

УДК 544.42

## **Физико-химические основы моделирования химических реакторов: термодинамика и кинетика**

Губайдуллин И. М.<sup>1,2</sup>

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского  
федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИЦ  
РАН)<sup>1</sup>, Уфимский государственный нефтяной технический университет<sup>2</sup>

В работе, на примере моделирования двух промышленно важных каталитических процессов риформинга и изомеризации бензинов в общедоступной форме излагаются физико-химические основы моделирования химических реакторов – термодинамика и кинетика. Вопросы термодинамического расчёта и определение кинетических параметров является основой моделирования сложных химических процессов на уровне зерна и слоя катализатора, и всего контактного аппарата в целом. Успешное освоение основ термодинамики и кинетики позволит провести многокритериальную оптимизацию и оптимальное управление промышленными процессами нефтепереработки и нефтехимии. Для промышленно значимого процесса каталитического риформинга бензина одной из главных задач является повышение октанового числа бензина и выполнение ограничений на содержание ароматических углеводородов и бензола. Для решения этой задачи предлагается анализ работы реакторного блока, на основе детализированной кинетической модели процесса [1]. В группированную кинетическую модель каталитического риформинга бензина вводится учет изменения объема реакционной смеси в ходе химических превращений. Для процесса каталитического риформинга бензина сформулирован алгоритм и определены термодинамические параметры для группированных индивидуальных углеводородов. Для разработанной математической модели поставлена обратная кинетическая задача восстановления кинетических параметров стадий. Определены функционалы невязки, учитывающие экспериментальные данные концентраций компонентов и изменение температур в ходе всего процесса. Рассчитаны концентрации групповых компонентов реакции каталитического риформинга бензина и полный температурный профиль процесса. Приведены результаты решения двухкритериальной задачи оптимизации по минимальному содержанию ароматических углеводородов при максимальном октановом числе реформата на основе разработанной кинетической модели. Также, объектом исследования является реакторная установка установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, состоящая из каскада из трех реакторов. Первым этапом математического описания объекта является построение схемы углеводородных реакций в процессе. Во всех известных моделях процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции все газы гидрокрекинга объединены в один компонент продукта, в результате чего невозможно предсказать точный состав углеводородных газов. В данной работе сделана попытка более детального анализа схемы превращения на основе механизма, включающего реакции образования продуктов гидрокрекинга [1].

Построена математическая модель трехкаскадного реакторного блока, адекватно описывающая химические превращения в реакторах, и получены 108 кинетических параметров (54 энергии активации и 54 предэкспоненциальных множителя). Обратная задача химической кинетики относится к задачам непрерывной глобальной оптимизации. Особенности таких задач часто являются нелинейность, недифференцируемость, мультиэкстремальность (мультимодальность), отсутствие аналитического выражения и высокая вычислительная

сложность оптимизируемых функций, а также высокая размерность пространства поиска. Эти особенности задач химической кинетики объясняют отсутствие универсального алгоритма их решения. В этой статье мы рассматриваем метод поиска гармонии, который является одним из алгоритмов популяции. Все алгоритмы популяции относятся к классу эвристических алгоритмов, то есть алгоритмов, для которых сходимость к глобальному решению не доказана, но экспериментально установлено, что в большинстве случаев они дают достаточно хорошее решение. Для решения прямой задачи был выбран метод интегрирования «Радау»; это неявный метод Рунге-Кутты семейства Radau IIA порядка 5. Ошибка контролируется встроенной формулой третьего порядка точности. Помимо решения обратной задачи, на конференции будут представлены результаты оптимизации реакторного блока с целью получения диметилзамещенных компонентов (2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан), влияющих на октановое число бензина каталитической изомеризации.

## **Литература**

1. Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. Ахметов А.Ф., Коледин С.Н. Кинетическая модель каталитического риформинга бензина с учетом изменения реакционного объема и термодинамических параметров // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61, № 4, С. 550–555.
2. Faskhutdinov A.G., Akhmetov I.V., Musina A.E., Gubaydullin I.M. Improvement of resource efficiency of the catalytic isomerization process by mathematical modeling. CEUR Workshop Proceedings. 2018. pp. 377-383.

MSC2020 00A71, 97M10

## **Physicochemical basics of modeling chemical reactors: thermodynamics and kinetics**

I. M. Gubaidullin

Ufa Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Ufa State Petroleum Technical University