



Общероссийский математический портал

Л. Ф. Ахмадулина, Л. В. Еникеева, А. В. Новичкова, И. М. Губайдуллин,
Д. И. Потемкин, П. В. Снытников, Математическое моделирование процесса
низкотемпературной паровой конверсии пропана в присутствии метана на ни-
келевом катализаторе,
Журнал СВМО, 2016, том 18, номер 3, 117–126

<https://www.mathnet.ru/svmo613>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и
согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.80

14 мая 2025 г., 20:45:30



УДК 519.688:004.9:665.612.2

Математическое моделирование процесса низкотемпературной паровой конверсии пропана в присутствии метана на никелевом катализаторе

© Л. Ф. Ахмадуллина¹, Л. В. Еникеева², А. В. Новичкова³,
И. М. Губайдуллин⁴, П. В. Снытников⁵, Д. И. Потемкин⁶

Аннотация. В настоящей работе формализована математическая модель процесса мягкого парового риформинга (МПР) попутного нефтяного газа на примере МПР модельной метан-пропановой смеси. На основе кинетических схем превращений построены математические модели реакций. Показано, что полученная система дифференциальных уравнений является жесткой по части компонентов. Для решения прямой кинетической задачи предложен метод, использующий одноитерационную формулу Розенброка 3-ого порядка. В статье были получены зависимости концентраций реагирующих веществ в зависимости от длины реактора при конкретной температуре и от массива температур. Результат показал, что выбранный метод позволяет эффективно находить решение системы дифференциальных уравнений, жесткой по части компонентов.

Ключевые слова: математическое моделирование, кинетика химических реакций, попутный нефтяной газ, низкотемпературная паровая конверсия, мягкий паровой риформинг, катализ, метод Розенброка

1. Введение

В настоящее время в России остро стоит вопрос о переработке попутных нефтяных газов (ПНГ), которые представляют собой важный ресурс для синтеза ценных химических продуктов и использования их в энергетических целях. Попутные нефтяные газы – это многокомпонентные газовые смеси, выделяемые из нефти в процессе первичной сепарации на месторождениях. Состав ПНГ может широко меняться в зависимости от способа добычи, качества и состава добываемой нефти, а также других факторов. Зачастую ПНГ содержит (в об. %) 50-70 метана, 5-10 этана, 5-15 ШФЛУ (широкая фракция легких C_{3+} -углеводородов), 1-10 азота, 1-10 углекислого газа.

Основным методом переработки ПНГ является его разделение на фракции на крупных газоперерабатывающих комплексах. Это наиболее рентабельный метод, позволяющий

¹ Студент факультета автоматизации производственных процессов, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа; odnasvete_2014@mail.ru

² Аспирант лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; leniza.enikeeva@gmail.com

³ Доцент кафедры информатики и информационно-коммуникационных технологий, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа; stacy-pm25@mail.ru

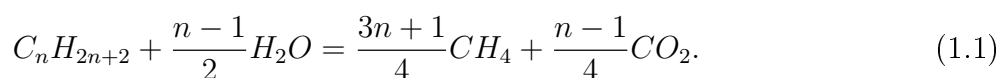
⁴ Старший научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа РАН, профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа; irekmars@mail.ru

⁵ Заведующий лабораторией энергосберегающих каталитических процессов, Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск; старший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов в топливных элементах, институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск; pvsnyt@catalysis.ru

⁶ Научный сотрудник лаборатории энергосберегающих каталитических процессов, Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск; научный сотрудник лаборатории каталитических процессов в топливных элементах, институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск; potema@catalysis.ru

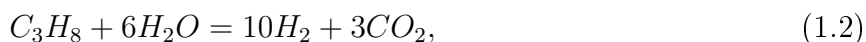
получать высокую добавочную стоимость продуктов переработки. Однако, он экономически оправдан только для крупных месторождений, где можно применять традиционные технологии. Непосредственное использование на месторождениях в основном относится к тем газам, транспортировка которых до ГПЗ и НПЗ оказывается нерентабельной – газ стабилизации, попутный нефтяной газ с малодобитных, труднодоступных и низконапорных месторождений. Именно такой газ из-за трудностей с последующей переработкой в первую очередь подвергается сжиганию в факелах. Это связано как с недостаточно развитой инфраструктурой по его транспортировке, так и отсутствием достаточно простых и экономически оправданных технологий утилизации ПНГ в местах нефтедобычи.

Поэтому задача разработки альтернативных способов переработки ПНГ непосредственно на промыслах является актуальной. Одним из таких способов является мягкий паровой риформинг или низкотемпературная паровая конверсия (НПК) легких углеводородов ([1–3]), в результате которой происходит расщепление молекул C_{2+} углеводородов и обогащение газовой смеси метаном:



Это позволяет обеспечить безопасный транспорт получаемой газовой смеси по газопроводам за счет снижения температуры точки росы смеси и значительно улучшить топливные характеристики ПНГ при использовании их в газопоршневых двигателях внутреннего сгорания и газовых турбинах для генерации электроэнергии непосредственно на промыслах.

Ранее была показана принципиальная возможность проведения мягкого парового риформинга легких углеводородов на никелевых катализаторах на примере модельной метан-пропановой смеси и реальном ПНГ во время проведения пилотных испытаний на нефтепромысле [1] и предложена двустадийная макрокинетическая модель протекания процесса, включающая реакции паровой конверсии пропана и метанирования CO_2 [2]:



Были предложены следующие выражения для скоростей реакций паровой конверсии пропана (W_{ref}) и метанирования CO_2 (W_{met}):

$$W_{ref} = 7.9 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{112000}{RT}\right) \cdot C_{C_3 H_8} \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}\right], \quad (1.4)$$

$$W_{ref} = 6.3 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right) \cdot C_{H_2} \cdot \left(1 - \frac{P_{C H_4} \cdot (P_{H_2 O})^2}{K_{eq} \cdot P_{C O_2} \cdot (P_{H_2})^4}\right) \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}\right], \quad (1.5)$$

где K_{eq} – константа равновесия реакции метанирования CO_2 ; $C_{C_3 H_8}$, C_{H_2} – концентрации пропана и водорода, моль \cdot м $^{-3}$; $P_{C H_4}$, $P_{C O_2}$, $P_{H_2 O}$ и P_{H_2} – парциальные давления CH_4 , CO_2 , $H_2 O$ и H_2 , соответственно, атм; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$; T – температура, К.

В работах [1], [2] были описаны физико-химические основы МПР ПНГ и найдены кинетические параметры процесса МПР модельной метан-пропановой смеси, однако не поднимались вопросы формализации математической модели и определения оптимального численного метода, что в конечном счете необходимо для решения оптимизационной задачи с целью повышения эффективности процесса.

Таким образом, статья посвящена формализации математической модели процесса МПР ПНГ на примере МПР модельной метан - пропановой смеси, исследованию модели на жесткость и выбору численного метода для решения прямой кинетической задачи.

2. Математическая модель реакции

Для удобства проводимых дальнейших вычислений примем следующие обозначения:

- X_1 – концентрация пропана C_3H_8 , (моль/м³);
 X_2 – концентрация воды H_2O , (моль/м³);
 X_3 – концентрация углекислого газа CO_2 , (моль/м³);
 X_4 – концентрация водорода H_2 , (моль/м³);
 X_5 – концентрация метана CH_4 , (моль/м³).

Для реакций (1.2)–(1.3) стехиометрическая и атомарная матрицы имеют вид:

$$\Gamma = \begin{pmatrix} -1 & -2n & n & 3n+1 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & -4 & 1 \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} C & H & O \\ n & 2n+2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 4 & 0 \end{pmatrix}$$

Произведение стехиометрической матрицы на атомарную дает нулевую матрицу, следовательно, закон сохранения массы выполняется:

$$\Gamma * A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

В качестве формул, выражающих зависимость скоростей реакций от температуры, были приняты следующие выражения [1], [2], [3]:

$$W_1 = k_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{R \cdot T}\right) \cdot X_1, \quad (2.1)$$

$$W_2 = k_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{R \cdot T}\right) \cdot X_4 \cdot \left(1 - \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^2}{K_{eq} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^4}\right), \quad (2.2)$$

где введены следующие обозначения [2]:

W_1, W_2 – скорость реакций, [моль/(с · м³)];

$\lg(k_1) = 10.9, \lg(k_2) = 5.8$ – предэкспоненциальные множители реакций, [с⁻¹];

$E_1 = 112, E_2 = 50$ – энергии активации реакций, [кДж/моль];

$R = 8.31$ – универсальная газовая постоянная, [Дж/(моль · К)];

X_1, X_4 – концентрации пропана C_3H_8 и водорода H_2 соответственно, [моль/м³];

P_i – парциальные давления *i*-го газового компонента, [атм];

$K_{eq}(T)$ – термодинамическая константа равновесия реакции (2.2), [атм⁻²].

Термодинамическая константа равновесия реакции K_{eq} определяется через нижеследующую формулу [4]:

$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{R \cdot T}\right)$, где ΔG – энергия Гиббса реакции, [Дж]. В свою очередь эта величина определяется через такие функции состояния системы как энтропия и энтальпия:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, где ΔH – энтальпия реакции, [Дж/моль]; ΔS – энтропия реакции, [Дж/(моль · К)].

Для того, чтобы облегчить сравнение энтальпий/энтропий различных веществ, используют понятие стандартного состояния. Под этим понятием понимается то состояние, которое достигается при давлении, равном 10^5 Па, и при температуре, равной 298 К. Энтальпию/энтропию реакции между двумя веществами, находящимися в стандартном состоянии, обозначают как ΔH_T^0 и ΔS_T^0 соответственно.

Стандартная энтальпия химической реакции ΔH_T^0 равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов с учетом стехиометрии реакций:

$$\Delta H_T^0 = \sum_j \nu_j \cdot H_T^0(B_j) - \sum_i \nu_i \cdot H_T^0(A_i).$$

Стандартная энтропия химической реакции ΔS_T^0 определяется аналогичным образом:

$$\Delta S_T^0 = \sum_j \nu_j \cdot S_T^0(B_j) - \sum_i \nu_i \cdot S_T^0(A_i).$$

Большинство термодинамических данных приводятся в справочниках для температуры, равной 298 К. Для расчета величины изменения энтропии/энтальпии при других температурах используют уравнение Кирхгофа:

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_T^0 + \int_{T_0}^{T_2} \Delta C_p(T) dT,$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_T^0 + \int_{T_0}^{T_2} \Delta C_p(T) dT,$$

где ΔC_p – разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

Если разность $T_2 - T_0$ невелика, то можно принять, что ΔC_p является постоянной величиной. В противном случае нужно использовать температурную зависимость $\Delta C_p(T)$ [4]. В зависимости от вида реагирующих веществ изобарную теплоемкость можно определить двумя способами:

$$C_p = a + bT + cT^2, \quad (2.3)$$

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (2.4)$$

где a , b – уникальные коэффициенты для участвующих в реакции веществ (значения устанавливаются эмпирически и являются справочными данными [5]).

В зависимости от вида реагирующего вещества выбирается та или иная формула: если это вода, углекислый газ или водород, то выбирается вторая формула, где третий коэффициент обозначен как c' . Первая формула справедлива для углеводородных соединений. В нашем случае эта формула будет применяться только по отношению к метану.

Таким образом, определим энтропию для метана. Разделив выражение (2.3) на T , а затем, проинтегрировав его и подставив получившееся в определяющее ΔS_{T_2} выражение, получим:

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_0} + a \cdot (\log T_2 - \log T_0) + b \cdot (T_2 - T_0) + c/2 \cdot (T_2^2 - T_0^2).$$

Разделив выражение (2.4) на T , а затем проинтегрировав его и подставив получившееся в определяющее выражение ΔS_{T_2} , получим выражение для энтропии для остальных реагирующих веществ:

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_0} + a \cdot (\log T_2 - \log T_0) + b \cdot (T_2 - T_0) - c'/2 \cdot (1/T_2^2 - 1/T_0^2).$$

Изменение энтальпии можно определить так же, проинтегрировав выражение для температурной зависимости изобарной теплоемкости (уже без предварительного деления на T):

а) для метана:

$$\Delta H = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T_2} C_p(T) dT = \int_{T_0}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = \Delta H_{T_0} + a(T_2 - T_0) + b/2(T_2^2 - T_0^2) + c/3(T_2^3 - T_0^3);$$

б) для остальных реагирующих веществ:

$$\Delta H = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T_2} C_p(T) dT = \int_{T_0}^{T_2} (a + bT + c'/T^2) dT = \Delta H_{T_0} + a \log(T_2 - T_0) + b/2(T_2^2 - T_0^2) - c'(1/T_2^2 - 1/T_0^2).$$

Таким образом, согласно закону Гесса, тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении, как в нашем случае, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Далее получим систему дифференциальных уравнений, описывающую изменения концентраций в ходе реакций в зависимости от температуры. Для этого умножим транспонированную стехиометрическую матрицу на вектор скоростей:

$$\Gamma^T = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -2n & 2 \\ n & -1 \\ 3n+1 & -4 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} W_1 \\ W_2 \end{pmatrix} = \begin{cases} dX_1/dt = -W_1, \\ dX_2/dt = -2nW_1 + 2W_2, \\ dX_3/dt = nW_1 - W_2, \\ dX_4/dt = (3n+1)W_1 - 4W_2, \\ dX_5/dt = W_2 \end{cases}.$$

Далее составим уравнение материального баланса [2]:

$G \frac{\partial y_i}{\partial l} = (\nu_i^1 W_1 + \nu_i^2 W_2) \cdot m_i$, где G – скорость массового потока смеси, [кг/(м²·с)]; y_i – концентрации реагирующих веществ, [моль/м³]; l – длина реактора, [м]; ν_i^1, ν_i^2 – стехиометрические коэффициенты первой и второй реакций. В соответствии с ранее приведенной схемой реакции для пропана эти коэффициенты образуют следующие одномерные массивы:

$$\nu_i^1 = (-1, -6, 3, 10, 0);$$

$$\nu_i^2 = (0, 2, -1, -4, 1);$$

W_1, W_2 – скорости реакций, [моль/(с·м³)]; m_i – молярная масса, кг/моль.

В соответствии с участвующими в обеих реакциях веществами, m_i представляет собой одномерный массив со следующими элементами:

$$m_i = (0.044, 0.018, 0.002, 0.016).$$

В качестве начальных условий были приняты следующие данные: $l = 0$, при этом $0 \leq l \leq L$ (длина всего реактора $L = 0.02$ м), $y_i = y_{i0} = (0.17, 0.49, 0, 0, 0.34)$, где $i \in C_3H_8, H_2O, CO_2, H_2, CH_4$.

Теперь можно сформулировать прямую задачу: она состоит в выявлении зависимости концентрации реагирующих веществ при определенной температуре от длины реактора при таких известных кинетических параметрах реакции, как энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Также считаются известными начальные концентрации реагирующих веществ. Иначе говоря, необходимо получить зависимость концентрации реагирующих веществ от температуры, а затем при каждой температуре – зависимость концентрации реагирующих веществ от длины реактора.

Для решения прямой задачи сначала необходимо было выбрать алгоритм для решения получившейся системы дифференциальных уравнений. В задачах химической кинетики

существуют жесткие [6],[7] и нежесткие системы уравнений, для решения которых используются совершенно различные методы, необходимо было определить, к какой категории относится наша система.

В литературе можно встретить определение задачи Коши, которое позволяет подтвердить жесткость системы ОДУ, соответствующей математическому описанию химической реакции, без выполнения анализа устойчивости численного метода [8].

Таким образом, еще одной решаемой проблемой является численное решение задачи Коши для системы ОДУ и выбор соответствующего численного метода.

3. Результаты и обсуждение

Перейдем непосредственно к самим расчетам. Для вычисления матрицы Якоби в качестве исходных данных системы возьмем начальные концентрации реагентов и температуру реактора, равную $T = 195^\circ \text{C}$. Получим следующие собственные числа этой матрицы:

$$\lambda_1 = -3.2127 \cdot 10^3; \lambda_2 = 0; \lambda_3 = -0.0062 \cdot 10^3; \lambda_4 = 0; \lambda_5 = 0.$$

Некоторые собственные числа этой матрицы являются отрицательными, остальные равны нулю, следовательно, система дифференциальных уравнений является жесткой по части компонентов. Однако, результаты, выданные явными методами, показывают характерную «разболтку» решения, что говорит о неустойчивости алгоритма. Поэтому для решения системы ОДУ будем применять алгоритмы, предназначенные для решения жестких систем. Для того чтобы решить жесткую систему дифференциальных уравнений, нужно осознанно подойти к выбору метода, так как он должен обладать достаточной эффективностью. В данной работе для решения системы был выбран метод Розенброка 3-ого порядка точности. Метод основан на приведении жестких дифференциальных уравнений типа

$$\frac{\partial y}{\partial t} = f(y, t)$$

к разностной форме типа:

$$E - a \cdot \Delta \cdot B - b \cdot \Delta^2 \cdot B^2 \frac{y_{n+1} - y_n}{\Delta} = f(y_n + c \cdot \Delta \cdot f(y_n)), \quad (3.1)$$

где $B = \frac{\partial f(y_n)}{\partial y}$ – матрица частных производных (матрица Якоби), Δ – шаг интегрирования; a, b, c – некоторые (априори неизвестные) параметры.

Если осуществить разложение решения в ряд Тейлора в точке y_i и подставить его в разностную форму, то после несложных преобразований можно вычислить конкретные значения параметров a, b, c , которые обращают уравнение в верное равенство. Достигается это равенство при следующих значениях параметров: $a = 1.077; b = -0.372, c = -0.577$ [9].

Таким образом, алгоритм Розенброка основан на двух основных действиях, выполняемых на каждом шаге интегрирования: вычисляется матрица производных в точке y_i , а следующая точка y_{i+1} находится из матричного уравнения (3.1) с вышеуказанными коэффициентами.

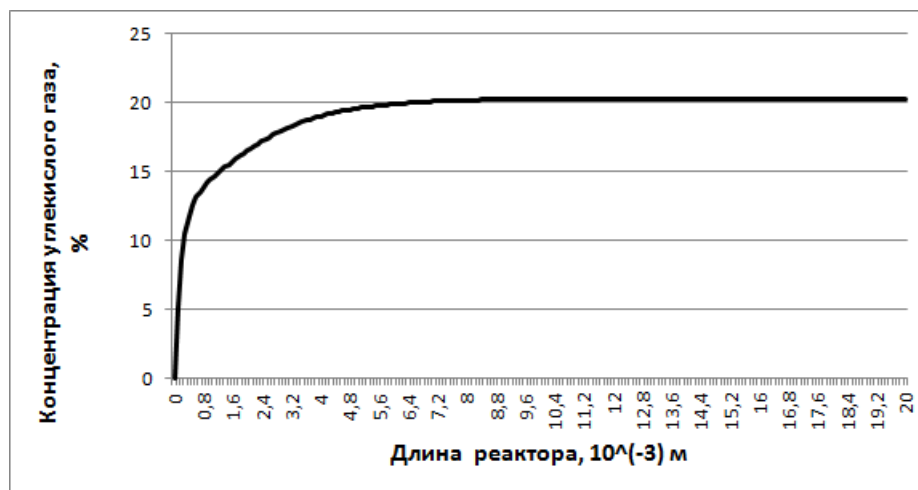
Этот метод был успешно использован для решения задач химической кинетики в работах [10], [11].

Были получены решения для различных температур (Т) и длин реактора (L), которые были сопоставлены с экспериментальными и расчетными данными из работы [2]. Было получено хорошее согласование. В качестве примера приведены значения выходных

концентраций (об.%) в момент времени, соответствующий температуре 325° С и длине реактора 0,02 м, т.е. данные действительны в момент окончания эксперимента:

$$y_1 = 2.32 \cdot 10^{-4}; y_2 = 2.39 \cdot 10^1; y_3 = 2.03 \cdot 10^1; y_4 = 5.6 \cdot 10^{-1}; y_5 = 5.52 \cdot 10^1.$$

Данные представлены в процентах. Если построить зависимости концентраций реагирующих веществ по длине реактора, получим следующие графики (см. рис. 3.1-3.5):



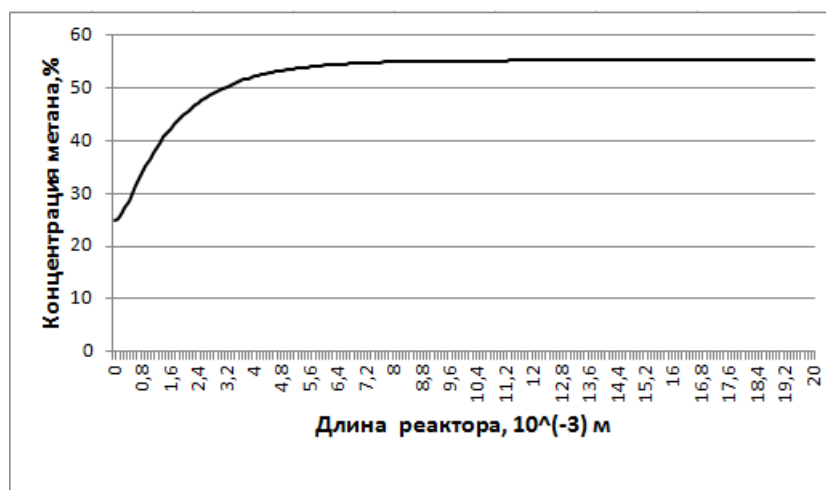
Р и с у н о к 3.1

Зависимость концентрации углекислого газа от координаты по длине реактора



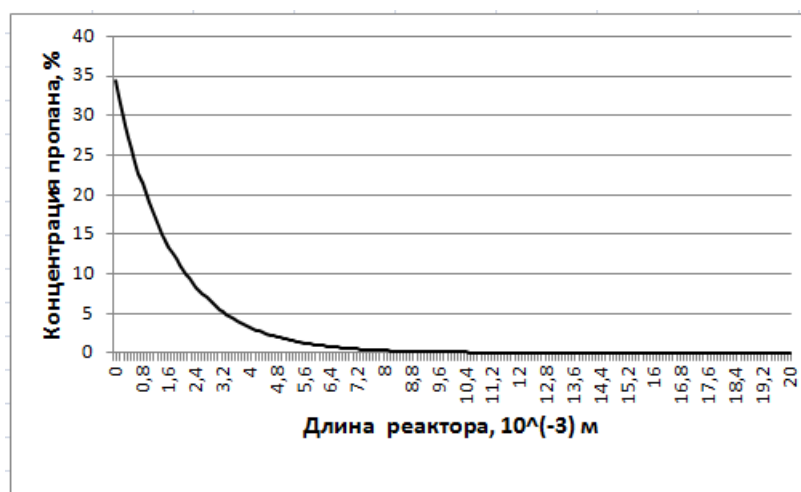
Р и с у н о к 3.2

Зависимость концентрации водорода от координаты по длине реактора



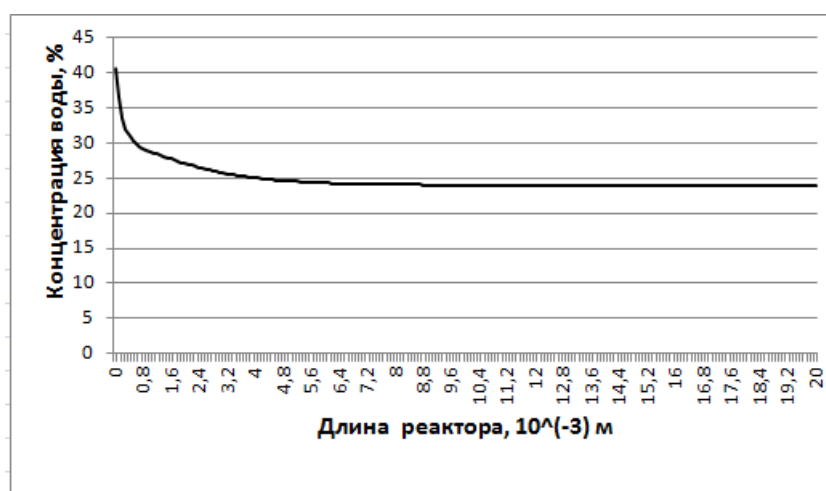
Р и с у н о к 3.3

Зависимость концентрации метана от координаты по длине реактора



Р и с у н о к 3.4

Зависимость концентрации пропана от координаты по длине реактора



Р и с у н о к 3.5

Зависимость концентрации воды от координаты по длине реактора

Как видно из графиков, концентрации пропана и воды уменьшаются по мере увеличения длины реактора, что вполне естественно для исходных реагентов, а концентрация метана, наоборот, сначала увеличивается и далее, при длине реактора, равной примерно 4,8 мм, перестает расти, в то время как концентрация водорода при длине реактора в 0,7 мм достигает своего наивысшего значения, а затем постепенно идет на убыль и при длине реактора примерно 11,9 мм устанавливается в конечное состояние, не подвергаясь далее значительным колебаниям.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе была формализована математическая модель процесса мягкого парового риформинга (МПР) попутного нефтяного газа на примере МПР модельной метан-пропановой смеси. В результате исследования системы на жесткость оказалось, что полученная система дифференциальных уравнений является жесткой по части компонентов. Для ее решения был успешно применен метод Розенброка 3-ого порядка точности. Посредством математического моделирования была решена прямая задача химической кинетики. В результате были выявлены зависимости концентрации реагирующих веществ в зависимости от длины реактора при конкретной температуре и от массива температур для двух экспериментов; в статье представлены графики соответствующих выявленных зависимостей.

В дальнейшем планируется построить кинетическую модель на основе решения обратной задачи химической кинетики. Для нахождения кинетических параметров реакции (E_1 , E_2 , k_1 , k_2) предстоит решить задачу глобальной оптимизации – минимизировать среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных выходных концентраций реагирующих веществ в зависимости от температуры.

Дата поступления 08.08.2016

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. M. Zyryanova, P. V. Snytnikov, Yu. I. Amosov, V. D. Belyaev, V. V. Kireenkov, N. A. Kuzin, M. V. Vernikovskaya, V. A. Kirillov, V. A. Sobyenin, "Upgrading of associated petroleum gas into methane-rich gas for power plant feeding applications. Technological and economic benefits", *Fuel*, **108** (2013), 282–291.
2. M. M. Zyryanova, P. V. Snytnikov, A. B. Shigarov, V. D. Belyaev, V. A. Kirillov, V. A. Sobyenin, "Low temperature catalytic steam reforming of propane- methane mixture into methane-rich gas: experiment and macrokinetic modeling", *Fuel*, **135** (2014), 76–82.
3. Н. Т. Мешенко, В. В. Веселов, Ф. С. Шуб, М. И. Темкин, "Кинетика низкотемпературной паровой конверсии этана на никелевом катализаторе", *Кинетика и катализ*, **18:4** (1977), 962–967.
4. М. Х. Карапетьянц, *Введение в теорию химических процессов*, Высшая школа, М., 1981, 333 с.
5. А. А. Равдель, А. М. Пономарева, *Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн.*, «Иван Федоров», СПб., 2003, 240 с.

6. L. Shampine, S. Thompson, *Stiff systems*, Scholarpedia, 2007, 2855 с.
7. Ernst Hairer, Gerhard Wanner, “Stiff differential equations solved by Radau methods”, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, **111**:1-2 (1999), 93–111.
8. Дж. Уатт, Дж. Холл, *Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений*, Мир, М., 1979, 312 с.
9. Д.В. Кирьянов, Е.Н. Кирьянова, *Вычислительная физика*, Полибук Мультимедиа, М., 2006, 352 с.
10. А. В. Новичкова, Ю. О. Бобренёва, И. М. Губайдуллин, К. Ф. Коледина, “Информационные системы моделирования реакционной способности алкенов в реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием”, *Электротехнические и информационные комплексы и системы*, **10**:3 (2014), 55–61.
11. А. В. Новичкова, Ю. О. Бобренёва, И. М. Губайдуллин, К. Ф. Коледина, “Информационный комплекс построения кинетической модели реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием”, *Электротехнические и информационные комплексы и системы*, **10**:4 (2014), 58–63.

Mathematical modeling of the low-temperature steam reforming of propane in the presence of methane over Ni-based catalyst

© L. F. Akhmadullina⁷, L. V. Enikeeva⁸, A. V. Novichkova⁹, I. M. Gubaydullin¹⁰, P. V. Snytnikov¹¹, D. I. Potemkin¹²

Abstract. In this paper the mathematical model of the low-temperature steam reforming (LSR) of associated petroleum gas was formalized basing on the example of the LSR of model methane-propane mixture. On the basis of kinetic transformations' schemes mathematical models of reactions were obtained. It was shown that the resulting differential equations system is stiff on the part of its components. To solve the direct kinetic problem we proposed a single-iteration Rosenbrock method of the 3th order. In the paper reactants' concentration dependence on the reactor length at the certain temperature and on the array of temperatures were obtained. It was shown that differential equations' systems that are stiff on the part of their components can be effectively solved by the method chosen.

Key Words: mathematical modeling, kinetics of chemical reactions, associated petroleum gas, low-temperature steam reforming, soft steam reforming, catalysis, Rosenbrock method

⁷ Student of Automation of Production Processes Faculty, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa; odnasvete_2014@mail.ru

⁸ Postgraduate student of Mathematical Chemistry Laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences, Ufa; leniza.enikeeva@gmail.com

⁹ Associate professor of Computer Science and Communication Technology Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa; stacy-pm25@mail.ru

¹⁰ Senior Researcher of Mathematical Chemistry Laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences, Ufa; professor of Petroleum and Gas Technology Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa; irekmars@mail.ru

¹¹ Head of the Laboratory of Energy-efficient Catalytic Processes, Novosibirsk State University, Novosibirsk; Senior researcher of the Laboratory of Catalytic Processes in Fuel Cells, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk; pvsnyt@catalysis.ru

¹² Researcher of the Laboratory of Energy-efficient Catalytic Processes, Novosibirsk State University, Novosibirsk; Researcher of the Laboratory of Catalytic Processes in Fuel Cells, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk; potema@catalysis.ru