



РАЗРАБОТКА И ВЕРИФИКАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Гиззатуллин А.Р., Филимонова А.А., Чичирова Н.Д.

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия
gizzatar@gmail.com

Резюме: АКТУАЛЬНОСТЬ. Паровая конверсия метана – доминирующий способ получения водорода. Значительная доля этого процесса в мировых выбросах CO₂ задаёт важность оптимизации его технологических параметров для снижения экологического воздействия. Разработанная многокомпонентная модель паровой конверсии метана в COMSOL Multiphysics актуальна не только благодаря ее применимости к оптимизации существующих производственных установок, но и потенциалом для разработки новых методов утилизации попутного нефтяного газа. В контексте импортозамещения в сфере водородной энергетики данная модель также представляет собой интерес, позволяя рассчитывать технологические параметры промышленных установок. ЦЕЛЬ. Цель работы состоит в разработке и верификации многокомпонентной модели паровой конверсии метана. МЕТОДЫ. Методология исследования включает в себя использование экспериментальных данных из литературы и промышленных показателей для интеграции в многокомпонентную модель в COMSOL Multiphysics. Это обеспечивает моделирование сложных химических взаимодействий в условиях, характерных для промышленного процесса паровой конверсии. РЕЗУЛЬТАТЫ. Разработанная многокомпонентная модель позволяет рассчитывать ключевые параметры процесса паровой конверсии метана, включая концентрацию компонентов (метана, водорода, монооксида и диоксида углерода) и температуру по длине реактора. Модель успешно описывает химические взаимодействия между компонентами и учитывает влияние операционных условий, таких как температура, давление и соотношение пар/газ, на эффективность процесса. Верификация модели осуществлялась путем сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными и показателями реальных промышленных процессов. Их соответствие подтверждает высокую степень достоверности и пригодность модели для практического применения в инженерных расчетах и оптимизации процессов паровой конверсии метана. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Выводы, сделанные на основе моделирования, могут быть использованы для дальнейшего совершенствования технологий конверсии метана что способствует повышению их эффективности и экологичности. Существует также потенциал применения модели для расчёта ступеней установок по утилизации продуктов переработки попутного нефтяного газа.

Ключевые слова: паровая конверсия метана; COMSOL Multiphysics; верификация модели; многокомпонентное моделирование; химическая кинетика.

Благодарности: Результаты получены при финансовой поддержке Минобрнауки «Изучение процессов в гибридной энергетической установке топливный элемент – газовая турбина» шифр проекта FZSW-2022-0001

Для цитирования: Гиззатуллин А.Р., Филимонова А.А., Чичирова Н.Д. Разработка и верификация многокомпонентной модели паровой конверсии метана // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2024. Т.26. № 4. С. 124-135. doi:10.30724/1998-9903-2024-26-4-124-135.

DEVELOPMENT AND VERIFICATION OF A MULTI-COMPONENT MODEL FOR STEAM METHANE REFORMING

Gizzatullin A.R., Filimonova A.A., Chichirova N.D.

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia
gizzatar@gmail.com

Abstract: *RELEVANCE.* Steam methane reforming is the dominant method of hydrogen production. Its significant share in global CO₂ emissions highlights the importance of optimizing technological parameters to reduce environmental impact. The developed multi-component model of steam methane reforming in COMSOL Multiphysics is relevant not only due to its applicability for optimizing existing production facilities but also for its potential in developing new methods for utilizing associated petroleum gas. In the context of import substitution in the hydrogen energy sector, this model is also of interest, allowing for the calculation of technological parameters of industrial installations. *THE PURPOSE.* The aim of the work is to develop and verify a multi-component model of steam methane reforming. *METHODS.* The research methodology includes the use of experimental data from the literature and industrial indicators for integration into a multi-component model in COMSOL Multiphysics. This enables the modelling of complex chemical interactions under conditions characteristic of the industrial steam methane reforming process. *RESULTS.* The developed multi-component model allows calculating key parameters of the steam methane reforming process, including the concentration of components (methane, hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide) and temperature along the reactor. The model successfully describes the chemical interactions between components and takes into account the influence of operating conditions, such as temperature, pressure, and steam/gas ratio, on process efficiency. The model verification was carried out by comparing the modelling results with experimental data and indicators of real industrial processes. Their correspondence confirms the high degree of reliability and suitability of the model for practical application in engineering calculations and optimization of steam methane reforming processes. *CONCLUSION.* The conclusions made based on the modelling can be used for further improvement of methane conversion technologies, contributing to their efficiency and environmental friendliness. There is also potential for using the model to calculate the stages of installations for the utilization of products from the processing of associated petroleum gas.

Keywords: methane steam reforming; multi-component modeling; COMSOL Multiphysics; model verification; chemical kinetics.

Acknowledgements: The results were obtained with financial support from the Ministry of Science and Higher Education «Study of processes in a hybrid power plant fuel cell - gas turbine» project code FZSW-2022-0001

For citation: Gizzatullin A.R., Filimonova A.A., Chichirova N.D. Development and verification of a multi-component model for steam methane reforming. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2024; 26 (4): 124-135. doi:10.30724/1998-9903-2024-26-4-124-135.

Введение (Introduction)

В последние десятилетия водород прочно занимает позицию одного из ключевых энергоносителей будущего. В контексте устойчивого развития и сокращения выбросов углерода, водородные технологии обещают изменить многие отрасли, от транспорта до промышленного производства. Особое внимание в данном контексте уделяется процессу паровой конверсии метана, который на сегодняшний день является доминирующим методом производства водорода. В промышленности 18% водорода получают путем газификации угля, 30% путём частичного окисления углеводородов (каталитическое окисление), 48% путем паровой конверсии метана [1].

Стоит отметить, что процесс паровой конверсии метана для получения водорода или синтез-газа сегодня зависит от сжигания ископаемого топлива и в целом обуславливает почти 3% мировых выбросов CO₂ [2]. Существуют альтернативные паровой конверсии метана методы чистого производства водорода, однако по разным причинам они пока не получили широкого промышленного распространения [3].

Одним из чистых вариантов получения водорода рассматривают электролиз, однако этот процесс значительно проигрывает конверсии по энергетической эффективности. Для производства одной молекулы водорода методом электролиза термодинамически требуется в четыре раза больше энергии, чем для получения водорода из природного газа [1]. Принимая во внимание доминирующее положение сжигания ископаемых топлив для получения электричества, преимущества электролиза сводятся на нет. Хотя в будущем, возможно, доля солнечной или атомной генерации возрастет, но на текущий момент электролиз плохо подходит для существующей инфраструктуры. [4, 5, 6].

Таким образом, паровая конверсия метана остаётся ключевым способом получения водорода. Этот процесс широко исследуется и оптимизируется с точки зрения повышения

эффективности и снижения экологического воздействия (утилизация тепла в атмосферу и выбросы CO_2 и CO) [7, 8].

Разработка цифровой модели, учитывающей многокомпонентную смесь исходного сырья для паровой конверсии метана и способной описывать масштаб промышленного производства важна по нескольким причинам:

- Повышение эффективности процесса: состав смеси исходного сырья в значительной степени влияет на эффективность процесса конверсии. Учёт взаимодействия между различными компонентами сырья и катализаторами помогает при оптимизации условий реакции с целью максимизации производства водорода и минимизации образования побочных продуктов [9, 10].
- Снижение воздействия на окружающую среду: Разработка эффективных моделей производства может помочь в минимизации выбросов CO_2 и других вредных веществ за счет более эффективного использования сырья и энергии. Это способствует созданию более экологичных производственных процессов [3].

Другим перспективным направлением применения модели является расчёт ступеней установок по утилизации продуктов переработки попутных нефтяных газов. В настоящий момент значительное количество попутных газов на производствах утилизируется факельным методом. Тем не менее существуют предпосылки, указывающие на возможность утилизации газа в газовых турбинах [11]. На предприятии ПАО «Нижекамскнефтехим» в 2023 году состоялся пуск одной из первых в России турбин такого рода [12]. Она предназначена для утилизации продуктов отдувок производства пиролиза завода этилена. Такие турбины требуют заданного состава топлива и не могут работать в составе существующих производств без ступени предварительной подготовки топлива. Разрабатываемая модель потенциально позволяет проектировать ступень конверсии газа, обеспечивая заданный состав конвертируемого газа и позволяя расширять практику использования газовых турбин для утилизации продуктов переработки попутного нефтяного газа. Первым шагом в решении этой задачи является разработка модели паровой конверсии метана. Далее необходимо добавлять в модель учёт других компонентов в составе исходного газа.

Использование программного обеспечения COMSOL Multiphysics для моделирования паровой конверсии метана позволяет интегрировать в модель как экспериментальные данные, так и данные промышленных процессов. Это обеспечивает возможность тестировать цифровые модели в различных условиях и с разнообразным сырьем, что является ключевым для разработки универсальных и эффективных технологических решений в области водородной энергетики.

Материалы и методы (Materials and methods)

Паровая конверсия [13] представляет собой процесс, в котором углеводороды и водяной пар превращаются в смесь оксидов углерода и водорода с использованием катализатора в трубчатых реакторах при высокой температуре. Типичные параметры промышленного процесса показаны в таблице 1.

Таблица 1

Table 1

Типичные условия паровой конверсии для различных применений

Typical steam reforming conditions for various applications

Назначение синтез-газа	Сырьё	Соотношение пар/газ	Температура, °C	Давление, атм
Аммоний	Природный газ, нефтя	3..4,5	775..825	3,5..4,5
Метанол	Природный газ	2,5..3,5	840..870	1,5..2,5
Водород для нефтепереработки	Природный газ	2,5..3,5	800..870	2,0..3,5
Восстановительный газ (Прямое восстановление железа)	Природный газ	1..2	850..900	0,3..1
Пре-конверсия	Природный газ	0,8..2	400..550	2..3,5
CO	Природный газ	1,5..2,5	800..850	1,5..2,5
Топливные элементы	Метанол, Природный газ, Нафта	1..10	700..850	0,1..0,3
Процесс Фишера–Тропша	Природный газ	0,6..2,0	700..1200	2..5

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Важно отметить, что соотношение пар-газ, давление и температура в значительной степени определяют перечень протекающих реакций. Однако было показано, что при условиях, близких к промышленным, рассматриваются только три реакции. Они показаны в таблице 2 вместе с эмпирическими константами равновесия [14].

Таблица 2
Table 2

Реакции, рассматриваемые при паровой конверсии метана
Reactions considered in steam methane reforming

	Реакция	Константа равновесия реакции, K_{pi}	Размерность
1	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$	$1,198 \times 10^{17} \exp(-26830/T)$	$(\text{кПа})^2/(\text{кПа})^2$
2	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$1,767 \times 10^{-2} \exp(4400/T)$	$(\text{кПа})^0/(\text{кПа})^0$
3	$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$	$2,117 \times 10^{15} \exp(-22430/T)$	$(\text{кПа})^2/(\text{кПа})^2$

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Таким образом, химические реакции, происходящие в процессе паровой конверсии природного газа, включают обратимые реакции метана с водяным паром и паровую конверсию монооксида углерода. Их продуктом является синтез-газ с составом, который может быть скорректирован в зависимости от условий процесса и технологической схемы, чтобы соответствовать требованиям конечного потребителя.

Типичное промышленное предприятие по паровой конверсии метана для производства водорода (>50 000 нм³/ч водорода) включает в себя ряд операционных блоков [14]. В подаваемом природном газе может содержаться незначительное количество серы, которая негативно влияет на активность катализатора [17]. Для удаления серы используется блок десульфуризации [15, 18]. В случае наличия высших углеводородов в составе исходного сырья используется предварительный риформер, работающий при температуре около 450°C. Он превращает все высшие углеводороды с паром в процессный газ, состоящий из метана, водорода, пара и оксидов углерода [15]. Перед тем как попасть в основной риформер [15] – самый большой, сложный и дорогой операционный блок завода [19], газ предварительно нагревается до примерно 650°C за счет использования тепла от дымовых газов. Реакции паровой конверсии преимущественно протекают в риформере, который состоит из сотен узких (диаметр 8..15 см) и длинных (10..15 м) труб, заполненных катализатором в виде гранул, расположенных в большой печной камере. Обычно по экономическим причинам используется никелевый катализатор, хотя другие материалы (Ru, Rh) демонстрируют более высокую активность [15, 18]. Гранулы катализатора имеют форму, минимизирующую падение давления и максимизирующую площадь поверхности. Множество горелок расположены по ходу технологической схемы для оптимального распределения тепла [15, 20, 21].

В случае референсного производства главным продуктом конверсии является водород. Поэтому после получения синтез-газа необходимо выполнить адсорбцию оксида углерода и других примесей. Схема процесса представлена на рисунке 1.

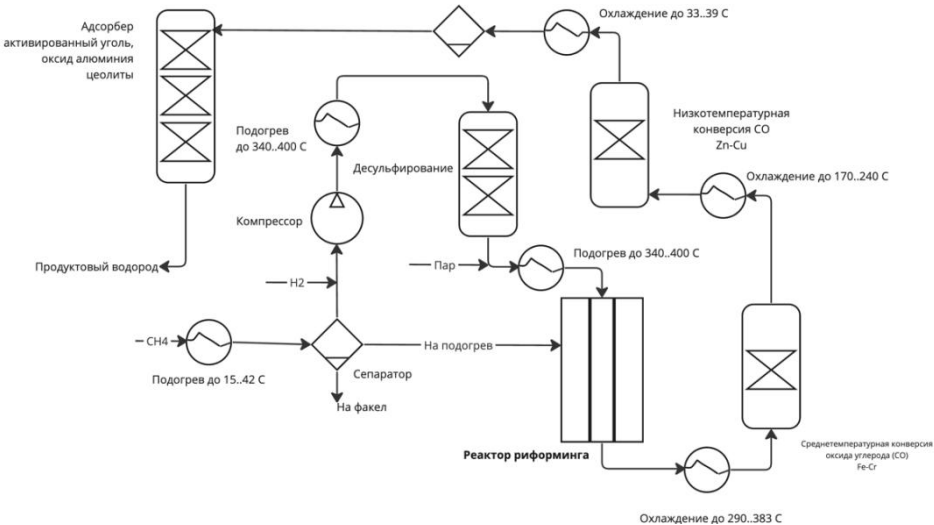


Рис 1. Принципиальная технологическая схема референсного производства водорода через паровую конверсию природного газа
Fig. 1. Schematic diagram of the reference hydrogen production process through steam methane reforming of natural gas

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Кинетические механизмы (Kinetics)

Механизм кинетики легких углеводородов достаточно сложен. Он включает в себя не только перенос и диффузию реагентов и продуктов между объемной фазой и поверхностью катализатора, а также внутри катализатора, но и одновременное протекание нескольких реакций, как параллельных, так и последовательных. Проведение исследований кинетики реакции метана с паром на катализаторах различного состава, полученных разными методами и имеющих различный размер частиц, а также в широком диапазоне температур и давлений, привели к предложению различных механизмов и кинетических моделей. Причины этого двояки: во-первых, изменение состава катализатора влияет не только на параметры кинетической модели, но и на её структуру из-за изменений в механизме реакций [22]; во-вторых, эффекты ограничения диффузии в некоторых экспериментах часто приводят к неправильному пониманию кинетического механизма. К примеру, в реакторах с небольшим отношением длины к диаметру значительное влияние на процесс оказывает скорость диффузии компонентов от разогретой стенки к центру. Соответственно при моделировании распространенное допущение об идеальном смешении приведёт к значительно более высоким значениям по конверсии в сравнении с реальным реактором. Построение модели с этим допущением может привести как к ошибочному выбору кинетического механизма в целом, так и кинетических параметров в частности.

Это обстоятельство делает невозможным создание универсальной кинетики, применимой к различным катализаторам, с возможностью адаптации параметров под каждый конкретный случай. Следовательно, важно экспериментально исследовать механизм и кинетику каждого типа катализатора для паровой конверсии в условиях, исключающих ограничения по массо- и теплопереносу, а также диффузии [14].

Существующие кинетические уравнения скорости реакции можно условно разделить на две группы. Первая группа рассматривает только кинетику распада метана с образованием угарного или углекислого газов. Вторая группа учитывает скорости образования угарного и углекислого газов отдельно, что позволяет делать прогнозы о распределении продуктов реакции. С точки зрения проектирования, моделирования и оптимизации промышленного риформера важно определить детальный состав продуктов и влияние эксплуатационных условий на желаемый выход продуктов. Таким образом, вторая группа кинетических уравнений скорости реакции больше подходит для этих целей. Среди них кинетические модели делятся на два типа: элементарные реакции и схема Ленгмюра-Хиншельвуда.

Схема Ленгмюра-Хиншельвуда (ЛХ)

Исследователями были предложены различные модели для описания работы коммерческих катализаторов. Ключевыми различиями моделей являются эмпирические выражения и параметры для скоростей проходящих реакций в зависимости от парциального давления реагентов. В таблице 3 приведён краткий обзор литературных данных.

Таблица 3

Table 3

Типы и параметры кинетических моделей для различных катализаторов при паровой конверсии

Types and parameters of kinetic models for various catalysts in steam reforming

Автор	Катализатор	T, K	P, бар	Тип модели
Xu и Froment [23]	Ni/MgAl ₂ O ₄	400..727	30	ЛХ
Rostrup-Nielsen [19]	Ni/MgAl ₂ O ₄	500..800	1..35	ЛХ
Trimm and Onsan [26]	Ni/MgO	310..550	1..30	ЛХ
Wei and Iglesia [25]	Ni/MgO и Ru, Ir, Rh и Pt/ZrO ₂	550..750	1..5	Элементарные реакции
Gokon et al [27]	Ru/Al ₂ O ₃	600..750	1	ЛХ
Kaihu Hou [14]	Ni/α – Al ₂ O	475..550	1,2..6	ЛХ
Hye Jin Jun[28]	Ni-CeO ₂ / MgAl ₂ O ₄	700–900	2,5–10	ЛХ

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Из обзора видно, что большинство моделей основаны на кинетике Ленгмюра-Хиншельвуда. Это связано с тем, что для этой кинетики в условиях экспериментов реально проводить валидацию. Нахождение же скоростей элементарных реакций – трудоёмкая задача. Также из обзора видно, что при смене катализатора необходима корректировка уравнений по кинетике ЛХ. Авторами были найдены подобные модели, разработанные в COMSOL Multiphysics, однако их валидация с промышленными параметрами конверсии не проводилась.

Задачей, поставленной в исследовании, явилась разработка цифровой модели реактора паровой конверсии метана в программе инженерного моделирования COMSOL Multiphysics версии 6.2. Для верификации разработанной модели использовались данные исследования [14] и рабочие параметры промышленной установки нефтеперерабатывающего предприятия Республики Татарстан производительностью 26500 $\text{м}^3/\text{ч}$ водорода высокой чистоты (99,9 % об.).

Рабочие параметры установки, используемые на референсном нефтехимическом предприятии, схожи с условиями работы, задаваемыми в исследовании [14]. Экспериментальные условия по температуре и давлению также были близки. Существенным отличием тем не менее является массовый расход компонентов. В промышленности он значительно превосходит лабораторные условия, приведенные в исследованиях. В промышленном реакторе также используются сразу два слоя никелевого катализатора разных марок.

В таблице 4 перечислены условия конверсии для исследования (п.1-4) и промышленного производства (п.5).

Таблица 4

Table 4

Условия конверсии в референсном исследовании и на производстве

Conversion conditions in reference study and production

№	W/FCH ₄ , кг*с/кмоль	P, кПа	T _{вх}	T _{вых}	Q, кВт/м ³	Соотношения компонентов
1	12500	300	800	800	-	H ₂ O:CH ₄ :H ₂ = 5:1:1
2	12500	300	750	750	-	H ₂ O:CH ₄ :H ₂ = 5:1:1
3	12500	120	800	800	-	H ₂ O:CH ₄ :H ₂ = 5:1:1
4	12500	120	750	750	-	H ₂ O:CH ₄ :H ₂ = 5:1:1
5	7,54*10 ⁶	3100	740	1097	30,5	H ₂ O:CH ₄ = 3,5:1

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

В таблице 4 W – загрузка катализатора, кг; FCH₄ – поток метана, кмоль/с. Их соотношение позволяет сравнивать между собой эксперименты с различной загрузкой катализатора и потоком газа. Фактически это соотношение определяет время взаимодействия газа с катализатором.

Описание модели (Model Description)

Объектом моделирования является единичная труба реактора. В случае производства её длина составляет 15 м, диаметр – 0,94 м. В референсном исследовании [14] реактор имеет длину 20 см, диаметр – 1 см.

При разработке модели были сделаны следующие допущения:

1. Пренебрежимо малое падение давления.
2. Отсутствие межфазных и внутривещных ограничений массопереноса.
3. Проточное течение в реакторе (отсутствие радиального изменения параметров).

Допущение 1 справедливо для промышленного производства и исследования. Падение давления соответственно не превышает 0,127 МПа (0.4%) и 20 Па (0.02%). Допущение 2 было подтверждено экспериментами с изменением размера частиц катализатора и теоретическими расчетами [16]. Допущение 3 принято из-за большого отношения длины реактора к его диаметру. В референсном исследовании дополнительно к указанным допущениям также задавался изотермальный режим течения жидкости, термодинамика не рассчитывалась. Это справедливо для исследования по причине небольшой загрузки и малого размера гранул катализатора. В случае промышленного производства предположение о малом влиянии допущения не будет справедливым. В разрабатываемой модели течение неизотермальное, термодинамика рассчитывается.

Баланс масс частиц в таком реакторе задаётся:

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i \quad (2)$$

где F_i - молярный поток компонента, моль/с; V - объем реактора, м³; R_i - скорость реакции для компонента, моль/(м³·с); она связана с количеством реакций r_i через стехиометрические коэффициенты. Схематично решаемая задача показана на рисунке 2.

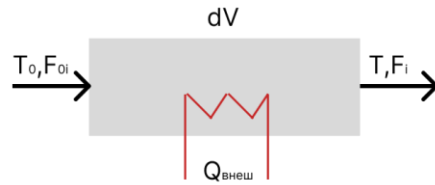


Рис. 2. Схематичное представление решаемой задачи Fig. 2. Schematic representation of the problem being solved

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Выражение (2) задаёт баланс масс частиц в зависимости от объема реактора. Его решение лежит в 0D пространстве и не предполагает наличия расчётной сетки и задания геометрических параметров. При постоянном поперечном сечении реактора, можно перейти от распределения концентраций по объему к их распределению по длине реактора. Проверка сеточной сходимости соответственно не требуется.

$$\frac{dF_i}{SdL} = R_i \quad (3)$$

С учётом сделанных допущений, энергетический баланс для идеально реагирующего газа, так же как для несжимаемой и идеально перемешиваемой реагирующей жидкости, задается следующим образом:

$$\sum_i F_i c_{p,i} \frac{dT}{dV} = Q + Q_{\text{внеш}} \quad (4)$$

$$Q = - \sum_i H_i r_i \quad (5)$$

где $c_{p,i}$ молярная теплоёмкость частиц, Дж/(моль К); H_i – энтальпия реакции, Дж/моль; $Q_{\text{внеш}}$ – подводимая к реактору теплота, Вт/м³; r_i – скорость реакции, моль/(м³·с).

В уравнении энергетического баланса (4) молярная теплоемкость определяется при использовании уравнения состояния Пенга-Роббинсона, использующееся в COMSOL для расчета термодинамических свойств в условиях реального газа. Значения теплоёмкости извлекаются из интегрированной термодинамической базы данных COMSOL, обеспечивая точность в энергетических расчетах при заданных температуре и давлении. Из этой же базы данных берутся значения энтальпии.

Граничные и начальные условия в данном случае состоят из начальной температуры, давления процесса, подводимой теплоты, расхода газа и соотношений компонентов. В модели они соответствуют данным, приведенным в таблице 4. Однако поскольку в отличие от исследования [14], режим течения разрабатываемой модели – неизотермический, то подводимая к реактору теплота задавалась значением, обеспечивающим соответствие конечной температуры газа с данными исследования.

Кинетикой реакций задаются источники расхода или наработки веществ. По проведенному обзору наиболее подходящей для условий моделирования является кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда. Выбранная кинетическая модель определяет скорости химических реакций из таблицы 2, она представлена уравнениями скоростей реакций:

$$r_1 = k_1 (P_{CH_4} \frac{P_{H_2O}^{0.5}}{P_{H_2}^{1.25}}) * \frac{1 - (\frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K P_{SRM1} * P_{CH_4} * P_{H_2O}})}{DEN^2} \quad (6)$$

$$r_2 = k_2 (P_{CO} * P_{H_2O}^{0.5} / P_{H_2}^{0.5}) * \frac{1 - (\frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K P_{WGS} * P_{CO} * P_{H_2O}})}{DEN^2} \quad (7)$$

$$r_3 = k_3 (P_{CH_4} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1.75}}) * \frac{1 - (\frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K P_{SRM2} * P_{CH_4} * P_{H_2O}^2})}{DEN^2} \quad (8)$$

где $DEN = (1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} (\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}))$; P_i – парциальные давления компонентов, кПа; K_{pi} – константы равновесия реакций; K_i – константы адсорбции реакций, задаются уравнением Аррениуса:

$$K_{pi} = A(K_i) \exp(-\frac{\Delta H_i}{RT}) \quad (9)$$

где ΔH_i – энтальпия адсорбции (теплота хемосорбции)
 k_i – константы скорости реакций, задаются уравнением Аррениуса

$$k_i = A_i \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right)$$
 (10)

Параметры, используемые в кинетической модели, перечислены в таблице 5.

Таблица 5
Table 5

Параметры кинетической модели					
Kinetic model parameters					
E_1 , кДж/моль	E_2 , кДж/моль	E_3 , кДж/моль	$\Delta H_{CO,a}$, кДж/моль	$\Delta H_{H,a}$, кДж/моль	$\Delta H_{H_2O,a}$, кДж/моль
209,2	15,4	109,4	-140,0	-93,4	15,9
A_1	A_2	A_3	$A(K_{CO})$	$A(K_H)$	$A(K_{H_2O})$
$5,922 \times 10^8$	$6,028 \times 10^{-4}$	$1,093 \times 10^3$	$5,127 \times 10^{-13}$	$5,68 \times 10^{-10}$	9,251

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Здесь скорости реакций имеют размерность кмоль/кг_{кат} с. Для перевода скоростей реакций в объемные скорости нужно знать насыпную плотность катализатора. В исследуемых случаях $\rho_{кат1} = 970 \text{ кг/м}^3$ и $\rho_{кат2} = 1790 \text{ кг/м}^3$ для производства и лабораторных условий, соответственно.

Результаты и обсуждение (Results and Discussion)

В данном разделе представлены результаты и верификация многокомпонентной модели паровой конверсии метана в COMSOL Multiphysics, которая учитывает различные компоненты исходной газовой смеси. Модель была сопоставлена с экспериментальными данными из других исследований, а также с операционными данными крупного промышленного производства, что позволило оценить ее точность и пригодность для анализа процессов конверсии. На рисунке 3 приведены распределение молей компонентов и температуры по длине реактора.

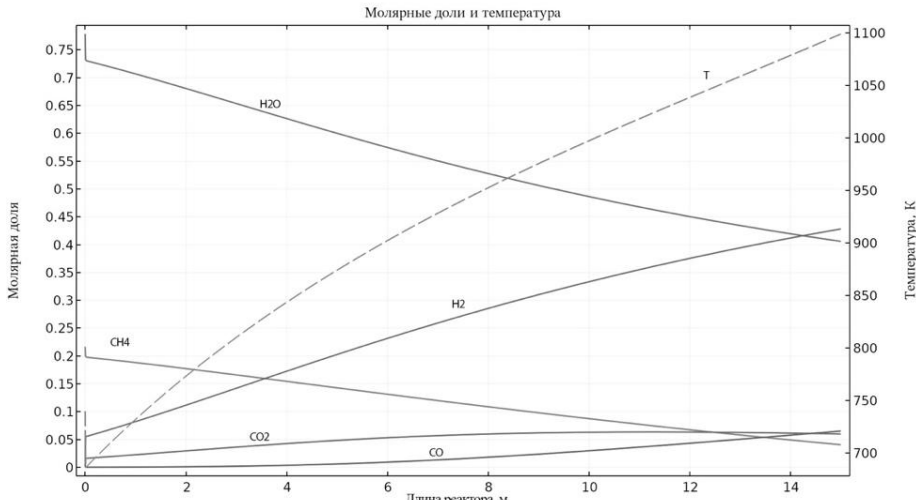


Рис 3. Молярные доли компонентов и температура по длине реактора, эксперимент №5
Fig. 3. Molar fractions of components and temperature along the reactor length, experiment No. 5

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Результаты полученного распределения хорошо согласуются с промышленными данными и анализом литературных источников. Температура газа на выходе практически идентична данным с производства. Картина корректно иллюстрирует процесс распада метана и наработки продуктов конверсии.

В таблице 6 приведено сравнение показателя конверсии метана модели с результатами [Ошибка! Источник ссылки не найден.] и промышленным производством.

Таблица 6
Table 6

Сравнение конверсий метана в различных условиях		
Comparison of methane conversions under different conditions		
№	XCH4_модель, %	XCH4_эсп, %
1	37%	32%

2	18%	15%
3	31%	28%
4	17%	14%
5	93%	96%

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

По сравнению с результатами исследования, где были использованы меньшие по сравнению с производством значения температуры, давления и массового расхода (п.1-4), разработанная модель показала на 3..5% большую конверсию метана. Это различие может быть обусловлено существующими в модели допущениями, прежде всего – идеальным смешением.

Видим, что по сравнению с производством (п.5) модель показала на 3% меньшую конверсию метана. Таким образом, несмотря на допущение об идеальном смешении, использование двух слоёв катализатора в установке, как видно, даёт значительный выигрыш в конверсии. Тем не менее, незначительное отклонение модели в 3% подчеркивает ее способность достаточно точно воспроизводить промышленные процессы.

Что касается молярных долей компонентов, модель дала следующие результаты, таблица 7.

Таблица 7

Table 7

Сравнение долей компонентов на выходе реактора
Comparison of the proportions of components at the reactor outlet

	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂
Модель	7,1%	74,4%	0,5%	18,5%
Производство	не более 4,2 %	75..76,4 %	не более 3,2 %	16..17,2 %

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Несмотря на небольшие расхождения в долях CH₄ и CO₂, общая картина соответствует промышленным данным, подтверждая валидность модели для использования в качестве инструмента для анализа и оптимизации процессов конверсии.

Заключение (Conclusion)

Разработанная модель представляет собой ценный инструмент для понимания и оптимизации процесса паровой конверсии метана. Разработанная модель хорошо описывает ступень одного из крупнейших промышленных производств республики Татарстан. Верификация модели с использованием реальных данных подтверждает ее пригодность для применения в промышленности и научных исследованиях.

Результаты исследования открывают путь для дальнейшего совершенствования технологий конверсии и повышения их эффективности. Ключевыми из них станет разработка 3-Д модели с учётом эффектов диффузии и возможностью расчёта реактора с двумя слоями катализатора. Добавление в модель дополнительных реакций позволит провести исследования по численному моделированию конверсии любого газообразного углеводородного топлива. Это, в свою очередь, позволит решать задачи по проектированию ступеней установок по утилизации продуктов переработки попутного газа с помощью газовых турбин.

Литература

1. Lemus R.G., Duart J.M.M. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, № 9. P. 3929–3936.
2. Quéré C.L. et al. Global Carbon Budget 2015 // Earth System Science Data. 2015. Vol. 7, № 2. P. 349–396.
3. Yan W., Hoekman S.K. Production of CO₂-free hydrogen from methane dissociation: A review // Environmental Progress & Sustainable Energy. 2013. Vol. 33, № 1. P. 213–219.
4. 2023 levelized cost of energy+ [Electronic resource] // Lazard. 2023. URL: <https://www.lazard.com/research-insights/2023-levelized-cost-of-energyplus/> (accessed: 04.02.2024).
5. World Energy Outlook 2023 [Electronic resource] // IEA. 2023. URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023> (accessed: 04.02.2024).
6. Abánades A., Rubbia C., Salmieri D. Technological challenges for industrial development of hydrogen production based on methane cracking // Energy. 2012. Vol. 46, № 1. P. 359–363.
7. Msheik M., Rodat S., Abanades S. Methane cracking for hydrogen production: A review of Catalytic and molten Media Pyrolysis // Energies. 2021. Vol. 14, № 11. P. 3107.

8. Lee J.H., Jegarl S. Selecting optimal CO₂-Free hydrogen production technology considering market and technology // Journal of the Korean Society for New and Renewable Energy. 2023. Vol. 19, № 2. P. 13–22.
9. А. А. Филимонова, А. А. Чичиров, Н. Д. Чичирова, А. В. Печенкин. Риформинг углеводородного топлива в электрохимических системах (обзор) // Теплоэнергетика. – 2023. – № 8. – С. 75–85. DOI: 10.56304/S0040363623080027.
10. Di Giuliano A., Gallucci K. Sorption enhanced steam methane reforming based on nickel and calcium looping: a review // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. 2018. Vol. 130. P. 240–252.
11. А. Г. Х. Алфаяд, Д. З. Валиев, Р. А. Кемалов, А. Ф. Кемалов. Применение газотурбинной установки для утилизации попутного нефтяного газа с различным углеводородным составом // Технологии нефти и газа. – 2023. – № 5(148). – С. 39–46. – DOI: 10.32935/1815-2600-2023-148-5-39-46.
12. «Нижекамскнефтехим Л.Е.Ф.П. На природном газе: на ПГУ-ТЭС «Нижекамскнефтехима» состоялся розжиг первой газотурбинной установки [Electronic resource] // Реальное Время. 2021. URL: <https://realnoevremya.ru/articles/216576-na-pgu-tes-nknh-sostoyalsya-rozzhig-pervoy-gazoturbinoy-ustanovki>.
13. CChem M.V.T.Bs.P., Twigg M.V. Catalyst Handbook // Routledge eBooks. 2018.
14. Hou K., Hughes R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst // Chemical Engineering Journal. 2001. Vol. 82, № 1–3. P. 311–328.
15. Rostrup-Nielsen J.R., Christiansen L. Concepts in Syngas manufacture // Catalytic science series. 2011.
16. C K. Hou, Experimental study of intrinsic kinetics and diffusion during methane steam reforming, Ph.D. thesis, The University of Salford, UK, 1998
17. Pagliaro M. Catalysis: Concepts and Green Applications. Gadi Rothenberg Wiley-VCH: Weinheim, 2008, 273 pages + XII; ISBN: 978-3-527-31824-7 55,00 €/45,00 £/80,00 \$ // Advanced Synthesis & Catalysis. 2008. Vol. 350, № 13. P. 2133–2134.
18. Aasberg-Petersen K. et al. Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2011. Vol. 3, № 2. P. 423–459.
19. Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Noerskov J.K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming // ChemInform. 2003. Vol. 34, № 17.
20. Kumar A., Bâldea M., Edgar T.F. A physics-based model for industrial steam-methane reformer optimization with non-uniform temperature field // Computers & Chemical Engineering. 2017. Vol. 105. P. 224–236.
21. Latham D.A. et al. Mathematical modeling of an industrial steam-methane reformer for on-line deployment // Fuel Processing Technology. 2011. Vol. 92, № 8. P. 1574–1586.
22. В. А. Мунц, Ю. В. Волкова, Н. С. Плотников [и др.]. Исследование характеристик энергетической установки 5 кВт на твердооксидных топливных элементах с паровым риформингом природного газа // Теплоэнергетика. – 2015. – № 11. – С. 15.
23. Xu J., Froment G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics // AIChE Journal. 1989. Vol. 35, № 1. P. 88–96.
24. Aparicio L.M. Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts // Journal of Catalysis. 1997. Vol. 165, № 2. P. 262–274.
25. Jin W., Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts // Journal of Catalysis. 2004. Vol. 224, № 2. P. 370–383.
26. Trimm D.L., Önsan Z.İ. ONBOARD FUEL CONVERSION FOR HYDROGEN-FUEL-CELL-DRIVEN VEHICLES // Catalysis Reviews. 2001. Vol. 43, № 1–2. P. 31–84.
27. Gokon N. et al. Kinetics of methane reforming over Ru/ γ -Al₂O₃-catalyzed metallic foam at 650–900°C for solar receiver-absorbers // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, № 1. P. 203–215.
28. Jun H.J. et al. Kinetics modeling for the mixed reforming of methane over Ni-CeO₂/MgAl₂O₄ catalyst // Journal of Natural Gas Chemistry. 2011. Vol. 20, № 1. P. 9–17.

Авторы публикации

Гизатуллин Азамат Русланович – аспирант кафедры «Атомные и тепловые электрические станции» Казанского государственного энергетического университета. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0755-3970>. gizzatar@gmail.com

Филимонова Антонина Андреевна – канд. мед. наук, доцент кафедры «Химия и водородная энергетика» Казанского государственного энергетического университета. aachichirova@mail.ru

Чичирова Наталия Дмитриевна – докт. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой «Тепловые электрические станции» Казанского государственного энергетического университета. ndchichirova@mail.ru

References

1. Lemus R.G., Duarte J.M.M. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 9, pp. 3929–3936. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.034.
2. Quéré C.L. et al. Global Carbon Budget 2015. *Earth System Science Data*, 2015, vol. 7, no. 2, pp. 349–396. DOI: 10.5194/essd-7-349-2015.
3. Yan W., Hoekman S.K. Production of CO₂-free hydrogen from methane dissociation: A review. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2013, vol. 33, no. 1, pp. 213–219. DOI: 10.1002/ep.11746.
4. 2023 levelized cost of energy+. URL: <https://www.lazard.com/perspective/lcoe2023> (accessed: 04.02.2024).
5. World Energy Outlook 2023. URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023> (accessed: 04.02.2024).
6. Abánades A., Rubbia C., Salmieri D. Technological challenges for industrial development of hydrogen production based on methane cracking. *Energy*, 2012, vol. 46, no. 1, pp. 359–363. DOI: 10.1016/j.energy.2012.08.015.
7. Msheik M., Rodat S., Abanades S. Methane cracking for hydrogen production: A review of Catalytic and molten Media Pyrolysis. *Energies*, 2021, vol. 14, no. 11, p. 3107. DOI: 10.3390/en14113107.
8. Lee J.H., Jegarl S. Selecting optimal CO₂-Free hydrogen production technology considering market and technology. *Journal of the Korean Society for New and Renewable Energy*, 2023, vol. 19, no. 2, pp. 13–22. DOI: 10.7849/ksnre.2023.0008.
9. Filimonova A.A., Chichirov A.A., Chichirova N.D., Pechenkin A.V. Reforming of hydrocarbon fuel in electrochemical systems (review). *Thermal Engineering*, 2023, no. 8, pp. 75–85. DOI: 10.56304/S0040363623080027.
10. Di Giuliano A., Gallucci K. Sorption enhanced steam methane reforming based on nickel and calcium looping: a review. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2018, vol. 130, pp. 240–252. DOI: 10.1016/j.cep.2018.06.021.
11. Alfayaad A.G.H., Valiev D.Z., Kemalov R.A., Kemalov A.F. The use of a gas turbine unit for the utilization of associated petroleum gas with different hydrocarbon composition. *Oil and Gas Technologies*, 2023, no. 5(148), pp. 39–46. DOI: 10.32935/1815-2600-2023-148-5-39-46.
12. On natural gas: The first ignition of a gas turbine unit took place at the CCGT-CHP of «Nizhnekamskneftekhim». URL: <https://realnoevremya.ru/articles/216576-na-pgu-tes-nknh-sostoyalsya-rozzhig-pervoy-gazoturbinnoy-ustanovki> (accessed: 04.02.2024).
13. Twigg M.V., B. P.C.Chem, M.V. Catalyst Handbook, 2018. DOI: 10.1201/9781315138862.
14. Hou K., Hughes R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 2001, vol. 82, no. 1–3, pp. 311–328. DOI: 10.1016/s1385-8947(00)00367-3.
15. Rostrup-Nielsen J.R., Christiansen L. Concepts in Syngas manufacture, 2011. DOI: 10.1142/p717.
16. Hou C.K. Experimental study of intrinsic kinetics and diffusion during methane steam reforming. Ph.D. thesis, The University of Salford, UK, 1998.
17. Pagliaro M. Catalysis: Concepts and Green Applications. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2008, vol. 350, no. 13, pp. 2133–2134. DOI: 10.1002/adsc.200800426.
18. Aasberg-Petersen K., Dybkjær I., Ovesen C.V., Schjødt N.C., Sehested J., Thomsen S.G. Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2011, vol. 3, no. 2, pp. 423–459. DOI: 10.1016/j.jngse.2011.03.004.
19. Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Noerskov J.K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *ChemInform*, 2003, vol. 34, no. 17. DOI: 10.1002/chin.200317288.
20. Kumar A., Bâldea M., Edgar T.F. A physics-based model for industrial steam-methane reformer optimization with non-uniform temperature field. *Computers & Chemical Engineering*, 2017, vol. 105, pp. 224–236. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2017.01.002.
21. Latham D.A., McAuley K.B., Peppley B.A., Raybold T.M. Mathematical modeling of an industrial steam-methane reformer for on-line deployment. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, no. 8, pp. 1574–1586. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.04.001.

22. Muntz V.A., Volkova Y.V., Plotnikov N.S., et al. Study of the characteristics of a 5 kW power unit on solid oxide fuel cells with steam reforming of natural gas. *Thermal Engineering*, 2015, no. 11, pp. 15.
23. Xu J., Froment G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, 1989, vol. 35, no. 1, pp. 88–96. DOI: 10.1002/aic.690350109.
24. Aparicio L.M. Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1997, vol. 165, no. 2, pp. 262–274. DOI: 10.1006/jcat.1997.1468.
25. Jin W., Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, 2004, vol. 224, no. 2, pp. 370–383. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.02.032.
26. Trimm D.L., Önsan Z.İ. Onboard Fuel Conversion for Hydrogen-Fuel-Cell-Driven Vehicles. *Catalysis Reviews*, 2001, vol. 43, no. 1–2, pp. 31–84. DOI: 10.1081/cr-100104386.
27. Gokon N., Yamawaki Y., Nakazawa D., Kodama T. Kinetics of methane reforming over Ru/γ-Al₂O₃-catalyzed metallic foam at 650–900°C for solar receiver-absorbers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 1, pp. 203–215. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.09.042.
28. Jun H.J., Park M.-J., Baek S.-C., Bae J.W., Ha K., Jun K. Kinetics modeling for the mixed reforming of methane over Ni-CeO₂/MgAl₂O₄ catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, vol. 20, no. 1, pp. 9–17. DOI: 10.1016/s1003-9953(10)60148-x.

Authors of the publication

Azamat R. Gizzatullin – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0755-3970>. gizzatar@gmail.com

Antonina A. Filimonova – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. aachichirova@mail.ru

Natalia D. Chichirova – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. ndchichirova@mail.ru

Шифр научной специальности: 2.4.5. Энергетические системы и комплексы

Получено 29.03.2024 г.

Отредактировано 02.05.2024 г.

Принято 17.06.2024 г.