

УДК 519.63

## Разработка и идентификация кинетической модели процесса низкотемпературной паровой конверсии алканов

Хисаметдинов И.Ф.<sup>1</sup>, Хашпер А.Л.<sup>2</sup>, Урлуков А.С.<sup>3,4</sup>, Губайдуллин И.М.<sup>5</sup>

Уфимский государственный нефтяной технический университет<sup>1</sup>, ООО  
«СИБИНТЕК-СОФТ»<sup>2</sup>, Институт катализа им. Г.К. Борескова<sup>3</sup>, Новосибирский  
государственный университет<sup>4</sup>, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН<sup>5</sup>

*Аннотация:* Низкотемпературная паровая конверсия легких алканов является перспективным способом подготовки попутного нефтяного газа к дальнейшей транспортировке и использованию в качестве топлива. Проведение вычислительных экспериментов на основе кинетических моделей позволяет исследовать влияние технологических параметров на состав продуктов реакции и существенно сократить объем дорогостоящих экспериментальных исследований. В работе рассматривается разработка математической модели процесса, решение прямой и обратной задач химической кинетики, а также идентификация кинетических параметров по экспериментальным данным для Rh–Cu-катализатора.

*Ключевые слова:* низкотемпературная паровая конверсия, алканы, кинетическая модель, обратная задача, идентификация параметров, метод BDF, GPU.

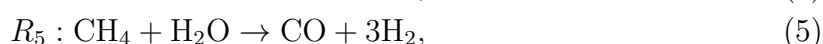
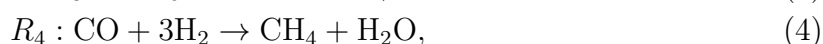
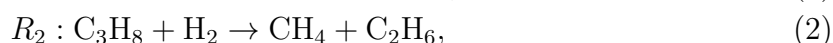
### 1. Постановка задачи

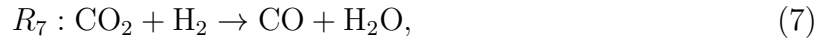
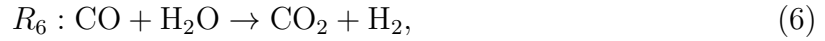
Низкотемпературная паровая конверсия (НТПК) легких алканов является перспективным способом подготовки попутного нефтяного газа к дальнейшей транспортировке и использованию в качестве топлива. Проведение вычислительных экспериментов на основе кинетических моделей позволяет исследовать влияние технологических параметров на состав продуктов реакции и существенно сократить объем дорогостоящих экспериментальных исследований. В связи с этим актуальной задачей является разработка математической модели процесса и эффективных алгоритмов идентификации ее кинетических параметров.

Целью работы является разработка кинетической модели процесса низкотемпературной паровой конверсии алканов, решение прямой и обратной задач химической кинетики, а также идентификация кинетических параметров по экспериментальным данным, полученным для Rh–Cu-катализатора [1].

### 2. Кинетическая модель

В основу математической модели положена следующая кинетическая схема:





Предполагается, что каждая реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов. В соответствии с законом действующих масс [2] скорость  $i$ -й реакции определяется выражением

$$r_i = k_i(T) \prod_{j=1}^m C_j^{\delta_{ij}},$$

где  $C_j$  – концентрация  $j$ -го компонента реакционной смеси,  $k_i(T)$  – константа скорости реакции,  $\delta_{ij} = 1$ , если компонент участвует в качестве реагента в  $i$ -й реакции, и  $\delta_{ij} = 0$  в противном случае.

Для рассматриваемой кинетической схемы скорости реакций имеют вид

$$r_1 = k_1 C_{\text{C}_3\text{H}_8}, r_2 = k_2 C_{\text{C}_3\text{H}_8} C_{\text{H}_2}, \quad (9)$$

$$r_3 = k_3 C_{\text{C}_2\text{H}_6} C_{\text{H}_2}, r_4 = k_4 C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2}, \quad (10)$$

$$r_5 = k_5 C_{\text{CH}_4}, r_6 = k_6 C_{\text{CO}}, \quad (11)$$

$$r_7 = k_7 C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}, r_8 = k_8 C_{\text{C}_2\text{H}_6}. \quad (12)$$

$$\mathbf{C} = (C_{\text{C}_3\text{H}_8}, C_{\text{C}_2\text{H}_6}, C_{\text{CH}_4}, C_{\text{H}_2}, C_{\text{H}_2\text{O}}, C_{\text{CO}}, C_{\text{CO}_2})^T, \quad \mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_8)^T. \quad (13)$$

Математическая модель процесса записывается в виде задачи Коши

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = S \mathbf{r}(\mathbf{C}, \mathbf{p}, T), \quad \mathbf{C}(0) = \mathbf{C}_0,$$

где  $S$  – стехиометрическая матрица процесса,  $\mathbf{p}$  – вектор идентифицируемых кинетических параметров.

### 3. Численное решение и идентификация параметров

Полученная система является жесткой вследствие существенного различия характерных времен отдельных стадий процесса. Для решения прямой задачи в многопоточном режиме центрального процессора используется неявный многошаговый метод обратного дифференцирования Backward Differentiation Formula (BDF) [3], обладающий высокой устойчивостью при интегрировании жестких систем и автоматически изменяющий порядок и шаг интегрирования в соответствии с оценкой локальной погрешности. Применение метода BDF обеспечивает эффективное решение системы при широком диапазоне значений кинетических параметров.

Для проведения массовых вычислительных экспериментов реализован альтернативный режим вычислений на графическом процессоре. В данном режиме интегрирование системы осуществляется неявным методом Эйлера, который, несмотря на первый порядок точности, обладает А-устойчивостью и хорошо подходит для массово-параллельной реализации благодаря простой вычислительной схеме. Использование GPU позволяет одновременно интегрировать большое количество независимых кинетических систем, что существенно сокращает время вычислений при решении обратной задачи.

Идентификация кинетических параметров рассматривается как задача нелинейной оптимизации. Вектор неизвестных параметров имеет вид

$$\mathbf{p} = (A_1, E_1, \dots, A_8, E_8)^T.$$

Для оценки качества модели используется функционал относительной квадратичной ошибки

$$\Phi(\mathbf{p}) = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^m \left( \frac{C_{jk}^{\text{calc}}(\mathbf{p}) - C_{jk}^{\text{exp}}}{C_{jk}^{\text{exp}} + 10^{-20}} \right)^2,$$

где  $C_{jk}^{\text{calc}}$  и  $C_{jk}^{\text{exp}}$  – соответственно расчетные и экспериментальные концентрации  $j$ -го компонента для  $k$ -го опыта. Добавление малого параметра  $10^{-20}$  предотвращает потерю устойчивости вычислений при близких к нулю экспериментальных концентрациях.

Поиск оптимального набора кинетических параметров сводится к решению задачи

$$\mathbf{p}^* = \arg \min_{\mathbf{p}} \Phi(\mathbf{p}).$$

Оптимизация функционала выполняется симплекс-методом Нелдера–Мида [4]. В процессе оптимизации вычисление значения целевой функции требует многократного решения прямой задачи для всех экспериментальных режимов, что определяет высокую вычислительную сложность процедуры идентификации. Для сокращения времени вычислений реализована многопоточная схема, в которой независимые задачи интегрирования распределяются между вычислительными потоками CPU либо одновременно выполняются на графическом процессоре. Такая организация вычислений позволяет существенно ускорить процедуру идентификации без изменения математической постановки задачи.

## 4. Заключение

Разработанная кинетическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные для процесса низкотемпературной паровой конверсии алканов на Rh–Cu-катализаторе [1] и может быть использована для проведения вычислительных экспериментов, исследования влияния технологических параметров на состав продуктов реакции и оптимизации режимов работы каталитического реактора.

## Литература

1. Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Shigarov A.B., Belyaev V.D., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Fuel. 2014. Vol. 135. P. 76-82.
2. Лэйдлер К.Дж., Мейзер Дж.Х. Физическая химия. 1982. 780 с.
3. Зенков А.В. Численные методы: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. 124 с.
4. Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс. Москва: Радио и связь, 1988. 128 с.

MSC 65L05, 65K10, 80A30

## Development and Identification of a Kinetic Model for Low-Temperature Steam Conversion of Alkanes

I.F. Khisametdinov<sup>1</sup>, A.L. Khashper<sup>2</sup>, A.S. Urlukov<sup>3,4</sup>, I.M. Gubaidullin<sup>5</sup>

Ufa State Petroleum Technological University<sup>1</sup>, SIBINTEK-SOFT LLC<sup>2</sup>, Boreskov Institute of Catalysis<sup>3</sup>, Novosibirsk State University<sup>4</sup>, Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Centre, Russian Academy of Sciences<sup>5</sup>

*Abstract:* Low-temperature steam conversion of light alkanes is considered as a promising method for preparing associated petroleum gas for further transportation and use as fuel. The work presents a kinetic model of the process, the formulation of direct and inverse chemical-kinetics problems, and the identification of kinetic parameters from experimental data obtained for a Rh–Cu catalyst. The numerical solution combines implicit methods for stiff systems with parallel computations on CPU and GPU.

*Keywords:* low-temperature steam conversion, alkanes, kinetic model, inverse problem, parameter identification, BDF method, GPU.