

УДК 51-73

## Моделирование окислительной регенерации сплошного цилиндрического зерна катализатора\*

Язовцева О. С.<sup>1</sup>, Губайдуллин И. М.<sup>2</sup>, Кокулов А. Ф.<sup>1</sup>,  
Макарова А. А.<sup>1</sup>, Пескова Е. Е.<sup>1</sup>

Национальный исследовательский  
Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва<sup>1</sup>,  
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН<sup>2</sup>

*Аннотация:* В работе представлена математическая модель окислительной регенерации цилиндрического зерна катализатора. Трёхмерная модель сведена к задаче в осесимметричной постановке. Приняты допущения равномерности зерна и распределения кокса по нему, направленность стефановского потока вдоль цилиндрического радиуса. Модель описана системой уравнений в частных производных с начально-краевыми условиями, отвечающими теплообмену на границах зерна. Большая разница в скоростях течения процессов, сопровождающих окислительную регенерацию, приводит к вычислительным сложностям при численном решении системы. Возникающие проблемы решены с использованием расщепления по физическим процессам. Вычислительный эксперимент проведен для двух видов зерна катализатора – «таблетка», справа – «сплошной цилиндр». Результаты моделирования визуализированы.

*Ключевые слова:* окислительная регенерация, химическая кинетика, уравнение теплопроводности, уравнение диффузии

Ресурсосбережение является важным стратегическим направлением развития современной науки и техники. Одной из актуальных задач этого направления является исследование процесса регенерации катализатора. Составляющей частью модели всего процесса окислительной регенерации является моделирование зерна катализатора. Различные формы зерен катализатора и технологические условия течения регенерации обуславливают множество режимов течения этого процесса [1–5].

В настоящей работе представлена математическая модель регенерации сплошного зерна катализатора и ее численное исследование. Модель разработана с учетом некоторых допущений: зерно и распределение кокса по нему равномерны, а стефановский поток, отвечающий за изменение реакционного объема вследствие гетерогенных реакций, направлен вдоль цилиндрического радиуса. Массоперенос в зерне реализуется за счет диффузии и стефановского потока, тепловой баланс описан уравнением теплопроводности, учет химических превращений проводится через кинетические уравнения химических реакций, входящих как источниковые члены в уравнения материального и теплового баланса. В качестве кинетических уравнений процесса приняты уравнения скоростей, представленные в [1, 2]:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= k_1(T) \psi \theta_3^2 y_1; & \omega_2 &= k_2(T) \psi \theta_2 y_1; & \omega_3 &= k_3(T) \psi \theta_2; & \omega_4 &= k_4(T) \psi \theta_1 y_1; \\ \omega_5 &= k_5(T) \psi \theta_2^2; & \omega_6 &= k_6(T) \psi \frac{\rho_C}{R_C} \left( \frac{\theta_1}{6} - z_1 \right); & \omega_7 &= k_7(T) \psi \frac{\rho_C}{R_C} \left( \frac{4\theta_2}{3} - z_2 \right). \end{aligned}$$

---

\*Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0078)»

Здесь  $\omega_i$ ,  $i = \overline{1, 7}$ , – скорости стадий химического взаимодействия, первые пять – безразмерны, размерность  $\omega_6$  и  $W_7$  – г/моль;  $\psi = \frac{\gamma_k S_0 \tau_k}{c_0}$ ;  $k_j(T)$ ,  $j = \overline{1, 7}$ , – константы скоростей стадий химического взаимодействия;  $y_1$  – концентрация кислорода в газовой фазе реакции;  $\Theta_l$ ,  $l = \overline{1, 3}$ , – степени покрытия поверхности кокса различными углеродными комплексами ( $\Theta_1$  – водород-углеродный комплекс,  $\Theta_2$  – кислород-углеродный комплекс,  $\Theta_3$  – свободная углеродная поверхность);  $z_1$  и  $z_2$  – концентрации водорода и кислорода в слое кокса в массовых долях;  $\rho_C$  и  $R_C$  – плотность (г/м<sup>3</sup>) и средний радиус гранул (м) кокса.

Безразмерная модель описана уравнениями в частных производных в цилиндрической системе координат:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \frac{1}{\varphi \varepsilon_k} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial y_i}{\partial \rho} - \rho \hat{\mu} y_i \right) + \frac{R_z^2}{\varphi \varepsilon_k L} \frac{\partial^2 y_i}{\partial l^2} + \frac{\hat{S}}{\varepsilon_k} \sum_{j=1}^7 \nu_{ij} \omega_j, \\ \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\lambda^* \tau_k}{c_k R_z^2} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \Theta}{\partial \rho} \right) + \frac{\lambda^* \tau_k}{c_k L^2} \frac{\partial \Theta}{\partial l} + \frac{\hat{S} c_0}{T_{op} c_k} \sum_{j=1}^7 Q_j \omega_j, \\ \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho \hat{\mu}) = \rho \varphi \hat{S} (-\omega_1 + \omega_3 + \omega_5), \\ \frac{\partial q_c}{\partial \tau} = -\frac{M_C c_0}{\gamma_k} \hat{S} (\omega_2 + \omega_3 + \omega_5), \\ \frac{\partial z_1}{\partial \tau} = \frac{c_0}{\gamma_k q_c} \hat{S} (\omega_6 + z_1 M_C (\omega_2 + \omega_3 + \omega_5)), \\ \frac{\partial z_2}{\partial \tau} = \frac{c_0}{\gamma_k q_c} \hat{S} (\omega_7 + z_2 M_C (\omega_2 + \omega_3 + \omega_5)), \\ \frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = -\hat{S} \left( \omega_4 + \frac{c_0}{\gamma_k} \omega_6 \right), \\ \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = \hat{S} \left( 2\omega_1 - \omega_3 + \omega_4 - 2\omega_5 - \frac{c_0}{\gamma_k} \omega_7 \right), \end{array} \right. \quad (1)$$

Здесь  $y_i$  – концентрации веществ в газовой фазе реакции (1 – кислород, 2 – угарный газ, 3 – углекислый газ, 4 – вода);  $\tau$  – безразмерное время;  $\varphi = R_z^2/D \tau_k$ ;  $\varepsilon_k$  – пористость зерна;  $\rho$  – безразмерный цилиндрический радиус зерна катализатора;  $\hat{\mu}$  – безразмерная скорость стефановского потока;  $R_z$  – радиус зерна катализатора, м;  $L$  – длина оси зерна катализатора, м;  $l$  – безразмерная зерна катализатора;  $\hat{S}$  – отношение текущей реакционной поверхности к первоначальной;  $q_c$  – текущая массовая доля кокса на зерне катализатора;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности материала катализатора, Вт/м/К;  $c_k$  – объемная теплоемкость материала катализатора, Дж/м<sup>3</sup>/К;  $M_C$  – молярная масса кокса, г/моль;  $c_0$  – мольная плотность реакционной смеси моль/м<sup>3</sup>;  $\tau_k$  – время контакта;  $\Theta$  – безразмерная температура;  $T_{op}$  – опорная температура, равная 793 К;  $Q_i$ ,  $i = \overline{1, 5}$  – тепловые эффекты реакций;  $\gamma_k$  – насыпная плотность катализатора, г/м<sup>3</sup>.

Начально-краевые условия описывают тепломассообмен через цилиндрическую стенку и основания цилиндра:

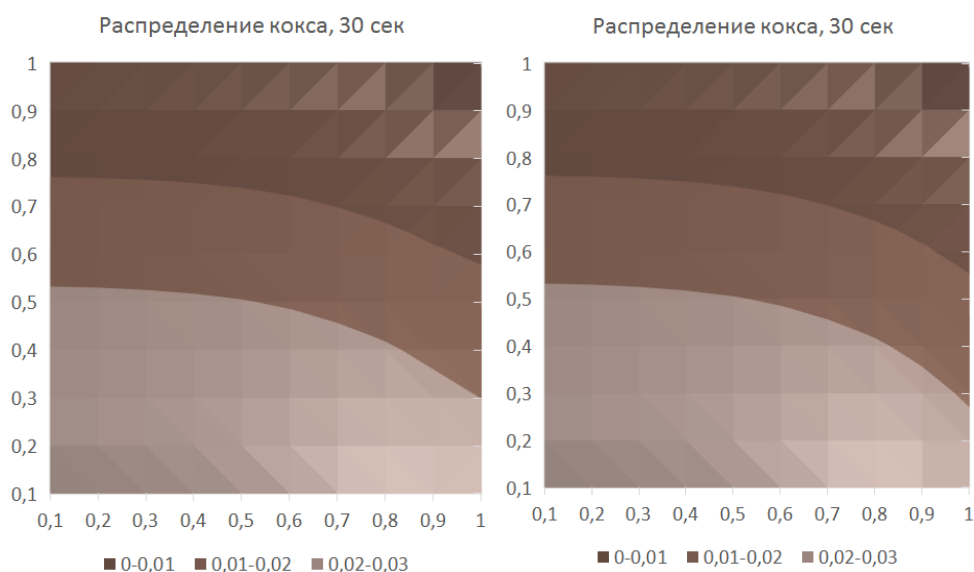
$$\begin{aligned} \tau = 0 : \quad q_c(0) &= q_c^0, \quad z_1(0) = z_1^0, \quad z_2(0) = 0, \quad \theta_1(0) = \theta_1^0, \quad \theta_2(0) = 0, \\ \Theta(0) &= T^{(0)}/T_{op}, \quad y_1(0) = 0.05, \quad y_i(0) = 0, \quad i = \overline{2, 4}. \\ \rho = 0, \quad l = 0 : \quad \mu &= 0, \quad \frac{\partial y_i}{\partial \rho} = \frac{\partial y_i}{\partial l} = 0, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \rho} = \frac{\partial y_i}{\partial l} = 0; \\ \rho = 1, \quad l = 1 : \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \rho} &= \frac{R_z \alpha}{\lambda^*} \left( \frac{T(0)}{T_{op}} - \Theta \right), \end{aligned}$$

$$\frac{\partial y_1}{\partial \rho} = \frac{\partial y_1}{\partial l} = \frac{R_z \beta}{D^*} (x_1 - y_1), \quad \frac{\partial y_i}{\partial \rho} = \frac{\partial y_i}{\partial l} = \left( \frac{R_z \beta}{D^*} - \mu \right) (x_i - y_i), \quad i = \overline{2, 4}.$$

Разница в характерных временах течения диффузионных и химических процессов приводит к сложностям в построении вычислительного алгоритма [6]. Возникающие проблемы решены с использованием расщепления по физическим процессам. Разработанный алгоритм послужил основой создания кода для расчета основных характеристик процесса окислительной регенерации.

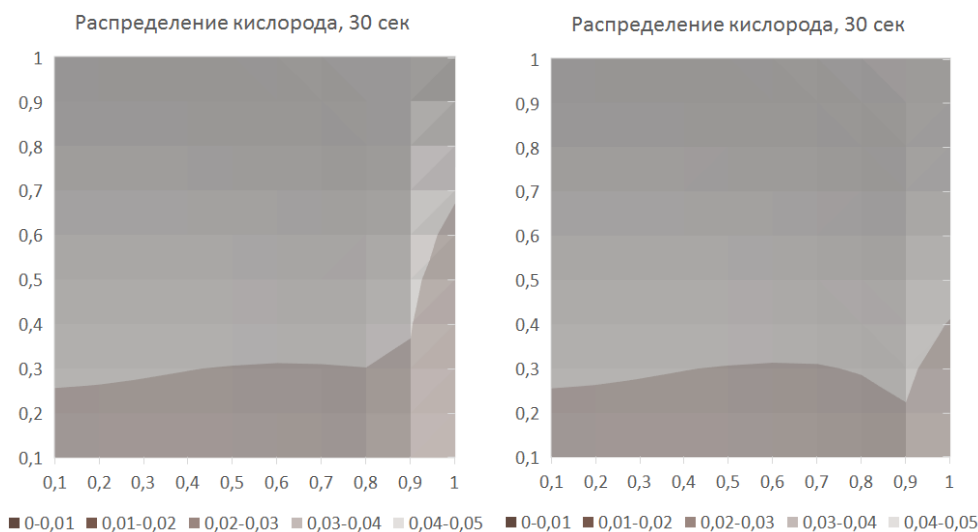
Вычислительный эксперимент проводился для зерен радиуса 3 мм, но различной длины – 1 мм (форма «таблетка») и 5 мм (форма «сплошной цилиндр»), при температуре зерна катализатора 0° С и температуре реакционной смеси 520° С.

Результатом работы программного комплекса являются картины распределения температуры и химических веществ по зерну катализатора (рис. 1-4).



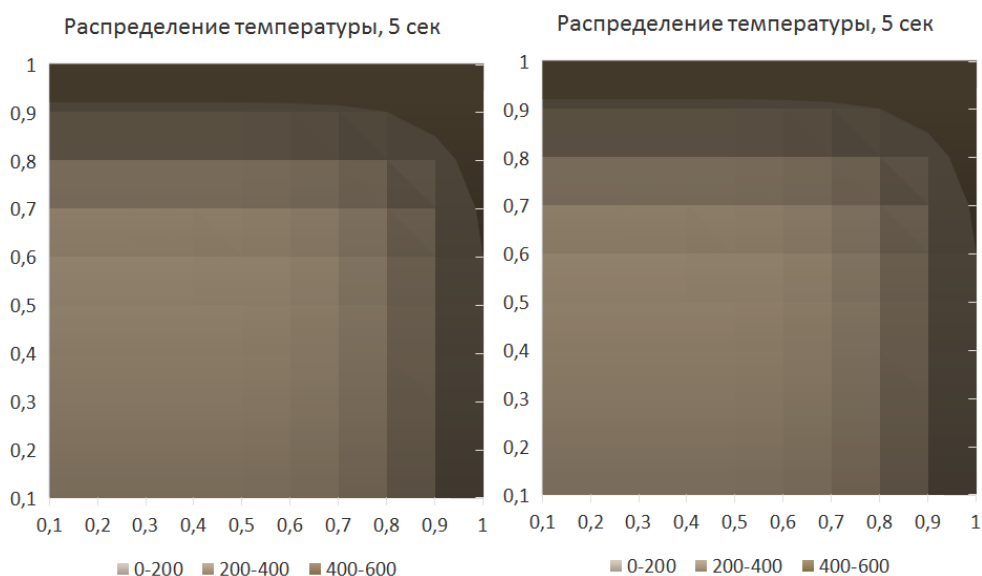
**Рис. 1.** Распределение кокса по профилю зерна катализатора: слева – «таблетка», справа – «сплошной цилиндр»

Из рис. 1 видно, что выжиг кокса наиболее интенсивно идет на границе зерна, что естественно при высокой температуре окружающей среды.

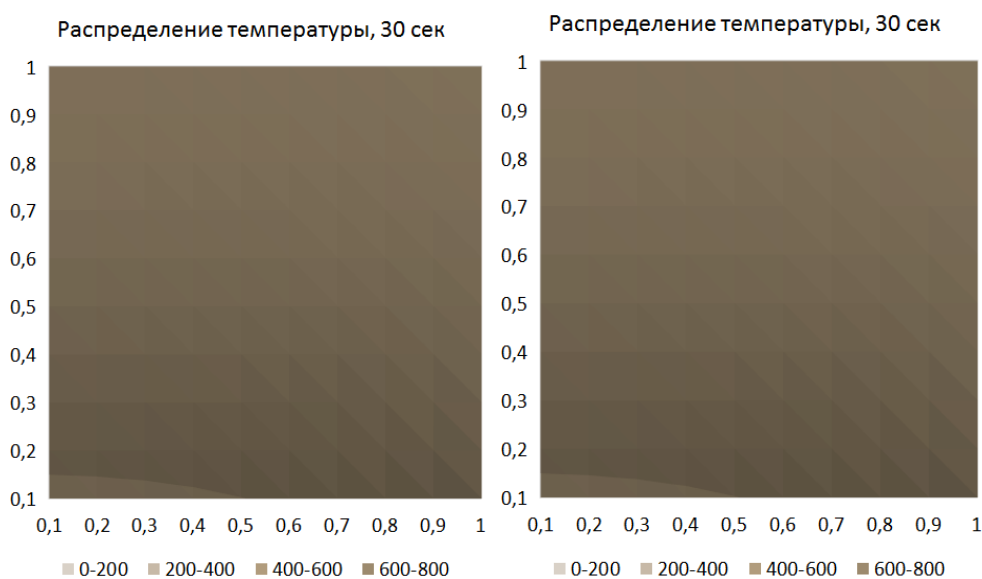


**Рис. 2.** Распределение кислорода по профилю зерна катализатора: слева – «таблетка», справа – «сплошной цилиндр»

Рис. 2 показывает, что несмотря на расход кислорода при горении кокса, его концентрация в ячейках, граничащих с внешней средой, высока. Это объясняется активным выгоранием кокса на границе, выводом через нее продуктов реакции и поступлением кислорода в зерно извне.



**Рис. 3.** Распределение температуры по профилю зерна катализатора в момент времени 30 сек: слева – «таблетка», справа – «сплошной цилиндр»



**Рис. 4.** Распределение температуры по профилю зерна катализатора в момент времени 5 сек: слева – «таблетка», справа – «сплошной цилиндр»

Рис. 3-4 показывают разогрев зерна с течением времени. При этом на пятой секунде процесса четко виден градиент температуры, исчезающий к 30 секундам. Это свидетельствует об адекватности разработанной модели и хорошо согласуется с предположениями изотермичности сферического зерна в процессе регенерации [3, 4].

Таким образом, основным результатом исследования модели является вывод о возможности упрощения математической модели слоя цилиндрического катализатора в части отказа от учета изменения температуры зерна в процессе регенерации.

## Литература

1. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987. 144 с.
2. Губайдуллин И.М. Математическое моделирование динамических режимов окислительной регенерации катализаторов в аппаратах с неподвижным слоем. Уфа: Институт Нефтехимии и катализа АН РБ, 1996, автореферат диссерт. . . . канд. физ.-мат. наук.
3. Reshetnikov S.I., Petrov R., Zazhigalov S., Zagoruiko A.N. Mathematical modeling of regeneration of coked Cr-Mg catalyst in fixed bed reactors // *Chemical Engineering Journal*. 2020. № 380.
4. Zazhigalov S., Chumakova N., Zagoruiko A. Modeling of the multidispersed adsorption-catalytic system for removing organic impurities from waste gases // *Chemical Engineering Science*. 2012. vol. 76. P. 81-89. DOI: 10.1016/j.ces.2012.04.015.
5. Губайдуллин И.М., Язовцева О.С. Исследование усредненной модели окислительной регенерации закоксованного катализатора // *Компьютерные исследования и моделирование*. 2021. т. 13, № 1. С. 149-161.
6. Yazovtseva O., Grishaeva O., Gubaydullin I., Peskova E. Construction of a Parallel Algorithm for the Numerical Modeling of Coke Sediments Burning from the Spherical Catalyst Grain // *Parallel Computational Technologies. PCT 2022. Communications in Computer and Information Science*. 2022. vol 1618. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-11623-0\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-031-11623-0_17)

MSC 93A30

## Modeling of oxidative regeneration of a solid cylindrical catalyst grain

O. S. Yazovtseva<sup>1</sup>, I. M. Gubaydullin<sup>2</sup>, A. F. Kokulov<sup>1</sup>, A. A. Makarova<sup>1</sup>, E. E. Peskova<sup>1</sup>

National Research Mordovia State University<sup>1</sup>, Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences<sup>2</sup>

*Abstract:* The article is devoted to the mathematical model of oxidative regeneration of a cylindrical catalyst grain. The three-dimensional model is reduced to the problem in an axisymmetric formulation. The assumptions of grain uniformity and coke distribution over it, the direction of the Stefan flow along the cylindrical radius are accepted. The model is described by a system of partial differential equations with initial boundary conditions corresponding to heat and mass transfer at grain boundaries. A large difference in the rates of the processes accompanying oxidative regeneration leads to computational difficulties for the numerical solution of the system. The problems that arise are solved using splitting by physical processes. A computational experiment was carried out for two types of catalyst grains – «tablet», on the right – «solid cylinder». The simulation results are visualized.

*Keywords:* oxidative regeneration, chemical kinetics, thermal conductivity equation, diffusion equation

### References

1. R.M. Masagutov, B.F. Morozov, B.I. Kutepov, Regeneration of catalysts in oil processing and petrochemistry, Moscow, 1987.
2. I.M. Gubaydullin, Mathematical modelling of dynamic modes of oxidative regeneration of catalysts in motionless layer, Ufa, 1996.
3. S.I. Reshetnikov, R. Petrov, S. Zazhigalov, A.N. Zagoruiko, Mathematical modeling of regeneration of coked Cr-Mg catalyst in fixed bed reactors, *Chemical Engineering Journal*, 2020, № 380.
4. S. Zazhigalov, N. Chumakova, A. Zagoruiko, Modeling of the multidispersed adsorption-catalytic system for removing organic impurities from waste gases, *Chemical Engineering Science*, 2012, vol. 76, P. 81-89. DOI: 10.1016/j.ces.2012.04.015
5. I.M. Gubaydullin, O.S. Yazovtseva, Investigation of the averaged model of coked catalyst oxidative regeneration, *Computer Research and Modeling*, 2021, vol. 13, no. 1, P. 149-161.
6. O. Yazovtseva, O. Grishaeva, I. Gubaydullin, E. Peskova, Construction of a Parallel Algorithm for the Numerical Modeling of Coke Sediments Burning from the Spherical Catalyst Grain, *Parallel Computational Technologies. PCT 2022. Communications in Computer and Information Science*, 2022, vol 1618. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-11623-0\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-031-11623-0_17).