



Осреднение модели химического процесса в слое катализатора со сферической формой зерна

О. С. Язовцева

Математический институт имени В. А. Стеклова (РАН), Москва, Российская Федерация
ORCID: 0000-0001-8075-4491, e-mail: kurinaos@gmail.com

И. М. Губайдуллин

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Российская Федерация
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Российская Федерация
ORCID: 0000-0001-9787-0325, e-mail: irekmars@mail.ru

И. Г. Лапшин

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Российская Федерация
ORCID: 0000-0002-5668-8524, e-mail: klods2010@ya.ru

Аннотация: В статье представлен сравнительный анализ моделей нестационарного химического процесса на примере выжигания коксовых отложений из слоя катализатора со сферической формой зерна. Первая модель получена осреднением уравнения теплопроводности для сферического зерна катализатора. Вторая — осреднением всей модели зерна, включая уравнения диффузии-реакции. Сравнительный анализ показал хорошую согласованность результатов в условиях низких концентраций реагентов, малого зерна катализатора и высоких температур течения процесса при существенном сокращении времени расчета для первой модели. При высоких концентрациях реагента выявлена необходимость учета внутридиффузионного торможения, обуславливающего возникновение градиента концентраций по радиусу зерна катализатора на начальных этапах процесса.

Ключевые слова: численные методы, математическое моделирование, явно-неявная схема, уравнение диффузии-реакции, нестационарный процесс.

Благодарности: Работа Язовцевой О.С. поддержана грантом Российского научного фонда № 19-71-30012, <https://rscf.ru/en/project/23-71-33002/>. Работа Губайдуллина И.М. выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа Российской академии наук, тема № FMRS-2022-0078.

Для цитирования: Язовцева О.С., Губайдуллин И.М., Лапшин И.Г. Осреднение модели химического процесса в слое катализатора со сферической формой зерна // Вычислительные методы и программирование. 2024. 25, № 4. 413–426. doi 10.26089/NumMet.v25r431.



Averaging of the model of a chemical process in a catalyst layer with a spherical grain

O. S. Yazovtseva

Steklov Mathematical Institute of RAS, Moscow, Russia
ORCID: 0000-0001-8075-4491, e-mail: kurinaos@gmail.com

I. M. Gubaydullin

Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Ufa, Russia
Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia
ORCID: 0000-0001-9787-0325, e-mail: irekmars@mail.ru

I. G. Lapshin

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia
ORCID: 0000-0002-5668-8524, e-mail: klods2010@ya.ru

Abstract: The article presents a comparative analysis of models of a non-stationary chemical process using the example of burning coke sedimentation from a catalyst layer with a spherical grain. The first model is obtained by averaging the heat conductivity equation for a spherical catalyst grain. The second one is derived by averaging of the entire grain model, including the diffusion-reaction equations. The comparative analysis shows a good consistency of the results under conditions of low concentrations of reagents, small catalyst grains and high process temperatures with a significant reduction in calculation time for the first model. It was found necessary to take intradiffusion inhibition into account in the case of high reagent concentrations. It causes the occurrence of a concentration gradient along the radius of the catalyst grain at the initial stages of the process.

Keywords: numerical methods, mathematical modeling, explicit-implicit scheme, the diffusion-reaction equation, unsteady process.

Acknowledgements: The work of O. S. Yazovtseva was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 19-71-30012, <https://rscf.ru/en/project/23-71-33002/>. The work of I. M. Gubaydullin was funded by the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences, theme No. FMRS-2022-0078.

For citation: O. S. Yazovtseva, I. M. Gubaydullin, and I. G. Lapshin, “Averaging of the model of a chemical process in a catalyst layer with a spherical grain,” *Numerical Methods and Programming*, 25 (4), 413–426 (2024). doi 10.26089/NumMet.v25r431.

1. Введение. Математическое моделирование процессов физической химии лежит в основе проектирования большинства химико-технологических процессов. Натурные эксперименты дороги и опасны, а современный уровень развития вычислительной техники позволяет получать достаточно подробные картины химических реакций, протекающих в реакторах.

1.1. Обзор исследований. История моделирования промышленных химических процессов насчитывает почти сто лет. Теоретические основы были оформлены М. Г. Слинько и Г. К. Боресковым в 30-х гг. XX века. Ими была предложена математическая модель контактного аппарата для окисления сернистого газа, на основе которой запущено первое в мире производство, спроектированное “на кончике пера” [1]. Дальнейшая адаптация математического моделирования для нужд химической промышленности связана с успехами численных методов [2]. Как известно, особенностью численных методов как отдельной ветви математики является их тесная связь с вычислительной техникой. Бурное развитие ЭВМ во второй половине XX века и активное их использование для реализации вычислительных алгоритмов подготовили почву для исследования процессов внутри зерна катализатора [3] и в его слое [4]. Для разработки моделей хорошо зарекомендовал себя диффузионный подход, учитывающий проникновение реакционной смеси в поры зерна и сопутствующие химические реакции.

Моделирование каталитических процессов актуально и в наше время. Значительная часть исследований посвящена математическим моделям, основанным на уравнениях газовой динамики. К ним можно



отнести процессы неокислительной конверсии [5], каталитического гидрирования [6], разложения сероводорода [7].

Одним из важнейших процессов в химической технологии является восстановление каталитической активности. Доступным способом является окислительная регенерация катализатора — выжиг коксовых отложений кислородсодержащим газом [8, 9]. Для повышения эффективности процесса возможно повысить температуру выжига или увеличить концентрацию кислорода в реакционной смеси. Однако длительное воздействие высоких температур приводит к необратимой деградации катализатора [10], а превышение содержания кислорода на 1% (об.) дает недопустимые перегревы слоя [11]. В этих условиях математическое моделирование регенерации катализатора приобретает особую актуальность.

Как и всякий процесс горения, выжиг коксовых отложений сопровождается движением теплового фронта по длине реакционной зоны. Начало теоретического исследования процессов горения положено в статье Я. Б. Зельдовича [12]. Применение его оценок и теоретических изысканий в вопросах каталитической химии представлено в работах Ю. Ш. Матроса [13]. Оценки распространения бегущей тепловой волны по реактору освещены в статье [14]. Диффузионный подход к моделированию волнового горения представлен в работе [15]. Процессы горения реакционной смеси в сложной геометрии среды представлены в работах [16, 17].

Целью настоящей статьи является сравнение двух математических моделей каталитического процесса в неподвижном слое катализатора со сферической формой зерна на примере окислительной регенерации. Для этого для обеих моделей разработан вычислительный алгоритм на основе метода конечных объемов с использованием явно-неявной разностной схемы. Для уравнений на зерне катализатора будет справедлива одномерная постановка задачи в сферических координатах в силу предположения равномерности зерна по всем направлениям [18].

Используемые в тексте статьи обозначения приведены в табл. 1.

1.2. Объект исследования. Относительно простым и недорогим способом восстановления активности катализатора является окислительная регенерация — выжиг коксовых отложений с поверхности и

Таблица 1. Обозначения, используемые в статье

Table 1. Notations used in the article

| Обозначение Designation | Физический смысл Physical meaning | Размерность Dimension |
|----------------------------|---|--|
| W | скорость реакции reaction rate | 1/c 1/s |
| m | доля коксовых отложений в зерне катализатора the fraction of coke sedimentation in the catalyst grain | — |
| ε | пористость зерна grain porosity | — |
| y | мольная доля кислорода в газовой фазе в порах зерна the mole fraction of oxygen in the gas phase in grain pores | — |
| t | время time | c s |
| \hat{r} | пространственная координата по радиусу зерна катализатора spatial coordinate along the catalyst grain's radius | м m |
| \hat{l} | пространственная координата по длине слоя spatial coordinate along the layer's length | м m |
| D^* | эффективный коэффициент диффузии реакционной смеси в порах зерна effective diffusion coefficient of the reaction mixture in grain pores | м ² /c m ² /s |
| \hat{T}_z | температура слоя катализатора temperature of the catalyst layer | К K |
| $k(\hat{T}_z)$ | константа скорости химической реакции, зависящая от температуры по уравнению Аррениуса the chemical reaction's rate constant, depending on the temperature according to the Arrhenius equation | 1/c 1/s |

Таблица 1. Обозначения, используемые в статье (продолжение)
Table 1. Notations used in the article (continuation)

| Обозначение Designation | Физический смысл Physical meaning | Размерность Dimension |
|----------------------------|---|---|
| \hat{T}_g | температура газа gas temperature | К K |
| c^* | эффективный коэффициент теплоемкости катализатора effective coefficient of the catalyst's heat capacity | Дж/(м ³ · К) J/(m ³ · K) |
| α | коэффициент теплообмена heat transfer coefficient | Вт/(м ² · К) W/(m ² · K) |
| S_z | удельная площадь поверхности катализатора specific surface area of the catalyst | 1/м 1/m |
| λ^* | эффективный коэффициент теплопроводности катализатора the effective coefficient of the catalyst's heat conductivity | Вт/(м · К) W/(m · K) |
| Q | тепловой эффект реакции heat effect of the reaction | Дж/кг J/kg |
| u | скорость движения газового потока the velocity of the gas flow | м/с m/s |
| x | мольная доля кислорода в газе в слое катализатора the mole fraction of oxygen in the gas in the catalyst layer | — |
| β | коэффициент массообмена mass transfer coefficient | м/с m/s |
| R | радиус зерна grain radius | м m |
| ρ^* | насыпная плотность катализатора bulk density of catalyst | кг/м ³ kg/m ³ |
| c_g | коэффициент объемной теплоемкости газа coefficient of volumetric heat capacity of gas | Дж/(м ³ · К) J/(m ³ · K) |
| L | длина слоя катализатора the catalyst layer's length | м m |
| T_o | постоянная температура, выбранная опорной для расчета некоторых теплофизических характеристик the steady temperature selected as the reference for calculating some thermophysical characteristics | К K |

из пор зерна катализатора кислородсодержащим газом. Цель окислительной регенерации заключается в максимальном удалении кокса с катализатора [19].

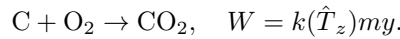
Способ и температуры выжигаются различаются в зависимости от формы катализатора, состава коксовых отложений и т.д., однако в регенерации различных видов катализатора можно выделить некоторые общие процессы. В первую очередь при относительно низких температурах идет выжиг легкогорючих составляющих (температура менее 200°C). Далее вступает в реакцию выжиг углеводородной части кокса (250–300°C). Завершающий этап заключается в выжиге устойчивой части кокса (400–600°C).

Основные проблемы, возникающие в процессе регенерации, связаны с воздействием высоких температур и окислительной среды и заключаются в следующем [10]:

- 1) деградация катализатора;
- 2) недостаточная степень выжигания кокса;
- 3) графитизация кокса при недостатке кислорода;
- 4) изменение структуры катализатора;
- 5) повышение хрупкости катализатора.



В настоящей статье объектом исследования выступает окислительная регенерация катализатора со сферической формой зерна. Химизм процесса описан одностадийной схемой с известными кинетическими параметрами [9]:



Рассмотрен неподвижный слой катализатора в приближении модели идеального вытеснения [20]. Предполагается, что все потоки в реакторе параллельны друг другу, реакционная смесь не перемешивается, каждый последующий ее слой выталкивает предыдущий. Реактор (рис. 1) заполнен одинаковыми сферическими зёрнами известной пористости (рис. 2).

Реакционная смесь подается с левого конца реактора с постоянной скоростью. Справа организован свободный выход смеси из реактора. Подача энергии (нагрев) осуществляется непрерывно равномерно по всей длине слоя катализатора.

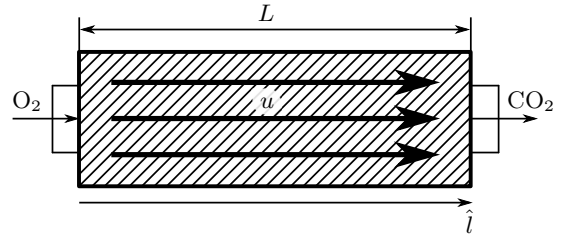


Рис. 1. Схема реактора

Fig. 1. Reactor scheme

2. Разработка математической модели.

2.1. Процессы на зёрне катализатора. Для обоснования модели окислительной регенерации слоя катализатора запишем уравнения диффузии-реакции и теплопроводности для зёрна катализатора в сферической системе координат. Они дополнены источниковыми членами для описания изменения концентраций веществ в ходе химических реакций и соответствующего увеличения температуры за счет их экзотермичности.

Уравнение диффузии-реакции примет вид:

$$\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{1}{\hat{r}^2} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r}^2 D^* \frac{\partial y}{\partial \hat{r}} \right) + \varepsilon W. \quad (1)$$

Здесь t — время, с; \hat{r} — координата, сонаправленная с радиусом зёрна катализатора, м; ε — пористость зёрна катализатора; D^* — эффективный коэффициент диффузии реакционной смеси в поры зёрна катализатора, м²/с.

Убыль массовой доли кокса с течением времени в процессе выжига может быть рассчитана как

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -W. \quad (2)$$

Уравнение теплопроводности примет вид:

$$c^* \frac{\partial \hat{T}_z}{\partial t} = \frac{1}{\hat{r}^2} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r}^2 \lambda^* \frac{\partial \hat{T}_z}{\partial \hat{r}} \right) + \rho^* QW. \quad (3)$$

Здесь c^* — эффективный коэффициент объемной теплоемкости зёрна катализатора, Дж/(м³ · К); λ^* — эффективный коэффициент теплопроводности реакционной смеси, Вт/(м · К); ρ^* — насыпная плотность катализатора, кг/м³; Q — тепловой эффект химической реакции, Дж/кг.

Для уравнений (1)–(3) задаются начальные и граничные условия, отвечающие тепломассообмену газа и зёрна катализатора на его границе:

$$m(0) = m^0, \quad y(0, \hat{r}) = y^0, \quad \hat{T}_z(0, \hat{r}) = \hat{T}_z^0, \quad D^* \frac{\partial y}{\partial \hat{r}} \Big|_{\hat{r}=0} = 0, \quad \lambda^* \frac{\partial \hat{T}_z}{\partial \hat{r}} \Big|_{\hat{r}=0} = 0,$$

$$D^* \frac{\partial y}{\partial \hat{r}} \Big|_{\hat{r}=R} = \beta(x - y), \quad \lambda^* \frac{\partial \hat{T}_z}{\partial \hat{r}} \Big|_{\hat{r}=R} = \alpha(\hat{T}_g - \hat{T}_z), \quad (4)$$

где α — коэффициент теплообмена между газом и зёрном катализатора, Вт/(м · К); β — коэффициент массообмена между газом и зёрном катализатора, м/с; x — объемная доля кислорода в газе; \hat{T}_g — температура газа, К.

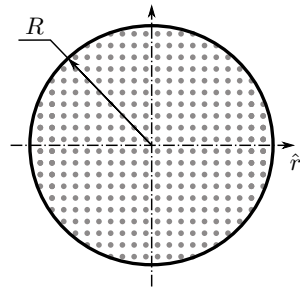


Рис. 2. Диаметральное сечение зёрна катализатора

Fig. 2. Diametrical cross section of the catalyst grain

2.2. Осреднение уравнений. Благодаря равномерности потока по всей длине реактора в работе применена модель идеального вытеснения, т.е. слой катализатора принят одномерным с некоторым осредненным зерном радиуса R в каждой ячейке (рис. 3).

Переход к описанию процессов в слое катализатора предполагает осреднение уравнений (1)–(3) по сферическому зерну катализатора. Для этого найдено среднеинтегральное по объему от обеих частей уравнения:

$$\frac{\int_V \varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} dV}{V} = \frac{\int_V \frac{1}{\hat{r}^2} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r}^2 D^* \frac{\partial y}{\partial \hat{r}} \right) dV}{V} + \frac{\int_V \varepsilon W dV}{V}.$$

Предположим, что в силу малости зерна градиент концентрации кислорода по радиусу зерна пренебрежимо мал, т.е. $y(t, \hat{r}) \equiv y(t)$. При этом в силу равномерности зерна по всем направлениям возможен переход от объемного интеграла к определенному по радиусу зерна:

$$\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{3D^*}{R} \frac{\partial y}{\partial \hat{r}} \Big|_{\hat{r}=R} + \frac{3\varepsilon}{R^3} \int_0^R W \hat{r}^2 d\hat{r} + \frac{\partial}{\partial \hat{l}} \left(\lambda^* \frac{\partial y}{\partial \hat{l}} \right).$$

С использованием условий (4) перейдем к уравнению для концентрации кислорода в слое катализатора с учетом диффузии по длине слоя:

$$\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{3}{R} \beta(x - y) + \frac{\partial}{\partial \hat{l}} \left(D^* \frac{\partial y}{\partial \hat{l}} \right) + \frac{3\varepsilon}{R^3} \int_0^R W \hat{r}^2 d\hat{r}.$$

Аналогично получим уравнение для теплопроводности слоя катализатора в предположении малости градиента температуры по радиусу зерна $\hat{T}_z(t, \hat{r}) \equiv \hat{T}_z(t)$ [18, 21]:

$$c^* \frac{\partial \hat{T}_z}{\partial t} = \frac{3}{R} \alpha(\hat{T}_g - \hat{T}_z) + \frac{\partial}{\partial \hat{l}} \left(\lambda^* \frac{\partial \hat{T}_z}{\partial \hat{l}} \right) + \frac{3\rho^* Q}{R^3} \int_0^R W \hat{r}^2 d\hat{r}.$$

Для изменения осредненной по зерну массовой доли кокса с течением времени запишем выражение

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\frac{3}{R^3} \int_0^R W \hat{r}^2 d\hat{r} = -W. \tag{5}$$

Движение газа в слое катализатора описывается стационарными уравнениями переноса в соответствии с моделью идеального вытеснения:

$$u \frac{\partial x}{\partial \hat{l}} = \beta(y - x), \quad u c_g \frac{\partial \hat{T}_g}{\partial \hat{l}} = \alpha(\hat{T}_z - \hat{T}_g), \tag{6}$$

где u — линейная скорость газа, м/с; c_g — коэффициент объемной теплоемкости газа, Дж/(м³ · К).

Начальные условия для уравнений (5)–(6) задаются следующим образом:

$$x(0) = x_0, \quad \hat{T}_g(0) = T_g^0, \quad m(0) = m_0.$$

3. Модель с осреднением температуры по зерну.

3.1. Обезразмеривание модели. Рассмотрим модель окислительной регенерации слоя катализатора с полным осреднением процессов по сферическому зерну. В модель входят уравнения диффузии-реакции для зерна катализатора, теплопроводности для слоя и переноса для газа. Для удобства расчетов приведем ее к безразмерному виду.

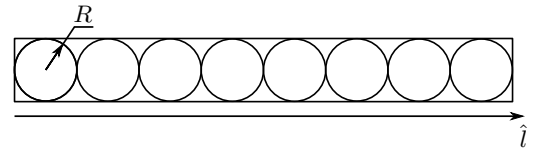


Рис. 3. Схематичное изображение слоя катализатора в модели идеального вытеснения

Fig. 3. Schematic representation of the catalyst layer in the ideal displacement model



Введем обозначения:

$$r = \frac{\hat{r}}{R}, \quad l = \frac{\hat{l}}{L}, \quad T_z = \frac{\hat{T}_z}{T_o}, \quad T_g = \frac{\hat{T}_g}{T_o}. \quad (7)$$

Система уравнений, отвечающая модели окислительной регенерации слоя катализатора, примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{D^*}{R^2 r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial y}{\partial r} \right) - \varepsilon W, \\ c^* \frac{\partial T_z}{\partial t} = -\alpha S_z (T_z - T_g) + \frac{\lambda^*}{L^2} \frac{\partial^2 T_z}{\partial l^2} + \frac{3Q\rho^*}{T_o} \int_0^1 W r^2 dr, \\ \frac{\partial m}{\partial t} = -W, \\ uc_g \frac{\partial T_g}{\partial l} = L\alpha S_z (T_z - T_g), \\ u \frac{\partial x}{\partial l} = L\beta S_z (y - x), \end{array} \right. \quad (8)$$

с начальными и граничными условиями

$$y(0, r) = y^0, \quad m(0) = m^0, \quad T_z(0, l) = T_z^0, \quad x(0) = x^0, \quad T_g(0) = T_g^0, \\ D^* \frac{\partial y}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad D^* \frac{\partial y}{\partial r} \Big|_{r=1} = R\beta(y - x), \quad \frac{\partial T_z}{\partial l} \Big|_{l=0} = 0, \quad \frac{\partial T_z}{\partial l} \Big|_{l=1} = 0.$$

3.2. Разностная схема. Дискретный аналог безразмерной математической модели окислительной регенерации неподвижного слоя алюмосиликатного катализатора имеет вид:

$$y_i^{n+1} = y_i^n + \frac{\tau}{\varepsilon} \left(\frac{D^*}{R^2 ((i + 0.5)h_r)^2} \cdot \frac{1}{h_r} (ih_r)^2 \cdot \frac{y_{i+1}^n - y_{i-1}^n}{2h_r} - \varepsilon W_i^n \right),$$

$$m_i^{n+1} = m_i^n - \tau W_i^n,$$

$$T_{z,k}^{n+1} = T_{z,k}^n + \frac{\tau}{c^*} \left(-\alpha S_z (T_{z,k}^n - T_{g,k}^n) + \lambda^* \frac{T_{z,k+1}^n - 2T_{z,k}^n + T_{z,k-1}^n}{L^2 h_l^2} + \frac{3Q\rho^*}{T_o} \sum_{i=1}^n h_r \frac{(W r^2)_i + (W r^2)_{i-1}}{2} \right),$$

$$T_{g,k+1}^n = \frac{uc_g T_{g,k}^n + h_l L\alpha S_z T_{z,k}^n}{uc_g + h_l L\alpha S_z},$$

$$x_{k+1}^n = \frac{ux_k^n + h_l L\beta S_z y_{N_r}^n}{u + h_l L\beta S_z},$$

$$y_i^n = \frac{D^* y_{i-1}^n - h_r \beta x_k^n}{D^* - h_r \beta}.$$

Интегральный источниковый член рассчитан методом трапеций. Разностная схема носит явно- неявный характер. Неявная аппроксимация применена к линейным уравнениям, что впоследствии позволит сохранить эффективность алгоритма при его адаптации для математической модели слоя катализатора с цилиндрическим зерном, сводящейся к двумерной задаче [21].

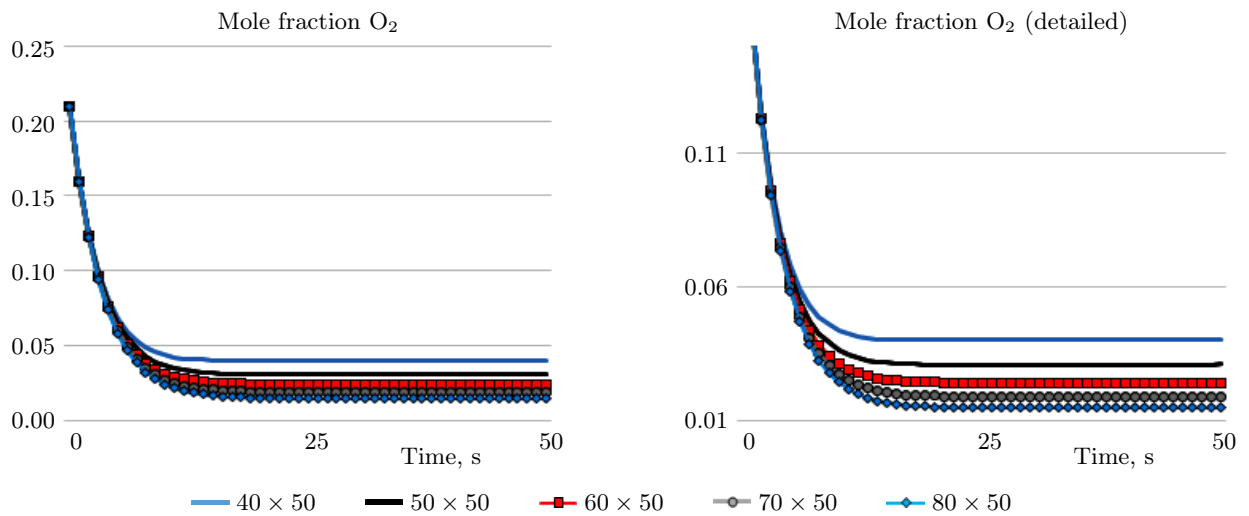


Рис. 4. Концентрация кислорода при измельчении сетки по радиусу зерна

Fig. 4. Oxygen concentration during grinding of the mesh along the catalyst grain's radius

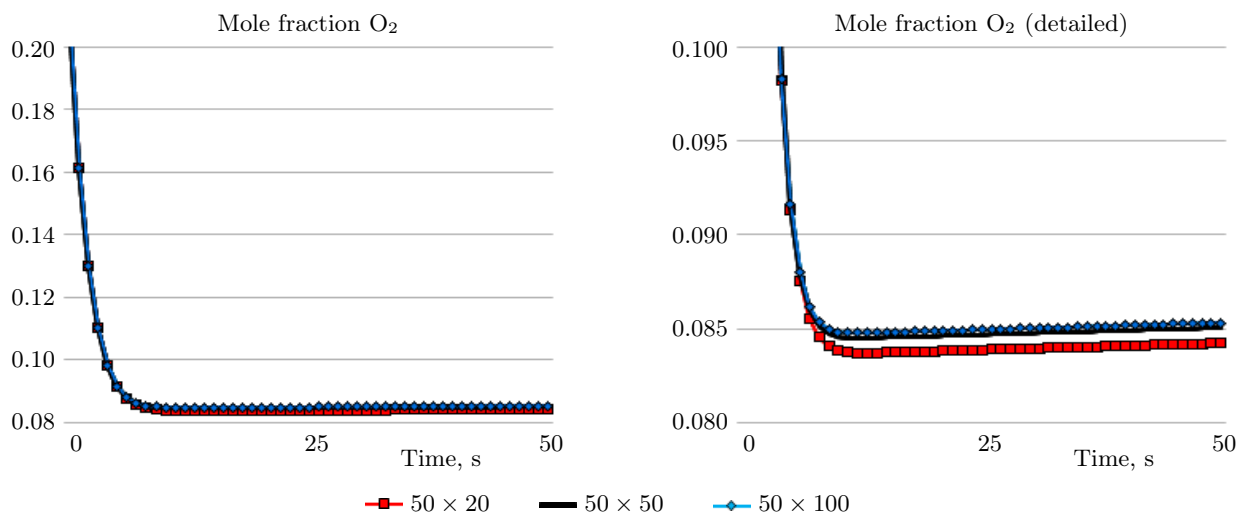


Рис. 5. Концентрация кислорода при измельчении сетки по длине слоя катализатора

Fig. 5. Oxygen concentration during grinding of the mesh along the catalyst layer

3.3. Сходимость и устойчивость алгоритма. Для иллюстрации сходимости и устойчивости построенного алгоритма были проведены вычислительные эксперименты на сетках различного размера.

Для модели в безразмерном виде (8) заменой (7) область интегрирования $[0, R] \times [0, L]$ сведена к области интегрирования $[0, 1] \times [0, 1]$. Отрезки по радиусу зерна и длине слоя катализатора разбиты на N_r и N_l ячеек с шагами $h_r = \frac{1}{N_r}$ и $h_l = \frac{1}{N_l}$ соответственно.

Результаты для концентрации кислорода при начальной температуре 400°C , как наиболее быстро изменяющейся кривой, приведены на графиках (рис. 4, 5).

Как видно из графиков на рис. 4, 5, решение существенно быстрее сходится при измельчении сетки по переменной l в силу вычислительной простоты уравнений по длине слоя. При этом, несмотря на малость радиуса зерна катализатора, шаг интегрирования по переменной r должен быть выбран достаточно малым.

4. Модель с полным осреднением.

4.1. Обезразмеривание модели. Рассмотрим модель окислительной регенерации слоя катализатора с полным осреднением процессов по сферическому зерну. Для удобства расчетов приведем ее к безразмерному виду заменой (7).



Система уравнений, являющаяся математической моделью окислительной регенерации слоя катализатора, примет безразмерный вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{3\beta}{\varepsilon R}(x - y) + \frac{D^*}{\varepsilon L^2} \frac{\partial^2 y}{\partial l^2} + W_z, \\ \frac{\partial T_z}{\partial t} = \frac{3\alpha}{c^* R}(T_g - T_z) + \frac{\lambda^*}{c^* L^2} \frac{\partial^2 T_z}{\partial l^2} + \frac{\rho^* Q W_z}{c^* T_o}, \\ \frac{\partial m}{\partial t} = -3W_z, \\ \frac{\partial x}{\partial l} = \frac{L\beta}{u}(y - x), \\ \frac{\partial T_g}{\partial l} = \frac{L\alpha}{uc_g}(T_z - T_g). \end{cases} \quad (9)$$

Начальные и граничные условия примут вид:

$$m(0, l) = m^0, \quad y(0, l) = y^0, \quad x(0, l) = x^0, \quad T_z(t, 0) = T_z^0, \quad T_g(t, 0) = T_g^0,$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial l} \right|_{l=0} = \left. \frac{\partial T_z}{\partial l} \right|_{l=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial y}{\partial r} \right|_{r=1} = \frac{R\beta}{D^*}(x - y), \quad \left. \frac{\partial T_z}{\partial r} \right|_{r=1} = \frac{R\alpha}{\lambda^*}(T_g - T_z).$$

Граничные условия должны быть дополнены условием сопряжения в точке контакта двух соседних зерен:

$$T_z(t, l)|_{r=1} = T^{\text{near}}(t, l)|_{r=1},$$

где T^{near} — температура соседнего зерна.

4.2. Разностная схема. Запишем разностную схему для системы (9):

$$\begin{cases} \frac{y_i^{n+1} - y_i^n}{\tau} = \frac{3\beta}{\varepsilon R}(x_i^n - y_i^n) + \frac{D^*}{\varepsilon L^2} \frac{y_{i+1}^n - 2y_i^n + y_{i-1}^n}{h_l^2} + W_{z,i}^n, \\ \frac{T_{z,i}^{n+1} - T_{z,i}^n}{\tau} = \frac{3\alpha}{c^* R}(T_{g,i}^n - T_{z,i}^n) + \frac{\lambda^*}{c^* L^2} \frac{T_{z,i+1}^n - 2T_{z,i}^n + T_{z,i-1}^n}{h_l^2} + \frac{\rho^* Q}{c^* T_o} W_{z,i}^n, \\ \frac{m_i^{n+1} - m_i^n}{\tau} = -3W_{z,i}^n, \\ \frac{x_i^n - x_{i-1}^n}{h_l} = \frac{L\beta}{u}(y_{i-1}^n - x_i^n), \\ \frac{T_{g,i}^n - T_{g,i-1}^n}{h_l} = \frac{L\alpha}{uc_g}(T_{z,i-1}^n - T_{g,i}^n). \end{cases}$$

Интегральный источниковый член $W_{z,i}^n$ рассчитан методом трапеций. Уравнения переноса для газа аппроксимированы неявно, поскольку течение химической реакции при некоторых условиях приводит к значительному перепаду концентраций и температуры по длине слоя, что может негативно повлиять на устойчивость вычислительного алгоритма. Аналогично аппроксимированы граничные условия для зерна катализатора.

4.3. Сходимость и устойчивость алгоритма. Сходимость и устойчивость алгоритма исследованы в постановке сгущающихся сеток для высокой технологической температуры процесса. Графики для температуры слоя при различных шагах интегрирования по пространству и времени приведены на рис. 6.

5. Сравнительный анализ моделей с осреднением температуры по зерну и с полным осреднением. Для сравнительного анализа был выбран следующий режим окислительной регенерации: температуры зерна и газа равны 843 К, начальная закоксованность зерна — 5% (масс.), концентрация

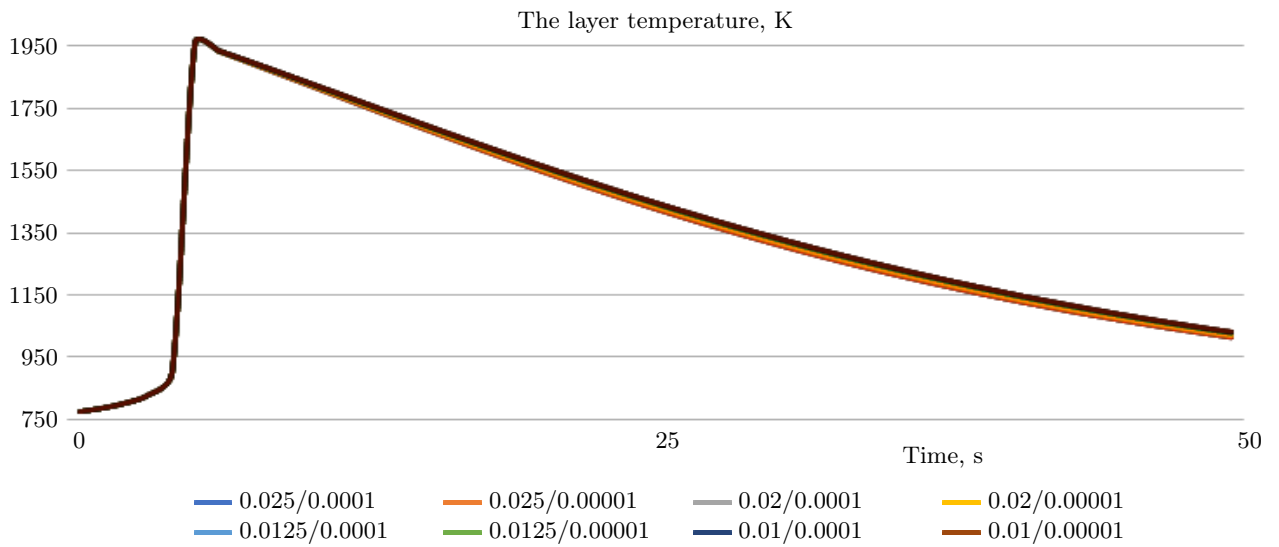


Рис. 6. Температура слоя катализатора при различных шагах интегрирования по пространству/времени

Fig. 6. The catalyst layer temperature at different steps of integration in space/time

кислорода в реакционной смеси составляет 21% (об.), скорость входного потока 0.01 м/с. Графики температуры слоя катализатора для моделей с осреднением температуры по зерну и с полным осреднением представлены на рис. 7.

Как видно из рис. 7, разница в решениях невелика при фактическом ускорении работы алгоритма в 100 раз (расчетное время алгоритма для модели с осредненной температурой составляет 102 с, расчетное время алгоритма для полностью осредненной модели — 1 с).

На рис. 8 представлены графики распределения кислорода в реакционной смеси по длине слоя катализатора в момент времени, определяющий их максимальное различие.

Графики на рис. 8 показывают отличие концентраций в начале слоя катализатора на 1.7%, однако, начиная со второй четверти длины слоя, концентрации отличаются не более чем на 0.15%. Такая погрешность лежит в пределах точности численного метода и не является критичной.

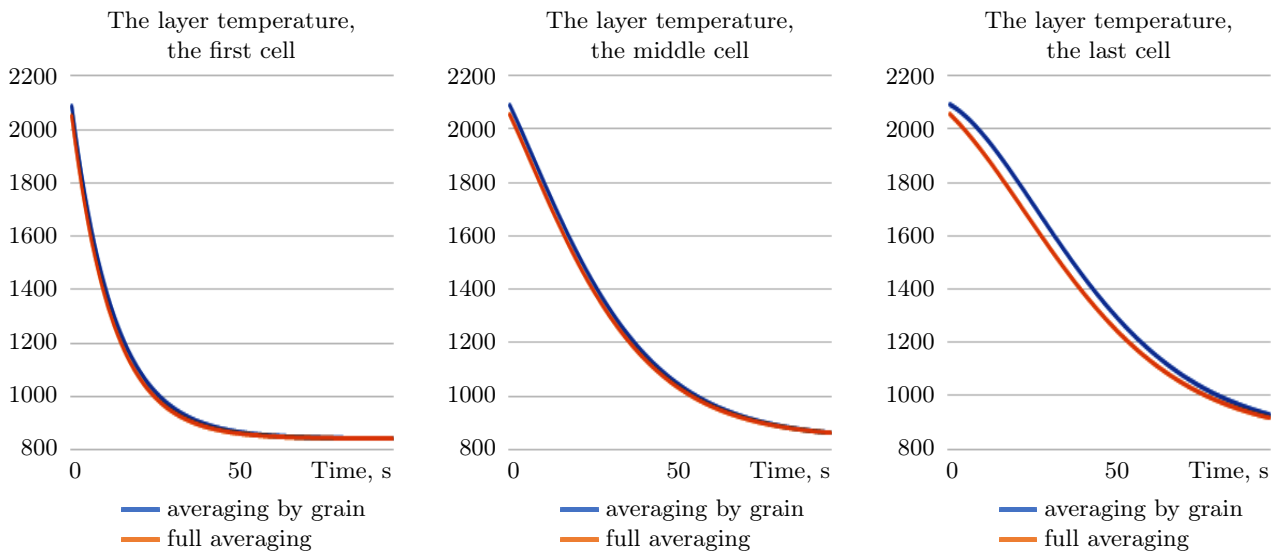


Рис. 7. Температура слоя катализатора, полученная с использованием модели с осреднением по зерну и полного осреднения

Fig. 7. The catalyst layer temperature obtained using a grain-averaged and full-averaged model



Для исследования внутридиффузионного торможения были выбраны технологические условия: температура зерна на 793 К, температура газа 573 К, начальная концентрация кислорода 100%. Графики распределения кислорода по радиусу зерна представлены на рис. 9.

Как видно из графиков на рис. 9, уже на первом расчетном шаге по времени кислород распределен достаточно неравномерно, что может привести к существенным ошибкам в расчетах.

Таким образом, использование более простой в вычислительном плане математической модели с полным осреднением не всегда целесообразно и должно быть предварительно обосновано путем исследования процессов в зерне катализатора.

6. Заключение. В статье представлены две математические модели окислительной регенерации — химического процесса в неподвижном слое катализатора со сферической формой зерна.

Модели получены осреднением уравнений процессов на зерне катализатора. В первом случае осреднение проведено для уравнения теплопроводности, во втором — для уравнений теплопроводности и диффузии-реакции. Для каждой из них построен вычислительный алгоритм на основе метода конечных объемов с использованием явно-неявной разностной схемы.

Сравнительный анализ моделей выявил достаточно хорошую согласованность результатов расчетов при некоторых технологических условиях процесса. Полное осреднение дает существенное преимущество во времени работы алгоритма — расчетное время сократилось в 100 раз для одной технологической секунды. При этом увеличение зерна катализатора и концентрации реагента приводит к неравномерному

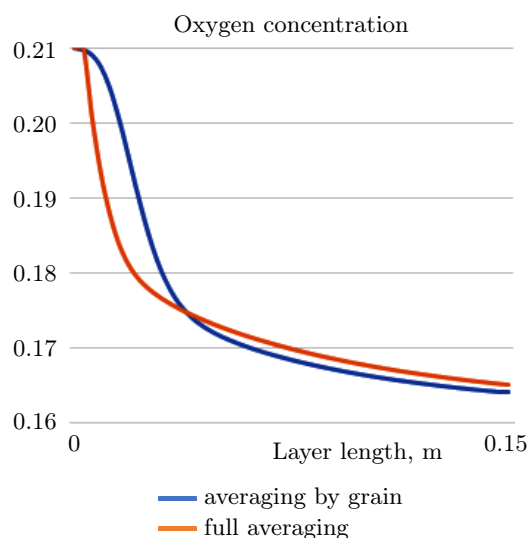


Рис. 8. Концентрация кислорода (об.), полученная с использованием модели с осреднением по зерну и полного осреднения

Fig. 8. Oxygen concentration (vol.) obtained using a grain-averaged and full-averaged model

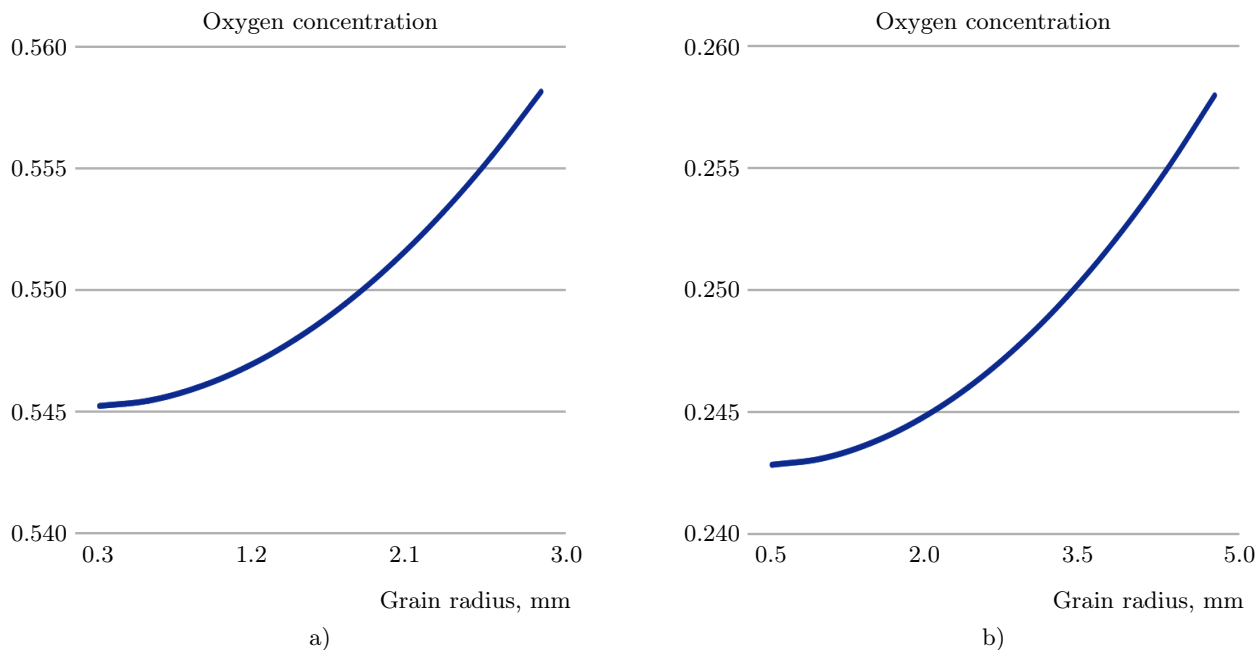


Рис. 9. Распределение кислорода по радиусу в момент времени 1 с для радиуса зерна: а) 3 мм, б) 5 мм

Fig. 9. Oxygen distribution by radius at a time of 1 s for grain radius: a) 3 mm, b) 5 mm

распределению реагента по радиусу зерна. Это свидетельствует о невозможности полного осреднения модели в общем случаем.

Таким образом, при достаточно малых размерах зерна катализатора можно отказаться от решения уравнений диффузии-конвекции на зерне катализатора и решать его только по слою, что значительно ускорит расчеты при сохранении их достоверности. В общем случае такое осреднение невозможно.

Список литературы

1. Боресков Г.К., Слинко М.Г. Расчет трубчатого контактного аппарата для окисления сернистого газа // Журнал химической промышленности. 1936. **13**, № 4. 221–225.
2. Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971.
3. Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинко М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975.
4. Слинко М.Г., Шеплев В.С. Моделирование каталитических процессов в псевдооживленном слое // Кинетика и катализ. 1970. **11**, № 2. 531–540.
5. Lashina E.A., Peskova E.E., Snytnikov V.N. Mathematical modeling of the homogeneous-heterogeneous non-oxidative CH_4 conversion: the role of gas-phase H or CH_3 // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2023. **136**, № 4. 1775–1789. doi 10.1007/s11144-023-02442-8.
6. Koledina K.F., Gubaidullin I.M., Zagidullin Sh.G., et al. Kinetic regularities of hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons on nickel catalysts // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2023. **97**, № 10. 2104–2110. doi 10.1134/S003602442309008X.
7. Zagoruiko A., Mikenin P. Modelling of the cyclic chemisorption-catalytic process for production of elemental sulfur and hydrogen from hydrogen sulfide // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2022. **181**. Article Number 109169. doi 10.1016/j.cep.2022.109169.
8. Макагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутенов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987.
9. Reshetnikov S.I., Petrov R.V., Zazhigalov S.V., Zagoruiko A.N. Mathematical modeling of regeneration of coked Cr-Mg catalyst in fixed bed reactors // Chemical Engineering Journal. 2020. **380**. Article Number 122374. doi 10.1016/j.cej.2019.122374.
10. Хрисониди В.А., Басманова В.Р. Современные методы регенерации катализаторов, используемых в нефтегазовом синтезе // The Scientific Heritage. 2020. **50**, № 3. 41–44. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43916691>. Cited October 12, 2024.
11. Губайдуллин И.М. Математическое моделирование динамических режимов окислительной регенерации катализаторов в аппаратах с неподвижным слоем. Уфа: НИИ нефтехимии и катализа, 1996.
12. Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А. Теория теплового распространения пламени // Журн. физической химии. 1938. **12**, № 1. 100–105.
13. Киселев О.В., Матрос Ю.Ш. Распространение фронта горения газовой смеси в зернистом слое катализатора // Физика горения и взрыва. 1980. **16**, № 2. 25–30.
14. Gerasev A.P. Non-equilibrium thermodynamics of fast traveling waves in a catalytic fixed bed. Emergence of near-equilibrium spatiotemporal dissipative structure // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. 2018. **43**, N 3. 221–235. doi 10.1515/jnet-2018-0005.
15. Zagoruiko A.N., Okunev A.G. Sorption-enhanced steam reforming of hydrocarbons with autothermal sorbent regeneration in a moving heat wave of a catalytic combustion reaction // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2007. **91**, 315–324. doi 10.1007/s11144-007-5168-3.
16. Борисов В.Е., Якуш С.Е. Численное моделирование распространения метанового пламени в зазоре между параллельными пластинами // Препринт № 4. М.: ИПМ им. М.В. Келдыша, 2019. doi 10.20948/prepr-2019-4.
17. Yakush S., Semenov O., Alexeev M. Premixed propane-air flame propagation in a narrow channel with obstacles // Energies. 2023. **16**, N 3. 1516–1–1516-19. doi 10.3390/en16031516.
18. Губайдуллин И.М., Пескова Е.Е., Язовцева О.С., Загоруйко А.Н. Численное моделирование окислительной регенерации сферического зерна катализатора // Математическое моделирование. 2022. **34**, № 11. 48–66. doi 10.20948/mm-2022-11-04.
19. Hughes R. Deactivation of catalysts. New York: Academic Press, 1984.
20. Кафаров В.В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1972.



21. Yuzovtseva O.S., Gubaydullin I.M., Peskova E.E., et al. Computer simulation of coke sediments burning from the whole cylindrical catalyst grain // *Mathematics*. 2023. 11, № 3, 669–1–669–15. doi [10.3390/math11030669](https://doi.org/10.3390/math11030669).

Поступила в редакцию
 3 сентября 2024 г.

Принята к публикации
 3 октября 2024 г.

Информация об авторах

Ольга Сергеевна Язовцева — к.ф.-м.н., науч. сотр.; Математический институт имени В. А. Стеклова (РАН), ул. Губкина, д. 8, 119991, Москва, Российская Федерация.

Ирек Марсович Губайдуллин — профессор, заведующий лабораторией; 1) Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, ул. Космонавтов, 1, 450000, Уфа, Российская Федерация; 2) Уфимский государственный нефтяной технический университет, пр-кт Октября, 141, 450000, Уфа, Российская Федерация.

Игорь Геннадиевич Лапшин — науч. сотр.; Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, 450000, Уфа, Российская Федерация.

References

- G. K. Boreskov and M. G. Slin'ko, "Design of a Contact Apparatus for Sulfurous Gas Oxidation," *J. Chem. Ind.* **13** (4), 221–225 (1936).
- A. A. Samarskii, *Introduction to the Theory of Difference Schemes* (Nauka, Moscow, 1971) [in Russian].
- O. A. Malinovskaya, V. S. Beskov, and M. G. Slin'ko, *Modeling of Catalytic Processes on Porous Granules* (Nauka, Novosibirsk, 1975) [in Russian].
- M. G. Slin'ko and V. S. Sheplev, "Modeling of Catalytic Processes in a Fluidized Bed," *Kinet. Catal.* **11** (2), 531–540 (1970).
- E. A. Lashina, E. E. Peskova, and V. N. Snytnikov, "Mathematical Modeling of the Homogeneous-Heterogeneous Non-Oxidative CH_4 Conversion: The Role of Gas-Phase H or CH_3 ," *Reac. Kinet. Mech. Catal.* **136** (4), 1775–1789 (2023). doi [10.1007/s11144-023-02442-8](https://doi.org/10.1007/s11144-023-02442-8).
- K. F. Koledina, I. M. Gubaidullin, Sh. G. Zagidullin, et al., "Kinetic Regularities of Hydrogenation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Nickel Catalysts," *Russ. J. Phys. Chem. A.* **97** (10), 2104–2110 (2023). doi [10.1134/S003602442309008X](https://doi.org/10.1134/S003602442309008X).
- A. Zagoruiko and P. Mikenin, "Modelling of the Cyclic Chemisorption-Catalytic Process for Production of Elemental Sulfur and Hydrogen from Hydrogen Sulfide," *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* **181**, Article Number 109169 (2022). doi [10.1016/j.cep.2022.109169](https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109169).
- R. M. Masagutov, B. F. Morozov, and B. I. Kutepov, *Regeneration of Catalysts in Oil Processing and Petrochemistry* (Khimiya, Moscow, 1987) [in Russian].
- S. I. Reshetnikov, R. V. Petrov, S. V. Zazhigalov, and A. N. Zagoruiko, "Mathematical Modeling of Regeneration of Coked Cr-Mg Catalyst in Fixed Bed Reactors," *Chem. Eng. J.* **380**, Article Number 122374 (2020). doi [10.1016/j.cej.2019.122374](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122374).
- V. A. Hrisonidi and V. R. Basmanova, "Modern Methods of Regeneration of Catalysts Used in Oil and Gas Synthesis," *The Scientific Heritage.* **50** (3), 41–44 (2020). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43916691>. Cited October 12, 2024.
- I. M. Gubaydullin, *Mathematical Modelling of Dynamic Modes of Oxidative Regeneration of Catalysts in Motionless Layer* (Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa, 1996) [in Russian].
- Ya. B. Zel'dovich and D. A. Frank-Kamenetsky, "A Theory of Thermal Propagation of Flame," *Phys. Chem.* **12** (1), 100–105 (1938).
- O. V. Kiselev and Yu. Sh. Matros, "Propagation of the Combustion Front of a Gas Mixture in a Granular Bed of Catalyst," *Fiz. Goreniya Vzryva* **16** (2), 25–30 (1980) [*Combust. Explos. Shock Waves.* **16** (2), 152–157 (1980)]. doi [10.1007/bf00740193](https://doi.org/10.1007/bf00740193).
- A. P. Gerasev, "Non-equilibrium Thermodynamics of Fast Traveling Waves in a Catalytic Fixed Bed. Emergence of Near-equilibrium Spatiotemporal Dissipative Structure," *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **43** (3), 221–235 (2018). doi [10.1515/jnet-2018-0005](https://doi.org/10.1515/jnet-2018-0005).

15. A. N. Zagoruiko and A. G. Okunev, “Sorption-Enhanced Steam Reforming of Hydrocarbons with Autothermal Sorbent Regeneration in a Moving Heat Wave of a Catalytic Combustion Reaction,” *React. Kinet. Catal. Lett.* **91**, 315–324 (2007). doi [10.1007/s11144-007-5168-3](https://doi.org/10.1007/s11144-007-5168-3).
16. V. E. Borisov and S. E. Yakush, *Numerical Simulation of Methane Flame Propagation in a Gap between Parallel Plates*, Preprint No. 4 (Keldysh Institute of Applied Mathematics, Moscow, 2019) [in Russian]. doi [10.20948/prepr-2019-4](https://doi.org/10.20948/prepr-2019-4).
17. S. Yakush, O. Semenov, and M. Alexeev, “Premixed Propane–Air Flame Propagation in a Narrow Channel with Obstacles,” *Energies*. **16** (3), 1516-1–1516-19 (2023). doi [10.3390/en16031516](https://doi.org/10.3390/en16031516).
18. I. M. Gubaydullin, E. E. Peskova, O. S. Yazovtseva, and A. N. Zagoruiko, “Numerical Simulation of Oxidative Regeneration of a Spherical Catalyst Grain,” *Mat. Model.* **34** (11), 48–66 (2022) [Math. Models Comput. Simul. **15** (3), 485–495 (2023)]. doi [10.1134/S2070048223030079](https://doi.org/10.1134/S2070048223030079).
19. R. Hughes, *Deactivation of Catalysts* (Academic Press, New York, 1984).
20. V. V. Kafarov, *Fundamentals of Mass Transfer* (Vysshaya Shkola, Moscow, 1972) [in Russian].
21. O. S. Yazovtseva, I. M. Gubaydullin, E. E. Peskova, et al., “Computer Simulation of Coke Sediments Burning from the Whole Cylindrical Catalyst Grain,” *Mathematics*. **11** (3), 669-1–669-15 (2023). doi [10.3390/math11030669](https://doi.org/10.3390/math11030669).

Received
September 3, 2024

Accepted for publication
October 3, 2024

Information about the authors

Olga S. Yazovtseva — Ph. D., Scientist; Steklov Mathematical Institute of RAS, 8 Gubkina ulitsa, 119991, Moscow, Russia.

Irek M. Gubaydullin — Professor, Head of Laboratory; 1) Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, ulitsa Kosmonavtov, 1, 450000, Ufa, Russia; 2) Ufa State Petroleum Technological University, Oktyabrya prospect, 141, 450000, Ufa, Russia.

Igor G. Lapshin — Scientist; Ufa State Petroleum Technological University, ulitsa Kosmonavtov, 1, 450000, Ufa, Russia.