

# Математическое моделирование реакции низкотемпературного парового риформинга смесей легких углеводородов при различных скоростях потока

Л.В. Еникеева<sup>1</sup>

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

**Аннотация.** Проведено комплексное математическое моделирование реакции низкотемпературной паровой конверсии смесей легких углеводородов (C1 – C5). Рассчитаны кинетические параметры реакции паровой конверсии многокомпонентных смесей. Проведено моделирование реакции низкотемпературной паровой конверсии смесей легких углеводородов при различных скоростях потоков на промышленном катализаторе НИАП-07-05. Разработан алгоритм и комплекс программ для моделирования реакции низкотемпературной паровой конверсии легких углеводородов.

## 1. Введение

Большинство действующих промышленных нефтехимических процессов осуществляется в присутствии катализатора. Способы улучшения качества выпускаемой продукции с наименьшими материально-энергетическими затратами за счёт режимных условий практически исчерпаны: максимум температуры определяется допустимыми разогревами в слое катализатора, расход исходных реагентов и давление газа зависит от аппаратного оформления и поддерживаются на предельном уровне. Всё более очевидным становится необходимость более детального изучения механизма химической реакции действующего процесса именно в присутствии катализатора [1]. Кинетическая модель является не только основой моделирования и оптимального управления каталитическим процессом, а также позволяет выбрать эффективные катализаторы [2]. Использование методов математического моделирования вместе с информационными технологиями такими, как теория баз данных, технологии параллельных вычислений позволяет создавать единую информационно-вычислительную аналитическую систему эффективного управления как самого каталитического процесса [3,4], так и восстановления активности катализаторов [5,6].

Сотрудниками Института катализа СО РАН была показана [7] принципиальная возможность проведения низкотемпературной паровой конверсии смесей легких углеводородов на Ni-катализаторах на примере модельной  $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$  смеси. Предложена двухстадийная макрокинетическая модель протекания реакции, включающая реакции паровой конверсии алкана и метанирования  $\text{CO}_2$  [8,9].

Настоящая работа посвящена более подробному описанию метода решения обратной задачи, раскрыты особенности разработки алгоритма, заложенного в основе комплекса программ. Построена кинетическая модель низкотемпературной паровой конверсии смесей легких углеводородов на примере конверсии  $\text{CH}_4\text{-C}_5\text{H}_{12}$  смеси на промышленном катализаторе НИАП-07-05.

## 2. Метод расчета

Имеются экспериментальные данные в следующем виде: состав исходного газа на входе: 45,81 %  $\text{CH}_4$ , 9 %  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 5,71 %  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 2,81 %  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 0,63 %  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , 36,05 %  $\text{H}_2\text{O}$ ; объемная скорость подачи газа  $\text{GHSV (wet)} = 1750$  1/ч; также даны зависимости выходных концентраций  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  от температуры в диапазоне от 260 до 329 °C.

Обратная задача решалась генетическим алгоритмом [Губайдуллин И.М., Еникеева Л.В., Мурзашева Н.Ф. // Системы управления и информационные технологии. 2014. Т. 56. № 2.1. С. 128-133., Sikalo, N., Hasemann, O., Schulz, C., Kempf, A., & Wlokas, I. // International Journal of Chemical Kinetics. 2014. 46(1). P. 41–59.] с 10-ю оптимизируемыми параметрами –  $E_{ref1}$ ,  $k_{ref1}$ ,  $E_{ref2}$ ,  $k_{ref2}$ ,  $E_{ref3}$ ,  $k_{ref3}$ ,  $E_{ref4}$ ,  $k_{ref4}$ ,  $E_{met}$ ,  $k_{met}$  – энергии активации и предэкспоненциальные множители реакций паровой конверсии этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ , пропана  $\text{C}_3\text{H}_8$ , бутана  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , пентана  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  и реакции метанирования  $\text{CO}_2$  соответственно. Размер популяции варьировался от 50 до 200. Ограничения на кинетические параметры задавались согласно физико-химическим представлениям. Процедура оптимизации проводилась с помощью генетического алгоритма.

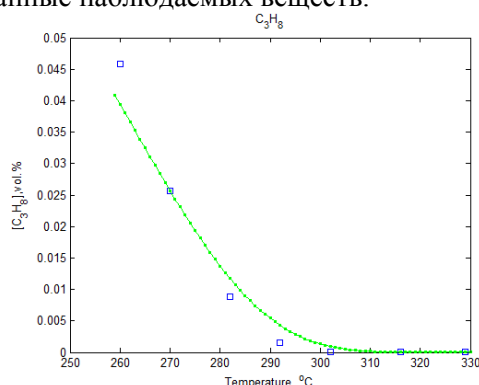
Генетический алгоритм минимизирует функцию приспособленности. Значением данной функции является критерий отклонения экспериментальных данных от вычисленных при решении прямой задачи химической кинетики. В качестве данного критерия использовалось среднее относительное отклонения расчетных концентраций от экспериментальных:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \left| \frac{y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{calc}}{y_{ij}^{exp}} \right|}{N \cdot M} \rightarrow \min \quad (1)$$

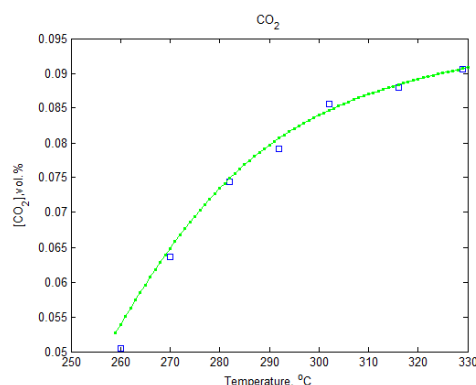
где  $N$  – количество температур,  $M$  – количество наблюдаемых веществ ( $M=7$ ),  $y_{ij}^{exp}$  – экспериментально полученные значения концентраций компонентов на выходе,  $y_{ij}^{calc}$  – рассчитанные в ходе решения прямой задачи концентрации компонентов.

## 3. Результаты работы

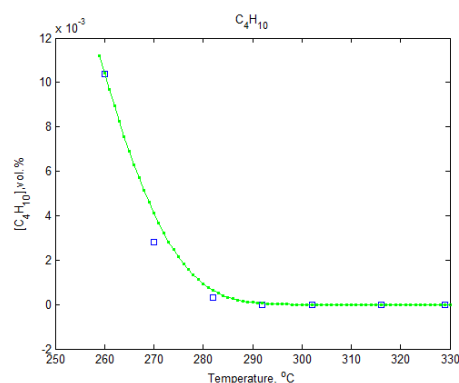
На рисунках 1-4 представлены температурные зависимости выходных концентраций  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  при протекании мягкого парового риформинга метан-пропан-бутан-пентановой смеси. Видно, что при увеличении температуры концентрация углеводородов  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  уменьшается до значения близкого к нулю; концентрация  $\text{CO}_2$  увеличивается. В целом, математическое моделирование позволило адекватно описать экспериментальные данные наблюдаемых веществ.



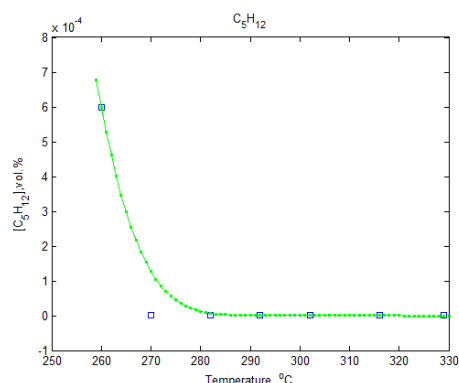
**Рисунок 1.** Температурная зависимость концентрации  $\text{C}_3\text{H}_8$  на выходе из реактора. Точки – эксперимент; сплошные линии – результаты моделирования.



**Рисунок 2.** Температурная зависимость концентрации  $\text{CO}_2$  на выходе из реактора. Точки – эксперимент; сплошные линии – результаты моделирования.



**Рисунок 3.** Температурная зависимость концентрации  $C_4H_{10}$  на выходе из реактора. Точки – эксперимент; сплошные линии – результаты моделирования.



**Рисунок 4.** Температурная зависимость концентрации  $C_5H_{12}$  на выходе из реактора. Точки – эксперимент; сплошные линии – результаты моделирования.

В таблице 1 приведены кинетические параметры реакции паровой конверсии легких углеводородов в избытке метана на катализаторе НИАП-07-05. Наблюдается тенденция роста значения энергии активации с ростом числа атомов углерода в гомологическом ряду алканов.

**Таблица 1.** Кинетические параметры реакции паровой конверсии смесей легких углеводородов в избытке метана на катализаторе метанирования НИАП-07-05.

	Энергия активации E, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель $k_0$ , $c^{-1}$
<b>C2</b>	105.16	$4.9 \cdot 10^9$
<b>C3</b>	124.31	$7.57 \cdot 10^{11}$
<b>C4</b>	136.42	$2.42 \cdot 10^{13}$
<b>C5</b>	115.03	$4.15 \cdot 10^{11}$

#### 4. Литература

- [1] Еникеева, Л.В. Оптимизация кинетических параметров низкотемпературной паровой конверсии метан-пропановой смеси // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22, № 2. – С. 386-390.
- [2] Слинко, М.Г. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // Теоретические основы химической технологии. – 2007. – Т. 41, № 1. – С. 16-34.
- [3] Губайдуллин, И.М. Программный модуль web-лаборатории математической химии для исследования кинетики реакции окисления 4-трет-бутилфенола водным раствором  $H_2O_2$  в присутствии титаносиликатов / И.М. Губайдуллин, Л.В. Еникеева, Н.Ф. Мурзашева // Системы управления и информационные технологии. – 2014. – Т. 56, № 2.1. – С. 128-133.
- [4] Усков, С.И. Кинетика мягкого парового риформинга пропана в избытке метана на Ni-содержащем катализаторе / С.И. Усков, Л.В. Еникеева, Д.И. Потемкин, В.Д. Беляев, П.В. Снытников, И.М. Губайдуллин, В.А. Кириллов, В.А. Собянин // Катализ в промышленности. – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 11-17.
- [5] Балаев, А.В. Web-моделирование процесса окислительной регенерации катализаторов / А.В. Балаев, И.М. Губайдуллин, Л.В. Сайфуллина // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2012. – № 12. – С. 28.
- [6] Gubaydullin, I. Software module of mathematical chemistry web-laboratory for studying the kinetics of oxidation of 4-tert-butyl-phenol by aqueous solution of  $h_2O_2$  in the presence of titanosilicates / I. Gubaydullin, L. Enikeeva, L.R. Naik // Engineering Journal. – 2016. – Т. 20, № 5. – С. 263-270.

- [7] Zyryanova, M.M. Low temperature catalytic steam reforming of propane-methane mixture into methane-rich gas: experiment and macrokinetic modeling / M.M. Zyryanova, P.V. Snytnikov, A.B. Shigarov, V.D. Belyaev, V.A. Kirillov, V.A. Sobyenin // *Fuel*. – 2014. – Vol. 135. – P. 76-82.
- [8] Еникеева, Л.В. Программа для расчета кинетических параметров низкотемпературной паровой конверсии смесей легких углеводородов на Ni-Cr катализаторе / Л.В. Еникеева, П.В. Снытников, И.М. Губайдуллин, К.Ф. Коледина, Д.И. Потемкин // *Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем*. – 2016. – № 8. – С. 1.
- [9] Uskov, S.I. Kinetics of low-temperature steam reforming of propane in a methane excess on a Ni-based catalyst / S.I. Uskov, L.V. Enikeeva, D.I. Potemkin, V.D. Belyaeva, P.V. Snytnikov, I.M. Gubaidullin, V.A. Kirillov, V.A. Sobyenin // *Catalysis in Industry*. – 2017. – Vol. 9(2). – P. 104-109.
- [10] Sikalo, N. A Genetic Algorithm-Based Method for the Automatic Reduction of Reaction Mechanisms / N. Sikalo, O. Hasemann, C. Schulz, A. Kempf, I. Wlokas // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2014. – Vol. 46(1). – P. 41-59.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность коллегам с.н.с. ИК СО РАН, зав. лаб. энергосберегающих каталитических процессов Новосибирского государственного университета (НГУ), к.х.н. Снытникову П.В., а также н.с. Института катализа СО РАН зам. декана факультета естественных наук Новосибирского государственного университета к.х.н. Потемкину Д.И. за предоставление экспериментального материала и помощь при обсуждении научных результатов.

## Mathematical modeling of the reaction of low-temperature steam reforming mixtures of light hydrocarbons at different flow rates

L.V. Enikeeva<sup>1</sup>

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

**Abstract.** A complex mathematical modeling of the reaction of low-temperature steam reforming of light hydrocarbons (C1 – C5) mixtures was carried out. The kinetic parameters of the reaction of steam reforming of multicomponent mixtures are calculated. A simulation of the reaction of low-temperature steam reforming of light hydrocarbon mixtures at different flow rates on the industrial catalyst NIAP-07-05 was carried out. An algorithm and a set of programs for modeling the reaction of low-temperature steam reforming of light hydrocarbons has been developed.