

УДК 665.7

<https://doi.org/10.24411/2310-8266-2019-10405>

Особенности осуществления процесса синтеза Фишера–Тропша в радиальных реакторах

А.А. Кононенко, М.Х. Сосна

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия

E-mail: anjakononenko1994@gmail.com

E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com

Резюме: В статье рассмотрены возможности создания производства базовых масел на основе технологии GTL в России. Проведен анализ преимуществ и недостатков радиальных реакторов. Рассмотрен ряд технологических требований, которым должен удовлетворять радиальный реактор. Проанализированы главные задачи ведения процесса в стационарном режиме работы для радиальных реакторов синтеза Фишера–Тропша. На основе полученных данных предложены рекомендации по их применению в России.

Ключевые слова: базовые масла, процесс GTL, синтез-газ, технология Фишера–Тропша, радиальный реактор, анализ, стационарный процесс.

Для цитирования: Кононенко А.А., Сосна М.Х. Особенности осуществления процесса синтеза Фишера–Тропша в радиальных реакторах // НефтеГазоХимия. 2019. № 3-4. С. 31–34.

DOI: 10.24411/2310-8266-2019-10405

FEATURES OF IMPLEMENTATION OF THE SYNTHESIS FISCHER-TROPSCH PROCESS IN RADIAL REACTORS

Anna A. Kononenko, Michael KH. Sosna

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 119991, Moscow, Russia

Abstract: The article discusses the possibility of creating the production of base oils on the basis of GTL technology in Russia. The analysis of the advantages and disadvantages of radial reactors. A number of technological requirements that must be met by a radial reactor are considered. The main tasks of conducting the process in a stationary mode of operation for radial Fischer-Tropsch synthesis reactors are analyzed. On the basis of the data obtained, recommendations were given for their application in Russia.

Keywords: base oils, GTL process, synthesis gas, technology of Fischer-Tropsch, radial reactor, analysis, stationary process.

For citation: Kononenko A.A., Sosna M.KH. FEATURES OF IMPLEMENTATION OF THE SYNTHESIS FISCHER-TROPSCH PROCESS IN RADIAL REACTORS. Oil & Gas Chemistry. 2019, no. 3-4, pp. 31–34.

DOI:10.24411/2310-8266-2019-10405

В предыдущей статье [1] нами были рассмотрены возможности создания производства базовых масел на основе технологии GTL (Gas-to-liquids – газ в жидкость) в России. Проведен анализ качества базовых масел, производимых в настоящее время на российских предприятиях. Рассмотрена возможность получения базовых масел процессом GTL с учетом анализа данных по производству синтез-газа различными методами конверсии и опыта применения процесса GTL на зарубежных предприятиях. Проанализирован опыт применения различных типов реакторов синтеза Фишера–Тропша на основе полученных данных, предложены рекомендации по их применению в России.

Используемые в мировой промышленности типы реакторов GTL (суспензионные, с псевдооживленным слоем катализатора, трубчатые) не лишены недостатков, связанных,

кроме высокой стоимости, со сложностями изготовления отечественными машиностроительными предприятиями, их транспортировки к потенциальным площадкам размещения и эксплуатации.

Исследования показали, что наиболее целесообразным является использование реакторов радиального типа. Важнейшие достоинства радиального реактора заключаются в равномерном распределении газа в слое катализатора, что препятствует локальному перегреву катализатора, а также в низком гидравлическом сопротивлении, которое практически не меняется в ходе эксплуатации.

Радиальные реакторы используются для проведения крупномасштабных каталитических химических реакций в нефтяной и химической промышленности. Этот конкретный тип реактора имеет значительные преимущества для каталитических процессов, таких как синтез аммиака и метанола, каталитический риформинг и дегидрирование этилбензола и т.д. Способность работать при низком перепаде давления по сравнению с аксиальным реактором для того же объемного потока создает возможности для экономии затрат. Уменьшение падения давления играет важную роль, поскольку позволяет уменьшить размер частиц катализатора для того, чтобы повысить производительность и эффективность. В среднем радиальные реакторы обла-

дают в 4–10 раз меньшим гидравлическим сопротивлением по сравнению с аналогичными аксиальными аппаратами [2]. В радиальных реакторах в сравнении с аксиальными таких же параметров экономится 25–30% затрат металла [3].

К недостаткам радиальных реакторов следует отнести необходимость применения специальных дополнительных конструктивных элементов, которые обеспечивают равномерность распределения газового потока по высоте радиальной насадки [4].

Радиальный реактор по своему технологическому оформлению должен удовлетворять ряду требований: обеспечивать заданную производительность установки по сырью, иметь необходимый реакционный объем, создавать требуемую поверхность контакта взаимодействующих

фаз, поддерживать необходимый теплообмен в процессе и уровень активности катализатора. Кроме того, он должен обладать минимальным гидравлическим сопротивлением и обеспечивать равномерное распределение газосырьевого потока по всему реакционному объему.

Эффективность работы радиального реактора зависит от распределения потока сырья по высоте слоя катализатора. В связи с этим должны быть точно рассчитаны геометрические размеры аппарата. По сравнению с полочными радиальные реакторы имеют значительно меньшее гидравлическое сопротивление, что дает возможность использовать мелкозернистые катализаторы и работать с высокими объемными скоростями.

Применение радиального реактора позволяет уменьшить размер катализатора в сравнении с катализатором, применяемым в аксиальных и трубчатых реакторах. Для радиального реактора возможно применение катализатора синтеза с размерами, подобными катализатору, используемому в сларри-реакторах.

Наиболее эффективными катализаторами низкотемпературного процесса являются кобальтовые системы, отличающиеся долгим сроком службы и высокой селективностью в отношении образования линейных алканов с высокой молекулярной массой, состав которых соответствует молекулярно-массовому распределению Шульца–Флори. В их присутствии синтез протекает с минимальным образованием побочных углеродсодержащих продуктов, таких как одноатомные жирные спирты и кислоты. Активные центры кобальтовых катализаторов расположены на границе раздела фаз кобальт – оксид. Образование CH_x и CHO_x -фрагментов (сокращенно: ряд активных частиц, содержащих и не содержащих кислород радикалов) происходит с участием металлического кобальта. Активность нарастает по мере соприкосновения с реагентами и постепенно стабилизируется, достигая некоторой постоянной величины, характерной именно для этой системы, то есть происходит разработка катализатора под воздействием реакционной среды. В процессе разработки не только увеличивается активность катализатора, но и изменяется его селективность [5], (рис. 1).

С учетом механизма процесса синтеза (рост и обрыв цепей) неминуема стадия активации катализатора, когда синтезируются углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_3$, характеризующиеся наибольшим сравнительным тепловым эффектом и наибольшей селективностью в сравнении с другими предельными углеводородами.

Первым синтетическим углеводородом является CH_4 , синтез которого протекает с селективностью 100% и который имеет наибольший тепловой эффект на моль расходаемого СО в сравнении с синтезом других углеводородов.

Для снижения возможного всплеска выделения тепла в процессе активации катализатора в технологической схеме процесса синтеза Фишера–Тропша с радиальным реактором должна быть предусмотрена возможность контролируемого снижения давления.

Радиальные реакторы широко используются для проведения экзотермических реакций при больших объемах реагирующих газов.

Все химические реакции процесса – конверсия оксида углерода, синтез метанола и аммиака – относятся к равновесным реакциям, то есть количество прореагировавших за один проход компонентов ограничено законом действующих масс [6] для константы равновесия, зависящей от температуры реакции. При этом при экзотермических реакциях выделяется тепло, что приводит к росту температуры. С увеличением температуры константа равновесия

уменьшается, что является тормозом для степени превращения реагентов и, соответственно, роста температуры.

Рост температуры зависит и от теплового эффекта экзотермической реакции, которая для конверсии окиси углерода составляет 40,96 кДж/моль.

Реакция Фишера–Тропша имеет значительно более высокое значение теплового эффекта – 215 кДж/моль, а степень превращения $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{n+2}$ не ограничена равновесием. Этот факт заставляет вводить в конструкцию радиального реактора дополнительные конструкционные элементы, ограничивающие рост температуры в пределах, требуемых для получения состава продукта синтеза GTL, то есть радиальная насадка реактора для проведения синтеза GTL должна иметь охлаждающий элемент с возможностью регулирования температуры охлаждающей жидкости.

Столь значительный тепловой эффект реакций синтеза Фишера–Тропша, а также очень узкий температурный диапазон работы кобальтовых катализаторов [7] накладывают определенные ограничения на выбор конструкции реактора синтеза. Прежде всего конструкция реактора должна обеспечивать эффективный отвод тепла и температурный режим, близкий к изотермическому. Нарушение температурного режима этого процесса может привести к быстрому развитию реакции метанирования, перегреву и спеканию катализатора.

Главным требованием, предъявляемым к низкотемпературному синтезу Фишера–Тропша, является требование эффективности отвода тепла для обеспечения надежного контроля температуры в слое. Существуют два возможных способа охлаждения или нагрева радиальных реакторов: снаружи и внутри слоев катализатора.

Один из способов ведения химического процесса – охлаждение или нагрев реактора происходит через встроенный теплообменник (рис. 2). В нем циркулирует охлаждающая или нагревающая жидкость (пар/вода). Система температурного контроля соединяется с рубашкой реактора. Циркуляция жидкости осуществляется с помощью насосов. Все реакции, протекающие внутри реактора с выделением или поглощением тепла, скомпенсированы благодаря системе охлаждения реактора. Проблемы возникают только в случае больших перепадов температур, то есть при запуске пара в теплообменник охлажденного реактора (как правило, перепад более 150 °С разрушает реактор) или, наоборот, при подаче ледяной воды в разогретый до 200 °С химический реактор. Второй проблемой является строгое поддержание температуры, а третьей – широкий диапазон температур, в том числе отрицательных.

Рис. 1

Теоретическая зависимость изменения активности катализатора в период разработки

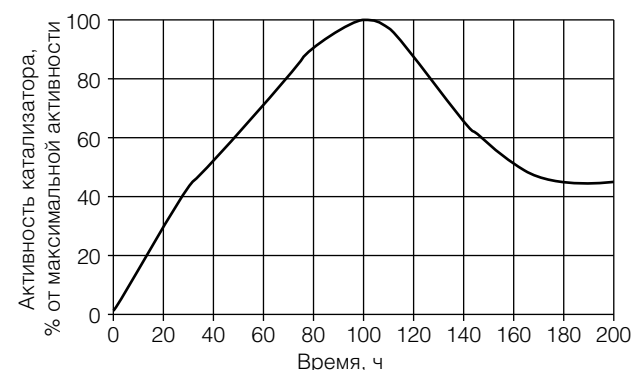
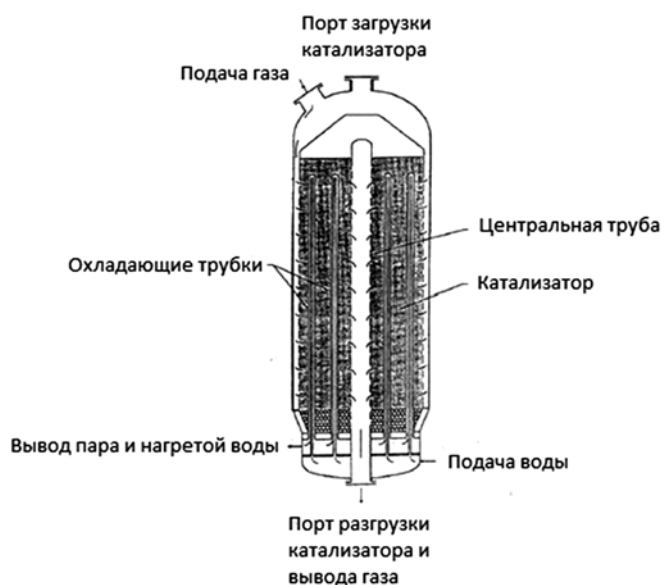


Рис. 2

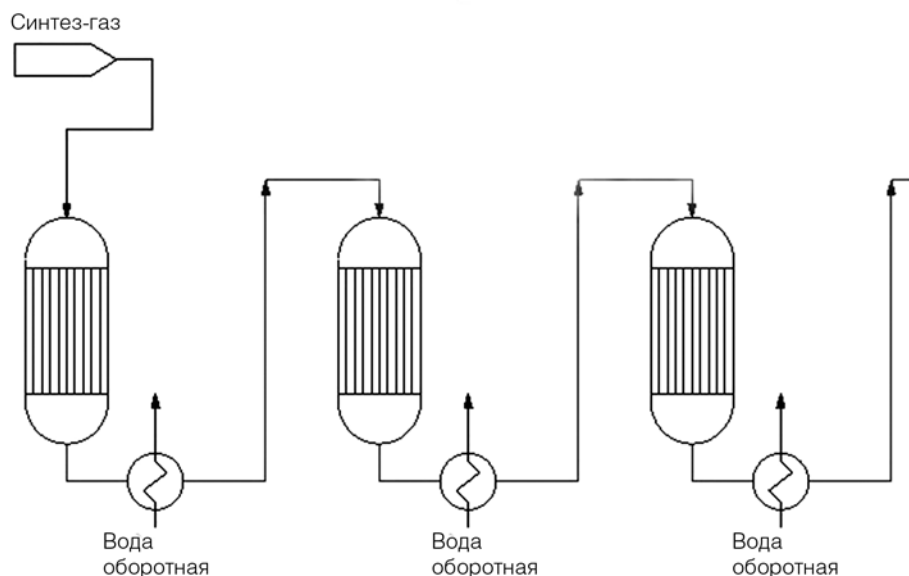
Схема реактора со встроенным теплообменником



Вторым способом охлаждения является использование ступенчатого регулирования температурного режима в реакторе [8]. В этом случае весь реакционный объем, необходимый для завершения реакции с заданной глубиной превращения, разбивают на несколько последовательно соединенных адиабатических реакторов. На потоке при переходе из одного слоя катализатора в другой устанавливают охлаждающую теплообменную поверхность, через которую отводят тепло для обеспечения необходимого температурного режима в последующем слое. Допустимое изменение температуры в каждом слое достигается ограничением степени превращения, в частности за счет изменения объема катализатора в каждом слое (рис. 3).

Рис. 3

Схема реакторов с выносным охлаждением



Необходимо учитывать, что конструктивные характеристики охлаждающего элемента в радиальной конструкции рассчитаны на активность катализатора, достигнутую при выходе установки на стационарный режим, когда активность катализатора значительно уменьшилась в сравнении с первоначальной активностью свежего катализатора.

Конструкция реактора со встроенным теплообменником является простейшей для проведения процесса СФТ.

Сложность конструкции повышает стоимость такого аппарата. Однако большим преимуществом такого реактора являются хорошие условия отвода тепла от катализатора, так как отношение поверхности теплоотдачи к объему катализатора значительно выше по сравнению с многослойными аппаратами. Преимуществом является также возможность регулирования температуры слоя на входе и на выходе.

При выборе условий проведения экзотермической реакции обычно стремятся обеспечить единственное устойчивое стационарное состояние с высокой степенью превращения. Для этого можно увеличить или уменьшить начальную температуру или среднее время пребывания в реакторе.

Режим работы реактора называют стационарным, если протекание химической реакции в произвольно выбранной точке реактора характеризуется постоянством концентраций реагентов и продуктов, скорости и других показателей во времени. В стационарном режиме показатели потока на выходе из реактора не зависят от времени. Это постоянство показателей определяется двумя факторами: стационарностью режима и постоянством состава параметров потока на входе в реактор.

Стационарные процессы проще для моделирования, так как их работа описывается более простыми уравнениями. Например, скорость реакции в реакторах смешения характеризуется алгебраическими уравнениями. Стационарные процессы легче автоматизировать.

Важно отметить, что ни один реактор не работает в строго стационарном режиме. Небольшие колебания состава исходных реагентов, температуры, давления, скорости

потоков и другие возмущения могут вывести процесс из стационарного состояния. Химико-технологический процесс протекает нормально только в том случае, если малые внешние воздействия ведут к малым отклонениям от режима процесса и после снятия произведенного возмущения система может возвратиться к прежнему состоянию. Такая система называется устойчивой.

Основными параметрами, определяющими характер стационарного режима противоточного реактора вытеснения, являются характеристики скорости химической реакции, скорость движения потока и характеристики внешнего и внутреннего теплообмена. Подбор температуры, толщины стенки реактора, способа охлаждения дают возможность одному слою работать в стационарном режиме [9].

Таким образом, главной задачей является ведение процесса в заданных условиях, поддержка температуры

процесса за счет разбивки по слою и стабильность работы. В качестве стабильной работы установки принимается продолжительность поддержания температуры в слое в течение эксплуатационного срока. Диапазон эксплуатационного срока определяется только экспериментальным путем.

В связи с этим была разработана модель реактора СФТ с радиальным неподвижным слоем кобальтсодержащего катализатора. Данная модель представляет собой последовательный каскад реакторов с межступенчатым

охлаждением реакционного газа в выносных холодильниках-конденсаторах с выделением сконденсировавшихся углеводородов.

Разработка основана на математическом моделировании с использованием литературных данных по кинетике процесса, что позволило реализовать основные технические решения, которые впоследствии могут быть применены при создании установок получения синтетических жидких топлив большей мощности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сосна М.Х., Голубева И.А., Кононенко А.А. и др. Перспективы создания производства базовых масел на основе технологии GTL в России // *Химия и технология топлив и масел*. 2018. № 6. С. 52-56.
2. Макаров Ю.И., Генкин А.Э. Технологическое оборудование химических и нефтегазоперерабатывающих заводов: учеб. для техникумов. М.: Машиностроение, 1976. 368 с.
3. Froment, Gilbert F.; Bischoff, Kenneth B. *Chemical Reactor—Analysis and Design*. W. Harmon Ray. J. Chem. Educ., 1982. 860 s.
4. Технология переработки нефти: в 2 ч. Ч. 1 / под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. М.: Химия. КолосС, 2007. 400 с.
5. Липидус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах. *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2000. Т. 44. № 1. С. 43–56.
6. Глебов Л.С., Клигер Г.А. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 2. С. 192–202.
7. Сосна М.Х., Соколинский Ю.А., Шовкопьяс Н.Ю., Орлов А.А. Влияние способа конверсии на показатели производства дизельного топлива по методу Фишера–Тропша: Тр. Моск. семинара по газохимии 2004-2005 гг. // под ред. А.И. Владимирова и А.Л. Липидуса. М.: Нефть и газ. 2006. С. 130-137.
8. Сосна М.Х., Шовкопьяс Н.Ю., Охлаждаемые газовые реакторы – опыт десятилетий подтверждает качество // *Газохимия*. 2011. № 3-4 (19-20). С. 18-21.
9. Панченков Г.М., Лебедев В.П. *Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие для вузов*. М.: Химия, 1985. 592 с.

REFERENCES

1. Sosna M.KH., Golubeva I.A., Kononenko A.A. Prospects for creating the production of base oils through GTL technology in Russia. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2018, no. 6, pp. 52–56 (In Russian).
2. Makarov YU.I., Genkin A.E. *Tekhnologicheskoye oborudovaniye khimicheskikh i neftegazopererabatyvayushchikh zavodov* [chnological equipment of chemical and oil and gas refineries]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1976. 368 p.
3. Froment, Gilbert F.; Bischoff, Kenneth B. Chemical reactor – analysis and design. *J. Chem. Educ.*, 1982, 860 p.
4. *Tekhnologiya pererabotki nefiti* [Oil refining technology]. Moscow, Khimiya, KolosS Publ., 2007. 400 p.
5. Lapidus A.L., Krylova A.YU. On the mechanism of formation of liquid hydrocarbons of CO and H₂ on cobalt catalysts. *Ross. khim. zh.*, 2000, vol. 44, no. 1, pp. 43–56 (In Russian).
6. Glebov L.S., Kliger G.A. Molecular mass distribution of Fischer – Tropsch synthesis products. *Uspekhi khimii*, 1994, vol. 63, no. 2, pp. 192–202 (In Russian).
7. Sosna M.KH., Sokolinskiy YU.A., Shovkoplyas N.YU., Orlov A.A. Vliyaniye sposoba konversii na pokazateli proizvodstva dizel'nogo topliva po metodu Fishera-Tropsha [The influence of the conversion method on the indicators of diesel fuel production according to the Fischer-Tropsch method]. *Trudy Mosk. Seminara po gazokhimii 2004–2005 gg.* [Proc. of Moscow workshop on gas chemistry 2004-2005]. Moscow, 2006, pp. 130-137.
8. Sosna M.KH., Shovkoplyas N.YU., Cooled gas reactors - decades of experience confirm quality. *Gazokhimiya*, 2011, no. 3-4 (19-20), pp. 18-21 (In Russian).
9. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. *Khimicheskaya kinetika i kataliz* [Chemical kinetics and catalysis]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 592 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Кононенко Анна Алексеевна, аспирант кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

Сосна Михаил Хаймович, д.т.н., проф. кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

Anna A. Kononenko, Postgraduate Student of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas.

Michael KH. Sosna, Dr. Sci. (Tech.), Prof. of the Department of Gaschemistry. Gubkin Russian State University of Oil and Gas.

