

На правах рукописи

Фокина Александра Юрьевна

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ
СТАБИЛЬНОСТИ ГРАНУЛ КАТАЛИЗАТОРА ФИШЕРА – ТРОПША
С ЛОКАЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ СИНТЕЗА**

Специальность 05.13.18 – Математическое моделирование,
численные методы и комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук



Москва – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор **Деревич Игорь Владимирович**

Официальные оппоненты: **Дмитриев Александр Сергеевич**, доктор технических наук, профессор кафедры низких температур Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт», директор Центра высоких технологий НИУ «МЭИ»

Герасимов Геннадий Яковлевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник 109 Лаборатории кинетических процессов в газах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

Защита диссертации состоится «__» _____ 2018 г. в __ час. __ мин. на заседании диссертационного совета Д212.141.15 при Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана по адресу: г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, зал Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте (www.bmstu.ru) Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Аттетков
Александр
Владимирович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время активно ведутся исследовательские и научно-технические работы по созданию промышленных реакторов синтеза искусственной нефти по технологии Фишера – Тропша. Синтез Фишера – Тропша – это получение жидких углеводородов из синтез-газа, смеси водорода и монооксида углерода. В англоязычной литературе эта технология получила аббревиатуру GTL (gas-to-liquid). Практический интерес к технологии синтеза высокомолекулярных соединений связан с уменьшением запасов природного углеводородного сырья, перспективой утилизации нефтяного газа на месторождениях нефти, возможностью вовлечения в хозяйственную деятельность труднодоступных месторождений газа, возможностью переработки продуктов газификации каменного угля и промышленных отходов. Основным катализатором синтеза является кобальт или соли кобальта. С точки зрения теории каталитического синтеза Фишера – Тропша необходимо отметить классические работы Р. Anderson, С.N. Satterfield, М.Е. Dry, Е. Iglesia, А.Л. Лapidуса, А.Ю. Крыловой, А.Ю. Ходакова.

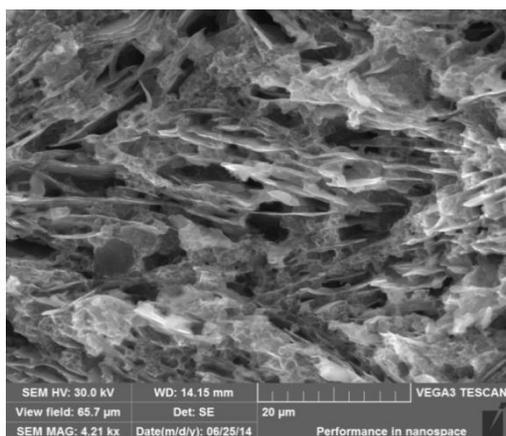


Рис. 1. Внутренняя пористая структура гранулы (ТИСНУМ)

Промышленные реакторы синтеза – это реакторы с неподвижным слоем катализатора в виде гранул, расположенных внутри вертикальных реакторных трубок, между которыми циркулирует под давлением 20 атм кипящая вода, которая является охлаждающим теплоносителем. Число трубок в реакторной зоне составляет несколько сотен. Синтез-газ фильтруется через неподвижный слой гранул катализатора сверху вниз. Промышленные гранулы катализатора – это высокопористая керамическая основа, в которую внедрены микрочастицы кобальта. Перспективные гранулы состоят из высокопористой основы с металлическим кобальтом (Рис. 1), размер микрочастиц которых порядка микрон.

Подобный катализатор разработан и исследуется в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ, Троицк, Москва). В новом катализаторе существенно снижено диффузионное сопротивление синтез-газу по сравнению с коммерческими образцами. Расстояние между микрочастицами кобальта внутри гранулы существенно превосходит их диаметр, частицы распределены неравномерно (Рис. 2), данные любезно предоставлены ТИСНУМ.

В этом случае традиционная модель гомогенного катализатора, в которой химические превращения происходят в любой точке гранулы, очевидно, неприменима. Необходима принципиально новая модель катализатора синтеза с дискретным расположением активных центров реакции.

Синтез высокомолекулярных углеводородов – экзотермическая реакция, сопровождающаяся выделением существенного количества теплоты. Безопасность работы реактора определяется тепловой стабильностью гранул катализатора. Потеря тепловой

стабильности сопровождается экспоненциальным ростом температуры – тепловым взрывом, который может привести к разрушению реактора. Поэтому оценка границы тепловой стабильности гранул катализатора является важной, актуальной задачей. Следует отметить, что в литературе отсутствуют работы по предсказанию теплового взрыва внутри гранул катализатора с локальными центрами реакции. Данные для иллюстрации качественной картины изменения внутренней структуры гранулы в результате теплового взрыва любезно предоставлены ТИСНУМ (Рис. 3). В основу гранулы с целью увеличения теплопроводности добавлены чешуйки алюминия. Видна высокопористая внутренняя структура. Справа на Рис. 3 показана внутренняя структура гранулы после теплового взрыва. Видно, что в результате локального разогрева расплавилась чешуйка алюминия. То есть локальная температура вблизи расплава достигала значений около 600°C. При этом основной внутренний объем гранулы практически не пострадал. Очевидно, что объяснить подобные результаты в рамках гомогенной модели невозможно.

Совместное влияние тепловых эффектов и массопереноса внутри гранул катализатора может приводить к возникновению автоколебательных режимов. Как правило, появление автоколебаний служит предвестником аварийной ситуации, связанной с потерей тепловой стабильности реактора. Для предотвращения аварийной ситуации и корректных действий управляющего персонала необходимо иметь прогноз дрейфа температуры по наблюдаемым

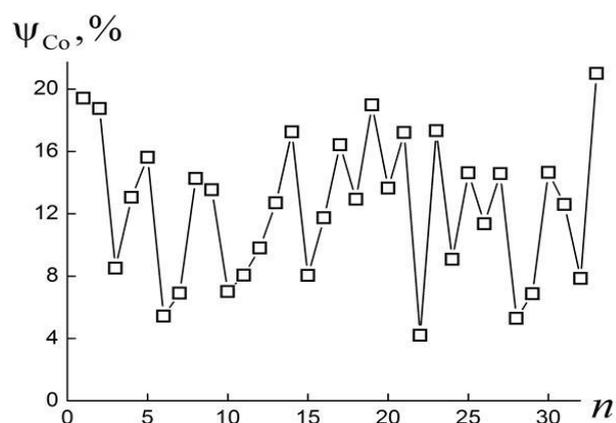


Рис. 2. Относительная доля микрочастиц кобальта Ψ_{Co} вдоль диаметра в произвольном сечении частицы катализатора. По оси абсцисс – номера точек, в которых измерялось число микрочастиц кобальта (ТИСНУМ)

данным термопар внутри реактора. Решение задачи прогноза тренда температур по большому массиву случайных колебаний температуры внутри реакторной трубки является практически важной задачей.

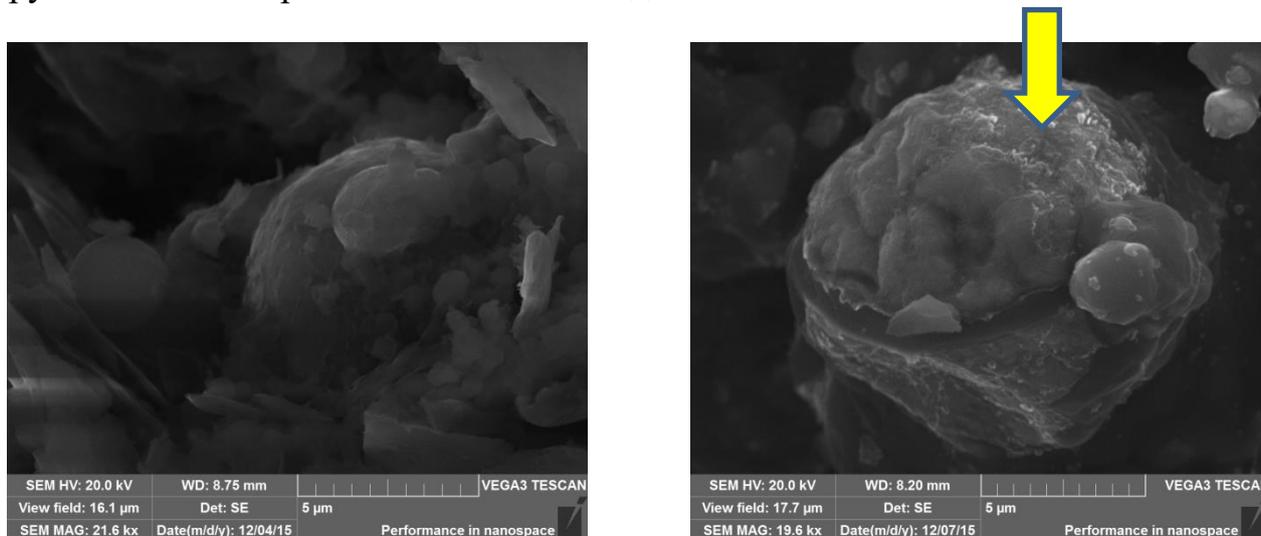


Рис. 3. Внутренняя структура гранулы катализатора до (слева) и после теплового взрыва (справа). Участок расплавленного алюминия показан стрелкой (ТИСНУМ)

Диффузионное сопротивление синтез-газу внутри гранулы оказывают также жидкие продукты синтеза. Оценка объемных долей жидких и паровых продуктов внутри гранулы является принципиальным моментом для расчета мощности тепловыделений на активных центрах. Реакции синтеза высокомолекулярных углеводородов медленные, и внутри реакторной трубки устанавливается термодинамическое равновесие. Нетривиальной и актуальной задачей является разработка универсального и надежного метода расчета термодинамического равновесия в двухфазной многокомпонентной системе высокомолекулярных углеводородов.

Цель проведенных исследований – разработка математических моделей и комплекса программ для прогноза тренда температуры реакторной трубки, оценки влияния теплофизических свойств системы на время наступления теплового взрыва.

Для достижения поставленной цели потребовалось решение **следующих основных задач**:

1. Разработка математической модели тепло- и массопереноса внутри гранулы катализатора с дискретными активными центрами реакции. Исследование влияния теплофизических свойств материала гранулы, температуры и размера на границу начала теплового взрыва.

2. Разработка простой и надежной методики предсказания тренда температуры реакторной трубки по показаниям термопар внутри трубки в условиях высокочастотных автоколебаний и случайных шумов.

3. Разработка методики расчета доли паровой и жидкой фазы продуктов синтеза на основе современной термодинамики молекулярных растворов и идей неравновесной термодинамики.

Методы исследования. При решении задач диссертационной работы использовались современные методы математической физики и апробированные методы вычислений. Расчеты основаны на непротиворечивых уравнениях тепло- и массопереноса, общепризнанных моделях кинетики синтеза, используемых в инженерной практике термодинамических уравнениях состояния. Привлекаются также вариационные методы решения некорректных задач, предложенные в работах А.Н. Тихонова.

Достоверность и обоснованность научных результатов и выводов гарантируются строгостью математического аппарата. Полученные результаты базируются на непротиворечивых уравнениях баланса температуры и концентрации, классических уравнениях термодинамики молекулярных растворов. Достоверность результатов подтверждается сопоставлением с литературными экспериментальными данными. Корректность результатов моделирования иллюстрируется качественным согласием с опытными данными, предоставленными ТИСНУМ (Троицк, Москва).

Научная новизна. В диссертации получены следующие новые научные результаты:

1. Математическая модель тепло- и массопереноса внутри гранулы с локальными источниками синтеза. Метод самосогласованного поля для итерационного расчета температуры и концентрации синтез-газа внутри гранулы. Результаты численного анализа границ начала теплового взрыва и перегрева активных центров после наступления теплового взрыва.

2. Метод прогноза на основе стабилизирующего функционала А.Н. Тихонова тренда температуры внутри реакторной зоны по экспериментальным данным высокочастотных колебаний температуры.

3. Методика расчета термодинамического равновесия продуктов синтеза Фишера – Тропша на основе прямой численной минимизации потенциала Гиббса с использованием идей статистической физики и неравновесной термодинамики.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие результаты:

1. Математическая модель тепловой стабильности гранулы с локальными центрами синтеза. Метод самосогласованного поля для расчета температуры и

концентрации синтез-газа на центрах реакции. Результаты численного анализа границ теплового взрыва и перегрева активных центров после наступления теплового взрыва.

2. Метод построения прогноза тренда температуры внутри реакторной зоны по имеющимся экспериментальным данным колебаний температуры на основе стабилизирующего функционала А.Н. Тихонова.

3. Методика расчета термодинамического равновесия продуктов синтеза на основе прямой численной минимизации потенциала Гиббса с использованием идей статистической физики и неравновесной термодинамики.

Практическая значимость. Результаты исследования используются при проектировании новых перспективных типов катализаторов синтеза Фишера – Тропша, при разработке систем управления режимными параметрами опытно-промышленных реакторов. Результаты диссертационного исследования могут быть использованы при проектировании катализаторов для широкого спектра процессов синтеза в химической технологии.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на XVIII Школе-семинаре молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И.Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в новых энергетических технологиях» (Звенигород, 2011), Всероссийской конференции «Студенческая научная весна», Молодежной школе-конференции «Математика и математическое моделирование» (Москва, 2017), Международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва, 2017).

Публикации. Основные научные результаты диссертации отражены в 6 работах общим объемом 5 п.л. из перечней рецензируемых научных изданий, входящих в реферативную базу данных РИНЦ и международные реферативные базы данных и системы цитирования.

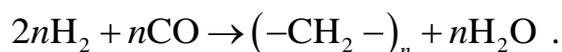
Личный вклад соискателя. Все исследования, результаты которых изложены в диссертационной работе, получены лично соискателем в процессе научной деятельности. Из совместных публикаций в диссертацию включен лишь тот материал, который непосредственно принадлежит соискателю; заимствованный материал обозначен в работе ссылками.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов, списка используемой литературы и приложения. Диссертационная работа изложена на 114 страницах, содержит 31 рисунок. Список используемой литературы состоит из 107 источников.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задача исследования, научная новизна, практическая значимость полученных результатов, их достоверность, основные положения, выносимые на защиту, а также приведены данные о структуре и объеме диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены методы моделирования процессов тепло- и массопереноса в грануле катализатора с дискретными центрами реакции синтеза. Приведен литературный обзор по методам теоретического описания процессов переноса массы и теплоты в гомогенном приближении, когда химическая реакция идет в каждой точке внутренней пористой поверхности гранулы. Показано, что гомогенная модель принципиально не может объяснить экспериментальные данные, полученные на современных гранулах катализаторов Фишера – Тропша с дискретным расположением микрочастиц кобальта. Представлены литературные данные по влиянию размера пор, материала основы гранулы на состав и производительность синтеза. Образование высокомолекулярных углеводородов происходит в результате продолжения цепи из активных микрочастиц $-\text{CH}_2-$ на поверхности кобальта. В результате синтеза образуется более 70% парафиновых углеводородов



Молекулярное распределение продуктов синтеза по числу атомов углерода описывается формулой Шульца – Флори.

Сложность рассматриваемой задачи заключается в том, что температура активных центров и концентрации реагентов на активных центрах неизвестны. Скорость реакций синтеза моделируется зависимостью типа Аррениуса, заимствованной из литературы. Уравнение для температуры внутри гранулы $T_{\text{gr}}(\mathbf{r}, t)$ с микрочастицами кобальта записываем с учетом малости диаметров микрочастиц. Диаметр микрочастицы d_{Co} существенно меньше диаметра гранулы d_{gr} , $d_{\text{gr}} \gg d_{\text{Co}}$. Поэтому активные центры реакции моделируем дельта-функцией Дирака $\delta(\mathbf{r})$:

$$\rho_{\text{gr}} c_{\text{gr}} \frac{\partial T_{\text{gr}}}{\partial t} = \lambda_{\text{gr}} \Delta T_{\text{gr}} + \sum_{i=1}^{N_0} Q_{\text{FT}} \frac{m_{\text{Co}}}{N_0} \Phi_{\text{Co}}(T_0^{(i)}, P_{\text{CO}}^{(i)}, P_{\text{H}_2}^{(i)}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0^{(i)}) .$$

Здесь ρ_{gr} , c_{gr} , λ_{gr} – плотность, теплоемкость и теплопроводность гранулы; m_{Co} – масса кобальта в грануле; $\mathbf{r}_0^{(i)}$ – радиус-вектор микрочастицы; $T_0^{(i)}$, $P_{\text{CO}}^{(i)}$, $P_{\text{H}_2}^{(i)}$ – неизвестные температура, концентрации CO и H₂ на активном центре;

$\Phi_{\text{CO}}(T, P_{\text{CO}}, P_{\text{H}_2})$ – функция, описывающая скорость потребления монооксида углерода на кобальте (литературные данные); N_0 – число микрочастиц в грануле.

Граничное условие на поверхности гранулы описывает теплообмен с продуктами синтеза

$$-\lambda_{\text{gr}} \frac{\partial T_{\text{gr}}}{\partial r} \Big|_{r=d_{\text{gr}}/2} = \alpha_0 \left(T_{\text{gr}} \Big|_{r=d_{\text{gr}}/2} - T_{\text{FT}} \right).$$

Здесь α_0 – коэффициент теплоотдачи; T_{FT} – температура внутри реакторной трубки вне гранулы.

Уравнение для концентрации CO внутри гранулы имеет вид

$$\frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial t} = D_{\text{CO}} \Delta C_{\text{CO}} - \sum_{i=1}^{N_0} \frac{m_{\text{CO}}}{N_0} \Phi_{\text{CO}}(T_0^{(i)}, P_{\text{CO}}^{(i)}, P_{\text{H}_2}^{(i)}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0^{(i)}),$$

где D_{CO} – коэффициент эффективной диффузии CO внутри гранулы.

Граничное условие на поверхности гранулы описывает массообмен CO с коэффициентом массоотдачи β_{CO} :

$$-D_{\text{CO}} \frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial r} \Big|_{r=d_{\text{gr}}/2} = \beta_{\text{CO}} \left(C_{\text{CO}} \Big|_{r=d_{\text{gr}}/2} - C_{\text{CO}}^{\text{FT}} \right),$$

где $C_{\text{CO}}^{\text{FT}}$ – концентрация монооксида углерода внутри трубки вне гранулы.

Уравнение для концентрации водорода имеет аналогичный вид.

В отличие от итерационной процедуры поиска распределения температуры и концентрации синтез-газа в гомогенном приближении, методы расчета неизвестной температуры и концентраций на дискретных активных центрах не разработаны. Мы используем идею самосогласованного поля. Идею мы изложим на примере стационарного уравнения для температуры внутри гранулы.

В безразмерных переменных $\Theta = (T_{\text{gr}} - T_{\text{FT}})/T_{\text{FT}}$, $\Psi_{\text{CO}} = (C_{\text{CO}}^{\text{FT}} - C_{\text{CO}})/C_{\text{CO}}^{\text{FT}}$, $\Psi_{\text{H}_2} = (C_{\text{H}_2}^{\text{FT}} - C_{\text{H}_2})/C_{\text{H}_2}^{\text{FT}}$, $\boldsymbol{\eta}_0^{(i)} = 2\mathbf{r}_0^{(i)}/d_{\text{gr}}$, $\eta = 2r/d_{\text{gr}}$ задача для расчета стационарного распределения температуры внутри гранулы имеет вид

$$\Delta \Theta + 4\pi \sum_{i=1}^{N_0} \Xi_{\ominus}^{(i)} \delta(\boldsymbol{\eta} - \boldsymbol{\eta}_0^{(i)}) = 0, \quad \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \eta} + \alpha_0^* \Theta \right) \Big|_{\eta=1} = 0. \quad (1)$$

Здесь безразмерная мощность тепловыделения $\Xi_{\ominus}^{(i)}$ зависит от неизвестной температуры и концентрации синтез-газа на i -том активном центре. Вначале мы предполагаем заданными мощности тепловыделения $\Xi_{\ominus}^{(i)}$. Задача (1) имеет точное трехмерное аналитическое решение:

$$\Theta(\boldsymbol{\eta}) = \sum_{i=1}^{N_0} \Xi_{\Theta}^{(i)} \left\{ \frac{1}{|\boldsymbol{\eta} - \boldsymbol{\eta}_0^{(i)}|} + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n C_{m,n}^{(i)} \eta^n \cos \left[m \left(\varphi - \varphi_0^{(i)} \right) \right] P_n^m(\cos \theta) \right\}. \quad (2)$$

Здесь $P_n^m(x)$ – присоединенные полиномы Лежандра; $C_{n,m}^{(i)}$ – коэффициенты, значения которых определяются из граничного условия задачи (1).

Формула (2) описывает распределение температуры во всем объеме гранулы. Для расчета температуры активных центров мы осредняем распределение (2) по объему активного центра, используя его малый диаметр $\delta_0 = d_{Co}/d_{gr} \ll 1$. В результате получаем среднюю температуру активного центра $\Theta_0^{(j)}$. Найденную среднюю температуру активного центра подставляем в формулу для мощности тепловыделения $\Xi_{\Theta}^{(j)}$ и получаем систему трансцендентных алгебраических уравнений для итерационного расчета температуры микрочастиц кобальта. Для расчета концентраций синтез-газа на активном центре осреднение проводится по поверхности микрочастиц кобальта. Решение этой сложной системы алгебраических уравнений осуществляем путем поиска стационарного решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений релаксационного типа:

$$\tau_0 \frac{d\Theta_0^{(j)}}{dt} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{N_0} \left\{ \frac{\Xi_{\Theta}^{(i)}}{|\boldsymbol{\eta}_0^{(j)} - \boldsymbol{\eta}_0^{(i)}|} \right\} + 3 \frac{\Xi_{\Theta}^{(j)}}{\delta_0} + \\ + \sum_{i=1}^{N_0} \Xi_{\Theta}^{(i)} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n C_{m,n}^{(i)} \cos \left(m \left(\varphi_0^{(j)} - \varphi_0^{(i)} \right) \right) P_n^m \left(\cos \left(\theta_0^{(j)} \right) \right) \left(\eta_0^{(j)} \right)^n \right\} - \Theta_0^{(j)}.$$

Расчеты проведены как для модельных случаев, когда число микрочастиц порядка тысячи, так и для реальной ситуации, когда число частиц кобальта достигает $N_0 \sim 10^3 - 10^5$. Для столь большого числа активных центров расчет требует существенных затрат процессорного времени. Поэтому в работе предложен метод ренормализации, который построен по принципу разбиения общего числа микрочастиц на произвольные группы с числом частиц $1 \ll n_0 \ll N_0$ и учета коллективного теплового и концентрационного взаимодействия между группами, число которых $K_0 = N_0/n_0 \gg 1$, $K_0 \ll N_0$.

В расчетах предполагается, что микрочастицы кобальта не покрыты жидкой пленкой, так как объемная доля паровых продуктов синтеза более чем в двадцать раз превосходит объемную долю жидких продуктов. Эта гипотеза согласуется с имеющимися в литературе современными экспериментальными данными и результатами наших расчетов, описанных в третьей главе.

В расчетах предполагается, что микрочастицы кобальта не покрыты жидкой пленкой, так как объемная доля паровых продуктов синтеза более, чем в двадцать раз превосходит объемную долю жидких продуктов. Эта гипотеза согласуется с имеющимися в литературе современными экспериментальными данными и результатами наших расчетов, описанных в третьей главе. До момента наступления теплового взрыва температуры активных центров только на несколько градусов выше средней температуры гранулы. Рост температуры внутри реакторной трубки приводит к тепловому взрыву – скачкообразному росту температур активных центров (Рис. 4). Температура активных центров достигает существенных значений, при этом основной объем гранулы перегрет по сравнению с объемом реакторной трубки заметно ниже. Значения температуры достигают близких к температуре плавления алюминия величин. Это согласуется с реальными наблюдениями изменения внутренней структуры гранулы после теплового взрыва (Рис. 3).

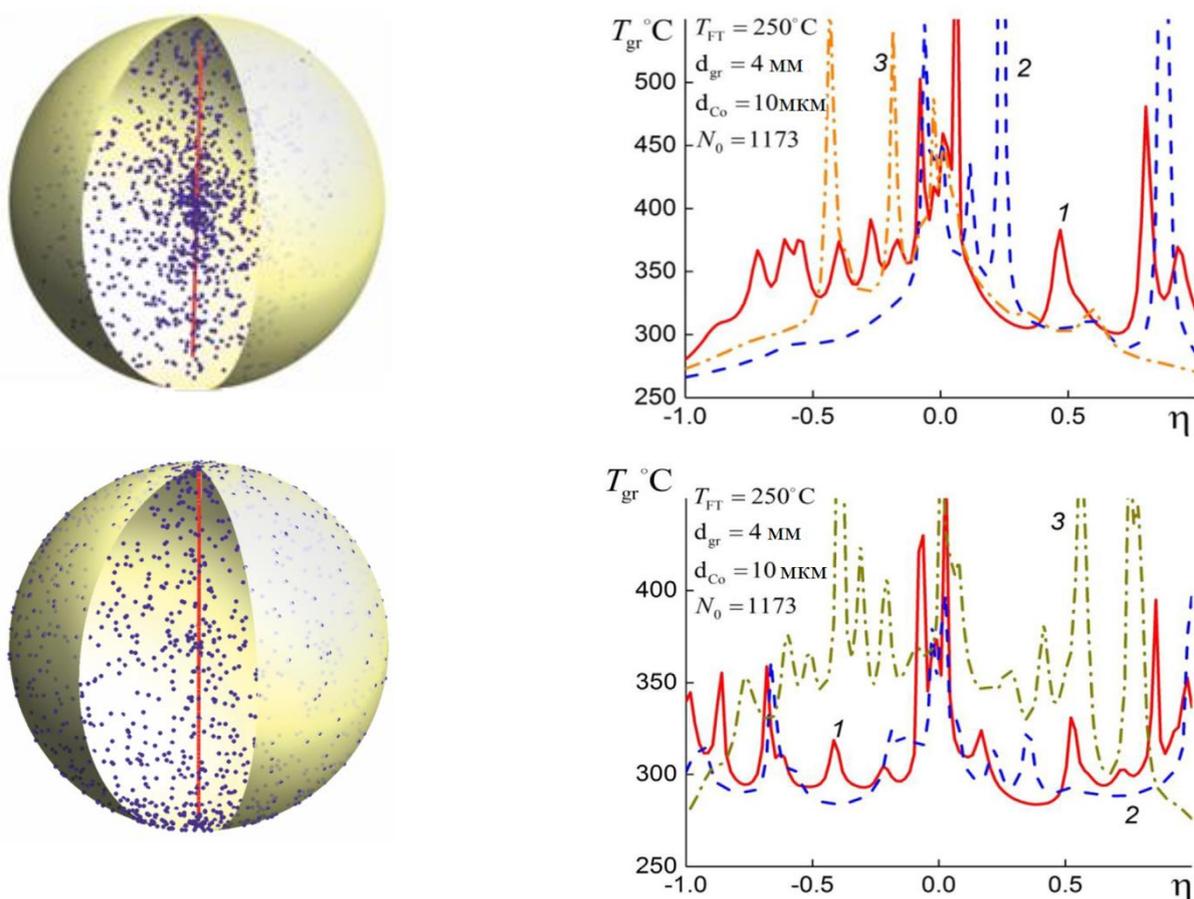


Рис. 4. Локальные перегревы активных центров после теплового взрыва. Представлены температуры вдоль произвольного диаметра

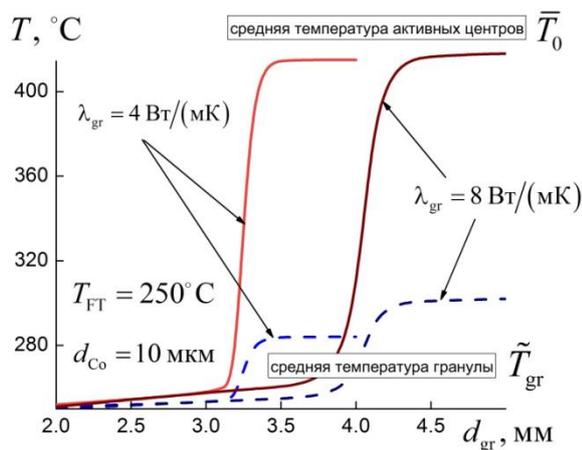


Рис. 5. Зависимость границы теплового взрыва от диаметра гранулы

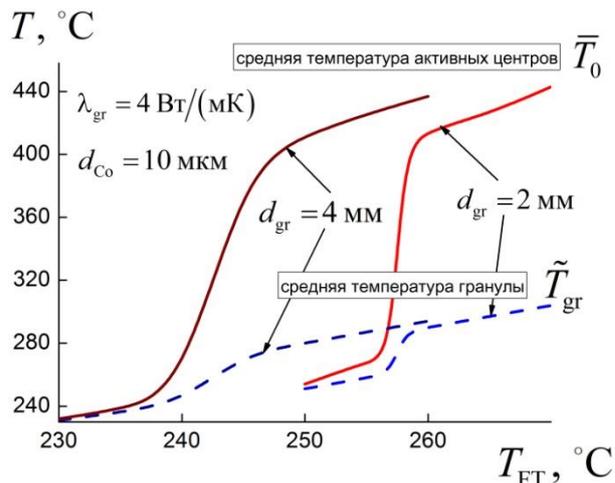


Рис. 6. Зависимость границы теплового взрыва от температуры внутри реакторной трубки

Представлены результаты численного моделирования влияния размеров гранулы и температуры внутри реакторной трубки на границу теплового взрыва (Рис. 5, 6).

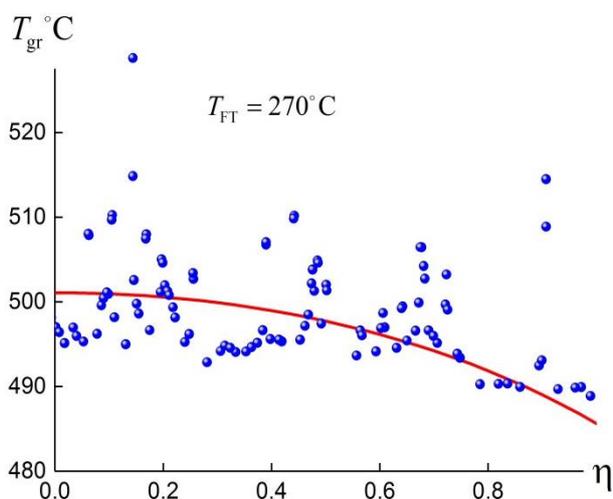


Рис. 7. Сопоставление результатов расчета температуры активных центров после теплового взрыва по гомогенной модели и модели дискретных центров

Расстояние между активными центрами порядка их диаметра. Видно качественное отличие. Вследствие случайного расположения активных центров возможно локальное увеличение концентрации микрочастиц кобальта. Это приводит к существенным местным перегревам центров реакции.

На рисунках \bar{T}_0 – средняя температура активных центров, \tilde{T}_{gr} – средняя температура объема гранулы. Видно, что после наступления теплового взрыва резко увеличивается различие между средней температурой гранулы и активными центрами. Раннему наступлению теплового взрыва способствует рост температуры реакторной трубки, а также снижение коэффициента теплопроводности гранулы и увеличение ее диаметра.

На Рис. 7 показаны результаты расчетов по гомогенной модели и модели дискретных центров.

Во второй главе построена методика оценки тренда температуры реакторной зоны в случае возникновения автоколебаний температуры, которые являются предвестниками аварийной ситуации.

Для прогноза тепловой стабильности реактора используется экстраполяция температуры реакторной зоны во времени за пределы экспериментально наблюдаемых значений. Рост температуры на 10-20°C может привести к неуправляемому росту тепловыделения и к тепловому взрыву. Поэтому контроль тренда температуры реакторной зоны является актуальной практической задачей. Мы проводим экстраполяцию с привлечением первой и второй производной регистрируемой температуры реакторной зоны. Экспериментальные данные по нестационарным режимам опытно-промышленного реактора, использованные в работе, получены в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов ФГБНУ (ТИСНУМ, Москва, Троицк). Известно, что расчет производных от функции со случайными ошибками является некорректной по Адамару математической задачей. Литературный обзор показывает, что адекватный метод расчета производных основан на методе регуляризации, разработанном А.Н. Тихоновым для решения некорректных задач. Мы получаем универсальный алгоритм, в котором сетка по времени может быть неравномерна, число экспериментальных данных может меняться. Кроме того, метод регуляризации позволяет выделить физически обоснованные макроколебания температуры на фоне малых случайных флуктуаций температуры, обусловленных несовершенством измерительной аппаратуры. Расчет производных $\varphi(t)$ функции со случайными ошибками $f(t)$ проводим на основе решения интегрального уравнения Фредгольма первого рода

$$\int_0^t \frac{(t-\tau)^{j-1}}{(j-1)!} \varphi(\tau) d\tau = f(t), \quad \varphi(t) = \frac{d^j f(t)}{dt^j}, \quad (3)$$

где функция $f(t)$ удовлетворяет условиям $f(0) = \frac{df(0)}{dt} = \frac{d^2 f(0)}{dt^2} = \dots = 0$.

Уравнение для расчета производных записываем в обобщенном операторном виде

$$\hat{A}\varphi = \int_a^b K(t, \tau) \varphi(\tau) d\tau = f(t), \quad t \in [c, d].$$

Решение операторного уравнения ищем как минимум стабилизирующего функционала

$$\Phi[\varphi(\tau)] = \rho^2 (\hat{A}\varphi, f) + \alpha \Omega[\varphi(\tau)]. \quad (4)$$

Здесь $\rho^2(f_1, f_2) = \int_c^d [f_1(t) - f_2(t)]^2 dt$ – квадрат расстояния между двумя

функциями; α – параметр регуляризации, величину которого выбираем из расчетов.

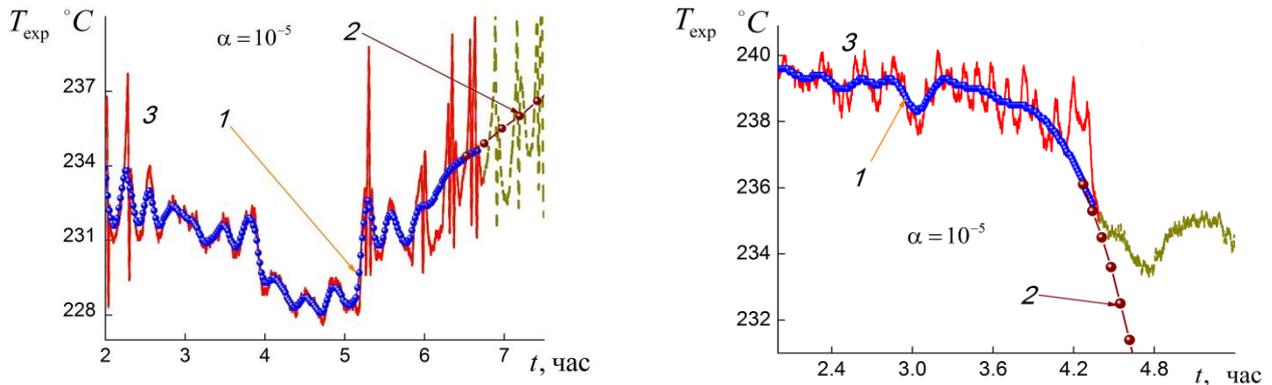


Рис. 8. Экстраполяция экспериментальных данных. Пунктиром показан весь диапазон экспериментальных значений. Сплошная кривая — часть экспериментальных значений, использованная для расчета производных, 1 — восстановленное поведение температуры по первой производной, 2 — экстраполяция, 3 — исходные экспериментальные данные.

Стабилизирующий функционал А.Н. Тихонова задаем в виде

$$\Omega[\varphi(\tau)] = \int_a^b \left\{ p(\tau)\varphi^2(\tau) + q(\tau)\left(\frac{d\varphi(\tau)}{d\tau}\right)^2 + g(\tau)\left[\frac{d^2\varphi(\tau)}{d\tau^2}\right]^2 \right\} d\tau,$$

где $p(\tau)$, $q(\tau)$, $g(\tau)$ – функции, предназначенные для управления степенью гладкости экстремали $\varphi(\tau)$ и ее производных.

Минимизация функционала (4) приводит к интегро-дифференциальному уравнению для расчета первых и вторых производных функции $f(t)$ с макроколебаниями и со случайными ошибками измерений. В линейном интегро-дифференциальном уравнении производные аппроксимируем конечными разностями, а интегральное слагаемое по формуле трапеций. Для расчета значений производных в заданных точках получаем систему линейных алгебраических уравнений с явным диагональным преобладанием.

Из уравнения (3) видно, что подстановка найденных производных в интеграл приводит к сглаженным значениям исходной функции $f(t)$. На Рис. 8 показана сглаженная функция $f(t)$, а также тренд температуры, построенный по наблюдаемым ранее экспериментальным данным. Часть экспериментальных данных используется для верификации предложенного алгоритма.

В третьей главе представлена методика для расчета термодинамического равновесия в продуктах синтеза Фишера – Тропша. При постоянном давлении и температуре система достигает термодинамического равновесия в минимуме потенциала Гиббса. С точки зрения статистической физики минимум потенциала Гиббса обеспечивает максимальную вероятность реализации стационарного состояния. Согласно идеям неравновесной термодинамики, скорость релаксации системы к равновесию пропорциональна отрицательному значению градиента вероятности реализации актуального состояния. На основе этих идей предложена единая универсальная методика расчета как корней уравнения состояния, так и равновесного состава жидкости и пара в продуктах синтеза. Равновесные значения достигаются как стационарные решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений. При этом алгоритмы расчета температур и концентраций синтез-газа на активных центрах внутри гранулы и доли жидкой и паровой фаз в продуктах синтеза одинаковы. Традиционно расчет равновесного состава в термодинамической системе осуществляется на основе уравнений Рэчфорда-Райса, численное решение которых нестабильно и требует различных алгоритмов поиска корней уравнений состояния и равновесного состава. Уравнения Рэчфорда-Райса никак не отражают условие минимума потенциала Гиббса. Мы используем кубическое уравнение состояния Пенга-Робинсона с простыми правилами смешения Ван-дер-Ваальса. Система уравнений для расчета равновесных параметров продуктов синтеза в состоянии жидкости и пара имеет вид

$$\tau^* \frac{dV^L}{d\tau} = -\beta^L W \left\{ \frac{P - P_{EQS}(T, V^L)}{R^\circ T} \right\}, \quad \tau^* \frac{dV^V}{d\tau} = -\beta^V W \left\{ \frac{P - P_{EQS}(T, V^V)}{R^\circ T} \right\},$$

$$\tau^* \frac{dN_i^L}{d\tau} = -W \left\{ \ln(\hat{\phi}_i^L) - \ln(\hat{\phi}_i^V) + \ln(X_i^L) - \ln(X_i^V) \right\}.$$

Здесь T, P – температура и давление; β^L, β^V – молярные доли жидкости и пара; V^L, V^V – молярные объемы жидкости и пара; $P_{EQS}(T, V)$ – уравнение состояния; R° – универсальная газовая постоянная; N_i^L – число молей в растворе, N_0 – общее число молей в системе; X_i^L, X_i^V – концентрации компонентов в растворе и паре; ϕ_i^L, ϕ_i^V – парциальные коэффициенты фугитивности компонента в растворе, выражающие отклонение термодинамических потенциалов реального вещества от приближения идеального газа; W – параметр пропорциональный вероятности реализации случайного состояния системы

$$W \sim \exp\left(-N_0 \frac{\Delta\tilde{G}^{id}}{R^\circ T}\right).$$

Отклонение потенциала Гиббса двухфазной системы от состояния идеального газа равно

$$N_0 \frac{\Delta \tilde{G}^{\text{id}}}{R^{\circ} T} = \sum_{i=1}^{M_0} \left[N_i^L \ln \left(\frac{\hat{f}_i^L}{X_i^L P} \right) + N_i^V \ln \left(\frac{\hat{f}_i^V}{X_i^V P} \right) \right],$$

где f_i^L, f_i^V – фугитивности компонентов в состоянии раствора и пара.

Показано изменение потенциала Гиббса вблизи линии насыщения для одного вещества (Рис. 9). В равновесии потенциалы Гиббса насыщенной жидкости и пара совпадают. Рис. 10 иллюстрирует удовлетворительное несогласие расчетных и экспериментальных данных, заимствованных из литературы.

Представлены результаты расчетов распределения продуктов синтеза в жидкой и паровой фазах в реакторной трубке (Рис. 11, 12). Из сопоставления результатов видно, что объемная доля продуктов синтеза в состоянии пара более, чем в двадцать раз превосходит объем жидких продуктов. Это подтверждает использованное ранее предположение о том, что активные центры – микрочастицы кобальта можно рассматривать в «сухом» состоянии.

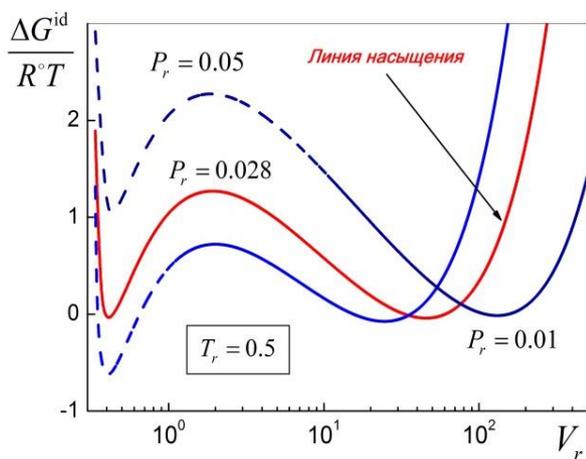


Рис. 9. Потенциал Гиббса при равновесии жидкость-пар для одиночного вещества

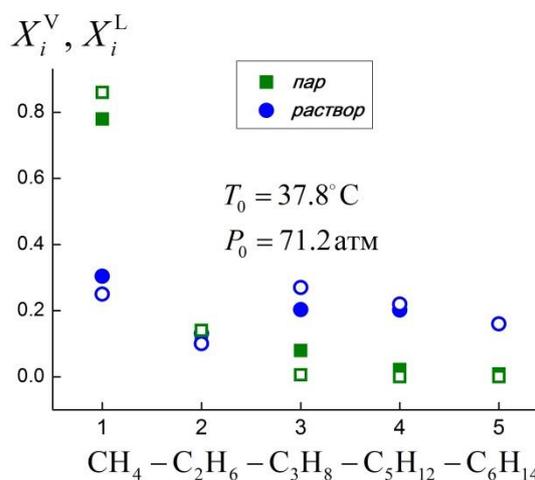


Рис. 10. Результаты расчета равновесия жидкость-пар. Сплошные точки – данные экспериментов, открытые точки – расчет

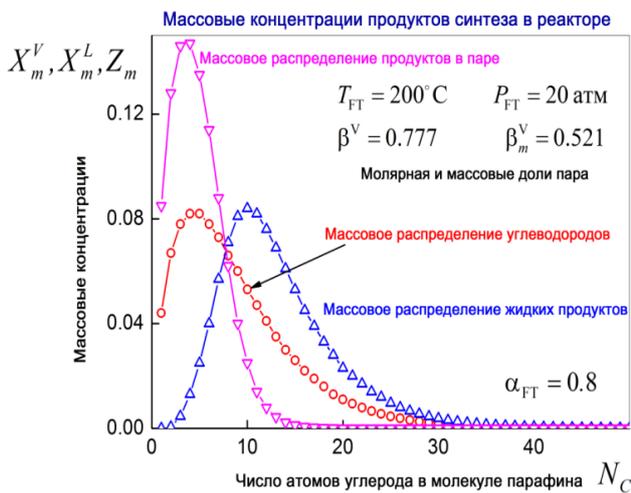


Рис. 11. Состав жидких и паровых продуктов. Массовое распределение углеводородов по формуле Шульца-Флори

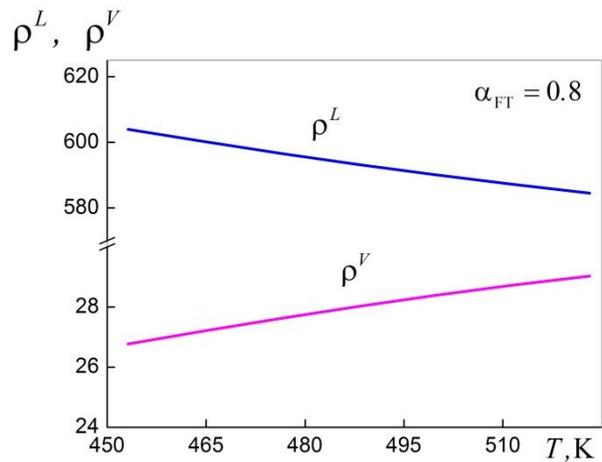


Рис. 12. Плотность продуктов синтеза в жидкой и паровой фазе от температуры реакторной трубки

Основные результаты диссертационной работы

1. Предложена принципиально новая модель катализатора синтеза с локальными центрами реакции, распределенными внутри пористой основы гранулы. На основе идеи самосогласованного поля построена итерационная методика расчета температуры и концентрации компонентов синтез-газа на активных центрах.

2. Показано, что в штатном режиме работы реактора синтеза Фишера – Тропша микрочастицы кобальта перегреты всего на несколько градусов по сравнению с основным объемом гранулы. После теплового взрыва температуры активных центров достигают существенных значений, сравнимых с температурой плавления алюминия. При этом температура поверхности гранулы существенно ниже.

3. Показано, что результаты расчетов по гомогенной модели и модели дискретных активных центров качественно отличаются. Случайное расположение микрочастиц внутри гранулы моделирует агломерацию микрочастиц кобальта в реальных гранулах. Показано, что в этом случае наблюдаются существенные локальные перегревы активных центров.

4. На основе метода решения некорректных задач, предложенного в работах А.Н. Тихонова, построена методика экстраполяции температуры реакторной трубки за пределы экспериментальных значений температуры при макроколебаниях и случайных флуктуациях опытных данных.

5. На основе прямой численной минимизации потенциала Гиббса предложена единая методика расчета термодинамического равновесия жидких и

паровых продуктов синтеза Фишера – Тропша. Расчет молярных объемов и концентраций компонентов раствора и пара реализуется на основе решения системы нестационарных уравнений, вытекающих из принципов неравновесной термодинамики и идей статистической физики.

6. Показано, что в штатном режиме объемная доля паровых продуктов более чем в двадцать раз превосходит объемную долю жидких. Обосновано предположение, что диффузия компонентов синтез-газа идет по паровой фазе.

Основные результаты диссертации отражены в работах:

1. Деревич И.В., Фокина А.Ю. Численное моделирование капельного охлаждения продуктов конверсии метана в синтез-газ // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. Вып. 8. С. 1–20. URL: <http://engjournal.ru/catalog/mathmodel/hidden/886.html> (дата обращения: 10.03.2018). (1,5 п.л./0,8 п.л.).

2. Деревич И.В., Фокина А.Ю. Математическая модель катализатора синтеза с локальными центрами реакции // Математика и математическое моделирование. МГТУ им. Н.Э.Баумана. Электронный журнал. 2017. № 3. С. 13–31. URL: <http://www.mathmelpub.ru/jour/article/view/71> (дата обращения: 10.03.2018). (1,8 п.л./0,9 п.л.).

3. Derevich I.V., Fokina A.Yu. Mathematical model of Fischer-Tropsch catalyst pellet with pointed centers of synthesis // Journal of Physics: Conference Series. 2017. V. 891 012111. P. 1–20. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/891/1/012111> (дата обращения: 10.03.2018). (2,4 п.л./1,2 п.л.).

4. Деревич И.В., Фокина А.Ю. Математическая модель теплопереноса в грануле катализатора с точечными центрами реакции // Инженерно-физический журнал. 2018. Т. 91. №1. С. 46–57. (1,5 п.л./0,8 п.л.).

5. Derevich I.V., Fokina A.Yu. Mathematical model of heat transfer in the catalyst granule with point reaction centers // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2018. V. 91. No. 1. P. 40–51. (1,5 п.л./0,8 п.л.).

6. Heat and mass transfer in Fischer–Tropsch catalytic granule with localized cobalt microparticles/ I.V. Derevich [et al.] // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2018. V.121. P. 1335–1349. (2,5 п.л./0,5 п.л.).