

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛГОРИТМОВ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА**

Патрихин М.Ю.¹, Дементьев А.Ю.²

Научные руководители профессор Е.Н. Ивашкина¹, доцент И.М. Долганов¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²ООО «КИНЕФ»

Процесс парового риформинга природного газа является основным процессом получения чистого водорода и водородсодержащего газа на нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производствах при его недостатке с установки риформинга бензиновой фракции. Помимо этого, процесс получения водорода паровым риформингом природного газа – один из наиболее дешевых по удельным затратам на 1 кг водорода и хорошо отработан в мировой практике. На современных катализаторах выход водорода приближается к теоретическому химическому равновесию, при этом катализаторы работают долгое время без значительного коксообразования [4].

Целью настоящей работы является моделирование процесса парового риформинга природного газа на основании технологических параметров, данных о составе сырья и продуктов трубчатого реактора-печи установки производства водорода производительностью до 11 т в час по водороду.

Основные вызовы, решаемые в рамках текущей работы – с помощью созданной модели процесса иметь возможность рассчитать минимально возможное отношение водяной пар:сырье, которое будет обеспечивать требуемый выход водорода без значительного коксообразования и снижения срока службы катализатора.

Механизм превращения метана и его гомологов и кинетика разрыва связей С-Н на активных центрах металлических катализаторов хорошо проиллюстрирована в работе [5].

Также известны детальные модели процесса, построенные как на основании данных с лабораторной установки с трубчатой печью-реактором [1], так и на основании результатов работы промышленного реактора получения водорода с учетом реальной геометрии и теплопередачи от пламени горелок к каталитической трубе [3].

Реактор, рассчитываемый в настоящей работе, работает на сырье относительно постоянного состава – природный газ с содержанием метана 96-97 %об. с незначительным содержанием этана и следовыми количествами более тяжелых углеводородов. Параметры работы установки: температура процесса 820-870 °С, давление 2,5 МПа, мольное и массовое отношение водяной пар:сырье равняется 3,5 и 4,0 соответственно. На рисунке 1 приведены графики изменения температуры в реакторе и массового выхода водорода по отношению к сырью в промежутке с марта 2022 по ноябрь 2023 года.



Рис. 1. Графики изменения температуры и выхода водорода по отношению к сырью

Как видно, с увеличением температуры растет выход водорода, что согласуется с общим пониманием механизма реакции и влияющих на процесс факторов.

В данном случае можно сделать вывод, что при постоянных значениях температуры и мольного отношения водяной пар: сырье катализатор за указанный промежуток времени не потерял активность, и повышение температуры ведет к повышению выработки водорода, а не к сохранению на том же уровне.

В данной работе для оценки степени конверсии сырья в продукты реакции по отдельным реакциям, был использован алгоритм искусственного интеллекта, встроенный в отраслевой программный комплекс для моделирования процессов подготовки и переработки углеводородного сырья. В качестве независимых переменных на вход подавались данные о составе сырья, температуре и давлении на входе в реактор конверсии метана, в качестве зависимых переменных использовано содержание водорода, угарного и углекислого газов в синтез-газе. Искусственный интеллект подбирал конверсию по каждой реакции для того, чтобы достичь требуемого состава синтез-газа и установить зависимость – как влияют независимые параметры на входе в модель на выход целевых продуктов.

На рисунке 2 приведена расчетная схема, построенная для расчета реакций парового риформинга природного газа и подбора конверсий с помощью искусственного интеллекта.

Для расчета были заданы 3 реакции, находящиеся в основе всех расчетов процесса парового риформинга метана, которые приведены в формулах:

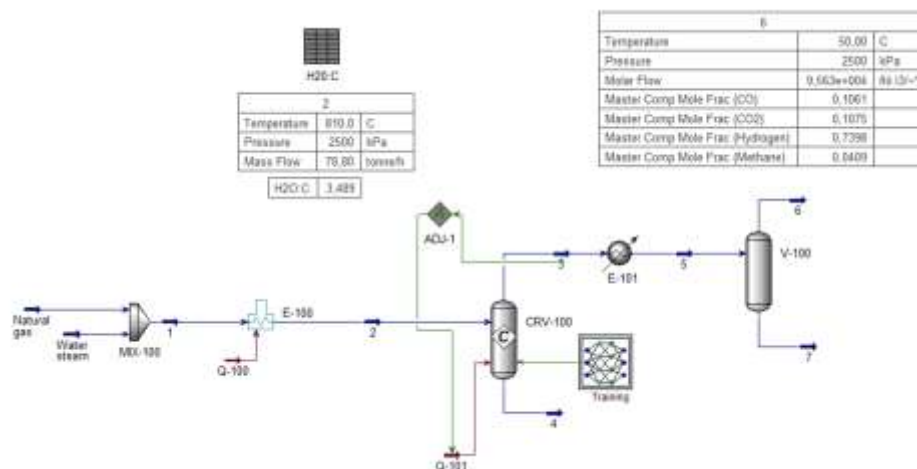


Рис. 2. Расчетная схема процесса парового риформинга с использованием искусственного интеллекта

Реакции (1) и (2), являются эндотермическими. Реакция (3) является экзотермической. Конверсия всех остальных реакций была принята равной 100 %, так как углеводороды тяжелее метана не наблюдаются в продуктовом газе.

Для моделирования коксообразования в слое катализатора в данной работе используется реакция Будуар и реакция пиролиза метана, которые приведены в формулах:



Кинетические параметры для моделирования реакций 4 и 5 приведены в [2].

Результаты моделирования приведены в таблице ниже.

Таблица

Результаты моделирования процесса парового риформинга природного газа

Реакция	Фактическое содержание водорода, %об.	Рассчитанное содержание водорода, %об.	Погрешность, %	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель A, моль/см ³ · с	Выход углерода, г/сут
1-3	76,10	75,91	0,244	-	-	-
1-3	75,60	75,41	0,245	-	-	-
1-3	76,30	76,11	0,243	-	-	-
1-3	77,20	77,01	0,241	-	-	-
1-3	76,00	75,81	0,244	-	-	-
4-5	-	-	-	806,5	$2,6 \cdot 10^{-14}$	52,43

Таким образом, конверсии по реакциям 1 и 2 составили 53,5 % и 39,3 % соответственно, по реакции 3-10,8 %. Погрешность рассчитанного содержания водорода относительно фактического содержания в синтез-газе составила не более 0,25 %.

Расчетное содержание углерода, которое образуется по реакциям (4) и (5), составило 52,4 г/сут. Сравнить с фактическим содержанием углерода на катализаторе на данный момент нет возможности, так как анализ на содержание кокса на поверхности катализатора не проводится. В дальнейшем планируется определять этот параметр косвенно – по потере активности катализатора с течением времени.

Таким образом, в результате работы была создана модель для первичного расчета реактора парового риформинга, настроенная с помощью алгоритмов искусственного интеллекта.

Далее планируется разработка кинетической модели процесса с расчетом основных параметров, на основе учета физических свойств катализатора, что даст возможность осуществлять более строгий расчет образования углерода на катализаторе.

Литература

1. Naghi S. B. et al. Трехмерное гидродинамическое моделирование и оптимизация цилиндрического реактора с пористым слоем для получения водорода паровым риформингом метана // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 6. – С. 793-801.

2. Msheik M., Rodat S., Abanades S. Methane cracking for hydrogen production: A review of catalytic and molten media pyrolysis // *Energies*. – 2021. – Т. 14. – № 11. – С. 3107.
3. Quirino P. P. S. et al. Modeling and simulation of an industrial top-fired methane steam reforming unit // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Т. 59. – № 24. – С. 11250-11264.
4. Zhang H., Sun Z., Hu Y. H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Т. 149. – С. 111330.
5. Герман Э. Д. Теория кинетики разрыва связей xh ($x = c, o$ и h) на металлических поверхностях. применение для моделирования каталитического парового риформинга метана // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. – № 10. – С. 1379-1389.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА **Подогов С.А., Савинова О.В.**

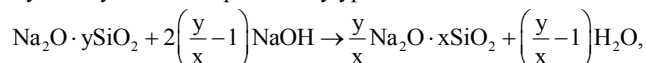
Научный руководитель доцент В.А. Кутугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Силикатный модуль является одной из характеристик жидких стекол, от величины которой зависят химические и физические свойства материала, а также его область применения. К примеру, при синтезе геополимеров значение силикатного модуля жидкого стекла влияет на прочностные характеристики геополимерного камня [2, 4].

Обычно для определения силикатного модуля используют химические методы анализа, которые имеют такие недостатки, как большая продолжительность анализа, множество манипуляций и влияние человеческого фактора. В данной работе исследованы возможности рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) (XGT-7200 фирмы Horiba) для определения силикатного модуля жидкого стекла. Метод основан на измерении характеристических спектров флуоресценции элементов анализируемой пробы. Компонентный состав жидкого стекла определен спектроскопией комбинационного рассеяния (Thermo Fisher Scientific DXR2 Raman).

Для количественного определения силикатного модуля с помощью рентгенофлуоресцентного анализа необходимо было предварительно приготовить серию образцов с известными значениями силикатного модуля и построить градуировочную зависимость по полученным характеристическим спектрам. Образцы готовились путем добавления щелочи по следующему стехиометрическому уравнению:



где x – необходимое значение силикатного модуля (1,65; 1,85; 2,13; 2,41; 2,58); y – начальное значение силикатного модуля (3,04).

Растворы готовились по точным навескам на аналитических весах. Массовая доля NaOH в используемом реактиве определялась титриметрическим методом по ГОСТ Р 55064-2012 [3]. Содержание щелочи рассчитывалось по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2 \cdot 0,1) \cdot 40,00 \cdot 1 \cdot V_k \cdot 100}{50 \cdot 1000 \cdot m_n},$$

где V_1 – объем раствора соляной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм³, израсходованный на титрование по фенолфталеину, см³; V_2 – объем добавленного раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование по метиловому оранжевому, см³; 40,00 – молярная масса эквивалента гидроксида натрия, г/моль; V_k – объем раствора в колбе, см³; 50 – объем раствора пробы, взятой для анализа, см³; 1/1000 – коэффициент пересчета молярной концентрации раствора соляной кислоты из моль/дм³ в моль/см³; m_n – масса пробы, взятой для анализа, г.

Для подтверждения полученных силикатных модулей использовался титриметрический метод с использованием смешанного индикатора по ГОСТ 13078-2021 [4]. Силикатный модуль рассчитывался по формуле:

$$M = \frac{V_1 - V_2}{2 \cdot V},$$

где V – объем раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,5 моль/дм³, израсходованный при титровании, см³; V_1 – объем добавленного раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,5 моль/дм³, добавленный, см³; V_2 – объем раствора гидроксида натрия молярной концентрации 0,5 моль/дм³, израсходованный при титровании, см³.

Натриевое жидкое стекло представляет собой коллоидный раствор, полностью диссоциированный на катионы натрия и кремнекислородные анионы (ККА), которые в зависимости от количества силоксановых связей подразделяются на: мономеры или островные силикаты (Q^0), дисиликаты (Q^1), цепочечные силикаты (Q^2), слоистые силикаты (Q^3), каркасные силикаты (Q^4). Таким образом, компоненты жидкого стекла можно условно классифицировать на низко-, средне- и высокомолекулярные [5]. На рис. 1 представлены обзорные КР-спектры образцов с силикатными модулями: 1,65; 2,13 и 3,04.