WEB-моделирование процесса окислительной регенерации катализаторов

12, декабрь 2012

DOI: 10.7463/1212.0507309

Балаев А. В., Губайдуллин И. М., Сайфуллина Л. В.

УДК 004.942

Институт нефтехимии и катализа РАН

avbalaev@gmail.com

irekmars@mail.ru

leniza.sayfullina@gmail.com

Введение

Каталитические процессы широко распространены в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. В ходе эксплуатации оборудования, использующего таких процессов, наблюдается ухудшение режимных показателей, основной причиной которого является отложение кокса на активной поверхности катализатора. Для восстановления активности катализатора, как правило, используют окислительную регенерацию [1].

От успешности процесса регенерации зависит уровень активности и стабильности регенерационного катализатора, поэтому имеется реальная потребность в доступном проблемно-ориентированном программном обеспечении, обеспечивающем математическое и компьютерное моделирование данного процесса. Велика также потребность в организации совместной работы коллектива исследователей, инженеров и заказчиков, в накоплении и передаче знаний, информационной поддержке образовательного процесса. Такие возможности сочетают в себе интерактивные приложения, работающие в сети Интернет и получившие общее название *Web*-приложений. Современные *Web*-приложения – это сложные программные комплексы, разработка и поддержание которых становится непростой задачей [2].

Результаты детальных исследований зависимости основных характеристик процесса (глубины и времени выжига кокса, разогревов на зерне и в слое катализатора) от значений управляющих параметров процесса (температуры и скорости подачи газового потока, начальной концентрации кислорода) приведены в работах [1, 3]. Однако использовавшееся

авторами математическое и программное обеспечение в настоящее время устарело. Примеры применения современных *Web*-приложений для анализа процесса окислительной регенерации в научной литературе отсутствуют.

Целью данного исследования является разработка комплекса *Web*-программ для моделирования процессов окислительной регенерации закоксованных катализаторов в виде виртуальной лаборатории.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать математическое описание процесса окислительной регенерации катализаторов в виде систем алгебраических и дифференциальных уравнений, выражающих основные законы сохранения;
- разработать программный комплекс для моделирования, а также построить структурно-функциональную модель виртуальной лаборатории как среды для размещения разработанных приложений;
- на основе реализованных моделей провести численные исследования изменения основных характеристик процесса регенерации от вариации значений управляющих параметров процесса.

1. Математическое описание процесса

Стратегия моделирования заключается в последовательном исследовании и анализе основных закономерностей регенерации на моделях различных уровней – на кинетическом уровне, уровнях зерна и слоя катализатора, а также на уровне контактного аппарата в целом.

Первый уровень многоступенчатой модели любого реактора – кинетическая модель. Кинетическая модель представляет собой совокупность моделей элементарных стадий, реакций и уравнений, характеризующих зависимость скорости химического превращения от параметров реакции - давления, температуры, концентраций реагентов и др. Такие зависимости определяются на основе экспериментальных данных. Кинетическая модель является первым уровнем модели любого реактора и базисом для его математических моделей. Достаточно надёжная кинетическая модель выжига кокса, позволяющая с необходимой точностью рассчитывать не только скорость удаления кокса, но и состав газовой фазы в регенераторе, представлена в работе [3].

Схему превращений, а также соответствующие ей кинетические уравнения скоростей стадий, записываем в виде

где w_i – скорости отдельных стадий, измеренные в моль/(м²·с) для $w_1 - w_5$ и в г/(м²·с) для w_6, w_7 ; $k_i(T)$ – константы скоростей стадий, зависящие от температуры T по уравнению Аррениуса и измеренные в моль/(м²·с) для k_1-k_5 и в м²/с для k_6-k_7 ; x_1 – концентрация кислорода в газовой фазе, мольные доли; z_j – концентрация водорода ($z_1=z_{H_2}$) и кислорода ($z_2=z_O$) в объеме коксовых отложений, г/г; θ_k – степени покрытия поверхности кокса различными углеродными комплексами ($\theta_1 = \theta_{CH_2}$ – водород-углеродный комплекс, $\theta_2 = \theta_{CO}$ – кислород-углеродный комплекс, $\theta_3 = \theta_C$ – свободная углеродная поверхность); θ_l^* – количества адсорбированных коксом водорода и кислорода ($l=1$ и $l=2$ соответственно), равновесных относительно текущего состояния поверхности коксовых отложений, г/г; ρ_C – плотность кокса, г/м³; R_C – средний радиус коксовых гранул, м.

В практике математического моделирования процесса окислительной регенерации выявлению закономерностей выжига кокса на зерне катализатора уделяется серьезное внимание. Основной вопрос, интересующий исследователей, – какие перегревы возможны при регенерации зёрен катализатора в зависимости от выбора начальных условий - массы отложившегося кокса, температуры, концентрации кислорода в газе и размера зёрен.

При построении модели сделаны допущения: 1) зерно катализатора сферическое, его размер и структура пор не изменяются в ходе процесса; 2) теплофизические параметры, коэффициенты тепломассопереноса и обмена и энергии активации инвариантны относительно изменения температуры; 3) массой газа в порах по сравнению с массой зерна катализатора можно пренебречь; 4) отложения кокса имеют вид гранул, число которых в ходе регенерации не меняется.

Тогда уравнения материального и теплового балансов с учётом переносов за счёт диффузии, теплопроводности и стефановским потоком имеют вид [1]

$$\varepsilon_k \frac{\partial y_k}{\partial t} = \frac{D^*}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial y_k}{\partial r} - r^2 \mu y_k) + \frac{\gamma_k S_k}{C_0} \sum_{j=1}^J v_{kj} W_j, \quad k = \overline{1,4}, \quad (2)$$

$$c_k \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^*}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial T}{\partial r}) + \gamma_k S_k \sum_{j=1}^J Q_j W_j, \quad (3)$$

где начальные условия ($t = 0$) определяют выражения

$$y_k = 0, \quad k = \overline{1,4}, \quad T = T_0, \quad (4)$$

а граничные условия – выражения

$$r = 0: D^* \frac{\partial y_k}{\partial r} = 0, \quad k = \overline{1,4}, \quad \lambda^* \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad (5)$$

$$r = R_3: D^* \frac{\partial y_k}{\partial r} = \beta(x_k - y_k), \quad k = \overline{1,4}, \quad \lambda^* \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha(T_0 - T). \quad (6)$$

Расчет процессов окисления кокса проводился в реакторе с неподвижным слоем катализатора и с движущимся слоем контактного материала. Математическую модель в неподвижном слое катализатора можно представить уравнениями материального по кислороду и по коксу и уравнением теплового балансов [4]:

$$\begin{aligned} N_1 \frac{\partial C}{\partial \tau} + N_2 \frac{\partial C}{\partial l} &= -(\sum w), \\ -\frac{\partial \rho}{\partial \tau} &= \frac{\beta}{\gamma_k} (\sum w), \\ N_3 \frac{\partial T}{\partial \tau} + N_4 \frac{\partial T}{\partial l} + \frac{k_m S_0 (T - T_h)}{S} &= -q(\sum w). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $N_1 = \gamma_\varepsilon \varepsilon$; $N_2 = \frac{V_0 c_2}{S}$; $N_3 = [\gamma_\varepsilon \varepsilon c_2 + \gamma_k (1 - \varepsilon) c_k]$; $N_4 = \frac{V_0 c_2}{S}$, начальные и граничные условия имеют, соответственно, вид

$$\tau = 0, \quad C = 0, \quad \rho_{l \geq 0} = \rho_0, \quad T_{l \geq 0} = T_0, \quad (8)$$

$$l = 0, \quad C_{\tau > 0} = C_0, \quad T_{l \geq 0} = T_0. \quad (9)$$

Представленная математическая модель реактора с неподвижным слоем катализатора является общей математической моделью и может быть использована для исследования и расчета ряда регенерационных устройств:

Для изотермического реактора имеем место равенство $\partial T/\partial l=0$, и если рассматривать режим с постоянной в ходе всей регенерации температурой $\partial T/\partial \tau=0$, то последнее уравнение системы (7) переходит в независимое условие постоянства температуры, а процесс описывается двумя первыми уравнениями.

Использование общей модели (7) позволяет производить расчеты и адиабатических реакторов. Теплопередачи через стенку регенератора не происходит, поэтому тепловое уравнение в системе также упрощается:

Формулы (7) – (9) для слоя катализатора взяты из работы [4]. Однако автор характеризует процесс выжигания коксовых отложений единой скоростью W . На самом деле различные компоненты «кокса» выжигаются с разными скоростями, поэтому использовалась описанная выше кинетическая модель (1).

Решение системы уравнений (2) – (6) проводится методом матричной прогонки с использованием вычислительного алгоритма, разработанного в [5].

Что касается математического описания процессов регенерации в слое катализатора, то система уравнений (7)-(9) заменялась приближенными уравнениями в конечных разностях, согласно алгоритму, изложенному в [4] за единственным исключением: вместо единой скорости выжигания кокса использовалась сумма скоростей кинетической модели (1).

2. Архитектура приложения

Для реализации данных математических моделей была разработана виртуальная лаборатория, которая представляет собой *Web*-приложением. *Web*-приложение написано на языке программирования *Java*.

Web-приложение на *Java* представляет собой совокупность таких компонентов как *Java*-сервлеты, *Java Server Page*, драйверы для работы с БД, дескриптор доставки, статические компоненты (*HTML*-страницы, каскадные таблицы стилей *CSS*, изображения), прочие ресурсы.

Приложение реализует паттерн проектирования *Model-view-controller* (Модель-вид-контроллер). Данная аббревиатура отражает тот факт, что приложение представляет собой три взаимодействующих части:

Модель отвечает за управление данными, она сохраняет и извлекает сущности из БД и содержит логику, реализованную в приложении.

Представление несет ответственность за отображение данных, которые дает контроллер. В данном приложении *Web*-приложении представление реализуется в виде страницы *JSP*.

Контроллер связывает модель и представление. В роли контроллера в данном приложении выступает сервлет. Он получает запрос от клиента, анализирует его параметры и обращается к модели для выполнения операций над данными запроса. От модели поступают уже скомпонованные объекты. Затем они перенаправляются в представление, генерируемое сервлетом. Представление отображает конечную информацию.

Таким образом, в данном паттерне выделены отдельные функциональные компоненты, следовательно, изменения, вносимые в один из компонентов, оказывают минимальное воздействие на другие компоненты, что позволяет создавать гибкие и масштабируемые приложения.

3. Вычислительный эксперимент в Web-лаборатории

3.1. Описание программного комплекса.

Разработано *Web*-приложение в виде виртуальной лаборатории, направленной на решение широкого круга задач естественнонаучной направленности.

Для адаптации в *Web*-лаборатории уже написанных программ на C++ была применена технология *Java Native Interface (JNI)* – стандартный механизм для запуска кода, под управлением виртуальной машины *Java (JVM)*, который написан на языках C/C++, и скомпонован в виде динамических библиотек.

На сегодняшний день виртуальная лаборатория состоит из одного раздела «Окислительная регенерация», представляющего собой отдельную *Web*-страницу с удобным интерфейсом, и базы данных кинетических исследований, разработанную в Институте нефтехимии и катализа РАН.

Интерфейс включает в себя описательный блок, который несет в себе информацию о названии исследуемой модели, системах уравнений, характеризующих данную модель.

Имеются все необходимые элементы управления для исследования: поля для ввода значений начальных условий и параметров, определяющих поведение модели; переключатели, определяющие вариант вывода результатов на экран для сравнения результатов; кнопка для запуска расчетов.

С помощью блок вывода результатов расчета выполнен вычислительный эксперимент и получены результаты в виде графических зависимостей.

3.2. Численный анализ процесса регенерации катализаторов

Вопрос о максимальных разогревах на зерне катализатора ставят все исследователи [5], занимающиеся моделированием процесса на уровне зерна катализатора. Интерес к этой проблеме понятен: перегревы катализатора вызывают его растрескивание, снижающие механическую прочность и активность, что приводит к увеличению расхода катализатора.

Для оценки разогрева зерна катализатора с помощью математического описания (2) – (3) с начальными и граничными условиями (4) – (6) выполнены расчеты, результаты которых представлены на рисунке 1. В качестве базисного выбран следующий набор параметров: $q_c^0 = 5\%$ (мас.), $x_1^0 = 2,0\%$ (об.), $T_0 = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $d_3 = 5\text{ мм}$.

а)

б)

в)

г)

Рисунок 1 - Концентрации компонентов в порах зерна катализатора по радиусу зерна:

а) O_2 ; б) H_2O ; в) CO_2 ; г) CO

Характер изменения распределения температуры по радиусу зерна катализатора приведен на рисунке 2; кривые соответствуют следующим входным температурам: 400 °С, 420 °С, 440 °С, 460 °С, 480 °С, 500 °С.

Рисунок 2 - Распределение температуры по радиусу зерна при различных входных температурах кислородсодержащего газа

Проиллюстрируем применение соотношений (7) – (9) для расчета регенерации слоя алюмосиликатного катализатора воздухом. Расчеты проводились для начального содержания кокса 5,3 %, содержания кислорода 23 %, плотности газа $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, пористости 0,42, линейной скорости подачи газа $V_0/S = 10 \text{ см/мин}$, $N_1 = 0,505 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ и $N_2 = 0,0122 \text{ г/(см}^3 \cdot \text{мин)}$. Результаты расчетов представлены на рисунках 3-4.

Рисунок 3 иллюстрирует уменьшение во времени количества кокса, остающегося на катализаторе и отнесенного к его первоначальному количеству в изотермическом реакторе, рисунок 4 – изменение содержания кислорода.

При высоких температурах концентрация кислорода резко падает в первых по ходу газа слоях катализатора. Соответственно выжигание кокса происходит интенсивнее также в передних слоях и наблюдается близкое к послойному выгорание кокса.

Рисунок 3 - Распределение относительного содержания кокса на катализаторе по длине регенерируемого слоя во времени

Рисунок 4 - Изменение относительной концентрации кислорода в кислородсодержащем газе в зависимости от относительной длины слоя во времени

С увеличением коксоотложения на катализаторе концентрация кислорода по длине слоя падает быстрее, а время, требуемое для полной регенерации катализатора, возрастает.

Заключение

В результате исследовательской работы был разработан комплекс программ для математического моделирования процессов окислительной регенерации катализаторов в виде виртуальной лаборатории, предоставляющей доступ удаленному пользователю к программному обеспечению. Исследованы и реализованы методы построения *Web*-приложений с использованием технологии *Java*. Произведен вычислительный эксперимент в *Web*-лаборатории, в результате которого найдены зависимости характеристик процесса регенерации от значений основных параметров процесса на следующих уровнях:

- на единичном пористом зерне катализатора;
- в неподвижном слое катализатора (в двух тепловых режимах – адиабатическом и изотермическом).

Разработанный комплекс программ, представляющий собой виртуальную лабораторию, обладает следующими свойствами и характеристиками:

- способен работать как в локальной, так и в глобальной сети в режиме *on-line*;
- не требует установки никакого дополнительного программного обеспечения;
- обладает графическим интерактивным интерфейсом, позволяющим проводить вычислительные эксперименты.

Адрес лаборатории в Интернете 31.131.18.243:8080/mathmodeling.

Список литературы

1. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтехимии и нефтепереработке. М.: Химия, 1987. 143 с.
2. Носов В.П. Исследование и разработка методов построения и кэширования веб-приложений: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Москва, 2009. 21 с.
3. Балаев А.В., Дробышев В.И., Губайдуллин И.М., Масагутов Р.М. Исследование волновых процессов в регенераторах с неподвижным слоем катализатора // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах : сб. науч. тр. / АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа ; Отв. ред. Ю. Ш. Матрос. Новосибирск: Наука, 1988. С. 233-246.
4. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. М.: Химия, 1978. 376 с.

5. 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.

WEB-modeling of oxidizing catalyst regeneration

12, December 2012

DOI: 10.7463/1212.0507309

Balaev A.V., Gubaidullin I.M., Saifullina L.V.

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences

avbalaev@gmail.com

irekmars@mail.ru

leniza.sayfullina@gmail.com

The authors consider mathematical modeling of complex catalytic processes - oxidative regeneration of coked catalysts. The relevance of the subject depends on the fact the regeneration of catalysts is important for the chemical, petrochemical and refining industries, as it is an essential step in any catalytic process. A virtual computer lab for calculations was developed. The authors propose a mathematical model of oxidative regeneration at the kinetic level, on an individual catalyst grain, in a still bed and a moving bed of contact material as well; methods for numerical solution of mathematical description are provided. The authors present an architecture of a designed virtual laboratory, the purpose of its main functional parts, a description of the developed software, the results of computer simulation and also physical and chemical findings.

Publications with keywords: [oxidative regeneration of coked catalysts](#), [virtual laboratory](#), [computer simulation](#)

Publications with words: [oxidative regeneration of coked catalysts](#), [virtual laboratory](#), [computer simulation](#)

References

1. Masagutov R.M., Morozov B.F., Kutepov B.I. *Regeneratsiia katalizatorov v neftekhimii i neftepererabotke* [Regeneration of catalysts in the petrochemical and refining]. Moscow, Khimiia, 1987. 143 p.
2. Nosov V.P. *Issledovanie i razrabotka metodov postroeniia i keshirovaniia veb-prilozhenii. Avtoreferat kand. diss.* [Research and development of methods for constructing and caching of web applications. Abstract of cand. diss.]. Moscow, 2009. 21 p.
3. Balaev A.V., Drobyshevich V.I., Gubaidullin I.M., Masagutov R.M. *Issledovanie volnovykh protsessov v regeneratorakh s nepodvizhnym sloem katalizatora* [Investigation of wave processes in the regenerators with a stationary layer of a catalyst]. In: *Rasprostranenie teplovykh voln v geterogennykh sredakh : sb. nauch. tr.* [Propagation of heat waves in heterogeneous environments: a collection of scientific papers]. Novosibirsk, Nauka, 1988, pp. 233-246.

4. Zhorov Iu.M. *Modelirovanie fiziko-khimicheskikh protsessov neftepererabotki i neftekhimii* [Modeling of physical and chemical processes of oil refining and petrochemistry]. Moscow, Khimiia, 1978. 376 p.

5. Gubaidullin I.M. *Matematicheskoe modelirovanie dinamicheskikh rezhimov okislitel'noi regeneratsii katalizatorov v apparatakh s nepodvizhnym sloem. Kand. diss.* [Mathematical simulation of dynamic conditions of oxidative regeneration of catalysts in apparatuses with fixed bed. Cand. diss.]. Ufa, Institut Neftekhimii i kataliza [Institute of Petrochemistry and Catalysis], 1996. 109 p.