

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ЗАКОКСОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КИНЕТИЧЕСКОМ УРОВНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ GPGPU

А.Д. Саитгалина, А.А. Юнусов, И.М. Губайдуллин, И.В. Ахметов

Рассматривается процесс окислительной регенерации в аппаратах с неподвижным слоем катализатора на кинетическом уровне. Разработан комплекс программ для расчета данного процесса, использующий параллельные вычисления на GPU. Сравниваются результаты моделирования с данными лабораторных и натурных экспериментов. Оценивается вычислительная эффективность различных алгоритмов решения данной задачи.

Введение

Эффективность любого нефтехимического гетерогенно-каталитического процесса определяется в первую очередь активностью, селективностью и стабильностью катализаторов. В процессе эксплуатации наблюдается ухудшение этих характеристик. Для современных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии наиболее распространенная причина ухудшения показателей — отложение кокса на активной поверхности катализатора.

При удалении кокса каталитические свойства катализатора восстанавливаются. Для этого наиболее широко используют окислительную регенерацию — процесс контролируемого выжига кокса кислородсодержащими смесями.

Цель работы состоит в разработке методики математического моделирования процесса окислительной регенерации закоксованных катализаторов в аппаратах с неподвижным слоем и комплекса программ для расчета данного процесса на основе параллельных вычислений на GPU.

Математическая модель.

Кинетическая модель представляет собой совокупность элементарных стадий, реакций и уравнений, характеризующих зависимость скорости химического превращения от параметров реакции: давления, температуры, концентраций реагентов и др. Эти зависимости определяются на основе экспериментальных данных в области изменения параметров реакции. Кинетическая модель является первым уровнем модели любого реактора и базисом для математических моделей на уровне зерна катализатора и неподвижного слоя.

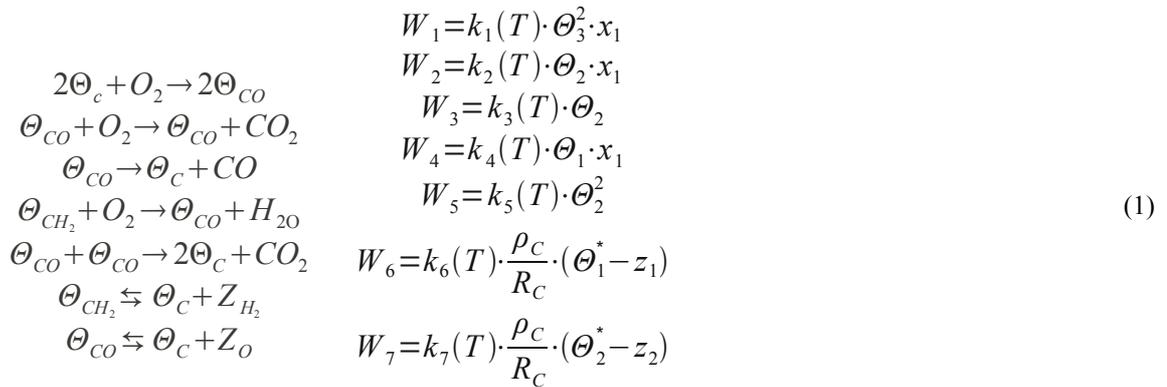
В практике математического моделирования окислительной регенерации используют кинетические модели, полученные на основе эмпирического подхода [1,2]. Такие модели представляют количественную зависимость скорости основной реакции (выжига кокса) и достаточно точно аппроксимируют экспериментальные данные только в изученном интервале условий.

При регенерации закоксованных катализаторов скорость выжига кокса $\frac{dq_c}{dt} = -W$, определяется в основном видом кинетического уравнения: $W = W(T, C_0, q_c)$. Наиболее часто для практических целей используют следующее выражение для скорости реакции [3]:

$$W(T, C_0, q_c) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-15000 \div 22000}{T}\right) C_0 q_c^n$$

где T – температура, К; C_0 и q_0 – концентрации кислорода и кокса, соответственно, k_0 – предэкспонент, размерность которого зависит от размерности C_0 и q_c .

При разработке кинетической модели учитывалось, что удаляемый кокс имеет сложную структуру и представляет собой в основном продукты реакции уплотнения, содержащие связанный водород [4]. Тогда схема химических превращений, описывающая окисление коксовых отложений некоторой усредненной формулы CH_n , и соответствующие ей кинетические уравнения скоростей стадий имеет вид [5]:



где W_i - скорости отдельных стадий, моль/(м²·с) для W_1 - W_5 и г/(м²·с) для W_6, W_7 ; $k(T)$ — константы скоростей стадий, зависящие от температуры (T) по уравнению Аррениуса, моль/(м²·с) для K_1 - K_5 , м²/с для K_6, K_7 ; x_1 -концентрация кислорода в газовой фазе, мольные доли; z_1 — концентрация водорода и z_2 — концентрация кислорода в объеме коксовых отложений, г/г_c, ($j=1,2$); Θ_k - степени покрытия поверхности кокса различными углеродными комплексами (Θ_1 - водород-углеродный комплекс, Θ_2 - кислородно-углеродный комплекс, Θ_3 - свободная углеродная поверхность); Θ_i^* - количество адсорбированного коксом водорода ($i=1$) и кислорода ($i=2$), равновесное относительно текущего состояния поверхности коксовых отложений, г/г_c; ρ_C - плотность кокса, г/м³; R_C - средний радиус коксовых гранул, м.

Каждая из стадий 1-5 следует рассматривать не как элементарную, а как некие их совокупности. Так, стадия 1 описывает образование кислород-углеродного комплекса, происходящее в результате диссоциативной адсорбции кислорода. Последняя, как известно, протекает через несколько промежуточных стадий. Стадия 2 описывает совокупность превращений, приводящих к появлению в газовой фазе диоксида углерода. Стадия 4 описывает процессы, аналогичные процессу окислительного дегидрирования углеводородов. Необходимо отметить, что адсорбция кислорода на углеродных поверхностях протекает необратимо, то есть адсорбированный кислород может десорбироваться только в виде продуктов окисления. Это учитывалось при написании схемы.

Кинетические уравнения W_6 и W_7 учитывают подвижность по коксовой грануле, связанных с углеродом водорода и кислорода, что обусловлено диффузией компонентов из объема гранулы к её внешней поверхности, а для кислорода в начальный момент регенерации — противоположном направлении до состояния насыщения. Изменения содержания объёмных компонентов z_j , определяемое W_6 и W_7 , зависит от уменьшения размера гранул кокса в процесса выжиге, а также от непрерывного изменения состояния поверхности за счет протекания химических реакций. Учитывая, что сведения о составе промежуточных комплексов, образующихся при выжиге кокса, в настоящее время отсутствуют, для количественных расчетов мы предположили, что один атом углерода, в среднем, связан с одним атомом кислорода в кислород-углеродном комплексе, или с двумя атомами водорода в водород-углеродных фрагментах. В таком случае при полном покрытии поверхности кокса каким-либо компонентом на 1 грамм углерода будет приходиться 4/3 грамма кислорода или 1/6 грамма водорода. Обозначим эти коэффициенты α_O и α_H , тогда

$$\Theta_1^* = \alpha_H \Theta_1; \Theta_2^* = \alpha_O \Theta_2$$

Заключительный этап построения кинетической модели состоит [6] в определении кинетических констант скоростей реакций для найденной модели на основе экспериментальных данных о скорости химических превращений. Решение обратной задачи тесно связано с формулировкой прямой кинетической задачи, т.е. с разработкой математического описания для расчета состава реакционной смеси и скоростей реакции на основе кинетической модели.

Экспериментальные исследования кинетических закономерностей выжиге коксовых отложений проводятся, как правило, в кинетической области, т.е. в таких условиях, когда влияние процессов переноса и обмена на зерне и в слое катализатора сведено к минимуму. Поэтому эксперименты проводятся либо в проточно-циркуляционных установках, либо в реакторе с виброожиженным слоем катализатора. Достаточно точно поведение таких реакторов описывается моделью идеального смешения. Тогда изменение концентраций компонентов газовой фазы находится из уравнений материального баланса:

$$\frac{N_0 x_i^0 - N x_i}{V_p} + S_k \gamma_k \sum_{j=1}^5 v_{ij} W_j = 0, i = \overline{1,5} \quad (3)$$

где N_0 и N - мольная скорость газового потока на входе и выходе из реактора, моль/с; x_i, x_i^0 - концентрации компонентов газовой фазы и их начальные значения, мольные доли; V_p - объем реактора, m^3 ; γ_k - насыпная плотность катализатора, $г/м^3$; S_k - текущая удельная поверхность коксовых гранул, $м^2/г$; v_{ij} - стехиометрические коэффициенты, приведенные в таблице 1.

Индексация в уравнениях (3) по i : 1 – кислород, 2 – вода, 3 – диоксид углерод, 4 – монооксид углерода.

В систему уравнений (3) входит переменная N , которая определяется из условия нормировки состава по газовой фазе :

$$\frac{N_0 - N}{V_p} + S_k \gamma_k \sum_{j=1}^5 \delta_j W_j = 0 \quad (4)$$

где $\delta_j = \sum v_{ij}$ - последняя строка матрицы стехиометрических коэффициентов (см. табл.1).

Таблица 1. Матрица стехиометрических коэффициентов для кинетической схемы (1).

Компонент	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_7
θ_1	0	0	0	-1	0	-1	-1
θ_2	2	0	-1	1	-2	0	1
θ_3	-2	0	1	0	2	1	0
x_1	-1	-1	0	-1	0	0	0
x_2	0	0	0	1	0	0	0
x_3	0	1	0	0	1	0	0
x_4	0	0	1	0	0	0	0
Σ	-1	0	1	0	1	0	0

Окислительная регенерация – процесс нестационарный, поскольку в ходе выжиги количество кокса на катализаторе уменьшается. Удаление кокса, согласно кинетической модели (1), есть результат «отрыва» атома углерода на второй, третьей и пятой стадиях химического превращения.

Происходящая при этом перестройка внешней поверхности за счет обмена поверхность-объем гранулы (стадии 6 и 7) изменяет во времени содержание объемных компонентов. Состояние поверхности всегда меньше общего веса коксовых отложений. Тогда уравнение материального баланса компонентов представляется следующей системой:

$$\begin{aligned} \frac{dq_C}{dt} &= -M_C S_k (W_2 + W_3 + W_5) \\ \frac{d(z_i q_C)}{dt} &= S_k W_i; i=1,2; I=i+5 \\ \sum_{j=1}^7 v_{ij} W_j &= 0; i=1,2; \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1 \end{aligned} \quad (5)$$

с начальными условиями – $t=0$: $q_C=q_C^0$; $z_1=z_1^0$; $z_2=0$, где t – время, с; M_C - молекулярная масса кокса, г/моль; S_k – удельная поверхность коксовых гранул, $м^2/г_{кт}$; q_C, q_C^0 - текущее количество кокса на катализаторе и его начальное содержание г/г_{кт}.

Решение обратной задачи сводится к рассмотрению серии прямых задач с минимизацией функционала отклонения расчетных значений концентраций наблюдаемых веществ от экспериментальных данных

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n |X_{ij}^{calc} - X_{ij}^{exp}|$$

где X_{ij}^{calc} - расчетные значения; X_{ij}^{exp} - экспериментальные данные, N — количество точек эксперимента, n — количество веществ, участвующих в реакции.

Численные методы.

Решение системы ОДУ (5) проводится модифицированным методом Кутты-Мерсона:

$$\begin{aligned}k_1 &= f(t_n, y_n) \\k_2 &= f\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_1\right) \\k_3 &= f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_2\right) \\k_4 &= f(x_n + h, y_n + hk_3) \\y_{n+1} &= y_n + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)\end{aligned}\tag{6}$$

где $h=t_{n+1}-t_n$ - шаг интегрирования, y_n - значения переменных в начале интервала интегрирования $[t_n; t_{n+1}]$. В конце интервала интегрирования (t_{n+1}) получем решение y_{n+1} - методом Рунге-Кутты с точностью $O(h^4)$.

Для решения обратной задачи использовались алгоритм Монте-Карло и генетический алгоритм, использующим распределение Коши.

Алгоритм решения и комплекс программ.

Комплекс программ написан на языке C++ с использованием ATI Stream SDK v1.4.

Решение прямой задачи выполняется параллельно в двух смыслах — она решается для большого (4000) набора констант, и параллельно выполняются этапы системы (6) [7].

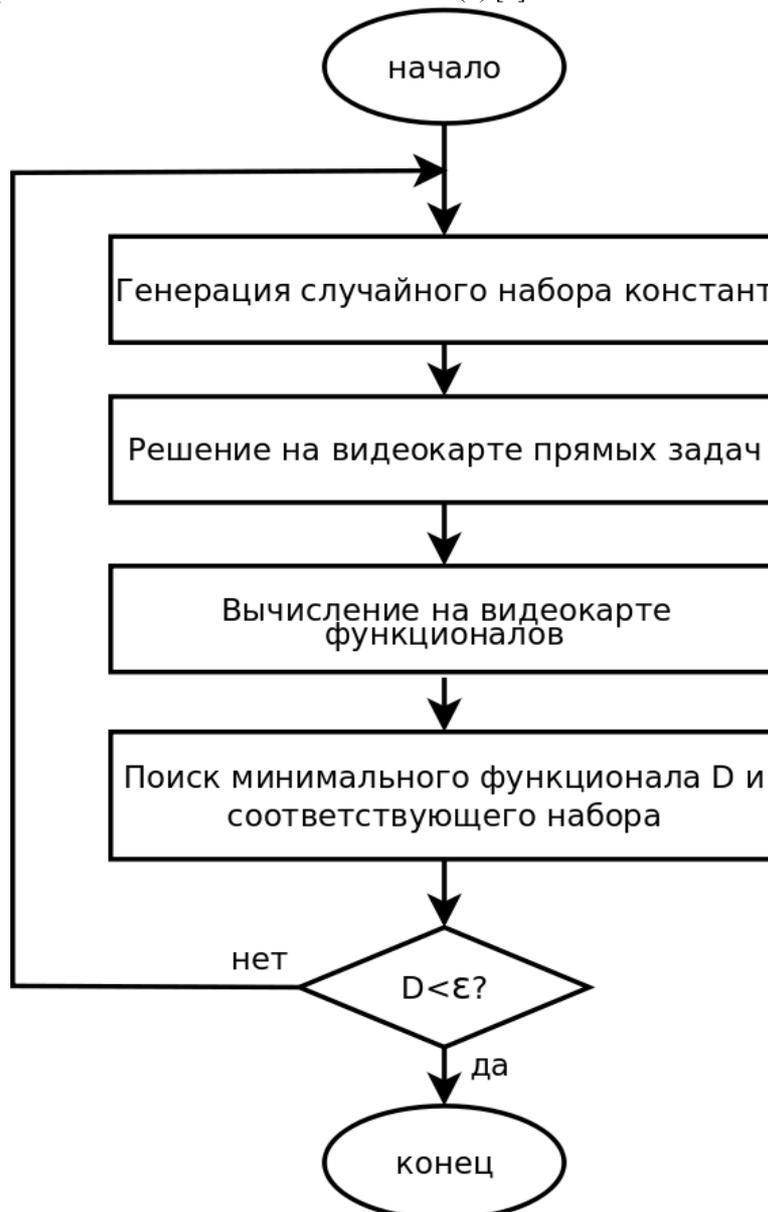


Рис. 1. Алгоритм решения обратной задачи методом Монте-Карло [8].

Другой алгоритм решения обратной задачи использует распределение Коши, которое легко смоделировать средствами C++. Кинетические константы следующего шага находятся по следующей формуле:

$$k_{new} = k + \tan\left(\alpha * \pi - \frac{\pi}{2}\right)$$

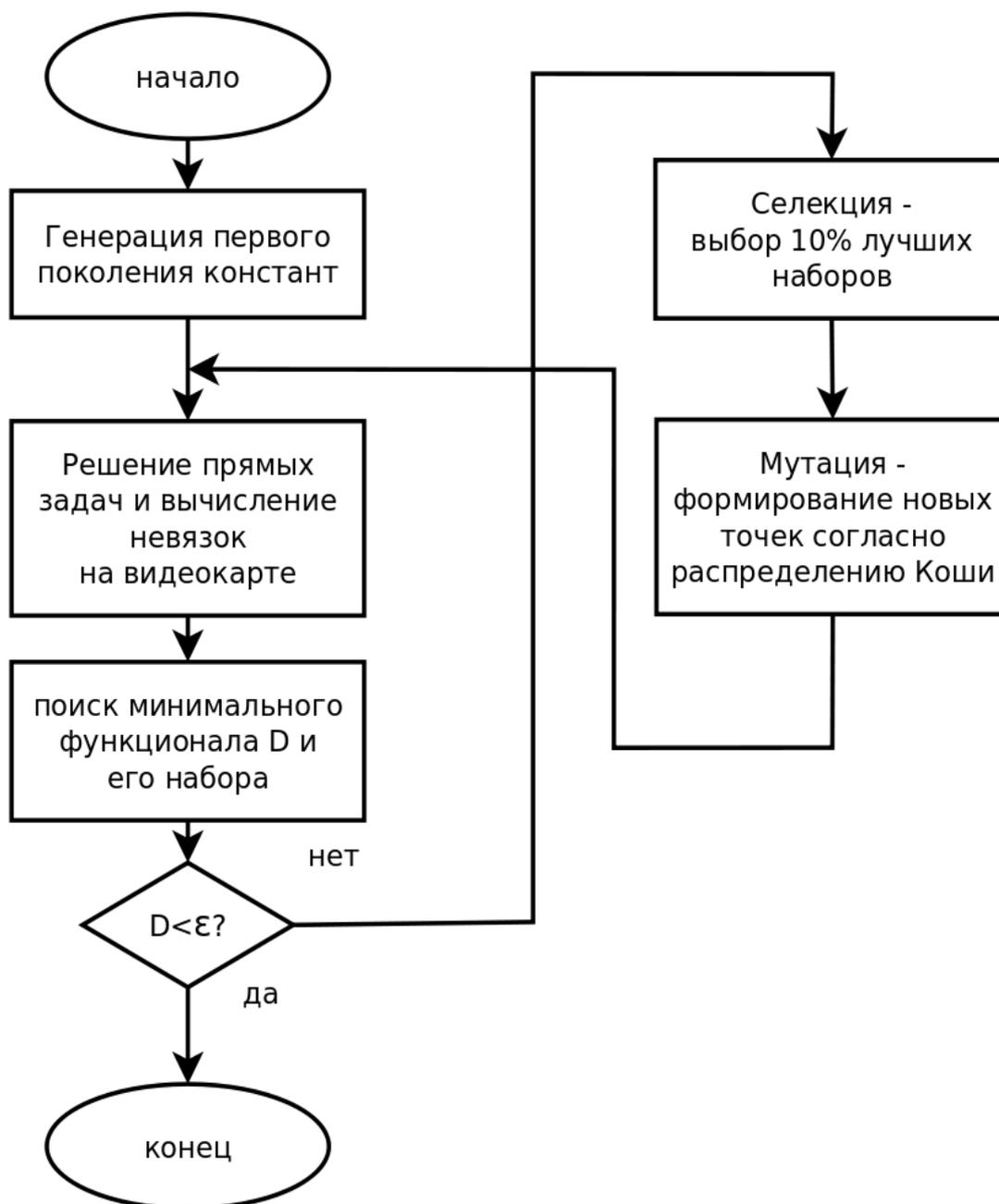


Рис. 2. Генетический алгоритм, использующий распределение Коши [8].

где α - псевдослучайное число, принадлежащее отрезку (0;1).

Выводы.

При решении обратной задачи определили численные значения модифицированных кинетических констант

$$k_i^*(T) = k_i(T) \gamma_k S_k^0 / C \quad (i = \overline{1,5})$$

$$k_i^*(T) = k_i(T) \rho_C S_k^0 / R_0 \quad (i = \overline{6,7})$$

где C - мольная концентрация газа, моль/м³.

Эти константы имеют размерность обратной секунды и содержат неизвестные параметры — начальный радиус и удельную поверхность коксовых гранул. Поскольку в экспериментах исследовались образцы катализатора с начальной закоксованностью от 1 до 6% (масс.), R_0 и S_k^0 не являются постоянными величинами. Для устранения неоднозначности константы были пересчитаны с помощью зависимостей

$$S_k = S_k^0 (q_C / q_C^0)^{2/3}$$

$$R_C = R_0 (q_C / q_C^0)^{1/3}$$

Численные значения модифицированных кинетических констант k_i^* , отнесенные к стандартной величине q_C^* , и энергии активации приведены в таблице 2.

Таблица 2. Константы кинетической модели окислительной регенерации закоксованных катализаторов

k_i^*, c^{-1}	k_i^* при 520 °C, c^{-1}	$E_i, кДж/моль$	k_i^*, c^{-1}	k_i^* при 520 °C, c^{-1}	$E_i, кДж/моль$
k_1^*	0,2423	99,1	k_5^*	4,3495	27,3
k_2^*	0,8772	90,8	k_6^*	1,5637	154,5
k_3^*	0,6165	52,8	k_7^*	5,3238	42,7
k_4^*	5,2358	50,4			

Уравнения (5) содержат ещё один неизвестный параметр — начальное содержание остаточного водорода в коксовых отложениях — z_1^0 . При решении обратной задачи был определен интервал изменения этой величины: от 0,015 до 0,035 г/г.

Было проведено сравнение эффективности двух алгоритмов решения обратной задачи на GPU при разных параметрах — для ϵ в промежутке [0,15;0,5]. Для каждого ϵ обратная задача запускалась 10 раз, шаг по ϵ был равен 0,01, время работы программы измерялось в миллисекундах. Результаты показаны на рисунке 3. Из него видно, что генетический алгоритм при высоких точностях быстрее алгоритма Монте-Карло примерно на

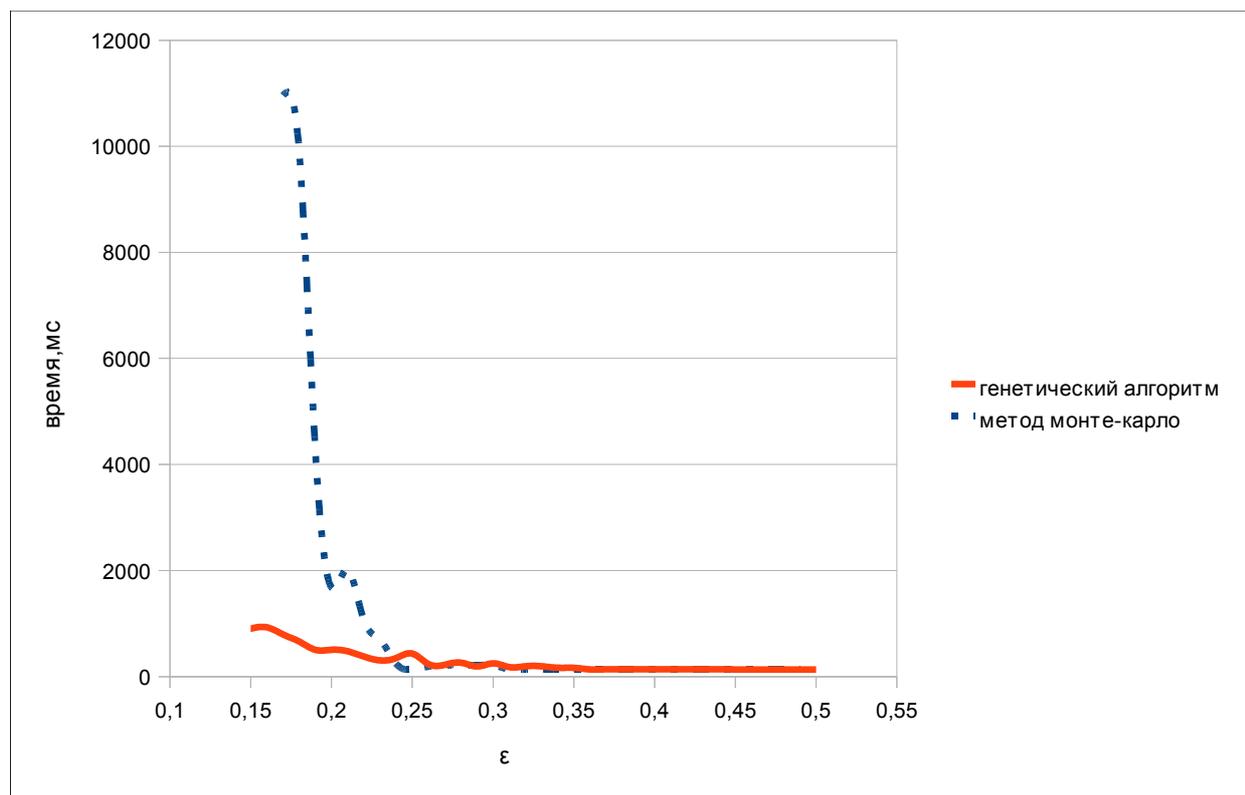


Рисунок 3. Сравнение времени работы алгоритма.

порядок.

Кинетическая модель (1) достаточно точно воспроизводит данные экспериментальных исследований по характеру изменения скорости горения коксовых отложений и скоростям образования продуктов окисления. Мерой изменения числа молей в процессе выжига кокса является величина относительной мольной скорости газового потока $u=N/N_0$. В начале выжига u меньше 1, через некоторое время больше 1 и при выжиге кокса до конечной степени закоксованности порядка 0,1 и стремится к 1. Из характера изменения относительной мольной скорости хорошо воспроизводятся экспериментальные данные по изменению скорости расходования кислорода.

Таким образом разработанная кинетическая модель процесса окислительной регенерации (1) является достаточно надежной теоретически обоснованной моделью. На дальнейших этапах моделирования данная модель будет использована для решения различных задач: определение границ кинетической области, критических условий перехода, теоретических оптимальных условий и т. п.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ю.И. Кузнецов, О.А. Махоткин, М.Г. Слинько. Моделирование химических процессов в псевдоожиженном слое при изменении свойств катализатора.- Доклад АН СССР, 1972, т.207, с.145-148.
2. М.Ш. Сагтаров. Метод интенсивного выжига кокса с поверхности катализаторов. Труды Московского института нефтехимической и газ. промышленности.-1983. N163.-с.15-19.
3. Р.М. Масагутов, Б.Ф. Морозов, Б.И. Кутепов. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии.- М.: Химия, 1987.144 с.
4. Б.И. Кутепов. Кинетика образования и взаимопревращения продуктов окисления кокса на современных катализаторах крекинга. Дисс. канд. наук, Уфа. 1980, 128 с.
5. И.М. Губайдуллин. Математическое моделирование динамических режимов окислительной регенерации катализаторов в аппаратах с неподвижным слоем. Дисс. канд. наук, Уфа. 1996, 109 с.
6. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. - Новосибирск, Ин-т катализа им. Борескова СО РАН. - 2004. - 488 с.
7. М.Р. Файзуллин, А.А. Юнусов, И.М. Губайдуллин. Решение обратных задач математической химии с использованием высокопараллельных вычислений на GPGPU. Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2010): Труды международной научной конференции (Уфа, 29 марта – 2 апреля 2010 г.) [Электронный ресурс] – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – с. 687.
8. А.А. Юнусов, И.М. Губайдуллин, М.Р. Файзуллин. Анализ алгоритмов решения задач химической кинетики с использованием GPGPU. IX конференция «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании» (в печати).