

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ФИШЕРА—ТРОПША

АННОТАЦИЯ

Представлена модель гидродинамики, тепло- и массопереноса в реакторе каталитического синтеза жидких углеводородов по технологии Фишера—Тропша. Рассмотрена новая схема реактора проточного типа. Разработана методика расчета теплофизических свойств тяжелых углеводородов с числом атомов углерода более 20. Предложена кинетическая модель для расчета продуктов синтеза Фишера—Тропша. Создана методика расчета роста пузырьков синтез-газа в жидких продуктах. Реализована модель процессов массопереноса в реакторе проточного синтеза Фишера—Тропша.

1. ВВЕДЕНИЕ

Добыча нефти в России осуществляется из нефтяных пластов, залегающих на глубинах более 2 км. Поднимаемая нефть содержит большое количество нефтяного газа (до 100 м³/т (нефти)). Утилизация этого газообразного органического топлива, содержащего значительный объем тяжелых углеводородов, является актуальной задачей, связанной с экономическими и экологическими проблемами. Один из путей решения — получение искусственной «нефти» из синтез-газа — смеси оксида углерода и водорода по технологии Фишера—Тропша [1]. Экономически выгодным оказывается получение синтетического дизельного топлива. Реакции синтеза — каталитические, проходят на поверхности некоторых металлов, например, железа, кобальта и др. В работе рассмотрен синтез на поверхности катализатора, содержащего соли кобальта.

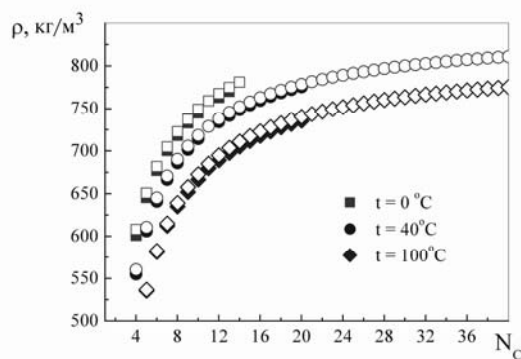
Реакторы для проведения синтеза Фишера—Тропша можно разделить на два класса. Во первых, реакторы с неподвижным слоем зернистого катализатора, через который прокачивается синтез-газ. Ко второму классу относятся slurry-реакторы, где частицы катализатора взвешены на межфазной границе жидкость — синтез-газ [2]. Каждый из этих классов реакторов имеет свои недостатки и преимущества. В настоящее время более перспективны slurry-реакторы. В slurry-реакторах, работающих в результате дробления газовой фазы высокоскоростными мешалками, газовые пузыри имеют широкий спектр диаметров, что снижает стабильность функционирования реактора. В настоящей работе рассмотрен реактор проточного типа с жидкими продуктами синтеза, в котором пузырьки синтез-газа образуют-

ся в результате прокачивания газа через распределительную решетку в нижней части реактора. В этом случае размеры и спектральный состав пузырьков можно эффективно контролировать. В отличие от существующих теоретических моделей мы рассматриваем подробный фракционный состав жидких продуктов синтеза, что позволяет правильно учитывать влияние состава на свойства жидкой смеси в зависимости от характеристик катализатора. В работе учитываются парафиновые соединения, которые составляют подавляющую долю продуктов синтеза. Молярное распределение синтезируемых продуктов определяется параметром α , связанным со свойствами катализатора и в дальнейших расчетах значение α задается. В работе используется подробная модель роста и динамики пузырьков газа в сочетании с расчетами гидродинамики и кинетики процесса синтеза.

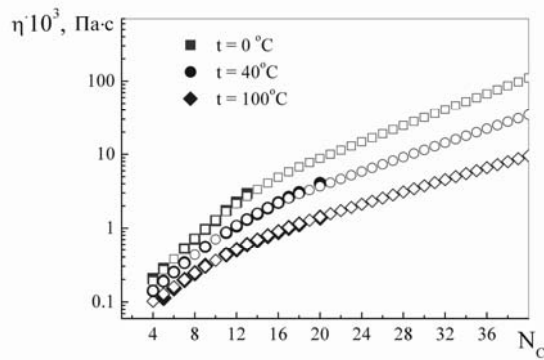
2. РАСЧЕТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАФИНОВ

Вследствие неполноты экспериментальных данных определение теплофизических свойств тяжелых углеводородов с числом атомов более 20 представляет актуальную задачу. Мы использовали литературные методики для расчета критических свойств тяжелых парафиновых углеводородов с последующим привлечением полуэмпирических корреляций [3].

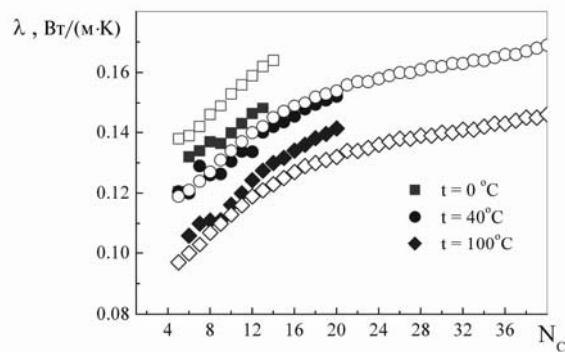
Сопоставление с экспериментальными данными для ряда парафинов иллюстрируется на рис. 1.



a)



б)

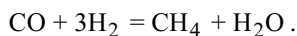
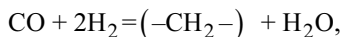


в)

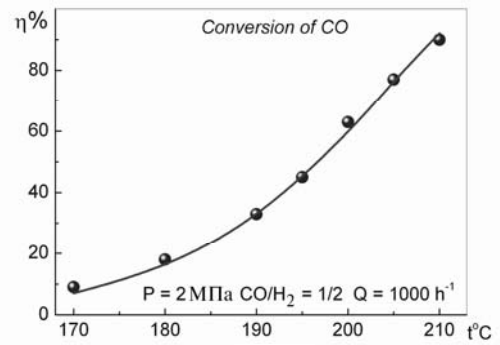
Рис. 1. Сопоставление с экспериментальными данными результатов расчета (открытые точки) плотности (а), коэффициентов динамической вязкости (б) и теплопроводности парафинов (в): закрытые точки — экспериментальные данные [4]

3. МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

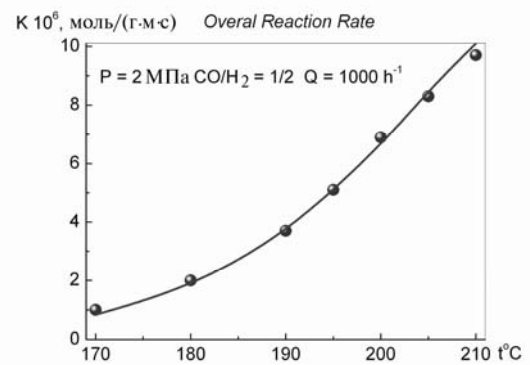
Несмотря на значительное число работ по созданию подробных кинетических моделей реакций синтеза, при расчетах реакторов выбираются более простые модели, требующие небольшого числа настраиваемых констант. Мы адаптировали кинетическую модель [5— 7]:



Первая реакция в (1) моделирует образование на поверхности катализатора активного элемента цепи. Молекулярное распределение углеводородов по модели Флори характеризуется соотношением между вероятностями обрыва и роста цепи α . Вторая реакция — «водяной сдвиг» и третья реакция — дополнительная генерация метана. Константы модели выбираются на основе анализа литературных данных и данных экспериментов, проведенных в Центре исследований и разработок ЮКОС.



а)



б)

Рис. 2. Сопоставление результатов расчета по модели работы (кривые) с экспериментальными данными ЦИР ЮКОС (точки)

На рис. 2 показано сопоставление с экспериментом результатов расчета степени конверсии СО и наблюдаемой скорости синтеза углеводородов.

4. МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПУЗЫРЬКОВ

Модель роста пузырьков основана на работе [8], обобщающей результаты более ранних работ [9 - 11]. Привлекается уравнение Релея роста сферического пузырька

$$R_b \frac{d^2 R_b}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR_b}{dt} \right)^2 + \frac{4}{3} \frac{\nu_f}{R_b} \frac{dR_b}{dt} = \frac{P(R_b) - P_f}{\rho_f}.$$

Уравнения подъема пузырька центра имеют вид

$$\frac{dy_b}{dt} = u_b; \quad \frac{d}{dt} \left[\left(\rho_g + \frac{11}{16} \rho_f \right) \Omega_b u_b \right] = F_{b1}. \quad (2)$$

В межфазную силу, стоящую в правой части (2), включены слагаемые, описывающие капиллярные эффекты, силу Архимеда, силу гидравлического сопротивления, эффект, связанный с воздействием струи газа при входе в пузырек и дополнительных напряжений, возникающих в потоке (3):

$$F_{bl} = -\pi d_o \sigma_f \cos \theta + (\rho_f - \rho_g) g \Omega_b - \frac{1}{2} C_D \rho_f \pi R_b^2 u_b^2 + 4\pi R_b^2 (P_f - P_g) \psi + \frac{1}{2} C_L \rho_f \pi R_b^2 u_b^2. \quad (3)$$

Отрыв пузырька происходит, когда высота подъема его центра становится выше, чем радиус пузырька.

Коэффициент поверхностного натяжения и теплофизические свойства смеси высокомолекулярных углеводородов рассчитываются по методике, разработанной авторами.

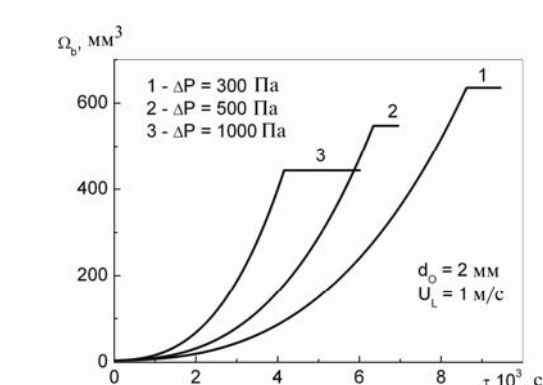


Рис. 3. Зависимости объема пузырьков от времени для различных перепадов давления на отверстии

На рис. 3 представлена динамика роста объема пузырьков при различных перепадах давления на распределительной решетке при одинаковом радиусе отверстий. Видно, что увеличение перепада давления приводит к увеличению частоты образования пузырьков и снижению их конечного объема. В то же время дальнейший рост давления на решетке приводит к образованию сплошной газовой струи. Этот эффект объясняется на основе сопоставления времен роста и эвакуации пузырьков вблизи решетки. В работе используется оценка условий образования газовой струи при увеличении расхода синтез-газа.

5. РАСЧЕТ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

Схема проточного реактора Фишера-Тропша показана на рис. 4. В систему уравнений, описывающую гидродинамику и массоперенос, включены также уравнения для расчета газовых и жидких продуктов синтеза, концентрации синтез-газа. Оценивается число частиц катализатора, которое может нести одиночный пузырек.

Процесс синтеза углеводородов существенно экзотермическая реакция. Теплота образования иллюстрируется на рис. 5.



Рис. 4. Схема проточного реактора синтеза Фишера-Тропша

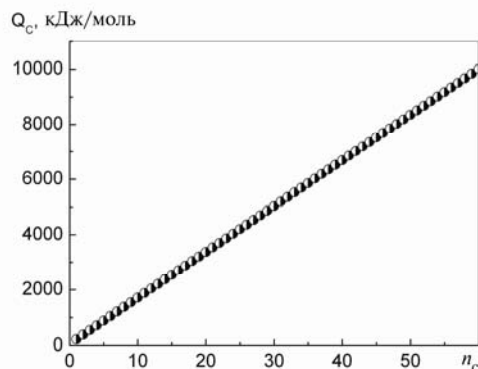


Рис. 5. Теплота образования углеводородов в зависимости от числа атомов углерода

В ходе расчетов определяется тепловой эффект реактора и необходимое количество воды, обеспечивающее постоянство температуры в реакторе. Этот расчет проведен в рамках термодинамических оценок.

Рис. 6 иллюстрирует поведение газообразных и жидких продуктов синтеза по высоте реактора. Представлены результаты расчетов для экспериментального реактора, создаваемого в настоящее время. Видно, что в ходе синтеза образуется значительное количество воды, которая при условиях работы реактора находится в состоянии пара. Значение параметра α , характеризующего состав синтетических продуктов, соответствует преимущественному получению дизельного топлива.

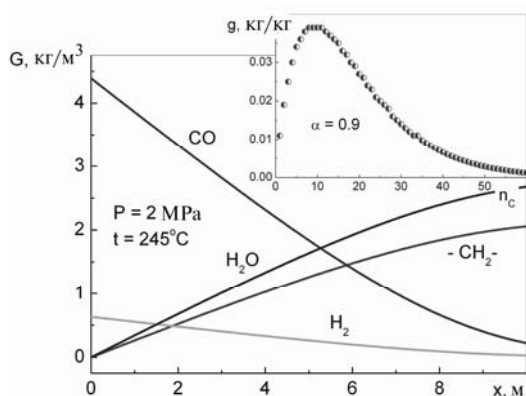


Рис. 6. Изменение концентрации продуктов синтеза и синтез-газа по высоте реактора. Наверху рисунка показано распределение продуктов синтеза от числа атомов углерода

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые создана математическая модель проточного реактора каталитического синтеза по технологии Фишера-Тропша.

На основе анализа экспериментальных данных определены константы кинетической модели, учитывающей побочные реакции.

В модели учитывается детальный состав продуктов синтеза, что позволяет корректно рассчитывать теплофизические свойства жидких и газовых продуктов синтеза.

Описывается динамика роста пузырьков синтез-газа в жидких продуктах. Оценивается число частиц катализатора, находящихся на межфазной поверхности газ-жидкость.

Математическая модель позволяет проводить прогнозные расчеты эффективности работы подобных реакторов в целях выбора оптимальных конструктивных и технологических параметров.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

C_D, C_L — коэффициенты гидравлического сопротивления;

d_o — диаметр отверстия, м;

n_C — число атомов углерода в молекуле;

R_b — радиус пузырька, м;

P — давление, Па;

u_b — высота подъема пузырька, м;

u_b — скорость подъема пузырька, м/с;

U_f — скорость жидких продуктов в реакторе, м/с;

ΔP — перепад давления на отверстии, Па;

Ω_b — объем пузырька, м³;

σ_f — коэффициент поверхностного натяжения, Н/м;

ρ — плотность, кг/м³;

Индексы:

g — газ;

f — жидкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р.** Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. М.: Изд., 1954. 670 с.
2. **Saxena, S.C., Rosen, M., Smith, D.N., Ruether, J.A.** Mathematical modeling of Fischer-Tropsch slurry bubble column reactors // Chem. Eng. Commun. 1986. Vol. 40, P. 97—151.
3. **Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982, 592 с.
4. **Варгафтик Н.Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 780 с.
5. **Dry, M.E.** Catalytic aspects of industrial Fischer-Tropsch synthesis // J. Mol. Catal. 1982. Vol. 17. P. 133—144.
6. **Iglesia, E., Reyes, S.C., Madon, R.J., Soled, S.L.** Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors, in E.E. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, eds., Advances in Catalysis. Vol. 39. Academic Press, New York, 1993. P. 221—302.
7. **Iglesia E.** Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts: structural requirements and reaction pathways // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. Vol. 107, P.153—162.
8. **Афган Н.Х., Деревич И.В.** Математическая модель массообменного аппарата для получения вспененной жидкости заданной микроструктуры // ТОХТ. 2002. Т. 36. № 1. С. 25-33.
9. **Davidson, L., Amick, E. H. Jr.** Formation of gas bubbles at horizontal orifices // AIChE J. 1956. Vol. 2 .N 3. P. 337-342.
10. **Hayes III, W. B., Hardy, B. W., Holland, C. D.** Formation of gas bubbles at submerged orifices // AIChE J. 1959. 5. Vol. 3. P. 319—324.
11. **R.Kumar, N.R. Kumar.** The Formation of Bubbles and Drops // Advanced in Chemical Engineering. 1980. Vol. 8. P. 256—65.