

# Моделирование реакции низкотемпературной конверсии пропана в присутствии метана

Л.Ф. Ахмадуллина<sup>а</sup>, Л.В. Еникеева<sup>б</sup>, И.М. Губайдуллин<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450000, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Россия

<sup>б</sup> Институт нефтехимии и катализа РАН, 450000, пр. Октября, 141, Уфа, Россия

## Аннотация

В настоящей работе формализована математическая модель процесса низкотемпературной паровой конверсии (НПК) попутного нефтяного газа на примере НПК модельной метан - пропановой смеси. Реакция НПК легких углеводородов на никелевых катализаторах позволяет значительно улучшить топливные характеристики попутных нефтяных газов (ПНГ). В результате решения прямой задачи были получены зависимости концентрации реагирующих веществ от длины реактора и от температур, а также были рассчитаны оптимальные кинетические параметры реакции путем решения обратной кинетической задачи.

*Ключевые слова:* математическое моделирование; кинетика химических реакций; попутный нефтяной газ; низкотемпературная паровая конверсия; катализ; матрица Якоби; метод Розенброка; метод многомерной оптимизации Хука-Дживса.

## 1. Введение

На сегодняшний день требуются альтернативные источники углеводородов, себестоимость получения которых была бы ниже или, по крайней мере, соизмерима с ценой нефти. Одним из таких источников является попутный нефтяной газ (ПНГ). Попутные нефтяные газы – это многокомпонентные газовые смеси, выделяемые из нефти в процессе первичной сепарации на месторождениях.

ПНГ является ценнейшим сырьем для получения ценных химических продуктов – жидких органических соединений. Однако попутный нефтяной газ нужно правильно отделять от нефти для того, чтобы она соответствовала требуемым стандартам. В связи с этим в настоящее время в России остро стоит вопрос о переработке попутных нефтяных газов (ПНГ), которые представляют собой важный ресурс для синтеза ценных химических продуктов и использования в энергетических целях.

Существует достаточно много технологий утилизации ПНГ [1,2]. Одним из методов является использование ПНГ непосредственно на самих нефтепромыслах. Однако этот метод является целесообразным только для тех газов, транспортировка которых до газо-, нефтеперерабатывающих заводов оказывается нерентабельной – газ стабилизации, попутный нефтяной газ с малодобитных, труднодоступных и низконапорных месторождений. Именно такой газ из-за трудностей с последующей переработкой в первую очередь подвергается сжиганию в факелах. Это объясняется в первую очередь недостаточной степенью развития инфраструктуры. Однако в большинстве случаев на сегодняшний день на местах нефтедобычи отсутствуют экономически оправданные технологии утилизации ПНГ. Поэтому задача разработки альтернативных способов переработки ПНГ непосредственно на промыслах является актуальной. Одним из таких способов является мягкий паровой риформинг или же низкотемпературная паровая конверсия (НПК) легких углеводородов [3, 4, 5].

Целью настоящей работы является определение кинетических параметров (констант скорости и энергий активации) математической модели расчёта концентраций участвующих в реакции всех веществ решением обратной задачи на основе экспериментальных данных.

## 2. Математическое моделирование

### 2.1. Формализация прямой задачи химической кинетики

Для процесса низкотемпературной конверсии пропана была предложена двух-стадийная макрокинетическая модель протекания процесса, первая стадия процесса заключается в паровой конверсии пропана, а вторая представляет собой обратимую реакцию метанирования  $CO_2$  [5]:



Для дальнейшего моделирования были введены следующие обозначения:

$X_1$ - концентрация пропана ( $C_3H_8$ ), [моль/м<sup>3</sup>];

$X_2$ - концентрация воды ( $H_2O$ ), [моль/м<sup>3</sup>];

$X_3$ - концентрация углекислого газа ( $CO_2$ ), [моль/м<sup>3</sup>];

$X_4$ - концентрация водорода ( $H_2$ ), [моль/м<sup>3</sup>];

$X_5$ - концентрация метана, [моль/м<sup>3</sup>].

В качестве формул, выражающих зависимость скоростей реакций от температуры, были приняты следующие выражения [3, 4, 5]:

$$W_1 = k_1 * e^{\frac{-E_1}{R*T}} * X_1 \quad (2.3)$$

$$W_2 = k_2 * e^{\frac{-E_2}{R*T}} * X_4 * \left[ 1 - \frac{P_{CH_4} * P_{H_2O}^2}{K_{eq} * P_{CO_2} * P_{H_2}^4} \right] \quad (2.4)$$

где введены следующие обозначения [3]:

$W_1, W_2$  – скорость реакций, [моль/с\*м<sup>3</sup>];

$k_1=10^{10.9}, k_2=10^{5.8}$  – предэкспоненциальные множители реакций, [с<sup>-1</sup>];

$E_1=112, E_2=50$  – энергии активации реакций, [кДж/моль] [2];

$R = 8.31$  – универсальная газовая постоянная, [Дж/ (моль К)];

$X_1, X_4$  – концентрации пропана  $C_3H_8$  и водорода  $H_2$  соответственно, [моль/м<sup>3</sup>];

$P_i$  – парциальные давления  $i$ -го газового компонента, [атм.];

$K_{eq}$  – термодинамическая константа равновесия реакции (2.4), [атм<sup>-2</sup>]. Значение вычисляется по справочнику [6].

Уравнение материального баланса для НПК выглядит следующим образом[5]:

$$G \frac{\partial y_i}{\partial l} = (v_i^1 * W_1 + v_i^2 * W_2) * m_i,$$

где

$G$  – скорость массового потока смеси, [кг/ (м<sup>2</sup>\*с)];

$y_i$  – концентрации реагирующих веществ, [моль/м<sup>3</sup>];

$l$  – длина реактора, [м];

$v_i^1, v_i^2$  – стехиометрические коэффициенты первой и второй реакций, [моль]. В соответствии с ранее приведенной схемой реакции для пропана эти коэффициенты образуют следующие одномерные массивы:

$v_i^1 = \{-1, -6, 3, 10, 0\}; v_i^2 = \{0, 2, -1, -4, 1\};$

$W_1, W_2$  – скорость реакций, [моль/с\*м<sup>3</sup>];

$m_i$  – молярная масса, кг/моль. В соответствии с участвующими в обеих реакциях веществами,  $m_i$  представляет собой одномерный массив со следующими элементами:

$m_i = \{0.044, 0.018, 0.002, 0.016\}.$

В качестве начальных условий были приняты следующие данные:  $l=0$ , при этом  $0 \leq l \leq L$  (длина всего реактора  $L=0.02$  м.). Начальные концентрации равны:  $y_i = y_{i0} = \{0.17; 0.49; 0, 0, 0.34\}$ , где  $i \in \{C_3H_8; H_2O; CO_2, H_2, CH_4\}$ .

На данном этапе можно перейти и к формализации прямой задачи работы. Она состоит в выявлении зависимости концентрации реагирующих веществ по длине реактора от массива температур определенного диапазона при таких известных кинетических параметрах реакции, как энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

## 2.2. Результаты решения прямой задачи

После апробации нескольких явных и неявных методов численного решения систем дифференциальных уравнений, подходящим в итоге методом оказался одноитерационный метод Розенброка 3-го порядка точности [7].

Данный метод основан на приведении жестких дифференциальных уравнений типа

$$\frac{\partial y}{\partial t} = f(y, t)$$

к разностной форме типа:

$$E - a * \Delta * B - b * \Delta^2 * B^2 \frac{y_{n+1} - y_n}{\Delta} = f(y_n + c * \Delta * f(y_n)) \quad (3),$$

$$B = \frac{\partial f(y_n)}{\partial y}$$

где  $B = \frac{\partial f(y_n)}{\partial y}$  – матрица частных производных (матрица Якоби),  $\Delta$  – шаг интегрирования;  $a, b, c$  – некоторые (априори неизвестные) параметры [7].

Если осуществить разложение решения в ряд Тейлора в точке  $y_i$ , и подставить его в разностную форму, то после несложных преобразований, можно вычислить конкретные значения параметров ( $a, b, c$ ), которые обращают уравнение в верное равенство:  $a=1.077; b=-0.372, c=-0.577$ .

Таким образом, алгоритм Розенброка основан на двух основных действиях, выполняемых на каждом шаге интегрирования: вычисляется матрица производных в точке  $y_i$ , а следующая точка  $y_{i+1}$  находится из матричного уравнения (3) с вышеуказанными коэффициентами.

Этот метод был успешно использован для решения задач химической кинетики в работах [8,9].

В результате решения прямой задачи были получены графики зависимостей концентрации всех реагирующих веществ по длине реактора. Приведем зависимость для пропана и метана:

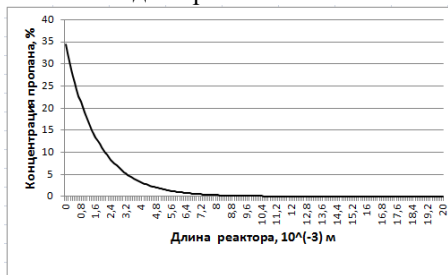


Рис. 1. Зависимость концентрации пропана по длине реактора.

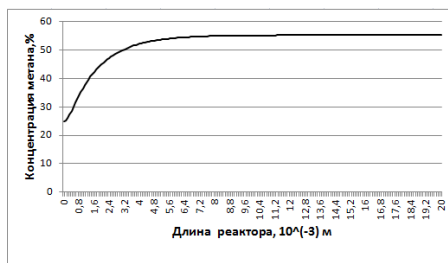


Рис. 2. Зависимость концентрации метана по длине реактора.

Коэффициент детерминации, вычисленный на основе сопоставления расчетных концентраций с экспериментальными данными, показал, что выбранная математическая модель очень хорошо описывает реальный процесс.

### 2.3. Формализация обратной задачи химической кинетики и её решение

Обратная задача заключается в минимизации отклонений расчетных концентраций реагирующих веществ от экспериментальных. Приведем целевую функцию:

$$F = \sqrt{\frac{1}{N * M} * \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N (x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{calc})^2}, \text{ где}$$

$N$  – количество температур в эксперименте;

$M$  – количество наблюдаемых веществ в реакции;

$x_{ij}^{exp}$  – экспериментальные значения концентраций реагируемых веществ;

$x_{ij}^{calc}$  – расчетные значения концентраций реагируемых веществ.

Решение данной оптимизационной задачи с чисто математической точки зрения предполагает подбор таких предэкспоненциальных множителей и энергий активации, при которых значение функционала минимизации будет минимальным.

Для решения обратной задачи необходимо было найти такой метод, который мог бы обойти локальные минимумы целевой функции. Таковым зарекомендовал себя в литературе метод Хука -Дживса, который по сегодняшний день считается весьма оригинальным и эффективным методом [10]. В соответствии именно с этим алгоритмом был реализован метод Хука-Дживса на языке C# в среде Microsoft Visual Studio.

Результат решения обратной задачи показал, что кинетические параметры, при которых достигается минимум функции, равны следующим значениям:

$$E_1=114.12 \text{ [кДж/моль]}; E_2=57.70 \text{ [кДж/моль]}; k_1=1.08 \cdot 10^{11} \text{ [с}^{-1}\text{]}, k_2=2.48 \cdot 10^6 \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

При этом минимальное отклонение расчетных данных от экспериментальных составило около 0,000013. Таким образом, выбранный алгоритм многомерной оптимизации оказался вполне удачным как по верности результата, так и по скорости его получения.

### 3. Заключение

Таким образом, в данной работе была формализована математическая модель процесса мягкого парового реформинга (МПР) попутного нефтяного газа на примере МПР модельной метан-пропановой смеси. Для решения системы дифференциальных уравнений успешно был применен метод Розенброка 3-ого порядка точности и тем самым была решена прямая задача химической кинетики. В результате были выявлены зависимости концентрации реагирующих веществ в зависимости от длины реактора при конкретной температуре и от массива температур для двух экспериментов. Некоторые графики соответствующих выявленных зависимостей были продемонстрированы на рисунках 1-2.

Так же путем решения обратной задачи химической кинетики - задачи глобальной оптимизации – минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных данных от расчетных выходных концентраций реагирующих

веществ в зависимости от температуры при помощи метода Хука-Дживса, была построена кинетическая модель низкотемпературной конверсии метан-пропановой смеси.

## Литература

- [1] Фейгин, В.И. Аналитический доклад «Условия и перспективы развития нефтегазохимии в Российской Федерации» / В.И. Фейгин, О.Б. Брагинский, С.А. Заболотский, И.Г. Кукушкин и др. // Институт современного развития при участии Института энергетики и финансов. - М. - 2010. - 76 с. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://oilgas.polpred.com/upload/pdf/Oil\\_gas.pdf](http://oilgas.polpred.com/upload/pdf/Oil_gas.pdf) (28.01.2017)
- [2] Анализ мирового опыта регулирования сжигания ПНГ [Электронный ресурс] / Л. Г. Ткаченко, Е. И. Ладыгина // Материалы XXV Всероссийского межотраслевого совещания «Проблемы утилизации попутного нефтяного газа и оптимальные направления его использования. Энергоэффективность» г. Геленджик, 2011 г. С.5-12. Режим доступа: <http://ite.nipigas.ru/sites/default/files/sbornik.pdf> (28.01.2017)
- [3] Zuyanova, M.M. Upgrading of associated petroleum gas into methane-rich gas for power plant feeding applications. Technological and economic benefits./M.M. Zuyanova, P.V. Snytnikov, Yu. I. Amosov, V.D. Belyaev, V.V. Kireenkov, N.A. Kuzin, M.V. Vernikovskaya, V.A. Kirillov, V.A. Sobyenin// Fuel. - 2013. - N 108. - P. 282-291.
- [4] Мешенко, Н.Т. Кинетика низкотемпературной паровой конверсии этана на никелевом катализаторе/Н.Т. Мешенко, В.В. Веселов, Ф. С. Шуб, М. И. Темкин // Кинетика и катализ. - 1977. - Т.18. - №4. - С.962-967.
- [5] Zuyanova, M.M. Low temperature catalytic steam reforming of propane- methane mixture into methane-rich gas: experiment and macrokinetic modeling/ M.M. Zuyanova, P.V. Snytnikov, Yu. I. Amosov, V.D. Belyaev, V.A. Kirillov, V.A. Sobyenin // Fuel. - 2014. - V. 135. - P. 76-82.
- [6] Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн./Под ред. А.А. Равделя и А. М. Пономаревой-СПб.: «Иван Федоров», 2003.-240 с.
- [7] Уатт, Дж. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений / Дж. Уатт, Дж. Холл. - М.: Мир, 1979. - 312 с.
- [8] Новичкова, А.В. Информационные системы моделирования реакционной способности алкенов в реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием. / А.В. Новичкова, Ю.О. Бобренёва, И.М. Губайдуллин, К.Ф. Коледина // Электротехнические и информационные комплексы и системы. - 2014. - Т. 10. - №3. - С.55-61.
- [9] Новичкова, А.В. Информационный комплекс построения кинетической модели реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием. / А.В. Новичкова, Ю.О. Бобренёва, И.М. Губайдуллин, К.Ф. Коледина // Электротехнические и информационные комплексы и системы. - 2014. - Т. 10. - №4. - С.58-63.
- [10] Аттетков, А.В. Методы оптимизации. / А.В. Аттетков, С.В. Галкин, В.С. Зарубин. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. - 440 с.