

УДК: 51-73

Исследование усредненной модели окислительной регенерации закоксованного катализатора

И. М. Губайдуллин^{1,2,a}, О. С. Язовцева^{3,b}

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

²Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, Институт нефтехимии и катализа РАН,
Россия, 450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

³Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва,
Россия, 430005, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68

E-mail: ^a irekmars@mail.ru, ^b kurinaos@gmail.com

Получено 13.05.2020, после доработки — 22.07.2020.

Принято к публикации 29.12.2020.

Статья посвящена построению и исследованию усредненной математической модели окислительной регенерации алюмокобальтмолибденового катализатора гидрокрекинга. Окислительная регенерация является эффективным средством восстановления активности катализатора при покрытии его гранул коксовыми отложениями.

Математическая модель указанного процесса представляет собой нелинейную систему обыкновенных дифференциальных уравнений, в которую включены кинетические уравнения для концентраций реагентов и уравнения для учета изменения температуры зерна катализатора и реакционной смеси в результате протекания неизотермических реакций и теплообмена между газом и слоем катализатора. Вследствие гетерогенности процесса окислительной регенерации часть уравнений отличается от стандартных кинетических и построена на основе эмпирических данных. В статье рассмотрена схема химического взаимодействия в процессе регенерации, на основе которой составлены уравнения материального баланса. В ней отражены непосредственное взаимодействие кокса и кислорода с учетом степени покрытия гранулы кокса углерод-водородным и углерод-кислородным комплексами, выделение монооксида и диоксида углерода в процессе горения, а также освобождение кислорода и водорода внутри зерна катализатора. При построении модели учитывается изменение радиуса, а следовательно, и площади поверхности коксовых гранул. Адекватность разработанной усредненной модели подтверждена анализом динамики концентраций веществ и температуры.

В статье приведен численный эксперимент для математической модели окислительной регенерации алюмокобальтмолибденового катализатора гидрокрекинга. Эксперимент проведен с использованием метода Кутты–Мерсона. Этот метод относится к методам семейства Рунге–Кутты, но разработан для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Результаты вычислительного эксперимента визуализированы.

В работе приведена динамика концентраций веществ, участвующих в процессе окислительной регенерации. На основании соответствия полученных результатов физико-химическим законам сделан вывод об адекватности построенной математической модели. Проанализирован разогрев зерна катализатора и выделение монооксида углерода при изменении радиуса зерна для различных степеней начальной закоксованности. Дано описание полученных результатов.

В заключении отмечены основные результаты, приведены примеры задач, для решения которых может быть применена разработанная математическая модель.

Ключевые слова: окислительная регенерация катализатора, химическая кинетика, нелинейные системы обыкновенных дифференциальных уравнений, численный метод Кутты–Мерсона

Investigation of the averaged model of coked catalyst oxidative regeneration

I. M. Gubaydullin^{1,2,a}, O. S. Yazovtseva^{3,b}

¹Ufa State Petroleum Technological University,

1 Kosmonavtov st., Ufa, 450062, Russia

²Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences,

141 Oktyabrya pr., Ufa, 450075, Russia

³National Research Ogarev Mordovia State University,

68 Bolshevistskaya st., Saransk, 430005, Russia

E-mail: ^a irekmars@mail.ru, ^b kurinaos@gmail.com

Received 13.05.2020, after completion – 22.07.2020.

Accepted for publication 29.12.2020.

The article is devoted to the construction and investigation of an averaged mathematical model of an aluminum-cobalt-molybdenum hydrocracking catalyst oxidative regeneration. The oxidative regeneration is an effective means of restoring the activity of the catalyst when its granules are coating with coke scurf.

The mathematical model of this process is a nonlinear system of ordinary differential equations, which includes kinetic equations for reagents' concentrations and equations for changes in the temperature of the catalyst granule and the reaction mixture as a result of isothermal reactions and heat transfer between the gas and the catalyst layer. Due to the heterogeneity of the oxidative regeneration process, some of the equations differ from the standard kinetic ones and are based on empirical data. The article discusses the scheme of chemical interaction in the regeneration process, which the material balance equations are compiled on the basis of. It reflects the direct interaction of coke and oxygen, taking into account the degree of coverage of the coke granule with carbon-hydrogen and carbon-oxygen complexes, the release of carbon monoxide and carbon dioxide during combustion, as well as the release of oxygen and hydrogen inside the catalyst granule. The change of the radius and, consequently, the surface area of coke pellets is taken into account. The adequacy of the developed averaged model is confirmed by an analysis of the dynamics of the concentrations of substances and temperature.

The article presents a numerical experiment for a mathematical model of oxidative regeneration of an aluminum-cobalt-molybdenum hydrocracking catalyst. The experiment was carried out using the Kutta–Merson method. This method belongs to the methods of the Runge–Kutta family, but is designed to solve stiff systems of ordinary differential equations. The results of a computational experiment are visualized.

The paper presents the dynamics of the concentrations of substances involved in the oxidative regeneration process. A conclusion on the adequacy of the constructed mathematical model is drawn on the basis of the correspondence of the obtained results to physicochemical laws. The heating of the catalyst granule and the release of carbon monoxide with a change in the radius of the granule for various degrees of initial coking are analyzed. There are a description of the results.

In conclusion, the main results and examples of problems which can be solved using the developed mathematical model are noted.

Keywords: catalyst oxidative regeneration, chemical kinetics, nonlinear systems of ordinary differential equations, Kutta–Merson numerical method

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2021, vol. 13, no. 1, pp. 149–161 (Russian).

Введение

Каталитические процессы являются основой химической промышленности. Разнообразие видов катализаторов позволяет подобрать оптимальные условия протекания для очень многих реакций, но с течением времени каталитическое воздействие снижается. Одной из причин снижения эффективности может быть повышение уровня закоксованности катализатора, то есть увеличение объема коксовых отложений на поверхности гранул. Восстановление активности катализатора — неотъемлемая часть производственного цикла [Масагутов и др., 1987].

Одним из методов восстановления каталитической активности является окислительная регенерация. Процесс выжига коксовых отложений может проводиться при различной температуре и различном составе газовой смеси. Кроме того, на скорость восстановления влияют форма гранул катализатора, степень его закоксованности, пористость и другие параметры.

Окислительная регенерация — сложный химический процесс. Требуется произвести выжиг коксовых отложений с минимальными временными и материальными затратами, но при этом избежать снижения активности регенерируемого катализатора. Это приводит к невозможности применения высоких температур для быстрого окисления кокса. Ввиду многофакторности процесса окислительной регенерации естественным образом возникают задачи многокритериальной оптимизации. Например, одна из задач — нахождение таких значений радиуса зерна катализатора, при которых промышленная реакция, обеспечиваемая им, будет идти достаточно быстро и при этом регенерация катализатора будет проходить при минимальных временных и материальных затратах.

Одним из важнейших условий функционирования промышленных установок является экологичность протекающих в них процессов. При проведении окислительной регенерации выделяется большое количество токсичного угарного газа. Снижение и контроль его выхода — актуальная задача, решение которой позволит свести к минимуму негативное воздействие регенерации на окружающую среду.

Актуальной также является проблема температурной устойчивости промышленных процессов. Перегревы в ходе окислительной регенерации могут приводить к дезактивации катализатора, его спеканию, нарушению структуры его зерен. Методы теории устойчивости позволяют проводить исследование температурной устойчивости без проведения натуральных экспериментов, что способствует энергосбережению и повышению экологичности промышленных процессов.

Поскольку проведение экспериментов энергозатратно, а при некоторых условиях и небезопасно, исследование промышленных химических процессов можно проводить средствами математического моделирования. Варьированием параметров математической модели можно определить условия для повышения производительности процесса, снижения материальных и временных затрат. Оптимизация окислительной регенерации при различных параметрах приведена в работах [Масагутов и др., 1987; Еникеев и др., 2011].

В работе [Губайдуллин, 1996] обоснована возможность динамического управления процессом выжига коксовых отложений для нескольких видов катализаторов, приведены расчеты при различных значениях параметров, показаны зависимости скорости выжига коксовых отложений от радиуса зерна катализатора, начальной стадии его закоксованности, концентрации кислорода в газовой смеси.

Работа [Kern, Jess, 2005] посвящена моделированию процесса окислительной регенерации с учетом внешне- и внутридиффузионного торможения. В работе [Tang et al., 2004] приведено исследование процесса окислительной регенерации при условии изотермичности зерна, доказано, что при низкотемпературной регенерации можно не учитывать внешнедиффузионное торможение. В статье [Kelling et al., 2012] определены оптимальные параметры, обеспечивающие минимальное время регенерации, и исследовано влияние параметров на температуру газа на выходе из реактора. В работе [Yan et al., 2001] рассмотрена кинетика регенерации закоксованного

катализатора промышленного крекинга в реакторе с псевдооживленным слоем при высоких температурах. Статья [Iwamoto, Kagami, 2007] посвящена исследованию свойств катализаторов после их окислительной регенерации при накоплении ванадия. Пример восстановления активности катализатора при низкотемпературной регенерации приведен в работе [Gumerov et al., 2014].

При проведении окислительной регенерации на начальном этапе процесса часто происходит неконтролируемый рост температуры, что приводит к образованию зон «горячих пятен» [Макагутов и др., 1987; Хамзин и др., 2018].

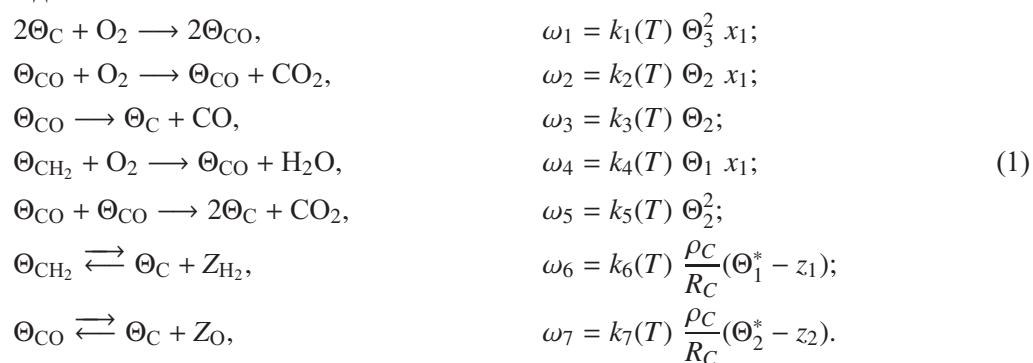
Математическая модель окислительной регенерации катализатора, как и любого другого промышленного химического процесса, состоит из нескольких уровней: кинетическая модель стадий химического превращения, моделирование процессов тепло- и массопереноса в зерне и слое катализатора. При этом если для численного моделирования необходимо подробное описание материального и теплового балансов, то для качественных оценок динамики достаточно построения усредненной модели. Также преимуществами качественного исследования являются сокращение временных затрат и снижение требований к используемым вычислительным мощностям.

Одна из задач, которая может быть решена при помощи математического моделирования, — исследование устойчивости температуры при выжиге коксовых отложений с активной поверхности катализатора. В работах [Губайдуллин, 1996; Губайдуллин, 1983] приведено исследование устойчивости «горячих пятен» на примерах модельных реакций. Более сложные модели, описывающие реальные процессы, могут быть исследованы при помощи средств математической теории устойчивости с использованием усредненной модели. Качественное исследование динамики температуры при различных параметрах проведения окислительной регенерации катализатора можно проводить как с использованием классических методов [Ляпунов, 1950], так и с использованием метода асимптотической эквивалентности. Применение указанного метода к исследованию кинетических уравнений, в том числе и к задачам химической кинетики, приведено в [Шаманаев, Язовцева, 2018; Язовцева и др., 2016].

В настоящей работе впервые разработана усредненная математическая модель окислительной регенерации алюмокобальтмолибденового катализатора гидрокрекинга, на основе которой можно провести качественный анализ, в том числе и устойчивости, процесса восстановления активности катализатора, что послужит основой для изучения промышленных каталитических процессов.

Математическая модель окислительной регенерации алюмокобальтмолибденового катализатора гидрокрекинга

Рассмотрим процесс окислительной регенерации алюмокобальтмолибденового катализатора гидрокрекинга. Как и для любого сложного химического процесса, моделирование проводится на нескольких уровнях. Первым уровнем моделирования процесса, протекающего в реакторе, является кинетическая модель химического процесса. Схема химической реакции и скорости ее стадий имеют вид



Здесь ω_i , $i = \overline{1,7}$, — скорости стадий химического взаимодействия, размерность ω_r , $r = \overline{1,5}$, — моль/(л·с²), ω_6 и ω_7 — г/(м²·с); $k_j(T)$, $j = \overline{1,7}$, — константы скоростей стадий химического взаимодействия, размерность k_j совпадает с размерностью ω_j ; Θ_l , $l = \overline{1,3}$, — степени покрытия поверхности кокса различными углеродными комплексами (Θ_1 — водород-углеродный комплекс, Θ_2 — кислород-углеродный комплекс, Θ_3 — свободная углеродная поверхность); x_1 — концентрация кислорода в газовой фазе в мольных долях; z_1 и z_2 — концентрация водорода и кислорода в слое кокса в массовых долях; Θ_1^* и Θ_2^* — количество адсорбированных коксом водорода и кислорода относительно текущего состояния поверхности коксовых отложений; ρ_C и R_C — плотность (г/м³) и средний радиус гранул (м) кокса.

Поскольку катализатор — твердое вещество, а выжиг коксовых отложений проводится с использованием газовой смеси, то процесс регенерации является гетерогенным. Как известно, описание скоростей стадий гетерогенного химического превращения проводится на основании эмпирических формул, поэтому скорости шестой и седьмой стадий зависят от констант равновесия [Масагутов и др., 1987; Губайдуллин, 1996].

Вторым этапом моделирования является моделирование процессов на зерне катализатора. В ходе окислительной регенерации газовая смесь, содержащая кислород, попадает в поры зерна, вследствие чего происходит выжиг коксовых отложений. Кроме того, при выжиге кокса меняется радиус коксовой гранулы, а следовательно, и ее площадь поверхности.

Изменение состава коксовых отложений на катализаторе описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dq_c}{dt} = M_C S_k \sum_{j=1}^7 v_{ij} \omega_j, \quad i = 1, 2, \quad (2)$$

$$\frac{d(z_n q_c)}{dt} = S_k \sum_{j=1}^7 v_{nj} \omega_j, \quad n = 1, 2, \quad (3)$$

с начальными условиями $q_c(0) = q_c^0$, $z_n(0) = z_n^0$, где q_c — массовая доля кокса на зерне катализатора; M_C — молекулярная масса кокса (г/моль); v_{ij} — стехиометрический коэффициент реагента i в стадии j в схеме (1); ω_j — скорость j -й стадии реакции из схемы (1).

Изменение радиуса и площади удельной поверхности кокса отражено в формулах

$$R_C = R_C^0 \left(\frac{q_c}{q_c^0} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad S_k = S_k^0 \left(\frac{q_c}{q_c^0} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (4)$$

где R_C — текущий радиус коксовой гранулы в м, R_C^0 — начальный радиус коксовой гранулы (м), S_k — площадь поверхности коксовой гранулы (м²/г), S_k^0 — начальная площадь поверхности закоксованного зерна катализатора (м²/г), $\frac{q_c}{q_c^0}$ — отношение текущей степени закоксованности к начальной степени закоксованности катализатора.

Усредненная модель включает в себя уравнения материального и теплового баланса. Уравнения материального баланса составлены с учетом химических взаимодействий в порах зерна, а в уравнении теплового баланса отражены тепловые эффекты протекающих химических реакций с учетом теплообмена между слоем газа и зерном.

$$\varepsilon_k \frac{dy_i}{dt} = \frac{\gamma_k S_k}{c_0} \sum_{j=1}^7 v_{ij} \omega_j, \quad (5)$$

где ε_k — пористость зерна катализатора; y_i , $i = \overline{1,4}$, — концентрации веществ в порах зерна катализатора (1 — кислород, 2 — монооксид углерода (угарный газ), 3 — диоксид углерода

(углекислый газ), 4 — вода) в мольных долях; γ_k — насыпная плотность катализатора (г/м^3); c_0 — мольная плотность газа (моль/м^3); ν_{ij} , $i = \overline{1,4}$, $j = \overline{1,7}$, — стехиометрические коэффициенты соответствующих веществ из схемы (1).

$$c_k \frac{dT_z}{dt} = \alpha S_{ud}(T_g - T_z) + \gamma_k R_C^0 S_k \sum_{j=1}^7 Q_j w_j, \quad (6)$$

где c_k — объемная теплоемкость катализатора ($\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$); T_g и T_z — температура газа и зерна катализатора (К); α — коэффициент теплообмена между газом и зерном катализатора ($\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$); S_{ud} — удельная площадь поверхности катализатора ($\text{м}^2/\text{г}$); Q_j , $j = \overline{1,7}$, — тепловой эффект j -й стадии реакции в схеме (1).

Третьим этапом моделирования окислительной регенерации катализатора является моделирование процесса в слое катализатора. В усредненной модели учитывается только тепло- и массообмен между газовой смесью и зерном.

$$\varepsilon \frac{dx_i}{dt} = \left(\beta - \frac{\mu_R + |\mu_R|}{2} \right) S_k (y_i - x_i),$$

$$\varepsilon c_p \frac{dT_g}{dt} = \alpha S_{ud}(T_z - T_g),$$

где x_i , $i = \overline{1,4}$, — концентрации веществ в слое газа (1 — кислород, 2 — монооксид углерода, 3 — диоксид углерода, 4 — вода), β — коэффициент массообмена между слоем газа и зерном, μ_R — стефановский поток, T_g — температура газа, ε — порозность слоя катализатора.

Стефановский поток отражает перенос массы в порах зерна. Необходимость учета этого явления продиктована сохранением балансовых соотношений между компонентами для корректного моделирования процесса выжигания коксовых отложений, поскольку при окислительной регенерации происходит изменение реакционного объема. Это объясняется поглощением части кислорода объемом твердой фазы, имеющим место при горении мелкодисперсного угля при некоторых условиях [Курятников, 1983].

Поскольку усредненная модель не учитывает распределение газа по длине реактора, уравнение материального баланса для газовой фазы отражает лишь изменение количества реагентов вследствие массообмена реакционной смеси с зерном, поэтому с точки зрения процессов в зерне катализатора оно неинформативно и включение его в модель нецелесообразно.

Таким образом, усредненная математическая модель процесса окислительной регенерации закоксованного алюмокобальтмолибденового катализатора гидрокрекинга имеет вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dq_c}{dt} = -M_C S_k (\omega_2 + \omega_3 + \omega_5), \\ \frac{dz_1}{dt} = \frac{k_6 \rho_C}{S_k} (\Theta_1^* - z_1) + z_1 \frac{M_C}{R_C} (\omega_2 + \omega_3 + \omega_5), \\ \frac{dz_2}{dt} = \frac{k_7 \rho_C}{S_k} (\Theta_2^* - z_2) + z_2 \frac{M_C}{R_C} (\omega_2 + \omega_3 + \omega_5), \\ c_k \frac{dT_z}{dt} = \alpha S_{ud}(T_g - T_z) + \gamma_k R_C^0 S_k \sum_{j=1}^7 Q_j w_j, \\ \varepsilon_k \frac{dy_i}{dt} = \frac{\gamma_k S_k}{c_0} \sum_{j=1}^7 \nu_{ij} \omega_j, \\ \varepsilon c_p \frac{dT_g}{dt} = \alpha S_{ud}(T_z - T_g), \end{array} \right. \quad (7)$$

где ω_i , $i = \overline{1,7}$, – скорости стадий химического процесса из схемы (1), а R_C и S_k – радиус и удельная площадь поверхности гранул кокса в текущий момент времени, пересчитываемые по формулам (4).

При этом система дополняется нормировочными условиями

$$\sum_{i=1}^4 y_i = 1, \quad \sum_{i=1}^3 \Theta_i = 1. \quad (8)$$

С учетом (8) получим уравнения для нахождения долей составляющих коксовых отложений:

$$\omega_4 + \omega_6 = 0, \quad 2\omega_1 - \omega_3 - 2\omega_5 - \omega_7 = 0,$$

при этом

$$\Theta_3 = 1 - (\Theta_1 + \Theta_2).$$

Вычислительный эксперимент для модели окислительной регенерации

Для проведения вычислительного эксперимента были выбраны следующие технологические параметры окислительной регенерации:

$$\begin{aligned} M_C &= 12, \quad R_C^0 = 0.0025 \text{ м}, \quad S_{ud} = 0.2 \text{ м}^2/\text{кг}, \quad \rho_C = 1.8 \text{ т/м}^3, \quad \gamma_k = 0.7 \text{ т/м}^3, \quad \varepsilon = 0.35, \quad \varepsilon_k = 0.5, \\ \alpha &= 11.5 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}, \quad c_k = 2 \text{ Дж/(м}^3 \cdot \text{К)}, \quad c_p = 1 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}, \quad \beta = 0.0115 \text{ м/с}, \\ c_0 &= 4.2 \text{ Кмоль/м}^3, \quad Q_1 = 83.7 \text{ кДж/моль}, \quad Q_2 = 394 \text{ кДж/моль}, \quad Q_3 = 67.6 \text{ кДж/моль}, \\ Q_4 &= 303 \text{ кДж/моль}, \quad Q_5 = 311 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Вследствие того, что в системе (7) одновременно присутствуют переменные, отвечающие концентрациям веществ и температуре, отличающимся на порядки, она является жесткой [Хайер, Ваннер, 1999]. Для численного решения задачи Коши с начальными данными

$$q_c^0 = 0.05, \quad z_1^0 = 0.02, \quad z_2^0 = 0, \quad y_1^0 = 0.21, \quad y_2^0 = 0.1, \quad y_3^0 = 0.5, \quad y_4^0 = 0.19, \quad T_g^0 = 793, \quad T_z^0 = 300 \quad (9)$$

применен метод Кутты–Мерсона [Ланс, 1962; Merson, 1957]. Он относится к методам семейства Рунге–Кутты, предназначен для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений и успешно применяется для решения задач химической кинетики [Губайдуллин, 1996; Кнауб и др., 2010].

Результаты численного моделирования задачи Коши (7)–(9) представлены на графиках.

В работе [Губайдуллин, 1996] определены константы скоростей стадий реакции для схемы (1):

$$\begin{aligned} k_1 &= 0.2423 \text{ моль/(л} \cdot \text{с}^2), \quad k_2 = 0.8772 \text{ моль/(л} \cdot \text{с}^2), \quad k_3 = 0.6165 \text{ моль/(л} \cdot \text{с}^2), \\ k_4 &= 5.2358 \text{ моль/(л} \cdot \text{с}^2), \quad k_5 = 4.3495 \text{ моль/(л} \cdot \text{с}^2), \quad k_6 = 1.5637 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{с)}, \quad k_7 = 5.3238 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{с)}. \end{aligned}$$

На рис. 1 приведена динамика массовой доли кокса на зерне катализатора. С течением времени она уменьшается до некоторого ненулевого значения, что является закономерным следствием выжигания коксовых отложений. При этом происходит уменьшение доли чистой углеродной поверхности в коксовых отложениях на зерне катализатора (рис. 2).

На рис. 3 отображено изменение концентрации водорода при выжигании кокса. Небольшое снижение концентрации на начальных стадиях реакции объясняется адсорбированием водорода

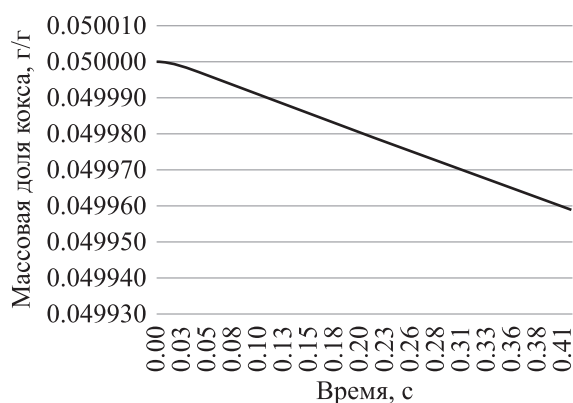


Рис. 1. Изменение массовой доли кокса на зерне катализатора

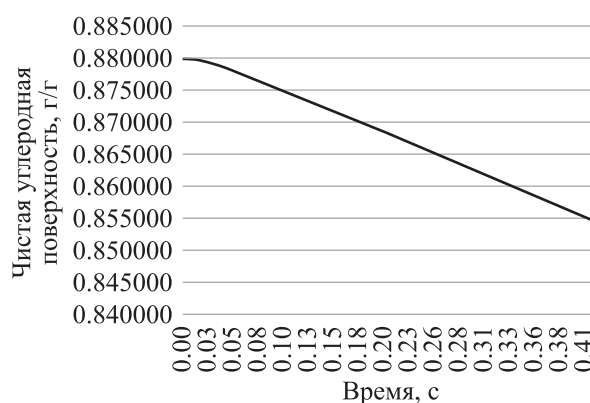


Рис. 2. Изменение доли чистой углеродной поверхности в составе коксовых отложений

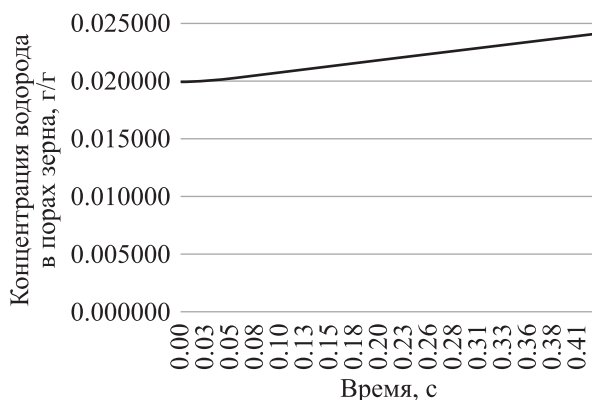


Рис. 3. Изменение концентрации водорода, выделяющегося при распаде углерод-водородного комплекса, в порах зерна катализатора

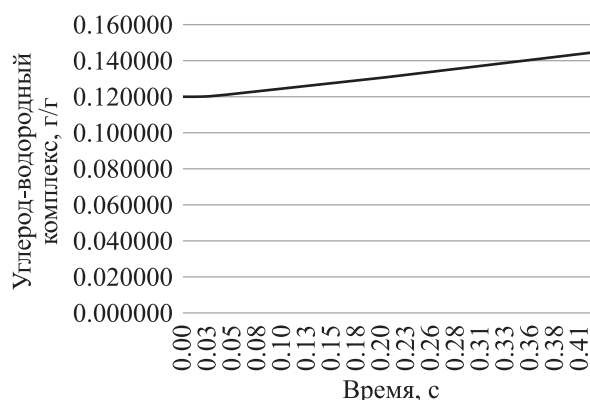


Рис. 4. Изменение доли углерод-водородного комплекса в составе коксовых отложений на зерне катализатора

на поверхности зерна, описанным в шестом уравнении схемы (1), что приводит к увеличению доли углерод-водородного комплекса в составе коксовых отложений и уменьшению водорода в газовой фазе реакции. В дальнейшем происходит распад углерод-водородного комплекса с образованием водорода и освобождением свободной углеродной поверхности коксовых отложений, при этом доля углерод-водородного комплекса продолжает расти, поскольку эта часть коксовых отложений наиболее устойчива к низкотемпературным воздействиям (рис. 4).

Как видно из рис. 5, в начале процесса окислительной регенерации при распаде углерод-кислородного комплекса выделяется значительное количество кислорода. В дальнейшем он адсорбируется на поверхности зерна катализатора, что снижает его концентрацию в порах зерна. Эти процессы отражены в седьмом уравнении химической реакции (1). При этом доля углерод-кислородного комплекса в составе коксовых отложений тоже снижается, что свидетельствует о его распаде вследствие низкой устойчивости температурному воздействию (рис. 6).

График на рис. 7 отражает уменьшение концентрации кислорода в составе реакционной смеси, что объясняется его расходом в процессе окислительной регенерации в первой, второй и четвертой стадиях схемы (1). Этот факт подтверждает адекватность построения модели процесса выжигания кокса. Действительно, кислород, содержащийся в реакционной смеси, расходуется на окисление всех компонентов коксовых отложений, и в условиях замкнутой системы его концентрация снижается в ходе химического взаимодействия.

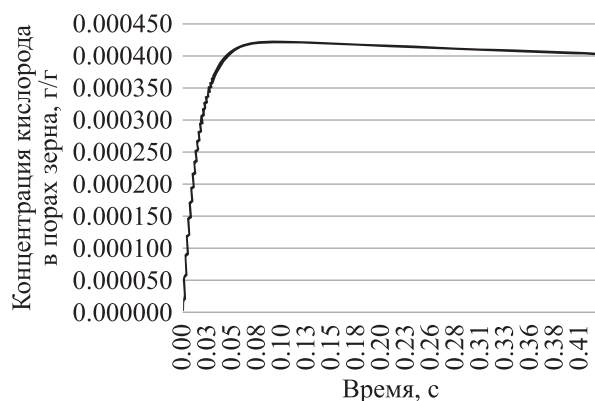


Рис. 5. Изменение концентрации кислорода, выделяющегося при распаде углерод-водородного комплекса, в порах зерна катализатора

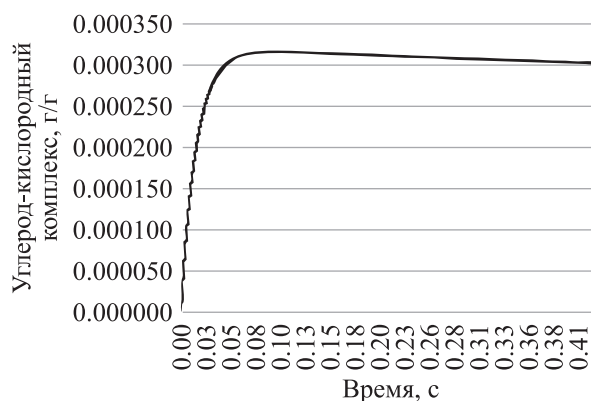


Рис. 6. Изменение доли углерод-кислородного комплекса в составе коксовых отложений на зерне катализатора

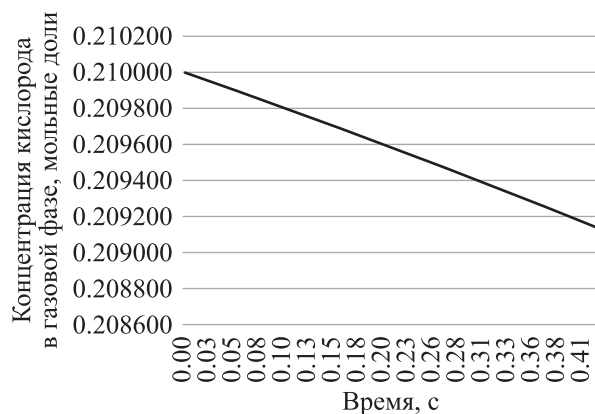


Рис. 7. Изменение концентрации кислорода в составе реакционной смеси

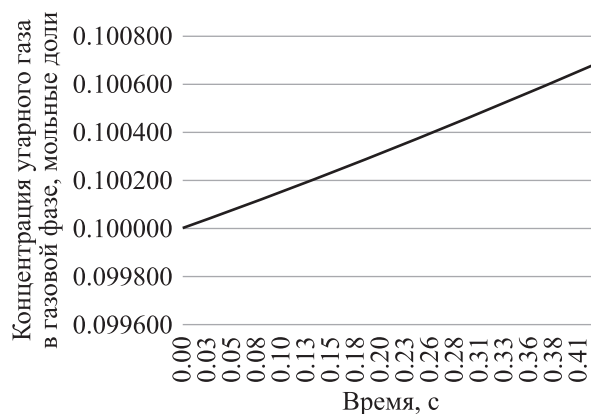


Рис. 8. Изменение концентрации монооксида углерода в составе реакционной смеси

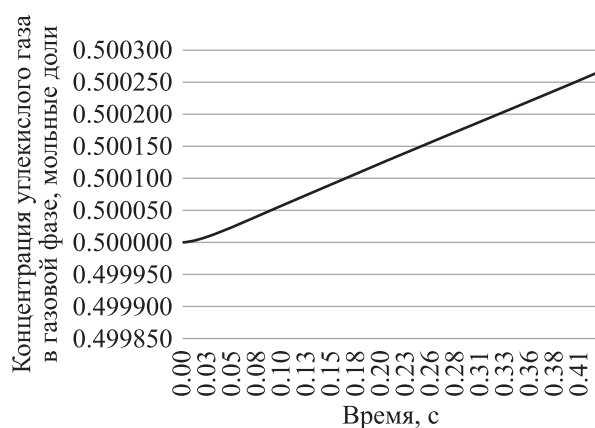


Рис. 9. Изменение концентрации диоксида углерода в составе реакционной смеси

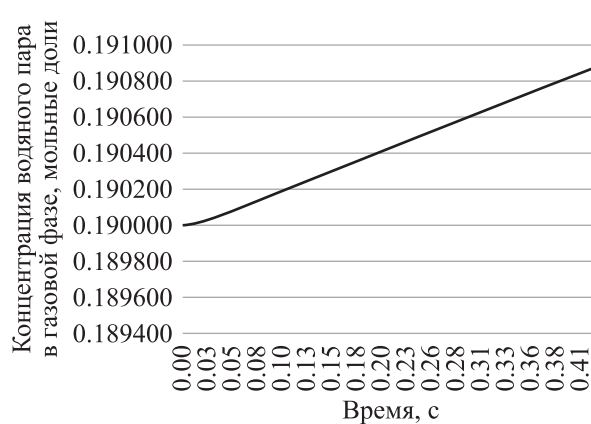


Рис. 10. Изменение концентрации водяного пара в составе реакционной смеси

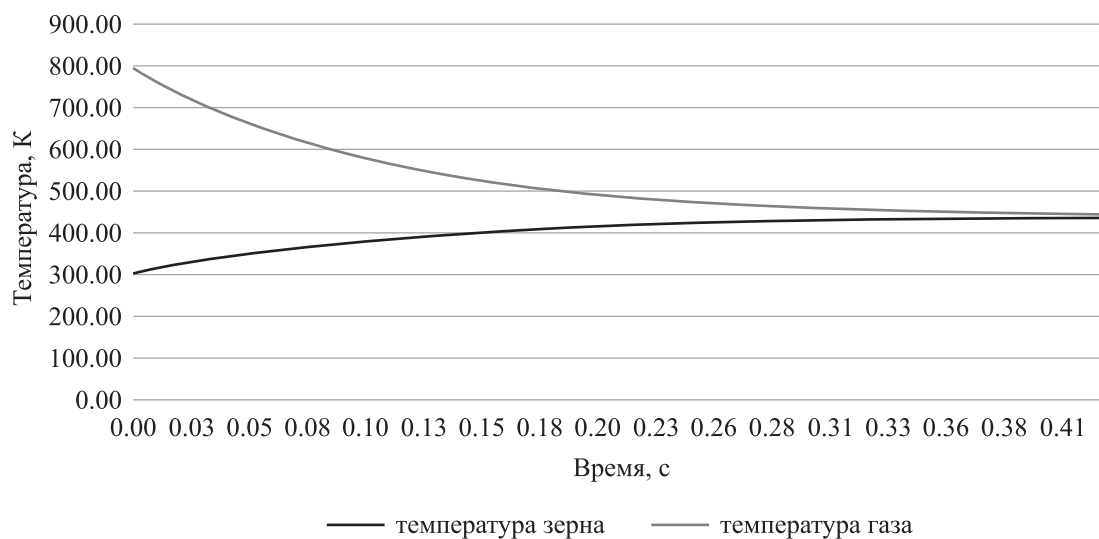


Рис. 11. Изменение средней температуры зерна катализатора и газа

Следующие графики отражают увеличение до ненулевого равновесного состояния концентраций продуктов реакции в газовой фазе: рис. 8 — монооксид углерода (угарный газ), рис. 9 — диоксид углерода (углекислый газ), рис. 10 — водяной пар. В ходе реакции наибольший прирост среди продуктов реакции наблюдается у монооксида углерода, что свидетельствует о высокой токсичности процесса окислительной регенерации.

Согласно третьей стадии реакции (1) происходит образование монооксида углерода, при этом температуры выжига кокса недостаточно для его доокисления в диоксид, поэтому в ходе реакции наблюдается рост его концентрации.

Отрыв углерода в результате распада углерод-кислородного комплекса во второй и пятой стадиях схемы (1) приводит к выделению диоксида углерода,

Образование водяного пара сопровождается распад углерод-водородного комплекса в соответствии с четвертым уравнением реакции (1).

Следует отметить, что в каждый момент времени сумма концентраций веществ в газовой фазе равна 1. Поскольку концентрации выражены в массовых долях, из постоянства их суммы следует постоянство количества атомов в системе, а следовательно, построенная модель отвечает закону сохранения массы.

На рис. 11 можно проследить увеличение среднего значения температуры зерна катализатора. Это обусловлено теплообменом между высокотемпературной газовой смесью и зерном катализатора, а также протеканием экзотермических реакций в зерне. Поскольку единственным процессом, протекающим в слое газа, является отдача его тепловой энергии зерну, температура газа снижается. Также можно отметить, что при установлении процесса температура газа и температура зерна с определенной точностью равны, что соответствует общему началу термодинамики и свидетельствует об адекватности разработанной математической модели.

Графики на рис. 12 иллюстрируют увеличение средней температуры зерна при увеличении радиуса зерна катализатора для различных начальных массовых долей коксовых отложений зерне.

Рис. 13 иллюстрирует динамику концентрации угарного газа в зависимости от радиуса зерна катализатора при различных начальных массовых долях кокса. Из графиков видно, что наиболее интенсивно угарный газ выделяется при малых значениях радиуса, то есть при окислительной регенерации мелкодисперсного катализатора. Это явление обусловлено тем, что монооксид углерода выделяется при распаде углерод-кислородного комплекса, наименее устойчивой

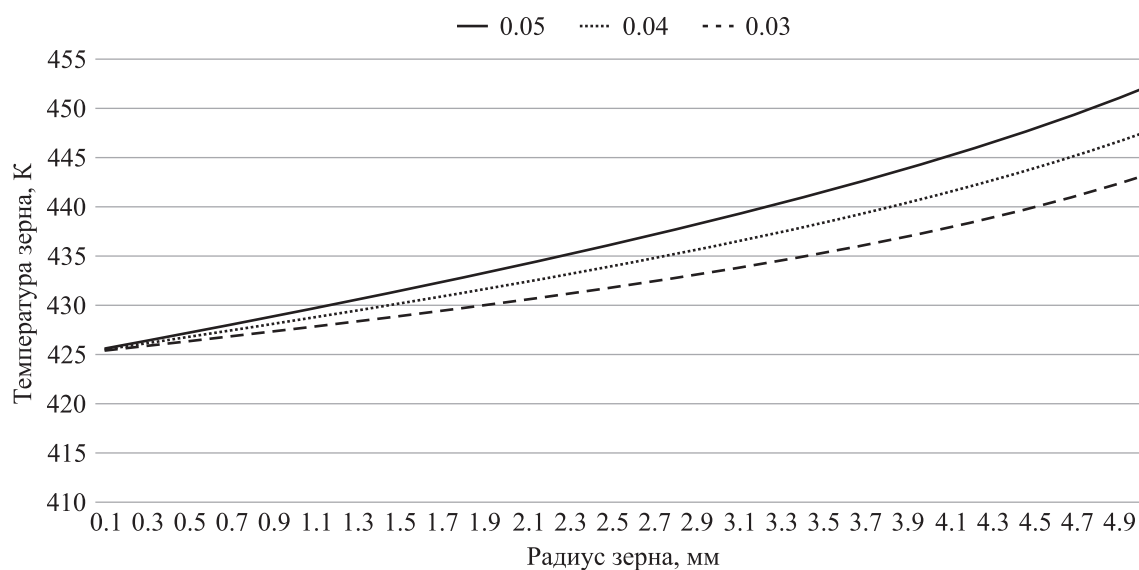


Рис. 12. Зависимость температуры зерна от радиуса зерна катализатора при различных начальных значениях массовой доли кокса

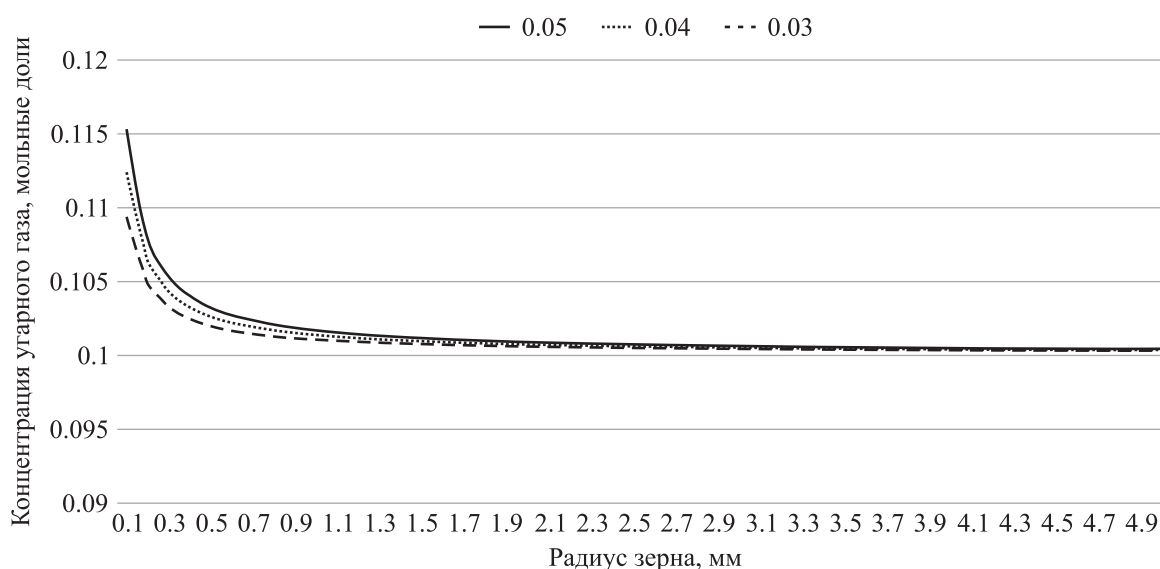


Рис. 13. Зависимость концентрации угарного газа от радиуса зерна катализатора при различных начальных значениях массовой доли кокса

к температурным воздействиям составляющей коксовых отложений, а при увеличении радиуса зерна скорость выжигания снижается, что приводит к снижению интенсивности выделения продуктов реакции.

Заключение

В работе построена усредненная математическая модель окислительной регенерации алюмокобальтмолибденового катализатора гидрокрекинга. Модель представляет собой нелинейную систему обыкновенных дифференциальных уравнений и включает в себя несколько уровней: кинетическую модель, модель процессов на зерне катализатора и модель процессов в слое катализатора.

С использованием метода Кутты–Мерсона проведен вычислительный эксперимент, построены графики решений. Полученные результаты соответствуют закону сохранения массы и общему началу термодинамики, динамика концентраций веществ качественно соответствует схеме химических превращений, происходящих в процессе окислительной регенерации, что свидетельствует об адекватности построенной усредненной модели.

Разработанная модель сможет послужить основой для качественных исследований окислительной регенерации, в том числе температурной устойчивости процесса, а методика построения может быть применена для построения усредненных моделей иных каталитических процессов.

Список литературы (References)

- Губайдуллин И. М. Математическое моделирование динамических режимов окислительной регенерации катализаторов в аппаратах с неподвижным слоем: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Институт Нефтехимии и катализа АН РБ. — Уфа, 1996. — 109 с.
Gubaydullin I. M. Matematicheskoe modelirovanie dinamicheskikh rezhimov okislitel'noi regeneratsii katalizatorov v apparatakh s nepodvizhnym sloem [Mathematical modelling of dynamic modes of oxidative regeneration of catalysts in motionless layer]: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk / Institut Neftekhimii i kataliza AN RB. — Ufa, 1996. — 109 p. (in Russian).
- Губайдуллин И. М. Устойчивость зон высокой температуры в неподвижном слое катализатора // Тез. докл. II Всесоюз. конф. молодых ученых по физхимии. — М., 1983. — С. 232–233.
Gubaydullin I. M. Ustoichivost' zon vysokoi temperatury v nepodvizhnom sloe katalizatora [Stability of high temperature zones in a motionless catalyst layer] // Tez. dokl. II Vsesoyuz. konf. molodykh uchenykh po fizkhimii. — Moscow, 1983. — P. 232–233 (in Russian).
- Еникеев М. Р., Сайфуллина Л. В., Губайдуллин И. М. Разработка комплекса программ для решения задачи оптимизации процесса окислительной регенерации // Журнал Средневожского математического общества. — 2011. — Т. 13, № 1. — С. 95–102.
Enikeev M. R., Sajfullina L. V., Gubajdullin I. M. Razrabotka kompleksa programm dlya resheniya zadachi optimizatsii protsessa okislitel'noi regeneratsii [Developing of software for solution of optimization problem of oxygen regeneration process] // Zhurnal Srednevolzhskogo Matematicheskogo Obshchestva. — 2011. — Vol. 13, No. 1. — P. 95–102 (in Russian).
- Кнауб Л. В., Новиков А. Е., Шитов Ю. А. Применение метода Рунге–Кутты–Мерсона для решения дифференциальных уравнений химической кинетики // Вестник КрасГАУ, 2010. — № 2. — С. 19–25.
Knaub L. V., Novikov A. E., Shitov Yu. A. Primenenie metoda Runge–Kutta–Mersona dlya resheniya differentsial'nykh uravnenii khimicheskoi kinetiki [The Runge–Kutta–Merson technique application for solution of the chemical kinetics differential equations] // The Bulletin of KrasGAU, 2010. — No. 2. — P. 19–25 (in Russian).
- Курятников В. В. Роль поверхностных свойств диспергированного угля в процессах его воспламенения // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 5. — С. 18–21.
Kuryatnikov V. V. Rol' poverkhnostnykh svoistv dispergirovannogo uglya v protsessakh ego vosplamneniya [Role of the surface properties of dispersed carbon in its inflammation] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. — 1983. — Vol. 19, No. 5. — P. 18–21 (in Russian).
- Ланс Дж. Н. Численные методы для быстродействующих вычислительных машин. — М.: Иностранная литература, 1962. — 208 с.
Lans Dzh. N. Chislennye metody dlya bystrodeistvuyushchikh vychislitel'nykh mashin [Numerical methods for high speed computers]. — Moscow: Inostrannaya literatura, 1962. — 208 p. (in Russian).
- Ляпунов А. М. Общая задача об устойчивости движения. — М.–Л.: Гостехиздат, 1950. — 471 с.
Lyapunov A. M. Obshchaya zadacha ob ustoichivosti dvizheniya [The general problem of the stability of motion]. — Moscow–Leningrad: Gostekhizdat, 1950. — 471 p. (in Russian).
- Масагутов Р. М., Морозов Б. Ф., Кутепов Б. И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. — М.: Химия, 1987. — 144 с.
Masagutov R. M., Morozov B. F., Kutepov B. I. Regeneratsiya katalizatorov v neftepererabotke i neftekhimii [Regeneration of catalysts in oil processing and petrochemistry]. — Moscow: Himiya, 1987. — 144 p. (in Russian).

- Хайрер Э., Ваннер Г.* Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи. — М.: Мир, 1999. — 685 с.
Hairer E., Vanner G. Reshenie obyknovennykh differentsial'nykh uravnenii. Zhestkie i differentsial'no-algebraicheskie zadachi [Solution of Ordinary Differential Equations. Rigid and Differential-algebraic Problems]. — Moscow: Mir, 1999. — 685 p. (in Russian).
- Хамзин Ю. А., Ширязданов Р. Р., Давлетишин А. Р., Мурзабекова А. Б., Якупов Н. В., Шадрина А. Э.* Применение окислительной регенерации цеолитсодержащих катализаторов в процессе твердокислотного алкилирования изобутана олефинами // Химия и технология топлив и масел. — 2018. — № 3. — С. 23–26.
Hamzin Yu. A., Shirijazdanov R. R., Davletshin A. R., Murzabekova A. B., Yakupov N. V., Shadrina A. E. Primenenie okislitel'noi regeneratsii tseolitsoderzhashchikh katalizatorov v protsesse tverdokislotnogo alkilirovaniya izobutana olefinami [Application of Oxidative Regeneration of Zeolite-Containing Catalysts to Solid-Acid Alkylation of Isobutane by Olefins] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2018. — No. 3. — P. 23–26 (in Russian).
- Шаманаев П. А., Язовцева О. С.* Исследование устойчивости положения равновесия системы динамики биоценоза в условиях межвидового взаимодействия // Вестник Мордовского университета. — 2018. — Т. 28, № 3. — С. 321–332.
Shamanaev P. A., Yazovtseva O. S. Issledovanie ustoichivosti polozheniya ravnovesiya sistemy dinamiki biotsenoza v usloviyakh mezhdovidovogo vzaimodeistviya [Studying the Equilibrium State Stability of the Biocenosis Dynamics System under the Conditions of Interspecies Interaction] // Mordovia University Bulletin. — 2018. — Vol. 28, No. 3. — P. 321–332 (in Russian).
- Язовцева О. С., Мамедова Т. Ф., Губайдуллин И. М.* Исследование устойчивости некоторого решения системы кинетических уравнений химической реакции // Журнал Средневолжского математического общества. — 2016. — Т. 18, № 4. — С. 152–158.
Yazovtseva O. S., Mamedova T. F., Gubaydullin I. M. Issledovanie ustoichivosti nekotorigo resheniya sistemy kineticheskikh uravnenii khimicheskoi reaktsii [Investigation of the stability of a nontrivial solution of the system of kinetic equations of chemical reaction] // Zhurnal Srednevolzhskogo Matematicheskogo Obshchestva. — 2016. — Vol. 18, No. 4. — P. 152–158 (in Russian).
- Gumerov F., Sagdeev A., Gallyamov R., Galimova A., Sagdeev K.* Regeneration of the Catalysts by Supercritical Fluid Extraction // IJAMSC. — 2014. — Vol. 1, No. 2. — P. 1–14.
- Iwamoto R., Kagami N.* Oxidative Regeneration of Resid Hydrodesulfurization Catalyst Effect of Vanadium Accumulation on Properties and Activities of Regenerated Catalyst // Journal of The Japan Petroleum Institute. — 2007. — No. 50. — P. 147–153.
- Kelling R., Kolios G., Tellaache C., Wegerle U., Zahn V. M., Seidel-Morgenstern A.* Development of a control concept for catalyst regeneration by coke combustion // Chemical Engineering Science. — 2012. — Vol. 83, Iss. 1. — P. 138–148.
- Kern C., Jess A.* Regeneration of coked catalysts — modelling and verification of coke burn-off in single particles and fixed bed reactors // Chemical Engineering Science. — 2005. — Vol. 60, Iss. 15. — P. 4249–4264.
- Merson R. H.* An operational methods for integration processes // Proc. of Symp. on Data Processing. Weapons Research Establishment. — Salisbury, Australia, 1957. — P. 239–240.
- Tang D., Kern C., Jess A.* Influence of chemical reaction rate, diffusion and pore structure on the regeneration of a coked Al_2O_3 -catalyst // Applied Catalysis A: General. — 2004. — Vol. 272, Iss. 1–2. — P. 187–199.
- Yan Q. Z., Cheng Z. M., Yu F. D., Yuan W. K.* Kinetics of regeneration of cracking catalyst by coke burning in the fluidized bed reactor // Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section). — 2001. — No. 17. — P. 38–44.

