

# Математическое моделирование процесса термического разложения пропана и пропан-пропиленовой фракции

А.Е. Мусина<sup>1</sup>, Р.М. Узянбаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Космонавтов 1, Уфа, Россия, 450062

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Огарёва, Большевикская 38, Саранск, Россия, 430005

**Аннотация.** В статье описано математическое моделирование процесса пиролиза пропана. Модель представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ), которая описывает изменения концентраций компонентов участвующих в реакции веществ во времени. Компьютерная реализация математической модели осуществлена на базе среды программирования MathWorks MATLAB. С помощью программы был произведен поиск оптимальных режимных условий проведения реакции: температурного режима и состава сырья процесса пиролиза.

## 1. Введение

В мире, в том числе и в России, наметилась тенденция к увеличению спроса в низших олефинах, которые являются важными составляющими в нефтехимической промышленности. Их в основном получают пиролизом, т.е. за счет термического разложения углеводородных соединений. Продукты реакции – этилен и пропилен – применяются в химической промышленности для получения пластмассы, полиэтилена и производства многих других веществ.

## 2. Теоретический анализ

В настоящее время более половины перерабатываемого сырья составляет прямогонный бензин (54%) и газойль (6%), остальное – газы с НПЗ и конденсатных месторождений (этан – 29%, пропан – 6%, бутан – 5%) [1-4]. Таким образом, в связи с большими запасами природного газа, стоит вопрос о вовлечении в процесс пиролиза большего количества газов, таких как этан, пропан, бутан, а также их смесей.

В институте катализа имени Г.К. Борескова СО РАН рассматриваются способы создания экономически эффективной технологии переработки для невысоких производительностей путем управления химическими реакциями пиролиза через дополнительную генерацию радикалов в реагирующем газе посредством лазерного излучения, поглощаемого самой смесью реагентов [5-8]. Для этого используется реактор проточного типа с использованием микроволнового излучения. Микроволновое излучение позволяет проводить равномерный нагрев во всем объеме вещества. В результате проведения эксперимента в реакторе с микроволновым излучением были получены экспериментальные данные выхода целевых продуктов при различной температуре. [9-10]. Микроволновое излучение позволило повысить селективность процесса, за счет того, что процесс стал проходить при более высоких температурах.

## 3. Методика

При исследовании механизмов сложных реакций термического разложения пропана и пропан-пропиленовой фракции на начальном этапе моделируются химические превращения без лазерного воздействия. За основу была взята компактная 30 стадийная модель пиролиза

пропана, разработанная Нурисламовой Л.Ф. методами анализа чувствительности [11]. 30 – стадийная модель пиролиза пропана приведена в таблице 1.

Таблица 1.30-стадийная модель пиролиза пропана.

№	Стадия	A, 1/с или см <sup>3</sup> /(моль·с)	E, кДж/моль	N
1	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_5\cdot + CH_3\cdot$	2,78E+18	376	-1,8
2	$C_2H_5\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_3H_8$	2,83E+13	0	-0,5
3	$C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_4 + H\cdot$	4,31E+12	155	1,19
4	$C_2H_4 + H\cdot \rightarrow C_2H_5\cdot$	4,09E+12	4,15	1,49
5	$C_3H_8 + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 + n-C_3H_7\cdot$	2.98E+08	29,93	3,65
6	$C_3H_8 + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 + iso-C_3H_7\cdot$	5,48E+08	22,95	3,46
7	$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow H_2 + n-C_3H_7\cdot$	2,55E+12	28,27	2,54
8	$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow H_2 + iso-C_3H_7\cdot$	1,13E+12	18,71	2,4
9	$n-C_3H_7\cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3\cdot$	1,2E+13	126	0
10	$iso-C_3H_7\cdot \rightarrow C_3H_6 + H\cdot$	1,6E+13	150	0
11	$n-C_3H_7\cdot \rightarrow C_3H_6 + H\cdot$	1,09E+13	149	0,17
12	$C_3H_6 + H\cdot \rightarrow n-C_3H_7\cdot$	1,3E+13	13,64	0
13	$C_3H_8 + C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_6 + n-C_3H_7\cdot$	9,7E+08	38,25	3,65
14	$C_3H_8 + C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_4 + iso-C_3H_7\cdot$	4,79E+10	36,92	3,1
15	$C_3H_6 + H\cdot \rightarrow H_2 + C_3H_5\cdot$	2,61E+11	10,39	2,5
16	$H_2 + C_3H_5\cdot \rightarrow C_3H_6 + H\cdot$	8,37E+10	79,49	2,38
17	$C_3H_8 + C_3H_5\cdot \rightarrow C_3H_6 + n-C_3H_7\cdot$	3,44E+10	83,06	3,3
18	$C_2H_4 + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 + C_2H_3\cdot$	9,45E+09	39,74	3,7
19	$CH_4 + C_2H_3\cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3\cdot$	1,28E+10	22,86	4,02
20	$H_2 + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 + H\cdot$	1,52E+10	36,42	3,12
21	$C_2H_4 + C_2H_3\cdot \rightarrow C_4H_7$	9,21E+11	19	0
22	$C_3H_6 + C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_6 + C_3H_5\cdot$	1,02E+09	27,77	3,5
23	$C_4H_7 \rightarrow C_4H_6 + H\cdot$	6,4E+12	144,2	0
24	$C_4H_7 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3\cdot$	2,1E+13	149,2	0
25	$C_2H_6 + H\cdot \rightarrow H_2 + C_2H_5\cdot$	2,48E+12	35,34	1,5
26	$C_3H_5\cdot \rightarrow C_2H_2 + CH_3\cdot$	3E+13	151	0
27	$C_4H_8 \rightarrow C_3H_5\cdot + CH_3\cdot$	1E+16	305	0
28	$CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$	2,64E+13	0	0
29	$C_3H_5\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_4H_8$	1,64E+13	-0,55	-0,32
30	$C_2H_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_3H_6$	9,56E+14	0,57	-0,54

Предполагается, что в процессе пиролиза принимают участие 17 веществ, из которых 10 – индивидуальные компоненты, 7 – радикалы, которые приведены в таблице 2. Для удобства принята нумерация всех участвующих в реакции компонентов.

Согласно экспериментальным данным, химическая реакция протекает в закрытой системе, без изменения объема. Такая система адекватно описывается законом действующих масс в виде системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, задающихся задачей Коши.

**Таблица 2.** Индивидуальные вещества и радикалы, участвующие в процессе пиролиза.

Индивидуальные вещества	Радикалы
1 – C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 2 – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 3 – CH <sub>4</sub> , 4 – H <sub>2</sub> , 5 – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 6 – C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ,	11 – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>•</sup> , 12 – CH <sub>3</sub> <sup>•</sup> , 13 – H <sup>•</sup> ,
7 – C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> , 8 – C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , 9 – C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 10 – C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	14 – n – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>•</sup> , 15 – i – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>•</sup> ,
	16 – C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>•</sup> , 17 – C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>•</sup>

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_1}{dt} &= -K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_{11} \cdot c_{12} - K_5 \cdot c_1 \cdot c_{12} - K_6 \cdot c_1 \cdot c_{12} - K_7 \cdot c_1 \cdot c_{13} - K_8 \cdot c_1 \cdot c_{13} - K_{13} \cdot c_1 \cdot c_{11} \\
 &\quad - K_{14} \cdot c_1 \cdot c_{16} - K_{17} \cdot c_1 \cdot c_{17} \\
 \frac{dc_2}{dt} &= K_3 \cdot y_{11} - K_4 \cdot c_2 \cdot c_{13} + K_9 \cdot c_{14} + K_{14} \cdot c_1 \cdot c_{16} - K_7 \cdot c_1 \cdot c_{13} - K_{18} \cdot c_2 \cdot c_{12} + K_{19} \cdot c_3 \cdot c_{16} \\
 &\quad - K_{21} \cdot c_2 \cdot c_{16} + K_{24} \cdot c_7 \\
 \frac{dc_3}{dt} &= K_5 \cdot c_1 \cdot c_{12} + K_6 \cdot c_1 \cdot c_{12} + K_{18} \cdot c_2 \cdot c_{12} - K_{19} \cdot c_3 \cdot c_{16} + K_{20} \cdot c_4 \cdot c_{12} \\
 \frac{dc_4}{dt} &= K_7 \cdot c_1 \cdot c_{13} + K_8 \cdot c_7 \cdot c_{13} + K_{15} \cdot c_5 \cdot c_{13} - K_{16} \cdot c_4 \cdot c_{17} - K_{20} \cdot c_4 \cdot c_{12} + K_{25} \cdot c_6 \cdot c_{13} \\
 \frac{dc_5}{dt} &= K_{10} \cdot c_{15} + K_{11} \cdot c_{14} - K_{12} \cdot c_5 \cdot c_{13} - K_{15} \cdot c_5 \cdot c_{13} + K_{16} \cdot c_4 \cdot c_{17} + K_{17} \cdot c_1 \cdot c_{17} - K_{22} \cdot c_5 \cdot c_{11} \\
 &\quad + K_{30} \cdot c_{16} \\
 \frac{dc_6}{dt} &= K_{13} \cdot c_1 \cdot c_{11} + K_{22} \cdot c_5 \cdot c_{11} - K_{25} \cdot c_6 \cdot c_{13} + K_{28} \cdot c_{12} \cdot c_{12} \\
 \frac{dc_7}{dt} &= K_{21} \cdot c_2 \cdot c_{16} - K_{23} \cdot c_7 - K_{24} \cdot c_7 \cdot c_{12} \\
 \frac{dc_8}{dt} &= K_{23} \cdot c_{71} \\
 \frac{dc_9}{dt} &= K_{26} \cdot c_{17} \\
 \frac{dc_{10}}{dt} &= K_{29} \cdot c_{17} \cdot c_{12} - K_{27} \cdot c_{10} \\
 \frac{dc_{11}}{dt} &= K_1 \cdot c_1 - K_2 \cdot c_{11} \cdot c_{12} - K_3 \cdot c_{11} + K_4 \cdot c_2 \cdot c_{13} - K_{13} \cdot c_1 \cdot c_{11} - K_{22} \cdot c_5 \cdot c_{11} + K_{25} \cdot c_6 \cdot c_{13} \\
 \frac{dc_{12}}{dt} &= K_1 \cdot c_1 - K_2 \cdot c_{11} \cdot c_{12} - K_5 \cdot c_1 \cdot c_{12} - K_6 \cdot c_1 \cdot c_{12} + K_9 \cdot c_{14} - K_{18} \cdot c_2 \cdot c_{12} + K_{19} \cdot c_3 \cdot c_{16} \\
 &\quad - K_{20} \cdot c_4 \cdot c_{12} + K_{26} \cdot c_{17} + K_{27} \cdot c_{10} - K_{28} \cdot c_{12} \cdot c_{12} - K_{29} \cdot c_{12} \cdot c_{17} - K_{30} \cdot c_{12} \cdot c_{16} \\
 \frac{dc_{13}}{dt} &= K_3 \cdot c_{11} - K_4 \cdot c_2 \cdot c_{13} - K_7 \cdot c_1 \cdot c_{13} - K_8 \cdot c_1 \cdot c_{13} + K_{10} \cdot c_{15} + K_{11} \cdot c_{14} - K_{12} \cdot c_5 \cdot c_{13} - K_{15} \cdot c_5 \cdot c_{13} \\
 &\quad + K_{16} \cdot c_4 \cdot c_{17} + K_{20} \cdot c_4 \cdot c_{12} + K_{23} \cdot c_7 - K_{25} \cdot c_6 \cdot c_{13} \\
 \frac{dc_{14}}{dt} &= K_5 \cdot c_1 \cdot c_{11} + K_7 \cdot c_1 \cdot c_{13} - K_9 \cdot c_{14} - K_{11} \cdot c_4 + K_{12} \cdot c_5 \cdot c_{13} + K_{13} \cdot c_1 \cdot c_{11} + K_{17} \cdot c_1 \cdot c_{17} \\
 \frac{dc_{15}}{dt} &= K_6 \cdot c_1 \cdot c_{12} + K_8 \cdot c_1 \cdot c_{13} - K_{10} \cdot c_{15} + K_{14} \cdot c_1 \cdot c_6
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

$$\frac{dc_{16}}{dt} = -K_{14} \cdot c_1 \cdot c_{16} + K_{18} \cdot c_2 \cdot c_{12} - K_{19} \cdot c_3 \cdot c_{16} - K_{21} \cdot c_2 \cdot c_{16} + K_{24} \cdot c_7 - K_{30} \cdot c_{12} \cdot c_{16}$$

$$\frac{dc_{17}}{dt} = K_{15} \cdot c_5 \cdot c_{13} - K_{16} \cdot c_4 \cdot c_{17} - K_{17} \cdot c_1 \cdot c_{17} + K_{22} \cdot c_4 \cdot c_{11} - K_{26} \cdot c_{17} + K_{27} \cdot c_{10} - K_{29} \cdot c_{12} \cdot c_{17}$$

Где

$$K = A \cdot \left(\frac{T}{298}\right)^n \cdot e^{\frac{-E}{RT}}, \quad (2)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ;  $E$  – энергия активации,  $\text{кДж/моль}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{кДж/моль} \cdot \text{К}$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ ;  $n$  – температурная экспонента, экспериментально определяемый параметр.

#### 4. Экспериментальная часть

На основе полученной системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс пиролиза, была написана программа в среде MATLAB, позволяющая рассчитать изменение концентрации компонентов во времени (1), а также константы скорости каждой реакции (2). Целью данной работы являлось установление оптимальной температуры ведения процесса, при которой наблюдался максимальный выход этилена. Система дифференциальных уравнений решалась с помощью метода Гира.

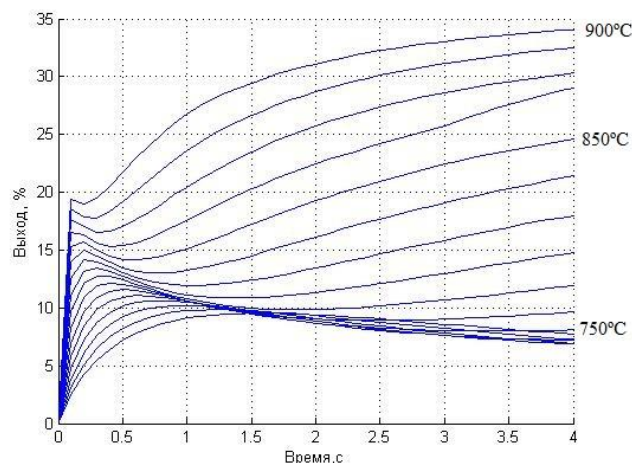
По заводским данным рассматривались три варианта состава исходных реагентов:

- 1) ППФ с большим количеством пропилена - 75% и с содержанием пропана 25%;
- 2) ППФ с равным содержанием пропилена и пропана;

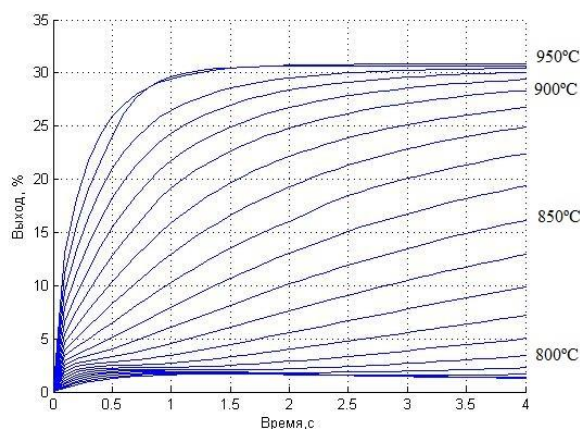
На основе разработанной математической модели вычислительный эксперимент проводили в температурном интервале 750-900 °С с шагом 50°С. Такой интервал и шаг варьирования температуры был принят на основе технологических возможностей работы промышленных реакторов.

#### 5. Результаты

На рисунке 1 приведен график изменения выхода этилена при повышении температуры пиролиза 100% пропана с 750 до 900°С. Из графика видно, что повышение температуры способствует увеличению выхода этилена. Было установлено, что дальнейшее проведение процесса выше 900°С нецелесообразно из-за протекания побочных реакций с образованием нежелательных компонентов, что приводит к снижению выхода этилена. Это подтверждается графиком выхода водорода, представленного на рисунке 2, являющегося нежелательным компонентом, способствующим протеканию реакций гидрирования этилена.



**Рисунок 1.** График зависимости выхода продуктов при росте температуры пиролиза пропана.



**Рисунок 2.** График зависимости выхода водорода при пиролизе 100% пропана с течением времени при повышении температуры.

При проведении вычислительного эксперимента с ППФ фракцией, содержащей 75% пропилена, и с фракцией, имеющей одинаковое количество пропилена и пропана, были получены результаты, представленные на рисунке 2 и 3. Также было установлено, что увеличение температуры способствует увеличению выхода этилена. Обработка результатов эксперимента позволяет определить наилучший состав сырья. Наибольший выход целевого продукта достигается в результате пиролиза пропан-пропиленовых фракций. Наибольший выход этилена составляет 36% при пиролизе ППФ, содержащей одинаковое количество пропана и пропилена.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что пиролиз газообразных пропанов и пропиленов приводят к достаточно высокому выходу ценного этилена.

## 6. Литература

- [1] Хафизов, И.Ф. Современные тенденции развития процесса пиролиза / И.Ф. Хафизов, Р.Р. Мусин // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – С. 231-234.
- [2] Морозов, А.Ю. Получение непредельных углеводородов в процессе пиролиза / А.Ю. Морозов, О.Н. Каратун, А.З. Саушин // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2008. – С. 161-163.
- [3] Беренц, А.Д. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
- [4] Приказ Минэнерго России от 01.03.2012 N 79 (с изм. от 03.12.2014) «О Плана развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года». – СПС «КонсультантПлюс».
- [5] Snytnikov, V.N. A reactor for the study of homogeneous processes using laser radiation energy / V.N. Snytnikov T.I. Mischenko, V.I.N. Snytnikov, I.G. Chernykh // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 150. – P. 231-236.
- [6] Снытников, В.Н. Автокаталитическое газофазное дегидрирование этана в «бесстеночном» реакторе / В.Н. Снытников, Т.И. Мищенко, В.Н. Снытников, О.П. Стояновская, В.Н. Пармон // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 1. – С. 12-20.  
Snytnikov, V.N. Autocatalytic gas-phase dehydrogenation of ethane / V.N. Snytnikov, T.I. Mishchenko, V.I.N Snytnikov, S.E. Malykhin, V.I. Avdeev, V.N. Parmon // Research on Chemical Intermediates. – 2012. – Vol. 38. – P. 1133-1147.
- [7] Snytnikov, V.N. Autocatalytic dehydrogenation of propane / V.N. Snytnikov, T.I. Mishchenko, V.N. Snytnikov, I.G. Chernykh // Research on Chemical Intermediates. – 2014. – Vol. 40. – P. 345-356.
- [8] Полищук, Т.С. Использование микроволнового излучения в нефтехимии / Т.С. Полищук, Г.В. Череватюк, О.В. Патрушева // Молодой ученый. – 2017. – № 2.1. – С. 23-27.

- [9] Рахманкулов, Д.Л. Применение микроволнового излучения в нефтехимических процессах / Д.Л. Рахманкулов, С.Ю. Шавшукова, Р.Р. Даминев // Российский химический журнал об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2008. – № 4. – С. 136-141.
- [10] Нурисламова, Л.Ф. Разработка компактной кинетической модели пиролиза пропана методами анализа чувствительности: диссертация кандидата физико-математических наук // Башкирский государственный университет, Уфа, 2015.

## Mathematical modeling of the process of thermal decomposition of propane and propane-propylene fraction

A.E. Musina<sup>1</sup>, R.M. Uzyanbaev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St. 1, Ufa, Russia, 450062

<sup>2</sup>National Research Mordovia State University, Bolshevistskaya St. 68, Saransk, Russia, 430005

**Abstract.** The article describes the mathematical modeling of the propane pyrolysis process. The model is a system of ordinary nonlinear differential equations (SONDU), which describes the changes in the concentrations of the components of the substances involved in the reaction over time. The computer implementation of the mathematical model is based on the MathWorks MATLAB programming environment. With the help of the program, a search was made for optimal operating conditions for the reaction: the temperature and the composition of the raw materials of the pyrolysis process.