

СПЛАЙН-ФУНКЦИИ И ИХ ПРИЛОЖЕНИЯ (Вычислительные системы)

1997 год

Выпуск 159

УДК 66.01:519.615:519.65

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША ДЛЯ СУСПЕНЗИОННЫХ РЕАКТОРОВ

С.И.Фадеев, Р.Г.Лукьянова, В.М.Ханаев, В.А.Кириллов

В в е д е н и е

Синтез Фишера-Тропша представляет класс реакций, при котором монооксид углерода взаимодействует с водородом с образованием высших углеводородов. Обычно синтез проводят как реакцию в газовой фазе на гетерогенном катализаторе. Однако проведение этого процесса в трехфазном реакторе с суспендированным катализатором имеет ряд достоинств. Это хороший температурный контроль в условиях экзотермической реакции и реализация изотермического режима, благодаря хорошему теплоотводу и теплопереносу в суспензионных реакторах. Большая доля жидкости в суспензионном реакторе также облегчает температурный контроль из-за большой теплоемкости жидкой фазы. Применение мелких частиц катализатора приводит к более эффективному его использованию. Селективность процесса может регулироваться выбором жидкой фазы. Актуальность этого процесса объясняется тем, что процесс дает альтернативные варианты решения проблем транспортировки газа на зна-

чительные расстояния и позволяет использовать местные источники природного газа для получения дизельного топлива.

В синтезе из оксида углерода и водорода в присутствии гетерогенных катализаторов образуется широкий спектр органических соединений по числу углеродных атомов в молекуле. Продуктами синтеза являются парафиновые углеводороды от C_1 до C_{30} - C_{46} , олефины, кислородосодержащие соединения. Выход и распределение их по молекулярной массе зависит от катализатора и условий проведения синтеза: температуры, давления, состава синтез газа, объемной скорости подачи сырья и т.д.

Большинство моделей кинетики процесса Фишера-Тропша описывают лишь суммарную скорость расходования CO и не учитывают внутригрупповое распределение углеводородов. Поэтому можно записать обобщенное уравнение химической реакции для процесса Фишера-Тропша (реакция I):



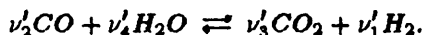
где состав суммарного конечного продукта и стехиометрические множители будут зависеть от функции распределения продуктов. Из аналогии реакции гидрирования оксида углерода с процессами полимеризации обычно для описания распределения продуктов используют закон распределения Шульца-Флори. Его можно записать в виде $\mu_n = (1-\alpha)\alpha^{n-1}$, где μ_n — мольная доля углеводорода с числом атомов углеводорода в молекуле, равном n , α — вероятность роста цепи. Если вероятность роста цепи α и доля парафинов γ не зависят от длины цепи, стехиометрические коэффициенты можно представить в

следующем виде [1]:

$$\left. \begin{aligned} \nu_{CO} &= - \sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^{n-1}, \\ \nu_{H_2} &= -2 \sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^{n-1} - 1, \\ \nu_{CH_4} &= 1, \\ \nu_{C_nH_{2n}} &= (1-\gamma)\alpha^{n-1}, \\ \nu_{C_nH_{2n+1}} &= \gamma\alpha^{n-1}, \\ \nu_{H_2O} &= \sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^{n-1}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Отсюда следует, что в продукте C_xH_y среднее число атомов углерода $x = \frac{1}{(1-\alpha)}$, а среднее число атомов водорода $y = 2(x + \frac{1}{x} + \alpha\gamma)$. Отметим, что параметр α определяется экспериментально в каждом конкретном случае в результате варьирования технологических параметров. Кроме того, на ряде катализаторов отмечено отклонение от распределения Шульца-Флори. Эти недостатки распределения Шульца-Флори ограничивают эффективное его применение при разработке математического описания многокомпонентного процесса гидрирования. Поэтому в дальнейшем целесообразно использовать кинетические модели, учитывающие распределение углеводородов, что позволит оценить влияние технологических параметров (температуры, давления, состав исходного газа) на селективность процесса.

Кроме реакции I при синтезе Фишера-Тропша наблюдается реакция II сдвига между образующейся водой и CO



Обычно при условиях синтеза Фишера-Тропша эта реакция является достаточно быстрой и доходит до равновесия.

Математическая модель

Математическая модель рассматриваемого процесса имеет вид нелинейной краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений на отрезке $[0, L]$ по скалярному аргументу z , где L — длина реактора.

Процесс Фишера-Тропша в суспензионном реакторе проходит в изобарно-изотермических условиях, что позволяет не рассматривать уравнения на перенос тепла и импульса. Химическая реакция происходит в жидкой фазе на катализаторе. Поэтому уравнение на концентрацию i -й компоненты в газовой фазе C_{gi} для стационарного режима работы реактора включает только перенос концентрации с потоком, диффузионное перемешивание и растворение газа в жидкости:

$$\frac{d}{dz}(V_g C_{gi}) = \frac{d}{dz}(\phi D_g \frac{d}{dz}(C_{gi})) - J_i, \quad (2)$$

где J_i — скорость перехода i -й компоненты из газа в жидкость, ϕ — доля газовой фазы в объеме реактора, D_g — эффективный коэффициент диффузии в газовой фазе, V_g — скорость газа. В уравнении на концентрацию компонент в жидкой фазе C_{li} появляется дополнительный член R_i , связанный с химической реакцией:

$$\frac{d}{dz}(V_l C_{li}) = \frac{d}{dz}((1 - \phi) D_l \frac{d}{dz}(C_{li})) + J_i + R_i, \quad (3)$$

Здесь D_l — эффективный коэффициент диффузии в жидкой фазе, V_l — скорость жидкости, которая считается постоянной: $V_l = V_l^0$.

Гетерогенный катализатор представляет собой отдельную твердую фазу, неравномерно распределенную в жидкости по высоте реактора. С целью упрощения, будем рассматривать катализатор как некоторую концентрационную компоненту жидкой фазы, поведение которой описывается обычным уравнением диффузии с дополнительным членом, учитывающим скорость оседания катализатора в жидкости под действием сил гравитации. Факти-

чески мы здесь следуем работе [1]. В результате уравнение относительно концентрации катализатора C_s берется в виде:

$$\frac{d}{dz}((V_l - (1 - \phi)V_s)C_s) = \frac{d}{dz}((1 - \phi)D_s \frac{d}{dz}(C_s)). \quad (4)$$

где V_s — постоянная скорость оседания катализатора, $V_s = V_s^0$; D_s — эффективный коэффициент диффузии катализатора в жидкой фазе.

Уравнение на скорость газа можно получить суммированием уравнений для компонент газовой фазы

$$\frac{d}{dz}(V_g \sum_1^N C_{gi}) = - \sum_1^N J_i.$$

В силу уравнения состояния для газовой фазы

$$\sum_1^N C_{gi} = \frac{P}{RT},$$

где P — давление, T — температура в реакторе, R — газовая постоянная, уравнение на скорость газа принимает вид

$$\frac{P}{RT} \frac{d}{dz}(V_g) = - \sum_1^N J_i. \quad (5)$$

Решение системы (2)–(5) должно удовлетворять следующим краевым условиям. На входе в реактор:

$$V_g = V_g^0, \quad (6)$$

$$V_g(C_{gi} - C_{gi}^0) = \phi D_g \frac{d}{dz}(C_{gi}), \quad (7)$$

$$V_l(C_{li} - C_{li}^0) = (1 - \phi) D_l \frac{d}{dz}(C_{li}), \quad (8)$$

$$(V_l - (1 - \phi)V_s)(C_s - C_s^0) = (1 - \phi) D_s \frac{d}{dz}(C_s), \quad (9)$$

при $z = 0$. Верхним индексом "о" отмечены входные в реактор параметры. На выходе из реактора:

$$\frac{d}{dz}(C_{oi}) = 0, \quad (10)$$

$$\frac{d}{dz}(C_{li}) = 0. \quad (11)$$

при $z = L$.

Замыкает формулировку математической модели условие, согласно которому задается среднее значение массы катализатора σ в реакторе:

$$\int_0^L C_s dz = \sigma L.$$

Этому условию можно придать вид дифференциального уравнения относительно C_m — распределенной массы катализатора по длине реактора:

$$\frac{dC_m}{dz} = C_s/L \quad (12)$$

с граничными условиями: $C_m = 0$ при $z = 0$, $C_m = \sigma$ при $z = L$.

Отметим, что уравнение (4) допускает понижение порядка. С учетом краевого условия (9) уравнение на концентрацию катализатора запишем в виде:

$$(V_l - (1 - \phi)V_s)(C_s - C_s^0) = (1 - \phi)D_s \frac{d}{dz}(C_s). \quad (13)$$

Приведенная формулировка математической модели в достаточно общем виде описывает процессы в суспензионных реакторах для произвольного числа компонент и не связана с конкретной кинетикой, а также видом функций растворения газа в жидкой фазе и коэффициентов диффузии. Считая, что основное торможение при растворении проявляется в жидкой фазе, и вводя межфазные коэффициенты обмена $k_{li}a_i$ и коэффициенты растворимости m_i , имеем

$$J_i = k_i a_i \left(\frac{C_{gi}}{m_i} - C_{li} \right), \quad (14)$$

где $k_i a_i = 0,05 \left(\frac{D_i}{D_2} \right)^{2/3} V_g$.

Выражения для скоростей реакции приведем для схемы реакций с числом компонент равным 5. Соответствие между порядковым номером и веществом, коэффициенты растворимости, коэффициенты диффузии компонент и стехиометрические коэффициенты приведены в табл.1 [1]:

Т а б л и ц а 1

Значения параметров для расчета

| № | Вещество | m_i | D_i | ν'_i |
|---|----------|-------|-----------------------|----------|
| 1 | H_2 | 4.35 | 3.24×10^{-5} | 1 |
| 2 | CO | 3.30 | 3.24×10^{-5} | -1 |
| 3 | CO_2 | 1.77 | 1.24×10^{-5} | 1 |
| 4 | H_2O | 1.17 | 1.24×10^{-4} | -1 |
| 5 | C_xH_y | 2.42 | 5.00×10^{-5} | 0 |

Предполагая, что реакции на катализаторе идут со скоростью, пропорциональной его концентрации, имеем уравнение на две реакции:

$$R_i = (1 - \phi) C_s (k_{PTS} C_{ii} \nu_i + k_{WGS} (C_{i2} C_{i4} - \frac{1}{k} C_{i1} C_{i3}) \nu'_i). \quad (15)$$

В отличие от работы [1], где газосодержание и коэффициенты диффузии являются постоянными по длине реактора, в рассматриваемой модели они являются функциями V_g : $\phi = 0.053 V_g^{1.1}$, $D_g = 0.2 d^2 V_g$, $D_s = D_l$, $D_l = 2.7 d^{1.4} V_g^{0.3}$, где d — диаметр реактора. При больших степенях конверсии скорость газа существенно уменьшается по длине реактора, что приводит к изменению коэффициентов эффективной диффузии D_g , D_l и газосодержания ϕ по длине реактора.

Метод гомотопии. Стартовое решение

Как известно, эффективным методом решения нелинейных краевых задач является метод квазилинеаризации (метод Ньютона). Однако, если формулировка краевой задачи имеет достаточно общий вид, как и в рассматриваемом случае, то могут возникнуть затруднения вычислительного характера при задании начального приближения искомого решения, позволяющего организовать итерационный процесс по Ньютону, сходящийся к искомому решению. Чтобы подчеркнуть нетривиальность этой проблемы укажем на возможность ситуации, когда краевая задача вообще не имеет решения при заданной совокупности параметров, определяющих ее решение. Попытка преодоления отмеченного затруднения может быть связана с обращением к методу гомотопий [2,3]. Идея метода гомотопий состоит в "погружении" искомого решения в однопараметрическое семейство решений краевой задачи с искусственно введенным в ее формулировку параметром q . Не теряя общности, можно всегда ввести параметр q таким образом, что при $q = 1$ мы имеем формулировку рассматриваемой краевой задачи, а при $q = 0$ вид краевой задачи позволяет определить начальное приближение. После построения решения краевой задачи при $q = 0$ (стартовое решение) организуется продолжение решения по параметру q до значения $q = 1$, реализуемое в виде серии нелинейных краевых задач, отвечающих возрастающим значениям параметра q . При этом всякий раз эффективное задание начального приближения основано на использовании производных решений по параметру q .

Получив решение краевой задачи при заданной совокупности параметров модели, т.е. при $q = 1$, важно выяснить, в какой мере изменение параметров влияет на процесс. Эта часть численного исследования может быть проведена по методу гомотопии, в котором для продолжения решения выбирается один из интересующих нас "физических" параметров модели, а в качестве стартового берется решение, полученное при $q = 1$. Продолжение

решения по параметру может сопровождаться вычислением производных самого решения или связанных с ним величин, представляющих интерес.

Этот подход в полной мере относится к нашему случаю. Приведем формулировку рассматриваемой задачи, содержащей параметр q :

$$\frac{P}{RT} \frac{d}{dz}(V_g) = -q \sum_1^N J_i, \quad (16)$$

$$\frac{d}{dz}(V_g C_{gi}) = \frac{d}{dz}(\phi D_g \frac{d}{dz}(C_{gi})) - q J_i, \quad (17)$$

$$\frac{d}{dz}(V_l C_{li}) = \frac{d}{dz}((1 - \phi) D_l \frac{d}{dz}(C_{li})) + q(J_i + R_i), \quad (18)$$

$$(V_l - (1 - \phi)V_g)C_s = (1 - \phi)D_s \frac{d}{dz}(C_s), \quad (19)$$

$$\frac{d}{dz}(C_m) = C_s/L. \quad (20)$$

При $z = 0$:

$$V_g = V_g^0, \quad (21)$$

$$V_g(C_{gi} - C_{gi}^0) = \phi D_g \frac{d}{dz}(C_{gi}), \quad (22)$$

$$V_l(C_{li} - C_{li}^0) = (1 - \phi) D_l \frac{d}{dz}(C_{li}), \quad (23)$$

$$C_m = 0; \quad (24)$$

при $z = L$:

$$\frac{d}{dz}(C_{gi}) = 0, \quad (25)$$

$$\frac{d}{dz}(C_{li}) = 0, \quad (26)$$

$$C_m = \sigma. \quad (27)$$

Очевидно, искомое решение определяется из краевой задачи (16)–(27) при $q = 1$.

При $q = 0$ краевая задача имеет единственное решение, которое можно выписать в виде формул. Действительно,

поскольку при $q = 0$, как следует из (16) и краевого условия (21), $V_g(z) = V_g^0$, то ϕ , D_g , и D_l становятся постоянными. Следовательно, решением краевой задачи являются $C_{gi}(z) = C_{gi}^0$, $C_{li}(z) = C_{li}^0$, $i = 1, 2, \dots, N$. Для полного описания стартового решения нам осталось привести выражения $C_s(z)$ и $C_m(z)$;

$$C_s(z) = C_s^0 + Lw \exp(\omega z) \frac{\sigma - C_s^0}{\exp(\omega L) - 1},$$

$$C_m(z) = C_s^0 z/L + (\sigma - C_s^0) \frac{\exp(\omega z) - 1}{\exp(\omega L) - 1},$$

где $\omega = \frac{V_l - (1 - \phi)V_s}{(1 - \phi)D_s}$. Единственность найденного решения непосредственно следует из легко проверяемого условия тривиальности решения соответствующей однородной краевой задачи.

О дискретной модели краевой задачи

Кратко остановимся на численной реализации метода гомотопии в связи с исследованием краевой задачи в общей постановке [2,3]. Пусть требуется найти компоненты $y_1(t), y_2(t), \dots, y_n(t)$ вектор-функции $y(t)$ скалярного аргумента t , принадлежащего конечному интервалу (a, b) , из решения краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений, содержащих параметр q :

$$t \in (a, b),$$

$$\frac{dy_1}{dt} = f_1(t, y_1, y_2, \dots, y_n, q),$$

$$\frac{dy_2}{dt} = f_2(t, y_1, y_2, \dots, y_n, q),$$

...

$$\frac{dy_n}{dt} = f_n(t, y_1, y_2, \dots, y_n, q),$$

с краевыми условиями:

$$g_1(y_1(a), \dots, y_n(a), y_1(b), \dots, y_n(b), q) = 0,$$

$$g_2(y_1(a), \dots, y_n(a), y_1(b), \dots, y_n(b), q) = 0,$$

...

$$g_n(y_1(a), \dots, y_n(a), y_1(b), \dots, y_n(b), q) = 0.$$

Здесь f_i и g_i , $i = 1, 2, \dots, n$, — достаточно гладкие функции по совокупности аргументов в некоторой области их определения. Функции g_1, g_2, \dots, g_n представляют n независимых краевых условий. Полагая f_i и g_i компонентами вектор-функций f и g соответственно, запишем краевую задачу в векторном виде

$$t \in (a, b), \quad \frac{dy}{dt} = f(t, y, q), \quad g(y(a), y(b), q) = 0. \quad (28)$$

Введем в рассмотрение сетку по t с узлами t_1, t_2, \dots, t_{m+1} :

$$a = t_1 < t_2 < \dots < t_{m+1} = b, \quad h_i = t_{i+1} - t_i,$$

и связанную с сеткой дискретную модель краевой задачи (28). Одна из возможностей приближенного перехода к дискретной модели состоит в следующем. Будем считать, что на каждом из отрезков $[t_i, t_{i+1}]$ решение краевой задачи приближенно представлено кубической параболой $S^{[i]}(x)$, определяемой значениями функции и ее производной на концах отрезка:

$$S^{[i]}(t_i) = y^{[i]} \approx y(t_i), \quad S^{[i]}(t_{i+1}) = y^{[i+1]} \approx y(t_{i+1}),$$

$$\frac{dS^{[i]}}{dt}(t_i) = f^{[i]} = f(t_i, y^{[i]}, q),$$

$$\frac{dS^{[i]}}{dt}(t_{i+1}) = f^{[i+1]} = f(t_{i+1}, y^{[i+1]}, q).$$

При этом из условий коллокации в точках $t_i \pm h_i/2$ следует система нелинейных уравнений относительно приближенных сеточных значений $y^{[1]}, y^{[2]}, \dots, y^{[m+1]}$ вектор-функции $y(t)$:

$$\left. \begin{aligned} g(y^1, y^{[m+1]}, q) &= 0, \\ y^1 - y^2 + \frac{h_1}{6}(f^{[1]} + 4f^{[3/2]} + f^{[2]}) &= 0, \\ y^2 - y^3 + \frac{h_2}{6}(f^{[2]} + 4f^{[5/2]} + f^{[3]}) &= 0, \\ \dots & \\ y^m - y^{m+1} + \frac{h_m}{6}(f^{[m]} + 4f^{[m+1/2]} + f^{[m+1]}) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Очевидно дискретная модель (29) позволяет найти приближенное решение с погрешностью порядка h_{\max}^4 , $h_{\max} = \max h_i$. Отметим, что матрица Якоби системы (29) имеет ненулевые блоки размером $n \times n$ только по главной и побочной блочных диагоналях, а также блок в правом верхнем углу в силу краевого условия. Учет этой структуры позволяет достаточно экономично находить поправки к приближенному решению на итерациях по Ньютону и продолжать решение, опираясь на производные решения по параметру.

Отметим, что формально задача свелась к численному исследованию системы нелинейных уравнений вида

$$F(Y, q) = 0, \quad (30)$$

где F и Y — векторы размерности N . Вариант метода гомотопии для построения зависимости решения (30) от параметра q дан в [2,3]. Алгоритм предусматривает возможность существования неоднозначной зависимости $Y(q)$, определяемой системой, а также адаптацию сетки в процессе продолжения по параметру.

Для представления рассматриваемой модели в виде краевой задачи для системы дифференциальных уравнений первого порядка, выберем в качестве дополнительных неизвестных потоки веществ в жидкой и газовой фа-

зах. Одновременно введем в рассмотрение безразмерные переменные и параметры по формулам:

$$z = Lt, \quad V_g = V_g^0 v_g, \quad V_l = V_l^0 v_l, \quad V_s = V_s^0 v_s,$$

$$Pe_g = \frac{V_g^0 L}{\phi D_g}, \quad Pe_l = \frac{V_l^0 L}{(1 - \phi) D_l},$$

$$C_s = \frac{P}{RT} c_s, \quad C_m = \frac{P}{RT} c_m, \quad C_s^0 = \frac{P}{RT} c_s^0,$$

$$\sigma = \frac{P}{RT} \mu_i,$$

$$C_{gi} = \frac{P}{RT} c_{gi}, \quad C_{li} = \frac{P}{RT} c_{li}$$

$$J_i = \frac{PV_g^0}{RTL} j_i, \quad R_i = \frac{PV_l^0}{RTL} r_i,$$

$$C_{gi}^0 = \frac{P}{RT} c_{gi}^0, \quad C_{li}^0 = \frac{P}{RT} c_{li}^0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N.$$

С использованием обозначений

$$u_{gi} = \frac{d}{dt}(c_{gi}/Pe_g - v_g c_{gi}),$$

$$u_{li} = \frac{d}{dt}(c_{li}/Pe_l - v_l c_{li}),$$

$$i = 1, 2, \dots, N,$$

получаем следующую формулировку краевой задачи:

$$\frac{d}{dt} v_g = -q \sum_{k=1}^n j_k,$$

$$\frac{d}{dt} c_{gi} = Pe_g (u_{gi} + v_g c_{gi}),$$

$$\frac{d}{dt} c_{li} = Pe_l (u_{li} + v_l c_{li}),$$

$$\frac{d}{dt}u_{gi} = qj_i,$$

$$\frac{d}{dt}u_{ii} = -q(j_i + r_i)$$

$$\frac{d}{dt}c_s = Pe_i(v_i - (1 - \phi)v_s)(c_s - c_s^0),$$

$$\frac{d}{dt}c_m = c_s.$$

При $t = 0$:

$$v_g = 1, \quad u_{gi} + v_g c_{gi}^0 = 0,$$

$$c_m = 0, \quad u_{ii} + v_i c_{ii}^0 = 0.$$

При $t = 1$:

$$c_m = \mu, \quad u_{gi} + v_g c_{gi} = 0.$$

Численное исследование краевой задачи методом гомотопии проводилось при помощи пакета программ NEWST1 [4].

"Предельная" математическая модель суспензионного реактора

Многие важные характеристики реактора носят интегральный характер и поэтому для их определения можно использовать в ряде случаев более простые модели, чем те, которые определяют локальные распределения. В нашем случае формально речь идет о предельном переходе, связанном с устремлением D_l к бесконечности и D_g к нулю. Это приводит к описанию жидкой фазы, как реактора идеального смешения, и описанию газовой фазы, как реактора идеального вытеснения. Кроме того, мы будем считать постоянной долю газовой фазы ϕ .

Введем обозначения:

$$\rho_0 = \frac{P}{RT} = \sum_{i=1}^N C_{gi} = \sum_{i=1}^N C_{gi}^0; \quad (31)$$

$y_i = V_g C_{gi}$, $x_i = C_{li}$, $y_i^0 = V_g C_{gi}^0$, $x_i^0 = C_{li}^0$, J_i , R_i , $i = 1, 2, \dots, N$, - компоненты векторов Y , X , Y^0 , X^0 , J и R соответственно;

$$a_i = 0.05 \left(\frac{D_i}{D_2} \right)^{2/3} / m_i, \quad b_i = 0.05 \left(\frac{D_i}{D_2} \right)^{2/3} / \rho_0. \quad (32)$$

С учетом принятых обозначений имеем:

$$\rho_0 V_g = V_g \sum_{i=1}^N C_{gi} = \sum_{i=1}^N y_i.$$

Отсюда следует выражение скорости V_g :

$$V_g = \frac{1}{\rho_0} \sum_{i=1}^N y_i. \quad (33)$$

Согласно принятым предположениям о предельном состоянии процесса, распределение компонент вектора y по длине реактора описывается задачей Коши для векторного уравнения:

$$\frac{d}{dt} Y = -LJ, \quad Y = Y^0 \text{ при } t = 0, \quad (34)$$

где в силу принятых обозначений i -я компонента вектора J скорости перехода газа в жидкость принимает вид:

$$J_i = a_i y_i - b_i x_i \sum_{i=1}^N y_i. \quad (35)$$

При этом задача Коши преобразуется следующим образом:

$$\frac{d}{dt} Y = LA(X)Y, \quad Y = Y^0 \text{ при } t = 0, \quad (36)$$

где $A(X)$ — $(N \times N)$ — матрица вида:

$$A(X) = \begin{bmatrix} b_1 x_1 - a_1 & b_1 x_1 & \dots & b_1 x_1 \\ b_2 x_2 & b_2 x_2 - a_2 & \dots & b_2 x_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_N x_N & b_N x_N & \dots & b_N x_N - a_N \end{bmatrix}$$

Так как компоненты X являются постоянными, подлежащими определению, то прибегая к понятию матричной экспоненты матрицы A , мы можем записать решение задачи Коши в виде:

$$Y(t, X) = \exp(tA(X))Y^0, \quad (37)$$

где X выступает в роли вектора параметров.

Обратимся к уравнению жидкой фазы, для которой запишем балансное соотношение:

$$V_i(x_i - x_i^0) = L \int_0^1 (J_i - R_i) dt. \quad (38)$$

Пусть $W_{r,i}$, $i = 1, 2, \dots, N$, — компоненты вектора W_r , σ — задаваемый параметр модели:

$$W_{r,i} = \int_0^1 R_i dt, \quad \sigma = \int_0^1 C_s(t) dt. \quad (39)$$

Следовательно $W_{r,i}$ можно представить в виде:

$$W_{r,i} = \sigma(\alpha_i x_1 + \beta_i W), \quad (40)$$

где согласно определению R_i из (15)

$$\begin{aligned} \alpha_i &= (1 - \phi)k_{PTS\nu_i}, & \beta_i &= (1 - \phi)k_{WGS\nu_i}' \\ W &= x_2 x_4 - \frac{x_1 x_3}{k}. \end{aligned} \quad (41)$$

В силу (34) и (37)

$$\int_0^1 J dt = Y(0, X) - Y(1, X).$$

С учетом этого обстоятельства представим (38) в виде векторного уравнения относительно x :

$$V_i(X - X^0) = Y(0, X) - Y(1, X) + LW_r. \quad (42)$$

Таким образом, рассматриваемая проблема представлена системой (42), определяющей вектор X или вектор концентраций C_i . После ее решения находятся концентрации газовой фазы и скорости газа V_g .

Представим (42) как систему нелинейных уравнений вида

$$F(X, L) = 0 \quad (43)$$

с параметром L ,

$$F(X, L) = V_i(X - X^0) + (\exp(LA(X)) - E)Y^0 - LW_r, \quad (44)$$

где E — единичная матрица. Отметим, что система (44) имеет очевидное стартовое решение $X = X^0$ при $L = 0$. Методом гомотопии [2,3] решение (44) может быть продолжено до заданного значения L . Используя это решение как стартовое, мы можем численно получить значение вектора X в зависимости от других параметров модели.

Применение программы для расчета процесса Фишера-Тропша

Численные расчеты проводились при следующих параметрах реактора:

- диаметр $d = 10$ см;
- длина реактора $L = 600$ см;
- скорость потока жидкости на входе $V_i^0 = 0.2$ см/с;
- скорость потока газа на входе $V_g^0 = 2$ см/с;
- скорость оседания катализатора $V_s = 0$;
- температура в реакторе $T = 473^\circ\text{K}$;
- давление $P = 10$ атм.

Для катализатора были выбраны параметры $\alpha = 0.8$, $\gamma = 0$.

Распределение по длине реактора концентраций реагентов, отнесенных к концентрации водорода H_2 на входе в реактор, представлено на рис.1. Соответствие графических линий относительным концентрациям веществ приводятся в табл.2.

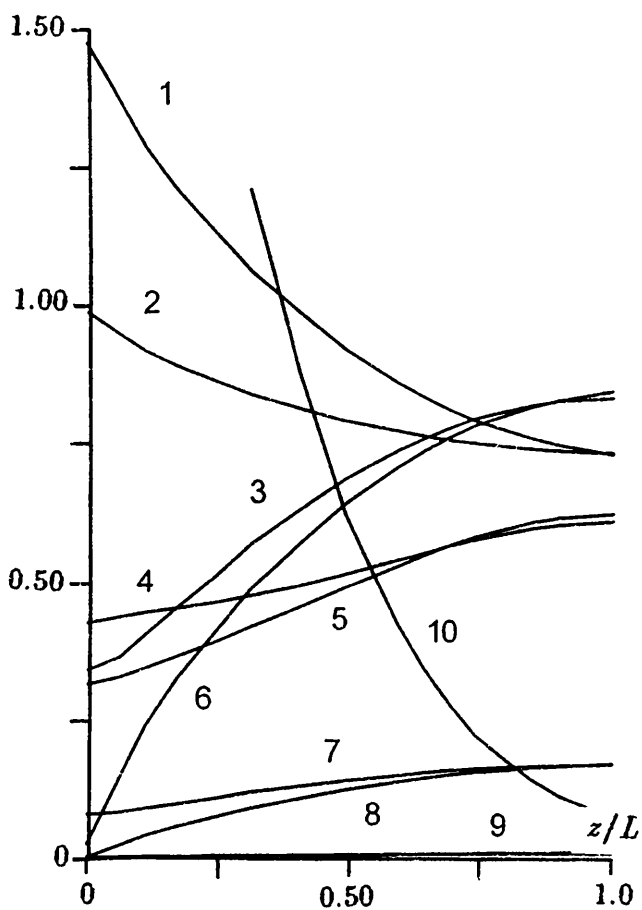


Рис.1. Распределение концентраций веществ по длине реактора при $L = 600$ см.

Нумерация веществ, представленных на рис.1

| № линий | Вещество | Фаза |
|------------|----------|----------|
| 1 | CO | газ |
| 2 | H_2 | газ |
| 3 | CO_2 | жидкость |
| 4 | CO | жидкость |
| 5 | H_2 | жидкость |
| 6 | CO_2 | газ |
| 7 | C_xH_y | жидкость |
| 8 | C_xH_y | газ |
| 9 | H_2O | жидкость |

Линия 10 (рис.1) соответствует распределению концентрации катализатора.

Используя длину реактора L как параметр для продолжения решения от $L = 50$ см до $L = 600$ см (рис.2), получаем зависимости от L следующих величин, вычисленных на выходе из реактора: скорости газа V_g (линия 1); степени превращения X (линия 2); относительной концентрации углеводородов C_xH_y (линия 3). Линии 2' и 1' на рис.2 изображают распределение скорости газа V_g и степени превращения X вдоль реактора при заданной его длине $L = 600$ см.

Рис.3 иллюстрирует применение скорости газа V_g^0 на входе в реактор в качестве параметра для продолжения решения. При этом предполагается, что объемный расход газа G является постоянной величиной. Линии 1,2,3 на рис.3 означают соответственно зависимости от V_g^0 скорости газа V_g , степени превращения X и относительной концентрации углеводородов C_xH_y на выходе из реактора.

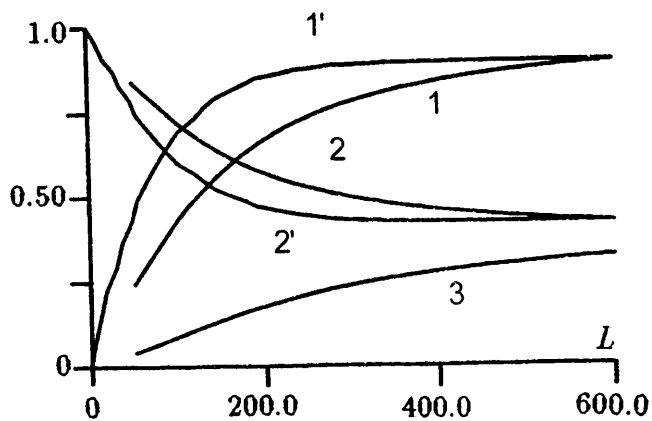


Рис. 2. Влияние длины реактора на параметры процесса.

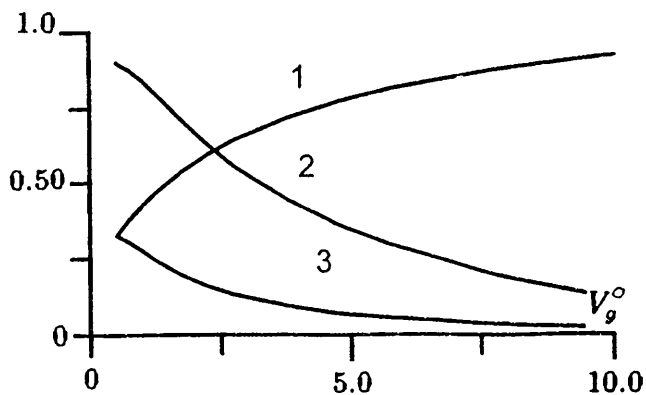


Рис.3. Зависимости параметров на выходе из реактора от скорости газа на входе.

Л и т е р а т у р а

1. STERN D., BELL A.T., HEINERMANN H. A theoretical model for the performance of bubble-column reactors used for Fischer-Tropsch synthesis. //Chemical Engineering Science. — 1985. — Vol. 40, № 9. — P. 1665-1677.

2. ФАДЕЕВ С.И. Программа численного решения нелинейных краевых задач для системы обыкновенных дифференциальных уравнений с параметром. //Тр. Института математики. Т.17. Вычислительные методы линейной алгебры. — Новосибирск: Наука, Сиб.отд-ние, 1990. — С. 104-198.

3. Пленочная электромеханика /В.Л.Дятлов, В.В.Конашкин, Б.С.Потапов, С.И.Фадеев. — Новосибирск: Наука Сиб.отд-ние, 1991. — 248 с.

4. ЛУКЪЯНОВА Р.Г. Пакет прикладных программ NEWST1. Решение нелинейных краевых задач для систем обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, зависящих от параметра //Интерполяция и аппроксимация сплайнами. — Новосибирск, 1992. — Вып. 147: Вычислительные системы. — С. 91-102.

Поступила в редакцию
5 января 1997 года

П р и л о ж е н и е

В статье приняты следующие обозначения

- n — число атомов углерода в молекуле углеводорода,
- L — длина реактора, см,
- d — диаметр реактора, см,
- x — линейная координата, см, $0 < x < L$,
- V_g — скорость потока газа на все сечение реактора, см/с,
- V_l — скорость потока жидкости на все сечение реактора, см/с,
- V_s — скорость оседания катализатора, см/с,
- C_s — концентрация катализатора, г/см³ реактора,
- C_{gi} — концентрация i -й компоненты в газовой фазе, моль/см³,
- C_{gi}^0 — концентрация i -й компоненты в газовой фазе во входном потоке, моль/см³,
- C_{li} — концентрация i -й компоненты в жидкой фазе, моль/см³,
- C_{li}^0 — концентрация i -й компоненты в жидкой фазе во входном потоке, моль/см³,
- ϕ — доля газовой фазы в объеме реактора,
- m_i — коэффициенты растворимости газа в жидкости,
- D_i — коэффициенты диффузии i -й компоненты в газовой фазе, см²/с,
- D_g — эффективный коэффициент диффузии в газовой фазе, см²/с,
- D_l — эффективный коэффициент диффузии в жидкой фазе, см²/с,
- ν_i — стехиометрические коэффициенты реакции I,
- ν'_i — стехиометрические коэффициенты реакции II,
- μ_i — молекулярный вес i -й компоненты, г/моль,
- σ — масса катализатора на единицу сечения реактора, г/см²,
- R — газовая постоянная,
- P — давление в реакторе,

- T — температура в реакторе, °К,
 N — число компонент,
 I_i — скорость перехода i -й компоненты из газа в жидкость, моль/(с·см³),
 R_i — скорость реакции для i -й компоненты, моль/(с·см³),
 k — константа равновесия реакции I.