



Математическое моделирование нестационарного химического процесса в зерне катализатора цилиндрической формы

О. С. Язовцева

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет,
Саранск, Российская Федерация

ORCID: 0000-0001-8075-4491, e-mail: kurinaos@gmail.com

Е. Е. Пескова

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет,
Саранск, Российская Федерация

ORCID: 0000-0003-2618-1674, e-mail: e.e.peskova@math.mrsu.ru

Аннотация: Статья посвящена разработке математической модели нестационарного процесса в зерне катализатора цилиндрической формы в трехмерных цилиндрических координатах. Вычислительный алгоритм построен на основе метода конечных объемов с расщеплением по физическим процессам. Для сокращения времени расчетов в параболических уравнениях моделей применена регуляризация по Б. Н. Четверушкину. Анализ эффективности регуляризации проведен для трехмерной задачи и ее частного случая — осесимметричной постановки. Выявлено существенное ускорение в работе алгоритма для гиперболических задач в сравнении с параболическими. Проанализировано отклонение решений возмущенных гиперболических систем от решений исходных параболических задач. Данные по окислительной регенерации зерна катализатора гидроочистки, полученные с использованием разработанной модели и построенного алгоритма, проверены на адекватность сравнением с данными, полученными из стехиометрического уравнения реакции. Получена хорошая согласованность расчетных и теоретических данных по расходу кислорода.

Ключевые слова: математическое моделирование, численные методы, химическая кинетика, каталитический процесс.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-21-00242, <https://rscf.ru/project/25-21-00242/>.

Для цитирования: Язовцева О.С., Пескова Е.Е. Математическое моделирование нестационарного химического процесса в зерне катализатора цилиндрической формы // Вычислительные методы и программирование. 2025. 26, № 2. 129–139. doi 10.26089/NumMet.v26r209.



Mathematical modeling of a non-stationary chemical process in a cylindrical catalyst grain

Olga S. Yazovtseva

National Research Mordovia State University, Saransk, Russia
ORCID: 0000-0001-8075-4491, e-mail: kurinaos@gmail.com

Elizaveta E. Peskova

National Research Mordovia State University, Saransk, Russia
ORCID: 0000-0003-2618-1674, e-mail: e.e.peskova@math.mrsu.ru

Abstract: The article is devoted to the development and analysis of a mathematical model of a non-stationary process in a cylindrical catalyst grain in two statements: a two-dimensional axisymmetric formulation and in three-dimensional cylindrical coordinates. Computational algorithms are based on the finite volume method with splitting by physical processes. Regularization by B. N. Chetverushkin was applied for two-dimensional and three-dimensional spatial problems to reduce the calculation time in the parabolic equations of the models. A significant acceleration in the operation of the algorithm for hyperbolic problems in comparison with parabolic ones has been revealed. The deviation of the solutions of perturbed hyperbolic systems from the solutions of the original parabolic ones is analyzed. The data on the oxidative regeneration of the cracking catalyst grain obtained using the developed model and the constructed algorithm are checked for adequacy by comparison with the data obtained from the stoichiometric reaction equation. A good consistency of calculated and theoretical data on oxygen consumption has been obtained.

Keywords: mathematical modeling, numerical methods, chemical kinetics, catalytic process.

Acknowledgements: The research was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 25-21-00242, <https://rscf.ru/project/25-21-00242/>.

For citation: O. S. Yazovtseva, E. E. Peskova, “Mathematical modeling of a non-stationary chemical process in a cylindrical catalyst grain,” Numerical Methods and Programming. 26 (2), 129–139 (2025). doi 10.26089/NumMet.v26r209.

1. Введение. Актуальной задачей в наше время остается разработка математических моделей каталитических процессов как основы современного химического производства. Такие процессы подвержены влиянию множества факторов, важнейшим из которых является тип используемого катализатора. Классификация катализаторов включает в себя множество критериев: они различаются по химическому составу, размеру пор, структуре и т.д. Естественным для гранулированных катализаторов является их разделение по форме зерна. Наиболее широко применяется катализатор с цилиндрической формой зерна, в первую очередь в силу простоты изготовления [1]: при экструзии такая форма не требует дополнительной обработки, что снижает временные и материальные производственные затраты. Кроме того, цилиндрическая форма обладает достаточной механической прочностью, а также большим значением отношения ее площади поверхности к объему зерна [2].

В настоящее время большинство химических процессов на цилиндрических катализаторах рассматривается в приближении сферического зерна без учета его реальной формы [3]. Задача моделирования процесса в цилиндрическом зерне более сложная, при классическом подходе к описанию процесса в уравнениях математической физики [4] она требует как минимум двумерной постановки даже для единичного зерна, что при обобщении до модели слоя дает систему уравнений, вычислительный алгоритм для которой имеет запредельную сложность. Отдельной проблемой является гетерогенный характер реакций на твердом катализаторе. Зачастую он требует учета различных процессов с формированием поверхностных комплексов и возникновением вынужденной конвекции, что, в свою очередь, увеличивает размерность системы и повышает ее жесткость.

Альтернативный подход к исследованию реакций в цилиндрическом зерне предложен в работе [5]. Здесь задача сведена к стационарным уравнениям, что возможно не всегда.



Трехмерное несферическое зерно катализатора рассмотрено в статье [6]. На основе точного решения для реакции первого порядка оценена степень использования поверхности зерна и определена максимальная погрешность ее расчета через приближение сферической и плоской формами.

В книге [7] приведены примеры моделирования процессов в единичном зерне в форме бесконечного цилиндра с одностадийными реакциями в нем.

Обзор проблематики моделирования процессов в слоях катализатора с несферической формой зерен представлен в [8]. Работа посвящена оценке скоростей реакций в пористом зерне с поправкой на внутридиффузионное торможение для последующего включения реакций в модели слоя катализатора. Получены стационарные решения уравнений реакции-диффузии и обсуждаются вычислительные проблемы, связанные с одновременным расчетом диффузии и химических реакций. Представленные результаты справедливы для достаточно больших чисел Био, что не всегда достижимо в практических задачах.

В задачах математической физики, связанных с исследованием процессов в слое катализатора, помимо допущения сферической формы зерна, предполагается его равномерность по всем направлениям: течение реакций лимитируется диффузией или кинетикой независимо от степени доступности активной поверхности и начального распределения реагентов в порах зерна. Тем не менее на течение реакций в лабораторных или промышленных условиях влияет неравномерное отравление катализатора [9] или же изменение структуры его пор под воздействием реагентов [10, 11].

Очевидно, что воспроизвести 3D-структуру каждого зерна в слое катализатора невозможно, однако исследование диффузионных моделей в трехмерной цилиндрической постановке позволит добиться большей достоверности результата.

Таким образом, разработка математических моделей и эффективных вычислительных алгоритмов для нестационарных процессов в катализаторе с несферической формой зерна является не до конца изученным вопросом.

Целью статьи является разработка математической модели и численного алгоритма для моделирования нестационарного химического процесса в зерне катализатора цилиндрической формы. Для построения эффективного вычислительного алгоритма для интегрирования уравнений диффузии-конвекции-реакции применяется регуляризация исходной модели по Б. Н. Четверушкину [12]. Она заключается в добавлении в модель гиперболического члена, умноженного на малый параметр. Это позволяет расширить область устойчивости алгоритма за счет ослабления ограничений на шаг интегрирования по времени. Одной из задач статьи является подбор малого параметра, при котором решение гиперболической и параболической систем отличаются незначительно. Особенно тщательному исследованию при этом должны подвергаться модели в системе координат, учитывающей угол поворота.

2. Постановка задачи. Рассмотрим математическую модель нестационарного процесса в цилиндрическом зерне катализатора в цилиндрической системе координат:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon y_m}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial y_m}{\partial r} - r \mu y_m \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial y_m}{\partial z} - \mu y_m \right) + \\ &\quad + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \frac{\partial y_m}{\partial \varphi} - r \mu y_m \right) + \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{reac}}} \nu_{m\sigma} W_{\sigma}, \\ \frac{1}{r} \frac{\partial r \mu}{\partial r} + \frac{\partial \mu}{\partial z} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial \mu}{\partial \varphi} &= \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{reac}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{gas}}} \nu_{m\sigma} W_{\sigma}, \\ \frac{\partial \varepsilon T}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) + \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{reac}}} Q_{\sigma} W_{\sigma}, \\ \frac{\partial \theta_l}{\partial t} &= \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{reac}}} \nu_{l\sigma} W_{\sigma}. \end{aligned} \right. \quad (1)$$

Здесь t — время; r и z — координаты, направленные вдоль радиуса и вдоль оси цилиндра; φ — полярный угол; y_m — концентрации в мольных долях веществ газовой фазы реакции, находящихся в порах зерна, причем $\sum_{m=1}^{N_{\text{gas}}} y_m = 1$, $m = \overline{1, N_{\text{gas}}}$, N_{gas} — количество веществ в газовой фазе реакции; θ_l — концентрации твердых веществ в порах зерна в массовых долях, $l = \overline{1, N_{\text{solid}}}$, N_{solid} — количество твердых веществ, участвующих в реакции; ε — пористость зерна катализатора; D — эффективный коэффициент диффузии; μ — скорость стефановского потока; W_{σ} — скорость стадии σ в схеме реакций, $\sigma = \overline{1, N_{\text{reac}}}$, N_{reac} —

количество реакций в схеме; $\nu_{m\sigma}$ — стехиометрические коэффициенты, соответствующие веществу m в стадии реакции σ ; c — эффективный коэффициент теплоемкости; T — температура зерна катализатора; λ — эффективный коэффициент теплопроводности; Q_σ — тепловые эффекты стадий реакции.

Начально-краевые условия для задачи примут вид:

$$\begin{aligned}
 y_m(0, r, z, \varphi) &= y_m^0, & m = \overline{1, N_{\text{gas}}}, & & \theta_l(0, r, z, \varphi) &= \theta_l^0, \\
 l &= \overline{1, N_{\text{solid}}}, & T(0, r, z, \varphi) &= T^0, & \mu(0, r, z, \varphi) &= 0, \\
 D \frac{\partial y_m}{\partial r} \Big|_{r=0} &= D \frac{\partial y_m}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, & D \frac{\partial y_m}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \beta(y_m - x_m), & D \frac{\partial y_m}{\partial z} \Big|_{z=Z} &= \beta(y_m - x_m), \\
 D \frac{\partial y_m}{\partial \varphi} \Big|_{\varphi=0} &= D \frac{\partial y_m}{\partial \varphi} \Big|_{\varphi=\frac{\pi}{4}} = 0, & \lambda \frac{\partial T}{\partial \varphi} \Big|_{\varphi=0} &= \lambda \frac{\partial T}{\partial \varphi} \Big|_{\varphi=\frac{\pi}{4}} = 0, \\
 \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} &= \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, & \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \alpha(T_{\text{out}} - T), & \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=Z} &= \alpha(T_{\text{out}} - T).
 \end{aligned} \tag{2}$$

Здесь x_m , $m = \overline{1, N_{\text{gas}}}$ — концентрации веществ в окружающей зерно катализатора газовой среде в мольных долях; T_{out} — температура среды, окружающей зерно катализатора; α — коэффициент теплообмена; β — коэффициент массообмена.

Осесимметричная постановка задачи будет отличаться от системы (1) отсутствием членов, содержащих производную по полярному углу.

3. Вычислительный алгоритм. Вычислительный алгоритм для моделей нестационарного процесса в цилиндрическом зерне катализатора построен на основе принципа расщепления по физическим процессам на равномерной пространственной сетке. Далее приняты обозначения: τ — шаг интегрирования по времени, h — шаг интегрирования по пространству, n — номер временного слоя, i, j, k — индексы пространственных ячеек по направлениям интегрирования r, z, φ .

Введем замену для перехода к безразмерному виду моделей:

$$\hat{r} = \frac{r}{R}, \quad \hat{z} = \frac{z}{Z}, \quad \hat{t} = \frac{t}{\tau_k}, \quad \hat{\varphi} = \frac{4\varphi}{\pi}, \quad \hat{\mu} = \frac{R}{D}\mu, \quad \hat{T} = \frac{T}{T_{\text{ref}}}, \quad \hat{T}_{\text{out}} = \frac{T_{\text{out}}}{T_{\text{ref}}},$$

где τ_k — время контакта; T_{ref} — опорная температура.

Для ускорения расчетов проведем регуляризацию модели (1) по Б. Н. Четверушкину [12]. Она заключается во введении второй производной по времени, умноженной на малый параметр, в параболическое уравнение. За счет выбора малого параметра на основании характерных времен исследуемых процессов отклонения решения возмущенной системы от решения исходной будет пренебрежимо мало [13], но при этом существенно сократится расчетное время вследствие ослабления ограничений на шаг интегрирования по времени. В работе [14] представлен малый параметр для одномерного уравнения диффузии-конвекции-реакции. Исходя из трехмерной (двумерной в осесимметричном случае) постановки задачи будем искать малые параметры ξ_y и ξ_T для безразмерной системы в виде:

$$\xi_y = \min \left\{ \frac{h_r D \tau_k}{R^2}, \frac{h_z D \tau_k}{RZ}, \frac{4h_\varphi D \tau_k}{\pi R^2} \right\}, \quad \xi_T = \min \left\{ \frac{h_r \lambda \tau_k}{R^2}, \frac{h_z \lambda \tau_k}{RZ}, \frac{4h_\varphi \lambda \tau_k}{\pi R^2} \right\}.$$

После регуляризации систем встает вопрос о корректной постановке граничного условия для первой производной переменных y_m и T по времени. Для интегрирования систем с использованием трехслойной разностной схемы расчет значений этих функций на первом временном слое осуществлен методом Эйлера.

Для расчета изменения концентраций применен трехстадийный метод Рунге–Кутты пятого порядка точности, позволяющий в каждой точке пространства, т.е. в каждой ячейке пространственной сетки (i, j, k) , решить задачу Коши для обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon y_m}{\partial t} = \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{reac}}} \nu_{m\sigma} W_\sigma, \\ \frac{\partial \theta_l}{\partial t} = \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{reac}}} \nu_{l\sigma} W_\sigma \end{cases}$$

с начальными данными (2).



Обозначим предварительный расчет концентраций газовой фазы

$$y_m^{n,*} = \left(\sum_{\sigma=1}^{N_{\text{reac}}} \nu_{m\sigma} W_{\sigma} \right)_{i,j,k}^n,$$

расчет концентраций твердой фазы

$$\theta_l^{n+1,*} = \left(\sum_{\sigma=1}^{N_{\text{reac}}} \nu_{l\sigma} W_{\sigma} \right)_{i,j,k}^n.$$

На основе рассчитанных $y_m^{n,*}$ можно также рассчитать изменение температуры зерна за счет химических реакций:

$$T_{i,j,k}^{n,*} = \left(\sum_{\sigma=1}^{N_{\text{reac}}} Q_{\sigma} W_{\sigma} \right)_{i,j,k}^n.$$

Результирующая схема для задачи примет следующий вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\varepsilon}{\tau_k} \frac{y_m^{n+1} - y_m^{n-1}}{2\tau} + \frac{\xi_y}{\tau_k} \frac{y_m^{n+1} - 2y_m^n + y_m^{n-1}}{\tau^2} = y_m^{n,*} + \\ & + \frac{D}{ih_r R^2} \frac{1}{h_r} \left(\left(i + \frac{1}{2} \right) h_r \frac{y_m^{n+1,j,k} - y_m^n}{h_r} - \left(i - \frac{1}{2} \right) h_r \frac{y_m^n - y_m^{n-1,j,k}}{h_r} \right) - \\ & - \frac{D}{ih_r R^2} \frac{1}{h_r} \left(\left(i + \frac{1}{2} \right) h_r \mu_{i+\frac{1}{2},j,k}^n y_m^{n+1,j,k} - \left(i - \frac{1}{2} \right) h_r \mu_{i-\frac{1}{2},j,k}^n y_m^{n-1,j,k} \right) + \\ & + \frac{D}{Z^2} \frac{y_m^n}{h_z^2} \left(y_{i,j+1,k} - 2y_{i,j,k} + y_{i,j-1,k} \right) - \frac{D}{ZR} \frac{\mu_{i,j+1,k}^n y_{i,j+1,k} - \mu_{i,j-1,k}^n y_{i,j-1,k}}{2h_z} + \\ & + \frac{16D}{\pi^2 R^2 (ih_r)^2} \frac{y_m^n}{h_{\varphi}^2} \left(y_{i,j,k+1} - 2y_{i,j,k} + y_{i,j,k-1} \right) - \frac{4D}{\pi R^2 ih_r} \frac{\mu_{i,j,k+1}^n y_{i,j,k+1} - \mu_{i,j,k-1}^n y_{i,j,k-1}}{2h_{\varphi}}, \\ & \frac{D}{\left(i - \frac{1}{2} \right) h_r^2 R^2} \left(ih_r \mu_{i,j,k}^n - \left(i - 1 \right) h_r \mu_{i-1,j,k}^n \right) + \frac{D}{ZR} \frac{\mu_{i,j,k}^n - \mu_{i,j-1,k}^n}{h_z} + \frac{4D}{\pi R^2 ih_r} \frac{\mu_{i,j,k}^n - \mu_{i,j,k-1}^n}{h_{\varphi}} = \\ & = 1 - \sum_{m=1}^{N_{\text{gas}}} y_m^{n,*}, \end{aligned}$$

$$\theta_l^{n+1} = \theta_l^{n+1,*}$$

$$\begin{aligned} & \frac{c}{\tau_k} \frac{T_{i,j,k}^{n+1} - T_{i,j,k}^{n-1}}{2\tau} + \frac{\xi_T}{\tau_k} \frac{T_{i,j,k}^{n+1} - 2T_{i,j,k}^n + T_{i,j,k}^{n-1}}{\tau^2} = \\ & = \frac{\lambda}{ih_r R^2} \frac{1}{h_r} \left(\left(i + \frac{1}{2} \right) h_r \frac{T_{i+1,j,k}^n - T_{i,j,k}^n}{h_r} - \left(i - \frac{1}{2} \right) h_r \frac{T_{i,j,k}^n - T_{i-1,j,k}^n}{h_r} \right) + \\ & + \frac{\lambda}{Z^2} \frac{T_{i,j+1,k}^n - 2T_{i,j,k}^n + T_{i,j-1,k}^n}{h_z^2} + \frac{16\lambda}{\pi^2 R^2 ih_r} \frac{T_{i,j,k-1}^n - 2T_{i,j,k}^n + T_{i,j,k+1}^n}{h_{\varphi}^2} + \frac{T_{i,j,k}^{n,*}}{T_{\text{ref}}}. \end{aligned}$$

Таким образом, для модели (1) построена трехслойная по времени явная разностная схема с использованием метода конечных объемов. Для осесимметричной постановки из разностной схемы необходимо убрать аппроксимации членов, отвечающих изменению функций по полярному углу.

4. Исследование алгоритмов. Для проведения вычислительных экспериментов с целью исследования сходимости, устойчивости, корректности регуляризации моделей, сравнительного анализа расчетных результатов для осесимметричной и трехмерной постановок, а также определения ускорения расчетов при регуляризации задач был выбран реальный промышленный процесс окислительной регенерации катализатора гидроочистки. Схема химических превращений процесса, описанная многостадийными гетерогенными реакциями, ранее приведена в работе авторов [15], а вычислительный алгоритм для осесимметричной постановки задачи приведен в [16].

Для исследования сходимости и устойчивости расчеты проводились на сетках размера $N_r \times N_z \times N_\varphi$ с измельчающимися шагами по пространству $h_r = \frac{1}{N_r}$, $h_z = \frac{1}{N_z}$ и $h_\varphi = \frac{1}{N_\varphi}$. Графики для температуры в центре зерна и на его границе в процессе окислительной регенерации приведены на рис. 1, 2, в расчете принят шаг интегрирования по времени, равный 10^{-4} с.

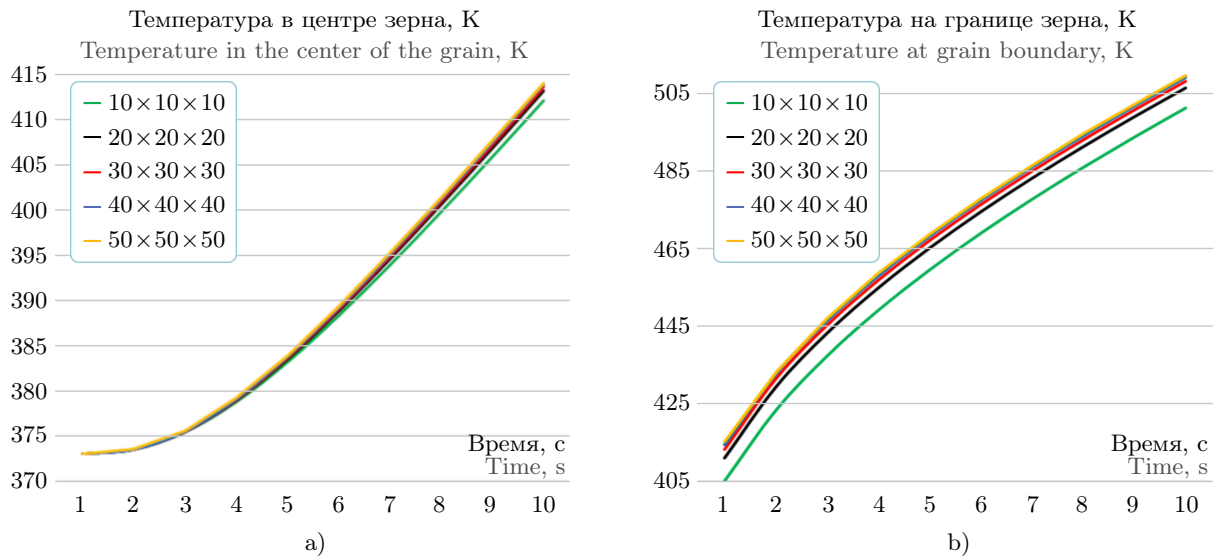


Рис. 1. Расчет для различных размеров сеток с измельчающимся шагом по пространству. Трехмерная постановка

Fig. 1. Calculation for various sizes of grids with a grinding step in space. Three-dimensional problem statement

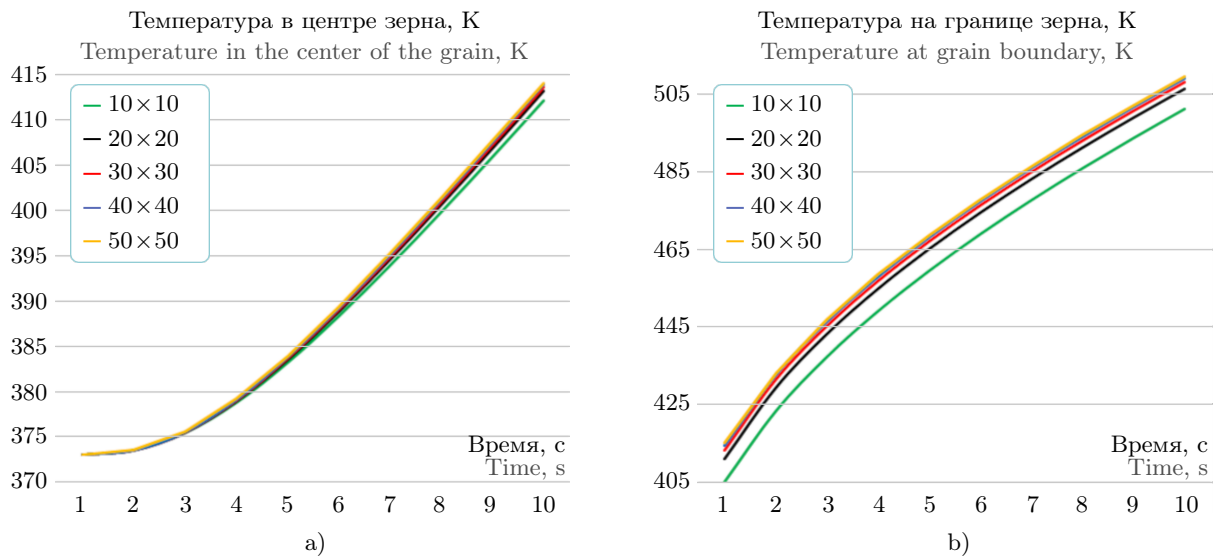


Рис. 2. Расчет для различных размеров сеток с измельчающимся шагом по пространству. Осесимметричная постановка

Fig. 2. Calculation for various sizes of grids with a grinding step in space. Axisymmetric problem statement

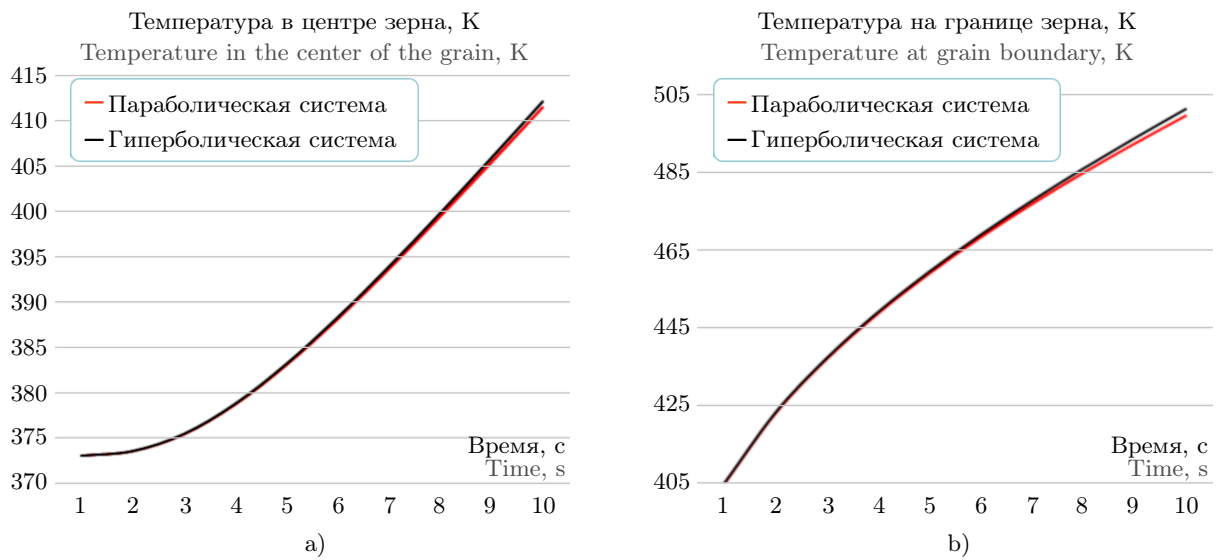


Рис. 3. Сравнение динамики температуры в исходной и регуляризованной задачах. Трехмерная постановка
 Fig. 3. Comparison of temperature dynamics in initial and regularized problems. Three-dimensional problem statement

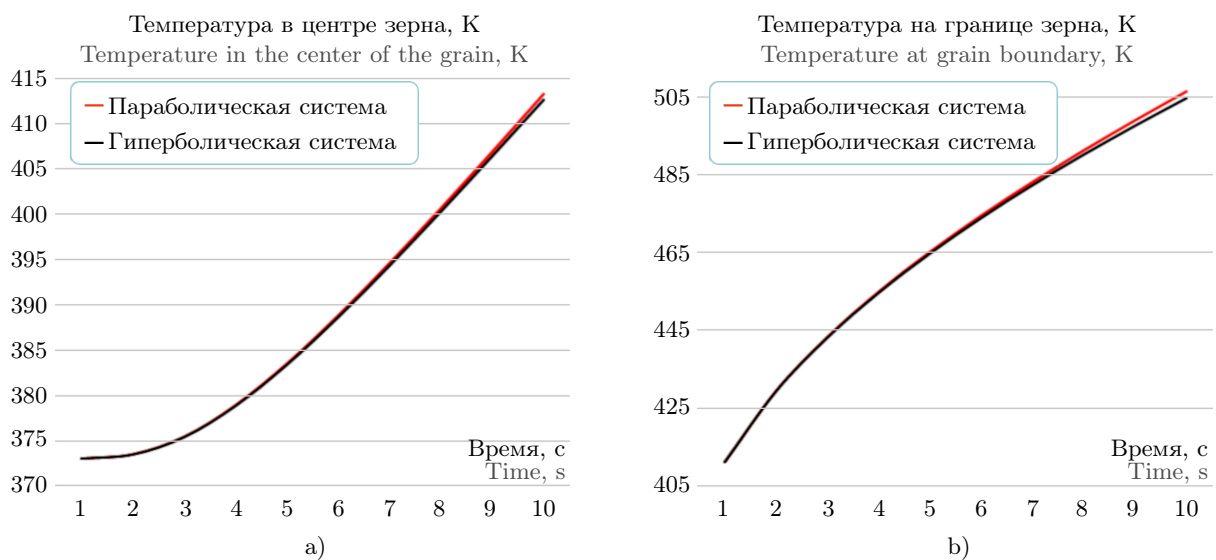


Рис. 4. Сравнение динамики температуры в исходной и регуляризованной задачах. Осесимметричная постановка
 Fig. 4. Comparison of temperature dynamics in initial and regularized problems. Axisymmetric problem statement

Из рис. 1, 2 видно, что построенные вычислительные алгоритмы для модели нестационарного процесса в зерне при регенерации допускают интегрирование с достаточно крупным пространственным шагом.

Корректность регуляризации была проверена сравнением расчетных данных для моделей в трехмерной и осесимметричной постановках с расчетными данными алгоритмов для невозмущенных параболических задач. Для параболических задач интегрирование по времени ведется разностями вперед. Рис. 3, 4 иллюстрируют разницу решений гиперболических и параболических задач.

На рис. 3, 4 графики решений различаются незначительно, что свидетельствует о корректности регуляризации моделей и адекватности подбора малого параметра для них. Стоит отметить, что в случае использования гиперболических моделей расчетное время одной технологической секунды для трехмерной постановки сократилось в 11 раз, для осесимметричной — в 9.5 раз за счет увеличения шага по времени уже при разбиении отрезков интегрирования по радиусу и оси цилиндра на 25 ячеек.

Сравнительный анализ результатов работы вычислительных алгоритмов для трехмерной и осесимметричной постановок представлен на рис. 5.

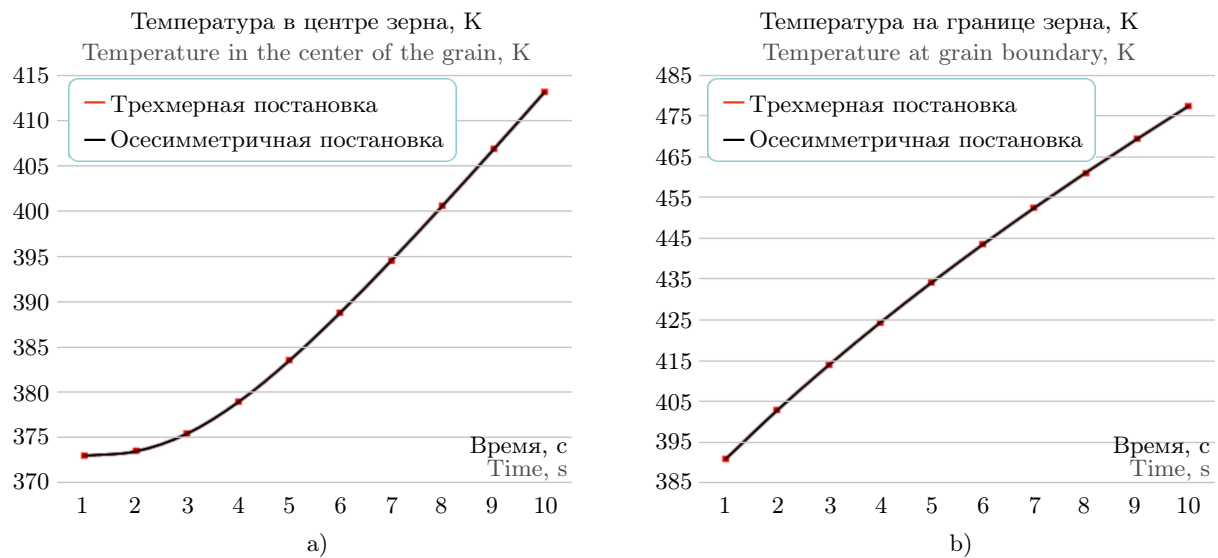


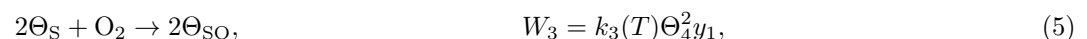
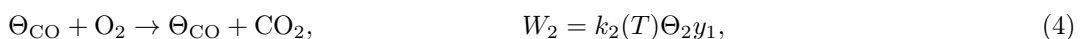
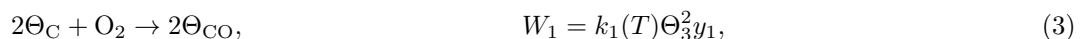
Рис. 5. Сравнение температур в трехмерной и осесимметричной постановках задачи

Fig. 5. Comparison of temperatures in three-dimensional and axisymmetric formulations of the problem

Рис. 5 иллюстрирует близость решений системы (1) для трехмерной и осесимметричной постановок при меньшем расчетном времени алгоритма для осесимметричной постановки (132 с против 1 с). Результаты приведены для 10 с технологического времени как для наиболее активной фазы течения реакции.

5. Проверка адекватности алгоритма. Для проверки адекватности разработанной модели и построенного для нее алгоритма выбран нестационарный процесс окислительной регенерации зерна гидроочистки [17]. Окислительная регенерация — это выжиг коксовых отложений из слоя катализатора с целью восстановления его каталитической активности. Состав коксовых отложений варьируется в зависимости от химических реакций, которые были проведены на катализаторе, от его состава и др. В настоящей работе исследуется выжиг отложений, состоящих из углерод-водородных соединений (комплексов), а также свободных углерода и серы.

В качестве схемы реакции и кинетической модели выбрана многостадийная модель, описывающая процесс с учетом гетерогенной кинетики [15]:



Здесь W_σ — скорости стадий химического взаимодействия, размерности W_{1-5} — моль/(м²·с), W_{6-8} — г/(м²·с), $\sigma = \overline{1, 8}$; $k_\sigma(T)$ — константы скоростей стадий химического взаимодействия, размерность k_σ соответствует W_σ ; Θ_l — степени покрытия поверхности кокса различными углеродными комплексами, $l = \overline{1, 5}$: Θ_1 — водородно-углеродный комплекс, Θ_2 — кислородно-углеродный комплекс, Θ_3 — свободная углеродная поверхность, Θ_4 — свободная поверхность серы, Θ_5 — кислородно-серный комплекс; y_1 —



концентрация кислорода в газовой фазе в мольных долях; z_1 и z_2 — концентрации атомарных водорода и кислорода в слое кокса в массовых долях; ρ_C и R_C — плотность и средний радиус гранул кокса. Кроме того,

$$\sum_{m=1}^5 y_m = 1, \quad \sum_{l=1}^5 \Theta_l = 1,$$

где y_2 и y_3 — мольные доли диоксида углерода и серы, y_4 — мольная доля воды, а y_5 — концентрация некоторого инертного газа, например азота, служащего для разбавления реакционной смеси до нужной концентрации кислорода.

Как видно из схемы реакции, удаление кокса происходит только с продуктами реакции. При этом существенную роль в процессе играют углерод-кислородный и кислородно-серный комплексы, образующиеся при прохождении кислорода сквозь слой отложений (реакции (3) и (5)). В этих же реакциях реагенты газовой фазы переходят в вещества твердой фазы — эти стадии ответственны за возникновение стефановского потока. Удаление коксовых отложений происходит за счет образования газообразных оксидов углерода и серы и паров воды (реакции (4), (6) и (7)).

При проведении вычислительного эксперимента выбраны следующие параметры и начальные условия: $D = 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; $c = 3.11 \cdot 10^6 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; $\lambda = 0.8 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $\alpha = 11.5 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; $\beta = 0.07 \text{ м}/\text{с}$; $\rho_C = 1800 \text{ кг}/\text{м}^3$; $T_{\text{ref}} = 793 \text{ К}$; $\tau_k = 4.8 \text{ с}$; $T_{\text{out}} = 773 \text{ К}$; $x_1 = 1$; $x_{2-5} = 0$; $y_1(0, r, z, \varphi) = 1$; $y_{2-5}(0, r, z, \varphi) = 0$; $\theta_1(0, r, z, \varphi) = 0.2$; $\theta_{3,4}(0, r, z, \varphi) = 0.4$; $\theta_{2,5}(0, r, z, \varphi) = 0$.

Расчет выполнен для изолированного цилиндрического зерна гидроочистки радиуса $R = 0.01 \text{ м}$ и длины $L = 0.1 \text{ м}$, в начальный момент времени заполненного 100% кислородом. Начальное содержание кокса на зерне составляет 3% (масс.), доли чистого углерода и чистой серы составляют по 40% (масс.) от массы коксовых отложений. Объем зерна составляет 0.0000314 м^3 . При выбранной пористости зерна 0.3 количество кислорода в нем будет равно 0.00042 моль .

После 15 технологических секунд выжигания кислород выгорел полностью, остаток коксовых отложений составил 2.99898% (масс.), доли чистого углерода и чистой серы составляют 40.5% (масс.) и 39.5% (масс.). При этом образовались углерод-кислородный и серокислородный комплексы с долями 0.5% (масс.) и 0.7% (масс.).

По уменьшению массы коксовых отложений и изменению долей составляющих в ней можно определить, что на удаление коксовых отложений с оксидами углерода и серы потрачено 0.00001 моль и 0.00015 моль кислорода соответственно, на образование углерод-кислородного и серокислородного комплексов — 0.00016 моль и 0.00013 моль .

Общий расчетный расход кислорода, потраченного в процессе регенерации, — 0.00045 моль , что хорошо согласуется с рассчитанным по стехиометрическому уравнению содержанием кислорода в зерне — 0.00042 моль .

Таким образом, разработанная модель и построенный алгоритм адекватно отражают течение процесса окислительной регенерации зерна катализатора гидроочистки и могут быть использованы как один из уровней модели нестационарного процесса в слое катализатора [18].

6. Заключение. В статье разработаны математическая модель нестационарного процесса в зерне катализатора цилиндрической формы, регуляризованная по Б. Н. Четверушкину, и вычислительный алгоритм на основе схемы расщепления по физическим процессам. Показана сходимость на последовательности сгущающихся сеток построенных алгоритмов.

По результатам анализа вычислительных алгоритмов выявлена высокая эффективность гиперболизации как средства ускорения расчетов задач, включающих в себя процессы диффузии и теплопроводности.

Для проверки адекватности модели и вычислительных алгоритмов проведено сравнение изменений концентраций веществ на основе стехиометрического баланса и на основе расчета.

Данные по регенерации зерна катализатора гидроочистки, полученные с использованием разработанной модели и построенного алгоритма, проверены на адекватность сравнением с данными, полученными из стехиометрического уравнения реакции.

Список литературы

1. *Муhlenov И.П.* Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989.
2. *Ещенко Л.С.* Технология катализаторов и адсорбентов. Минск: БГТУ, 2015.
3. *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](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122374).
4. *Слинько М.Г.* Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968.
5. *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. **60**, N 15. 4249–4264. doi [10.1016/j.ces.2005.01.024](https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.01.024).
6. *Заварухин С.Г., Родина В.О.* Влияние внутридиффузионного сопротивления на химический процесс в зерне катализатора несферической формы // *Кинетика и катализ*. 2021. **62**, N 4. 501–506. doi [10.31857/S0453881121040158](https://doi.org/10.31857/S0453881121040158).
7. *Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинько М.Г.* Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975.
8. *Wakefield J.P., Lattanzi A.M., Pecha M.B., et al.* Fast estimation of reaction rates in spherical and non-spherical porous catalysts // *Chemical Engineering Journal*. 2023. **454**, Part 1. Article Number 139637. doi [10.1016/j.cej.2022.139637](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139637).
9. *Буянов Р.А.* Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.
10. *Zhdanov V.P.* Catalytic conversion of hydrocarbons and formation of carbon nanofilaments in porous pellets // *Catalysis Letters*. 2022. **153**, N 4. 978–983. doi [10.1007/s10562-022-04039-7](https://doi.org/10.1007/s10562-022-04039-7).
11. *Zhdanov V.P.* Kinetics and percolation: coke in heterogeneous catalysts // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2022. **55**, N 17. Article Number 174005. doi [10.1088/1751-8121/ac5d81](https://doi.org/10.1088/1751-8121/ac5d81).
12. *Четверушкин Б.Н., Ольховская О.Г., Гасилов В.А.* Явная схема для решения нелинейного уравнения теплопроводности // *Математическое моделирование*. 2022. **15**, № 34. 3–19. doi [10.20948/mm-2022-12-01](https://doi.org/10.20948/mm-2022-12-01).
13. *Мышецкая Е.Е., Тишкин В.Ф.* Оценки влияния гиперболизации для уравнения теплопроводности // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 2015. **55**, № 8. 1299–1304. doi [10.7868/S004446691508013X](https://doi.org/10.7868/S004446691508013X).
14. *Yazovtseva O.S.* Application of hyperbolization in a diffusion model of a heterogeneous process on the spherical catalyst grain // *Numer. Anal. Appl.* 2024. **17**, N 4. 384–394. doi [10.1134/S1995423924040074](https://doi.org/10.1134/S1995423924040074).
15. *Yazovtseva O., Gubaydullin I., Peskova E., Usmanova A.* Parallel algorithm for computer simulation of burning off sulfurous deposits from a cylindrical catalyst grain // *Communications in Computer and Information Science*. Vol. 2241. Cham: Springer, 2024. 211–223. doi [10.1007/978-3-031-73372-7_15](https://doi.org/10.1007/978-3-031-73372-7_15).
16. *Yazovtseva 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**, N 3. 669–1–669–15. doi [10.3390/math11030669](https://doi.org/10.3390/math11030669).
17. *Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутенов Б.И.* Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М: Химия, 1987.
18. *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](https://doi.org/10.26089/NumMet.v25r431).

Поступила в редакцию
6 февраля 2025 г.

Принята к публикации
17 марта 2025 г.

Информация об авторах

Ольга Сергеевна Язовцева — к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.; Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, Большевикская улица, 68/1, 430005, Саранск, Российская Федерация.

Елизавета Евгеньевна Пескова — к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.; Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, Большевикская улица, 68/1, 430005, Саранск, Российская Федерация.



References

1. I. P. Mukhlenov, *Catalyst Technology* (Khimiya, Leningrad, 1989) [in Russian].
2. L. S. Eshchenko, *Technology of Catalysts and Adsorbents* (BSTU Press, Minsk, 2015) [in Russian].
3. 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).
4. M. G. Slin’ko, “Modeling of Chemical Reactors,” (Nauka, Novosibirsk, 1968) [in Russian].
5. C. Kern and A. Jess, “Regeneration of Coked Catalysts — Modelling and Verification of Coke Burn-off in Single Particles and Fixed Bed Reactors,” *Chem. Eng. Sci.* **60** (15), 4249–4264 (2005). doi [10.1016/j.ces.2005.01.024](https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.01.024).
6. S. G. Zavarukhin and V. O. Rodina, “Effect of Intradiffusion Resistance on the Chemical Process in a Nonspherical Catalyst Pellet,” *Kinet. Catal.* **62** (4), 551–556 (2021). doi [10.1134/S0023158421040133](https://doi.org/10.1134/S0023158421040133).
7. O. A. Malinovskaya, V. S. Beskov, and M. G. Slin’ko, *Modeling of Catalytic Processes on Porous Granules* (Nauka, Novosibirsk, 1975) [in Russian].
8. J. P. Wakefield, A. M. Lattanzi, M. B. Pecha, et al., “Fast Estimation of Reaction Rates in Spherical and Non-Spherical Porous Catalysts,” *Chem. Eng. J.* **454**, Part 1, Article Number 139637 (2023). doi [10.1016/j.cej.2022.139637](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139637).
9. R. A. Buyanov, *Coking of Catalysts* (Nauka, Novosibirsk, 1983) [in Russian].
10. V. P. Zhdanov, “Catalytic Conversion of Hydrocarbons and Formation of Carbon Nanofilaments in Porous Pellets,” *Catal. Lett.* **153** (4), 978–983 (2022). doi [10.1007/s10562-022-04039-7](https://doi.org/10.1007/s10562-022-04039-7).
11. V. P. Zhdanov, “Kinetics and Percolation: Coke in Heterogeneous Catalysts,” *J. Phys. A: Math. Theor.* **55** (17), Article Number 174005 (2022). doi [10.1088/1751-8121/ac5d81](https://doi.org/10.1088/1751-8121/ac5d81).
12. B. N. Chetverushkin, O. G. Olkhovskaya, and V. A. Gasilov, “An Explicit Difference Scheme for a Nonlinear Heat Conduction Equation,” *Mat. Model.* **34** (12), 3–19 (2022) [*Math. Models Comput. Simul.* **15** (3), 529–538 (2023)]. doi [10.1134/S2070048223030031](https://doi.org/10.1134/S2070048223030031).
13. E. E. Myshetskaya and V. F. Tishkin, “Estimates of the Hyperbolization Effect on the Heat Equation,” *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **55** (8), 1299–1304 (2015) [*Comput. Math. Math. Phys.* **55** (8), 1270–1275 (2015)]. doi [10.1134/S0965542515080138](https://doi.org/10.1134/S0965542515080138).
14. O. S. Yazovtseva, “Application of Hyperbolization in a Diffusion Model of a Heterogeneous Process on the Spherical Catalyst Grain,” *Numer. Anal. Appl.* **17** (4), 384–394 (2024). doi [10.1134/S1995423924040074](https://doi.org/10.1134/S1995423924040074).
15. O. Yazovtseva, I. Gubaydullin, E. Peskova, and A. Usmanova, “Parallel Algorithm for Computer Simulation of Burning Off Sulfurous Deposits from a Cylindrical Catalyst Grain,” in *Communications in Computer and Information Science* (Springer, Cham, 2024), Vol. 2241, pp. 211–223. doi [10.1007/978-3-031-73372-7_15](https://doi.org/10.1007/978-3-031-73372-7_15).
16. 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).
17. R. M. Masagutov, B. F. Morozov, and B. I. Kutepov, *Regeneration of Catalysts in Oil Processing and Petrochemistry* (Khimiya, Moscow, 1987) [in Russian].
18. 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](https://doi.org/10.26089/NumMet.v25r431).

Received
February 6, 2025

Accepted for publication
March 17, 2025

Information about the authors

Olga S. Yazovtseva — Ph. D., Senior Researcher; National Research Mordovia State University, Bolshevistskaya ulitsa, 68/1, 430005, Saransk, Russia.

Elizaveta E. Peskova — Ph. D., Senior Researcher; National Research Mordovia State University, Bolshevistskaya ulitsa, 68/1, 430005, Saransk, Russia.