

*Идиев М.Т., Файзуллоев У.Н.*

## О ВОЗМОЖНОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА ГАЗОКОНДЕНСАТОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

*M.T. Idiev, U.N. Fayzulloev*

### ABOUT POSSIBILITY OF MODELLING OF PYROLYSIS OF GAS CONDENSATES IN LOW TEMPERATURE PLASMA

УДК: 662.665.761

*Процессы, протекающие в высокотемпературных потоках характеризуются термодинамической неравновесностью и представляют сложную систему. Выход конечного продукта во многом зависит от скорости гомогенных процессов высокотемпературного потока. Для нахождения оптимальных сочетаний термодинамических и кинетических факторов, обеспечивающих максимальный выход продуктов реакции возникает необходимость в проведении многочисленных экспериментов. Показано, что данную проблему можно избежать путем моделирования высокотемпературных процессов. С применением метода группового учета аргументов показано, возможность нахождения оптимального условия выхода продуктов реакции высокотемпературной переработки газоконденсатов.*

**Ключевые слова:** химия, физика, вещества, реакция, металлические соединения.

*Processes in high-temperature flows are characterized by the thermodynamic no equilibrium and represent a complex system. The yield of the final product largely depends on the rate of homogeneous processes of high-temperature flow. To find the optimal combinations of thermodynamic and kinetic factors that ensure the maximum yield of the reaction products there is a need to conduct numerous experiments. It shown that this problem can be avoided by modeling the high-temperature processes. Using the method of group account of arguments shows the possibility of finding optimal conditions the yield of the reaction products of high-temperature treatment of the gas condensates.*

**Key words:** chemistry, physics, substance, reaction, metal compounds.

В последнее десятилетие двадцатого столетия получили широкое развитие экспериментальные исследования плазмы, связанные со многими важными проблемами: управляемого термоядерного синтеза, создание плазменных преобразователей энергии, плазменных двигателей, разработка плазменных генераторов и др.

Плазмохимический способ производства веществ по сравнению с химическим имеет ряд преимуществ. В частности, продукт, извлекаемый из плазмы, является более чистым с меньшим числом стадий реакций, требует меньше производственной площади, а также образуется меньшее число отходов. Немаловажное преимущество плазменной технологии проявляется в экологии, т.к. при плазмохимических методах производства значительно меньше загрязняется окружающая среда [1-4].

Развитие плазмохимии в настоящее время характеризуется проведением исследований в

направлении разработки новых технологических процессов в химии, металлургии, обработке материалов и др., например, при получении оксида кремния (II), некоторых шпинелей, нитридов, карбидов, фторидов и гидридов различных элементов. Прежде всего, тугоплавких, алкил – и арилсиланов из кремния и углеводородных газов, металлических соединений и большого количества других неорганических и органических продуктов.

**Цель работы** заключается в моделировании плазмохимических процессов переработки газоконденсатов для обеспечения максимального выхода конечных продуктов реакции.

Многие физико-химические, технологические процессы представляют собой сложные системы в которых, наряду с различными изменениями большинства физических параметров, происходят химические превращения одних веществ в других. К таким процессам, в частности, относится плазмохимический пиролиз сложного углеводородного сырья. Все процессы плазмохимии чаще всего происходит в неравновесном составе систем множества химических реакций. Для большинства сложных систем необходимы оценки равновесного состава компонентов, которые можно использовать для некоторой оптимизации процесса, например, для массовых отношений реагента и плазмы, для поиска температурных режимов и оптимальных давлений.

Необходимо также проводить кинетическую оценку равновесного состава системы. Определяя пространственно-временную область допустимого выхода целевых продуктов. В этом случае возникает потребность в механизме углеводородного сырья в плазме.

Оценить поведение плазмохимического процесса в неравновесных условиях во многих случаях не удастся, а результаты расчета равновесия чаще всего не совпадают с экспериментом.

При изучении технологии с использованием низкотемпературной плазмы довольно трудно выбрать оптимальный вариант проведения процесса, а тем более поставить достаточно

правдоподобный прогноз выхода левых продуктов с увеличением размеров плазмохимических аппаратов. В таких случаях необходимо построение математической модели, по которой можно выяснить поведение системы и попытаться раскрыть взаимосвязи аргументов (параметров), от которых зависит целевое назначение процесса. Так как построение физической модели для объяснения плазмохимического процесса приобретает значительные трудности (определения механизма и скорости химической реакции, влияние газодинамических и температурных факторов), то создание математической модели, по которой представляется возможность провести оптимизацию и оценить результат, становится необходимым этапом анализа.

Определенный интерес представляют методы оптимизации, когда модель строится на основе обработки данных эксперимента, полученных в условиях нормального функционирования плазмохимического объекта.

Построение математической модели по входам  $x$  и по выходу  $\varphi$  есть определение оценки оператора функции:

$$\varphi = F(\vec{ax})$$

где  $\vec{a}$  - есть вектор неизвестных параметров.

Применение методов максимального правдоподобия, метода стохастической аппроксимации для решения такой задачи возможно лишь при заданной структуре математической модели (1).

В случае сложных объектов, когда вид функции  $F(\vec{ax})$  неизвестен, решение такой задачи, указанными методами приводит к практически неощутимым объемам вычислений или к линейным приближениям, к упрощенному способу трактовки задачи, что не всегда удовлетворяет требованиям практики. Таким образом, необходимо решить задачу синтеза математических моделей сложных объектов, когда вид функции (1) неизвестен, т.е. необходимо восстановить структуру и параметры модели.

Предположим, что неизвестная математическая модель сложной системы представляет собой сумму некоторых членов обобщенного степенного полинома Колмогорова-Габора:

$$\varphi = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_{ijk} x_i x_j x_k + \dots (2)$$

Общее число членов полинома (2) резко возрастает с увеличением числа аргументов ( $n$ ) и его степени ( $k$ ) равно  $W = C_{n+k}^k$ . При соответствующих  $n$  и  $k$  можно с любой точностью аппроксимировать любую зависимость  $\varphi(x)$ , непрерывную по  $x_i$ . Для больших  $n$  и  $k$ , соответствующих сложным системам, удовлетворить условие корректности постановки задачи ( $N > W$ ), где  $N$  – число экспериментальных данных – затруднительно. Кроме того, матрица коэффициентов нормальных уравнений при больших  $W$  часто оказывается плохо обусловленной, что приводит к неустойчивым решениям. Отсюда необходимость разработки и использования методов решения некорректно поставленных задач. Большинство из таких методов основывается на существовании некоторого перебора вариантов регрессивных моделей, при котором оценивается изолированный вклад в конечную модель (2) отдельных аргументов или их несложных частных описаний. Метод группового учета аргументов использует прием регуляции решений, разделения имеющихся опытных данных на две последовательности, обучающую и проверочную. (1)

Большинство полиномиальных алгоритмов МГУА предлагает замену «полного описания» исследуемого процесса несколькими рядами частных описаний, в виде несложных степенных полиномов с одним или двумя обобщенными аргументами.

Область применения известного комбинаторного алгоритма – восстановление моделей или функций, содержащих не более трех-четырёх переменных. Он предполагает полный перебор всевозможных уравнений регрессии, задавая нулевые значения тем или иным коэффициентам полинома (2). Однако, с увеличением  $n$  и  $k$  число вариантов уравнений регрессии

$$V_{n,k} = \sum_{i=1}^{w-1} C_{w-1}^i = \sum_{i=0}^{w-1} 2^i = 2^{w-1} - 1,$$

очень быстро возрастает, что затрудняет использование данного алгоритма даже при помощи современных ЭВМ. Для сокращения числа рассматриваемых уравнений регрессии используется многорядная процедура селекции наиболее эффективных решений. В качестве начального множества обобщенных переменных выбирается некоторое число [обозначаемое  $2F$ ] членов полного полинома (2). Для них образуются всевозможные уравнения регрессии, число которых равно  $V_F = 2^{2F-1} - 1$ . При помощи второго критерия селекции из полу-

ченных уравнений отбирается  $F$  – самых точных. К ним прибавляется часть ( $F$ ) обобщенных переменных из (2). Снова определяются всевозможные уравнения регрессии для расширенного множества ( $2F$ ) обобщенных переменных и т.д. Такой цикл повторяется  $K = \left(\frac{W}{F} - 1\right)$  раз. Общее число уравнений регрессии, которое необходимо определить при селекции  $V_{n,k}^C = kV_F = \left(\frac{W}{F} - 1\right) \cdot (2^{F-1} - 1)$ .

Применение принципа селекции значительно сокращает объем перебора, что видно из следующего соотношения:

$$\gamma = \frac{V_{n,k}}{V_{n,k}^C} = \frac{2^{W-1}-1}{\left(\frac{W}{F}-1\right) \cdot (2^{F-1}-1)}$$

Например, для  $n=k=3$  и  $F=2$ , получаем  $\gamma=2^{10}$ . Самое точное уравнение последнего цикла проверяется на не смешанность и исследуется как результат решения задачи. В случае исследования динамических характеристик процессов или объектов, когда все контролируемые переменные зависят от времени, целесообразно использовать модифицированный алгоритм МГУА, объединяющий в себе два существующих алгоритма МГУА: алгоритм с последовательным выделением трендов оптимальной сложности и алгоритм с полиномами первой или второй степени. Первый алгоритм применяется для образования обобщенных переменных в виде степенного полинома от одной переменной (тренд), которые впоследствии используются как входные во втором алгоритме:

$$y_i = b_0 + b_1 x_i + b_2 x_i^2 + \dots + b_j x_i^j + \dots = \sum_{j=0}^i b_j x_i^j$$

где  $i=1, n, l=1, k, k$  – максимальная степень полинома. Оптимальная сложность тренда (4) достигается при определенной степени ( $l$ ), с увеличением которой ошибка аппроксимации на проверочной последовательности не падает или изменяется незначительно. Оценки результатов их коэффициентов определяются на точках обучающей последовательности по методу наименьших квадратов. Далее, по основному алгоритму МГУА генерируются частные модели на каждом ряду селекции, общий вид которых на  $S$ -м ряду.

$$\varphi_{ij} = a_0 + a_1 y_i + a_2 y_j + a_3 y_i y_j + a_4 y_i^2 + a_5 y_j^2$$

Выбор наилучших решений для следующего ряда селекции осуществляется по критерию несмещенности оценок коэффициентов.

$$n_{CM} = \sum_{i=1}^g \frac{\alpha_i^T \alpha_j^{**}}{\sum_{i=1}^g \alpha_i^{**}}$$

где,  $g$  - общее число коэффициентов модели (5)  $\alpha_i^* \alpha_j^{**}$  – оценки коэффициентов, полученные собственно на обучающей и проверочной последовательности.

Для синтеза математической модели по результатам пассивного наблюдения за объектом исследования разработан ряд рациональных алгоритмов МГУА.

В известных алгоритмах МГУА с каждым рядом селекции векторы промежуточных переменных все более приближаются к искомому решению, т.к. они определяются как наилучшие решения по единому критерию точности на отдельной проверочной последовательности. Поэтому, начиная с некоторого ряда аргументы уравнений (4.4) становятся сильно коррелированными между собой, что приводит к большим ошибкам восстановления коэффициентов. Разработанные алгоритмы последовательного усложнения математической модели, сохраняя все характерные черты МГУА, свободные от ошибок, вызываемых коррелированностью промежуточных описаний, благодаря выбору наилучших ортогонализированных обобщенных переменных на каждом ряду селекции. На  $S$ -ом ряду селекции частное описание имеет вид:

$$y_S = a_0 + a_0 y_{S-1} + a_0 z_S$$

где  $y_{S-1}$  - решение предыдущего ( $S-1$ )-го ряда селекции

$z_S$  - обобщенная переменная  $S$ -го ряда селекции

$y_S$  - модель, полученная на  $S$ -ом ряду селекции

Используя прием попарной ортогонализации переменных, получим ортогонализированное частное описание:

$$y_{si} = y_{s-1} + a_0 \hat{z}_{si} \quad (8)$$

где,

$$a_i = \frac{M[\hat{z}_{si} \varphi]}{M[\hat{z}_{si}^2]}$$

$$\hat{z}_{si} = z_{si} - \frac{M[y_{s-1}, z_s]}{M[y_{s-1}]} y_{s-1}$$

Прием ортогонализации упрощает вид частного описания и сводит решение системы нормальных уравнений Гаусса к вычислению оценки коэффициента  $a_i$  по точкам обучающей выборки  $R_1$ . Отбор наилучших переменных обогащенных по  $Z_{s,t}$  ( $t=1, F$ ) осуществляется согласно критерия минимума относительной среднеквадратичной (6)

$$\Delta S_1 = \frac{\sum_{j=1}^{R_2} (\varphi_i - y_{sj})^2}{\sum_{j=1}^{R_2} \varphi_i^2}$$

проверочной последовательности  $R_2$ . (4.8)

Для каждого из  $F$  решений  $S$ -го ряда, определяется множество решений  $(S+1)$ -го ряда селекций. Наиболее точное решение (по критерию (8))  $(S+1)$ -го ряда определяет окончательный выбор обобщенной переменной  $Z_{si}$ , вводимой в математическую модель на  $S$ -м ряду селекции. Такой алгоритм синтеза модели был назван упрощенным алгоритмом МГУА.

Модифицированный упрощенный алгоритм МГУА предполагает окончательный отбор обобщенной переменной  $Z_s$  на  $(S+2)$ -ом ряду селекции, а вместо критерия точности (4.8) используется другой эвристический критерий – оценка смещения коэффициентов:

$$n_{CM} = \left| \frac{c_i^* - c_i^{**}}{c_i^*} \right|$$

$c_i^*$  и  $c_i^{**}$ -соответственно коэффициенты (7), восстановленные на выборах  $R_1$  и  $R_2$

Под входными аргументами подразумевается совокупность возможных аргументов и их функции, такие как: обратная и логарифмическая. Рассмотрим последовательность образования множества обобщенных переменных  $\Gamma_s$  на примере модифицированного упрощенного алгоритма МГУА. На первом ряду селекции множества  $\Gamma_1^{(1)}$  образуют входные переменные. Из данного множества отбирается подмножество  $R_1^{(1)}$  по оценке смещения коэффициентов (9). Затем строится новое множество  $\Gamma_1^{(2)}$  обобщенных переменных, элементами которых являются произведения элементов множеств  $\Gamma_1^{(1)}$  и

$R_1^{(1)}$ . По этому же критерию  $n_{CM}$  из  $\Gamma_1^{(2)}$  выбирается подмножество  $R_1^{(2)}$ . Аналогично получаем  $\Gamma_1^{(3)} = R_1^{(2)} \otimes \Gamma_1^{(2)}$  и т.д. После выполнения  $l$  циклов коррекции входного описания получаем множества  $\Gamma_1 = \Gamma_1^{(1)} \cup \Gamma_2^{(2)} \cup \dots \cup \Gamma_1^{(2)}$ , из которого по оценке  $n_{CM}$  выделяем подмножество  $R_1$  «перспективных» обобщенных переменных первого ряда селекции. Окончательный выбор наилучшей переменной первого ряда  $z_1$  выполняется по второму ряду селекции по минимуму  $n_{CM}$  для моделей второго ряда. Частное описание второго ряда находится из множества  $\Gamma_2$ , которое формируется таким образом, как и множество  $\Gamma_1$ . Отличие только в том, что  $\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_1 \cup \Gamma_1 \otimes R_1$ . На  $S$ -ом ряду селекции эвристическое правило формирования множества аргументов можно интерпретировать как:

61 QUOTE

$\Gamma_s = \Gamma_1 \cup \Gamma_1 \otimes (R_1 \cup R_1 \cup \dots \cup R_1)$  выполняется  
 $\Gamma_s = \Gamma_1 \cup \Gamma_1 \otimes (R_1 \cup R_1 \cup \dots \cup R_1)$  всегда, что не приводит к быстрому вырождению процесса селекции.

**Литература:**

- Идиев М.Т., Сафаров Б.С., Файзуллоев У. Пиролиз газ конденсатов с использованием метода предварительной турбулизации азотной плазмы// Докл. АН РТ.
- Идиев М.Т., Сафаров Б.С., Файзуллоев У.Н., Шерматов Н. Об эффективности метода барботажа и предварительной турбулизации азотной плазмы в пиролизе газ конденсатов// Ж. Физика и химия обработки материалов.
- Идиев М.Т., Сафаров Б.С., Файзуллоев У.Н. Об эффективности метода барботирования в плазмохимическом пиролизе газ конденсатов// Докл. АН РТ, Том 54. №2.2011г.стр. 136-140.
- Идиев М.Т., Файзуллоев У.Н. О плазмохимическом пиролизе газовых конденсатов в азотной плазме// Ж. Физика и химия обработки материалов.

Рецензент: д.хим.н. Солиев Д.