

УДК 519.6; 544.4

doi 10.26089/NumMet.v21r435

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНА МЕТОДАМИ АНАЛИЗА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Л. Ф. Сафиуллина¹, К. Ф. Коледина², И. М. Губайдуллин³, Р. З. Зайнуллин⁴

Для изучения одного из важнейших процессов нефтепереработки — каталитического риформинга, требуется детализированная кинетическая модель. При разработке кинетической модели возникает сложность в связи с большим количеством компонентов реакционной смеси и большим количеством стадий химических превращений. Альтернативой могут быть сокращенные механизмы реакций, которые применимы для решения задачи и обеспечивают реалистичное описание процесса. В данной работе для анализа кинетической модели и получения сокращенного механизма реакции используются методы анализа чувствительности математической модели. Применение указанной методики позволяет выявить стадии каталитического риформинга бензина, наименее влияющие на общую динамику изменения концентраций значимых веществ реакции. Исследовано влияние исключения данных стадий на кинетику процесса с химической точки зрения. Предложена редуцированная схема каталитического риформинга бензина с исключением данных стадий. Редуцированная схема обеспечивает вполне удовлетворительное согласие как по профилям температуры, так и по профилям концентраций значимых веществ реакции.

Ключевые слова: каталитический риформинг, математическая модель, химическая кинетика, анализ чувствительности, редуцированная модель.

1. Введение. Важнейшим процессом нефтепереработки является процесс каталитического риформинга, так как решает проблему повышения октанового числа бензина и получения ароматических углеводородов как важнейшего сырья для нефтехимии. Наиболее перспективным решением является оптимизация работы реакторного блока [1], для реализации которого требуется детализированная кинетическая модель процесса на основе фундаментальных законов протекания, описывающая основные закономерности химических превращений. При разработке кинетической модели возникает сложность в связи с большим количеством компонентов реакционной смеси (может достигать 300) [2], а также большим количеством стадий химических превращений, в которые они могут вступать. Альтернативой могут быть сокращенные механизмы реакций, которые применимы для решения задачи и обеспечивают реалистичное описание процесса.

Для упрощения детальных механизмов предлагаются различные подходы. Один из них основан на группировке индивидуальных углеводородов по различным критериям, главенствующими из которых являются принадлежность к классу углеводородов и количество атомов углерода в структуре молекул [3, 4]. Другой подход основан на редуцировании детальных механизмов реакции с использованием математического аппарата [5, 6], который и будет описан в данной работе.

Авторы статьи ведут разработку вычислительной методики для анализа многостадийных химических реакций на основе оценки чувствительности параметров модели к изменениям кинетических и технологических параметров [7, 8]. Анализ чувствительности математической модели — задача, приобретающая

¹ Башкирский государственный университет, научно-исследовательский сектор, ул. Заки Валиди, д. 32, 450076, Уфа; науч. сотр., e-mail: Nurislamova_LF@mail.ru

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория математической химии, просп. Октября, д. 141, 450075, Уфа, науч. сотр.; Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, д. 1, 450062, Уфа; доцент, e-mail: KoledinaKamila@mail.ru

³ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория математической химии, просп. Октября, д. 141, 450075, Уфа, вед. науч. сотр.; Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, д. 1, 450062, Уфа; профессор, e-mail: IrekMars@mail.ru

⁴ Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра «Технология нефти и газа», ул. Космонавтов, д. 1, 450062, Уфа; ассистент, e-mail: zaynullin_ravil@outlook.com

все большую актуальность в связи с развитием вычислительной техники и компьютерного моделирования химико-технологических процессов. Коэффициенты чувствительности модели, которые представляют собой взаимосвязь между входными и выходными переменными системы, предоставляют, с одной стороны, важную информацию для построения, модификации и упрощения модели, а с другой стороны, имеют большое значение для анализа неопределенности численного моделирования. Традиционно оценка чувствительности модели к ее параметрам используется для решения задачи в ее классической постановке, а именно для ранжирования входных параметров по степени их влияния на изменение значений выходного результата. В области химии углеводородного сырья анализ чувствительности является стандартным подходом для исследования влияния параметров модели на такие величины как: температура, давление, соотношение компонентов реакционной смеси и др. Такой подход приемлем в узкой задаче исследования одного и нескольких параметров. Когда же стоит задача исследования всего механизма реакции, такой подход окажется вычислительно затратным, неэффективным и сложным для интерпретации результатов исследования, поскольку потребуются анализировать матрицы коэффициентов чувствительности большой размерности, построенные для различных условий проведения процесса (в частности, при различных температурах и временах контакта). В связи с этим актуальной научной задачей является разработка методики анализа сложных кинетических схем и редуцирования кинетических моделей до размеров, приемлемых с точки зрения точности описания и простоты практического использования.

В данной работе анализ чувствительности проводился со следующими целями:

1. Проверка соответствия модели исследуемому процессу. Рассматривая вариацию выходных переменных модели, можно видеть, соответствует ли результат физической реальности процесса. Например, если анализ показывает, что влияние входной переменной велико, что с точки зрения химика-технолога не соответствует реальному процессу, то, возможно, имеет смысл пересмотреть построенную модель.
2. Выявление параметров модели, которые дают наибольший вклад в дисперсию модельного результата. Таким образом, можно количественно оценить вклад стадий в образование и расходование тех или иных веществ.
3. Выявление параметров, наименьшим образом влияющих на вариацию результата. Выявив эти параметры, можно получить редуцированную модель с меньшим количеством входных параметров.

2. Математическая модель. В основу настоящей работы положена модель Ираншахи [9]. Однако в этой модели реакции крекинга парафинов представлены суммарной реакцией крекинга каждого парафина до конечных легких парафинов, содержащих 1–5 атомов углерода в молекуле. Реакции же крекинга нафтенов (как и парафинов) протекают до конечных легких углеводородов, то есть с разрушением циклической структуры. Таким образом, реакции разрушения циклической структуры нафтенов учитываются дважды, а образование новых нафтенов за счет крекинга алкильных заместителей не учитывается. В модели [9] присутствуют реакции крекинга легких парафинов (этана, пропана и бутана), хотя эти реакции в условиях риформинга практически невозможны и, следовательно, не влияют на качество и количество получаемой продукции.

Все перечисленные выше недостатки были устранены в модели [10]. Реакции крекинга парафинов и реакции крекинга алкильных заместителей нафтенов и ароматических углеводородов представлены отдельно и описаны по аналогии с моделью Кране [11]. Также добавлены групповые компоненты для каждого класса углеводородов, содержащие 10 и 11 атомов углерода. Ксилолы и этилбензол объединены в одну группу, так как при моделировании риформинга (назначение которого — получение высокооктановых компонентов бензина) достаточно знать лишь их суммарное содержание.

Таким образом, в кинетической модели [10] индивидуальные компоненты объединены в 37 групп, относящихся к следующим классам: нормальные парафины (nP_i), изо-парафины (iP_i), пятичленные нафтены (ACP_i), шестичленные нафтены (ACH_i) и ароматические углеводороды (A_i), где i — количество атомов углерода в структуре молекулы. Итоговая схема включает в себя 171 стадию.

Для учета изменения количества молей в реакции были пересмотрены размерности основных величин. Изменение концентрации x_i , выраженное в массовых долях, заменено на мольный расход компонента кмоль/ч. Мольный расход реакционной смеси формируется из мольных расходов компонентов. В модели необходим учет изменения мольного расхода смеси.

Процесс протекает в трех последовательных адиабатических реакторах, с сильным эндотермическим эффектом, что необходимо учитывать при разработке кинетической модели процесса каталитического ри-

форминга бензина. В связи с применением адиабатических реакторов для реакций с сильным поглощением тепла, по слою катализатора в реакторах наблюдается значительное снижение температуры смеси. Для описания неизотермического характера проведения процесса необходимо учитывать термодинамические параметры компонентов реакции.

Таким образом, математическая модель каталитического риформинга бензина, учитывающая изменение концентраций реагентов, изменение количества молей реакционной смеси и изменение температуры смеси в зависимости от времени контакта с катализатором, имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^J v_{ij} \cdot w_j, \quad i = 1, \dots, I, \\ \frac{dF}{d\tau} = \sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{d\tau}, \\ \frac{dT}{d\tau} = \sum_{i=1}^I \Delta H_{T_i}^f \cdot \frac{dx_i}{d\tau} / \sum_{i=1}^I C_{p_i}^T \cdot x_i, \\ w_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j^+}{RT}\right) \prod_{i=1}^I \frac{dx_i}{F}^{\alpha_{ij}} - k_{-j}^0 \exp\left(-\frac{E_j^-}{RT}\right) \prod_{i=1}^I \frac{dx_i}{F}^{\beta_{ij}}, \quad j = 1, \dots, J, \\ \Delta H_{T_i}^f = \Delta H_{298_i}^f + \int_{298}^T C_{p_i}^T \cdot dT, \\ C_{p_i}^T = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4 \end{array} \right. \quad (1)$$

с начальными условиями: при $\tau = 0$, $x_i(0) = x_i^0$, $T(0) = T^0$; здесь v_{ij} — стехиометрические коэффициенты схем химических превращений, J — количество стадий (=171), x_i — мольный расход i -го компонента, (кмоль/ч), участвующего в реакции, I — количества компонентов (=38), w_j — скорость j -ой стадии (кмоль/(ч·кг кат.)), E_j^+ и E_j^- — энергии активации прямой и обратной реакций соответственно, (Дж/моль), R — газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К), T — температура (К), α_{ij} и β_{ij} — отрицательные и положительные элементы матрицы (v_{ij}) соответственно, k_j^0 и k_{-j}^0 — предэкспоненциальные множители прямой и обратной реакций соответственно (кмоль/(ч·кг кат.)), τ — условное время контакта (кг·кат.), F — мольный расход потока (кмоль/ч), где $\Delta H_{T_i}^f$ — энтальпия образования i -го компонента при температуре T , (Дж/моль), $\Delta H_{298_i}^f$ — энтальпия образования i -го компонента при температуре 298 К, (Дж/моль), $C_{p_i}^T$ — удельная теплоемкость i -го компонента при температуре T , (Дж/(моль·К)), a_i, b_i, c_i, d_i, e_i — коэффициенты температурной зависимости теплоемкости i -го компонента.

Математическая модель (1) позволяет провести оценку времени реакции за счет изменения производительности (мольного расхода в начальный момент времени) и количества загруженного катализатора. В системе дифференциальных уравнений (1) изменение мольного расхода смеси без изменения состава не приводит к изменению скоростей химической реакции, поскольку концентрация остается неизменной. Так, уменьшение мольного расхода вдвое вызывает эффект увеличения времени реакции в два раза. В соответствии с изменениями в математической модели, можно учитывать время контакта реакционной смеси с катализатором, являющееся функцией ее расхода и количества загруженного катализатора.

3. Анализ чувствительности математической модели. Решение поставленных задач в рамках анализа чувствительности содержит следующие основные этапы:

1. Определение перечня ключевых параметров расчета, для которых проводится анализ чувствительности.
2. Определение размеров интервалов варьирования и характера законов распределения внутри этих интервалов на основе уровня знаний о физических явлениях.
3. Определение необходимого числа комбинаций варьируемых параметров (число выполняемых расчетов) для обеспечения статистической достоверности результатов.
4. Выполнение расчетов.
5. Обработка и анализ расчетных данных, полученных после проведения наборов численных анализов.

Для анализа рассматривались ароматические углеводороды А₆–А₁₁; изо-парафины iP₅–iP₇, алкил-циклопентаны АСР₆, АСР₇ и алкил-циклогексаны АСН₆–АСН₈. Далее в статье будем называть эти вещества значимыми.

На настоящий момент разработано множество методов определения чувствительности выходных параметров к входным [12–14]. Выделяют локальные и глобальные методы анализа чувствительности. В данной работе для получения редуцированной модели каталитического риформинга бензина мы использовали глобальный метод Соболя, для количественной оценки вклада стадий в образование и расходование веществ реакции — локальный метод. По сравнению с другими методами глобального анализа чувствительности метод Соболя имеет ряд преимуществ. Все дисперсии могут быть вычислены с помощью обычного метода Монте-Карло, не требующего явного нахождения членов разложения функции в отличие от аналогичных методов FAST и E-FAST. Также не требуется информация о статистическом распределении каждого входного фактора модели. Однако следует признать, что данный метод является вычислительно затратным, требует большого числа запусков модели.

3.1. Анализ чувствительности концентраций веществ к параметрам стадии. Для оценки степени влияния параметра модели вычислялись локальные коэффициенты чувствительности первого порядка [15, 16]. Локальные методы анализа осуществляют анализ вокруг конкретной точки в пространстве параметров. Они основаны на малом варьировании одного параметра, в то время как остальные остаются постоянными. Простейшим методом вычисления частных производных компонент решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) по параметрам является поочередное изменение каждого из параметров на некоторую величину и численное интегрирование системы ОДУ. Таким образом, требуется численно проинтегрировать систему ОДУ $m + 1$ раз, где m — размерность вектора параметров k .

Значения критериев чувствительности могут быть положительными, отрицательными или обращаться в нуль. Положительное (отрицательное) значение критерия чувствительности означает, что при принятых значениях констант увеличение данной константы скорости приводит к возрастанию (уменьшению) значения концентрации x_i в данный момент времени. Равенство значения критерия нулю в момент времени означает, что в данной временной точке малое изменение k_j не приводит к какому-либо изменению x_i . Большая абсолютная величина локального коэффициента чувствительности означает, что значение выходной переменной, рассчитанное моделью, меняется сильно при небольшом изменении значения данного параметра.

На практике обычно вычисляют нормированные локальные коэффициенты чувствительности концентрации вещества x_i к константе скорости j -той стадии [17]:

$$S_{ij} = \frac{k_j}{x_i} \cdot \frac{\delta x_i}{\delta k_j}.$$

3.2. Анализ чувствительности функционала модели. В данной работе для получения редуцированной модели каталитического риформинга бензина мы использовали глобальный метод Соболя. Глобальный коэффициент чувствительности характеризует вклад дисперсии D_j индивидуального параметра k_j в полную дисперсию D анализируемой функции. Для полного учета влияния переменной k_j используют полные глобальные показатели чувствительности S_j^{tot} , предложенные A. Saltelli [16]. Расчет данного показателя может быть основан на вычислении дисперсии D_{-j} , полученной в результате изменения всех параметров за исключением параметра k_j :

$$S_j^{tot} = \frac{D - D_{-j}}{D}. \tag{2}$$

Параметры модели, подлежащие идентификации, определялись путем глобального анализа чувствительности функционала математической модели к вариации констант скоростей стадий. Функционал — дополнительно введенная функция, которая характеризует меру близости расчетных значений по имеющейся и измененной схемам реакции возмущением ее параметров в различные моменты времени:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (x_{ij}^{sh1} - x_{ij}^{sh2})^2,$$

где x_{ij}^{sh1} — расчетные значения концентраций веществ, полученные по исходной схеме; x_{ij}^{sh2} — расчетные значения концентраций веществ, полученные изменением (возмущением) параметров в схеме. В качестве

исходных значений концентраций веществ x_{ij}^{sh1} , с которыми проводилось сравнение, были взяты значения, полученные численным решением системы (1) с начальными данными.

Для ранжирования влияния всех констант скоростей стадий на изменение значений функционала использовались полные глобальные показатели чувствительности S_j^{tot} , которые вычислялись по формуле (2). Интегралы высокой кратности для определения дисперсий вычислялись методом квази-Монте-Карло. Генерировались различные значения констант скоростей (2^{14} различных наборов) в пределах заданного диапазона и с помощью дисперсии оценивалось, как вариация констант оказывает влияние на изменение функционала. Константа каждой стадии варьировалась в пределах 5% от своего значения. Предполагалось, что константы скорости являются независимыми друг от друга. Поскольку отсутствовала информация о распределении входных параметров, значения параметров для вычисления коэффициентов чувствительности отбирались из равномерного распределения.

4. Результаты исследования. Был проведен локальный анализ чувствительности расчетных значений концентраций веществ на вариацию констант скоростей стадий для количественной оценки вклада стадий в образование и расходование значимых веществ. Стадии были проранжированы в порядке значимости. Анализ проводился для каждого из трех реакторов по отдельности. Для наглядности мы пронумеровали стадии в порядке значимости для каждого вещества и окрасили в соответствующий цвет. Цветовая сетка (табл. 1) отражает значение коэффициента чувствительности концентрации соответствующего вещества на вариацию константы скорости стадий.

Цвет окрашиваемой ячейки определялся по максимальному значению коэффициента чувствительности на всем временном промежутке. Анализ проводили для значимых веществ реакции. Результаты анализа чувствительности представлены в табл. 2–5.

Согласно табл. 4, к примеру, на расход АСН₈ наибольшее влияние оказывает вариация константы скорости стадии $iP_8 \rightarrow АСН_8$, далее — константа скорости стадии $nP_8 \rightarrow АСН_8$ и так далее. Результаты анализа чувствительности соответствуют физической реальности процесса. Таким образом, данная таблица отражает наиболее и наименее значимые стадии для каждого вещества. На основании данного анализа также можно выявить ключевые параметры модели, наиболее эффективно подходить к решению обратной задачи для нахождения оптимальных значений кинетических параметров. Тем самым можно определить те стадии и вещества, которые являются ключевыми в процессе исследуемой реакции. А также исключить из рассмотрения те, которые влияют незначительно.

Таблица 1

Цветовой градиент для отображения коэффициентов чувствительности

10^{-5} – 10^{-4}	
10^{-4} – 10^{-3}	
10^{-3} – 10^{-2}	
10^{-2} – 10^{-1}	
10^{-1} –1	

Таблица 2

Стадии, влияющие на образование и расход веществ реакции, и их порядок значимости: ароматические углеводороды

Вещество	Стадии, влияющие на образование вещества	Реактор			Стадии, влияющие на расход вещества	Реактор		
		1	2	3		1	2	3
A ₁₁	АСН ₁₁ → A ₁₁	1	1	1	A ₁₁ → iP ₁₁	1	1	1
					A ₁₁ → nP ₁₁	2	2	2
A ₁₀	АСН ₁₀ → A ₁₀	1	1	1	A ₁₀ → iP ₁₀	1	1	1
					A ₁₀ → nP ₁₀	2	2	2
A ₉	АСН ₉ → A ₉	1	1	1	A ₉ → iP ₉	1	1	1
					A ₉ → nP ₉	2	2	2
A ₈	АСН ₈ → A ₈	1	1	1	A ₈ → iP ₈	1	1	1
					A ₈ → nP ₈	2	2	2
A ₇	АСН ₇ → A ₇	1	1	1	A ₇ → iP ₇	1	1	1
					A ₇ → nP ₇	2	2	2
A ₆	АСН ₆ → A ₆	1	1	1	A ₆ → iP ₆	1	1	1
					A ₆ → nP ₆	2	2	2

Таблица 3

Стадии, влияющие на образование и расход веществ реакции, и их порядок значимости: пятичленные нафтенy

Вещество	Стадии, влияющие на образование вещества	Реактор			Стадии, влияющие на расход вещества	Реактор		
		1	2	3		1	2	3
АСР ₇	АСН ₇ → АСР ₇	1	1	1	АСР ₇ → АСН ₇	1	1	1
	iP ₇ → АСР ₇	2	2	2	АСР ₇ → iP ₇	2	2	2
	АСР ₉ → АСР ₇ + nP ₂	3	4	4	АСР ₇ → nP ₇	3	3	3
	nP ₇ → АСР ₇	4	3	3				
	АСР ₁₀ → АСР ₇ + nP ₃	5	6	6				
	АСР ₈ → АСР ₇ + nP ₁	6	5	5				
АСР ₆	АСН ₆ → АСР ₆	1	1	1	АСР ₆ → АСН ₆	1	1	1
	iP ₆ → АСР ₆	2	2	2	АСР ₆ → iP ₆	2	2	2
	nP ₆ → АСР ₆	3	3	3	АСР ₆ → nP ₆	3	3	3

Таблица 4

Стадии, влияющие на образование и расход веществ реакции, и их порядок значимости: шестичленные нафтенy

Вещество	Стадии, влияющие на образование вещества	Реактор			Стадии, влияющие на расход вещества	Реактор		
		1	2	3		1	2	3
АСН ₈	iP ₈ → АСН ₈	2	2	1	АСН ₈ → А ₈	1	1	1
	nP ₈ → АСН ₈	3	3	2	АСР ₈ → АСН ₈		2	2
	АСН ₈ → АСР ₈		1	4	АСН ₈ → АСР ₈	2		
	АСН ₁₀ → АСН ₈ + nP ₂	5	5	5	АСН ₈ → iP ₈	3	3	3
	АСН ₁₁ → АСН ₈ + nP ₃	6	6	6	АСН ₈ → nP ₈	4	4	4
	АСР ₈ → АСН ₈	1			АСН ₈ → АСН ₇ + nP ₁	5	5	5
	АСН ₉ → АСН ₈ + nP ₁	4	4	3				
АСН ₇	АСР ₇ → АСН ₇	1	3		АСН ₇ → А ₇	1	1	1
	АСН ₇ → АСР ₇		1	1	АСР ₇ → АСН ₇			2
	iP ₇ → АСН ₇	2	2	2	АСН ₇ → АСР ₇	2		
	АСН ₉ → АСН ₇ + nP ₂	3	5	4	АСН ₇ → iP ₇	3	2	3
	nP ₇ → АСН ₇	4	4	3	АСН ₇ → nP ₇	4	3	4
	АСН ₁₀ → АСН ₇ + nP ₃	5	5	5				
	АСН ₈ → АСН ₇ + nP ₁	6	6	6				
АСН ₆	АСР ₆ → АСН ₆	1	1	1	АСН ₆ → А ₆	1	1	1
	nP ₆ → АСН ₆	2	2	2	АСН ₆ → АСР ₆	2	2	2
					АСН ₆ → nP ₆	3	3	3

Образование ароматических углеводородов преимущественно происходит из шестичленных нафтенoв. Наиболее существенно влияние АСН_i оказывают в первом реакторе. Расход ароматических углеводородов — преимущественно из изо- и нормальных парафинов, с преобладанием изопарафинов. Данные закономерности образования и расходования ароматических углеводородов могут быть использованы для анализа октанового числа результирующей смеси, ввиду того что они обладают наибольшим октановым числом. Кроме того, экологические ограничения на содержание ароматики в товарном бензине также можно контролировать по данным закономерностям.

Значения из табл. 4 подтверждают выводы, сделанные по табл. 2. Шестичленные нафтенy преимущественно расходуются на образование ароматических углеводородов. Образование же шестичленных нафтенoв протекает в основном из пятичленных нафтенoв, изопарафинов и нормальных парафинов. Реакции крекинга также возможны, но с меньшим влиянием.

Таблица 5

Стадии, влияющие на образование и расход веществ реакции,
и их порядок значимости: изо-парафины

Вещество	Стадии, влияющие на образование вещества	Реактор			Стадии, влияющие на расход вещества	Реактор		
		1	2	3		1	2	3
iP ₇	A ₇ → iP ₇	3	5	4	iP ₇ → nP ₇	1	1	1
	nP ₇ → iP ₇	1	1	1	iP ₇ → nP ₆ + nP ₁	3	3	3
	iP ₈ → iP ₇ + nP ₁	2	2	2	iP ₇ → iP ₄ + nP ₃	4	4	4
	iP ₉ → iP ₇ + nP ₂	4	3	3	iP ₇ → ACP ₇	2	2	2
	iP ₁₀ → iP ₇ + nP ₃	5	4	5	iP ₇ → ACH ₇	6	5	5
	ACP ₇ → iP ₇	6	6	6	iP ₇ → iP ₅ + nP ₂	6	5	5
	ACH ₇ → iP ₇	7	7	7				
iP ₁₁ → iP ₇ + nP ₄	8	8	8					
iP ₆	A ₆ → iP ₆	8	8	8	iP ₆ → nP ₆	1	1	1
	nP ₆ → iP ₆	1	1	1	iP ₆ → iP ₅ + nP ₁	3	3	2
	ACP ₆ → iP ₆	2	3	5	iP ₆ → ACP ₆	2	2	2
	iP ₉ → iP ₆ + nP ₃	3	2	3	iP ₆ → iP ₄ + nP ₂	4	4	4
	iP ₁₀ → iP ₆ + nP ₄	6	6	6	iP ₆ → nP ₃ + nP ₃	5	5	5
	iP ₈ → iP ₆ + nP ₂	5	5	4				
	iP ₇ → iP ₆ + nP ₁	4	4	2				
iP ₁₁ → iP ₆ + nP ₅	7	7	7					
iP ₅	nP ₅ → iP ₅	1	1	1	iP ₅ → nP ₅	1	1	1
	iP ₉ → iP ₅ + nP ₄	2	2	2	iP ₅ → iP ₄ + nP ₁	2	2	2
	iP ₁₀ → iP ₅ + nP ₅	3	3	4	iP ₅ → nP ₃ + nP ₂	3	3	3
	iP ₈ → iP ₅ + nP ₃	4	4	5				
	iP ₇ → iP ₅ + nP ₂	5	5	3				
	iP ₆ → iP ₅ + nP ₁	6	6	6				

Образование и расход пятичленных нафтен происходит преимущественно из шестичленных. Далее следуют изо- и нормальные парафины. Также на выход пятичленных нафтен оказывают влияние реакции крекинга. Более сильная чувствительность к данным реакциям во втором и третьем реакторах.

Значения из табл. 5 подтверждают выводы, сделанные по табл. 2. На образование изопарафинов влияют ароматические углеводороды. Но преимущественно изопарафины образуются и расходуются на нормальные парафины. Реакции крекинга также существенно влияют на образование изопарафинов. Практически с равной вероятностью все процессы протекают во всех трех реакторах.

Результаты редуцирования зависят от многих факторов, в том числе от выбора критерия отбора стадий. Значения глобальных коэффициентов чувствительности нормированы и могут принимать значения от нуля до единицы. Чем больше коэффициент чувствительности, тем важнее включение этой стадии в схему процесса. В редуцированную схему реакции входят лишь те стадии, для которых коэффициент чувствительности больше некоторого заданного числа (порогового значения). Задавая то или иное значение или набор значений для коэффициентов, можно определять степень упрощения схемы и, соответственно, точность описания процесса сокращенной схемой. В данной задаче ранжировались стадии по убыванию значений функционала, а критерий при редуцировании был следующим: относительное отклонение расчетных значений концентраций значимых веществ реакции и температуры по детальной и редуцированной схемам не должно превышать 5%.

Профили температуры и концентраций некоторых веществ представлены на рис. 1. Применимость сокращенного механизма была проверена путем сравнения таких ключевых характеристик, как адиабатическая температура и распределение концентраций компонентов. Сравнение проводилось с результатами расчетов по детальной схеме. Сокращенная схема обеспечивает вполне удовлетворительное согласие как по профилям температуры, так и по профилям концентраций значимых веществ.

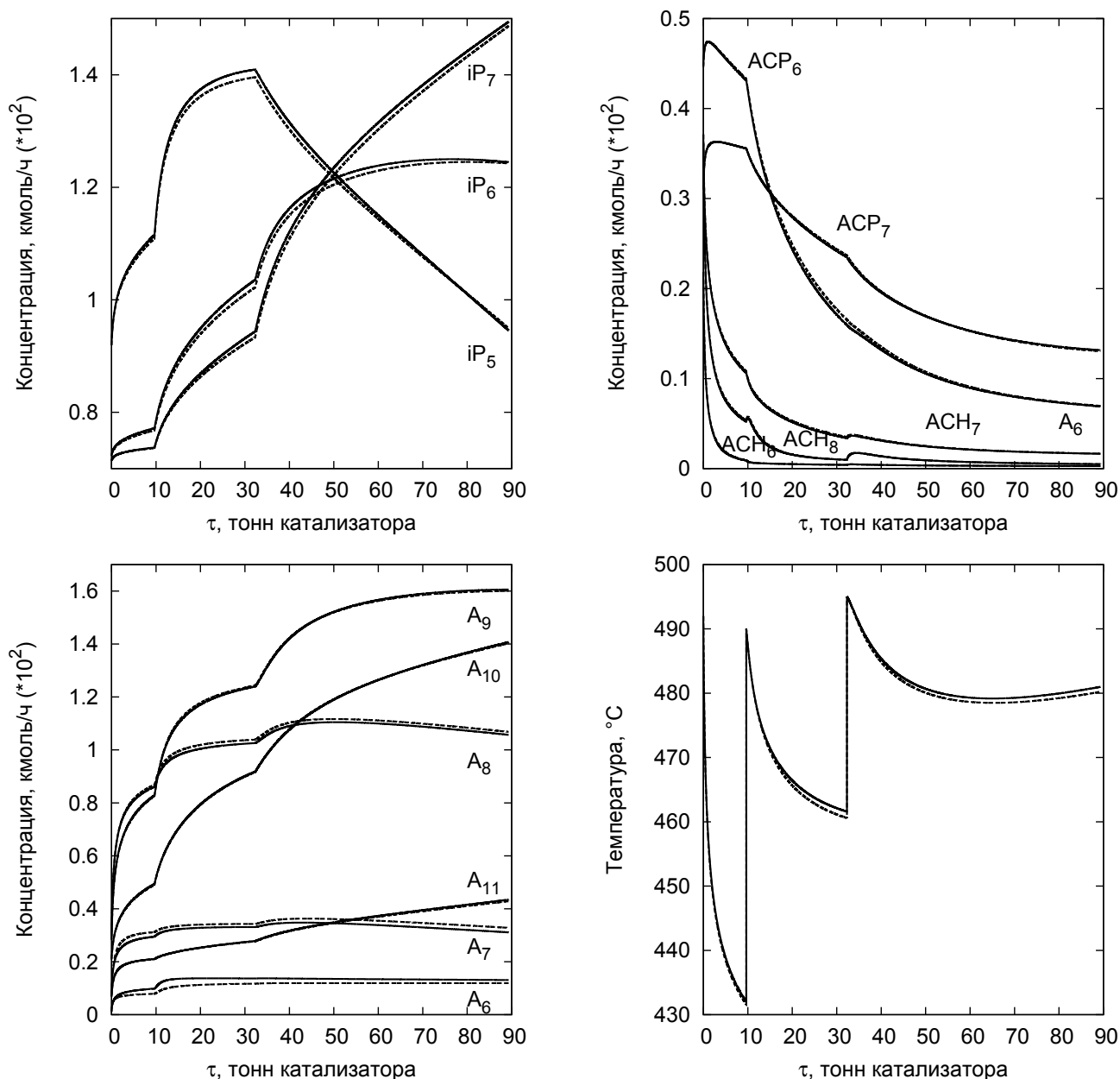
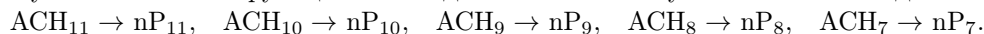


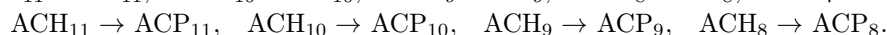
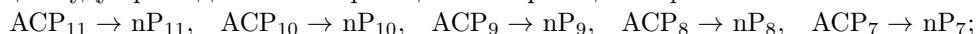
Рис. 1. Графики сравнения значений концентраций веществ и температуры (сплошная линия – расчеты по детальной схеме, штриховая линия – расчеты по редуцированной схеме)

Анализ чувствительности функционала модели показал низкую значимость стадий

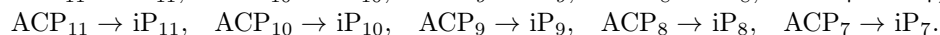
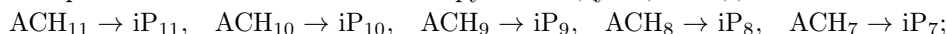


Так как скорость обратной реакции намного меньше скоростей реакций ароматизации нафтенов, исходные вещества данных реакций в подавляющем большинстве будут расходоваться на реакции дегидрирования (ароматизации) нафтенов. От данных стадий можно отказаться.

Аналогичная ситуация с ниже представленными стадиями с учетом того, что исходные вещества данных реакций будут расходоваться на реакции изомеризации нафтенов:

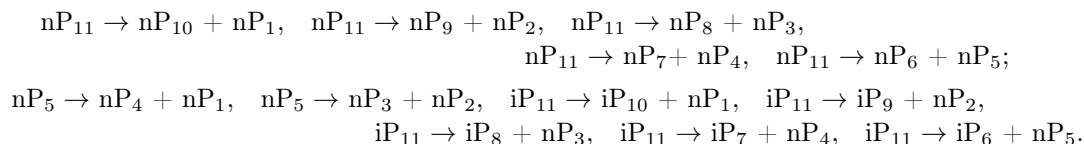


По этим же причинам можно отказаться от группы следующих стадий:



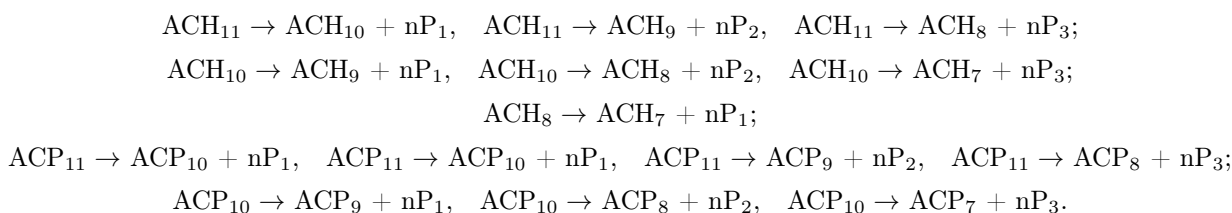
Анализ чувствительности функционала модели показал низкую значимость стадий $nP_{11} \rightarrow iP_{11}$ и $iP_{11} \rightarrow nP_{11}$. Это связано с низким содержанием исходных компонентов. В рассматриваемом случае от данных стадий можно отказаться, критерием отказа должна служить концентрация исходных веществ.

Отказ от следующих стадий объясняется низкими концентрациями реагирующих компонентов:



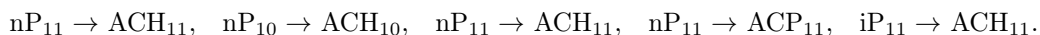
Стадии $nP_{10} \rightarrow nP_9 + nP_1$, $nP_{10} \rightarrow nP_8 + nP_2$ имеют большое сходство. В качестве исходных реагирующих веществ выступают одни и те же компоненты. Если взглянуть на кинетические параметры, видно, что скорость реакции $nP_{10} \rightarrow nP_8 + nP_2$ выше скорости реакции $nP_{10} \rightarrow nP_9 + nP_1$. Поскольку реакции $nP_{10} \rightarrow nP_8 + nP_2$ не оказывает существенного влияния на результат, то и реакция $nP_{10} \rightarrow nP_9 + nP_1$ тоже должна быть исключена. Как итог можно отказаться от обеих реакций.

По результатам анализа исключению подлежат также стадии



С химической точки зрения исключение данных стадий можно объяснить значительным преобладанием реакций дегидрирования (ароматизации) нафтенов над реакциями, приведенными выше.

Анализ чувствительности также показал низкую значимость следующих стадий:



Хотя влияние реакций незначительное, мы не можем отказаться от данных реакций, так как они являются основными с точки зрения механизма. Вероятной причиной незначительного влияния данных реакций является низкие концентрации реагирующих компонентов. Отказ от этих реакций нежелателен.

5. Заключение. Проведен анализ чувствительности математической модели каталитического риформинга бензина. Определены стадии реакции, наименее влияющие на общую динамику изменения концентраций значимых веществ реакции. Получена сокращенная модель реакции исключением данных стадий. По результатам редуцирования модели можно поднять вопрос об удалении не только данных реакций, но и об отказе от двух групповых компонентов nP_{11} и iP_{11} с добавлением их содержания к компонентам nP_{10} и iP_{10} соответственно. Возможно сокращение системы дифференциальных уравнений на два уравнения.

Сокращенная модель не дает того объема информации, который доступен при расчете по детальной схеме, но позволяет получить удовлетворительные результаты для значимых веществ. А полученная таким образом редуцированная кинетическая модель позволит проводить оптимизацию процесса, моделирование реактора в приемлемые сроки, не ухудшая адекватности результатов. Описанная процедура анализа чувствительности функционала может быть при необходимости применена для другого набора веществ реакции и с другими критериями при необходимости.

Разработанная методика анализа чувствительности позволяет получить редуцированную кинетическую модель многостадийного процесса и идентифицировать параметры исследуемого процесса. Полученная кинетическая модель каталитического риформинга может быть использована для проведения газодинамических расчетов в программных комплексах 3D-моделирования с целью определения оптимальных условий проведения реакции и исследования процесса. Возможность моделирования, прогнозирования и управления химической реакцией позволяет полностью контролировать ход химического превращения, что отвечает требованию качественного скачка в изучении каталитических реакций, а также в исследовании кинетических закономерностей каталитического риформинга при различных условиях процесса. Разработанный подход может найти применение при моделировании физических, химических, биологических и других многостадийных процессов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (в рамках научных проектов №19-37-60003 и №18-07-00341) и за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-71-00006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Ахметов А.Ф., Губайдуллин И.М.* Возможные пути модернизации реакторного блока каталитического риформинга на основе кинетической модели // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2018. № 6. 78–97.
2. *Stijepovic M.Z., Vojvodic-Ostojic A., Milenkovic I., Linke P.* Development of a kinetic model for catalytic reforming of naphtha and parameter estimation using industrial plant data // Energy Fuels. 2009. **23**, N 2. 979–983.
3. *Stadnichenko O.A., Nurislamova L.F., Masyuk N.V., Snytnikov V.N., Snytnikov V.N.* Radical mechanism for the gas-phase thermal decomposition of propane // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2018. **123**, N 2. 607–624.
4. *Qin Z., Lissianski V.V., Yang H., Gardiner W.C., Davis S.G., Wang H.* Combustion chemistry of propane: a case study of detailed reaction mechanism optimization // Proc Combust Inst. 2000. **28**, N 2. 1663–1669.
5. *Lu T., Law C.K.* Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations // Progress in Energy and Combustion Science. 2009. **35**, N 2. 192–215.
6. *Law C.K., Sung C.J., Wang H., Lu T.F.* Development of Comprehensive Detailed and Reduced Reaction Mechanisms for Combustion Modeling // AIAA Journal. 2003. **41**, N 9. 1629–1646.
7. *Nurislamova L.F., Gubaydullin I.M.* Mechanism reduction of chemical reaction based on sensitivity analysis: development and testing of some new procedure // Journal of Mathematical Chemistry. 2017. **55**, N 9. 1779–1792.
8. *Safiullina L.F., Gubaydullin I.M., Uzyanbaev R.M., Musina A.E.* Computational aspects of simplification of mathematical models of chemical reaction systems // Journal of Physics: Conference Series. 2019. **1368**. doi 10.1088/1742-6596/1368/4/042022.
9. *Iranshahi D., Amiri H., Karimi M.* Modeling and simulation of a novel membrane reactor in a continuous catalytic regenerative naphtha reformer accompanied with a detailed description of kinetics // Energy Fuels. 2013. **27**, N 7. 4048–4070.
10. *Zainullin R.Z., Koledina K.F., Akhmetov A.F., Gubaidullin I.M.* Kinetics of the Catalytic Reforming of Gasoline // Kinetics and Catalysis. 2017. **58**. 279–289.
11. *Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981.
12. *Ikonen T., Tulkki V.* The importance of input interactions in the uncertainty and sensitivity analysis of nuclear fuel behavior // Nuclear Engineering and Design. 2014. **275**. 229–241.
13. *Tomlin A.S., Turányi T., Pilling M.J.* Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms // Comprehensive Chemical Kinetics. 1997. **35**. 293–437.
14. *Okino M.S., Mavrovouniotis M.L.* Simplification of mathematical models of chemical reaction systems // Chemicals Reviews. 1998. **98**, N 2. 391–408.
15. *Поллак Л.С., Гольденберг М.Я., Левчицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1985.
16. *Saltelli A., Ratto M., Tarantola S., Campolongo F.* Sensitivity analysis for chemical models // Chem. Rev. 2005. **105**, N 7. 2811–2828.
17. *Turányi T.* Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications // Journal of Mathematical Chemistry. 1990. **5**, N 3. 203–248.

Поступила в редакцию
16 ноября 2020

Study of a Mathematical Model of Gasoline Catalytic Reforming by Sensitivity Analysis Methods

L. F. Safiullina¹, K. F. Koledina², I. M. Gubaydullin³, and R. Z. Zaynullin⁴

¹ Bashkir State University. Research Sektor; ulitsa Zaki Validi, 32, Ufa, 450076, Russia; Scientist, e-mail: Nurislamova_LF@mail.ru

² Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences, Laboratory of Mathematical Chemistry; prospekt Oktyabrya, 141, Ufa, 450075, Russia; Ph.D., Scientist; Ufa State Petroleum Technological University, ulitsa Kosmonavtov, 1, Ufa, 450062, Russia; Ph.D., Associate Professor, e-mail: KoledinaKamila@mail.ru

³ Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences, Laboratory of Mathematical Chemistry; prospekt Oktyabrya, 141, Ufa, 450075, Russia, Dr. Sci., Leading Scientist; Ufa State Petroleum Technological University, ulitsa Kosmonavtov, 1, Ufa, 450062, Russia; Dr. Sci., Professor, e-mail: IrekMars@mail.ru

⁴ Ufa State Petroleum Technological University, Department of Oil and Gas Technology; ulitsa 1 Kosmonavtov, 1, Ufa, 450062, Russia, Assistant, e-mail: zaynullin_ravil@outlook.com

Received November 16, 2020

Abstract: A detailed kinetic model is required to study one of the most important oil refining processes known as catalytic reforming. The difficulty arises in connection with a large number of components of the reaction mixture and a large number of stages of chemical transformations in developing the kinetic model. An alternative may be reduced reaction mechanisms that are applicable to solve the problem and provide a realistic description of the process. In this paper, to analyze the kinetic model and to obtain an abbreviated reaction mechanism, the sensitivity analysis methods of the mathematical model are used. The least influential stages of catalytic reforming of gasoline, which do not affect the general dynamics of changes in the concentrations of significant reaction substances are identified using this technique. The effect of eliminating these stages on the kinetics of the process from the chemical point of view is analyzed. A reduced scheme for catalytic reforming of gasoline by excluding these stages is proposed. A reduced scheme provides a quite satisfactory agreement both in temperature profiles and in concentration profiles of significant substances.

Keywords: catalytic reforming, mathematical model, chemical kinetics, sensitivity analysis, reduced model.

References

1. R. Z. Zainullin, K. F. Koledina, A. F. Akhmetov, and I. M. Gubaidullin, "Possible Ways of Upgrading Reactor Unit of Catalytic Reforming Based on Kinetic Model," *Elektron. Nauch. Zh. Neftegazovoe Delo*, No. 6, 78–97 (2018).
2. M. Z. Stijepovic, A. Vojvodic-Ostojic, I. Milenkovic, and P. Linke, "Development of a Kinetic Model for Catalytic Reforming of Naphtha and Parameter Estimation Using Industrial Plant Data," *Energy Fuels* **23** (2), 979–983 (2009)
3. O. A. Stadnichenko, L. F. Nurislamova, N. S. Masyuk, et al., "Radical Mechanism for the Gas-Phase Thermal Decomposition of Propane," *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **123** (2), 607–624 (2018).
4. Z. Qin, V. V. Lissianski, H. Yang, et. al., "Combustion Chemistry of Propane: A Case Study of Detailed Reaction Mechanism Optimization," *Proc Combust Inst.* **28** (2), 1663–1669 (2000).
5. T. Lu and C. K. Law, "Toward Accommodating Realistic Fuel Chemistry in Large-Scale Computations," *Prog. Energy Combust. Sci.* **35** (2), 192–215 (2009).
6. C. K. Law, C. J. Sung, H. Wang, and T. F. Lu, "Development of Comprehensive Detailed and Reduced Reaction Mechanisms for Combustion Modeling," *AIAA J.* **41** (9), 1629–1646 (2003).
7. L. F. Nurislamova and I. M. Gubaydullin, "Mechanism Reduction of Chemical Reaction Based on Sensitivity Analysis: Development and Testing of Some New Procedure," *J. Math. Chem.* **55** (9), 1779–1792 (2017).
8. L. F. Safiullina, I. M. Gubaydullin, R. M. Uzyanbaev, and A. E. Musina, "Computational Aspects of Simplification of Mathematical Models of Chemical Reaction Systems," *J. Phys.: Conf. Ser.* **1368** (2019). doi 10.1088/1742-6596/1368/4/042022

9. D. Iranshahi, S. Amiri, M. Karimi, et al., "Modeling and Simulation of a Novel Membrane Reactor in a Continuous Catalytic Regenerative Naphtha Reformer Accompanied with a Detailed Description of Kinetics," *Energy Fuels* **27** (7), 4048–4070 (2013).
10. R. Z. Zainullin, K. F. Koledina, A. F. Akhmetov, and I. M. Gubaidullin, "Kinetics of the Catalytic Reforming of Gasoline" *Kinet. Catal.* **58**, 279–289 (2017).
11. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Shuit, *Chemistry of Catalytic Processes* (McGraw-Hill, New York, 1979; Mir, Moscow, 1981).
12. T. Ikonen and V. Tulkki, "The Importance of Input Interactions in the Uncertainty and Sensitivity Analysis of Nuclear Fuel Behavior," *Nucl. Eng. Des.* **275**, 229–241 (2014).
13. A. S. Tomlin, T. Turányi, and M. J. Pilling, "Mathematical Tools for the Construction, Investigation and Reduction of Combustion Mechanisms," in *Comprehensive Chemical Kinetics* (Elsevier, New York, 1997), Vol. 35, pp. 293–437.
14. M. S. Okino and M. L. Mavrovouniotis, "Simplification of Mathematical Models of Chemical Reaction Systems," *Chem. Rev.* **98** (2), 391–408 (1998).
15. L. S. Polak, M. Ya. Goldenberg, and A. A. Levitskii, *Computational Methods in Chemical Kinetics* (Nauka, Moscow, 1984) [in Russian].
16. A. Saltelli, M. Ratto, S. Tarantola, and F. Campolongo, "Sensitivity Analysis for Chemical Models," *Chem. Rev.* **105** (7), 2811–2828 (2005).
17. T. Turányi, "Sensitivity Analysis of Complex Kinetic Systems. Tools and Applications," *J. Math. Chem.* **5** (3), 203–248 (1990).