

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 665.7.03

Е.Д. Агафонов, Н.Ф. Орловская

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГЕКСАДЕКАНА

Исследован процесс жидкофазного окисления гексадекана, традиционной модели нефтяных углеводородов. Определен состав продуктов окисления с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС). На основании полученных результатов количественного анализа построено семейство регрессионных динамических моделей протекания процесса окисления. Анализ моделей для диффузионного режима указывает на наличие «колебательной составляющей» процесса, которая связана со спонтанным разложением гидропероксидов и не может быть учтена в рамках предложенного подхода.

Ключевые слова: высокотемпературное окисление, гексадекан, кислород-содержащие органические соединения, динамическая модель.

Последовательность окислительного превращения углеводородов можно представить следующей схемой (рис. 1) [1, с. 148].

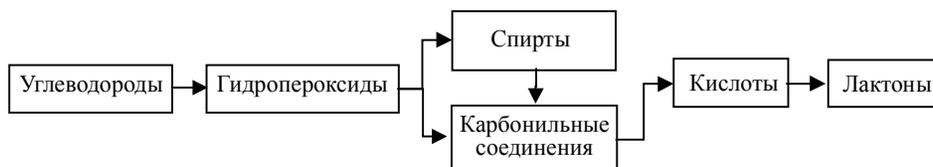


Рис. 1. Превращения веществ в процессе окисления углеводородов

Границей перехода от начальных стадий цепного окисления углеводородов к глубоким стадиям принято считать максимальное содержание гидропероксидов. Однако накопление гидропероксидов в окисляющемся топливе может сопровождаться экзотермическими процессами их разложения.

В серии работ [2–4] было показано, что высокотемпературное (150–170 °С) жидкофазное окисление *n*-гексадекана не является изотермической реакцией, а протекает по механизму «теплового взрыва». Согласно полученным данным, на ранних стадиях процесса (15–20 мин) температура реакционной среды может увеличиться со 170 до 230 °С, при этом концентрация гидропероксидов в системе быстро падает практически на порядок, а затем снова восстанавливается до прежнего уровня [2, с. 144]. Колебания концентрации гидропероксидов наблюдались при изучении высокотемпературного (180 °С) окисления реактивных топлив [4, с. 103]. В ходе изучения кинетики жидкофазного инициированного окисления *n*-гептадекана в замкнутой системе по изменению давления кислорода в реакторе

исследователи [4, с. 102] наблюдали периодическое кратковременное повышение давления из-за выброса летучих продуктов. Дальнейшие исследования показали, что режим импульсного газовойделения наступает как при инициированном, так и при автоокислении в области максимальных концентраций гидропероксидов [4, с. 104].

Таким образом, концентрация пероксидных соединений не всегда дает представление об истинной картине окисления.

Окисляемость углеводородов в лабораторных условиях оценивают, регистрируя количество поглощенного кислорода, или по кривым расходования исходного углеводорода и накопления основных продуктов реакции [5, с. 87].

Представляло интерес исследовать динамику накопления продуктов окисления топлив на разных стадиях окисления. Это позволило бы по образующимся продуктам окисления более точно оценить окислительную стабильность топлив и прогнозировать изменения их эксплуатационных свойств, не принимая во внимание концентрацию гидропероксидов и несоблюдение изотермического протекания окисления.

Общая скорость жидкофазного окисления любого органического соединения зависит в основном от двух факторов: реакционной способности этого соединения и скорости растворения кислорода. Взаимодействие этих факторов приводит к установлению в процессе реакции определенной концентрации растворенного кислорода, которая влияет на общую скорость окисления.

Выделяют два режима реакции окисления [5, с. 84]. Если скорость окисления углеводорода мала по сравнению со скоростью подвода кислорода в зону реакции, то она зависит только от кинетических свойств углеводорода. Такой режим называется кинетическим. Концентрация растворенного кислорода в топливе считается достаточно большой при $[O_2] \geq 0,1$ ммоль/л. При большой скорости реакции окисления по сравнению со скоростями транспорта кислорода в зону реакции она не зависит от кинетических свойств окисляемого соединения. Такой режим называется диффузионным.

В случае кинетического режима переход к диффузионному режиму может быть осуществлен путем уменьшения скорости подачи кислорода и скорости перемешивания [5, с. 85].

1. Экспериментальная часть

Нами проведена экспериментальная оценка динамики накопления продуктов окисления *n*-гексадекана – модели среднестиллятных топлив – в разных режимах окисления. Оценивалась также динамика убыли гексадекана. Качественно продукты глубокого окисления гексадекана были исследованы с помощью ГХ/МС ранее [7, с. 153]. Окисление проводилось в установке барботажного типа с воздушным термостатированием (170 °С), описанной в [7, с. 149], с отбором проб реакционной массы и конденсата.

С помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) на хроматографе Agilent 7890А получены сведения о составе продуктов окисления.

Полученные результаты подвергнуты дальнейшей обработке, идентифицированные вещества распределены по классам кислородсодержащих соединений и количеству углеродных атомов. Для каждого идентифицированного соединения определена молекулярная масса и количество атомов углерода. Затем рассчитаны

следующие показатели: масса вещества в граммах; количество молей вещества; молярный процент вещества; моли углеродных атомов вещества.

Результаты расчетов представлены в виде диаграмм накопления продуктов окисления и убыли *n*-гексадекана.

2. Результаты и их обсуждение

Окисление гексадекана в кинетическом режиме приводит к образованию сложной смеси кислородсодержащих соединений различного строения и молекулярной массы. Спирты, карбонильные соединения, кислоты и лактоны являются промежуточными продуктами окисления. Их концентрации в ходе окисления проходят через максимумы, смещенные по времени друг относительно друга. Первыми из определяемых соединений достигают максимума спирты, затем альдегиды и кетоны и, наконец, кислоты. Конечными из определенных продуктами окисления являются лактоны.

Наряду с реакциями окисления протекают также реакции деструкции, в результате чего появляются вещества с меньшим числом углеродных атомов (рис. 2).

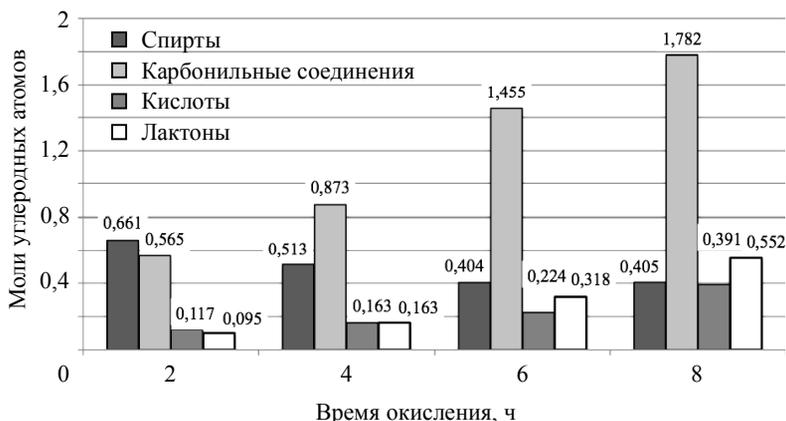


Рис. 2. Диаграмма динамики накопления кислородсодержащих продуктов при окислении *n*-гексадекана с расходом воздуха 23 л/ч (кинетический режим)

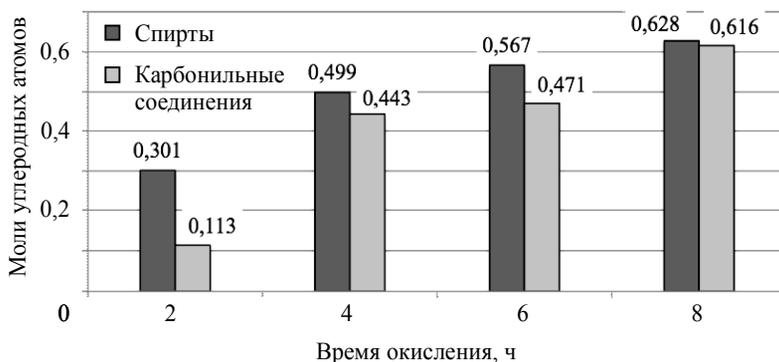


Рис. 3. Диаграмма динамики накопления кислородсодержащих продуктов при окислении *n*-гексадекана с расходом воздуха 6 л/ч (диффузионный режим)

При длительном хранении топлив окисление протекает в условиях недостатка кислорода, поэтому подробно исследовался процесс окисления *n*-гексадекана с расходом воздуха 6 л/ч при 170 °С (рис. 3). Для таких условий протекания реакции наблюдалось образование исключительно 1-гексадеканола и кетонов С12 – С16 (реализовались короткие цепочки окисления).

Из литературных данных известно об ингибирующем действии спиртов на процесс окисления. На наш взгляд, по концентрации спиртов можно судить о степени окисленности топлива.

Полученные данные по окислению гексадекана в диффузионном режиме позволили заметить, что начало увеличения скорости расходования гексадекана по времени совпадает с ростом скорости накопления спиртов. Соотношение содержания спиртов и карбонильных соединений (табл. 1) в окисленном гексадекане максимально в точке роста убыли гексадекана. Следовательно, при достижении спиртами максимума концентрации необходимо введение в топливо присадок-антиоксидантов.

Таблица 1

Отношение содержания спиртов и карбонильных соединений в гексадекане, окисленном с расходом воздуха 6 л/ч

Время окисления, мин	20	40	60	80	100	120	180
Отношение содержания спиртов и карбонильных соединений, МУА	2,345	2,722	3,526	3,481	3,175	2,657	2,380

3. Математическая модель процесса окисления *n*-гексадекана

Проблемы математического моделирования процессов окисления углеводов и пути их решения затронуты в [7, с. 149]. В настоящей работе модели окисления гексадекана в лабораторных условиях созданы с использованием известных принципов, а именно, реализованы линейные динамические модели регрессионного типа. При построении математических моделей учтены особенности протекания изучаемого процесса и характер выборочных данных, полученных в результате экспериментов. Для построения моделей использовались следующие предположения:

1. Основная цель синтеза моделей – определение количества основных продуктов окисления – спиртов и карбонильных соединений – в зависимости от времени при определенном режиме реакции окисления, заданном интенсивностью подачи воздуха (23 или 6 л/ч).

2. Модели реализуются в классе непрерывных операторов с заданной структурой с точностью до набора параметров. Это позволяет в дальнейшем с их помощью решать задачи интерполяции и экстраполяции, а также находить точки экстремума функций изменения количества гексадекана и продуктов его окисления.

3. Основная единица, характеризующая количество гексадекана и продуктов окисления, – моль углеродных атомов (муа).

4. Убыль гексадекана и накопление продуктов окисления для кинетического и диффузионного режимов протекают в соответствии с различными законами.

5. Выборки измерений количества веществ, участвующих в процессе окисления, малы, что вызвано дороговизной экспериментов, выражающейся в основном в высокой стоимости реактивов и лабораторных методов исследования.

6. Малое количество выборочных значений (5 измерений с интервалом в 2 часа для кинетического режима окисления и 13 измерений с переменным интервалом для диффузионного режима) оказывают прямое влияние на выбор метода построения модели и ее точность.

7. Основные превращения веществ, указанные на рис. 1, определяют логику и последовательность построения динамических моделей.

8. Среди продуктов окисления гексадекана присутствуют неопределенные прибором вещества, количество которых рассчитывается исходя из материального баланса.

Для построения моделей использовался пакет MATLAB, который представляет собой программную среду для математических вычислений с богатыми функциональными возможностями и средствами графического отображения результатов.

4. Этапы построения модели

Исходными данными для построения модели стали выборочные данные, представляющие собой последовательные измерения количества соответствующих веществ с указанием времени наблюдения: для гексадекана $\{t_i, u_{ih}\}$, $i = 1, 2, \dots, n$, для спиртов $\{t_i, x_{is}\}$, $i = 1, 2, \dots, n$, для карбонильных соединений $\{t_i, x_{ik}\}$, $i = 1, 2, \dots, n$.

На первом этапе построена эмпирическая модель убыли гексадекана для заданного режима окисления. Предложено описать этот процесс экспоненциальной зависимостью количества гексадекана от времени:

$$u_h(t) = (u_h(0) - a)e^{-bt} + a, \quad (1)$$

где a_1 – установившееся значение количества гексадекана, b_1 – параметр, характеризующий интенсивность убыли гексадекана, $u_h(0)$ – начальное количество гексадекана. Для кинетического режима окисления гексадекана приняты следующие значения коэффициентов: $a = 1,79$, $b = 0,98$, $u_h(0) = 5,66$.

Для кинетического режима измеренное количество гексадекана для $t = 6$ признано недостоверным, так как оно не согласуется с логикой химических превращений для описываемого процесса. Увеличение количества гексадекана с течением времени для этого процесса маловероятно.

Процесс изменения количества спиртов описывается обыкновенным дифференциальным уравнением 2-го порядка следующего вида:

$$\frac{d^2 x_s(t)}{dt^2} + c_1 \frac{dx_s(t)}{dt} + c_2 x_s(t) = c_3 u_h(t), \quad (2)$$

где $x_s(t)$ – количество молей углеродных атомов для спиртов, c_1 , c_2 , c_3 – не зависящие от времени коэффициенты уравнения, определяемые в результате оптимизации критерия качества:

$$W_s = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_s(t_i, c_1, c_2, c_3) - x_{is})^2 \rightarrow \min_{c_1, c_2, c_3}, \quad (3)$$

где n – объем выборки ($n = 5$).

Для оптимизации критерия использовался стандартный генетический алгоритм, реализованный в математическом пакете MATLAB. Генетический алгоритм

реализует стратегию случайного поиска с адаптацией и относится к интеллектуальным алгоритмам оптимизации, основанным на подражании эволюционным процессам в популяциях живых организмов. В многоэкстремальной задаче генетический алгоритм способен получить хорошее приближение к глобальному минимуму, что в полной мере необходимо для решения задачи нахождения оптимальных параметров приведенного дифференциального уравнения.

Оптимизация критерия качества (3) относительно параметров модели (2) привела к следующим их значениям: $c_1 = 1,8201$, $c_2 = 1,5035$, $c_3 = 0,3412$. Оптимальное значение критерия $W_s^{\text{opt}} = 1,6538 \cdot 10^{-5}$. Траектория изменения количества спиртов при оптимальных значениях параметров приведена на рис. 4, а.

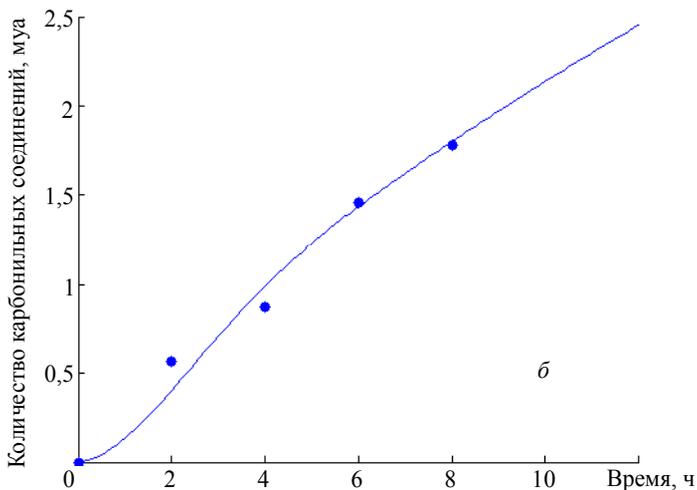
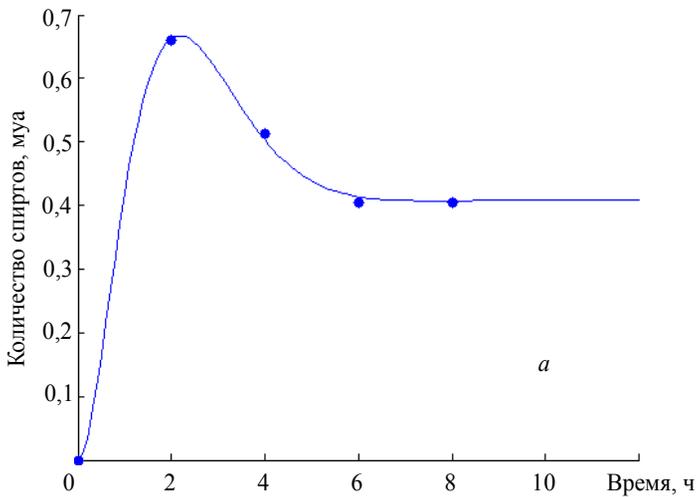


Рис. 4. Модель изменения количества спиртов в кинетическом режиме (а), модель изменения количества карбонильных соединений в кинетическом режиме (б)

Для построения модели изменения количества карбонильных соединений применялось уравнение

$$\frac{d^2 x_k(t)}{dt^2} + c_1 \frac{dx_k(t)}{dt} + c_2 x_k(t) = c_3 u_h(t) + c_4 x_s(t). \quad (4)$$

Правая часть уравнения представляет собой линейную комбинацию процессов изменения количества гексадекана и спиртов, которые рассматриваются как факторы, влияющие на процесс изменения количества карбонильных соединений. Оптимизация проводилась с применением критерия

$$W_k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_k(t_i, c_1, c_2, c_3, c_4) - x_{ik})^2 \rightarrow \min_{c_1, c_2, c_3, c_4}. \quad (5)$$

Модель при оптимальных параметрах $c_1 = 2,2297$, $c_2 = 0,0507$, $c_3 = 0,1317$, $c_4 = 0,5843$ и значении критерия $W_k^{\text{opt}} = 0,0062$ представлена на рис. 4, б.

Особый случай представляет моделирование процесса окисления гексадекана в диффузионном режиме, когда подача воздуха была значительно меньше, чем в кинетическом режиме, и составляла 6 л/ч. Процесс окисления в этом случае протекает с меньшей интенсивностью, что выражается в уменьшении порядка дифференциальных уравнений, описывающих процесс. Для описания процесса использование уравнений 2-го порядка не принесло значимого выигрыша в значениях критерия качества, поэтому в процессе построения моделей целесообразным было применение уравнений 1-го порядка.

Экспоненциальная модель убыли гексадекана в диффузионном режиме реализована в виде (1) со следующими параметрами: $a = 3,85$, $b = 0,3$, $u_h(0) = 5,66$ (рис. 5, а).

Модель временной зависимости количества спиртов реализована следующим оператором:

$$\frac{dx_s(t)}{dt} + c_1 x_s(t) = c_2 u_h(t). \quad (6)$$

Критерий оптимизации модели совпадает с критерием (3) при учете количества параметров в модели и нового объема выборки. В результате оптимизации параметры модели и значение критерия приняли следующие значения: $c_1 = 0,1783$, $c_2 = 0,0363$, $W_s^{\text{opt}} = 0,0022$ (рис. 5, б).

Исследование моделей диффузионного режима привело к выводу, что измеренные данные в момент времени $t = 7$ недостоверны принятому способу построения модели. Это выражается в завышенном значении среднего квадрата отклонения модели относительно выборочных данных. Предложено классифицировать измерение для $t = 7$ как выброс и исключить его из выборки. Оптимальная модель спиртов в диффузионном режиме с учетом уменьшенной выборки с параметрами $c_1 = 0,211$, $c_2 = 0,0372$ и значением критериальной функции $W_s^{\text{opt}} = 9,7825 \cdot 10^{-5}$ изображена на рис. 6, а. Точность построения модели по результатам анализа среднего квадрата отклонений возросла в случае исправленной выборки более чем в 20 раз.

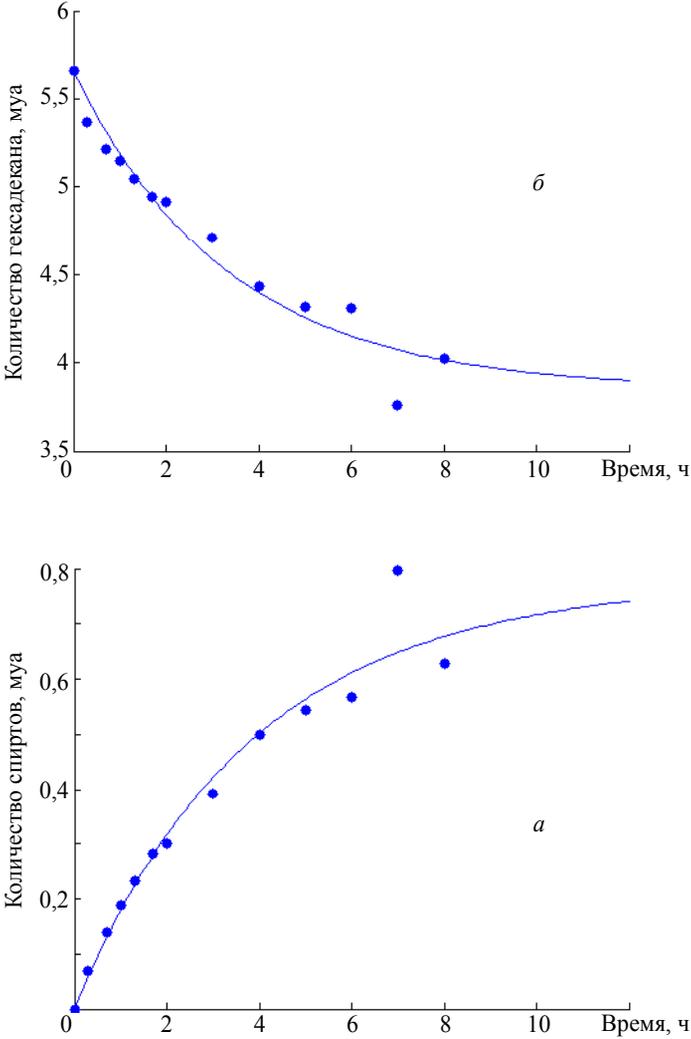


Рис. 5. Модель убыли гексадекана в диффузионном режиме (а), модель спиртов в диффузионном режиме (б)

Модель изменения количества карбонильных соединений была построена в соответствии со следующим уравнением:

$$\frac{dx_k(t)}{dt} + c_1 x_k(t) = c_2 u_h(t) + c_3 x_s(t). \quad (7)$$

Критерий оптимизации модели совпал с критерием (5) с учетом количества параметров в модели и объема выборки. В результате оптимизации параметры модели и средний квадрат ошибок приняли следующие значения: $c_1 = 0.3684$, $c_2 = 0.0029$, $c_3 = 0.4369$, $W_s^{\text{opt}} = 0.0021$. Модель с оптимальными параметрами представлена на рис. 6, б.

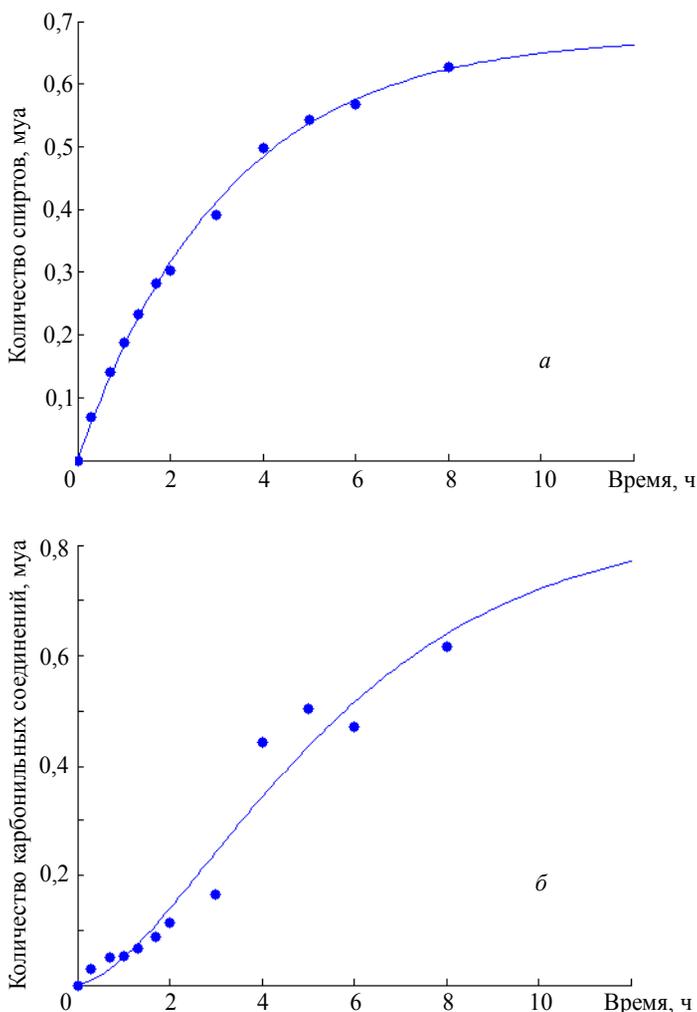


Рис. 6. Модель спиртов в диффузионном режиме для уменьшенной выборки (12 точек) (а), модель карбонильных соединений в диффузионном режиме для уменьшенной выборки (б)

Построенные модели для диффузионного режима окисления удовлетворительно описывают усредненное поведение процесса.

Заключение

В работе рассмотрен подход к построению регрессионных динамических моделей процесса окисления гексадекана. Осуществлена последовательная оценка траекторий изменения количества гексадекана, спиртов и карбонильных соединений, выраженных в молях углеродных атомов. Для описания процессов использовались обыкновенные линейные дифференциальные уравнения первого и второго порядков с последующим оцениванием параметров в результате оптимизации

среднеквадратического критерия качества генетическим алгоритмом. Модели реализованы в математическом пакете MATLAB.

Основным препятствием для построения моделей стал недостаток измеренных (выборочных) значений количества веществ в системе. Дороговизна химического анализа явилась причиной измерений с большим временным интервалом. В результате достоверность полученных моделей может быть снижена, а их ценность заключается не столько в «усреднении» экспериментальных фактов, сколько в предоставлении гипотезы о характере протекания изучаемого процесса окисления и его графической интерпретации.

Анализ построенных моделей (особенно для диффузионного режима, для которого мы располагали большим количеством измерений) указывает на наличие «колебательной составляющей» процесса, которая связана со спонтанным разложением гидропероксидов в реакционной массе и не может быть учтена в рамках предложенного подхода. Дальнейшие исследования предполагают расширение представлений о характере протекания процесса.

Указанные предположения меняют логику и принципы построения моделей, требуют применения других подходов и алгоритмов, что будет учтено в дальнейших исследованиях.

Итак, нашими исследованиями установлено, что образующиеся в результате окисления углеводородов топлив спирты могут быть использованы в качестве веществ-маркеров оценки степени окисленности топлив. Определение веществ-маркеров в продуктах окисления углеводородных топлив позволяет оценить степень окисленности и прогнозировать необходимость введения присадки-антиоксиданта.

Изложенные закономерности важны для выяснения факторов, влияющих на глубину окисления топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. Локтев С.М. и др. Высшие жирные спирты. М.: Химия, 1970. 328 с.
2. Паренаго О.П., Кузьмина Г.Н., Бакунин В.Н., Оганесова Э.Ю. Наноразмерные структуры в процессе высокотемпературного окисления углеводородов смазочных масел // Российский химический журнал. 2008. № 4. С. 142–150.
3. Оганесова Э.Ю. и др. Влияние строения высших парафиновых углеводородов и их производных на механизм высокотемпературного жидкофазного окисления // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 4. С. 329–334.
4. Харитонов В.В. Влияние самоструктурирования реакционной среды на механизм глубокого окисления *n*-гептадекана // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 2. С. 97–104.
5. Березин И.В., Денисов Е.Т., Эммануэль Н.М. Окисление циклогексана. М.: Изд-во МГУ, 1962. 109 с.
6. Оганесова Э.Ю. и др. Влияние условий жидкофазного высокотемпературного окисления гексадекана на механизм процесса // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 2. С. 119.
7. Безбородов Ю.Н., Орловская Н.Ф., Надейкин И.В., Шупранов Д.А. Изучение процессов жидкофазного окисления реактивных топлив на моделях // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. акад. Решетнева, 2009. № 4. С. 149–153.

Agafonov Evgeny D., Orlovskaya Nina F. (Siberian Federal University). **Mathematical simulation of hexadecane oxidation processes**

Keywords: high-temperature oxidation, hexadecane, oxygen-containing organic compounds, dynamic model.

It is considered that the boundary of the transition from initial stages of chain oxidation of hydrocarbons to the deep stages is a maximum of the hydroperoxides concentration. However, the accumulation of the hydroperoxides may be accompanied by an exothermic process of their decomposition. Thus, the concentration of peroxide compounds gives not always an idea about the true picture of oxidation.

Of interest is the dynamics of accumulation of oxidation products at different stages of oxidation. This would evaluate the oxidative stability of fuels depending on the composition of the oxidation products more accurately, and to predict what changes in their operational properties will take place, not taking into account the concentration of hydroperoxides and non-isothermal flow of oxidation.

Experimental estimation of the dynamics of the accumulation of products of oxidation of n-hexadecane (as a model of middle-distillate petroleum fraction) in different modes oxidation at 170 Degrees was held. The dynamics of hexadecane loss was estimated also. We received the information about the products of oxidation by means of gas chromatography with mass spectrometric detection (GC/MS) by chromatograph Agilent 7890A.

Data oxidation of hexadecane in diffusion mode showed that the increase of the rate of loss of hexadecane coincide with the growth of the speed of accumulation of the alcohols.

In our opinion, it is possible to judge about the degree of oxidation of the fuel by the concentrations of alcohols.

Based on the obtained results of the quantitative analysis, a family of regression dynamic models of the process of oxidation is constructed. A sequential estimation of quantities (expressed in molls of carbon atoms) of hexadecane, alcohols, and carbonyls, has been performed. For the processes' description ordinary linear differential equations of the 1st and 2nd order have been used. One obtains equation parameters using genetic algorithm (GA) with MSE optimization criterion. Models and optimization procedure were implemented in MATLAB.

The complexity of modeling process is caused by small samples of hexadecane and oxidation products. Indeed, the cost of the necessary reagents and laboratory analysis influence on the samples size (five measurement within 2-hour experiment duration in the kinetic mode, as well as 13 measurement for the diffusion mode). Therefore, the chosen modeling strategy and accuracy corresponds to samples limitation.

Analysis of the models for diffusion mode indicates the presence of a «oscillation part» of the process, which is connected with the spontaneous decay of the hydroperoxides and cannot be taken into account in the framework of the proposed approach.