

А. Л. Ремизов (инж.-иссл.)^а, С. Н. Коледин (к.ф.-м.н., доц.)^б**РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АРКТИЧЕСКОГО
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а лаборатория «Цифровой инжиниринг технологических процессов подготовки углеводородного сырья»,^б кафедра «Информационные технологии и прикладная математика»

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: alcotico@vk.com

A. L. Remizov, S. N. Koledin

**SOFTWARE DEVELOPMENT FOR CATALYTIC PROCESS
SIMULATION OF ARCTIC DIESEL FUEL PRODUCTION**

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: alcotico@vk.com

Представлены этапы и результаты создания программного обеспечения для моделирования многостадийной химической реакции на примере гидроизомеризации *n*-гексадекана, которое, в свою очередь, имеет возможность работы с более детализированными многостадийными реакциями, число стадий которых может достигать нескольких десятков. Результатом работы является программное обеспечение в виде оконного приложения, включающее графический интерфейс пользователя, для настройки параметров многостадийной химической реакции и расчета концентраций веществ относительно времени с момента начала моделируемой реакции.

Ключевые слова: гидроизомеризация; графический интерфейс пользователя; изодепарафинизация; компьютерное моделирование; математическая химия; многостадийная химическая реакция; программное обеспечение; система нелинейных дифференциальных уравнений; стехиометрическая матрица; численные методы; C++/CLI.

На практике для получения ожидаемого результата необходимо многократное проведение дорогостоящих и трудоемких экспериментов, например, при варьировании различных параметров: природы катализатора процесса, состава сырья, концентрации реагирующих веществ, температуры и давления процесса. Однако данный подход является дорогостоящим, поэтому использование компьютерной модели процесса

This article describes the stages and results of creating software for modeling a multistage chemical reaction using the example of the *n*-hexadecane hydroisomerization process, which in turn has the ability to work with more detailed multistage reactions, the number of stages of which may include several dozen. The result of the work is a software in the form of a window application, including a graphical user interface, for configuring the parameters of a multistage chemical reaction and calculating the concentrations of substances relative to the time from the start of the simulated reaction.

Key words: computer simulation; C++/CLI; GUI; hydroisomerization; isodeparaffinization; mathematical chemistry; multistage chemical reaction; numerical methods; software; stoichiometric matrix; system of nonlinear differential equations.

позволит как сократить расходы на проведение экспериментов, так и проанализировать поведение реакций в трудносоздаваемых условиях, например, при высоких температурах и давлении.

Процесс гидроизомеризации среднедистиллятных дизельных фракций на цеолитных алюмосиликатных катализаторах является наиболее перспективным способом получения дизельных фракций с низкой температурой застывания¹.

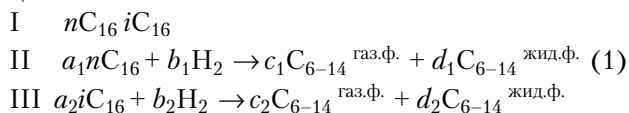
Одним из наиболее перспективных способов улучшения эксплуатационных характеристик

Дата поступления 05.09.24

дизельных фракций является процесс каталитической изодепарафинизации дизельных фракций. Процесс каталитической депарафинизации основан на селективном гидрокрекинге и гидроизомеризации высших n -парафинов дизельной фракции на бифункциональных катализаторах в изопарафины с улучшенными низкотемпературными свойствами (температура текучести, температура застывания и пр.)².

Модельной реакцией процесса изодепарафинизации n -парафинов среднестиллятных фракций является гидроизомеризация n -гексадекана, поскольку данный нормальный алкан линейного строения близок по своим характеристикам к дизельному топливу и является эталонным соединением при определении цетанового числа.

На основе имеющихся экспериментальных данных сформирована трехстадийная схема процесса:



где nC_{16} – n -гексадекан;
 iC_{16} – *изо*-гексадекан;
 H_2 – водород;
 $C_{6-14}^{\text{газ.ф.}}$ – углеводородные продукты в газовой фазе;
 $C_{6-14}^{\text{жид.ф.}}$ – углеводородные продукты в жидкой фазе;
 $a_1, b_1, c_1, d_1, a_2, b_2, c_2, d_2$ – коэффициенты веществ реакции.

Однако для программной реализации схема (1) является неудобной. Опираясь на методы математической химии, ее можно представить в виде произведения транспонированной матрицы стехиометрических коэффициентов и вектора-столбца скоростей стадии реакции^{3, 4}.

$$\bar{A} = \Gamma^T \bar{\omega};$$

$$\bar{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \vdots \\ \omega_s \end{pmatrix}, \quad \Gamma = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1r} \\ v_{21} & v_{22} & \cdots & v_{2r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{s1} & v_{s2} & \cdots & v_{sr} \end{pmatrix}, \quad \bar{A} = \begin{pmatrix} \frac{dA_1}{dt} \\ \frac{dA_2}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dA_r}{dt} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где $\bar{A}$ – вектор-столбец производных первого порядка от концентрации компоненты по времени;
 Γ – стехиометрическая матрица;
 $\bar{\omega}$ – вектор-столбец скоростей стадий реакции;
 v_{ij} – стехиометрический коэффициент j -го вещества i -й стадии;
 s – количество стадий реакции;
 r – количество веществ, участвующих в реакции.

Следует отметить, что для продуктов стадии реакции стехиометрические коэффициенты имеют положительные значения, для реагентов – отрицательное, а для отсутствующих в данной стадии веществ – нулевое.

Метод матричного представления изменения концентраций веществ (2) удобен для представления информации в терминах высокоуровневых языков программирования, в том числе для реализации численного решения.

Важнейшим критерием использования того или иного метода компьютерного моделирования является его вычислительная эффективность, оцениваемая соотношением достигаемой точности и необходимых вычислительных затрат⁵.

Точность полученных решений в данном случае оценивается величиной отклонения аппроксимирующей функции относительно экспериментальных данных в соответствующих узлах дискретной функции⁶.

Таким образом, результатом работы программы будет решение системы дифференциальных уравнений вида

$$\begin{cases} \frac{dA_1}{dt} = f_1(t, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s) \\ \frac{dA_2}{dt} = f_2(t, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s) \\ \vdots \\ \frac{dA_r}{dt} = f_r(t, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s) \end{cases} \quad (3)$$

Скорость стадии реакции можно представить как

$$\omega_i = k_{+i} \prod_{\substack{j=0 \\ v_{ij}<0}}^r A_j^{v_{ij}} - k_{-i} \prod_{\substack{j=0 \\ v_{ij}>0}}^r A_j^{v_{ij}}, \quad (4)$$

где k_{+i} – константа скорости стадии реакции в прямом направлении;
 k_{-i} – константа скорости стадии реакции в обратном направлении.

Принимая во внимание выражение (4), система (3) будет иметь вид

$$\begin{cases} \frac{dA_1}{dt} = f_1(t, A_1, A_2, \dots, A_r) \\ \frac{dA_2}{dt} = f_2(t, A_1, A_2, \dots, A_r) \\ \vdots \\ \frac{dA_r}{dt} = f_r(t, A_1, A_2, \dots, A_r) \end{cases} \quad (5)$$

В ходе анализа нелинейной системы дифференциальных уравнений (5) было замечено, что

она является жесткой, из-за чего обычные явные методы численного решения, например, семейства Рунге-Кутты, не подходят для данной задачи ⁶.

Во избежание проблем при решении для расчетного программного модуля выбраны два численных метода: Мерсона и Адамса.

Метод Мерсона (Рунге-Кутта-Мерсона) является специальной модификацией метода Рунге-Кутты 4-го порядка. Его главным достоинством является практическая эффективность при решении жестких систем, а также большая область устойчивости по сравнению с другими явными методами ⁷.

Метод Адамса относится к классу многошаговых неявных методов. Неявные методы также называют методами прогноза и корректировки, поскольку на каждом шаге расчета присутствуют два этапа. Первый этап заключается в вычислении предиктором начального значения в следующем узле по известным значениям функции в предыдущих узлах посредством явной схемы. На втором этапе корректор посредством неявной схемы, используя начальное значение, посчитанное на предыдущем этапе, вычисляет приближение, пока не будет достигнута желаемая точность ⁸.

Общий вид полученных зависимостей совпадает с ожидаемым результатом (рис. 1). В качестве основных причин высокой относительной погрешности (табл. 1) отдельных результатов можно выделить:

- несовершенство схемы моделируемой реакции;
- ошибки при снятии показаний измерения концентраций веществ в определенные моменты времени.

Вид кривой, описываемой экспериментальными точками данных, исходя из теоретического представления законов изменения концентраций, больше напоминает суперпозицию нескольких функций.

Основным решением данных проблем является описание более детализированной схемы многостадийной реакции, например декомпозиция отдельных стадий реакции на несколько отдельных стадий, и более конкретное описание реагирующих и получаемых веществ, например, для жидких и газообразных продуктов крекинга.

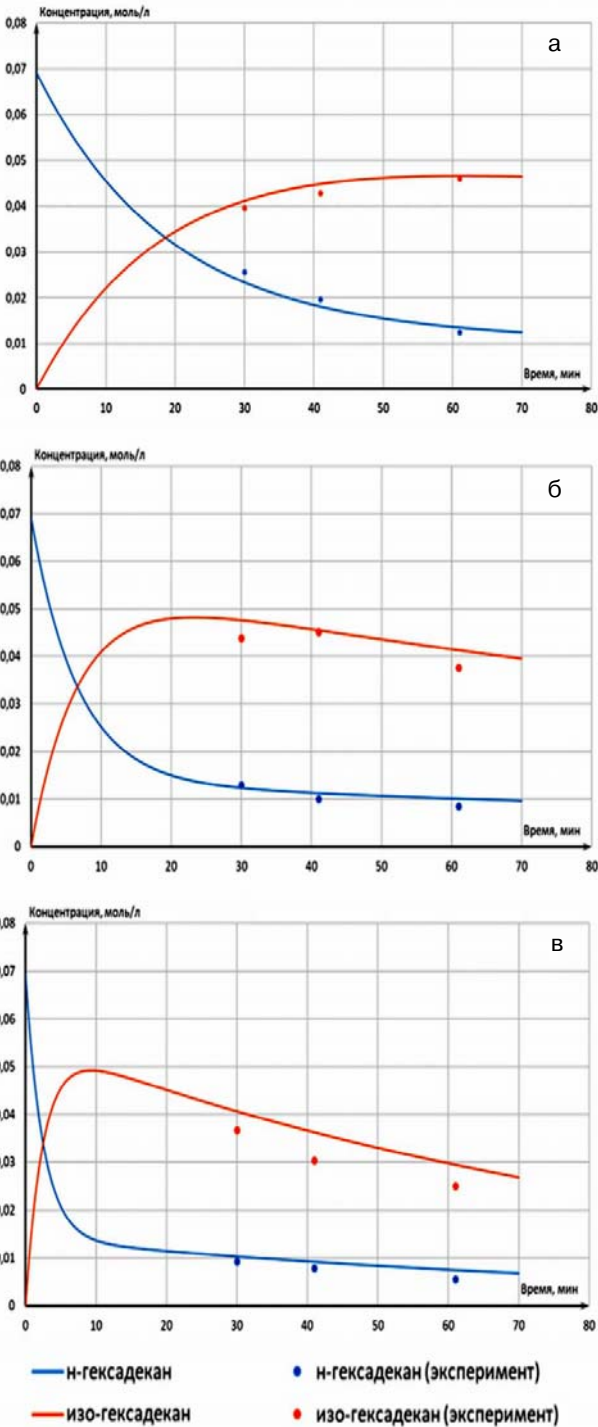


Рис. 1. Рассчитанное изменение концентраций веществ при различных температурах: а – 573 К; б – 593 К; в – 613 К

Следует отметить, что в качестве результатов работы программы приводятся зависимости концентраций веществ, полученные одним из методов, поскольку отличие рассчитанных значений методом Рунге-Кутта-Мерсона и неявным методом Адамса в среднем отличаются на величину, в среднем примерно равную 10^{-4} (рис. 2).

Для упрощения использования программного продукта данное приложение имеет графический интерфейс, предоставляющий возможность

Таблица 1

**Относительные погрешности вычислений
от исходных данных в процентах**

время, мин	температура					
	573 К		593 К		613 К	
	nC16	iC16	nC16	iC16	nC16	iC16
30	8.94	3.89	4.47	8.38	10.47	10.81
41	8.05	4.71	11.33	0.88	17.44	19.29
60	8.81	1.46	18.46	9.56	33.18	17.72

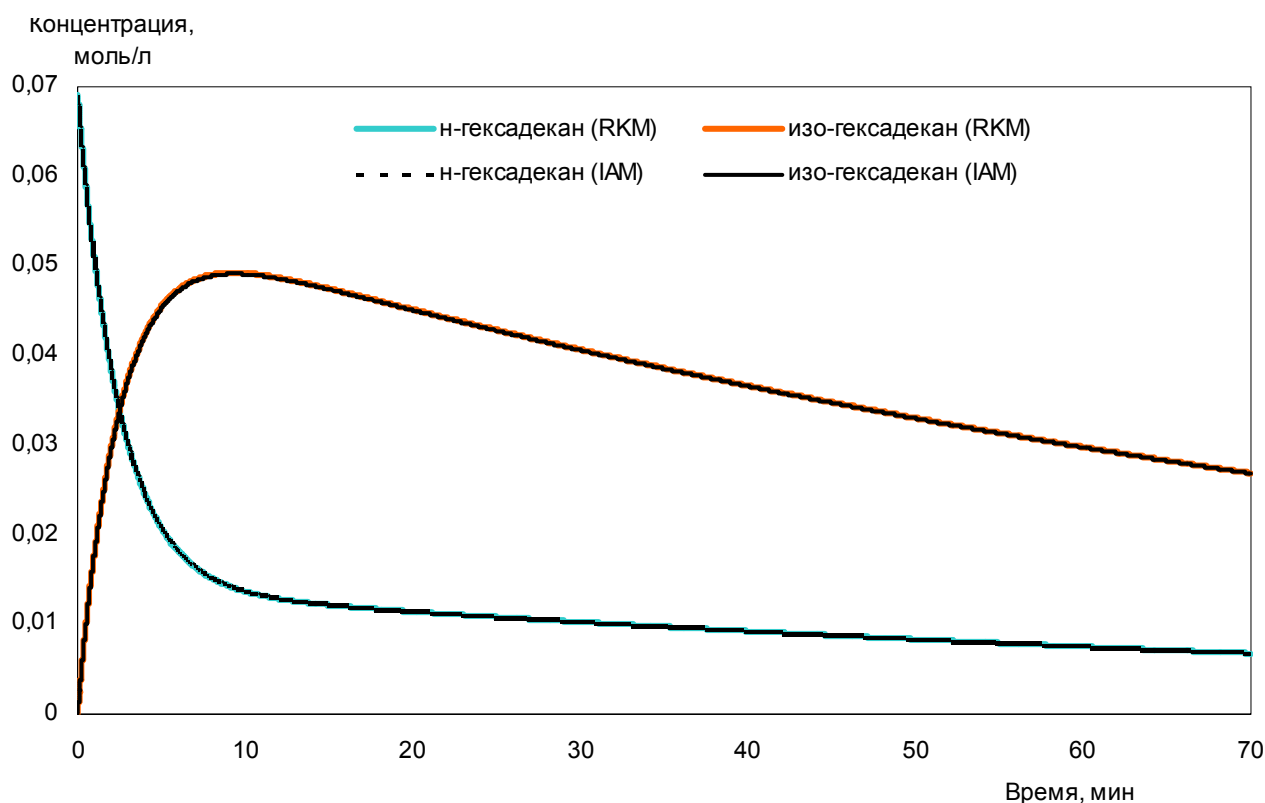


Рис. 2. Сравнение результатов численных методов

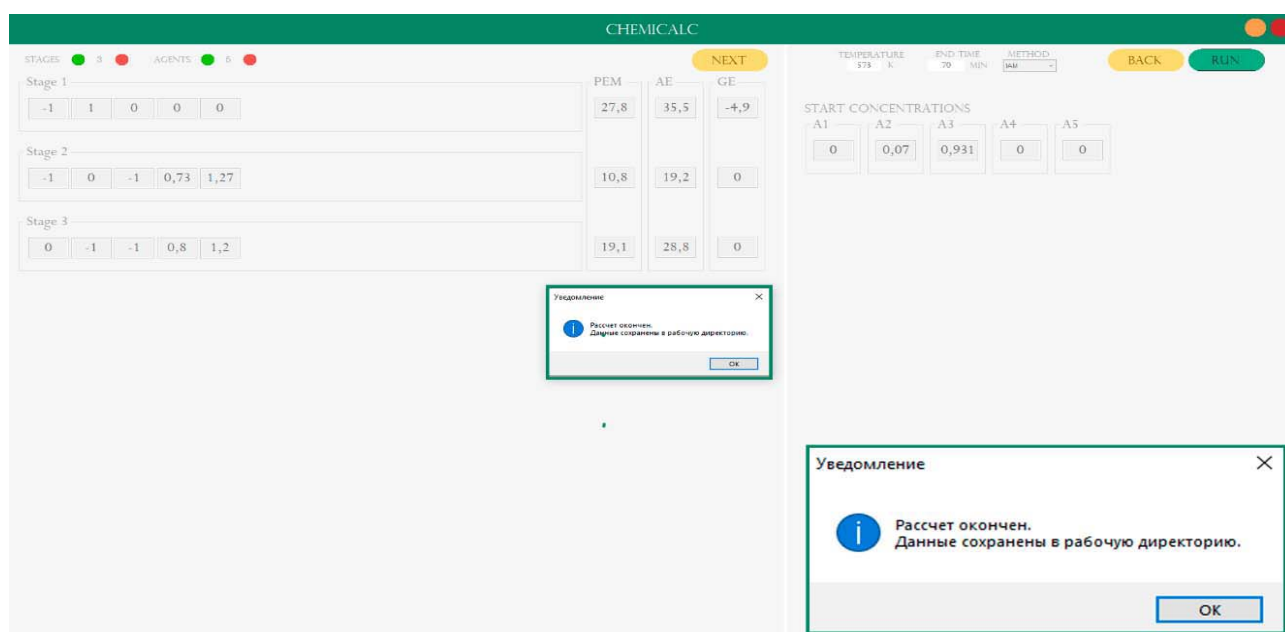


Рис. 3. Окно программы после окончания вычислений

произвольной настройки архитектуры многостадийной реакции: добавления неограниченного количества стадий и веществ реакции, а также связанных параметров.

Для упрощения интеграции программного продукта в другие системы он реализован в виде оконного приложения для операционной системы Windows как наиболее распространенной на языке C++ с расширением C++/CLI для взаимодей-

ствия с компонентами .NET Framework (рис. 3).

Расчетный модуль программного обеспечения представлен отдельным файлом «Calc.h» и подключается к интерфейсу стандартной директивой *include*.

В данном файле реализован класс *Calculation*, который в качестве параметров для создания его экземпляров принимает данные, передаваемые главной формой. Использование класса обоснова-

но тем, что в алгоритме расчета в разных местах программы необходимо использование одинакового набора инструкций. Однако синтаксис языка C++ не позволяет организовывать новые функции в пределах видимости другой функции, а для класса присутствует возможность создания методов, которые могут быть вызваны из области видимости друг друга.

Поскольку интерфейс работает с объектами формы, которые имеют множество атрибутов именно для взаимодействия с системой, их отрисовкой и взаимодействием с пользователем, что в свою очередь не является необходимым непосредственно для расчета, введены отдельные структуры для хранения информации об объектах стадий и веществ системы.

Для объекта, описывающего стадию системы, создана структура *Stage* с полями, хранящими информацию о скоростях протекания реакции в прямом и обратном направлении, рассчитываемых на основе информации, переданной в расчетный модуль главной формой программы.

Для объекта, описывающего вещество системы, создана структура *Agent* с единственным полем, предназначенным для хранения информации о концентрации отдельного вещества на каждом шаге симуляции процесса.

Принципиальный алгоритм симуляции состоит из следующих шагов:

- определение основных переменных расчета, таких как шаг дискретизации, текущее время симуляции, максимальная величина погрешности, путь к файлу для записи результатов расчета;

- выбор численного метода и расчет через оператор *switch-case* в зависимости от выбранного значения поля *METHOD* панели *Calculation Parameters*;

- расчет значений концентраций веществ согласно приведенным выше численным схемам в цикле с увеличением текущего времени симуляции на величину шага дискретизации;

- запись в CSV-файл полученных значений концентраций всех участвующих веществ с отметкой времени для каждой позиции и его сохранение в рабочей директории;

- возвращение результата работы в метод, вызвавший функцию расчета (при успешном завершении расчета возвращаемое значение равно «0», в противном случае – «-1»).

Генерируемый CSV-файл в дальнейшем может использоваться как сторонними приложениями, например, для визуализации результатов, или другими программными модулями, в которые будет интегрироваться данное программное обеспечение.

Разработанное приложение, включающее сам алгоритм и графический интерфейс для взаимодействия с пользователем, реализовано на основе подходов математической химии, где изменение концентраций описывается системой дифференциальных уравнений, которые могут быть представлены в виде матрицы. Таким образом, программа может работать с многостадийными реакциями большой размерности, включающими до нескольких десятков стадий, поскольку с алгоритмической точки зрения это лишь увеличивает размерность матриц и количество требуемых вычислений.

Литература

1. Мойса Р.М. Василина Г.К. Умбеткалиева К.М. Абилюдин Т.С. Гидроизомеризация *n*-гексадекана в присутствии бифункционального катализатора на основе Al-HMS // Химический журнал Казахстана. – 2019. – №3. – С.171-179.
2. Хайруллина З.Р. Аглиуллин М.Р. Алехина И.Е. Кутепов Б.И. Гидроизомеризация нормальных парафиновых углеводородов C₁₆₊ на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т.25, №3. – С. 495-505.
3. Губайдуллин И.М. Сайфуллина Л.В. Еникеев М.Р. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. – 90 с.
4. Киселева Т.П. Алиев Р.Р. Целютин М.И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Часть 1. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – №2. – С.3-8.
5. Тутуева А.В. Бутусов Д.Н. Копец Е.Е. Рыбин В.Г. Давидчук А.Г. Полуявные многошаговые методы

References

1. Moysa R.M. Vasilina G.K. Umbetkalieva K.M. Abil'din T.S. *Gidroizomerizatsiya n-geksadekana v prisutstvii bifunktsional'nogo katalizatora na osnove Al-HMS* [*n*-Hexadecane hydroisomerization in the presence of Al-HMS – based bifunctional catalyst] *Khimicheskii zhurnal Kazakhstana* [Chemical Journal of Kazakhstan, 2019, no.3, pp.171-179.
2. Khayrullina Z.R. Agliullin M.R. Alekhina I.E. Kutepov B.I. *Gidroizomerizatsiya normal'nykh parafinovykh uglevodorodov C₁₆₊ na bifunktsional'nykh tseolitsoderzhashchikh katalizatorakh* [Hydroisomerization of normal C₁₆₊ paraffinic hydrocarbons on bifunctional zeolite-containing catalysts]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2020, vol. 25, no. 5, pp. 495-505.
3. Gubaidullin I.M. Saifullina L.V. Enikeev M.R. *Informatsionno-analiticheskaya sistema obratnykh zadach khimicheskoy kinetiki* [Information and analytical system of inverse problems of chemical kinetics]. Ufa, BSU Publ., 2011, 90 p.
4. Kiseleva T.P. Aliev R.R. Tselyutina M.I. *Kataliticheskaya deparafinizatsiya: sostoianie i*

- Адамса-Башфорта-Мултона при решении жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений // Приборостроение.– 2021.– Т.64, №8.– С.599-607.
6. Ремизов А. Л. Коледин С.Н. Оценка возможностей численного моделирования кинетики каталитического процесса получения арктического дизельного топлива // Научный аспект.– 2024.– Т.33, №2.– С.4215-4221.
 7. Новиков Е.А. Явные методы для жестких систем.– Новосибирск: Наука, 1997.– 195 с.
 8. Горюнов А.Г. Многошаговые методы решения дифференциальных уравнений.– Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2023.– 25 с.
 5. Tutueva A.V. Butusov D.N. Kopets E.E. Rybin V.G. Davidchuk A.G. *Poluyavnye mnogoshagovye metody Adamsa-Bashforta-Multona pri reshenii zhestkikh sistem obyknovennykh differentsial'nykh uravnenii* [Semi-explicit multi-step Adams-Bashfort-Moulton methods in solving rigid systems of ordinary differential equations]. *Priborostroenie* [Instrumentation], vol.64, no.8, pp.599-607.
 6. Remizov A. L. Koledin S.N. *Otsenka vozmozhnostei chislennogo modelirovaniya kinetiki kataliticheskogo protsessa polucheniya arkticheskogo dizel'nogo topliva* [The possibilities evaluation of the numerical modeling catalytic process of producing arctic diesel fuel kinetics]. *Nauchnyi aspekt* [Scientific aspect], 2024, vol.33, no.2, pp.4215-4221.
 7. Novikov E.A. *Yavnye metody dlya zhestkikh sistem* [Explicit methods for rigid systems], Novosibirsk, Nauka Publ., 1997, 195 p.
 8. Goryunov A.G. *Mnogoshagovye metody resheniya differentsial'nykh uravnenii* [Multistep methods for solving differential equations]. Tomsk, Tomskiy politekhnicheskii universitet Publ., 2023, 25 p.
- perspektivy. Chast' 1* [Catalytic dewaxing: status and prospects]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemicals], 2016, no. 2, pp. 3-8.