

УДК 531.001.362

DOI: 10.12737/article_59d496ee025461.04790377

А.А. Моисеев, к.т.н.,

(ГосНИИ химмотологии, 121467, Россия, г. Москва, ул. Молодогвардейская, 10)

E-mail: slow.coach@yandex.ru

Критериальная модель химической стабильности в статических условиях

Определены параметры квалификационных экспресс-испытаний химической стабильности окисляющихся смесей углеводородов в статических условиях. Построена критериальная модель, предназначенная для пересчета результатов экспресс-испытаний к эксплуатационным условиям и включающая критерии геометрического, термодинамического и кинетического подобия. Разработана методика параметризации указанной модели, а также синтезирована методика указанного пересчета, базирующаяся на модели бимолекулярного взаимодействия углеводородной смеси с кислородом.

Ключевые слова: экспресс-испытания; ускоренное окисление; искусственное старение; геометрическое подобие; термодинамическое подобие; кинетическое подобие; бимолекулярное взаимодействие; факторное планирование; квалификационные нормативы.

A.A. Moiseev, Can. Eng.

(State RI of Chemmatology, 10, Molodogvardeyskaya Str., Moscow, Russia, 121467)

Criterion model of chemical stability under static conditions

The purpose of the investigation carried out is a definition of qualification express-tests parameters of chemical stability of hydrocarbon oxidation mixtures under static conditions. There was formed a criterion model assigned for the recalculation of express-tests results to operation conditions and including criteria of geometrical, thermo-dynamic and kinetic similarity. There was developed a procedure for parameterization of the model mentioned and synthesized a procedure of the recalculation mentioned based on the model of the bimolecular interaction of a hydrocarbon mixture with oxygen. A method for the account of the additional factors impact based on the factor planning of an experiment and allowing the choice of extremal conditions for maximum oxidation acceleration is offered. There is developed a procedure for a comparative check of the efficiency of the most efficient catalyst based on the application of Grubbs criterion. A similar approach may be used at the assessment of the significance of an irradiation impact, and in whole – for the transformation of multi-level planning into two-level one.

Keywords: express-tests; accelerated oxidation; artificial ageing; geometrical similarity; thermo-dynamic similarity; kinetic similarity; bimolecular interaction; factor planning; qualification standards.

С точки зрения теории подобия моделирование физических процессов сводится к построению их безразмерных инвариантов – критериев подобия, а также соотношений между ними. Как правило, указанные инварианты формируются либо путем нормализации уравнений физических процессов, либо по результатам априорного анализа параметров с использованием π -теоремы [1]. Целью данного исследования являлось определение параметров квалификационных экспресс-испытаний химической стабильности окисляющихся смесей углеводородов в статических условиях. Для решения этой задачи применяются лабораторные реакторы, позволяющие изменять условия окисления в сравнении с эксплуатационными для достижения приемлемой длительности указанных испытаний. Используемые при этом методы подразделяются на методы ускоренного окисления и искусственного старения [2].

Методы первой группы предназначены для экспресс-оценки стабильности в ситуации, когда длительность испытаний является решающим фактором. Они предусматривают значительное повышение температуры процесса в сравнении с эксплуатационной, а также воздействие иных факторов, которое рассматривается далее. В рамках методов второй группы осуществляется лабораторное хранение исследуемых продуктов в строго регламентированных условиях при умеренно повышенных температурах. Преимущество этих методов перед методами искусственного окисления состоит в наиболее близком соответствии условиям реального хранения. Однако считается, что наилучшие оценки химической стабильности достигаются комплексированием методов обеих групп.

В соответствии с вышесказанным в дальнейшем будут исследоваться методы ускоренного окисления. Их применение требует пере-

счета результатов экспресс испытаний к эксплуатационным условиям, что обуславливает необходимость применения критериальной модели. Проведенные предварительные исследования показали, что указанная модель включает [3]:

- критерий *геометрического подобия* лабораторного и натурального реакторов вида $\frac{S}{V^{\frac{2}{3}}}$,

где S, V – поверхность и объем реактора;

- критерий *термодинамического подобия* температур и давлений процесса вида $\frac{P}{c\rho T}$, где P, T – гидростатическое давление и температура смеси, а c, ρ – ее удельная теплоемкость и плотность.

Критерий геометрического подобия может быть использован для выбора габаритов лабораторного реактора. Критерий термодинамического подобия выполняется при произвольной величине температурного приращения ΔT только для идеальных газов в изохорическом процессе [4]. Для жидкостей указанный критерий представляет собой условие выбора возможного температурного приращения. В частности, на его основе в [3] были установлены условия

предельного заполнения герметизированного лабораторного реактора, допускающие в дальнейшем заданное повышение температуры смеси в нем.

Для формирования критерия кинетического подобия была принята известная модель бимолекулярного взаимодействия смеси с кислородом [5]. Схема реализации критерия приведена на рис. 1.

Соответствующее кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{d\rho_{ox}}{dt} = k\rho_m\rho_o$$

$$k = k_0T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

$$\rho_m = \frac{\rho}{\mu}$$

$$\rho_o = \frac{p}{RT}$$
(1)

где ρ_{ox} – молярная плотность осаждаемого окисла; k_0, E_a – опорный коэффициент и энергия активации реакции окисления; ρ_m, ρ_o – молярные плотности смеси и кислорода; ρ, μ – плотность и молярная масса смеси; p, T – парциальное давление и температура окисления.

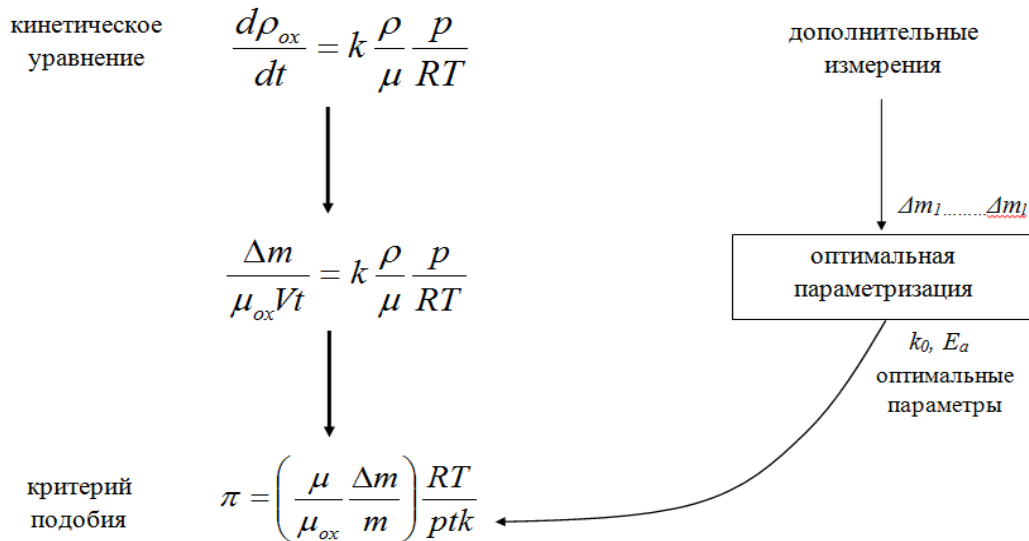


Рис. 1. Критерий химической стабильности

Из уравнения (1) получаем в соответствии с [1]:

$$\frac{\rho_{ox}}{t} = k \frac{\rho}{\mu} \frac{p}{RT} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta m}{\mu_{ox} V t} = k \frac{\rho}{\mu} \frac{p}{RT},$$

где t – длительность испытаний или эксплуатации; V – объем реактора; $\Delta m, \mu_{ox}$ – масса осаждаемого окисла и его молярная масса.

Учитывая, что исходная масса смеси $m = \rho V$, получаем критерий химической стабильности:

$$\pi = \left(\frac{\mu}{\mu_{ox}} \frac{\Delta m}{m} \right) \frac{RT}{ptk} = 1. \tag{2}$$

Критерий (2) позволяет рассчитать потенциальную плотность $\frac{\Delta m}{V}$ для эксплуатационных

условий. Решение о приемлемой стабильности смеси принимается при этом в соответствии с требованиями к потенциальной плотности, упоминаемыми в [2]. Указанные требования с помощью критерия (2) можно также пересчитать в квалификационные нормативы и использовать для принятия решения непосредственно по результатам квалификационных испытаний.

Проблемой на пути реализации описанного подхода является неопределенность величины кинетического коэффициента k . Для ее определения предлагается использовать следующие соображения. Измерения массы осадка Δm проводятся для исследуемой смеси в нескольких температурных точках T_i . Величины k_0 , E_a находим при этом из условия минимума

$$\Delta = \sum_i \left(\frac{ptk_0}{R} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_i}\right) - \frac{\mu}{\mu_{ox}} \frac{\Delta m_i}{m} \right)^2 \rightarrow \min_{k_0, E_a}$$

вытекающего из (2).

Представляет также интерес оценка параметров скорости реакции не для одной, а для класса близких по свойствам смесей. Для ее реализации необходимо провести измерения массы осадка для этих смесей в различных температурных точках и/или в различные моменты времени. Общее условие минимума для определения параметров скорости при этом приобретает вид

$$\Delta = \sum_i \left(\frac{pt_i k_0}{R} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_i}\right) - \frac{\mu_i}{\mu_{ox}} \frac{\Delta m_i}{m} \right)^2 \rightarrow \min_{k_0, E_a}$$

Решение данных задач минимизации осуществляется каким-либо численным методом, например, методом случайного поиска [6], схема которого приведена на рис. 2. Полученные при этом величины k_0 , E_a используются для расчета k для исследуемой смеси при использовании описанной выше процедуры пересчета массы осадка в потенциальную плотность окисла.

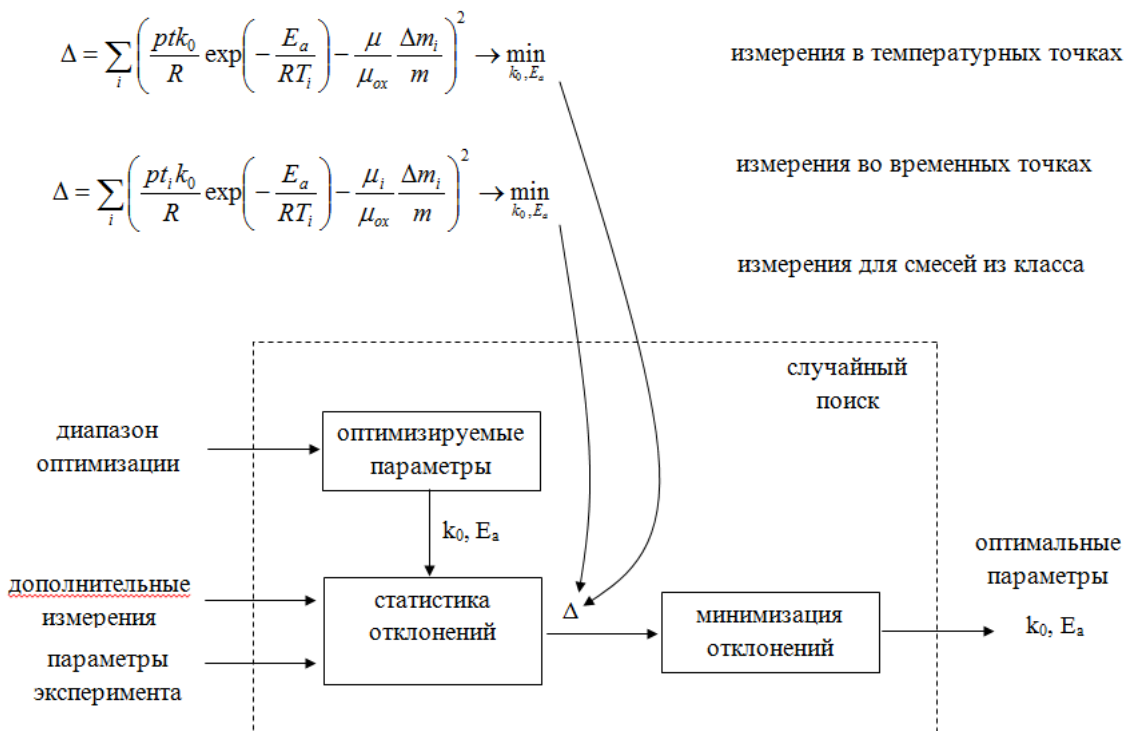


Рис. 2. Оптимальная параметризация

Наряду с изменением температуры и парциального давления кислорода для ускорения процесса окисления можно использовать дополнительные факторы. В этих условиях возникает задача выбора экстремальных условий квалификационных испытаний, позволяющих их максимально ускорить.

Для ее решения может быть использовано двухуровневое факторное планирование экспе-

римента [7] с использованием следующих факторов [2]:

- применяется катализатор или нет;
- используется перемешивание или нет;
- используется повышение давления воздуха или его обогащение кислородом для повышения парциального давления последнего;
- используется облучение зоны реакции в видимом или ультрафиолетовом диапазоне.

По результатам спланированных экспериментов формируется линейно-регрессионная модель, статистический анализ которой, отображенный на рис. 3, дает возможность оценить [8]: воспроизводимость проводимых измерений; значимость факторов в составе регрессионной модели; адекватность регрессионной модели в целом.

Оценке воспроизводимости кратных измерений предшествует их усреднение и расчет их дисперсий s_1^2, \dots, s_N^2 . Решение о воспроизводимости принимается по критерию Кохрейна [9].

Решающей при этом является статистика Кохрейна $C = \frac{\max(s_1^2, \dots, s_N^2)}{s_1^2 + \dots + s_N^2}$, имеющая распре-

деление вида $F_C = F^N(NC, m-1, N(m-1))$,

где F – распределение Фишера; m – кратность измерений; N – общее число факторов. Для расчетного значения статистики вычисляется вероятность его реализации, которое сравнивается с доверительной.

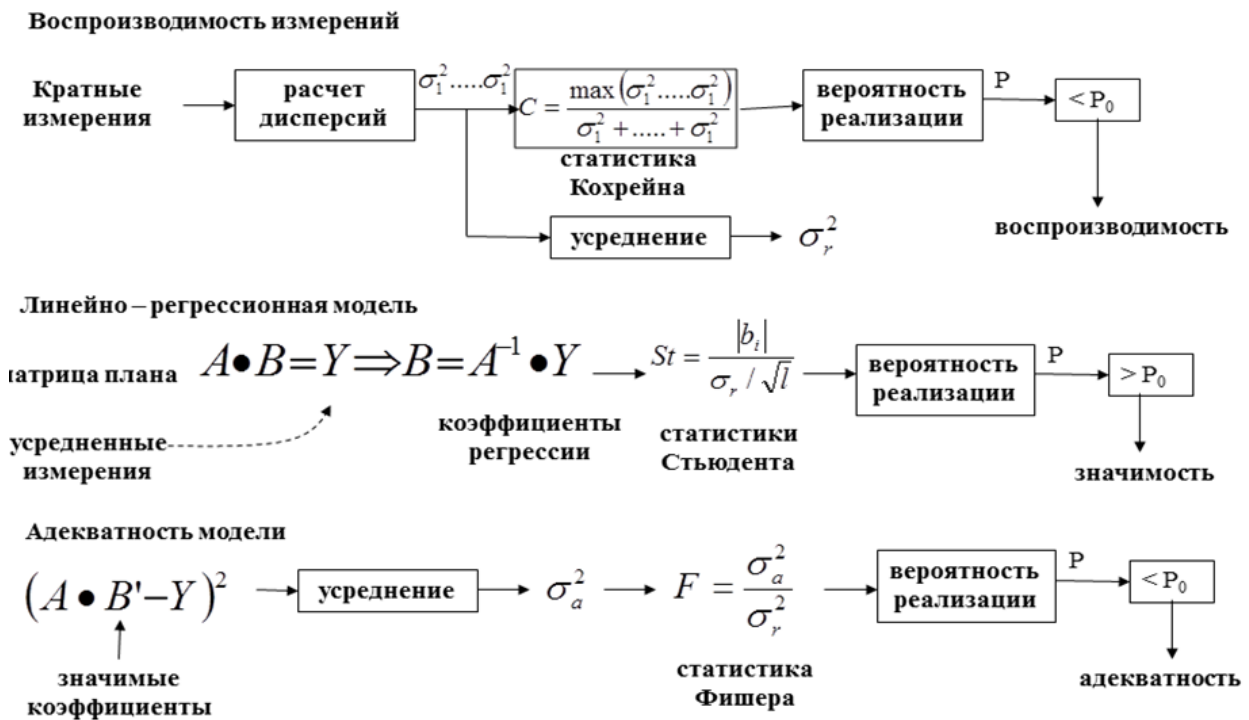


Рис. 3. Статистический анализ

Решение о воспроизводимости принимается, если расчетная вероятность оказывается ниже доверительной. При этом дисперсию воспроизводимости можно оценить как результат усреднения дисперсий отдельных кратных измерений $\sigma^2 = \frac{s_1^2 + \dots + s_N^2}{N}$. В противном случае серия измерений, соответствующая максимальной дисперсии считается аномальной и должна быть повторена.

Расчет коэффициентов линейно-регрессионной модели осуществляется из следующих соображений. Матрица двухуровневого плана является невырожденной матрицей системы линейных уравнений относительно коэффициентов регрессии b_1, \dots, b_N , модули которых (нагрузки факторов) определяют зна-

чимось факторов в составе модели. Правой частью этой системы является вектор усредненных измерений. При этом вектор коэффициентов представляет собой результат перемножения обращенной матрицы плана на вектор усредненных измерений.

Нагрузки фиктивных факторов в модели считаются нулевыми, а отсеивание незначимых факторов осуществляется по критерию Стьюдента. Для этого используются статистики Стьюдента $\frac{|b_1|}{s_b}, \dots, \frac{|b_l|}{s_b}$, где $s_b = \frac{\sigma}{\sqrt{l}}$ – СКО оценки нагрузок нефиктивных факторов.

Решение о значимости соответствующих факторов принимается по критерию Стьюдента с принятой доверительной вероятностью. При этом незначимым считается фактор, вероят-

ность реализации статистики Стьюдента для которого оказывается ниже доверительной. Соответствующий коэффициент регрессии в модели должен быть при этом обнулен. Прочие коэффициенты регрессии для значимых факторов сохраняются в модели.

Решение об адекватности линейно-регрессионной модели определяется по критерию Фишера с использованием решающей статистики, представляющей собой отношение дисперсий адекватности и воспроизводимости.

Дисперсия воспроизводимости определена ранее, а дисперсия адекватности представляет собой результат усреднения квадратов рассогласования значений регрессии и усредненных измерений. Значения регрессии при этом рассчитываются путем умножения матрицы плана на вектор коэффициентов регрессии, в котором обнулены коэффициенты, соответствующие незначимым и фиктивным факторам.

Отношение F дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости представляет собой статистику Фишера, распределение которой имеет вид $F_F = F(F, N, l)$, где F – распределение Фишера с N и l степенями свободы. Решение об адекватности принимается, если вероятность реализации статистики Фишера ниже доверительной. В противном случае делается вывод о неполноте выбранной системы факторов или нелинейном вхождении некоторых из них.

При использовании линейно-регрессионной модели поиск экстремума представляет собой задачу линейного программирования для замкнутой области факторных значений в виде многомерного симплекса. Локальный экстремум линейной регрессии достигается при этом в одной из вершин области и, следовательно, равен экстремальному усредненному измерению, соответствующему одной из строк плана эксперимента.

Симплекс-планирование предусматривает включение в факторную область также симплекса, симметричного рассмотренному. Ему соответствует план эксперимента с инвертированной матрицей факторов, а общая область поиска экстремума образуется исходным, симметричным и дополнительными симплексами, примыкающими к началу координат.

При расширенном планировании, схема которого приведена на рис. 4, для формирования таблиц параметров используются исходный и инвертированный планы. В соответствии с этими таблицами проводятся квалификационные испытания, в ходе которых осуществляются кратные измерения. В ходе обработки этих измерений осуществляется поиск экстремального усредненного измерения, которому соответствует набор параметров или факторов, интерпретируемый как искомые экстремальные условия квалификационных испытаний.

При планировании эксперимента для выбора экстремальных условий испытаний желательно использовать наиболее эффективный катализатор, процедура анализа влияния которого отображена на рис. 5.

С этой целью кратные измерения массы осадка проводятся для каждого из катализаторов, а также для ситуации отсутствия катализатора. Решение о выборе и значимости влияния наиболее эффективного катализатора принимается по критерию Граббса [9]. С этой целью рассчитываются усредненные значения $\Delta m_1, \dots, \Delta m_i$ масс осадка для исследуемых ситуаций и формируется статистика Граббса вида $G = \max_i \left(\frac{\Delta m_i - y}{\sigma} \right)$, где y – среднее арифметическое усредненных измерений, а σ – СКО этих измерений.



Рис. 4. Расширенное планирование

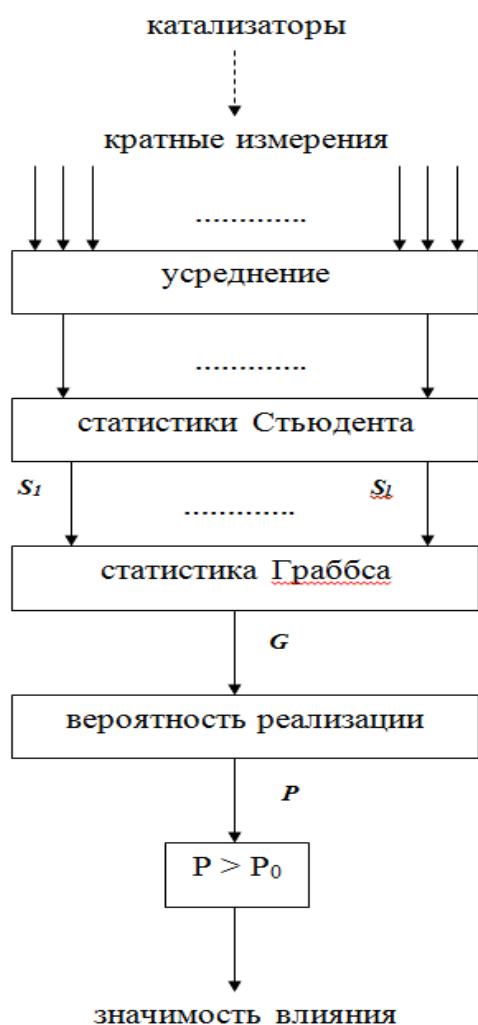


Рис. 5. Анализ влияния катализаторов/ингибиторов

Расчет вероятности реализации данной статистики осуществляется с использованием распределения Граббса [9]. Решение о значимости влияния наиболее эффективного катализатора принимается, если рассчитанная вероятность реализации превышает доверительную. В этом случае указанный катализатор вводится в число упомянутых выше факторов планирования. Заметим, что аналогичный подход можно использовать при оценке значимости влияния облучения, а в целом – для трансформации многоуровневого планирования в двухуровневое.

Параметризация критериальной модели по результатам квалификационных испытаний в экстремальных условиях позволяет провести в этих условиях оценку параметров кинетического коэффициента в соответствии с изложенной выше методикой. Рассчитывая по ним кинетический коэффициент для условий эксперимента и используя его значение для штатных условий, можно, используя критерий (2), оценить массу

окисленного осадка и потенциальную плотность окислов для штатных условий. Используя затем нормативы для потенциальной плотности [2], можно принять решение об удовлетворительности окислительных свойств смеси.

Выводы

1. Разработана критериальная модель химической стабильности углеводородных смесей, предназначенная для пересчета результатов квалификационных экспресс-испытаний к эксплуатационным условиям и включающая критерии геометрического, термодинамического и кинетического подобия. Критерий геометрического подобия может быть использован для выбора габаритов лабораторного реактора, а критерий термодинамического подобия для жидкостей представляет собой условие выбора возможного температурного приращения.

2. На базе кинетического уравнения окисления углеводородов в бимолекулярном приближении синтезирован критерий химической стабильности, представляющий собой условие динамического равновесия указанного окисления. На этой основе разработана процедура параметризации критериальной модели, а также методика пересчета к эксплуатационным условиям.

3. Предложен метод учета влияния дополнительных факторов, основанный на факторном планировании эксперимента и позволяющий выбрать экстремальные условия испытаний для формирования гарантированных нормативов стабильности. Синтезированная по результатам спланированных экспериментов линейно-регрессионная модель позволяет осуществить статистический анализ этих результатов, включая оценку воспроизводимости измерений, а также оценку значимости и полноты введенных в модель факторов.

4. Линейность модели позволяет осуществить выбор экстремальных условий квалификационных испытаний методом последовательных приближений с использованием линейного программирования. Для расширения факторной области поиска экстремума предложено использовать расширенное планирование эксперимента, использующее для выбора параметров эксперимента как прямого, так и инвертированного факторного плана.

5. Предложен метод оценки влияния наиболее эффективного катализатора, базирующийся на критерии Граббса. Он предусматривает предварительное усреднение измерений, относящихся к разным катализаторам и ситуа-

ции отсутствия катализатора, и формирование статистики Граббса по усредненным измерениям. Решение о значимости влияния наиболее эффективного катализатора принимается по вероятности реализации указанной статистики, если она превышает доверительную. В противном случае указанное влияние считается несущественным. Аналогичный подход можно использовать при оценке значимости влияния облечения, а в целом – для трансформации многоуровневого планирования в двухуровневое.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гухман, А.А. Введение в теорию подобия. – М.: Высшая школа, 1973. – 296 с.
2. Саблина, З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив. – М.: Химия, 1972. – 280 с.
3. Моисеев, А.А. Моделирование химической стабильности методом теории подобия // Информационные технологии. – 2015. – Т.21. – №9. – С. 666.
4. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. – М.: Наука. 1990. Т.2. – 592 с.
5. Эмануэль, Н.М., Кнорре, Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
6. Теория и применение случайного поиска/ под ред. Растригина. – Рига: «Зинатне», 1969. – 307 с.
7. Моисеев, А.А. Факторное планирование в последовательной оптимизации // Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». – 2016. – Т. 5. – № 5. – С. 414.

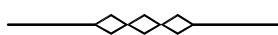
8. Ахназарова, С.Л., Кафаров, В.В. Методы оптимизации экспериментов в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.

9. Моисеев, А.А. Модифицированные критерии статистической однородности // Промышленные АСУ и контроллеры. – 2015. – №11. – С. 20.

REFERENCES

1. Gukhman, A.A. *Introduction in Similarity Theory*. – M.: Higher School, 1973. – pp. 296.
2. Sablina, Z.A. *Composition and Chemical Stability of Motor Fuels*. – M.: Chemistry, 1972. – pp. 280.
3. Moiseyev, A.A. Chemical stability simulation by method of similarity theory // *Information Techniques*. – 2015. – Vol. 21. – No.9. – pp, 666.
4. Sivukhin, D.V. *General Physics Course*. – M.: Science. 1990. Vol.2. – pp. 592.
5. Emmanuel, N.M., Knorre, D.G., *Chemical Kinetics Course*. – M.: Higher School, 1984. – pp. 463.
6. *Theory and Application of Random Search/* under the editorship of Rastrigin. Riga: “Zinatne”, 1969. – pp. 307.
7. Moiseyev, A.A. Factor planning in successive optimization // *Bulletin of National Research Nuclear University “MEPI”*. – 2016. Vol. 5. – No. 5. – pp. – 414.
8. Akhnazarova, S.L., Kafarov, V.V. *Methods of Experiment Optimization in Chemical Technology*. – M.: Higher School, 1985. – pp. 327.
9. Moiseyev, A.A. Modified criteria of statistical uniformity // *Industrial ACS and Controllers*. – 2015. No.11. – pp. 20.

Рецензент д.т.н. Н.Н. Гришин



Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Брянский государственный технический университет"
 Адрес редакции и издателя: 241035, Брянская область, г. Брянск, бульвар 50 лет Октября, 7
 ФГБОУ ВО «Брянский государственный технический университет»
 Телефон редакции журнала: 8-903-592-87-39. E-mail: naukatm@yandex.ru
 Вёрстка А.А. Алисов. Технический редактор А.А. Алисов. Корректор Н.В. Дюбокова.

Сдано в набор 08.09.2017. Выход в свет 31.10.2017.
 Формат 60 × 88 1/8. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 5,88.
 Тираж 500 экз. Свободная цена.



Отпечатано в лаборатории оперативной полиграфии
 Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
 "Брянский государственный технический университет"
 241035, Брянская область, г. Брянск, ул. Институтская, 16