

## НАХОЖДЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА $\text{NdCaCoO}_4$

Ф.С. Советин<sup>1</sup>

К.И. Шаталов<sup>1,2</sup>

А.А. Гуров<sup>2</sup>

А.В. Панкрушина<sup>1</sup>

fsovetin@inbox.lv

shatalov\_ki@bmstu.ru

aagurov@bmstu.ru

pankrushina.a.v@muctr.ru

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

---

### Аннотация

Установлены химическая схема протекания процесса окислительной конверсии метана и виды уравнений скоростей отдельных стадий химических реакций. Разработана и реализована математическая модель процесса кислородной конверсии метана в синтез-газ в изотермическом режиме. Использован высокоселективный перовскитоподобный катализатор состава  $\text{NdCaCoO}_4$  массой 0,1 г. Определение параметров математической модели, т. е. значений кинетических констант процесса получения синтез-газа с использованием указанного катализатора, вызвало необходимость выбора различных вариантов целевых функций и нахождения вычислительных алгоритмов минимизации критериев идентификации экспериментальных и расчетных данных. На основе полученных результатов решена поставленная прямая задача компьютерного моделирования процесса кислородной конверсии метана, получено соответствие экспериментальных и расчетных данных. Из нескольких наборов кинетических констант выбран тот, значения констант которого при подстановке в систему уравнений математического описания процесса получения синтез-газа имели одинаковые тенденции изменения переменных как в объекте, так и в модели, при этом расхождения между экспериментальными и расчетными концентрациями являлись минимальными. Полученные результаты имеют большое практическое значение. В технологии они позволя-

### Ключевые слова

*Моделирование, алгоритм, компьютерная модель, критерий рассогласования, кинетика, катализатор, газовая смесь, базовый компонент*

ют оптимизировать химические процессы и совершенствовать используемое оборудование — реакторы, установки и т. п. Поступила 11.11.2024  
Принята 07.03.2025  
© Автор(ы), 2025

**Введение.** Синтез-газ — газовая смесь, состоящая преимущественно из CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. В зависимости от применяемого сырья и метода получения соотношение указанных компонентов варьируется. Как правило, состав сырого неочищенного синтез-газа, получаемого из угля методом Лурги, следующий:

	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Содержание, % (об.)	15–18	38–40	9–11	30–32

Синтез-газ — промежуточный продукт химической технологии, являющийся базовым сырьем для получения низших (например, метанола) и некоторых высших спиртов, кислородсодержащих органических соединений (например, альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров и др. [1–3]), разнообразных видов синтетического жидкого топлива.

Синтез-газ получают конверсией различного углеводородного сырья (угля, нефти, газа и др.). Его также можно получать из тех видов сырья, которые используются для производства водорода. Последний необходим, например, для гидрирования жиров и синтеза аммиака [4]. В соответствии с изложенным выпуск разнообразных органических продуктов из синтез-газа может базироваться на тех же сырьевых ресурсах, что и производство аммиака.

В настоящее время основным источником получения синтез-газа служит природный газ, подвергаемый различным видам конверсии. Использование в последние годы именно природного газа в качестве сырья для синтеза различных химических продуктов вызвано ростом спроса на нефтепродукты с одной стороны, а также ограниченностью мировых запасов нефти с другой [5]. Использование того или иного сырья для получения продуктов из синтез-газа определяется несколькими факторами. Самыми важными из них являются запасы сырья и себестоимость строительства соответствующего производства в выбранной точке.

В качестве катализаторов процесса конверсии природного газа в синтез-газ методом паровой, кислородной, парокислородной или кислородно-углекислотной конверсии метана используют различные металлы. Их могут наносить на носители (оксиды алюминия, иттербия, гадолиния, кальция, цинка, алюмосиликаты и т. д.). Наибольшее распространение получили никелевые катализаторы. Они доступны и имеют невысокую стоимость. В промышленности в качестве катализатора используют либо

металлический никель, либо его наносят на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Недостатком никелевых катализаторов является то, что они достаточно быстро покрываются пленкой кокса и теряют активность. Хорошими каталитическими свойствами обладают платина и иридий. Даже при продолжительной эксплуатации катализаторы на их основе не теряют активности. Исследованию процессов конверсии метана в синтез-газ на различных катализаторах посвящено несколько работ [6–13].

**Экспериментально-аналитическая часть.** Основным компонентом (70...78 % (об.)) природного газа является метан  $\text{CH}_4$ . Парциальное окисление последнего в синтез-газ осуществляется в присутствии катализатора. Выбран катализатор состава  $\text{NdCaCoO}_4$ , получаемый на основе перовскитоподобного материала [14], который обладает высокой эффективностью и стабильностью. Селективность образования синтез-газа при использовании этого катализатора достигала 100 %. Степень конверсии метана превышала 90 %.

Нахождение кинетических констант процесса получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана с использованием указанного катализатора представляет собой актуальную задачу.

Решение задач параметрической идентификации различных гетерогенно-каталитических реакций с использованием модели идеального вытеснения сопряжено с трудностями. Во-первых, требуется выбор *критериев рассогласования* экспериментальных и расчетных данных, что приводит к необходимости установления *параметров идентификации*. Во-вторых, необходим поиск алгоритма решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений, требующий в некоторых случаях применения специальных алгоритмов решения жестких систем [15, 16]. В-третьих, возникает потребность нахождения соответствующих методов *нелинейного программирования*, позволяющих осуществлять поиск минимума критериев рассогласования [17, 18].

В общем виде критерий рассогласования расчетных и экспериментальных данных в соответствии с [19] имеет вид

$$S_k = \int_0^L \sum_{u=1}^v \sum_{i=1}^z [y'_i(l) - y_i(l)]^2 dl,$$

где  $y'_i(l)$ ,  $y_i(l)$  — сравниваемые физические характеристики расчетные и экспериментальные соответственно;  $l$  — длина трубчатого реактора;  $i = 1, 2, 3$  — номер экспериментальной точки.

Сравниваемые расчетные и экспериментальные физические характеристики подразделяют на прямые и косвенные. Пример прямых расчетных физических характеристик — массовые концентрации компонентов на выходе, косвенных — степени конверсии основного (базового) реагента и селективности продуктов.

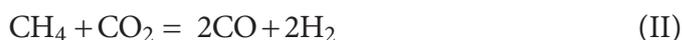
Процедура нахождения кинетических констант изложена в [20]. Указанная процедура применена для решения задач параметрической идентификации процесса ароматизации легких алканов и газового конденсата [21, 22].

*Цель работы* — разработка математической модели процесса получения синтез-газа за счет кислородной конверсии метана в лабораторном изотермическом реакторе; нахождение значений кинетических констант указанного процесса; оценка работоспособности разработанной математической модели путем подстановки в нее найденных значений кинетических констант.

Нахождение кинетических констант требует наличия экспериментальных данных и реализации метода моделирования газофазных гетерогенно-каталитических реакций в реакторах идеального вытеснения. Экспериментальные данные взяты из [9] и представляют собой результаты лабораторных экспериментов исследования процесса парциального окисления метана.

**Математическое моделирование процесса получения.** При моделировании процесса приняты семь допущений.

1. Протекающие при кислородной конверсии метана газофазные реакции описываются уравнениями [3, 9, 16]:



Реакции (II) и (III) являются элементарными, ключевыми компонентами (веществами-участниками) в них являются CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Последний — основной (базовый) ключевой компонент.

2. Сначала протекает реакция, которой соответствует уравнение (I), т. е. осуществляется горение метана. Затем происходят реакции, отражаемые уравнениями (II) и (III). В этих реакциях участвуют несгоревшая часть метана, а также образовавшиеся по реакции (I) продукты — CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

3. Реакция горения метана прекращается, когда кислород заканчивается, либо его мольная доля в газовой смеси становится менее 0,002.

4. Парциальные давления компонентов реакций рассчитываются по закону Дальтона.

5. Для корректного описания экспериментальных данных кинетическими зависимостями с использованием метода регрессивного анализа

достаточно, согласно [20–22], применять уравнения вида  $r_j = k_j \prod_{u=1}^{z-s} C_u$ ,

где  $C_u$  — текущая молярная концентрация  $u$ -го реагента.

6. Скорости  $r_I$ ,  $r_{II}$  и  $r_{III}$  соответствующих газофазных реакций описываются математическими соотношениями  $r_I = akp_1p_2$ ;  $r_{II} = kp_1p_2$ ;  $r_{III} = kp_1p_2$ , где  $a$  — кинетическая константа;  $k$  — константа скорости реакций;  $p_1, p_2$  — парциальные давления первого и второго реагентов реакций.

7. Для отражения температурной зависимости константы скорости реакций  $k$  используется выражение  $k = \exp(A - B/T)$ , где  $T$  — абсолютная температура;  $A, B$  — кинетические константы реакций.

Реакции I–III являются гетерогенно-каталитическими, поэтому целесообразно выражать их истинную скорость через текущее число моль компонентов  $n_j$ , отнесенных к единице массы  $m$  катализатора:  $\pm dn_j / dm$  [23, 24]. Тогда дифференциальные кинетические уравнения для реакции горения метана, в которой  $n_{CH_4}$  и  $n_{O_2}$  уменьшаются, а  $n_{CO_2}$  и  $n_{H_2O}$  возрастают, имеют вид:

$$-\frac{dn_{CH_4}}{dm} = k_2 p_{CH_4} p_{O_2}; \quad (1)$$

$$-\frac{dn_{O_2}}{dm} = 2k_2 p_{CH_4} p_{O_2}; \quad (2)$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{dm} = k_2 p_{CH_4} p_{O_2}; \quad (3)$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{dm} = 2k_2 p_{CH_4} p_{O_2}. \quad (4)$$

Обыкновенные дифференциальные уравнения (1)–(4) следует дополнить уравнениями, характеризующими начальные условия:

$$n_{вх CH_4} = n_0 CH_4; \quad n_{вх CO_2} = n_0 CO_2; \quad n_{вх CO} = n_0 CO;$$

$$n_{вх H_2} = n_0 H_2; \quad n_{вх O_2} = n_0 O_2; \quad n_{вх H_2O} = n_0 H_2O;$$

$$N_{\text{вх}\Sigma} = n_{\text{вх}} \text{CH}_4 + n_{\text{вх}} \text{CO}_2 + n_{\text{вх}} \text{CO} + n_{\text{вх}} \text{H}_2 + n_{\text{вх}} \text{O}_2 + n_{\text{вх}} \text{H}_2\text{O};$$

$$N_{0\Sigma} = n_0 \text{CH}_4 + n_0 \text{CO}_2 + n_0 \text{CO} + n_0 \text{H}_2 + n_0 \text{O}_2 + n_0 \text{H}_2\text{O};$$

$$N_{\text{вх}\Sigma} = N_{0\Sigma}.$$

Здесь  $n_{\text{вх}j}$  — текущее число молей  $j$ -го компонента на входе в лабораторный реактор;  $n_{0j}$  — начальное число молей  $j$ -го компонента;  $N_{0\Sigma}$ ,  $N_{\text{вх}\Sigma}$  — общее начальное число молей всех компонентов и их общее число молей на входе в лабораторный реактор.

Для решения полученной системы уравнений математического описания процесса используется метод Рунге — Кутты четвертого порядка [18, 19].

Исходными данными для моделирования реакций пароуглекислотной конверсии метана, описываемых уравнениями (II) и (III), являются рассчитанные изменения числа компонентов на участке реактора, где закончилось горение метана. Для этих реакций  $n_{\text{CH}_4}$ ,  $n_{\text{CO}_2}$  и  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  уменьшаются, а  $n_{\text{CO}}$  и  $n_{\text{H}_2}$  увеличиваются, поэтому дифференциальные кинетические уравнения примут вид:

$$-\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dm} = k(p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2} + kp_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}); \quad (5)$$

$$-\frac{dn_{\text{CO}_2}}{dm} = kp_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2}; \quad (6)$$

$$-\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dm} = kp_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (7)$$

$$\frac{dn_{\text{CO}}}{dm} = k(2p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}); \quad (8)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dm} = k(2p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2} + 3p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}); \quad (9)$$

$$N = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (10)$$

Систему обыкновенных дифференциальных уравнений (5)–(10) следует дополнить уравнениями, отвечающими начальным условиям, аналогичным предыдущему случаю.

Метод Рунге — Кутты четвертого порядка используется для решения и этой системы уравнений математического описания процесса.

Для нахождения кинетических констант минимизируют критерии рассогласования:

– прямые

$$S_1 = \sum_{i=1}^8 \left[ (n'_{\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4})^2 + (n'_{\text{CO}} - n_{\text{CO}})^2 + (n'_{\text{CO}_2} - n_{\text{CO}_2})^2 + (n'_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2})^2 \right], \quad (11)$$

$$S_2 = \sum_{i=1}^8 \left[ (\omega'_{\text{CH}_4} + \omega_{\text{CH}_4})^2 + (\omega'_{\text{CO}} + \omega_{\text{CO}})^2 + (\omega'_{\text{CO}_2} + \omega_{\text{CO}_2})^2 + (\omega'_{\text{H}_2} + \omega_{\text{H}_2})^2 \right];$$

– косвенный

$$S_3 = \sum_{i=1}^8 \left[ (X'_{\text{CH}_4} - X_{\text{CH}_4})^2 + (Y'_{\text{CO}} + Y_{\text{CO}})^2 + (Y'_{\text{CO}_2} + Y_{\text{CO}_2})^2 + (Y'_{\text{H}_2} + Y_{\text{H}_2})^2 \right].$$

Здесь  $n'_j, \omega'_j$  — рассчитанные значения количества вещества и массовой доли  $j$ -го компонента;  $n_j, \omega_j$  — экспериментальные значения указанных характеристик  $j$ -го компонента;  $X'_{\text{CH}_4}, X_{\text{CH}_4}$  — рассчитанная и экспериментальная степени конверсии метана;  $Y'_j, Y_j$  — рассчитанные и экспериментальные значения выхода  $j$ -го компонента.

Процесс осуществляется в изотермическом проточном реакторе (идеального вытеснения), поэтому значения  $n'_j, n_j$  в (11) целесообразно использовать в ммоль/ч. Выходы продуктов CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> ( $Y_j$ ) связаны с их количествами, т. е. с мольными расходами  $n_j$  соотношениями

$$Y_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{вх CH}_4}}; \quad Y_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{вх CH}_4}}; \quad Y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{2n_{\text{вх CH}_4}}.$$

Экспериментальные значения выхода компонентов  $Y_j$  и степени конверсии метана  $X_{\text{CH}_4}$  взяты из [13]. Нахождение кинетических констант  $A, B$  и  $a$  реакций осуществлено внутри рекомендованных в [20] интервалов. В основе их поиска использован метод Нелдера — Мида [18, 19]. Значения констант определены минимизацией критериев рассогласования. Полученные результаты приведены в табл. 1.

**Обсуждение результатов моделирования.** Проведено математическое моделирование процесса парциального окисления метана с использованием катализатора NdCaCoO<sub>4</sub> при определенных значениях кинетических констант. Для анализа полученных результатов рассчитаны значения средней абсолютной погрешности концентрации каждого клю-

ческого компонента  $\Delta_{срj}$ , % (масс.). Вычислена средняя абсолютная погрешность для каждого набора значений кинетических констант как  $\Sigma\Delta_{срj} / 4$ , % (масс.). Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1

**Результаты нахождения кинетических констант  
и минимизации критериев рассогласования**

Минимизируемый критерий рассогласования	Кинетическая константа			Критерий рассогласования		
	A	B	a	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
<i>Эксперимент № 1</i>						
*	<b>3,00</b>	<b>20000,00</b>	<b>3,00</b>	<b>19927,30</b>	<b>8546,26</b>	<b>21200,00</b>
S <sub>1</sub>		18762,50	2,62	636,51	–	–
S <sub>2</sub>	2,00	18480,70	1,21	–	343,12	–
S <sub>3</sub>		19070,90	6,95	–	–	1068,44
<i>Эксперимент № 2</i>						
*	<b>1,00</b>	<b>30000,00</b>	<b>10,00</b>	<b>88141,50</b>	<b>41523,30</b>	<b>107130,00</b>
S <sub>1</sub>		18867,00	5,21	717,01	–	–
S <sub>2</sub>	2,00	18934,90	5,52	–	399,28	–
S <sub>3</sub>		18341,90	1,07	–	–	641,85
<i>Эксперимент № 3</i>						
*	<b>0,50</b>	<b>15000,00</b>	<b>6,00</b>	<b>5868,58</b>	<b>3135,30</b>	<b>6361,04</b>
S <sub>1</sub>	2,99	19502,50	1,09	3295,22	–	–
S <sub>2</sub>	3,00	19611,60	1,09	–	301,67	–
S <sub>3</sub>	2,94	19412,90	1,06	–	–	1290,48
<i>Эксперимент № 4</i>						
*	<b>1,50</b>	<b>25000,00</b>	<b>2,00</b>	<b>87279,20</b>	<b>40605,00</b>	<b>105128,00</b>
S <sub>1</sub>	0,38	16577,70	1,18	534,18	–	–
S <sub>2</sub>		19615,10	1,18	–	285,00	–
S <sub>3</sub>	3,00	20080,50	7,38	–	–	879,14
<i>Эксперимент № 5</i>						
*	<b>-1,00</b>	<b>5000,00</b>	<b>4,00</b>	<b>1436,47</b>	<b>870,61</b>	<b>1645,52</b>
S <sub>1</sub>	-1,00	15001,80	4,00	1396,47	–	–
S <sub>2</sub>	3,00	20036,80	3,23	–	354,58	–
S <sub>3</sub>	-1,00	15000,70	4,00	–	–	1645,27

Окончание табл. 1

Минимизируемый критерий рассогласования	Кинетическая константа			Критерий рассогласования		
	A	B	a	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
<i>Эксперимент № 6</i>						
*	<b>1,00</b>	<b>20000,00</b>	<b>8,00</b>	<b>44561,20</b>	<b>41542,10</b>	<b>18690,80</b>
S <sub>1</sub>		18705,60	2,52	–	622,59	–
S <sub>2</sub>	2,00	18949,10	5,44	–	–	409,28
S <sub>3</sub>		18813,00	3,65	822,44	–	–
<i>Эксперимент № 7</i>						
*	<b>0</b>	<b>26500,00</b>	<b>4,00</b>	<b>106949,00</b>	<b>88063,60</b>	<b>41437,90</b>
S <sub>1</sub>		19916,70	3,12	–	653,66	–
S <sub>2</sub>	3,00	19988,00	3,11	–	–	380,22
S <sub>3</sub>		19902,80	2,75	770,83	–	–
<i>Эксперимент № 8</i>						
*	<b>1,00</b>	<b>9000,00</b>	<b>3,00</b>	<b>10060,20</b>	<b>5154,00</b>	<b>10796,50</b>
S <sub>1</sub>		18739,40	2,89	649,49	–	–
S <sub>2</sub>	2,00	18630,50	1,67	–	336,45	–
S <sub>3</sub>		18706,80	2,49	–	–	759,68

Таблица 2

**Значения кинетических констант и соответствующие им значения средней абсолютной погрешности концентраций компонентов (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>) на выходе из реактора Δ<sub>срj</sub>**

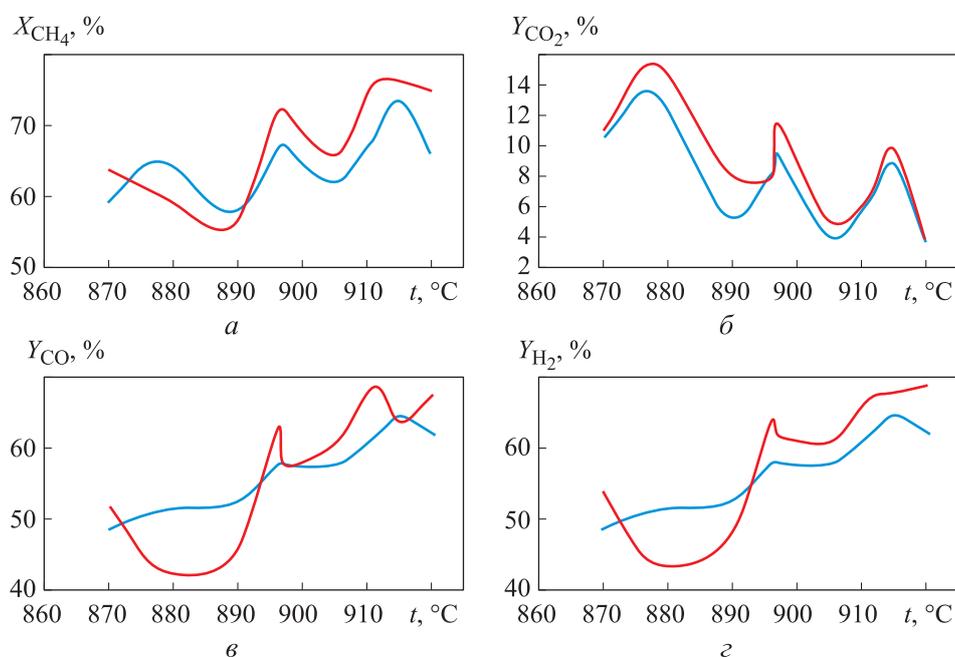
Кинетическая константа			Средняя абсолютная погрешность концентрации компонента, % (масс.)				ΣΔ <sub>срj</sub> / 4, % (масс.)
A	B	a	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	
<i>Эксперимент № 1</i>							
2,00	18762,50	2,62	3,13	1,43	5,14	0,83	2,63
	18480,70	1,21	5,41	2,45	9,49	1,49	4,71
	19070,90	6,95	1,23	1,44	41,61	0,87	11,29
<i>Эксперимент № 2</i>							
2,00	18867,00	5,21	2,61	1,83	4,33	0,66	2,36
	18934,90	5,52	2,81	1,61	4,45	0,73	2,40
	18341,90	1,07	4,65	2,25	8,16	1,29	4,09

Кинетическая константа			Средняя абсолютная погрешность концентрации компонента, % (масс.)				$\Sigma \Delta_{срj} / 4$ , % (масс.)
A	B	a	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	
<i>Эксперимент № 3</i>							
2,99	19502,50	1,09	4,62	2,32	8,07	1,29	4,08
3,00	19611,60	1,09	6,65	3,61	12,39	1,91	6,14
2,94	19412,90	1,06	4,63	2,52	8,19	1,31	4,16
<i>Эксперимент № 4</i>							
0,38	16577,70	1,18	4,62	2,32	8,07	1,29	4,08
3,00	19615,10	1,18	5,26	2,61	9,71	1,52	4,78
	20080,50	7,38	2,62	1,93	4,46	0,67	2,42
<i>Эксперимент № 5</i>							
-1,00	15001,80	3,99	2,07	3,65	5,91	0,63	3,07
3,00	20036,80	3,23	3,06	1,31	4,99	0,82	2,55
-1,00	15000,70	4,00	2,08	3,67	5,96	0,64	3,09
<i>Эксперимент № 6</i>							
2,00	18705,60	2,52	2,97	1,54	4,87	0,79	2,54
	18949,10	5,44	2,91	1,55	4,62	0,76	2,46
	18813,00	3,65	5,67	1,55	4,23	0,86	3,08
<i>Эксперимент № 7</i>							
3,00	19916,70	3,12	2,59	1,71	4,14	0,66	2,28
<b>3,00</b>	<b>19988,00</b>	<b>3,11</b>	<b>3,18</b>	<b>1,21</b>	<b>5,23</b>	<b>0,86</b>	<b>2,62</b>
3,00	19902,80	2,75	4,21	2,23	7,28	1,17	3,72
<i>Эксперимент № 8</i>							
2,00	18739,40	2,89	2,71	1,53	4,31	0,71	2,32
	18630,50	1,67	4,22	1,75	7,31	1,75	3,76
	18706,80	2,49	4,94	1,59	4,71	0,77	3,00

Установлено, что для набора значений кинетических констант  $A = 3,00$ ,  $B = 19\,988,00$  и  $a = 3,11$  средняя абсолютная погрешность является одной из наименьших и составляет 2,62 % (масс.) (эксперимент № 7). Следует отметить, что для этого набора сохраняются одинаковые тенденции изменения переменных в разработанной модели и моделируемом объекте (рисунок).

Согласно данным из табл. 2, есть и другие наборы значений кинетических констант, для которых средняя абсолютная погрешность меньше указанной, однако тенденция изменения переменных для них в модели

и объекте немного различаются и, что характерно, не совпадают тенденции изменения концентраций такого ключевого компонента, как диоксид углерода.



Изменения расчетных (—) и экспериментальных (—) степеней конверсии  $\text{CH}_4$  (а), выходов компонентов  $\text{CO}_2$  (б),  $\text{CO}$  (в), и  $\text{H}_2$  (г) из реактора при  $A = 3,00$ ,  $B = 19\,988,00$ ,  $a = 3,11$

**Выводы.** Разработана математическая модель процесса кислородной конверсии метана с использованием катализатора  $\text{NdCaCoO}_4$ , которая хорошо описывает экспериментальные данные. Полученные результаты — созданная модель и найденные значения кинетических констант — могут быть использованы при создании опытного и/или промышленного реактора парциального окисления метана в целях его дальнейшего внедрения в химическое производство.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Локтев А.С., Архипова В.А., Быков М.А. и др. Кобальтат самария/карбид кремния — новый каталитический композитный материал для получения синтез-газа углекислотной конверсией метана. *Нефтехимия*, 2023, т. 63, № 3, с. 416–428. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0028242123030115>
- [2] Арутюнов В.С. К итогам 7-го международного симпозиума по конверсии природного газа. *Катализ в промышленности*, 2004, № 5, с. 54–59.

- [3] Систер В.Г., Богданов В.А., Колбановский Ю.А. Получение синтез-газа гомогенным окислением метана. *Нефтехимия*, 2005, т. 45, № 6, с. 440–445.  
EDN: HSCXGX
- [4] Pena M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1996, vol. 144, iss. 1-2, pp. 7–57.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00108-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00108-1)
- [5] Оостеркамп П.В., Вагнер Э., Росс Д. Достижения в производстве синтез-газа. *Российский химический журнал*, 2000, т. 44, № 1, с. 34–42.
- [6] Бахтин А.А., Писаренко В.Н. Моделирование гетерогенно-каталитического процесса получения синтез-газа парциальным окислением природного газа с целью его интенсификации. *Успехи в химии и химической технологии*, 2004, т. 18, № 1, с. 113–114. EDN: TRHIGR
- [7] Писаренко Е.В., Белянина С.В. Исследование кинетики реакции паровой конверсии метана. *Успехи в химии и химической технологии*, 2007, т. 21, № 1, с. 17–20.  
EDN: QZMEYN
- [8] Бахтин А.А. Разработка и моделирование энергохимического процесса получения метанола из низконапорного природного газа. Дис. ... канд. техн. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008.
- [9] Писаренко Е.В., Писаренко В.Н., Саркисов П.Д. Технология процесса синтеза метанола из низконапорного природного газа. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 2008, т. 51, № 1, с. 111–113. EDN: IBVOQT
- [10] Галанов С.А., Косырева К.А., Литвак Е.А. Парциальное каталитическое окисление природного газа в синтез-газ. *Вестник Томского государственного университета. Химия*, 2012, № 364, с. 231–233.
- [11] Мазо Г.Н., Шляхтин О.А., Локтев А.С. и др. Катализаторы окисления метана на основе перовскитоподобных сложных оксидов кобальта и никеля. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2019, № 11, с. 1949–1953. EDN: LVSHLI
- [12] Моисеев И.И., Локтев А.С., Шляхтин О.А. и др. Новые подходы к созданию никелевых, кобальтовых и никель-кобальтовых катализаторов кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ. *Нефтехимия*, 2019, т. 59, № 8, с. 833–859. DOI: <https://doi.org/10.53392/00282421-2019-59-8-833>
- [13] Комиссаренко Д.А. Селективное каталитическое окисление метана в синтез-газ на сложных оксидах кобальта и редкоземельных элементов. Дис. ... канд. хим. наук. М., ИНХС РАН, 2015.
- [14] Дедов А.Г., Локтев А.С., Мазо Г.Н. и др. Новые селективные катализаторы окислительной конверсии метана в синтез-газ. *ДАН*, 2011, т. 441, № 5, с. 635–638.
- [15] Шифрин Э.Г. Обобщенное решение нормальной системы обыкновенных дифференциальных уравнений. *ДАН*, 2013, т. 449, № 6, с. 648–651.  
DOI: <https://doi.org/10.7868/S0869565213120062>

[16] Борзов Н.С., Жуковская Т.В., Серова И.Д. Обыкновенные дифференциальные уравнения и дифференциальные уравнения с запаздыванием: общие свойства и особенности. *Вестник российских университетов. Математика*, 2023, т. 28, № 142, с. 137–154. EDN: AZJSCD.

DOI: <https://doi.org/10.20310/2686-9667-2023-28-142-137-154>

[17] Семахин А.М. Нелинейное программирование в моделировании информационных систем. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, 2016, № 1, с. 187–191. EDN: YJUWDL

[18] Гусева Е.Н., Ефимова И.Ю., Варфоломеева Т.Н. Методика формирования навыков имитационного моделирования у ИТ-специалистов. *Открытое образование*, 2019, т. 23, № 1, с. 4–13. DOI: <https://doi.org/10.21686/1818-4243-2019-1-4-13>

[19] Савченко А.В. Разработка метода направленного перебора альтернатив в задачах классификации объектов на основе теоретико-информационного подхода. Дис. ... канд. техн. наук. М., ВШЭ, 2010.

[20] Боровкова Е.А. Моделирование технологических схем процессов с газофазными гетерогенно-каталитическими реакциями в производствах синтез-газа и ароматических углеводородов. Дис. ... канд. техн. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.

[21] Gartman T.N., Sovetin F.S., Proskuro E.A., et al. Computation of the solid catalyzed gas phase reactions with a simultaneous choice of the scheme of the reactions for different composition of the initial reaction mixture. *Chem. Eng. Trans.*, 2014, vol. 39, pp. 1009–1014. DOI: <http://dx.doi.org/10.3303/CET1439169>

[22] Советин Ф.С., Гартман Т.Н., Козловский И.А. и др. Определение кинетических констант процесса ароматизации газового конденсата на катализаторе MF140. *Химическая промышленность сегодня*, 2019, № 2, с. 44–49. EDN: JLIZVD

[23] Басос А.Г., Проскуро Е.А., Сафонова В.Д. Разработка компьютерной модели технологической схемы получения синтез-газа окислительной конверсией метана. *Успехи в химии и химической технологии*, 2014, т. 28, № 2, с. 28–30.

EDN: SOBUJR

[24] Чернова Л.Е., Куркина Е.С., Терехова Ю.В. Компьютерное моделирование механизма углекислотной конверсии метана на карбиде алюминия. *Успехи в химии и химической технологии*, 2018, т. 32, № 11, с. 36–38.

**Советин Филипп Сергеевич** — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Шаталов Кирилл Ильич** — канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9); доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

**Гуров Александр Алексеевич** — канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

**Панкрушина Алла Вадимовна** — канд. техн. наук, и.о. заведующего кафедрой информатики и компьютерного проектирования РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Советин Ф.С., Шаталов К.И., Гуров А.А. и др. Нахождение кинетических констант процесса получения синтез-газа с использованием катализатора  $\text{NdCaCoO}_4$ . *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2025, № 5 (122), с. 100–116. EDN: VKZITS

**DETERMINATION OF THE PROCESS KINETIC CONSTANTS  
IN OBTAINING SYNTHESIS GAS USING THE  $\text{NdCaCoO}_4$  CATALYST**

**F.S. Sovetin**<sup>1</sup>

**K.I. Shatalov**<sup>1,2</sup>

**A.A. Gurov**<sup>2</sup>

**A.V. Pankrushina**<sup>1</sup>

fsovetin@inbox.lv

shatalov\_ki@bmstu.ru

aagurov@bmstu.ru

pankrushina.a.v@muctr.ru

<sup>1</sup> **Mendeleev University, Moscow, Russian Federation**

<sup>2</sup> **BMSTU, Moscow, Russian Federation**

---

**Abstract**

The paper establishes a chemical flow chart for the methane oxidative conversion process and the rate equation types for the separate chemical reaction stages. A mathematical model for the methane oxygen conversion process in a synthesis gas under the isothermal conditions is developed and implemented. The paper uses a highly selective perovskite-like catalyst of the  $\text{NdCaCoO}_4$  composition weighing 0.1 g. Determination of the mathematical model parameters, i.e., kinetic constants of obtaining the synthesis gas using this catalyst, necessitated selecting various target function options and developing computational algorithms to minimize the identification criteria for the experimental and computation data. Based on the obtained results, the paper solves the stated direct problem of computer simulation of the methane oxygen conversion, and presents an agreement between the experimental and computed data. Several sets of the kinetic constants

**Keywords**

*Simulation, algorithm, computer model, mismatch criterion, kinetics, catalyst, gas mixture, base component*

are making it possible to select one with the constant values. Its substitution into the system of equations for mathematical description of the synthesis gas production process demonstrates similar trends in the variables of both the object and the model, while discrepancies between the experimental and computed concentrations are minimal. The obtained results are of great practical significance. In technology, they enable optimization of the chemical processes and improvement of the equipment used including reactors, controllers, etc.

Received 11.11.2024

Accepted 07.03.2025

© Author(s), 2025

## REFERENCES

- [1] Loktev A.S., Arkhipova V.A., Bykov M.A., et al. Novel samarium cobaltate/silicon carbide composite catalyst for dry reforming of methane into synthesis gas. *Neftekhimiya*, 2023, vol. 63, no. 3, pp. 416–428 (in Russ.).  
DOI: <https://doi.org/10.31857/S0028242123030115>
- [2] Arutyunov V.S. On results of the 7th International Symposium on natural gas conversion. *Kataliz v promyshlennosti*, 2004, no. 5, pp. 54–59 (in Russ.).
- [3] Sister V.G., Bogdanov V.A., Kolbanovskiy Yu.A. Manufacture of synthesis gas by homogeneous oxidation of methane. *Pet. Chem.*, 2005, vol. 45, no. 6, pp. 407–412.
- [4] Pena M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1996, vol. 144, iss. 1-2, pp. 7–57.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00108-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00108-1)
- [5] Oosterkamp P.V., Vagner E., Ross D. Achievements in synthesis gas production. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2000, vol. 44, no. 1, pp. 34–42 (in Russ.).
- [6] Bakhtin A.A., Pisarenko V.N. Simulation of the heterocatalytic process of the obtaining of syngas by partial oxidation of natural gas for the intensification. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2004, vol. 18, no. 1, pp. 113–114 (in Russ.).  
EDN: TRHIGR
- [7] Pisarenko E.V., Belyanina S.V. Investigation of the kinetic of the vapor conversion of methane. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2007, vol. 21, no. 1, pp. 17–20 (in Russ.). EDN: QZMEYN
- [8] Bakhtin A.A. Razrabotka i modelirovanie energokhimicheskogo protsessa polucheniya metanola iz nizkonapornogo prirodnogo gaza. Dis. kand. tekhn. nauk [Development and simulation of the energy-chemical process for producing methanol from low-pressure natural gas. Cand. Sc. (Eng.) Diss.]. Moscow, MUCTR Publ., 2008 (in Russ.).
- [9] Pisarenko E.V., Pisarenko V.N., Sarkisov P.D. Process technology of methanol syntheses from low pressure natural gas. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [CHEMTECH]*, 2008, vol. 51, no. 1, pp. 111–113 (in Russ.). EDN: IBVOQT

- [10] Galanov S.A., Kosyreva K.A., Litvak E.A. Partial catalytic oxidation of natural gas to synthesis gas. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya* [Tomsk State University Journal of Chemistry], 2012, no. 364, pp. 231–233 (in Russ.).
- [11] Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., et al. Methane oxidation catalysts based on the perovskite-like complex oxides of cobalt and nickel. *Russ. Chem. Bull.*, 2019, vol. 68, no. 11, pp. 1949–1953. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2653-6>
- [12] Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., et al. New approaches to the design of nickel, cobalt, and nickel–cobalt catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis. *Gas. Pet. Chem.*, 2019, vol. 59, suppl. 1, pp. S1–S20. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544119130115>
- [13] Komissarenko D.A. Selektivnoe kataliticheskoe okislenie metana v sintez-gaz na slozhnykh oksidakh kobalta i redkozemelnykh elementov. Dis. kand. khim. nauk [Selective catalytic oxidation of methane into synthesis gas on complex oxides of cobalt and rare earth elements. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, IPS RAS Publ., 2015 (in Russ.).
- [14] Dedov A.G., Loktev A.S., Mazo G.N., et al. New selective catalysts of oxidative conversion of methane to synthesis gas. *Dokl. Phys. Chem.*, 2011, vol. 441, no. 2, pp. 233–236. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0012501611120025>
- [15] Shifrin E.G. Generalized solution of a normal system of ordinary differential equations. *Dokl. Math.*, 2013, vol. 87, no. 2, pp. 232–235. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1064562413020324>
- [16] Borzov N.S., Zhukovskaya T.V., Serova I.D. Ordinary differential equations and differential equations with delay: general properties and features. *Vestnik Rossiyskikh universitetov. Matematika* [Russian Universities Reports. Mathematics], 2023, vol. 28, no. 142, pp. 137–154 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.20310/2686-9667-2023-28-142-137-154>
- [17] Semakhin A.M. Nonlinear programming in modelling information systems. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kuzbass State Technical University], 2016, no. 1, pp. 187–191 (in Russ.). EDN: YJUWDL
- [18] Guseva E.N., Efimova I.Yu., Varfolomeeva T.N. The method of formation of skills of simulation modeling the it professional. *Otkrytoe obrazovanie* [Open Education], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 4–13 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.21686/1818-4243-2019-1-4-13>
- [19] Savchenko A.V. Razrabotka metoda napravlennoogo perebora alternativ v zadachakh klassifikatsii obektov na osnove teoretiko-informatsionnogo podkhoda. Dis. kand. tekh. nauk [Development of a method for directional search of alternatives in object classification tasks based on an information-theoretic approach. Cand. Sc. (Eng.) Diss.]. Moscow, HSE, 2010 (in Russ.).
- [20] Borovkova E.A. Modelirovanie tekhnologicheskikh skhem protsessov s gazofaznymi geterogenno-kataliticheskimi reaktsiyami v proizvodstvakh sintez-gaza i aromaticheskikh uglevodorodov. Dis. kand. tekh. nauk [Modeling of technological schemes of processes

with gas-phase heterogeneous catalytic reactions in the production of synthesis gas and aromatic hydrocarbons. Cand. Sc. (Eng.) Diss.]. Moscow, MUCTR Publ., 2016 (in Russ.).

[21] Gartman T.N., Sovetin F.S., Proskuro E.A., et al. Computation of the solid catalyzed gas phase reactions with a simultaneous choice of the scheme of the reactions for different composition of the initial reaction mixture. *Chem. Eng. Trans.*, 2014, vol. 39, pp. 1009–1014. DOI: <http://dx.doi.org/10.3303/CET1439169>

[22] Sovetin F.S., Gartman T.N., Kozlovskiy I.A., et al. Determination of the kinetic constants of the process of aromatization of natural-gas condensate on the catalyst MFI40. *Khimicheskaya promyshlennost segodnya* [Chemical Industry Today], 2019, no. 2, pp. 44–49 (in Russ.). EDN: JLIZVD

[23] Basos A.G., Proskuro E.A., Safonova V.D. Development of computer model of the technological line of production of the synthesis-gas by oxidative conversion of methane. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2014, vol. 28, no. 2, pp. 28–30 (in Russ.). EDN: SOBUJR

[24] Chernova L.E., Kurkina E.S., Terekhova Yu.V. Computer modeling of the mechanism of dry reforming of methane on molybdenum carbide. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2018, vol. 32, no. 11, pp. 36–38 (in Russ.).

**Sovetin F.S.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Informatics and Computer Design, Mendeleev University (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Shatalov K.I.** — Cand. Sc. (Chem.) Assoc. Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation); Assoc. Professor, Department of Chemistry, BMSTU (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

**Gurov A.A.** — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, BMSTU (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

**Pankrushina A.V.** — Cand. Sc. (Eng.), Acting Head of the Department of Computer Science and Computer Design, Mendeleev University (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Sovetin F.S., Shatalov K.I., Gurov A.A., et al. Determination of the process kinetic constants in obtaining synthesis gas using the NdCaCoO<sub>4</sub> catalyst. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2025, no. 5 (122), pp. 100–116 (in Russ.). EDN: VKZITS