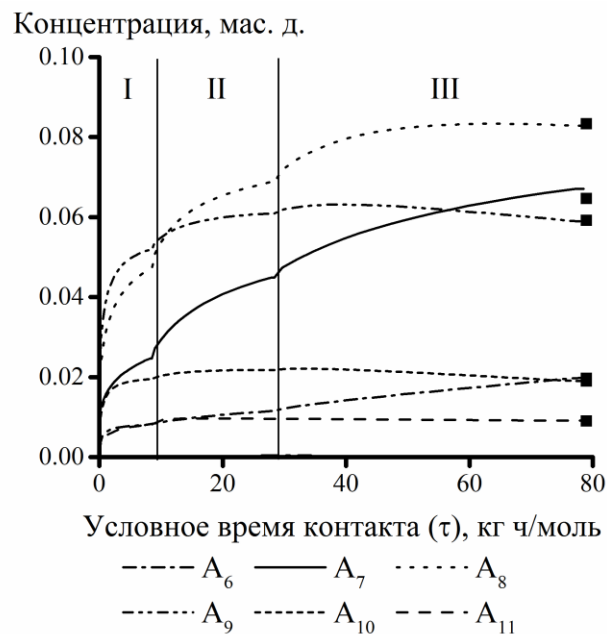
**Линейные
парафиновые УВ :**
 $n\text{-}P_1\text{--}n\text{-}P_6$ (а), $n\text{-}P_7\text{--}n\text{-}P_{11}$ (б).



**Разветвленные
парафиновые
углеводороды:**
 $изо\text{-}P_4\text{--}изо\text{-}P_7$ (в),
 $изо\text{-}P_8\text{--}изо\text{-}P_{11}$ (г).

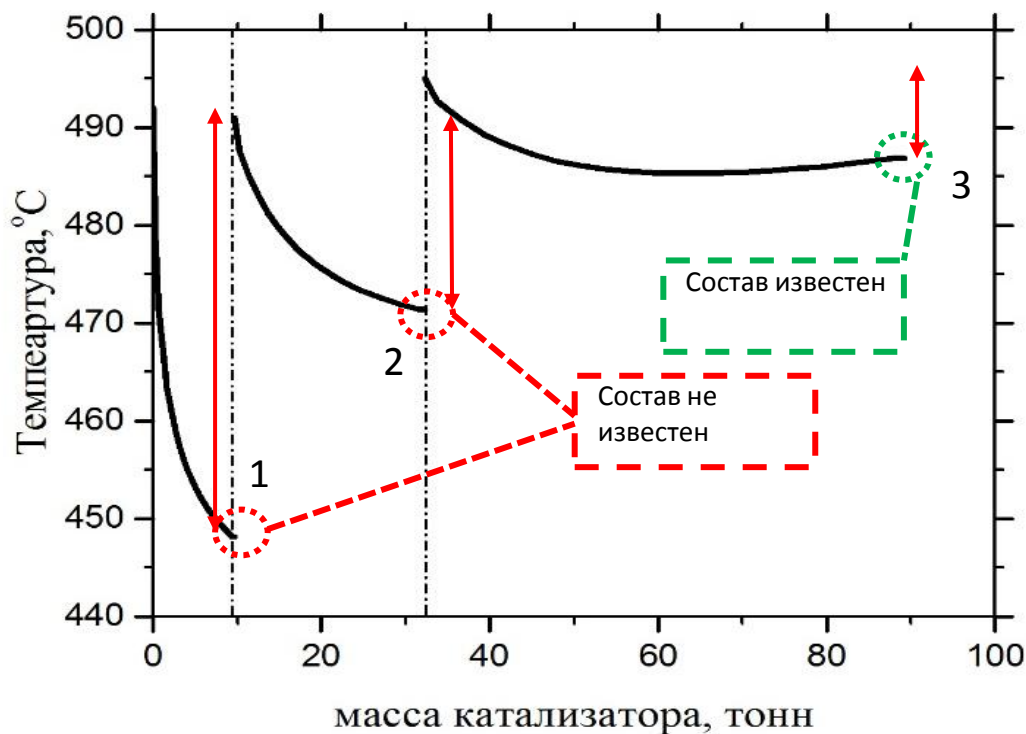


Нафтеновые углеводороды:
 пятичленные (а) и
 шестичленные (б)
 нафтенны.



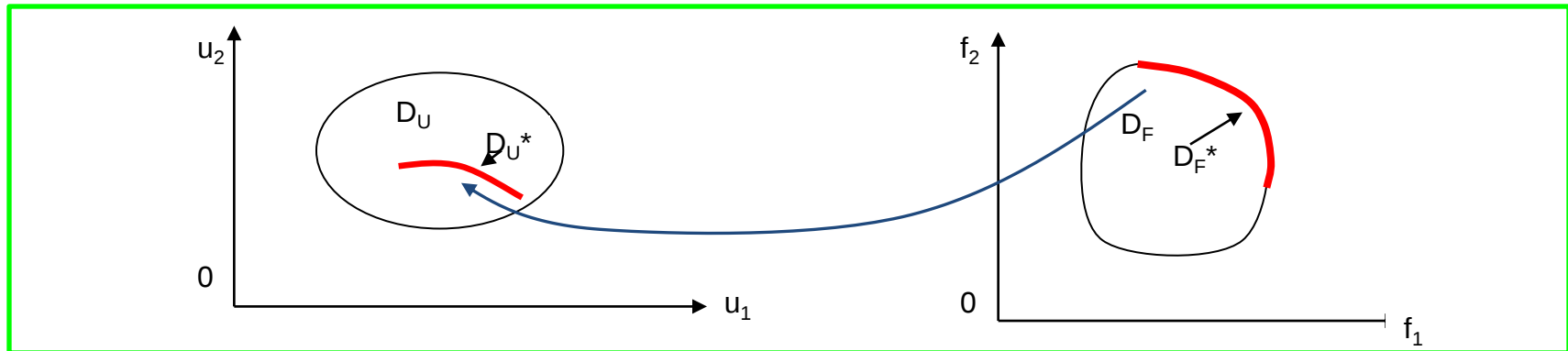
Ароматические углеводороды

$$\frac{dT}{d\tau} = - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{dy_i}{d\tau} \cdot \Delta H_i(T)}{\sum_{i=1}^n y_i \cdot C_{pi}(T)}$$



X - вектор варьируемых параметров ; D_X - множество допустимых значений вектора X
 $F(X)=(f_1(X), f_2(X), \dots, f_{|F|}(X))$ – целевая вектор-функция; $F(X)$ отображает множество D_X в некоторое множество D_F – **множество достижимости**.

Из множества D_F выделяется подмножество D_F^* точек, которые недоминируются другими точками.
 D_F^* - **фронт Парето**. Множество $D_X^* \subset D_X$, соответствующее множеству D_F^* называется **множеством Парето**.



Задача, в которой необходимо обеспечить оптимальность исследуемого объекта одновременно по нескольким критериям оптимальности (противоречивым), называется **задачей многокритериальной оптимизации**.

$$f(x, x^0, t^*, \eta, \mu, T) \rightarrow \max$$

где f – функция оптимизации, η – вектор весов веществ, μ – дополнительные затраты, t^* – время проведения реакции, T – температура проведения реакции.

Выход целевого продукта,

[г] или [моль/л] или [доли]

$$f = x_{prod}(t^*, T, x^0) \rightarrow \max$$

Выход побочного продукта,

[г] или [моль/л] или [доли]

$$f = x_{by-prod}(t^*, T, x^0) \rightarrow \min$$

Конверсия,

[доли]

$$f = \frac{x_{source}^0 - x_{source}}{x_{source}^0} \rightarrow \max$$

Селективность,

[доли]

$$f = \frac{x_{prod} M_{x_{prod}}}{(x_{source}^0 - x_{source}) M_{x_{source}}} \rightarrow \max$$

Интенсивность,

[г/сут]

$$f = In = \frac{N \cdot x_i^0 \cdot \xi_{x_i}(t^*, T) \cdot M_{x_i}}{V_P} \rightarrow \max$$

Производительность,

[г/(л*сут)]

$$f = B = N \cdot x_i^0 \cdot \xi_{x_i}(t^*, T) \cdot M_{x_i} \rightarrow \max$$

Рентабельность,

[норм]

$$f = P = \frac{\sum_{prod=1}^{Pr} x_{prod}(t^*, T, x^0) \cdot \eta_{prod}}{\sum_{source=1}^{Sr} x_{source}(t^*, T, x^0) \cdot \eta_{source} + \psi(t^*, T) + A} \rightarrow \max$$

Прибыль, [норм]

$$f = \Pi = \sum_{prod=1}^{Pr} x_{prod}(t^*, T, x^0) \cdot \eta_{prod} - \sum_{source=1}^{Sr} x_{source}(t^*, T, x^0) \cdot \eta_{source} - \psi(t^*, T) - A \rightarrow \max$$

Где V_P – объем реактора,
 N – число циклов в сутки [сут⁻¹];
 ξ_{x_i} – конверсия исх. реагента;
 M_{x_i} – молярная масса исходного реагента [г/моль];
 x_{prod} – конц. прод. реакции;
 x_{source} – конц. исх. реагентов;
 ψ – переменные затраты (нормир.);
 A – постоянные затраты (нормир.);
 Pr – число продуктов;
 Sr – число исходных реагентов,

Постановка задачи многокритериальной оптимизации условий проведения каталитической реакции на основе кинетической модели

20

Вектор варьируемых параметров

$X=(x_1, x_2, x_3, \dots)$: температура реакции, T ; начальные концентрации реагентов; время проведения реакции, t^* , тип катализатора; подача катализатора и т.д.

Прямые ограничения на варьируемые параметры

$$x_1 \in [x_{1\min}, x_{1\max}]; x_2 \in [x_{2\min}, x_{2\max}]; x_3 \in [x_{3\min}, x_{3\max}]; \dots$$

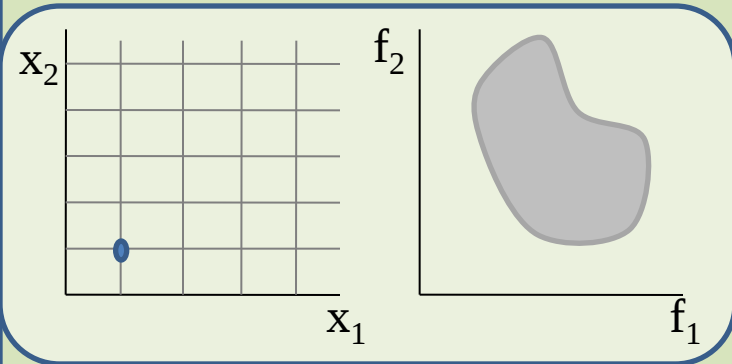
Вектор-функция критериев оптимальности

$$F(X)=(f_1(X), f_2(X), f_3(X), \dots).$$

$F(X)$ со значениями в целевом пространстве $\{F\}=R^{(F)}=R^3$ определено в области $D_X \subset \{X\}=R^{|X|}=R^3$: $T \in [T_{\min}; T_{\max}]$, $y_{kt} \in [y_{kt\min}; y_{kt\max}]$, $t^* \in [t^*_{\min}; t^*_{\max}]$.

$$\max_{X \in D_X} F(X) = F(X^*) = F^*$$

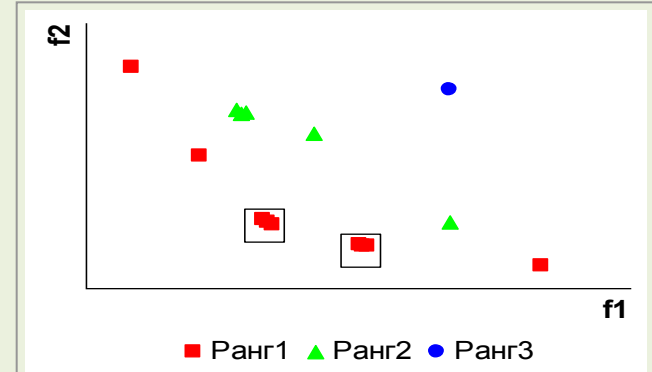
Сеточный алгоритм (зондирования)



Априорные алгоритмы

$$F(X) = \sum_{l=1}^{|F|} \eta_l f_l(X),$$

Ранжирование в методе NSGA-II*



Оценка качества Парето-аппроксимации*

Среднее расстояние между решениями
(The average distance measure)

$$\bar{d} = \frac{1}{|C_1| * |C_2|} \sum_{i \in C_1, j \in C_2} d(i, j)$$

$i \in C_1, j \in C_2$ - пары решений

C_1, C_2 - скопления, сгущения, кластеры

Среднее рассеивание
(The spread measure)

$$I_s(A) = \sqrt{\frac{1}{|A|-1} \sum_{j=1}^{|A|} (\bar{d} - d_j)^2}$$

$|A| = |C_1| + |C_2|$ - мощность множества решений
 $|A| \rightarrow \max$

Модель распараллеливания вычислительного процесса для решения задачи МКО

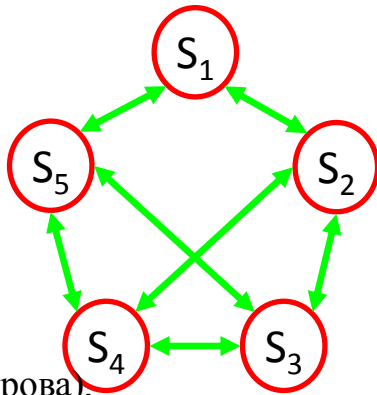
22

Островная модель распараллеливания (Island Model)

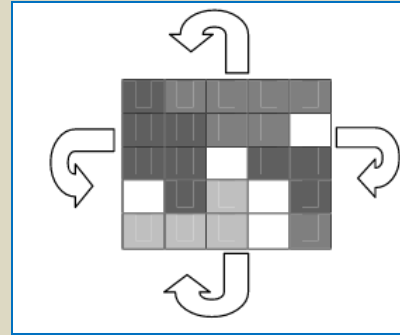
$$S = \bigcup_{i=1}^{|P|} S_i$$

$$|S| = \bigcup_{i=1}^{|P|} |S_i|$$

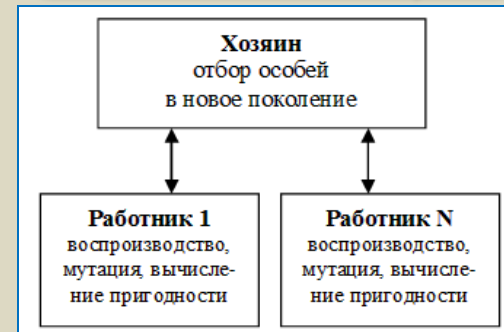
S – мультипопуляция,
 S_i – субпопуляции (острова),
 $|P|$ – число используемых процессоров



Клеточная модель (Cellular Model)



Глобальная модель “Хозяин– Работник” (Global model Worker/Farmer)



$$y_{kt_{\min}}^i; y_{kt_{\max}}^i$$

$$t_{\min}^i; t_{\max}^i$$



$$y^0 \in [y_{kt_{\min}}^i; y_{kt_{\max}}^i]$$

$$t^* \in [t_{\min}^i; t_{\max}^i]$$



$$\dot{y} = f(y, k(T))$$

$$y(0) = y^0$$

$$t \in [0, t^*]$$

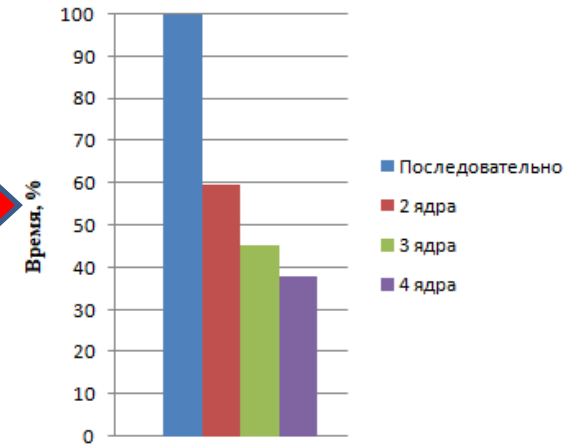
$$f_1;$$

$$f_2.$$



$$y_{kt}^{opt};$$

$$t^{*opt}$$



- Октановое число.**

$$Z_{OЧ}(Y_i, OЧ_i) \rightarrow \max, \quad Z_{OЧ} = \sum_{i=1}^n (Y_i \times OЧ_i)$$

где Y_i – концентрации компонентов в продуктовой смеси, $OЧ_i$ – октановое число i -го компонента.

$$Y_i = f(Y^0, T_j^0, U_j), j = 1..k, \quad U_j = f(Mkat_j, W_m) = W_m / Mkat_j,$$

где X^0 – вектор начальных концентраций компонентов; T_j^0 – температура j – го реактора на входе; U_j – мольная скорость подачи сырья, кмоль/ч/кг_{кат}, k – количество реакторов в каскаде, $Mkat_j$ – масса катализатора в j -ом реакторе, W_m – мольный расход сырья.

- Выход целевого продукта**

$$Z_p = f(Y^0, T_j^0, U_j) \rightarrow \max$$

$X_i = f(Y^0, T_j, U_j)$ – описываются кинетикой, $Z_p = 1 - \sum_{i=1}^5 Y_i - \Delta Y_{H2} \rightarrow \max$, ΔY_{H2} – изменение доли водорода в продуктовой смеси.

- Содержание ароматических углеводородов и бензола.**

$$Z_{A6} = Y_{A6} \rightarrow \min$$

$$Y_{A6} = f(Y^0, T_j, U_j) \quad Z_{Ai} = \sum_{i=6}^{11} Y_{Ai} \rightarrow \min$$

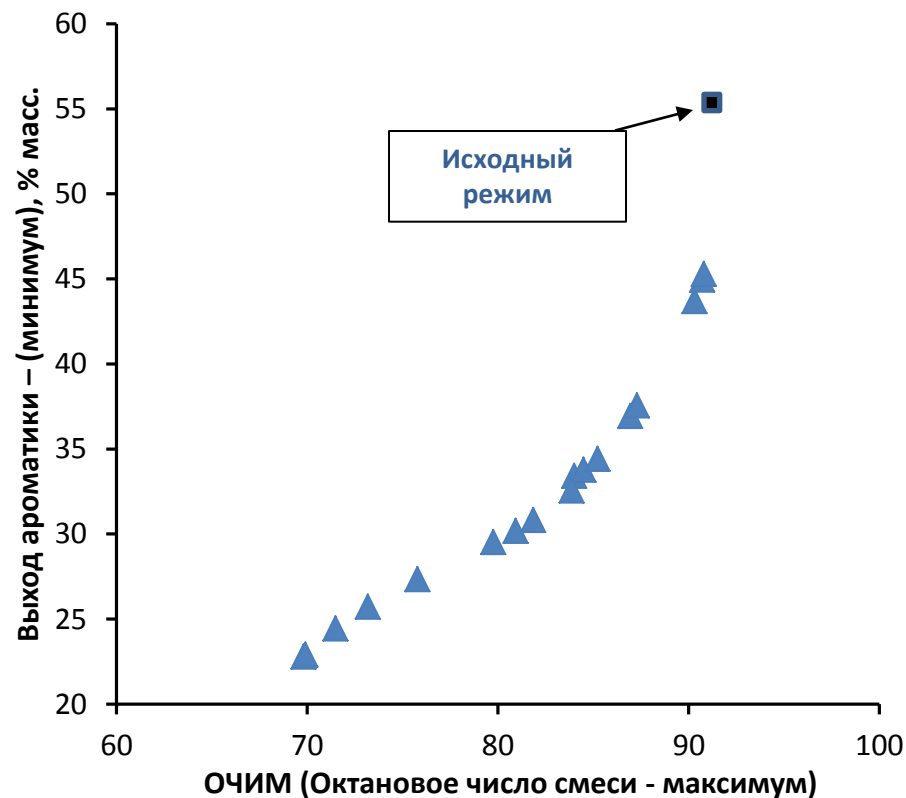
$$Y_{Ai} = f(Y^0, T_j, U_j)$$

- Варьируемые параметры**

- Температуры на входе в три реактора: $X=(T_1, T_2, T_3)$.

Результаты многокритериальной оптимизации по содержанию суммы АРЕНОВ

Темп-ра входа в Р-1	Темп-ра входа в Р-2	Темп-ра входа в Р-3	ОЧИМ	Арены, масс %
400,0	400,0	400,0	69,8	22,8
464,5	445,2	475,8	86,9	36,9
481,4	417,5	436,9	79,8	29,5
411,3	412,1	482,5	84,0	33,4
441,9	458,5	477,6	87,3	37,6
414,2	404,4	410,3	71,5	24,5
427,0	492,4	488,6	90,3	43,7
425,6	488,0	494,7	90,7	45,0
452,1	416,3	473,6	84,5	33,8
448,3	454,2	465,1	85,2	34,4
432,1	414,5	412,8	73,2	25,7
495,4	465,8	435,3	83,9	32,6
439,5	436,9	416,7	75,8	27,4
483,9	430,4	438,7	80,9	30,2
400,5	400,8	400,6	69,9	22,9
499,6	426,2	440,0	81,9	30,8
413,6	482,7	500,0	90,8	45,3

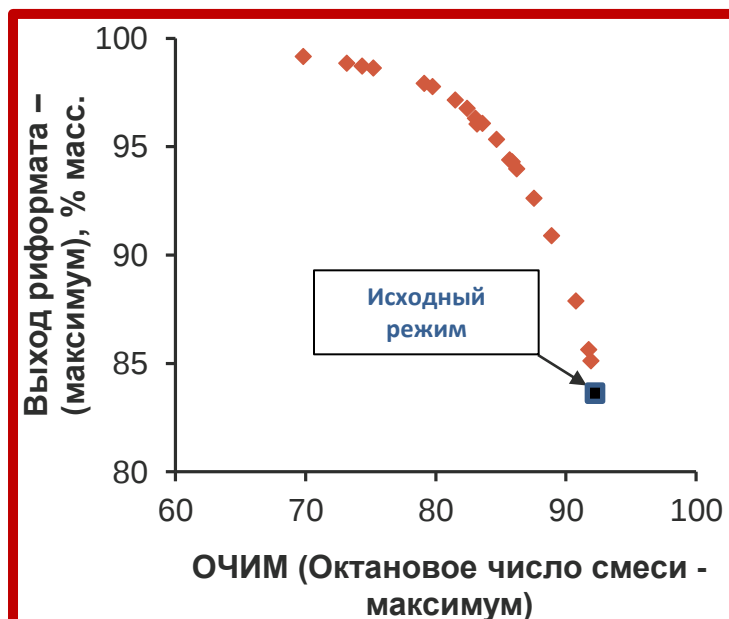
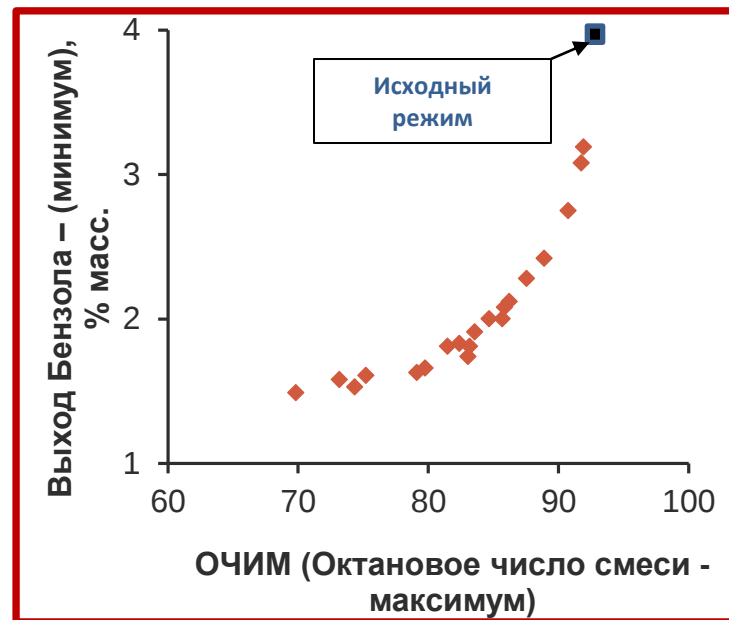


Снижение ароматических у/в на 10%,
с потерей ОЧИМ на 2 п.

Результаты многокритериальной оптимизации по содержанию БЕНЗОЛА

25

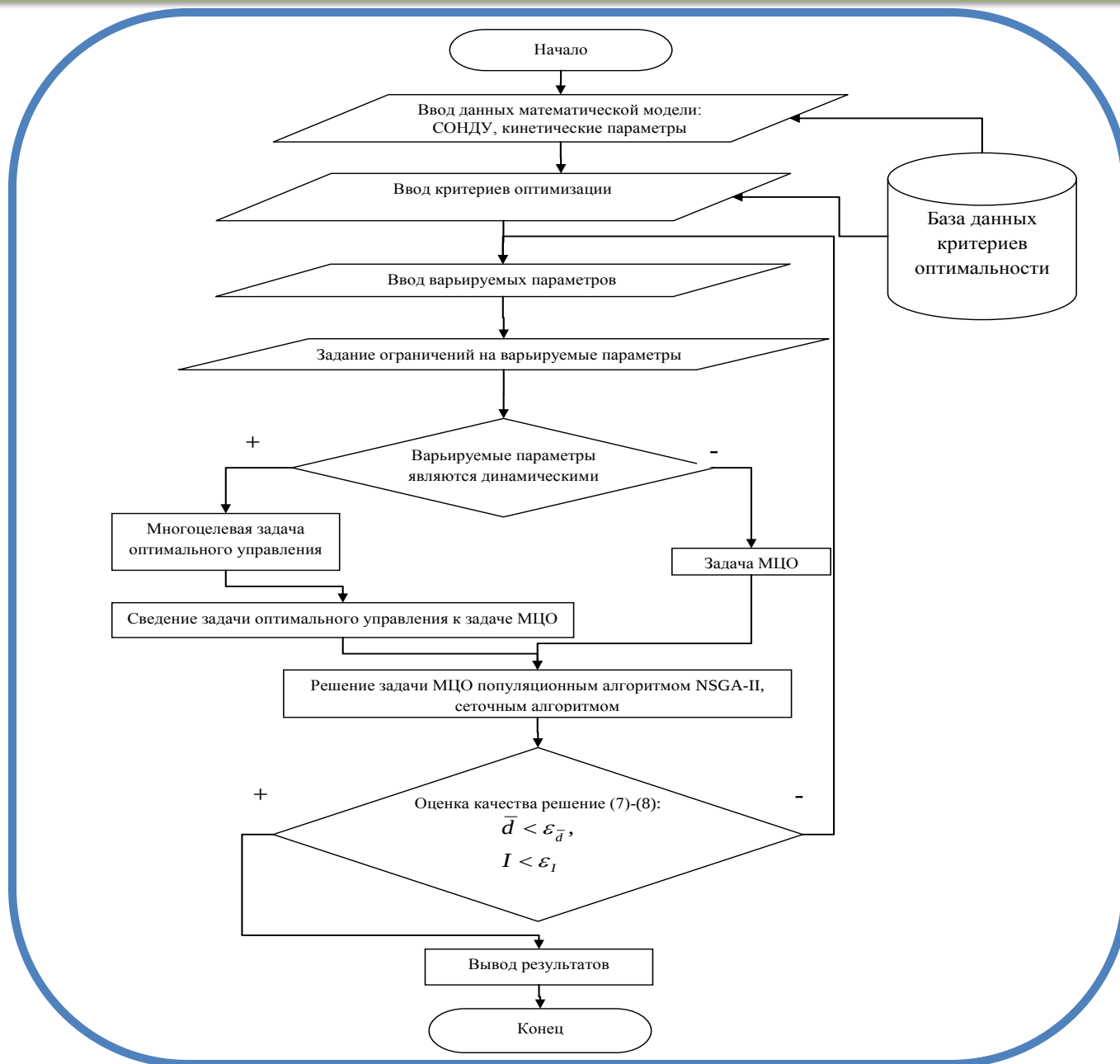
Темп-ра входа в 1	Темп-ра Р- входа в 2	Темп-ра Р- входа в 3	ОЧИМ	БЕНЗОЛ, % масс	Выход Риформата, % масс.
400,0	400,0	400,0	69,8	1,49	99,2
453,3	417,0	411,6	74,3	1,53	98,7
448,2	433,3	456,5	82,4	1,83	96,8
479,8	486,3	484,4	90,8	2,75	87,9
499,0	440,5	443,1	83,0	1,74	96,3
466,3	429,9	437,4	79,7	1,66	97,8
426,7	440,4	489,2	87,6	2,28	92,6
441,4	495,3	418,9	83,2	1,81	96,0
420,1	419,9	428,6	75,2	1,61	98,6
405,6	408,1	424,8	73,2	1,58	98,9
434,5	455,9	463,9	84,7	2,00	95,3
462,2	483,0	473,7	88,9	2,42	90,9
449,4	422,9	466,7	83,6	1,91	96,1
488,5	442,9	463,3	85,7	2,00	94,4
459,0	477,5	455,7	85,9	2,08	94,3
424,1	425,6	460,2	81,5	1,81	97,2
466,7	425,2	435,5	79,1	1,63	97,9
479,6	478,5	500,0	91,8	3,08	85,6
432,1	473,2	466,5	86,2	2,12	94,0
465,1	497,3	496,0	91,9	3,19	85,1



Снижение бензола с 4 до 3%, с потерей ОЧИМ на 1 п. и увеличение выхода риформата на 1,5%масс.

Блок-схема компьютерной системы анализа сложных химических реакций по кинетической модели на основе методов многокритериальной оптимизации

26



- ✓Разработана кинетическая модель неизотермического каталитического риформинга бензинов (КРБ).
- ✓Разработаны критерии оптимальности условий проведения процесса КРБ
- ✓Приведена постановка задачи многокритериальной оптимизации и предложены методы решения.
- ✓Разработана компьютерная системы анализа сложных химических реакций по кинетической модели на основе методов многокритериальной оптимизации. Реализованы модули компьютерной системы в виде программ для ЭВМ.

С использованием метода многокритериальной оптимизации выявлены температурные режимы реакторов обеспечивающие:

- снижение** содержания **БЕНЗОЛА** на **24 %** с падением **октанового числа** не превышающем **1 пункт** по ИМ;
- снижение** содержания **АРЕНОВ** на **18%** с падением **октанового числа** не превышающем **2 пункта** по ИМ;

Спасибо за внимание!

Математические модели задач химической кинетики

1) Математическое описание гомогенной изотермической нестационарной реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси в закрытой системе по закону действующих масс:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \Phi_K \sum_{j=1}^J v_{ij} w_j, i = 1, \dots, I; \quad k_j = k_j^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right);$$

$$w_j = k_j \cdot \prod_{i=1}^I (y_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \cdot \prod_{i=1}^I (y_i)^{\beta_{ij}}; \quad \tau \in [0, \tau^*]$$

При $\tau=0, y_i(0)=y_i^0$

2) Учет неизотермического протекания реакции:

$$\frac{dT}{d\tau} = - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{dy_i}{d\tau} \cdot \Delta H_i(T)}{\sum_{i=1}^n y_i \cdot C_{pi}(T)}$$

$$\Delta H_i(T) = \Delta H_{298} + \int_{298}^T C_{pi}(T) dT$$

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

где τ – время, мин или время контакта, кг. катализатора; v_{ij} – стехиометрические коэффициенты; J – количество стадий, y_i – концентрации веществ, участвующих в реакции, моль/л; I – количество веществ; w_j – скорость j -ой стадии, моль/(л·мин); k_j, k_{-j} – константы скоростей стадий (приведенные), 1/мин; E_j – энергии активации прямой и обратной реакций, ккал/моль; R – газовая постоянная, 2 кал/(моль·К); T – температура, К; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы (v_{ij}) , β_{ij} – положительные элементы (v_{ij}) , k_j^0 – предэкспоненциальные множители, 1/мин, τ^* – фиксированное время проведения реакции, мин, Φ_K – функция учета количества катализатора, H_i – энтальпия, Дж/моль, C_{pi} – теплоемкость, Дж/(моль·К).

Математические модели задач химической кинетики

3) Математическое описание гетерогенной изотермической нестационарной реакции, на основе механизм Ленгмюра-Хиншельвуда по закону действующих поверхностей:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \Phi_K \sum_{j=1}^J \nu_{ij} w_j, i = 1, \dots, I; \quad k_j = k_j^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right);$$

$$w_j = k_j \cdot \prod_{i=1}^I (y_i)^{|\alpha_{ij}|} \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \cdot \prod_{i=1}^I (y_i)^{\beta_{ij}} \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{\beta_{ij}};$$

$$\theta^* = 1 - \sum_{i=1}^I \theta_i \quad \theta_i = \frac{b_i * y_i}{1 + \sum_{i=1}^I b_i * y_i}$$

$$\text{При } \tau=0, y_i(0)=y_i^0 \quad \theta^*(0)=1, \theta_i(0)=0.$$

где θ_i - доля поверхности катализатора, занятая i -м компонентом;
 θ^* - свободная доля поверхности катализатора в любой момент времени;
 b_i - коэффициент адсорбции i -го вещества, при применении механизма Ленгмюра-Хиншельвуда об адсорбции веществ реакции на твердом катализаторе

Методы исследования задач химической кинетики

Прямая кинетическая задача – решение системы ОДУ

- Многошаговый метод Гира
- Метод переменного порядка 
- Неявный метод Розенброка 

Обратная кинетическая задача

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (y_{ij}^e - y_{ij}^c)^2$$

Чувствительность оценок к резким выбросам в исходных данных

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M |y_{ij}^e - y_{ij}^c|$$

Устойчивости полученных оценок к резким выбросам в исходных данных

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M w_j \cdot (y_{ij}^e - y_{ij}^c)^2$$

Учитывает значимость и точность отдельных наблюдений

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left(\frac{y_{ij}^c - y_{ij}^e}{y_{ij}^e} \right)^2$$

Применяется, если концентрации измеряемых компонентов находятся в избытке и сильно отличаются друг от друга

- Глобальный поиск (global search) и multistart
- Метод Хука-Дживса (pattern search) 
- Генетический алгоритм
- Симуляция отжига (simulated annealing)

где y_{ij}^e и y_{ij}^c – экспериментальные и расчетные значения концентраций реагентов, M – количество веществ, N – количество точек замера по времени наблюдаемых веществ в ходе реакции.

1) Глобальный поиск (global search) и multistart

Используют методы, в основе которых лежит расчет градиента. начинают с поиска локальных решений (в Optimization Toolbox) из нескольких начальных точек и хранения локальных и глобальных решений, найденных в процессе поиска.

2) Метод Хука-Дживса (pattern search)

Использует прямые алгоритмы поиска. Выполняет задачи оптимизации с нелинейными, линейными ограничениями и ограничениями на переменные и не требует дифференцируемости или непрерывности функции.

3) Генетический алгоритм

Решает задачи оптимизации, имитируя принципы биологической эволюции, неоднократно изменяя популяцию отдельных точек с помощью правил по образцу комбинаций генов в биологической репродукции. Благодаря своему случайному характеру, генетический алгоритм повышает шансы найти глобальное решение. Он позволяет решать задачи без ограничений, с ограниченными на переменные, и общие задачи оптимизации. Решатель не требует дифференцируемости или непрерывности целевой функции.

4) Симуляция отжига (simulated annealing)

Решает задачи оптимизации с использованием алгоритма вероятностного поиска, который имитирует физический процесс отжига, в котором материал нагревается и затем температура медленно опускается, чтобы уменьшить дефекты, таким образом, минимизируя энергию системы. По аналогии, каждая итерация моделируемого алгоритма отжига стремится улучшить текущий минимум, медленно снижая объем поиска.

