

УДК 544.431.2+544.421+519.688

ОПТИМИЗАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАН-ПРОПАНОВОЙ СМЕСИ

© Л. В. Еникеева

*Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.*

*Email: leniza.enikeeva@gmail.com

Разработан метод, предназначенный для оптимизации кинетических параметров низкотемпературной паровой конверсии смесей легких углеводородов на Ni-Cr катализаторах. Метод является основой для компьютерной программы, которая обеспечивает выполнение следующих функций: работа с базой данных кинетических исследований (выбор экспериментальных данных); поиск энергий активации и предэкспоненциальных множителей стадий реакции; построение кинетической картины процесса в виде графических изображений – зависимостей концентраций веществ от температуры.

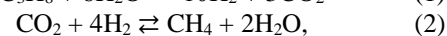
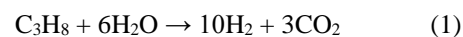
Ключевые слова: обратная задача химической кинетики, низкотемпературная паровая конверсия, генетический алгоритм, глобальная оптимизация, температурные зависимости концентраций.

Введение

Большинство действующих промышленных нефтехимических процессов осуществляется в присутствии катализатора. Способы улучшения качества выпускаемой продукции с наименьшими материально-энергетическими затратами за счет 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. Все 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 [2, 3], так и восстановления активности катализаторов [4, 5]. Настоящая работа посвящена более подробному описанию метода решения обратной задачи [6], раскрыты особенности разработки алгоритма, заложенного в основе комплекса программ. Построена кинетическая модель низкотемпературной паровой конверсии смесей легких углеводородов на примере конверсии CH_4 - C_3H_8 смеси на промышленном катализаторе НИАП-07-05.

Сотрудниками Института катализа СО РАН была показана [7] принципиальная возможность проведения низкотемпературной паровой конверсии смесей легких углеводородов на Ni-катализаторах на примере модельной CH_4 - C_3H_8 смеси. Предложена

двухстадийная макрокинетическая модель протекания реакции, включающая реакции паровой конверсии пропана (реакция (1)) и метанирования CO_2 (реакция (2)):



а также найдены выражения для скоростей реакций паровой конверсии пропана и метанирования CO_2 (3) и (4):

$$W_{ref} = k_{ref} \exp\left(\frac{-E_{ref}}{RT}\right) C_{\text{C}_3\text{H}_8}, \quad (3)$$

$$W_{met} = k_{met} \exp\left(\frac{-E_{met}}{RT}\right) C_{\text{H}_2} \left[1 - \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{K_{eq} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^4}\right], \quad (4)$$

где W_{ref} , W_{met} – скорости реакций, моль/(м³·сек) (1) и (2), k_{ref} , k_{met} – предэкспоненциальные множители реакций (1) и (2), 1/сек, E_{ref} , E_{met} – энергии активации реакций (1) и (2), Дж/моль, K_{eq} – константа равновесия реакции метанирования CO_2 , атм²; $C_{\text{C}_3\text{H}_8}$ и C_{H_2} – концентрации пропана и водорода, моль · м⁻³; P_{CH_4} , P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и P_{H_2} – парциальные давления CH_4 , CO_2 , H_2O и H_2 , соответственно, атм; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; T – температура, К.

Данная схема используется для описания экспериментальных данных в рамках математической модели (5) [8], представляющей собой систему уравнений материального баланса.

$$\begin{cases} G \frac{dy_i}{dl} = (v_i^{ref} W_{ref} + v_i^{met} W_{met}) m_i \\ 0 \leq l \leq L, i \in \{\text{C}_3\text{H}_8, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}_2\} \\ l = 0: y_i = y_{i0}, \end{cases} \quad (5)$$

где G – массовый поток смеси, кг/(м²·сек); y_i – массовая доля i -го компонента; v_i – стехиометрический коэффициент i -го компонента; m_i – молярная масса i -го компонента, кг/моль; l – координата вдоль каталитического слоя, м; L – длина каталитического слоя, равная 0.033 м.

Подробно описание проведения эксперимента и «химические» выводы приведены в статье [8].

Целью данной статьи является описание математической части работы, а именно, описание алгоритма программы расчета кинетических параметров реакции (1) – (2).

Необходимо по экспериментальным данным восстановить кинетические параметры реакции – E_{ref} , E_{met} , k_{ref} , k_{met} путем решения обратной кинетической задачи.

Метод расчета

Опишем алгоритм решения обратной задачи.

Имеются экспериментальные данные в следующем виде: состав исходного газа на входе: 40.84% CH_4 , 18.16% C_3H_8 , 41% H_2O – обозначим их через c_i^0 . Таким образом, $c_i^0 = (18,16; 0; 0; 40,84; 41)$, где индексы i соответствуют компонентам C_3H_8 , CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2O ; объемная скорость подачи газа $\text{GHSV} = 3050 \text{ l/ч}$; а также зависимости выходных концентраций C_3H_8 , CO_2 , H_2 , CH_4 от температуры в диапазоне от 273 до 317 °С – обозначим их через y_{1j}^{exp} , y_{2j}^{exp} , y_{3j}^{exp} , y_{4j}^{exp} .

Обратная задача решалась генетическим алгоритмом [3,9] с 4-мя оптимизируемыми параметрами – $x_1 = 0.001 \cdot E_{ref}$, $x_2 = \lg(k_{ref})$, $x_3 = 0.001 \cdot E_{met}$, $x_4 = \lg(k_{met})$ в системе Octave (<https://www.gnu.org/software/octave/>) – свободной системе для математических вычислений, использующей совместимый с MATLAB язык высокого уровня. Масштабирование значений переменных осуществляется с целью равномерного распределения областей допустимых значений. Размер популяции варьировался от 50 до 200. Ограничения на кинетические параметры согласно физико-химическим представлениям задавались в виде:

$$\begin{aligned} 120 &\leq x_1 \leq 145, \\ 5 &\leq x_2 \leq 14, \\ 20 &\leq x_3 \leq 40, \\ 4 &\leq x_4 \leq 8. \end{aligned}$$

Алгоритм состоит из нескольких шагов (рис. 1):

Подготовительный шаг – формирование начальной популяции (начального набора кинетических параметров). Для формирования начальных параметров используется случайный процесс с целью получения большего разнообразия для поиска решений.

Отбор – важный этап в алгоритме, отвечающий за выбор направления развития популяций, где чаще всего отбрасываются решения с низким значением функции приспособленности, что способствует улучшению средней приспособленности всей популяции (отбираются те наборы кинетических параметров, которые лучше других удовлетворяют экспериментальным данным).

Скрещивание – этап, на котором происходит образование новых решений в популяции, прошедшей через отбор, для восстановления численности. Особенность его в том, что при использовании скрещивания берутся два или более существующих решения в популяции, а из них – составные части

(гены) и соединяются в новом решении, которое остается в популяции.



Рис. 1. Схема работы генетического алгоритма.

Мутация – этап, которой состоит в том, что в некоторых решениях из популяции происходят случайные изменения в генах. Этот процесс способствует увеличению разнообразия в популяции.

Оценка решений и остановка алгоритма. Когда решение достигает заданной точности, т.е. найденный набор кинетических параметров удовлетворяет экспериментальным данным, происходит остановка алгоритма.

Генетический алгоритм минимизирует функцию приспособленности. Значением данной функции с входными параметрами x_1 , x_2 , x_3 , x_4 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:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \left| \frac{y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{calc}}{y_{ij}^{exp}} \right|}{N \cdot M} \rightarrow \min, \quad (6)$$

где N – количество температур, M – количество наблюдаемых веществ ($M=4$), y_{ij}^{exp} – экспериментально полученные значения концентраций компонентов на выходе, y_{ij}^{calc} – рассчитанные в ходе решения прямой задачи концентрации компонентов.

Остановимся подробнее на вычислении функции приспособленности. Поступающие параметры x_1 , ..., x_4 пересчитываются в кинетические параметры E и k . Затем объемные концентрации компонентов пересчитываются в массовые по формуле:

$$y_{oi} = \frac{c_{oi} m_i}{\sum c_{oi} m_i},$$

где c_{oi} предварительно переводим из процентов в доли.

Далее решаем систему уравнений материального баланса (5) с начальными данными y_{i0} .

Для нахождения скоростей реакций необходимо знание параметров P_i и C_i . Находим их следующим образом:

$$z_i = \frac{y_i \frac{P_0}{RT} P}{m_i \sum \frac{y_i}{m_i}},$$

где y_i – есть y_{i0} на первом шаге интегрирования и y_{i-1} на последующих шагах, $P_0 = 1$ атм, T – температура, K ; $P = P_0 \cdot 10^5$.

Тогда $C_{C_3H_8} = z_1$; $C_{H_2} = z_4$; $p_{H_2O} = z_2$; $p_{CO_2} = z_3$; $p_{H_2} = z_4$; $p_{CH_4} = z_5$.

Далее вычисляем скорости стадий по формулам (3) – (4).

После чего вычислим массовый поток смеси G :

Известно: $GHSV = 3050$ л/ч, $D_{reac} = 0.008$ м – диаметр реактора.

$S_{reac} = \frac{3.14 \cdot (D_{reac})^2}{4}$, m^2 – площадь сечения реактора.

$V_{reac} = S_{reac} \cdot L$, m^3 – объем сечения, $u_0 = V_{reac} GHSV$ (предварительно перевести GHSV в обратные секунды), тогда G вычисляется по формуле:

$$G = \frac{(\sum y_i m_i) \frac{u_0 P}{R \cdot 298}}{S_{reac}}$$

Стехиометрические параметры v_{met} и v_{ref} , а также молярные массы m компонентов заданы векторами:

$$v_{ref} = (-1; 3; 10; 0; -6),$$

$$v_{met} = (0; -1; -4; 1; 2),$$

$$m_i = (44; 18; 44; 2; 16) \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль},$$

где индексы i соответствуют компонентам C_3H_8 , CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2O .

Таким образом, все параметры системы уравнений (5) известны, решаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений. В результате решения системы уравнений получим пять значений концентраций y_i на выходе – y_1, y_2, y_3, y_4, y_5 .

Переводим их в объемные и «сухие» (без воды):

$$y_i^{calc} = \frac{y_i m_i}{\frac{y_1}{m_1} + \frac{y_3}{m_3} + \frac{y_4}{m_4} + \frac{y_5}{m_5}}$$

Вычисляем функционал минимизации (6).

Этот набор действий повторяется итеративно, так моделируется «эволюционный процесс», продолжающийся несколько жизненных циклов (поколений), пока не будет выполнен критерий остановки алгоритма. Тем самым в качестве результата программа выдает 4 оптимизированных значения x_1, x_2, x_3, x_4 .

После нескольких запусков программы было решено зафиксировать $E_{met} = 27$ кДж/моль, так как изменение данного параметра оказывает незначительное влияние на значение функционала невязки F .

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены температурные зависимости выходных концентраций CH_4 , C_3H_8 , CO_2 и H_2 при протекании мягкого парового реформинга (МПР) метан-пропановой смеси. Видно, что при увеличении температуры концентрация C_3H_8 уменьшается до значения близкого к нулю; концентрация CH_4 увеличивается, достигает максимума и затем незначительно уменьшается; концентрации CO_2 и H_2 увеличиваются. При температуре ≈ 300 °C, когда концентрация C_3H_8 достигается значения близкого к нулю, что совпадает с ее равновесным значением, концентрации CH_4 , CO_2 и H_2 также достигают своих равновесных значений.

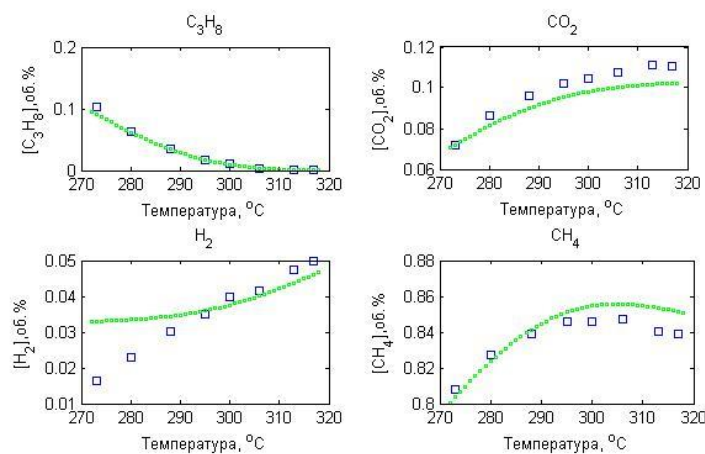


Рис. 2. Температурные зависимости концентраций C_3H_8 , CH_4 , CO_2 и H_2 на выходе из реактора при протекании паровой конверсии метан-пропановой смеси. Концентрации нормированы на сухую смесь. Точки – эксперимент; сплошные линии – результаты моделирования.

Полученные температурные зависимости и распределение продуктов реакции при МПР метан-пропановой смеси на NiO-Cr₂O₃/Al₂O₃ катализаторе аналогичны зависимостям, установленным в работе [1] при исследовании МПР метан-пропановой смеси на NiO-Cr₂O₃ катализаторе. Это позволяет полагать, что МПР метан-пропановой смеси на NiO-Cr₂O₃/Al₂O₃ катализаторе также может быть описана в рамках двухстадийной схемы (1) – (2), предложенной в работе [1]. Эта схема включает необратимую реакцию паровой конверсии C₃H₈ в CO₂ и H₂ и обратимую реакцию метанирования CO₂.

В табл. 1 приведены кинетические параметры реакции паровой конверсии легких углеводородов в избытке метана на катализаторе НИАП-07-05.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции паровой конверсии легких углеводородов в избытке метана на катализаторе метанирования НИАП-07-05

Со- став смеси	E_{ref} , кДж/моль	k_{ref} , c ⁻¹	E_{met} , кДж/моль	k_{met} , c ⁻¹
C ₁ , C ₃	122.35	6.83·10 ¹¹	27	1.69·10 ⁷

Выводы

Рассчитаны кинетические параметры реакции паровой конверсии смесей легких углеводородов на примере конверсии CH₄-C₃H₈ смеси на промышленном катализаторе НИАП-07-05. Описан алгоритм расчета энергий активации и предэкспоненциальных множителей стадий реакции, на основе которого разработана компьютерная программа. Найденные кинетические параметры согласуются с ранее найденными в работе [7].

Получено свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ №2010617560 от 7 июля 2016 г [10].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №14-33-50945 мол_нр «Исследование кинетических особенностей низкотемпературной паровой конверсии смесей легких углеводородов: влияние температуры и давления» и №15-07-01764 "Оптимальное управление химическими реакциями металлокомплексного катализа").

ЛИТЕРАТУРА

1. Слинью М. Г. // Теоретические основы химической технологии. 2007. Том 41. №1. С. 16–34.
2. Сайфуллина Л. В., Талипова Р. Р., Губайдуллин И. М., Спивак С. И., Кутепов Б. И. // Журнал Средневолжского математического общества. 2013. Т. 15. №2. С. 70–76.
3. Губайдуллин И. М., Еникеева Л. В., Мурзаева Н. Ф. // Системы управления и информационные технологии. 2014. Т. 56. №2.1. С. 128–133.
4. Еникеев М. Р., Сайфуллина Л. В., Губайдуллин И. М. // Журнал Средневолжского математического общества. 2011. Т. 13. №1. С. 95–102.
5. Балаев А. В., Губайдуллин И. М., Сайфуллина Л. В. // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2012. №12. С. 28.
6. Губайдуллин И. М., Сайфуллина Л. В., Еникеев М. Р. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики // Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. 90 с.
7. Zurganova M. M., Snytnikov P. V., Shigarov A. B., Belyaev V. D., Kirillov V. A., Sobyenin V. A. // Fuel. 2014. Vol. 135. P. 76–82.
8. 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.
9. Sikalo, N., Hasemann, O., Schulz, C., Kempf, A., & Wlokas, I. // International Journal of Chemical Kinetics. 2014. 46(1). P. 41–59.
10. Еникеева Л. В., Снытников П. В., Губайдуллин И. М., Коледина К. Ф., Потемкин Д. И. Программа для расчета кинетических параметров низкотемпературной паровой конверсии смесей легких углеводородов на Ni-Cr катализаторе // Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем. 2016. №8. С. 1.

Поступила в редакцию 04.05.2017 г.

OPTIMIZATION OF KINETIC PARAMETERS OF LOW-TEMPERATURE STEAM REFORMING OF METHANE-PROPANE MIXTURE

© L. V. Enikeeva

*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Email: leniza.enikeeva@gmail.com

A method for optimization of kinetic parameters of low-temperature steam reforming of light hydrocarbons mixtures on Ni-Cr catalysts has been developed. On the basis of the method, a computer program has been developed providing the following functions: working with a database of kinetic studies (selection of experimental data), determining the activation energies and pre-exponential factors of the reaction stages, construction of the kinetic picture of the process in the form of graphic images – the dependences of the concentrations of substances on temperature. The inverse problem of chemical kinetics was solved by genetic algorithm with optimizing parameters – activation energies and pre-exponential factors of reactions. The program was developed in the Octave system, a freeware for mathematical calculations. The genetic algorithm minimizes the fitness function. The value of this function is the criterion for deviating the experimental data from data calculated for solving the direct problem of chemical kinetics. As a criterion, the average relative deviation of the calculated concentrations from the experimental ones was used. According to the physicochemical concepts on the kinetic parameters, restrictions were imposed in the form of inequalities. Using the developed optimization method, the kinetic parameters of the CH₄-C₃H₈ steam reforming reaction of the mixture on industrial Ni-based catalyst were calculated. The temperature dependences of the outlet concentrations of CH₄, C₃H₈, CO₂, and H₂ in the process of steam reforming of the methane-propane mixture were constructed. As the temperature increases, the concentration of propane decreases to a value close to zero; the concentration of methane increases, reaches a maximum, and then decreases slightly; the concentrations of carbon dioxide and hydrogen are increasing. The found kinetic parameters agree with the previously found ones.

Keywords: inverse problem of chemical kinetics, low-temperature steam reforming, genetic algorithm, global optimization, temperature dependences of concentrations.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Slin'ko M. G. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2007. Vol. 41. No. 1. Pp. 16–34.
2. Saifullina L. V., Talipova R. R., Gubaidullin I. M., Spivak S. I., Kutepov B. I. *Zhurnal Srednevolzhskogo matematicheskogo obshchestva*. 2013. Vol. 15. No. 2. Pp. 70–76.
3. Gubaidullin I. M., Enikeeva L. V., Murzasheva N. F. *Sistemy upravleniya i informatsionnye tekhnologii*. 2014. Vol. 56. No. 2.1. Pp. 128–133.
4. Enikeev M. R., Saifullina L. V., Gubaidullin I. M. *Zhurnal Srednevolzhskogo matematicheskogo obshchestva*. 2011. Vol. 13. No. 1. Pp. 95–102.
5. Balaev A. V., Gubaidullin I. M., Saifullina L. V. *Nauka i obrazovanie: nauchnoe izdanie MGTU im. N. E. Baumana*. 2012. No. 12. Pp. 28.
6. Gubaidullin I. M., Saifullina L. V., Enikeev M. R. Ufa: RITs BashGU, 2011.
7. Zyryanova M. M., Snytnikov P. V., Shigarov A. B., Belyaev V. D., Kirillov V. A., Sobyenin V. A. *Fuel*. 2014. Vol. 135. Pp. 76–82.
8. S. I. Uskov, L. V. Enikeeva, D. I. Potemkin, V. D. Belyaev, P. V. Snytnikov, I. M. Gubaidullin, V. A. Kirillov, V. A. Sobyenin. *Kataliz v promyshlennosti*. 2017. Vol. 17. No. 1. Pp. 11–17.
9. Sikalo, N., Hasemann, O., Schulz, C., Kempf, A., & Wlokas, I. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2014. 46(1). Pp. 41–59.
10. Enikeeva L. V., Snytnikov P. V., Gubaidullin I. M., Koledina K. F., Potemkin D. I. *Programmy dlya EVM. Bazy dannykh. Topologii integral'nykh mikroskhem*. 2016. No. 8. Pp. 1.

Received 04.05.2017.