

УДК 544.47 : 544.344;  
66.023.2

# ОДНОМЕРНАЯ ГЕТЕРОГЕННАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА В ПРИБЛИЖЕНИИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ГРАНУЛ

© 2013 г. **Н.А. Мамонов**<sup>1</sup>,  
**Л.М. Кустов**<sup>2</sup>,  
**С.А. Алхимов**<sup>1</sup>,  
**М.Н. Михайлов**<sup>1,2</sup><sup>1</sup> 000 «Объединенный центр исследований и разработок», г. Москва<sup>2</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

## Введение

В настоящее время в промышленности для проведения низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша используют только два типа реакторов: многотрубный реактор с фиксированным слоем катализатора и сларри-реактор. Одним из главных преимуществ многотрубного реактора является его простое масштабирование при наличии расчетных и экспериментальных данных для одной трубы. Главной целью математического моделирования многотрубного реактора при его масштабировании от лабораторных размеров до размеров опытно-промышленной установки является оптимизация параметров для достижения наибольшей производительности при отсутствии значительных перегревов слоя катализатора. При математическом моделировании реактора с фиксированным слоем необходимо учитывать диффузионное торможение в порах частиц катализатора, радиальный теплоперенос от слоя засыпки к стенке реактора и от стенки реактора к охлаждающей среде, которой, как правило, является кипящая вода.

В отличие от сларри-реакторов синтеза Фишера–Тропша, количество литературных данных по

расчетам реакторов с фиксированным слоем весьма ограничено [1–12]. Одной из первых была разработана одномерная гетерогенная модель реактора идеального вытеснения для исследования влияния различных параметров на производительность и температурную стабильность промышленных реакторов синтеза Фишера–Тропша [3]. Позднее для предсказания распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша и температурных профилей в реакторах с фиксированным слоем на пилотной установке использовалась двумерная псевдогомогенная модель реактора, в которой пренебрегали внутренними диффузионными ограничениями [4]. Одномерная гетерогенная модель реактора с фиксированным слоем с явным учетом реакции по объему гранул (неизотермическая модель) была описана в статье [8]. В работе [9] применялась двумерная псевдогомогенная модель реактора с фиксированным слоем для построения концентрационных и температурных профилей по слою засыпки. В работе [10] также использовалась двумерная псевдогомогенная модель, при этом ограничения на внешний массоперенос не учитывались. Расчетные данные сравнивались с экспериментальными данными, которые были получены на опытно-промышленной установке мощностью 3000 т/год. Простая одномерная псевдогомогенная модель реактора была успешно использована в работе [11] для моделирования работы катализатора Ru/Co/Zr/SiO<sub>2</sub>. Полученные результаты сравнивались с экспериментальными данными микрочемической установки (загрузка катализатора 0,3 г). Каждая из рассмотренных моделей имеет свои недостатки. В одномерных моделях пре-

**Мамонов Н.А.** – ст. науч. сотрудник 000 «Объединенный центр исследований и разработок». Тел.: (495) 730-61-01.  
E-mail: MamonovNA@yrd.ru

**Кустов Л.М.** – д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Тел.: (495) 135-53-03.  
E-mail: lmk@ioc.ac.ru

**Алхимов С.А.** – ген. директор 000 «Объединенный центр исследований и разработок». Тел.: (495) 730-61-01. E-mail: AlkhimovSA@yrd.ru

**Михайлов М.Н.** – канд. хим. наук, зав. лабораторией того же Центра. Тел. тот же. E-mail: MikhailovMN@yrd.ru

небрегают радиальным температурным градиентом по слою засыпки катализатора, а в псевдогомогенных моделях — диффузией в грануле.

Целью данной работы являлась разработка одномерной гетерогенной модели в приближении изотермических гранул с учетом в явном виде как диффузии из газовой фазы к поверхности гранул, так и диффузии в порах катализатора.

## Метод расчета

### Кинетические уравнения для катализаторов синтеза Фишера–Тропша

Нанесенные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша, рассматриваемые в данной статье, разработаны в ООО «РН-ЦИР» и произведены в ООО «НЗК» (Новокуйбышевский завод катализаторов). Права на катализаторы принадлежат ОАО «НК Роснефть». Моделирование проводилось для двух катализаторов — получения синтетической нефти (РН-ЦИР-270) и твердых углеводородов (РН-ЦИР-250).

Для моделирования процесса синтеза Фишера–Тропша на катализаторе получения синтетической нефти было использовано математическое выражение из работы [13], которое часто упоминается как кинетическое уравнение, подходящее для описания скорости реакции на кобальтовых катализаторах [14]:

$$r_{CO} = \frac{a_0 \exp(-E_a/RT) p_{H_2} p_{CO}}{(1 + b_0 \exp(-E_b/RT) p_{CO})^2}, \quad (1a)$$

где  $r_{CO}$  — скорость расходования CO, моль·кг<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента, Па. Численные значения параметров  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $E_a$  и  $E_b$  были взяты из работы [15].

Для катализатора получения твердых углеводородов было использовано простое уравнение, полу-

ченное для кобальтового катализатора, промотированного рением и близкого по физико-химическим параметрам (плотность, содержание кобальта и промотора) катализатору РН-ЦИР-250. Уравнение подходит для вычислений при невысоких конверсиях CO [16]:

$$r_{CO} = k_0 \exp(E_c/RT) (p_{H_2}/RT). \quad (1b)$$

Параметры кинетических уравнений (1a) и (1b) приведены в табл. 1.

### Основные уравнения модели

Теперь, зная кинетические уравнения, можно записать дифференциальные уравнения для одномерной гетерогенной модели в приближении изотермических гранул. Уравнение массового баланса будет иметь следующий вид:

$$u \frac{dc_{CO}}{dz} = -r \rho_b, \quad (2)$$

где  $u$  — линейная скорость газового потока, м/с;  $\rho_b$  — плотность засыпки каталитического слоя, кг/м<sup>3</sup>;  $r = \eta r_{CO}$  — наблюдаемая скорость реакции.

Уравнение теплового баланса можно представить в виде

$$\rho c_p u \frac{dT}{dz} = -r \Delta H \rho_b - \frac{4U(T - T_w)}{d_t}, \quad (3)$$

где  $\rho$  — мольная плотность газовой фазы, моль/м<sup>3</sup>;  $c_p$  — мольная теплоемкость газовой фазы, Дж/(моль·К);  $\Delta H$  — энтальпия реакции, Дж/моль;  $U$  — коэффициент теплопередачи, Дж·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $T$  — температура газовой фазы, К;  $T_w$  — температура стенки (охлаждающей воды), К;  $d_t$  — внутренний диаметр трубы, м.

Коэффициент теплопередачи  $U$  определяется из уравнения

$$U = \left( \frac{d_t}{8\lambda_{rad}} + \frac{1}{\alpha_{w,int}} + \frac{d_w}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_{w,ext}} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где  $\lambda_{rad}$  — эффективная радиальная теплопроводность по слою засыпки, Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $\alpha_{w,int}$  — коэффициент теплопередачи от слоя засыпки к внутренней стенке трубы, Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>;  $\lambda_w$  — теплопроводность материала стенки, Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $d_w$  — толщина стенки трубы, м;  $\alpha_{w,ext}$  — коэффициент теплопередачи от стенки трубы к охлаждающей жидкости, Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>. Эффективную радиальную теплопроводность  $\lambda_{rad}$  можно вычислить следующим образом [17]:

Таблица 1  
Параметры кинетических уравнений

Параметр	Значение	Размерность
$a_0$	$8,037 \cdot 10^{-9}$	моль/(кг <sub>кат</sub> ·с·Па <sup>2</sup> )
$E_a$	37369	Дж/моль
$b_0$	$1,243 \cdot 10^{-12}$	Па <sup>-1</sup>
$E_b$	-68478	Дж/моль
$k_0$	$1,52 \cdot 10^8$	м <sup>3</sup> /(кг <sub>кат</sub> ·с)
$E_c$	120000	Дж/моль

$$\lambda_{rad} = \frac{Re_{pa} Pr}{8,65 \left[ 1 + 19,4 \left( \frac{d_p}{d_t} \right)^2 \right]} k_d + \left[ \varepsilon + \frac{(1-\varepsilon)}{0,22\varepsilon^2 + \frac{2k_d}{3k_{pa}}} \right] k_d, \quad (5)$$

где  $Re_{pa}$  — число Рейнольдса для гранулы,  $Pr$  — число Прандтля,  $\varepsilon$  — порозность засыпки,  $k_d$  — теплопроводность газа,  $Дж \cdot м^{-1} \cdot с^{-1} \cdot К^{-1}$ ;  $k_{pa}$  — теплопроводность слоя засыпки,  $Дж \cdot м^{-1} \cdot с^{-1} \cdot К^{-1}$ ;  $d_p$  — эквивалентный диаметр зерна катализатора, м.

Выражения для чисел Рейнольдса и Прандтля имеют следующий вид:

$$Re_{pa} = \frac{d_p \rho_m u}{\mu}, \quad (6)$$

$$Pr = \frac{c_{p,m} \mu}{k_d}, \quad (7)$$

где  $\rho_m$  — плотность газовой фазы,  $кг/м^3$ ;  $c_{p,m}$  — удельная теплоемкость газовой фазы,  $Дж/(кг \cdot К)$ ;  $\mu$  — динамическая вязкость газа,  $кг/(м \cdot с)$ .

Перепад давления по слою засыпки катализатора можно оценить, используя уравнение Эргана:

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{f_p \rho_m u^2 (1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3}, \quad (8)$$

где  $f_p$  — коэффициент трения.

Коэффициент трения определяется следующим выражением:

$$f_p = \frac{150}{Re_p} + 1,75, \quad (9)$$

где

$$Re_p = \frac{d_p \rho_m u}{(1-\varepsilon)\mu}. \quad (10)$$

В уравнения массового и теплового балансов (2, 3) входят парциальные давления и температуры газовой фазы, в то время как в уравнение скорости (1) — значения этих переменных на внешней поверхности гранул. Концентрации и температуры для газовой фазы и поверхности гранул связаны следующими уравнениями:

$$T_s = T - \frac{r p_b \Delta H}{h a}, \quad (11)$$

$$c_{CO,s} = c_{CO} - \frac{r p_b}{k_{m,CO} a}, \quad (12)$$

$$c_{H_2,s} = c_{H_2} - \frac{k_{H_2/CO} r p_b}{k_{m,H_2} a}, \quad (13)$$

где  $k_{H_2/CO}$  — число молей  $H_2$ , расходуемых в ходе реакции на 1 моль  $CO$ ;  $k_{m,i}$  — коэффициент мас-

сопереноса для  $i$ -го компонента,  $м/с$ ;  $h$  — коэффициент теплопередачи для частицы катализатора,  $Дж \cdot м^{-2} \cdot с^{-1} \cdot К^{-1}$ ;  $a$  — удельная площадь поверхности частицы,  $м^{-1}$ :

$$a = \frac{6(1-\varepsilon_p)}{d_p}. \quad (14)$$

Коэффициенты теплопередачи  $h$  и массопереноса  $k_{m,i}$  можно вычислить, исходя из следующих корреляционных зависимостей:

$$h = 2,5 \frac{\rho_m u c_{p,m}}{Re_p^{0,5} Pr^{0,67}}, \quad (15)$$

$$k_{m,i} = 1,9 \frac{u}{Re_p^{0,5} Sc_i^{0,67}}, \quad (16)$$

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho_m D_i}, \quad (17)$$

где  $Sc_i$  — число Шмидта для  $i$ -го компонента;  $D_i$  — коэффициент диффузии  $i$ -го компонента.

Коэффициент диффузии для  $i$ -го компонента в газовой смеси дается уравнениями:

$$D_i = \frac{1-y_i}{\sum_{i \neq j} \frac{y_j}{D_{ij}}}, \quad (18)$$

$$D_{ij} = \frac{T^{1,75} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}}{p(v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3})^2} \times 10^{-7}, \quad (19)$$

где  $D_{ij}$  — бинарные коэффициенты диффузии ( $м^2/с$ ), рассчитанные с использованием корреляции Фуллера—Шеттлера—Гиддинса [18];  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента,  $г/моль$ ;  $p$  — давление,  $атм$ ;  $v_{c,i}$  — диффузионный объем  $i$ -го компонента,  $см^3$ .

Теперь осталось рассчитать фактор диффузионного торможения  $\eta$ , а также вязкость  $\mu$ , теплопроводность  $k_d$  и теплоемкость  $c_p$  газовой смеси.

### Расчет модуля Тиле и фактора диффузионного торможения

Наблюдаемая скорость реакции определяется соотношением

$$r = \eta r_{CO}. \quad (20)$$

Если выражение (20) представить в виде кинетического уравнения псевдопервого порядка

$$r_{CO} = k'' p_{H_2}, \quad (21)$$

где для катализатора получения синтетической нефти

$$k'' = \frac{a_0 \exp(-E_a/RT) p_{CO}}{(1 + b_0 \exp(-E_b/RT) p_{CO})^2}, \quad (22a)$$

а для катализатора получения твердых углеводородов

$$k'' = k_0 \exp(E_c/RT)/(RT), \quad (22b)$$

то выражение для вычисления модуля Тиле можно записать в следующем виде:

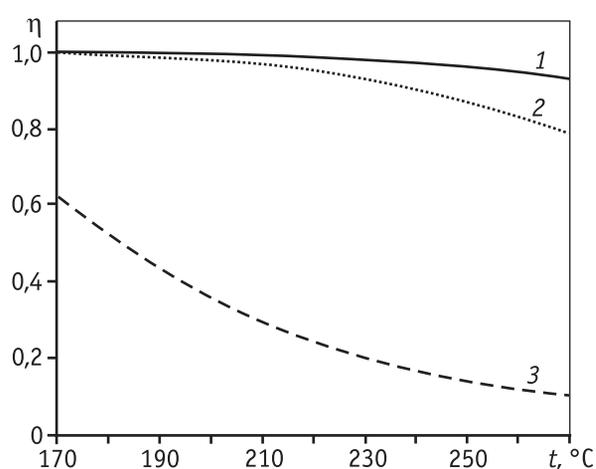
$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{k_{H_2/CO} k'' \rho_p p_{H_2}}{D_{eff, H_2, l} c_{H_2, l}}} = \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{k_{H_2/CO} k'' \rho_p p_{H_2}}{D_{eff, H_2, l} \frac{p_{H_2}}{H_{H_2}}}} = \\ &= \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{k_{H_2/CO} k'' \rho_p H_{H_2}}{D_{eff, H_2, l}}}, \quad (23) \end{aligned}$$

где  $V_p/A_p$  — отношение объема гранулы к внешней поверхности, м;  $\rho_p$  — плотность зерна катализатора, кг/м<sup>3</sup>;  $c_{H_2, l}$  — концентрация H<sub>2</sub> в жидком парафине;  $H_{H_2}$  — константа Генри, Па·м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Диффузия растворенного водорода в порах катализатора, заполненных жидкими парафинами, описывается эффективным коэффициентом диффузии

$$D_{eff, H_2, l} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_{H_2, l}, \quad (24)$$

где  $D_{H_2, l}$  — коэффициент молекулярной диффузии водорода в жидких парафинах,  $\varepsilon_p$  — пористость гранулы катализатора и  $\tau$  — фактор кривизны пор. Коэффициент диффузии водорода рассчитывается



**Рис. 1.** Температурная зависимость фактора диффузионного торможения  $\eta$  для гранул катализатора Фишера—Тропша различных размеров

1 — частица диаметром 0,1 мм, 2 — частица диаметром 0,2 мм, 3 — цилиндрическая гранула 2 × 7 мм

ся по уравнению Уилки—Чанга с использованием значений вязкости парафинов из базы данных Aspen.

Значения константы Генри рассчитываются по уравнению [19]:

$$H_{H_2} = 2,291 \cdot 10^4 \exp[-1,2326 + (583/T)]. \quad (25)$$

Зная модуль Тиле  $\varphi$ , можно рассчитать фактор диффузионного торможения по формуле

$$\eta = \frac{1}{\varphi}. \quad (26)$$

На рис. 1 приведены рассчитанные зависимости фактора диффузионного торможения для цилиндрической гранулы размером 2,0 × 7,0 мм и зерен катализатора диаметром 0,1 и 0,2 мм от температуры при типичных условиях синтеза Фишера—Тропша. Из рисунка видно, что внутридиффузионным торможением при температурах 200—240 °С можно пренебречь только для частиц размером < 0,2 мм. В случае с гранулами миллиметровых размеров, применяемых в промышленных реакторах, при температурах около 240 °С используется только 20 % зерна.

### Расчет теплоемкости, вязкости и теплопроводности газовой смеси

Для расчета теплоемкости газовой смеси используется представление теплоемкости в виде следующего степенного ряда:

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4. \quad (27)$$

Коэффициенты  $a_1$ — $a_5$  рассчитаны для многих индивидуальных веществ в диапазоне температур 200—6000 К и доступны из многих источников, включая базу данных NASA.

Вязкость ( $\mu$ ) и теплопроводность ( $\lambda_j$ ) для индивидуальных веществ аппроксимируются следующими разложениями:

$$\ln \mu_i = A_1 \ln T + \frac{B_1}{T} + \frac{C_1}{T^2} + D_1, \quad (28)$$

$$\ln \lambda_i = A_2 \ln T + \frac{B_2}{T} + \frac{C_2}{T^2} + D_2. \quad (29)$$

Коэффициенты  $A_1$ — $D_1$  и  $A_2$ — $D_2$  также доступны из базы данных NASA.

Вязкость и теплопроводность газовой смеси можно рассчитать по формулам

$$\mu = \sum_{i=1}^N \frac{y_i \mu_i}{y_i + \sum_{j=1, j \neq i}^N y_j \Phi_{ij}}, \quad (30)$$

$$k_d = \sum_{i=1}^N \frac{y_i \lambda_i}{y_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N y_j \psi_{ij}}, \quad (31)$$

где  $N$  — число индивидуальных веществ в газовой фазе и  $\varphi_{ij}$  и  $\psi_{ij}$  — коэффициенты взаимодействия между компонентами  $i$  и  $j$ .

Для расчета коэффициентов  $\varphi_{ij}$  и  $\psi_{ij}$  используются уравнения

$$\varphi_{ij} = \frac{1}{4} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \left( \frac{2M_j}{M_i + M_j} \right)^{1/2}, \quad (32)$$

$$\psi_{ij} = \varphi_{ij} \left[ 1 + \frac{2,41(M_i - M_j)(M_i - 0,142M_j)}{(M_i + M_j)^2} \right]. \quad (33)$$

Как видно из уравнений (32) и (33),  $\varphi_{ij} \neq \varphi_{ji}$  и  $\psi_{ij} \neq \psi_{ji}$ .

Коэффициенты для вычисления теплоемкости, вязкости и теплопроводности приведены в табл. 2—4.

Уравнения (2), (3) и (8) интегрируются вдоль слоя засыпки по длине реактора с шагом 0,0005 м с использованием метода Рунге—Кутта 4-го порядка.

### Расчет состава газовой смеси и линейной скорости

В качестве независимого компонента реакционной смеси был выбран СО. Вместо всего спектра возможных углеводородов в модели учитываются метан  $\text{CH}_4$ , пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$ , декан  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  и докозан  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ . Учитывается образование  $\text{CO}_2$ .

Вероятность образования углеводорода с  $n$  атомами углерода в цепи составляет согласно уравнению Шульца—Флори:

$$w(\text{C}_n) = n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2, \quad (34)$$

где  $\alpha$  — вероятность роста цепи.

Для вычисления  $\alpha$  использовалось следующее эмпирическое уравнение [10]:

$$\alpha = 1741,93 \cdot P^{0,06492} T^{-1,2317} S_v^{-0,00819} R_1^{-0,05565} R_2^{0,016}, \quad (35)$$

где  $P$  — давление, МПа;  $T$  — температура, К;  $S_v$  — объемная скорость,  $\text{ч}^{-1}$ ;  $R_1$  — соотношение водорода и углерода;  $R_2$  — соотношение азота и углерода.

Количество образовавшегося пропана в модели представлено как сумма углеводородов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$ , декана —  $\text{C}_5$ — $\text{C}_{15}$ , для метана вероятность образова-

Таблица 2

#### Коэффициенты для вычисления теплоемкости

	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$
$\text{H}_2$	2,34433112	$7,98052075 \cdot 10^{-3}$	$-1,94781510 \cdot 10^{-5}$	$2,01572094 \cdot 10^{-8}$	$-7,37611761 \cdot 10^{-12}$
СО	3,57953347	$-6,10353680 \cdot 10^{-4}$	$1,0168143 \cdot 10^{-6}$	$9,0700588 \cdot 10^{-4}$	$-9,04424499 \cdot 10^{-13}$
$\text{CH}_4$	5,14987613	$-1,36709788 \cdot 10^{-2}$	$4,91800599 \cdot 10^{-5}$	$-4,84743026 \cdot 10^{-8}$	$1,6669395 \cdot 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{O}$	4,19864056	$-2,03643410 \cdot 10^{-3}$	$6,52040211 \cdot 10^{-6}$	$-5,48797062 \cdot 10^{-9}$	$1,77197817 \cdot 10^{-12}$
$\text{CO}_2$	2,35677352	$8,98459677 \cdot 10^{-3}$	$-7,12356269 \cdot 10^{-6}$	$2,45919022 \cdot 10^{-9}$	$-1,43699548 \cdot 10^{-13}$
$\text{C}_3\text{H}_8$	4,21102620	$1,71599803 \cdot 10^{-3}$	$7,06183472 \cdot 10^{-5}$	$-9,19594116 \cdot 10^{-8}$	$3,64421372 \cdot 10^{-11}$
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	1,8854	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,0	0,0	0,0

Таблица 3

#### Коэффициенты для вычисления вязкости

	$A_1$	$B_1$	$C_1$	$D_1$
$\text{H}_2$	0,62526577	-31,779652	-1640,7983	1,7454992
СО	0,74553182	43,555109	-3257,9340	0,13556243
$\text{CH}_4$	0,57643622	-93,704079	869,92395	1,7333347
$\text{H}_2\text{O}$	0,49966928	-697,84297	88274,722	3,0878979
$\text{CO}_2$	0,51137258	-229,51321	13710,678	2,7075538
$\text{C}_3\text{H}_8$	0,8898	0,0	0,0	-0,6557
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0,8546	0,0	0,0	-0,9887

Таблица 4  
Коэффициенты для вычисления теплопроводности

	$A_2$	$B_2$	$C_2$	$D_2$
H <sub>2</sub>	1,0240124	297,09752	-31396,363	1,0560824
CO	0,85372829	105,18665	-12299,753	0,48299104
CH <sub>4</sub>	1,0238177	-310,92375	32944,309	0,67787437
H <sub>2</sub> O	1,1322991	-512,13867	99913,498	-0,52900911
CO <sub>2</sub>	0,51435424	-474,44626	31295,930	3,4128739
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,6722	0,0	0,0	-4,2493
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1,9522	0,0	0,0	-6,5143

ния составляет  $(1 - \alpha)^2$ , для докозана (твердых углеводородов):

$$w(C_{22}) = 1 - w(\text{CH}_4) - w(C_2 - C_4) - w(C_5 - C_{15}). \quad (36)$$

С учетом образования диоксида углерода количество углеводорода  $C_n$ , образовавшегося в ходе реакции составит

$$\Delta\Phi_n = \frac{w(n)}{n}(1 - S_{\text{CO}_2})X_{\text{CO}}\Phi_{\text{CO}}^0, \quad (37)$$

где  $S_{\text{CO}_2}$  — селективность по CO<sub>2</sub>;  $X_{\text{CO}}$  — степень конверсии CO;  $\Phi_{\text{CO}}^0$  — исходный мольный поток CO, моль/(м<sup>2</sup>·с). Тогда мольный поток углеводорода  $C_n$  при степени конверсии оксида углерода  $X_{\text{CO}}$  составит

$$\Phi_n = \Phi_n^0 + \Delta\Phi_n, \quad (38)$$

где  $\Phi_n^0$  — исходный мольный поток  $C_n$ . Присутствие C<sub>22</sub> в газовой фазе не учитывается.

В ходе реакции происходит изменение числа молей в реакционной смеси, что приводит к изменению линейной скорости. Также необходимо учитывать изменение температуры и давления (хотя перепад давления обычно невелик). Таким образом, при степени конверсии  $X_{\text{CO}}$  линейная скорость будет равняться

$$u = u_0(1 - 2y_{\text{CO}}^0(1 - B_{\text{CO}_2})X_{\text{CO}})\left(\frac{T}{P}\right)\left(\frac{P_0}{T_0}\right), \quad (39)$$

где  $y_{\text{CO}}^0$  — мольная доля CO в исходной смеси;  $u_0$ ,  $T_0$  и  $P_0$  — исходные линейная скорость, температура и давление соответственно. Молярная концентрация компонента  $i$  по длине реактора равна

$$c_i = \frac{\Phi_i}{u}. \quad (40)$$

## Результаты расчетов и обсуждение

Для разработанной математической модели была написана компьютерная программа и проведены

расчеты для нескольких вариантов реакторов синтеза Фишера—Тропша с неподвижным слоем катализатора. Общие параметры для расчетов представлены в табл. 5. Температура синтез-газа на входе в слой катализатора принимается равной температуре кипения воды в контуре охлаждения.

На рис. 2 и 3 представлены результаты моделирования рабочих характеристик лабораторного реактора (длина каталитического слоя 0,8 м, диаметр реактора  $d_t = 9$  мм, гранулы катализатора диаметром 1,8 мм, длиной 5 мм) для катализаторов получения синтетической нефти (рис. 2) и твердых углеводородов (рис. 3). Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 6).

Для катализатора получения синтетической нефти в указанных условиях максимальный перепад температуры (разница между температурой каталитического слоя и температурой воды в контуре охлаждения) составил 6,2 °С при степени

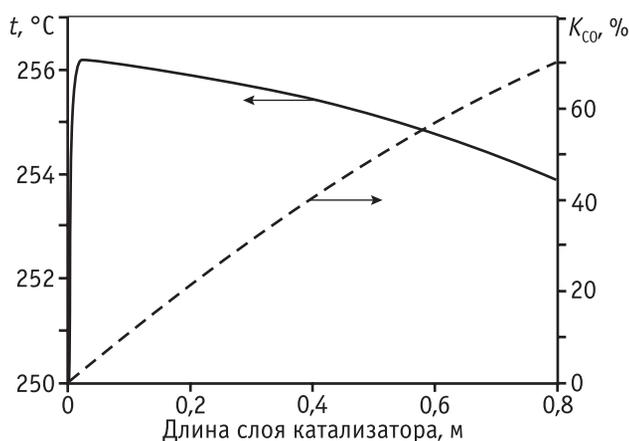


Рис. 2. Изменение температуры и конверсии CO ( $K_{\text{CO}}$ ) по длине слоя катализатора для лабораторного реактора (катализатор получения синтетической нефти,  $P = 2$  МПа,  $t = 250$  °С,  $d_t = 9$  мм,  $v = 1000$  ч<sup>-1</sup>)

Таблица 5

**Параметры, использованные при расчете по уравнениям (2), (3) и (8)**

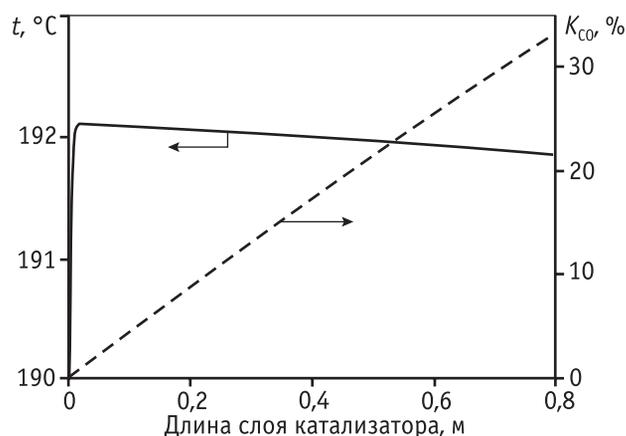
Параметры зерна катализатора:	Форма зерна – цилиндр
– для лабораторного реактора	$d = 1,8 \text{ мм}; l = 5 \text{ мм}$
– для опытно-промышленного реактора	$d = 1,5 \text{ мм}; l = 4 \text{ мм}$
$\alpha_{w,int}$ (коэффициент теплопередачи от слоя засыпки к внутренней стенке трубы, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ )	900 [8]
$\lambda_w$ (теплопроводность материала стенки, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ )	50 [8]
$\alpha_{w,ext}$ (коэффициент теплопередачи от стенки трубы к охлаждающей жидкости, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ )	1600 [8]
$d_w$ – толщина стенки трубы, м	0,002
$k_{pa}$ (теплопроводность слоя засыпки), $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ :	
– для катализатора получения синтетической нефти	0,27
– для катализатора получения твердых углеводородов	0,5
Мольная доля CO в исходной смеси	0,335
Мольная доля $\text{H}_2$ в исходной смеси	0,665

Таблица 6

**Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных параметров работы лабораторного реактора ( $d_t = 9 \text{ мм}$ ) синтеза Фишера–Тропша**

Параметр	Для катализатора получения синтетической нефти		Для катализатора получения твердых углеводородов	
	Рассчитанный	Измеренный	Рассчитанный	Измеренный
$K_{CO}, \%$	69,1	70,0	33,2	33,0
Температура воды в контуре охлаждения, $^{\circ}\text{C}$	250	250,0	190	190,0
Температура «горячей точки», $^{\circ}\text{C}$	256,0	256,0	192,1	192,0
$S_{C5+}, \%$	59	61,0	70	72,0

конверсии CO 70,3 %. Для катализатора получения твердых углеводородов максимальный перепад температуры составил 2,2  $^{\circ}\text{C}$  при конверсии CO 33,3 %.

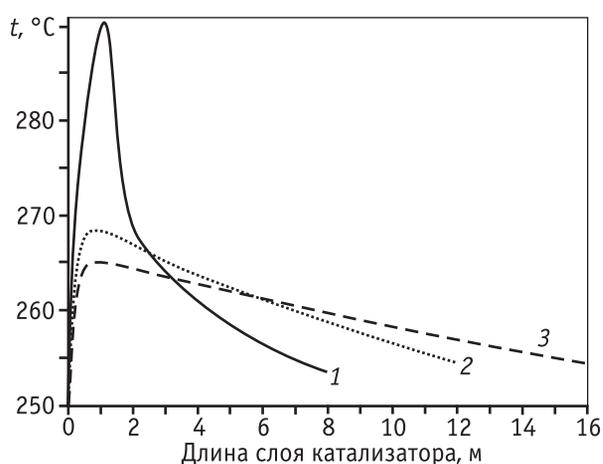


**Рис. 3.** Изменение температуры и конверсии ( $K_{CO}$ ) по длине слоя катализатора для лабораторного реактора (катализатор получения твердых углеводородов,  $P = 2,8 \text{ МПа}$ ,  $t = 190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_t = 9 \text{ мм}$ ,  $v = 1000 \text{ ч}^{-1}$ )

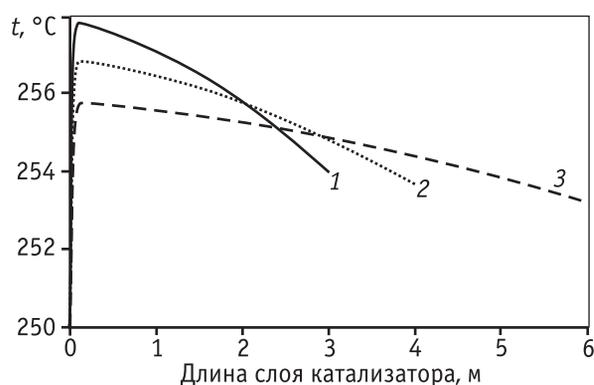
С увеличением диаметра трубы реактора возрастает радиальный градиент температуры. Увеличение линейной скорости потока сырья позволяет уменьшить перегрев, но требует увеличения длины слоя катализатора для сохранения постоянной объемной скорости. На рис. 4 показано изменение температуры по длине реактора для трубы с внутренним диаметром 25,4 мм при температуре контура охлаждения 250  $^{\circ}\text{C}$  для катализатора получения синтетической нефти (давление 2 МПа). При моделировании каталитического слоя длиной 4 м происходит «тепловой взрыв» — неконтролируемый разогрев реактора. При длине каталитического слоя 8 м процесс стационарный, но при этом максимальный перегрев составляет 40,5  $^{\circ}\text{C}$ . Увеличение длины каталитического слоя до 12 м позволяет уменьшить перегрев до 18,6  $^{\circ}\text{C}$ , а при длине каталитического слоя 16 м перегрев составляет 15,3  $^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, даже при длине каталитического слоя 16 м радиальный градиент температуры велик.

Для проведения процесса Фишера—Тропша с высокой степенью конверсии синтез-газа необходимо обеспечить эффективный отвод тепла от каталитической зоны. Согласно расчетам внутренний диаметр реакционной трубы 12 мм позволяет добиваться высокой конверсии при перепаде температур, близком к значениям для лабораторного реактора (рис. 5). Максимальный перепад температуры при длине 3, 4 и 6 м составляет 7,9, 6,9 и 5,8 °С соответственно, а степени конверсии CO — 78,8, 77,6 и 76,0 % соответственно. Из этого следует, что труба с внутренним диаметром 12 мм и длиной каталитического слоя 6 м удовлетворяет требуемым условиям для реактора синтеза жидких углеводородов.

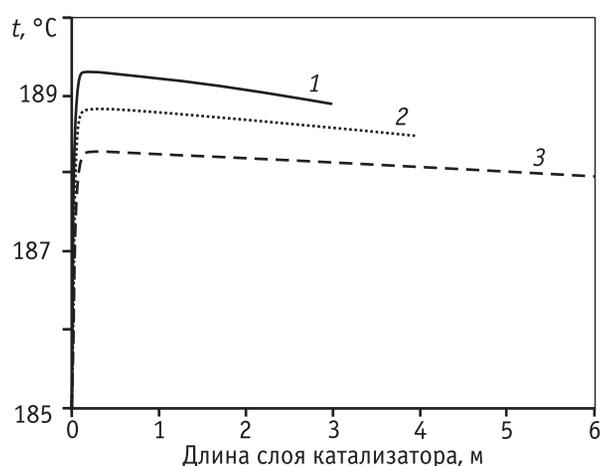
Для реактора синтеза твердых углеводородов при реализации режима работы с низкими степенями



**Рис. 4.** Изменение температуры вдоль слоя катализатора для реакторов с  $d_t = 25,4$  мм и длиной 8 м (1), 12 м (2), 16 м (3) (катализатор получения синтетической нефти,  $v = 1000$  ч<sup>-1</sup>,  $P = 2,0$  МПа, температура контура охлаждения 250 °С)



**Рис. 5.** Изменение температуры вдоль слоя катализатора для реакторов с  $d_t = 12,0$  мм и длиной 3 м (1), 4 м (2), 6 м (3) (катализатор получения синтетической нефти,  $v = 1000$  ч<sup>-1</sup>,  $P = 2,0$  МПа, температура контура охлаждения 250 °С)



**Рис. 6.** Изменение температуры вдоль слоя катализатора для реакторов с  $d_t = 18,0$  мм и длиной 3 м (1), 4 м (2), 6 м (3) (катализатор получения твердых углеводородов,  $v = 1000$  ч<sup>-1</sup>,  $P = 2,8$  МПа, температура контура охлаждения 185 °С)

конверсии CO градиенты температуры ниже, поэтому можно использовать реактор с большим диаметром труб. На рис. 6 представлены зависимости для реактора с внутренним диаметром трубы 18 мм и длиной каталитического слоя 3, 4 и 6 м. Максимальный перепад температуры при длине 3, 4 и 6 м составляет 4,3, 3,8 и 3,3 °С соответственно, а степень конверсии CO — 34,4, 33,8 и 33,1 % соответственно. При повышении температуры процесса степень конверсии сырья и температурный градиент возрастают. В трубе реактора с внутренним диаметром 18 мм и длиной 3 м при температуре охлаждающего контура 220 °С происходит «тепловой взрыв», а при длине 6 м процесс стационарный, несмотря на то, что перегрев достигает 23,1 °С. Таким образом, труба с внутренним диаметром 18 мм и длиной каталитического слоя 6 м является оптимальным вариантом для реактора синтеза твердых углеводородов.

## Заключение

Для описания работы реактора с неподвижным слоем катализатора в синтезе Фишера—Тропша предложена простая одномерная модель, требующая ограниченного числа входных параметров и дающая хорошее совпадение расчетов с экспериментальными данными. В модели в явном виде учитываются как диффузия из объема к поверхности гранул катализатора, так и диффузия в гранулах.

Рассмотрено влияние линейной скорости газового потока и внутреннего диаметра реакторов на

тепловую устойчивость процесса. Показано, что при масштабировании процесса увеличение размеров реактора лимитируется перегревом лобового слоя вплоть до возникновения «теплого взрыва». Увеличение линейной скорости газового потока увеличивает теплоотдачу и тем самым уменьшает перегрев слоя катализатора.

Разработанная математическая модель позволяет производить оценку параметров проектируемых реакторов и условий проведения синтеза Фишера—Тропша, направленного на получение жидких или твердых углеводородов.

## Литература

1. *Atwood H.E., Bennett C.O.* Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 18 (1979). 163.
2. *Bub G., Baerns M.* Chem. Eng. Sci. 35. (1980). 348.
3. *Everson R., Mulder H., Keyser M.J.* Appl. Catal. A. 142. (1996). 223.
4. *Jess A., Popp R., Hedden K.* Appl. Catal. A. 186. (1999). 321.
5. *Swart J.W.A.De, Krishna R., Sie S.T.* Stud. Surf. Sci. Catal. 107. (1997). 213.
6. *Wang Y.N., Xu Y.Y., Li Y.W., Zhao Y.L., Zhang B.J.* Chem. Eng. Sci. 58. (2003). 867.
7. *Güttel R., Turek T.* Chem. Eng. Sci. 64. (2009). 955.
8. *Jess A., Kern C.* Chem Eng. Technol. 32. (2009). 1164.
9. *Philippe R., Lacroix M., Dreibine L., Pham-Huu. C., Edouard D., Savine S., Luck F., Schweich D.* Catal. Today. 147S. (2009). 305.
10. *Wu J., Zhang H., Ying W., Fang D.* Chem. Eng. Technol. 33. (2010). 1083.
11. *Rafiq M.H., Jakobsen H.A., Schmid R., Hustad J.E.* Fuel. Proc. Techn. 92. (2011). 893.
12. *Kwack S.-H., Bae J.W., Park M.-J., Kim S.-M., Ha K.-S., Jun K.-W.* Fuel. 90. (2011). 1383.
13. *Yates I.C., Satterfield C.N.* Energy&Fuels. 5. (1991). P. 168.
14. *Steynberg A., Dry M.* Stud. Surf. Sci. Catal. 152. (2004). P. 533.
15. *Sehabiague L., Lemoine R., Behkish A., Heintz Y.J., Sanoja M., Oukaci R., Morsi B.I.* J. Chin. Inst. Chem. Eng. 39. (2008). 169.
16. *Knochen J., Güttel R., Knobloch G., Turek T.* Chem. Eng. Proc. 49. (2010). 958.
17. *Specchia V., Baldi G., Sicardi S.* Chem. Eng. Commun. 4. (1980). 361.
18. *Fuller E.N., Schettler P.D., Giddings J.C.* Ind. Eng. Chem. 58. (1966). 19.
19. *Deckwer W.D.* Bubble Column Reactors. Wiley. New York. 1992.

УДК 544.478.41

# ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА И ПРОПАДИЕНА

© 2013 г. **А.И. Ласкин**<sup>1</sup>,  
**И.Р. Ильясов**<sup>1</sup>, **М.В. Назаров**<sup>1</sup>,  
**А.А. Ламберов**<sup>1</sup>,  
**И.Ф. Назмиева**<sup>2</sup>, **В.М. Шатилов**<sup>2</sup>,  
**А.Ш. Бикмурзин**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

<sup>2</sup> ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

## Введение

Процессу выделения пропилена из пропан-пропиленовой фракции (ППФ), получаемой на пиролизных установках, предшествует стадия ее каталитической очистки селективным гидрированием примесей метилацетилена и пропадиена (МАПД) в присутствии палладиевых катализаторов [1–3]. Наличие приме-

сей углеводородов ацетиленового и диенового рядов приводит к отравлению катализаторов полимеризации и ухудшению характеристик полимеров, что обуславливает жесткие требования по концентрации таких примесей в пропиленовом сырье (менее 5 ppm). Содержание ацетиленовых и диеновых углеводородов