

УДК 66.092-977  
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4364  
Шифр специальности ВАК 2.6.13

## Выбор численных методов решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений для быстродействующей модели пиролиза углеводородного сырья

В.В. Козлов<sup>1,2</sup>✉, И.М. Долганов<sup>1</sup>, С.С. Слободин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск*

<sup>2</sup> *ООО «НИОСТ», Россия, г. Томск*

<sup>3</sup> *ООО «СИБУР-Кстово», Россия, г. Кстово*

✉kozlovvv@tpu.ru

**Аннотация.** *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью увеличения производства легких олефинов. Применение систем усовершенствованного управления технологическим процессом и оптимизации в реальном времени позволяет повысить эффективность пиролизных производств, но требует быстродействующей математической модели процесса. **Цель:** выбор метода численного решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений, обеспечивающего наибольшее быстродействие при расчете реакционного змеевика печи пиролиза. Сокращение времени, затрачиваемого на расчет каждого сценария, позволит использовать предлагаемую модель для задач оптимизации технологического процесса в реальном времени. **Объект:** математическая модель пиролиза этана, методы численного решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений. **Методы:** системный анализ, математическое моделирование. Для решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений применялись различные численные методы в явном виде, отличающиеся способом выбора шага интегрирования. **Результаты.** Разработана и опробована стационарная модель пиролиза этановой фракции. На разработанной модели выполнено сравнение скорости расчета при использовании численных методов решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений с фиксированным и с адаптивным шагом и показано, что использование адаптивного шага при интегрировании позволяет сократить время расчета более чем в 20 раз (с более чем 11 ч до 34 мин) при сохранении точности расчетов. Такие результаты связаны с различными скоростями реакций по профилю реакционного змеевика – в зонах высоких температур и высоких концентраций исходных веществ требуется сокращение шага интегрирования для получения требуемой точности, в то время как на участках, характеризующихся низкими скоростями реакций, допустимо увеличение шага и сокращение общего количества расчетных итераций.

**Ключевые слова:** пиролиз, углеводородное сырье, численные методы, решение систем обыкновенных дифференциальных уравнений, адаптивный шаг интегрирования

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-79-00233.

**Для цитирования:** Козлов В.В., Долганов И.М., Слободин С.С. Выбор численных методов решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений для быстродействующей модели пиролиза углеводородного сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 202–211. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4364

---

UDC 66.092-977

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4364

## Selection of numerical method for solving ordinary differential equation systems for a high-speed model of hydrocarbons steam cracking

V.V. Kozlov<sup>1,2✉</sup>, I.M. Dolganov<sup>1</sup>, S.S. Slobodin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

<sup>2</sup> LLC «NIOST», Tomsk, Russian Federation

<sup>3</sup> LLC «SIBUR-Kstovo», Kstovo, Russian Federation

✉kozlovvv@tpu.ru

**Abstract. Relevance.** The need to increase production of light olefins. The use of advanced process control systems and Real-Time Optimization makes it possible to increase the efficiency of steam cracking plants, but requires a high-speed mathematical model of the process. **Aim.** To select a method for numerical solution of systems of ordinary differential equations, which provides the highest speed when calculating the reaction coil of a steam cracking furnace. Reducing the time spent on calculating each scenario will allow the proposed model to be used for real-time process optimization tasks. **Object.** Mathematical model of ethane steam cracking, numerical methods for ordinary differential equations systems solution. **Methods.** System analysis, mathematical modeling. To solve the ordinary differential equations systems, various explicit numerical methods were used, differing in approach to integration step determination. **Results.** The authors have developed and tested a steady-state model of ethane steam cracking. The developed model was used to compare the calculation time required for solving ordinary differential equations systems using different numerical methods. It was demonstrated, that the use of an adaptive integration step reduces calculation time by more than 20 times (from more than 11 hours to 34 minutes) while maintaining the accuracy of calculations. This is due to different reaction rates through the length of the reaction coil – in areas of high temperatures and high concentrations of reagents, a reduction in the integration step is required to obtain the desired accuracy. And in low reaction rates areas an increase in the step and reduction in the total calculated iterations are acceptable.

**Keywords:** pyrolysis, hydrocarbon feedstock, numerical methods, ordinary differential equations solution, adaptive integration step

**Acknowledgements:** Study is supported by the Russian Scientific Foundation grant no. 21-79-00233.

**For citation:** Kozlov V.V., Dolganov I.M., Slobodin S.S. Selection of numerical method for solving ordinary differential equation systems for a high-speed model of hydrocarbons steam cracking. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 202–211. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4364

### Введение

Легкие олефины являются основным сырьем для глубоких переделов нефтехимической и химической промышленности. Продукты пиролиза углеводородов являются сырьем для производства пластиков, синтетических волокон, каучуков и др. [1] и товаров народного потребления и промышленного назначения. В связи с постоянно растущим спросом на легкие олефины для дальнейших переделов присутствует необходимость повышения эффективности пиролизных производств. Одним из способов оптимизации работы печей пиролиза является применение систем усовершенствованного управления технологическим процессом (СУУТП) и оптимизации в реальном времени (RTO – Real-Time Optimization). Для работы таких систем требуется модель процесса пиролиза, не только адекватно предсказывающая основные параметры технологического режима, но и способная также выполнять расчеты

оптимизационных сценариев за короткое время, что необходимо для компенсации возникающих возмущений процесса в реальном времени.

### Проблематика моделирования и методы исследования

Одной из особенностей процесса пиролиза является одновременное протекание большого количества реакций (до 3288 реакций со 128 компонентами и 20 радикалами [2]). Такое количество реакций и вовлеченных в них компонентов накладывают ограничения на применяемые численные методы решения систем ОДУ, т. к. увеличивается общее количество решаемых уравнений. Для снижения количества расчетных компонентов прибегают к использованию псевдокомпонентов, объединяющих близкие по свойствам вещества [3, 4]. Отдельно стоит вопрос о выборе реакций, которые необходимо включать в решаемую систему для получе-

ния требуемой точности расчета, и об определении кинетических параметров используемых реакций.

Решение данной системы осложняется жесткостью системы ОДУ материального баланса, которая связана с большими различиями в кинетических параметрах различных реакций (молекулярных и радикальных), а также тем, что малые концентрации радикалов в потоке (порядка до  $10^{-30}$  мольн. долей) вносят существенный вклад в скорости образования/исчезновения молекулярных веществ за счет высоких значений констант скоростей реакций, в которых участвуют радикалы [5].

Такие особенности решаемой системы приводят к необходимости интегрирования с минимальными шагами по длине (времени), что при использовании традиционных численных методов значительно увеличивает затраты машинного времени на расчет.

При этом чем выше концентрации исходных веществ и температура в реакционной области, тем выше скорости реакций и, соответственно, производные концентраций компонентов на каждом шаге. На участках высоких скоростей реакций требуется еще большее измельчение расчетной сетки.

### Разработка модели пиролиза

Предметом исследования является математическая модель реакционного змеевика печи пиролиза, реализованная в виде программного кода на языке Python.

Разрабатываемая модель состоит из семи пользовательских модулей. Структура модели показана на рис. 1.

В модуле основных классов описаны методы расчета термодинамических свойств индивидуальных компонентов (теплоемкость по уравнению DIPPR 107 [6] и энтальпия интегрированием от энтальпии образования в стандартных условиях) и их смесей. На каждом шаге расчета изменяется состав реакционной смеси и, соответственно, плотность, и

объемный расход смеси. Для расчета термодинамических свойств потока на данном этапе используется уравнение состояния идеального газа. Результатом работы модуля основных классов являются рассчитанные термодинамические свойства чистых компонентов и затем многокомпонентного потока на каждом шаге интегрирования.

В модуле кинетики выполняется расчет скорости химических реакций и непосредственно решение реактора идеального вытеснения в стационарной постановке задачи ( $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$ ), проверяется материальный баланс реактора. Изменение концентраций реагирующих компонентов описывается следующим уравнением:

$$u \frac{\partial C_i}{\partial l} = \sum W_{ij},$$

где  $C_i$  – концентрация соответствующего  $i$ -го вещества, моль/ $\text{м}^3$ ;  $u$  – линейная скорость потока, м/с;  $\partial l$  – элементарная длина ячейки интегрирования, м;  $t$  – длина змеевика, м;  $W_j$  – скорость  $j$ -й реакции по  $i$ -му веществу, моль/( $\text{м}^3 \cdot \text{с}$ ).

Скорость реакции определяется по закону действующих масс, константа скорости реакции – по уравнению Аррениуса. Обратные реакции учитываются как самостоятельные реакции.

$$W_j = k \cdot \prod C_i,$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го реагента, моль/ $\text{м}^3$ ;  $k$  – константа скорости реакции

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $\text{с}^{-1}$  для одномолекулярных реакций или  $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  для реакций с двумя реагентами;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль.

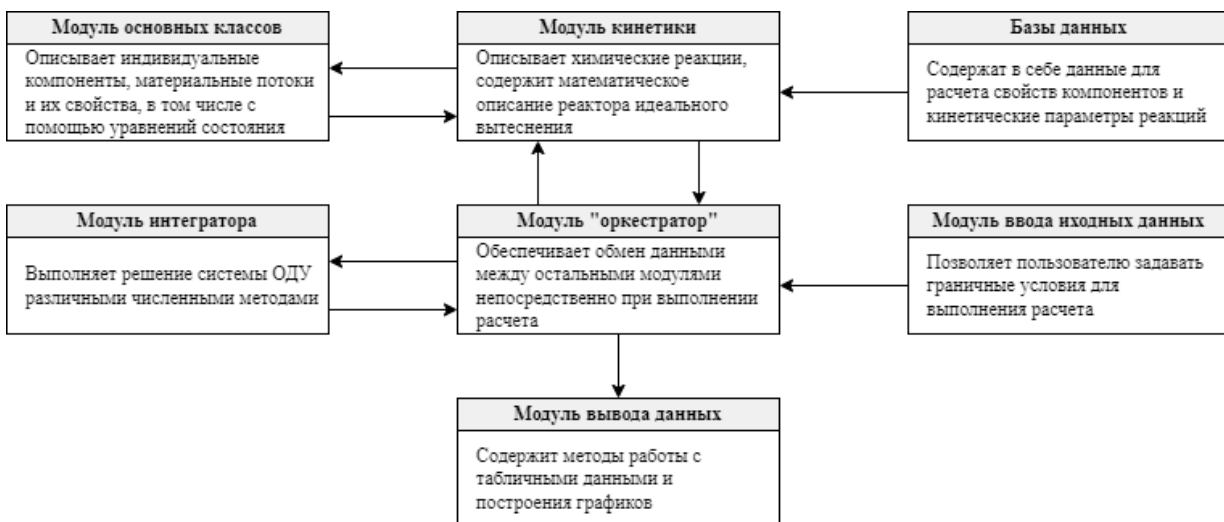


Рис. 1. Структура разрабатываемой модели

Fig. 1. Model structure

Тепловой баланс на каждом шаге рассчитывается по уравнению:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum -\Delta H_j \cdot W_j \cdot R}{P \cdot C_p},$$

где  $\Delta H_j$  – тепловой эффект  $j$ -й реакции, Дж/моль;  $R$  – газовая постоянная, (м<sup>3</sup>·МПа)/(моль·К);  $P$  – давление, МПа;  $C_p$  – теплоемкость реакционной смеси, Дж/(моль·К)

При этом расчет теплообмена с дымовыми газами печи не реализован, однако доступно задание распределенной по длине змеевика тепловой нагрузки. Введение внешней тепловой нагрузки учитывается в расчете добавлением дополнительного слагаемого:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\sum -\Delta H_j \cdot W_j + Q) \cdot R}{P \cdot C_p},$$

где  $Q$  – удельный тепловой поток к змеевику от дымовых газов, Дж/(с·м<sup>3</sup>).

Кинетическая модель процесса представлена в виде матриц предэкспонент и энергий активации, а также функций расчета скорости реакции и теплового эффекта, с помощью которых составляется матрица скоростей реакций и рассчитывается суммарный тепловой эффект. Представление кинетических параметров протекающих реакций в виде матрицы позволяет вести расчет скоростей и тепловых эффектов всех реакций одновременно.

При относительно больших шагах интегрирования (от 10<sup>-6</sup> м, в зависимости от условий протекания реакций) расход вещества, рассчитанный с учетом параллельного протекания реакций, в которых в качестве реагентов участвуют одни и те же вещества, может оказаться больше, чем содержание данного вещества в потоке

$$\sum_j W_{ij} \cdot dv > F_i,$$

где  $dv$  – объем элементарной ячейки интегрирования, м<sup>3</sup>;  $F_i$  – мольный расход  $i$ -го компонента.

Такое поведение модели наблюдается в зонах высоких скоростей реакций, когда шаг интегрирования выбирается такой, что предположение о постоянной скорости реакций внутри на всем протяжении ячейки интегрирования не применимо. При использовании схемы интегрирования с постоянным шагом избежать таких ситуаций можно только выбором такого шага интегрирования, который будет обеспечивать решение системы на участке с самыми высокими скоростями реакции. При этом на менее нагруженных участках змеевика настолько малый шаг интегрирования может оказаться избыточным. Схемы интегрирования с адаптивным шагом позволяют регулировать шаг интегрирования по длине змеевика, в то числе с учетом описанного ограничения.

Результатом работы модуля кинетики являются рассчитанные скорость и тепловой эффект всех реакций, протекающих в модели при заданных начальных условиях.

Представленный набор уравнений численно решается на каждом шаге в модуле интегратора. В качестве граничных условий расчета используется следующий набор ограничений:

$$T(l_0) = T_0,$$

$$C_i(l_0) = C_{i0},$$

$$P(l) = \text{const} = P_0.$$

В интеграторе реализовано два метода решения ОДУ: явный метод Рунге–Кутты–Фельберга пятого порядка [7] и явный метод Рунге–Кутты–Мерсона пятого порядка с адаптивным шагом [8]. На первых этапах разработки модели использовался только метод со статичным шагом интегрирования. На простых кинетических схемах процесса (до 7–10 реакций) и для коротких змеевиков (до 2 м), на которых проводилась отладка модели, использование неизменного шага интегрирование не приводило к каким-либо проблемам при выполнении расчетов и проведении численных экспериментов. Однако с увеличением количества реакций в используемой кинетической модели и при переходе к параметрам змеевика, близким к промышленным аппаратам, время каждого расчета увеличилось до неприемлемых значений (8 и более часов). Такое поведение расчетной модели, несмотря на приемлемую точность расчета, значительно усложняет отладку модели, а также практически полностью исключает возможность использования разрабатываемой модели для решения задач в промышленности. Внедрение метода решения систем ОДУ с автоматическим подбором величины шага интегрирования позволило решить часть возникших проблем.

Реакционный змеевик разбивается на элементарные ячейки с длиной, равной шагу интегрирования, и на каждом последующем шаге находится решение материальных и тепловых балансов по формулам:

$$k_0 = h_0 \cdot f(x_i, y_i),$$

$$k_1 = h_0 \cdot f(x_i + 1/3 \cdot h_0, y_i + 1/3 \cdot k_0),$$

$$k_2 = h_0 \cdot f(x_i + 1/3 \cdot h_0, y_i + 1/6 \cdot k_0 + 1/6 \cdot k_1),$$

$$k_3 = h_0 \cdot f(x_i + 1/3 \cdot h_0, y_i + 1/8 \cdot k_0 + 3/8 \cdot k_2),$$

$$k_4 = h_0 \cdot f(x_i + h_0, y_i + 1/2 \cdot k_2 - 3/2 \cdot k_0 + 2 \cdot k_3),$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{k_0 + 4 \cdot k_3 + k_4}{6},$$

где  $y_i$  – значение искомой функции на в точке  $x_i$ ;  $y_{i+1}$  – значение функции в точке  $x_i + h$ ;  $h$  – шаг интегрирования.

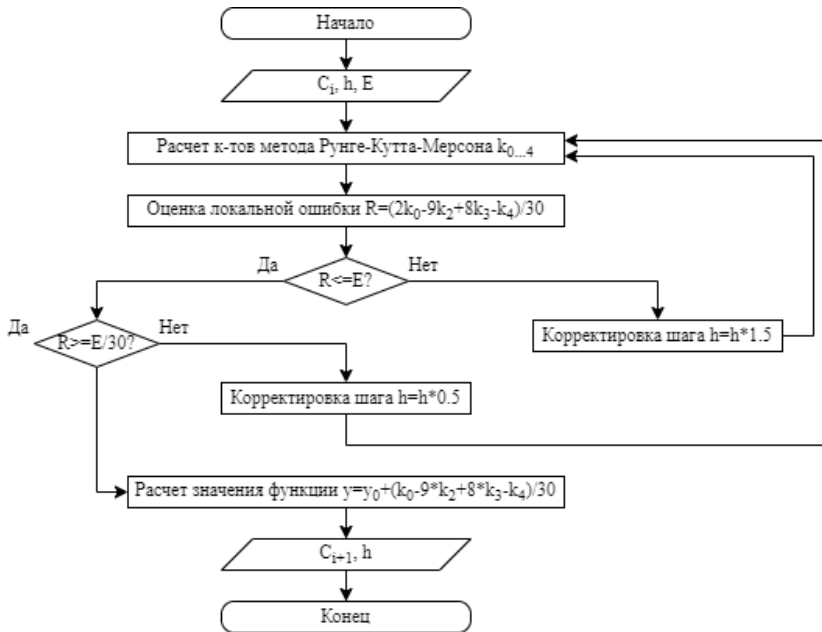


Рис. 2. Используемый алгоритм выбора шага интегрирования  
 Fig. 2. Step selection algorithm used

Для контроля точности на каждом шаге интегрирования вычисляется локальная ошибка округления по формуле:

$$R = (-2k_0 + 9k_2 - 8k_3 + k_4) / 30.$$

Алгоритм выбора шага интегрирования на каждой итерации приведен на рис. 2. Алгоритм основан на методе Рунге–Кутты–Мерсона [8, 9] и упрощен в части расчета величины нового шага.

При этом на каждом шаге также проверяется материальный баланс ячейки и, если рассчитанное уменьшение количества какого-либо вещества оказывается меньше его содержания в потоке, шаг интегрирования дополнительно уменьшается. Увеличение шага при смягчении условий протекания реакций происходит за счет алгоритма выбора шага по оценке локальной ошибки округления – обычно ошибка на таких участках меньше, чем заданная нижняя граница.

Результатом работы модуля интегратора является набор новых граничных условий – состав реакционной смеси, температура потока, координата  $l$  после каждого шага.

Возможность подключения создаваемых пользователем баз данных компонентов и реакций поз-

воляет выполнять расчеты с использованием различных кинетических моделей.

Модули ввода и вывода данных служат для постановки пользователем расчетной задачи и просмотра результатов расчетов.

Описанная модель была опробована на одном наборе данных действующего производства пиролиза СИБУР-Кстово. Для опробования модели были взяты данные по режиму работы и составам сырья и пирогаза печи пиролиза F-01A за 31.03.2011 г. В расчетах использовалась упрощенная кинетическая модель пиролиза этана, состоящая из 56 реакций по [10]. Данная модель включает в себя основные реакции, свойственные для пиролиза легкого сырья – пропан-бутановой фракции – и применима для расчета печей, работающих на этановых режимах. Параметры некоторых реакций, используемых в модели, приведены в табл. 1. Значительное влияние на работу змеевика оказывает образование отложений кокса на стенках труб [11, 12], однако на данном этапе предлагаемые в [10] реакции коксообразования не учтены в общей схеме превращений для упрощения расчетов.

Таблица 1. Используемая кинетическая модель

Table 1. Kinetic model used

Реакция/Reaction	A	Ea	Реакция/Reaction	A	Ea
	[s <sup>-1</sup> ] [ml/mol/s]	[kJ/mol]		[s <sup>-1</sup> ] [ml/mol/s]	[kJ/mol]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	4,0·10 <sup>16</sup>	365,84	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sup>*</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>*</sup> + H <sub>2</sub>	8,0·10 <sup>11</sup>	16,71
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	8,0·10 <sup>16</sup>	309,3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H <sup>*</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>*</sup> + H <sub>2</sub>	1,0·10 <sup>14</sup>	40,57
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>*</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>*</sup>	1,5·10 <sup>16</sup>	343,39	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>*</sup> + CH <sub>4</sub>	1,0·10 <sup>13</sup>	54,38
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>*</sup> + H <sup>*</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,0·10 <sup>13</sup>	0	CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,3·10 <sup>13</sup>	0

При опробовании модели сравнивались расчетные значения выходов основных продуктов пиролиза этана. Использованные исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 2, 3.

**Таблица 2.** Исходные данные для верификации расчетной модели

**Table 2.** Initial data for model verification

Параметр Parameter	Значение Value
Расход сырья, кг/ч/Feed rate, kg/hr	8360
Состав сырья, мольн. Доли/Feed composition, mol. fract.	
Метан/Methane	0,0313
Этан/Ethane	0,945
Пропан/Propane	0,0019
Пропилен/Propylene	0,0001
Изобутан/i-Butane	0,0001
н-Бутан/n-Butane	0,0037
Бутен/Butene	0,0092
н-Пентан/Pentane	0,0008
Изопентан/i-Pentane	0,0062
Гексан/Hexane	0,0018
Расход пара, кг/ч/Dilution steam rate, kg/hr	3850
Давление, МПа/Pressure, MPa	0,518
Температура/Temperature, K	1124
Длина змеевика, мм/Coil length, mm	7700
Труба змеевика, мм×мм/Coil dimensions, mm×mm	90×6,5
Кол-во змеевиков, шт/Number of coils, pcs.	16

**Таблица 3.** Результаты опробования расчетной модели

**Table 3.** Model verification results

Состав продукта, мольн. доли Composition, mol. fract.	Факт Actual	Расчет Calculated	Отн. ошибка Rel error, %
Водород/Hydrogene	0,3750	0,3618	-3,5
Метан/Methane	0,0942	0,0573	-39,2
<b>Этан/Ethane</b>	<b>0,1784</b>	<b>0,1775</b>	<b>-0,5</b>
<b>Этилен/Ethylene</b>	<b>0,3295</b>	<b>0,3756</b>	<b>14,0</b>
Ацетилен/Acetylene	0,0041	0,0129	218,3
Пропан/Propane	0,0007	0,0012	67,5
Пропилен/Propylene	0,0065	0,0009	-86,8

В текущей версии расчетной модели средняя ошибка по основным компонентам реакционной смеси пиролиза этана: этилену и этану (выделены шрифтом в табл. 3), составляет 7,2 %. По другим компонентам наблюдаются значительные расхождения, связанные, в первую очередь, с несовершенством кинетической модели. Выбор реакций, включаемых в модель, а также кинетические параметры реакций определяют предсказывающую способность модели [4, 13–17]. Доработка используемой кинетической модели является основным фокусом будущей работы.

### Экспериментальная часть исследования

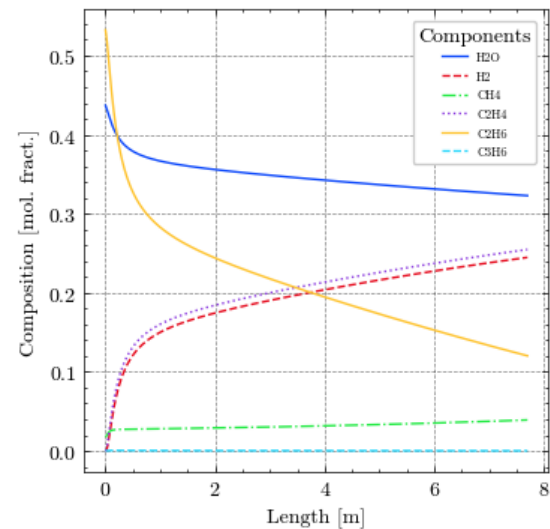
Для изучения влияния шага интегрирования на результаты были выполнены расчеты с различными настройками шага интегрирования.

- Расчет 1 – фиксированный шаг  $10^{-5}$  м;
- Расчет 2 – адаптивный шаг.

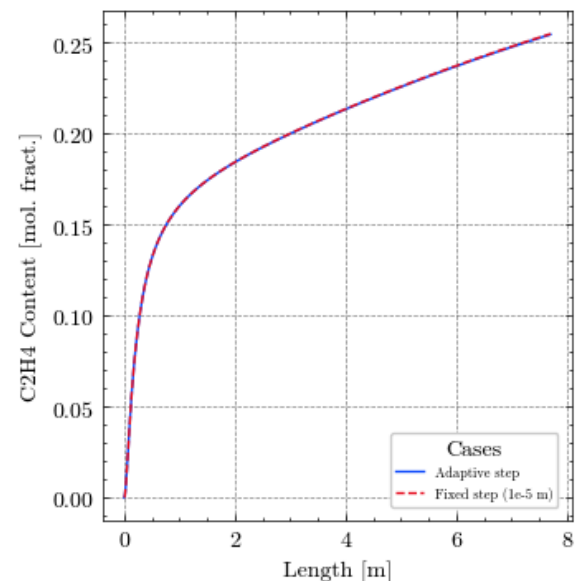
Расчеты выполнялись на тех же исходных данных, на которых проверялась адекватность модели.

На рис. 3 приведен профиль концентраций для расчета 1.

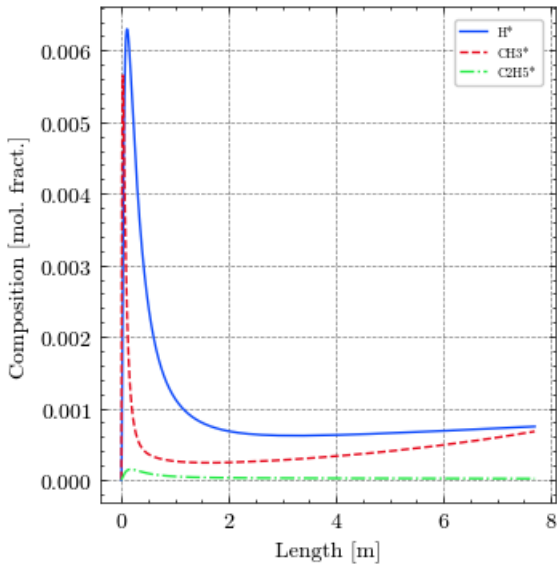
Разницы в профилях концентраций между результатами, полученными с применением фиксированного и адаптивного шага, нет. В этом можно также убедиться сравнив профили концентраций одного из компонентов, полученные в двух расчетах, – например, этилена – на одном графике (рис. 4).



**Рис. 3.** Профили концентраций – Расчет 1  
**Fig. 3.** Concentrations profiles – Case 1

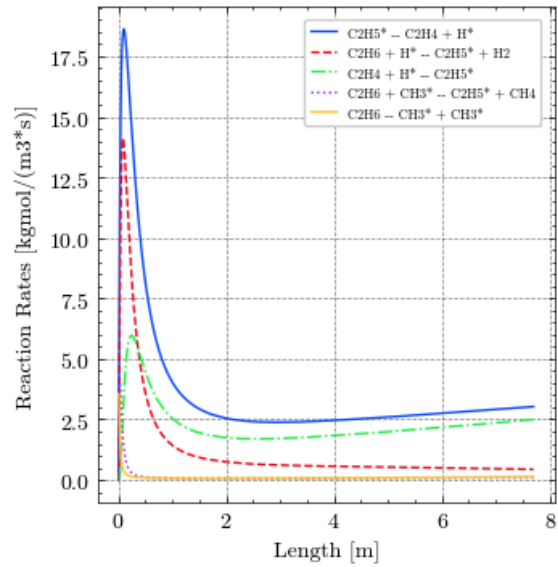


**Рис. 4.** Сравнение результатов расчетов – Профиль концентраций этилена – Расчеты 1 и 2  
**Fig. 4.** Results comparison – Ethylene concentrations profile – Cases 1 and 2



**Рис. 5.** Профили концентраций некоторых радикалов – Расчет 2

**Fig. 5.** Selected radical species concentrations profiles – Case 2



**Рис. 6.** Профили некоторых скоростей реакций – Расчет 2

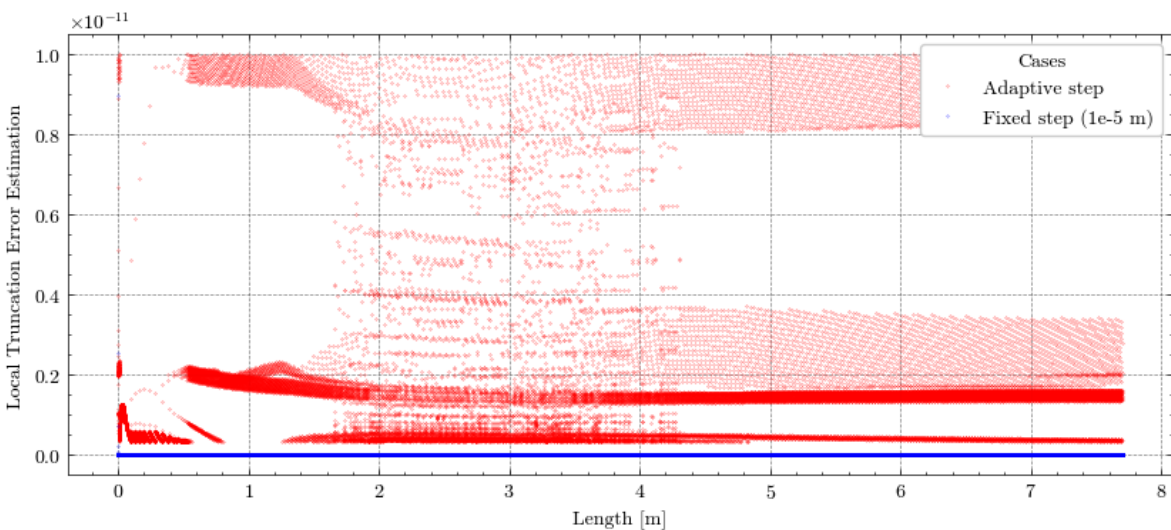
**Fig. 6.** Selected reactions rates profiles – Case 2

При этом форма профилей концентраций компонентов соответствует общепринятому представлению о кинетике процесса пиролиза. Это хорошо видно на примере профилей концентраций радикальных компонентов (рис. 5) – явно прослеживаются зоны инициации реакций, продолжения реакций и обрыва цепи реакций.

Однако машинное время, затраченное на выполнение двух расчетов на одной и той же рабочей станции, различается радикально: 11 ч 32 мин 19,1 с для Расчета 1 против 33 мин 49,1 с для Расчета 2. Соответственно число выполненных итераций составляет 770 тыс. для Расчета 1 и 36,2 тыс. для Расчета 2.

На рис. 7 приведены профили локальной ошибки округления для двух расчетов.

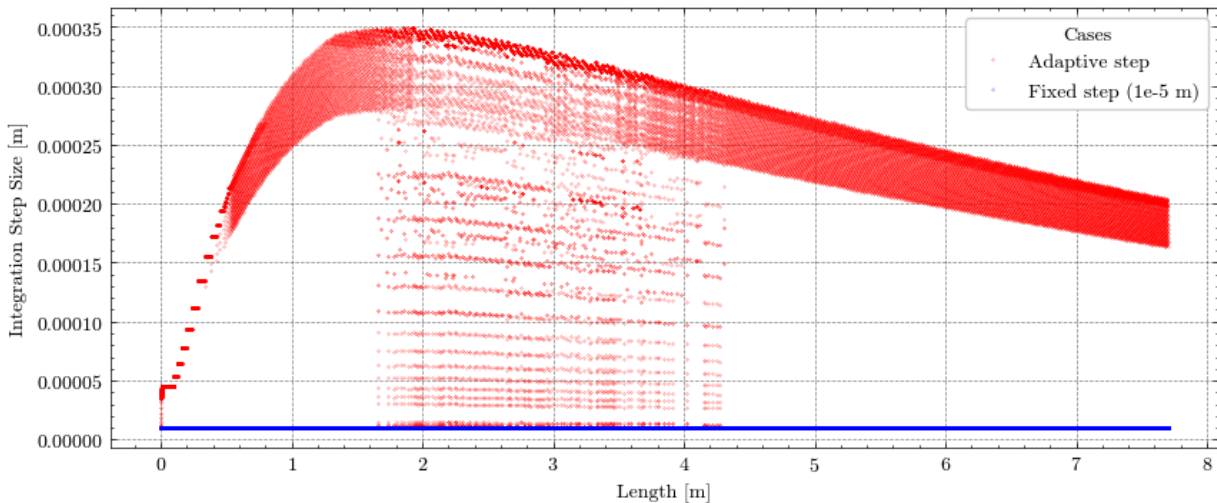
В данном случае максимально допустимым значением ошибки округления было принято  $10^{-11}$  [18]. Видно, что для некоторых участков расчеты выполняются с точностью округления по нижней границе допустимого диапазона, что связано с необходимостью проверки материального баланса – при допустимом значении оценки локальной ошибки округления шаг интегрирования может быть таким, что материальный баланс в ячейке сохраняться не будет (например, расход компонента в реакции будет превышать его количество в ячейке).



**Рис. 7.** Сравнение результатов расчетов – Ошибка округления – Расчеты 1 и 2

**Fig. 7.** Results comparison – Local truncation error – Cases 1 and 2





**Рис. 8.** Сравнение результатов расчетов – Шаг интегрирования – Расчеты 1 и 2  
**Fig. 8.** Results comparison – Step size – Cases 1 and 2

Такое поведение связано с особенностями метода [8] оценки ошибки округления, который не гарантирует достаточно малый шаг для успешного решения системы ОДУ изменения концентраций компонентов. В таких случаях после проверки материального баланса ячейки, если расчетное уменьшение количества вещества превышает его содержание в потоке, шаг интегрирования дополнительно уменьшается.

Однако в некоторых частях змеевика допустимо выполнять расчеты с максимальной ошибкой округления, что позволяет увеличить шаг интегрирования. Так, для Расчета 2 среднее значение оценки локальной ошибки округления составляет  $0,52 \cdot 10^{-11}$  и 12 % итераций выполнены с ошибкой округления, превышающей среднее значение. При этом все итерации выполнены с ошибкой округления большей, чем при Расчете 1, в котором алгоритм не имеет возможности управлять точностью вычислений, что говорит об избыточной точности расчета на некоторых участках змеевика.

На рис. 8 приведены профили размера шага интегрирования для двух расчетов. Пульсации величины шага для Расчета 2 связаны с описанным выше несовершенством метода оценки локальной ошибки округления.

На рис. 6 приведены профили некоторых скоростей реакций для Расчета 2. Явно видно, что алгоритм выбора шага интегрирования допускает увеличение шага на тех участках змеевика, которые характеризуются пониженными скоростями реакций.

При этом из рис. 8 также видно, что минимальный шаг, который выбирает алгоритм, на некоторых участках составляет порядка  $2 \cdot 10^{-5}$  м, что не позволяет сократить время расчета при использовании фиксированного шага простым увеличением шага интегрирования. Так, расчет данной задачи с

шагом интегрирования  $10^{-4}$  м не позволяет свести материальный баланс расчетной ячейки уже после 0,3 м змеевика.

#### Выводы

Таким образом, была разработана математическая модель реакционного змеевика пиролиза, показывающая удовлетворительные результаты при сравнении с данными фактического пробега (до 11 % по основным компонентам). Для повышения точности расчетов и возможности применения модели для оптимизации работы оборудования необходима доработка кинетической модели, реализация расчета потерь давления по змеевику и теплообмена с дымовыми газами.

**Таблица 4.** Сравнение расчетов  
**Table 4.** Results comparison

Параметр Parameter	Расчет 1 Case 1	Расчет 2 Case 2	Различие Difference, %
Кол-во итераций Number of iterations	770000	36214	-95,3
Время расчета Calculation time	11 ч 32 мин 19,1 с	33 мин 49,1 с	-95,1
Состав продуктов (с учетом воды), мольн. доли Products composition (wet), mol. fract.			
Вода/Water	0,3228	0,3228	0,00
Водород/Hydrogene	0,2447	0,2450	0,15
Метан/Methane	0,0391	0,0388	-0,92
Этан/Ethane	0,1203	0,1202	-0,03
Этилен/Ethylene	0,2547	0,2543	-0,13
Ацетилен/Acetylene	0,0088	0,0088	-0,31
Пропан/Propane	0,0008	0,0008	-0,05
Пропилен/Propylene	0,0006	0,0006	0,88

В работе показано, что использование численных методов решения систем ОДУ при расчетах реакционного змеевика печи пиролиза позволяет значи-



тельно сократить затраты машинного времени на расчет при сохранении удовлетворительной точности. Например, при расчете упрощенной схемы пиролиза этана применение адаптивного шага интегрирования позволяет сократить количество расчетных итераций более чем в 21 раз и затрачиваемое на расчет время – в 20 раз. При этом различие по основным компонентам в результатах двух расчетов составляет в среднем 0,31 %. (табл. 4). Сокращение времени расчета достигается за счет увеличения шага интегрирования на тех участках змеевика, для которых характерны пониженные скорости реакций.

Таким образом, для решения промышленных задач, для которых требуется частое (например, 1

раз в 4 часа) обновление результатов расчетов, целесообразно использовать методы интегрирования с адаптивным шагом.

Дальнейшее ускорение расчетов возможно за счет реализации пятишагового неявного метода Гира для решения системы дифференциальных уравнений, который характеризуется высокой стабильностью и точностью при решении жестких систем ОДУ [19, 20].

По представленной модели в дальнейшем планируется вести работы в области доработки солвера с целью увеличения стабильности и скорости расчета, а также учета гидравлических потерь и теплообмена с дымовыми газами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A review on the production of light olefins using steam cracking of hydrocarbons / Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tisler, M. Vakili // *Energies*. – 2021. – Vol. 14 – № 23 – P. 8190.
2. Equation based SPYRO® model and solver for the simulation of the steam cracking process / M.W. van Goethem, F.I. Kleindorst, C. van Leeuwen, N. van Velzen // 10th European Symposium on Computer Aided Engineering. – Florence, 2000 – P. 589–594.
3. Pyrolysis of naphta feedstocks: automatic generation of detailed kinetics and lumping procedures / M. Dente, R. Eliseo, G. Bozzano, S. Pierucci, F.I. Kleindorst, M.W.M. van Goethem // 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. – Barcelona, 2010 – P. 823–828.
4. Khasanov R.G., Murtazin F.R. Prediction of yields of lower olefins during pyrolysis of hydrocarbon feedstock // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2020. – Vol. 56. – P. 341–346.
5. Dente M., Ranzi E., Goossens A.G. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO®) // *Computers & Chemical Engineering*. – 1979. – Vol. 3. – P. 61–75.
6. Aly F.A., Lee L.L. Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy, and entropy // *Fluid Phase Equilibria*. – 1981. – Vol. 6. – P. 169–179.
7. Fehlberg E. Low-order classical Runge–Kutta formulas with stepsize control and their application to some heat transfer problems. – Marshall: NASA Technical Report NASA TR R-315, 1969. – 41 p.
8. Butcher J.C., Johnston P.B. Estimating local truncation errors for Runge–Kutta methods // *Journal of Computational and Applied Mathematics*. – 1993. – Vol. 45. – P. 203–212.
9. Langtangen H.P. Truncation error analysis. – Oslo: University of Oslo, 2013. – 41 p.
10. Cowperthwaite E.V. Mathematical model for ethane pyrolysis in an industrial furnace. – Kingston: Queen's University, 2014. – 177 p.
11. Нестационарное моделирование пиролиза бензиновой фракции / А.А. Бунаев, И.М. Долганов, И.О. Долганова, Е.М. Юрьев // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2023. – Т. 334. – № 3. – С. 73–88.
12. Dolganov I., Bunaev A., Dolganova I. Unsteady-state mathematical modeling of hydrocarbon feedstock pyrolysis // *Processes* – 2020. – Vol. 8 – № 11 – P. 1394.
13. Thermal cracking of ethane and ethane-propane mixtures / G.F. Froment, B.O. van de Steene, P.S. van Damme, S. Narayanan, A.G. Goossens // *Industrial & Engineering Chemistry Process Desing and Development*. – 1976. – Vol. 15. – P. 495–504.
14. Van Geem K. Single event microkinetic model. – Ghent: Universiteit Gent, 2006. – 348 p.
15. Kinetic modelling of pyrolysis processes in gas and condensed phase / M. Dente, J. Bozzano, T. Faravelli, A. Maroungiu, S. Pierucci, E. Ranzi // *Advances in Chemical Engineering*. – 2007. – Vol. 32. – P. 51–166.
16. Equation based SPYRO® model and optimiser for the modelling of the steam cracking proces / M M. van Goethem, M. Dente, N. van Velzen, E. Ranzi // *Escape-12 Supplementary Proceedings*. – Hague, 2002 – P. C23.
17. Empirical modeling of normal/cyclo-alkanes pyrolysis to produce light olefins / X. Hou, B. Chen, Z. Ma, J. Zhang, Y. Ning, D. Zhang, L. Zhao // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 42. – P. 389–398.
18. Chai A. Error estimate of a fourth-order Runge-Kutta method with only one initial derivative evaluation // *Spring Joint Computer Conference*. – Atlantic City, 1968. – P. 467–471.
19. Gear W.C. The simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations // *IEEE Transactions on Circuit Theory*. – 1971. – Vol. 18. – P. 89–95.
20. Fehlberg E. Classical fifth-, sixth-, seventh-, and eight-order Runge–Kutta formulas with stepsize control. – Huntsville: Nasa Technical Report NASA TR R-287, 1968. – 82 p.

## Информация об авторах

**Владимир Валерьевич Козлов**, аспирант отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; ведущий специалист Центра Моделирование ООО «НИОСТ», Россия, 634022, г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270. kozlovvv@tpu.ru; <http://orcid.org/0009-0000-6979-5153>

**Игорь Михайлович Долганов**, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехниче-

ского университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. dolganovim@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9848-4933>

**Степан Сергеевич Слободин**, менеджер по технологии и развитию Службы Главного технолога ООО «СИБУР-Кстово», Россия, 607650, г. Кстово, проезд 4-й, 2. slobodinss@sk.sibur.ru

Поступила в редакцию: 28.08.2023

Поступила после рецензирования: 27.09.2023

Принята к публикации: 20.12.2023

## References

1. Gholami Z., Gholami F., Tisler Z., Vakili M. A review on the production of light olefins using steam cracking of hydrocarbons. *Energies*, 2021, vol. 14, no. 23, pp. 8190.
2. Van Goethem M.W.M., Kleindorst F.I., Van Leeuwen C., Van Velzen N. Equation based SPYRO® model and solver for the simulation of the steam cracking process. *10th European Symposium on Computer Aided Engineering*. Florence, 2000. pp. 589–594.
3. Dente M., Eliseo R., Bozzano G., Pierucci S., Kleindorst F.I., Van Goethem M.W.M. Pyrolysis of naphta feedstocks: automatic generation of detailed kinetics and lumping procedures. *20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Barcelona, 2010. pp. 823–828.
4. Khasanov R.G., Murtazin F.R. Prediction of yields of lower olefins during pyrolysis of hydrocarbon feedstock. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2020, vol. 56, pp. 341–346.
5. Dente M., Ranzi E., Goossens A.G. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO®). *Computers & Chemical Engineering*, 1979, vol. 3, pp. 61–75.
6. Aly F.A., Lee L.L. Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy, and entropy. *Fluid Phase Equilibria*, 1981, vol. 6, pp. 169–179.
7. Fehlberg E. *Low-order classical Runge–Kutta formulas with stepsize control and their application to some heat transfer problems*. Marshall, NASA Technical Report NASA TR R-315, 1969. 41 p.
8. Butcher J.C., Johnston P.B. Estimating local truncation errors for Runge–Kutta methods. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 1993, vol. 45, pp. 203–212.
9. Langtangen H.P. *Truncation error analysis*. Oslo, Iniversity of Oslo, 2013. 41 p.
10. Cowperthwaite E.V. *Mathematical model for ethane pyrolysis in an industrial furnace*. Kingston, Queen's University, 2014. 177 p.
11. Bunaev A.A., Dolganov I.M., Dolganova I.O., Yuriev E.M. Unsteady-state modeling of gasoline fraction. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 3, p. 73–88. (In Russ.)
12. Dolganov I., Bunaev A., Dolganova I. Unsteady-state mathematical modeling of hydrocarbon feedstock pyrolysis. *Processes*, 2020, vol. 8, no. 11, pp. 1394
13. Froment G.F., Van de Steene B.O., Van Damme P.S., Narayanan S., Goossens A.G. Thermal cracking of ethane and ethane-propane mixtures. *Industrial & engineering chemistry process desing and development*, 1976, vol. 15, pp. 495–504.
14. Van Geem K. *Single event microkinetic model*. Ghent, Universiteit Gent, 2006. 348 pp.
15. Dente M., Bozzano J., Faravelli T., Maroungiu A., Pierucci S., Ranzi E. Kinetic modelling of pyrolysis processes in gas and condensed phase. *Advances in Chemical Engineering*, 2007, vol. 32, pp. 51–166.
16. Van Goethem M., Dente M., Van Velzen N., Ranzi E. Equation based SPYRO® model and optimiser for the modelling of the steam cracking process. *Escape-12 Supplementary Proceedings*. Hague, 2002. pp. C23.
17. Hou X., Chen B., Ma Z., Zhang J., Ning Y., Zhang D., Zhao L. Empirical modeling of normal/cyclo-alkanes pyrolysis to produce light olefins. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, vol. 42, pp. 389–398.
18. Chai A. Error estimate of a fourth-order Runge–Kutta method with only one initial derivative evaluation. *Spring Joint Computer Conference*. Atlanta City, 1968. pp. 467–471.
19. Gear W.C. The simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations. *IEEE Transactions on Circuit Theory*, 1971, vol. 18, pp. 89–95.
20. Fehlberg E. *Classical fifth-, sixth-, seventh-, and eight-order Runge–Kutta formulas with stepsize control*. Marshall, Nasa Technical Report NASA TR R-287, 1968. 82 p.

## Information about the authors

**Vladimir V. Kozlov**, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Lead Engineer, LLC «NIOST», 270/2, Kuzovlevsky trakt, Tomsk, 634022, Russian Federation. kozlovvv@tpu.ru; <http://orcid.org/0009-0000-6979-5153>

**Igor M. Dolganov**, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. dolganovim@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9848-4933>

**Stepan S. Slobodin**, Process and Technology Innovations Manager, LLC «SIBUR-Kstovo», 2, lane 4-th, Kstovo, 607650, Russian Federation. slobodinss@sk.sibur.ru

Received: 28.08.2023

Revised: 27.09.2023

Accepted: 20.12.2023