

Баязитов Т.И.

магистрант

2 курс, факультет «Технологический»

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, г. Уфа

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА НА УСТАНОВКЕ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Аннотация: Статья посвящена исследованию способов получения водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. Водород широко используется в процессах гидроочистки, гидрокрекинга и синтеза химических продуктов. Основным промышленным способом получения водорода является паровая конверсия метана. При использовании газового сырья, содержащего углеводороды C_2-C_5 , возрастает риск коксообразования и дезактивации катализатора. Объектом исследования является установка производства водорода УПВ-20 ПАО АНК «Башнефть» (Башнефть-УНПЗ) мощностью 20 тыс. т/год. В работе выполнено моделирование существующей и модернизированной технологических схем в программном комплексе Aspen Hysys. Разработана кинетическая модель процесса предриформинга, включающая реакции конверсии углеводородов C_1-C_5 . Энергии активации определены по правилу Поляни–Семёнова, предэкспоненциальные множители – по уравнению Эйринга. Математическая модель реактора предриформинга реализована на языке Python с решением системы ОДУ методом Radau. На основе разработанных моделей рассчитаны материальные балансы для двух вариантов технологической схемы. Для базовой схемы производительность по водороду составляет 2953 кг/ч, для

модернизированной схемы с использованием углеводородного сырья C1–C5 — 1654 кг/ч. Показано, что внедрение стадии предриформинга обеспечивает возможность переработки углеводородных газов C2–C5, снижая риск коксообразования в основном риформере. Полученные результаты подтверждают целесообразность внедрения стадии предриформинга на установках производства водорода.

Ключевые слова: водород, паровая конверсия метана, предриформинг, Aspen Hysys, математическое моделирование, Python, кинетика, риформер, установка производства водорода, оксид углерода.

Annotation: The article is devoted to the study of methods for producing hydrogen in the oil refining industry. Hydrogen is widely used in hydrotreating, hydrocracking and chemical synthesis. Steam methane reforming remains the main industrial method for hydrogen production. The use of feed gas containing C2–C5 hydrocarbons increases the risk of coking and catalyst deactivation. The object of the study is the UPV-20 hydrogen production unit of Bashneft-UNPZ with a capacity of 20 thousand tons per year. Simulation of existing and modernized process schemes was performed in Aspen Hysys. A kinetic model of the pre-reforming process including conversion reactions of C1–C5 hydrocarbons was developed. Activation energies were determined using the Polanyi–Semenov rule, pre-exponential factors via the Eyring equation. The mathematical model of the pre-reformer reactor was implemented in Python with ODE system solution by the Radau method. Based on the developed models, material balances for two process scheme options were calculated. For the base scheme, hydrogen production rate is 2953 kg/h, for the modernized scheme using C1–C5 hydrocarbon feed — 1654 kg/h. It is shown that implementation of the pre-reforming stage enables processing of C2–C5 hydrocarbon gases, reducing the risk of coking in the main reformer. The obtained results confirm the feasibility of implementing a pre-reforming stage at hydrogen production units.

Key words: hydrogen, steam methane reforming, pre-reforming, Aspen Hysys, mathematical modeling, Python, kinetics, reformer, hydrogen production unit, carbon monoxide.

Водород является одним из ключевых продуктов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности и широко применяется в процессах гидроочистки, гидрокрекинга и синтеза химических продуктов [1]. Основным промышленным способом получения водорода остается паровая конверсия метана. Однако при использовании газового сырья, содержащего углеводороды C2–C5, возрастает риск коксообразования и дезактивации катализатора [3].

В связи с этим актуальной задачей является внедрение стадии предриформинга, обеспечивающей предварительное превращение тяжелых компонентов и стабилизацию состава газовой смеси перед основным риформингом.

Объектом исследования является установка производства водорода УПВ-20 ПАО АНК «Башнефть» (УНПЗ) мощностью 20 тыс. т/год. В 2021 году на установке проводился опытный пробег на сырье, содержащем углеводороды C2–C5, который привел к дезактивации катализатора высокотемпературной конверсии вследствие коксообразования. Данный факт подтверждает актуальность модернизации установки с внедрением стадии предриформинга.

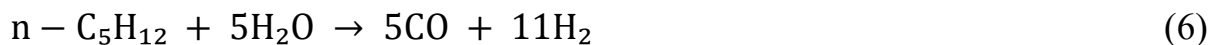
Целью работы является исследование и выявление изменения состава получаемого водорода после внедрения стадии предриформинга и модернизации блока охлаждения водородсодержащего газа.

Объектом исследования является установка УПВ-20 ПАО АНК «Башнефть». Мощность установки составляет 20 тыс. т/год. Для упрощения моделирования схема включает следующие основные аппараты: реактор высокотемпературной

конверсии, реактор среднетемпературной конверсии, реактор низкотемпературной конверсии, АВО, подогреватели, смеситель, компрессор, сепаратор, разделитель компонентов (КЦА).

Моделирование выполнено в программном комплексе Aspen Hysys [6, 7]. Для расчета термодинамических свойств использован пакет свойств Peng–Robinson. Реактор предриформинга моделировался как адиабатический реактор идеального вытеснения с заданной кинетикой химических превращений.

Кинетическая модель процесса предриформинга. Процесс предриформинга описывается следующей системой химических реакций:



Константа скорости каждой реакции описывается уравнением Аррениуса:

$$k_i(T) = A_i \cdot \exp(-E_i/RT) \quad (8)$$

Для определения энергии активации использовано правило Поляни — Семёнова для эндо- и экзотермических реакций соответственно.

$$E_i = A + 0,75 \cdot \Delta H_i \quad (9)$$

$$E_i = A - 0,25 \cdot \Delta H_i \quad (10)$$

Предэкспоненциальные множители определены из уравнения Эйринга:

$$A_i = (k_B T / h) \cdot \exp(\Delta S_i / R) \quad (11)$$

Математическая модель реактора предриформинга как реактора идеального вытеснения представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений материального и теплового балансов:

$$dF_j/dV = \rho_{\text{cat}} \sum v_{ij} r_i \quad (12)$$

$$dT/dV = -\rho_{\text{cat}} \Sigma (\Delta H_i \cdot r_i) / \Sigma (F_j \cdot C_{p,j}) \quad (13)$$

Скорость i-й реакции определяется как:

$$r_i = k_i(T) \cdot \prod C_j^{\nu_{ij}} \quad (14)$$

Для решения системы (12)–(13) разработан программный модуль на языке Python [4, 5]. Решение системы дифференциальных уравнений выполнено методом Radau (реализация solve_ivp). Диапазон интегрирования – от 0 до 10 м³, начальный шаг – 0,01 м³, относительная погрешность – $1 \cdot 10^{-6}$.

Результаты и их обсуждение

В результате моделирования в Aspen Hysys получены материальные балансы для двух вариантов технологической схемы. Для существующей схемы (без стадии предриформинга) материальный баланс представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Материальный баланс существующей установки

Приход			Расход		
Поток	Количество, кг/ч	Количество, %	Поток	Количество, кг/ч	Количество, %
Природный газ	6000	15,57	Водород	2953	7,66
Вода	32530	84,43	Отдувочный газ	16810	43,63
			Конденсат	18767	48,71
Итого	38530	100	Итого	38530	100

Для модернизированной схемы со стадией предриформинга и изменённым составом сырья (углеводородный газ C1–C5 + ВСГ) материальный баланс представлен в таблице 2.

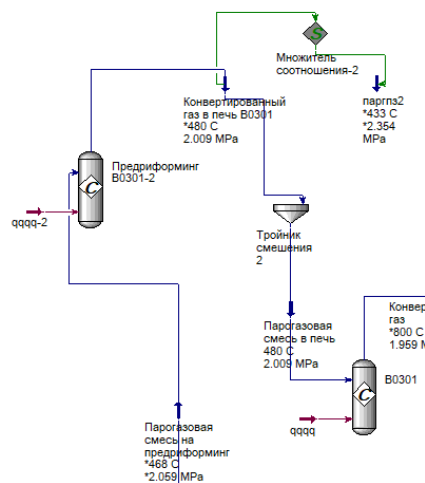
Таблица 2.

Материальный баланс установки со стадией предрифформинга

Приход			Расход		
Поток	Количество, кг/ч	Количество, %	Поток	Количество, кг/ч	Количество, %
Углеродородный газ	3500	10,74	Водород	1654	5,07
Вода	29100	89,26	Отдувочный газ	10270	31,50
			Конденсат	20667	63,43
Итого	32600	100	Итого	32600	100

Сравнение таблиц 1 и 2 показывает, что при переходе на углеводородное сырьё с вовлечением отдувочного газа блока КЦА общий расход сырья снижается с 38 530 до 32 600 кг/ч, при этом выход товарного водорода составляет 1654 кг/ч против 2953 кг/ч по базовой схеме. Снижение производительности обусловлено меньшим содержанием водорода в исходном сырье и требует дальнейшей оптимизации технологического режима.

Принципиальная схема модернизированного блока установки представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1. Принципиальная схема модернизированного блока
установки**

Для анализа процесса предриформинга разработана кинетическая модель и реализован расчётный модуль на языке Python. Выходные данные программы, включающие рассчитанные значения расходов компонентов и температуры по длине реактора, представлены на рисунке 2. На рисунке 3 приведён график изменения мольных расходов компонентов по объёму катализатора. Анализ полученных зависимостей показывает, что наиболее интенсивно протекает конверсия этана и пропана. Расход водорода возрастает по длине реактора, что подтверждает протекание целевых реакций паровой конверсии углеводородов.

ПОДРОБНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ PFR			
ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА:			
Температура на входе:	673.1 K		
Давление:	30.0 бар		
Расход сырья:	10000 м ³ /ч		
Объём реактора:	10.0 м ³		
Плотность катализатора:	1200 кг/м ³		
Катализатор:	ВКЛЮЧЕН		
РАСХОДЫ КОМПОНЕНТОВ:			
Компонент	Вход (моль/с)	Выход (моль/с)	Конверсия (%)
CH ₄	2.3299	0.0000	100.00
C ₂ H ₆	3.0983	2.0979	32.29
C ₃ H ₈	2.2555	2.1047	6.69
C ₄ H ₁₀	2.8628	0.0000	100.00
iC ₄ H ₁₀	1.0658	0.9979	6.37
C ₅ H ₁₂	0.0124	-0.0000	100.00
iC ₅ H ₁₂	0.2231	-0.0000	100.00
H ₂	23.9805	65.9944	-175.20
N ₂	1.3632	1.3632	0.00
H ₂ O	86.7513	69.0680	20.38
CO	0.0000	17.6833	0.00
Итого	123.9429	159.3095	-28.53
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ:			
Температура на входе:	673.1 K		
Температура на выходе:	234.9 K		
Изменение температуры:	-438.2 K		
Характер реакции:	ЭНДОТЕРМИЧЕСКАЯ		

Рисунок 2. Выходные данные расчётного модуля Python

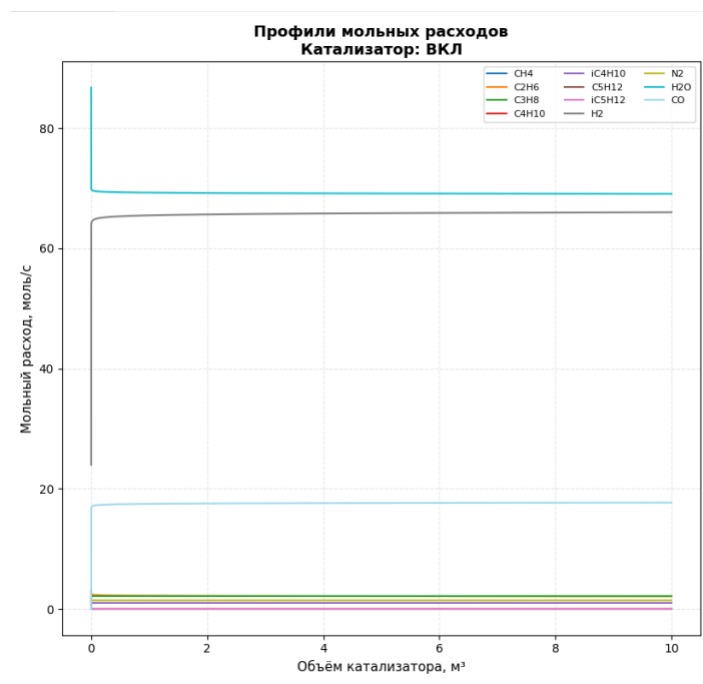


Рисунок 3. График выхода продуктов реакций

Заключение

Водородная энергетика в настоящее время является одним из приоритетных направлений развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Ужесточение экологических требований к качеству моторных топлив, вовлечение в переработку тяжёлых высокосернистых нефтей, а также курс на декарбонизацию мировой экономики обуславливают устойчивый рост потребления водорода на нефтеперерабатывающих заводах. В этих условиях ключевое значение приобретает не только наращивание объёмов производства водорода, но и повышение гибкости, энергоэффективности и экологичности действующих установок.

Установка производства водорода УПВ-20 ПАО АНК «Башнефть» (УНПЗ) мощностью 20 тыс. т/год является типичным представителем парокислородной конверсии метана, ориентированной на использование природного газа. Однако,

как показал опытный пробег 2021 года, вовлечение в переработку углеводородных газов C2–C5 без предварительной подготовки приводит к интенсивному коксообразованию и дезактивации катализатора. Данная проблема характерна для многих предприятий, стремящихся к утилизации вторичных газовых потоков и снижению себестоимости товарного водорода.

В рамках выполненной работы предложено техническое решение, позволяющее преодолеть указанные ограничения, — внедрение стадии адиабатического предриформинга. С использованием современных инструментов компьютерного моделирования (Aspen Hysys, Python) разработана и верифицирована кинетическая модель процесса, учитывающая конверсию углеводородов C1–C5. Выполнена оценка материальных балансов для двух вариантов технологической схемы. Для базовой схемы производительность по водороду составляет 2953 кг/ч, для модернизированной схемы со стадией предриформинга — 1654 кг/ч при использовании углеводородного газа C1–C5 в качестве сырья.

Несмотря на достигнутые результаты, необходимо отметить, что внедрение стадии предриформинга сопряжено с рядом вызовов. Снижение производительности по водороду при переходе на углеводородное сырьё требует дополнительной оптимизации технологического режима, включая корректировку соотношения пар:сырьё, температуры предриформинга и давления в системе. Также требуют решения вопросы подбора катализатора, обладающего высокой активностью и стабильностью в условиях переработки сырья переменного состава.

Дальнейшие исследования в данном направлении могут быть направлены на:

- оптимизацию конструкции реакторного блока предриформинга;
- подбор и испытание каталитических систем с пониженной энергией активации;

- разработку энергоинтегрированных схем, включающих утилизацию тепла эндотермических реакций;
- технико-экономическое обоснование промышленного внедрения предложенных решений.

Полученные результаты могут быть использованы при модернизации аналогичных установок производства водорода на других нефтеперерабатывающих предприятиях. Разработанные модели и методики расчёта обладают достаточной универсальностью и могут быть адаптированы под конкретные производственные условия.

Таким образом, в результате выполненной работы подтверждена принципиальная возможность и техническая целесообразность внедрения стадии предриформинга на установке УПВ-20, предложены конкретные инженерные решения, направленные на повышение сырьевой гибкости, эксплуатационной надёжности и экономической эффективности производства водорода.

Использованные источники:

1. Парфенов В.Е., Никитченко Н.В., Пименов А.А., Кузьмин А.Е., Куликова М.В., Чупичев О.Б., Максимов А.Л. // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 5. С. 611.
2. Как получают водород в промышленности [Электронный ресурс]. – URL: <https://tantal-d.ru/spravochnaya-informaciya/kak-poluchayut-vodorod-fizicheskie-i-himicheskie-svojstva-oblasti-primeneniya/> (дата обращения: 25.01.2025).
3. Солодова Н. Л., Минигулов Р. Р., Емельянычева Е. А. Водород как перспективный энергоноситель. Современные методы получения водорода // Вестник Казанского технологического университета. 2015. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vodorod-kak-perspektivnyy-energonositel-sovremennye-metody-polucheniya-vodoroda> (дата обращения: 06.02.2024).

4. Python в химии [Электронный ресурс] // CodeSolid. –
URL: <https://codesolid.com/python-chemistry/> (дата обращения: 15.03.2025).

5. How to Use Python Programming for Computational Chemistry [Электронный ресурс] // ArticlesFactory. –
URL: <https://www.articlesfactory.com/articles/programming/how-to-use-python-programming-for-computational-chemistry.html> (дата обращения: 20.03.2024).

6. Baharuddin, A. S. Process Development for Hydrogen Production via Water-Gas Shift Reaction Using Aspen HYSYS [Электронный ресурс] / –
URL: https://www.researchgate.net/publication/317106423_Process_Development_for_Hydrogen_Production_via_WaterGas_Shift_Reaction_Using_Aspen_HYSYS (дата обращения: 06.04.2024).

7. Aspen HYSYS [Электронный ресурс] // AspenTech. –
URL: <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys> (дата обращения: 12.04.2024).

телефон: +7(937)-493-61-11, email: timbayazitov2@gmail.com