

УДК 62-623

ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ СХЕМ В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н₂

© 2010 А.П. Савостьянов, Г.Б. Нарочный, Н.Д. Земляков, Р.Е. Яковенко

Южно-Российский государственный технический университет, г. Новочеркасск

Поступила в редакцию 11.11.2010

В статье показано, что интенсификация теплопереноса возможна путем увеличения линейной скорости реакционного потока, которая достигается за счет организации циркуляции газов. При этом снижается внешнедиффузионное торможение. В широком диапазоне технологических параметров (давление, температура, состав, объемная скорость газа) выполнены расчеты по влиянию линейных скоростей реакционного потока и, соответственно, кратности циркуляции на процесс теплообмена в трубчатом реакторе. С помощью математической модели процесса синтеза углеводородов определено влияние кратности циркуляции на его производительность. При увеличении кратности циркуляции более 5 прирост производительности процесса замедляется. Рекомендуемая кратность циркуляции, полученная теоретически, составляет 5-70. Оптимальное значение кратности циркуляции изменяется в зависимости от давления, объемной скорости газа, состава исходной газовой смеси.

Ключевые слова: *синтез Фишера-Тропша, синтетические жидкие углеводороды, циркуляция, коэффициент теплоотдачи, объемная скорость газа, производительность*

Для создания технологии получения синтетических жидких углеводородов (СЖУ), способной конкурировать с нефтяными методами получения углеводородного сырья, в частности для моторных топлив, необходима инновационная политика направленная на оптимизацию затрат в разработанных и успешно эксплуатируемых производствах. Мировыми лидерами в промышленном освоении таких технологий являются известные компании Shell, Sasol [1]. Активно разрабатывают и патентуют свои разработки ведущие нефтяные компании Exxon, ExxonMobil, Chevron, BP и т.д. [2]. Основные усилия специалистов направлены на снижения затрат на всех трех стадиях процесса СЖУ – получения синтез-газа, синтеза Фишера Тропша (ФТ) и переработки первичных продуктов синтеза.

Савостьянов Александр Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии. E-mail: savost@hotmail.ru

Нарочный Григорий Борисович, кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии неорганических и органических веществ. E-mail: narochgb@bk.ru

Земляков Николай Дмитриевич, кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии неорганических и органических веществ

Яковенко Роман Евгеньевич, аспирант. E-mail: jakovenko@lenta.ru

Стадия синтеза углеводородов по методу ФТ во многом определяет экономику процесса СЖУ. Выход углеводородов и их стоимость зависят от схемы организации процесса и каталитического слоя, применяемого катализатора, конструкции реактора. Проблема выбора активного компонента катализаторов для процесса ФТ в настоящее время принципиально решена. Общеизвестны для применения в промышленном масштабе в качестве этих компонентов два металла – железо и кобальт. На их основе синтезированы и продолжают совершенствоваться различные марки катализаторов [3]. Значительные исследования выполнены по конструированию реакторов [4]. Предложены реакторы следующих типов: суспензионные (сларри-реактор), с псевдооживленным слоем катализатора, полочные (аксиального и радиального типов) и трубчатые. Последние нашли промышленное применение.

Основной проблемой эксплуатации реакторов синтеза ФТ является обеспечение эффективного теплоотвода из зоны реакции. Процесс сильно экзотермический и составляет в расчете на атом углерода в структурной единице $-CH_2 - 150$ кДж. При работе катализатора в адиабатическом режиме температура в слое поднимается примерно на $15^\circ C$ при срабатывании 1% СО [5]. Исходя из условий работы основных катализаторов процесса кобальта ($200-240^\circ C$, $P=0,1-2,0$ МПа) и железа ($250-300^\circ C$, $P=1,0-4,0$ МПа) нетрудно подсчитать, что при степени конверсии оксида углерода

более 2,5-3,0% при адиабатическом режиме работы указанных катализаторов температура в слое превысит верхний температурный предел их эксплуатации. Значительное повышение температуры реакции синтеза ФТ ведет к снижению селективности процесса, образованию метана, закоксовыванию катализаторов и, в конечном итоге, к их дезактивации и спеканию.

Решение этой задачи возможно путем изменения организации проведения процесса ФТ, в частности за счёт рецикла отработавшего синтез-газа, предварительно удалив из него конденсируемые продукты синтеза (высоко- и низкокипящие фракции углеводородов, воду). Сложность этой задачи в отличие от классических циркуляционных технологий синтеза аммиака, метанола заключается в том, что возвращение в цикл отработанного синтез-газа существенно меняет параметры процесса ФТ: тепло- и массообмен, гидродинамику в слое катализатора, соотношение реакционных компонентов, селективность. Решение её многовариантно и требует тщательной проработки в каждом конкретном случае при изменении организации массовых потоков. Поиск вариантов рецикла непрореагировавшего синтез-газа ведут основные лидеры на рынке компании Shell, Sasol [6].

Цель настоящей работы: рассмотрение закономерностей синтеза углеводородов в циркуляционном режиме.

Исследования выполнены для трубчатого реактора, который не сложен в эксплуатации и представляет собой набор узких длинных трубок, в которые помещен катализатор. Межтрубное пространство заполнено теплоносителем, обычно водой, которая на выходе из реактора превращается в пар. Эти реакторы легко подвергаются масштабированию, вместе с тем не лишены и недостатков. Наличие большого количества трубок (около 10000 шт.) длиной до 10 м и диаметром не более 60 мм обуславливает высокое гидравлическое сопротивление реактора. Вследствие высокого градиента давления по высоте реакционной зоны, гидродинамика в слое катализатора неоднородна. Реакция ФТ на катализаторах с размером гранул более 2 мм протекает в диффузионной области и скорость её зависит от внешне- и внутридиффузионного торможения [7, 8]. Снижение его за счёт увеличения линейной скорости газа и уменьшения размера частиц катализатора приводит к росту гидравлического сопротивления реактора со всеми вытекающими из этого отрицательными факторами. Для эффективной работы такого реактора необходимо обеспечить оптимальное значение размеров частиц

катализатора и линейных скоростей синтез-газа.

Снижение градиента давления можно добиться за счёт уменьшения объёма катализатора, то есть числа реакционных труб. Для компенсации неизбежной потери производительности реактора следует повысить общую степень конверсии СО (выше 25%). Этого можно достигнуть за счёт рецикла прореагировавшего синтез-газа, предварительно удалив из него конденсируемые продукты. За счёт рецикла возрастет объём перерабатываемого газа, увеличится линейная скорость и, соответственно, турбулизация газа в слое, повысятся коэффициенты тепло- и массопередачи. Это даст возможность использовать более крупные гранулы катализатора и создаст условия по обеспечению его изотермичности по всей длине каталитического слоя. Промежуточное удаление продуктов синтеза, особенно воды, улучшит кинетику процесса, что существенно для катализаторов на основе железа. Рецикл увеличит долю инертных в циркулирующем газе, что, до определенного предела, благоприятно скажется на теплосъеме и обеспечит изотермичность реактора. Для этого необходимо найти баланс между подачей свежего и циркулируемого синтез-газа и сдуваемого из цикла синтез-газа, то есть кратность циркуляции.

Влияние всех этих факторов можно определить экспериментально, однако для проведения эксперимента следует рассчитать границы изменения технологических параметров: объёмной скорости газа (ОСГ), температуры, давления, коэффициентов теплоотдачи, кратность циркуляции. На первом этапе в задачу исследований входило определение расчётным путем значений линейных скоростей газа (ω_0), при которых начинается существенный рост коэффициента теплоотдачи. В исследуемой области значений ω_0 теплоперенос в слое катализатора будет происходить преимущественно за счёт конвекции. Максимальный конвективный теплоотвод позволит обеспечить изотермичность по всей длине каталитического слоя. Упрощенная схема теплопередачи в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора представлена на рис. 1.

Общее уравнение для теплопередачи имеет вид:

$$Q = K \cdot F (t_2 - t_x) \quad (1),$$

где K коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (2)$$

где $\frac{1}{\alpha_1}$ и $\frac{1}{\alpha_2}$ – термическое сопротивление потока и теплоносителя; $\frac{\delta}{\lambda}$ – термическое сопротивление стенки (δ – толщина стенки реакционной трубки; λ – коэффициент теплопроводности материала реакционной трубы).

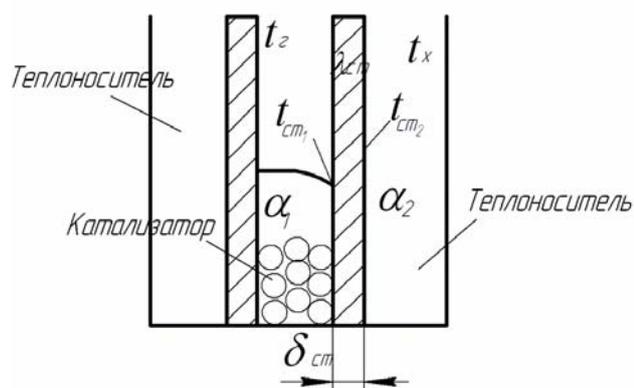


Рис. 1. Схема теплопередачи в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора

При теплопередаче через металлическую стенку термическое сопротивление очень мало и им можно пренебречь, а значения коэффициента теплоотдачи $\alpha_2 \gg \alpha_1$. Если $\frac{1}{\alpha_1} \gg \frac{1}{\alpha_2}$, то величина коэффициента теплопередачи обусловлена в основном значением α_1 :

$$K \approx \alpha_1 \quad (3)$$

Основным фактором, определяющим величину коэффициента теплоотдачи, является характер движения теплоносителя (ламинарный или турбулентный). С увеличением скорости теплоносителя толщина ламинарного пограничного слоя уменьшается, вследствие чего его тепловое сопротивление понижается,

а коэффициент теплоотдачи возрастает. Для определения параметров, при которых коэффициент теплоотдачи α_1 будет наибольшим, были проведены расчеты коэффициентов теплоотдачи в интервале давлений 0,1-2,0 МПа и объемной скорости газа от 100 до 10000 ч⁻¹. При расчете использовали следующие исходные данные: состав синтез-газа: СО – 25%; Н₂ – 50%; СО₂ – 25%; средняя молекулярная масса синтез-газа: $M_{cp} = 25,8 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; средняя вязкость синтез-газа при температуре 200⁰С – $0,176 \cdot 10^{-3}$ Па/с; удельная теплоемкость синтез-газа – 7748,5 Дж/кг·К; теплопроводность синтез-газа 0,091 Вт/м·К; диаметр частиц катализатора – $3 \cdot 10^{-3}$ м; доля свободного объема катализатора – 0,43; удельная поверхность частиц катализатора – 847 м²/м³; объем катализатора – 0,00178 м³; радиус трубки – $13 \cdot 10^{-3}$ м; длина трубки – 3,3 м; коэффициент объемного расширения синтез-газа – $3,66 \cdot 10^{-3}$ 1/К; частный температурный напор – 293 К;

Гидродинамическая обстановка в слое катализатора определялась по критериальным уравнениям Рейнольдса и Нуссельта [9]. Физико-химические свойства реакционной газовой смеси определяли с помощью пакета прикладных программ «Технолог» [10]. Результаты расчетов показали, что с ростом линейной скорости увеличивается коэффициент теплоотдачи. Значительный рост коэффициента α_1 начинается при линейных скоростях газа 1-5 м/с и выше. Это объясняется изменением гидродинамики движения газа в слое катализатора от ламинарного к переходному режиму ($200 < Re < 2300$). В этих условиях значительно повышается турбулизация потока и, соответственно, коэффициент теплоотдачи увеличивается в 10-15 раз. Для давления 2,0 МПа результаты расчетов представлены в таблице.

Таблица. Расчет коэффициента теплоотдачи при давлении 2,0 МПа

| ОСГ, ч ⁻¹ | ω_0 , м/с | Критерий Рейнольдса, Re | Критерий Нуссельта, Nu | Коэффициент теплоотдачи α_1 , Вт/м ² ·К | ρ , кг/м ³ |
|----------------------|------------------|-------------------------|------------------------|---|----------------------------|
| 100 | 0,093 | 32,8 | 3,64 | 12,75 | 13,1 |
| 500 | 0,465 | 164 | 10,2 | 35,7 | |
| 1000 | 0,93 | 328 | 13,79 | 48,28 | |
| 5000 | 4,65 | 1640 | 14,51 | 50,8 | |
| 7000 | 6,57 | 2296 | 27,13 | 94,98 | |
| 10000 | 9,3 | 3280 | 37,37 | 130,8 | |

Изменение коэффициента теплоотдачи в зависимости от нагрузки по синтез-газу при давлении 0,1-2МПа представлено на рис. 2. Существенный рост коэффициента теплоотдачи

начинается при объемных скоростях газа выше 5000 ч⁻¹. Рост α_1 тем значительнее, чем выше рабочее давление. Это связано с повышением плотности (ρ) теплоносителя – реакционной

газовой смеси. Кратность циркуляции зависит от нагрузки реактора по свежему синтез-газу: при работе на объемной скорости газа 100 ч^{-1} целесообразно использовать кратность циркуляции 70 и выше; при нагрузке $1000 - 1500 \text{ ч}^{-1}$ кратность циркуляции должна составлять порядка 5 – 10.

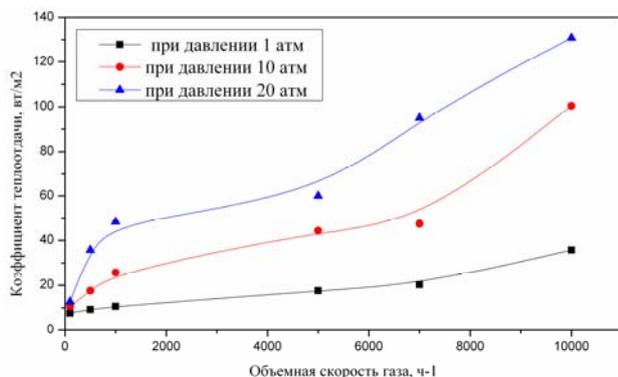


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплоотдачи от объемной скорости газа

С использованием математической модели процесса синтеза Фишера-Тропша (FT-model) определили изменение производительности реактора (по прореагировавшему CO) от

кратности циркуляции и распределение температуры по длине каталитического слоя [11]. Исходные данные для расчёта характеристик лабораторного реактора: катализатор кобальтовый, объемом 50 см^3 ; температура на входе в реактор 170°C ; температура хладагента 220°C ; давление 2,0 МПа; диаметр трубки реактора 24 мм; высота слоя катализатора 0,11 м; количество трубок – 1 шт. Результаты расчётов представлены на рис. 3 и 4.

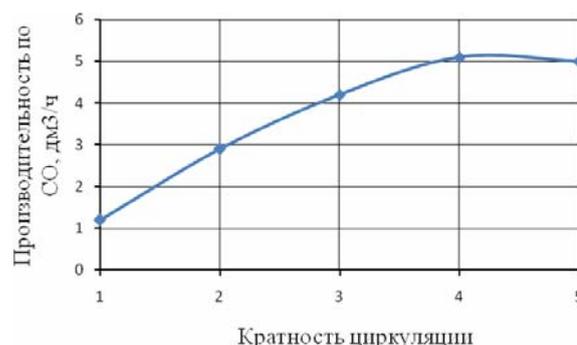


Рис. 3. Зависимость производительности катализатора от кратности циркуляции

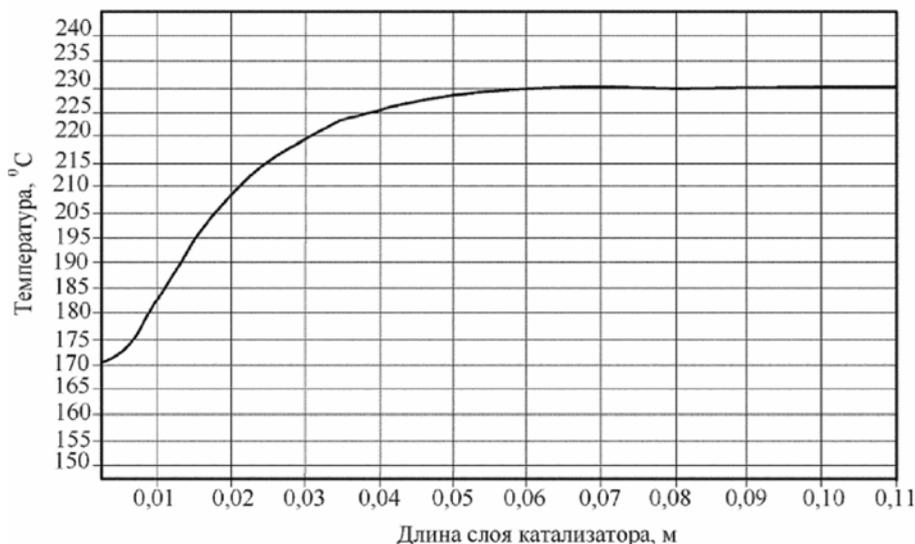


Рис. 4. Распределение температуры по длине каталитического слоя

Наибольшая производительность по переработке CO ($P=2\text{МПа}$) достигается при кратности циркуляции 4. Степень конверсии CO в этих условиях составила 83,8%, селективность по углеводородам $C_5-C_{18} - 76\%$. Расчет распределения температуры по длине слоя катализатора показал, что режим, близкий к изотермическому ($220-225^\circ\text{C}$), наблюдается на 2/3 длины реакционной трубки. В первой трети трубки происходит разогрев реакционной смеси и катализатора.

Выводы: проведенные расчёты показывают целесообразность применения циркуляции в процессе ФТ. Циркуляция непрореагировавшего синтез-газа позволит повысить производительность катализатора, увеличить степень конверсии CO, обеспечит повышенную селективность процесса по жидким углеводородам и повысить экономическую эффективность производства СЖУ.

Работа выполнена в рамках государственного контракта с министерством образования и науки РФ № 02.740.11.0754

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Хасин, А.А. Обзор технологий получения СЖТ, разработанных компаниями Shell и Sasol // Газохимия. 2008. № 2. С. 38-47.
2. Хасин, А.А. Обзор известных технологий получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша // Газохимия. 2008. № 4. С. 28-36.
3. Ланидус, А.Л. Кобальтовые катализаторы на основе алюмосиликатных носителей в синтезе Фишера-Тропша / А.Л. Ланидус, В.А. Павлова, Н.К. Чинь и др. // Нефтехимия. 2009. Т. 49, №4. С. 319-323.
4. Сливинский, Е.В. Стратегия рационального использования природного газа и других углеродсодержащих соединений в производстве синтетического жидкого топлива и полупродуктов нефтехимии / Е.В. Сливинский, Г.А. Клигер, А.Е. Кузьмин и др. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2003. Т. XLVII, №6. С. 12-29.
5. Хасин, А.А. Новые подходы к организации процесса синтеза Фишера-Тропша. Использование реакторов с каталитическими активными мембранами // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2003. Т. XLVII, №6. С. 36-47.
6. Production of liquid hydrocarbon products. Andre Steynberg, Vanderbijlpark (ZA); Simon Charles Clarke, Redding (GB) Pub.Date: Apr.22, 2004 Pub.№2004/0077736
7. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган – М.: Химия, 1968. 847с.
8. Программа "Физхим" ППП "Технолог", разработчик ООО "ТЕХНОСОФТ-Компьютерный центр", г. Москва.
9. Ланидус, А.Л. Оценка адекватности математической модели синтеза Фишера-Тропша в трубчатом реакторе с неподвижным слоем кобальтового катализатора / А.Л. Ланидус, В.С. Будцов, А.П. Савостьянов, Н.В. Высочин // ХТТ. 2008. Т. 4, № 5. С. 111-114.

**JUSTIFICATION OF USE THE CIRCULATING SCHEMES IN
SYNTHESIS OF HYDROCARBONS FROM CO AND H₂**

© 2010 A.P. Savostiyanov, G.B. Narochniy, N.D. Zemlyakov, R.E. Yakovenko

South-Russian State Technical University, Novocherkassk

In paper it is shown, that the intensification of heat transfer is possible by increase the linear speed of reactionary stream which is reached due to architecture of gases circulation. Thus decreases external diffusion deceleration. In a wide range of technological parameters (pressure, temperature, structure, volumetric speed of gas) are executed calculations on influence of linear speeds of reactionary stream and, accordingly, multiplicities of circulation on process of heat exchange in tubular reactor. By means of mathematical model of synthesis process of hydrocarbons influence of multiplicity of circulation on its productivity is defined. At increase in multiplicity of circulation more than 5 times increase of process productivity is decelerated. The recommended multiplicity of circulation received theoretically is up to 5-70. The optimum value of multiplicity of circulation varies depending on pressure, volumetric speed of gas, structure of initial mixed gas.

Key words: *Fisher-Tropsch synthesis, synthetic liquid hydrocarbons, circulation, heat transfer coefficient, volumetric gas speed, productivity*

Alexander Savostiyanov, Doctor of Technical Sciences, Professor at the Department of Chemical Technology of High-molecular Compounds, Organic, Physical and Colloid Chemistry. E-mail: savost@hotmail.ru
Grigoriy Norochniy, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Chemical Technology of Nonorganic and Organic Substances. E-mail: narochgb@bk.ru
Nikolay Zemlyakov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Chemical Technology of Nonorganic and Organic Substances
Roman Yakovenko, Post-graduate Student. E-mail: jakovenko@lenta.ru