

УДК 544.45;519.2

Нестационарные эффекты в реакторе Фишера-Тропша с неподвижным слоем частиц катализатора

Деревич И. В.^{1,*}, Галдина Д. Д.¹

[*DerevichIgor@gmail.com](mailto:DerevichIgor@gmail.com)

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

На основе анализа малых возмущений температуры в реакторе Фишера-Тропша с неподвижным слоем гранул катализатора исследуются сценарии потери тепловой устойчивости. Установлены два сценария потери тепловой устойчивости реактора. Во-первых, возможна потеря тепловой стабильности внутри каталитических гранул, приводящая к росту их температуры. Во-вторых, неконтролируемое увеличение температуры в объеме реактора. Границы термической стабильности получены на основе решения задач на собственные значения для сферических гранул катализатора и цилиндрического реактора. Моделируются процессы диффузионного торможения в порах гранул, тепловыделение в объеме гранул и охлаждение стенок реактора. Оценки границ термической стабильности сопоставляются с результатами численного моделирования нестационарного поведения температур и концентрации синтез-газа.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, каталитические реакции, диффузионное сопротивление, малые возмущения, задача на собственные значения

Введение. Постановка задачи

Синтез искусственной нефти в каталитических реакторах Фишера-Тропша является современной экологически чистой технологией получения углеводородного топлива из синтез-газа (смесь оксида углерода и водорода [1, 2]). Технология преобразования синтез-газа в жидкие органические продукты (Gas to Liquid, GTL) позволяет решить ряд экологических проблем, связанных с утилизацией попутного жирного газа на нефтяных месторождениях, вовлечь в экономическую деятельность труднодоступные месторождения природного и сланцевого газа [3], продукты пиролиза угля и промышленных отходов, обеспечить экономическую независимость стран от импорта углеводородного сырья.

В Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов, ФГБНУ (ТИСНУМ, г. Троицк) разрабатывается промышленный реактор с проектной

мощностью до 500 кг/ч (100 баррелей в сутки) стабилизированных жидких углеводородов. В промышленном реакторе используется неподвижный слой гранулированного катализатора. Катализатор заключен в вертикальные трубы, собранные в пучок и помещенные в кожух, через который прокачивается теплоноситель – кипящая вода под давлением. Теплоноситель служит для запуска реактора и для съема существенного количества тепла, выделяющегося внутри пористых гранул катализатора при синтезе. На рис. 1 представлена схема трубы реактора синтеза с каталитическими гранулами. Синтез-газ поступает сверху, внутри трубы образуются жидкие и газообразные продукты, которые омывают гранулы катализатора.

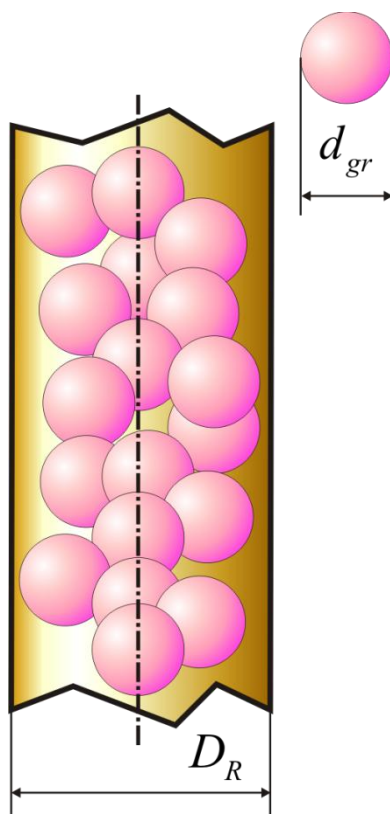


Рис. 1. Схема реакторной трубы: D_R – внутренний диаметр трубы; d_{gr} – диаметр гранул.

Анализ тепловой стабильности химических реакторов проводится с использованием показателей Ляпунова [4-6], исследования инкремента роста малых возмущений [7-10] или путем прямого численного моделирования [11].

В реакторе синтеза Фишера-Тропша с фиксированным слоем катализатора потеря тепловой устойчивости реактора может произойти по двум сценариям. Во-первых, каталитическая гранула может потерять тепловую стабильность, что связано с преобладанием тепловыделений в объеме гранулы над интенсивностью отвода тепла в продукты синтеза в слое. В этом случае неконтролируемый разогрев частиц приведет к потере тепловой устойчивости всего реактора. Следует отметить, что процессы диффузионного торможения в порах гранул способствуют снижению скорости

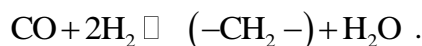
химических реакций и интенсивности тепловыделений. Во-вторых, для реактора большого диаметра суммарная мощность тепловыделений в объеме может превзойти максимальную мощность, отводимую от стенок реактора в систему охлаждения. В этом случае первоначально произойдет разогрев продуктов синтеза в объеме реактора, который вызовет рост температуры гранул, усиление тепловыделений в объеме гранул и далее тепловой взрыв всей системы.

В настоящей работе из полученных общих условий стабильности получены критерии, позволяющие оценивать оба сценария потери устойчивости. Изучается зависимость границ устойчивости от константы роста углеводородной цепи синтезируемых продуктов. В предложенной постановке исследуется совместная тепловая устойчивость реактора и каталитических частиц, в порах которых проходят экзотермические реакции.

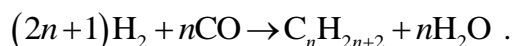
При теоретическом анализе учитываются диффузионное торможение компонентов синтез-газа внутри пор гранул, тепловые эффекты, тепло- и массообмен между поверхностью гранул и продуктами синтеза, а также процесс отвода тепла с поверхности стенок цилиндрического реактора.

Уравнения тепло и массопереноса каталитической гранулы

Рассматривается кобальтовый катализатор, на активных центрах которого синтез-газ, являющийся смесью оксида углерода CO и водорода H₂, трансформируется в высокомолекулярную цепь [2]. Простейшая схема процесса моделируется уравнением



Длина цепи, формирующаяся из активных радикалов $-\text{CH}_2-$ на поверхности кобальта, зависит от константы продолжения цепи α_{FT} . Продукты синтеза более, чем на 80% состоят из парафиновых соединений, поэтому при расчете теплового эффекта реакции состав продуктов моделируется согласно уравнению



В основу модели простейшей кинетики синтеза положена модель абсорбции оксида углерода и водорода на активных центрах кобальта (см., например, [12, 13]). Интенсивность реакции W_{FT} синтеза в единице объема (моль/м³с) зависит от скорости роста углеводородной цепи и функции, описывающей процессы абсорбции компонентов синтез-газа на поверхности активных центров кобальта

$$W_{\text{FT}} = K_{\text{FT}}(T)G_{\text{FT}}(P_{\text{CO}}, P_{\text{H}_2}) , \quad K_{\text{FT}}(T) = A_{\text{FT}} \exp \left[-\frac{E_{\text{FT}}}{R^\circ} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{FT}}} \right) \right] .$$

Здесь $K_{\text{FT}}(T)$ – скорость реакции синтеза, моль/м³с; A_{FT} – предэкспоненциальный множитель, моль/м³с; E_{FT} – энергия активации; Дж/моль; T_{FT} – эмпирическая температура начала синтеза, К; R° – универсальная газовая постоянная, Дж/моль К; полуэмпирическая безразмерная функция, учитывающая процесс абсорбции компонентов синтез-газа

$$G_{\text{FT}}(P_{\text{CO}}, P_{\text{H}_2}) = \frac{P_{\text{CO}}^{2/3} P_{\text{H}_2}^{2/3}}{(1 + k_{\text{FT}} P_{\text{CO}}^{2/3} P_{\text{H}_2}^{1/3})^2},$$

где k_{FT} – эмпирическая константа, 1/Па.

Коэффициент продолжения цепи, определяющий состав продуктов синтеза, представляется полуэмпирической зависимостью

$$\alpha_{\text{FT}} = \left(1 + \frac{1 + \beta}{1 + k_{\text{FT}} P_{\text{CO}}^{2/3} P_{\text{H}_2}^{1/3}} \right)^{-1},$$

где β – эмпирическая константа.

Рисунок 2 иллюстрирует зависимость кинетических параметров используемой модели синтеза от температуры, давления и парциального давления компонентов синтез-газа. Экспериментальные данные получены в ТИСНУМ.

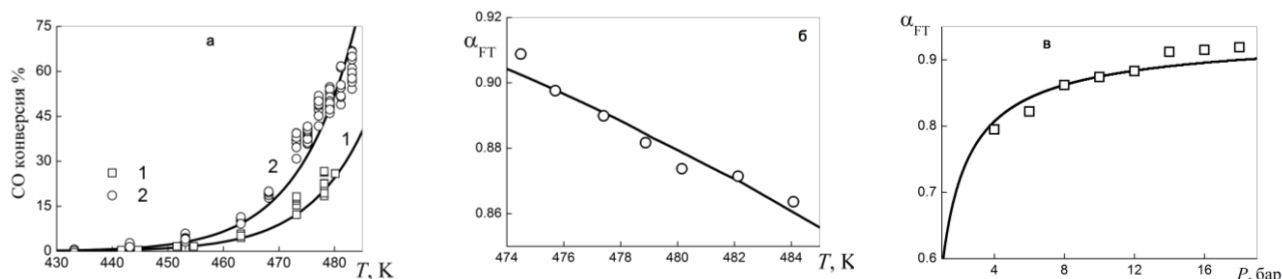


Рис. 2. Зависимость конверсии СО от температуры (а): 1 – $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$; 2 — $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$. Зависимость коэффициента продолжения цепи α_{FT} от температуры (б) и давления (в). Кривые – результаты расчетов, точки – экспериментальные данные ТИСНУМ.

Распределение продуктов синтеза по мольным долям зависит от числа атомов углерода n_c и описывается формулой Флори [1, 2]

$$\varphi(n_c) = (1 - \alpha_{\text{FT}}) \alpha_{\text{FT}}^{n_c - 1}.$$

На рис. 3 показано массовое распределение продуктов синтеза и теплового эффекта реакции синтеза в зависимости от константы продолжения цепи.

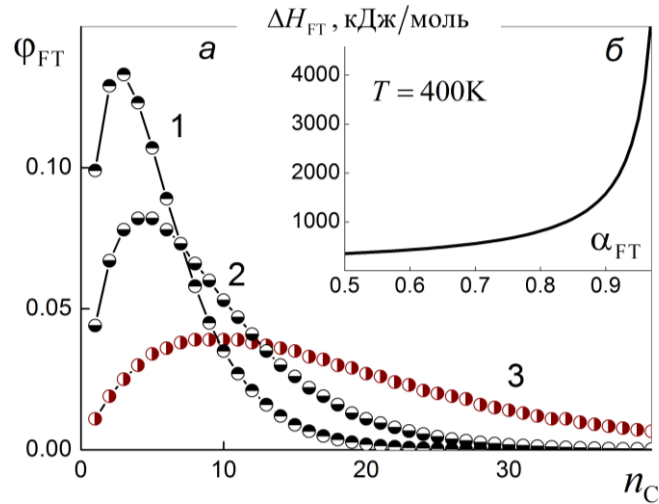


Рис. 3. Распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша (а): 1 – $\alpha_{FT} = 0.7$; 2 – 0.8; 3 – 0.9. Зависимость теплового эффекта реакции синтеза от параметра продолжения цепи (б).

Рассматриваются сферические гранулы. Температура внутри гранулы $T_{gr}(r, t)$ с учетом тепловыделения в результате экзотермических химических реакций описывается уравнением

$$\rho_{gr} c_{gr} \frac{\partial T_{gr}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda_{gr} \frac{\partial T_{gr}}{\partial r} \right) + W_{FT} \Delta H_{FT}, \quad W_{FT} = K_{FT}(T_{gr}) G_{FT}(P_{CO}^{gr}, P_{H_2}^{gr}). \quad (1)$$

Здесь $\rho_{gr}, c_{gr}, \lambda_{gr}$ – плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности пористой частицы; ΔH_{FT} – тепловой эффект реакций синтеза, Дж/моль; $P_{CO}^{gr}, P_{H_2}^{gr}$ – парциальные давления оксида углерода и водорода в объеме пористой гранулы, Па.

С поверхности гранулы тепло снимается в жидкие и газообразные продукты синтеза за счет теплоотдачи, в центре частицы ставится условие симметрии

$$-\lambda_{gr} \frac{\partial T_{gr}}{\partial r} = \chi_{gr} (T_{gr} - T_{syn}) \quad \text{при } r = \frac{d_{gr}}{2}, \quad \frac{\partial T_{gr}}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = 0. \quad (2)$$

где $\chi_{gr} = \lambda_{syn} \text{Nu}_{gr} / d_{gr}$ – коэффициент теплоотдачи гранулы, зависящий от режима обтекания гранулы и теплофизических свойств продуктов синтеза; Nu_{gr} – критерий Нуссельта для гранулы; λ_{syn} – коэффициент теплопроводности продуктов синтеза; T_{syn} – температура продуктов синтеза в реакторной зоне; d_{gr} – диаметр гранулы.

Уравнения баланса концентрации компонентов синтез-газа в пористой грануле имеют вид

$$\frac{\partial C_{\text{CO}}^{gr}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{CO}}^{gr} \frac{\partial C_{\text{CO}}^{gr}}{\partial r} \right) - W_{\text{FT}} , \quad \frac{\partial C_{\text{H}_2}^{gr}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{H}_2}^{gr} \frac{\partial C_{\text{H}_2}^{gr}}{\partial r} \right) - 2W_{\text{FT}} . \quad (3)$$

Здесь C_{CO}^{gr} , $C_{\text{H}_2}^{gr}$ – молярные концентрации оксида углерода и водорода внутри гранулы, моль/м³; D_{CO}^{gr} , $D_{\text{H}_2}^{gr}$ – коэффициенты молекулярной диффузии компонентов синтез-газа в пористой грануле.

На поверхности гранулы при $r = d_{gr}/2$ задаются условия конвективного потока концентраций

$$-D_{\text{CO}}^{gr} \frac{\partial C_{\text{CO}}^{gr}}{\partial r} = Sh_{\text{CO}} \frac{D_{\text{CO}}^{syn}}{d_p} (C_{\text{CO}}^{gr} - C_{\text{CO}}^{syn}) , \quad -D_{\text{H}_2}^{gr} \frac{\partial C_{\text{H}_2}^{gr}}{\partial r} = Sh_{\text{H}_2} \frac{D_{\text{H}_2}^{syn}}{d_p} (C_{\text{H}_2}^{gr} - C_{\text{H}_2}^{syn}) . \quad (4)$$

Здесь D_{CO}^{syn} , $D_{\text{H}_2}^{syn}$ – коэффициенты молекулярной диффузии CO и H₂ в продуктах синтеза; C_{CO}^{syn} , $C_{\text{H}_2}^{syn}$ – концентрации CO и H₂ в продуктах синтеза; Sh_{CO} , Sh_{H_2} – критерии Шервуда для компонентов синтез-газа.

В центре гранулы $r = 0$ выполняются условия симметрии

$$\frac{\partial C_{\text{CO}}^{gr}}{\partial r} = 0 , \quad \frac{\partial C_{\text{H}_2}^{gr}}{\partial r} = 0 . \quad (5)$$

Система уравнений баланса концентраций компонентов синтез-газа и температуры гранул (1)-(5) используется для анализа условий стабильности и численного моделирования нестационарного теплового поведения каталитических гранул.

Теплообмен в реакторной зоне

Уравнение для температуры продуктов синтеза в слое тепловыделяющих гранул в реакторной трубе записывается без учета конвективного переноса тепла в аксиальном направлении. Это является оправданным приближением, так как вследствие невысокой скорости реакций синтеза расход синтез-газа мал и интенсивность конвекции тепла в аксиальном направлении реактора существенно ниже, чем перенос тепла за счет теплопроводности в сечении реакторной трубы

$$\rho_{syn} c_{syn} \varepsilon \frac{\partial T_{syn}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{syn} \varepsilon \frac{\partial T_{syn}}{\partial r} \right) + \varepsilon A_{gr} \chi_{gr} (T_{gr} - T_{syn}) , \quad (6)$$

где ρ_{syn} , c_{syn} – плотность и теплоемкость продуктов синтеза; ε – порозность слоя каталитических гранул; A_{gr} – удельная поверхность гранул в единице объема слоя, м²/м³.

Объемная концентрация межфазной поверхности A_{gr} связана с площадью поверхности гранулы s_{gr} и объемом гранулы

$$A_{gr} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{s_{gr}}{v_{gr}}. \quad (7)$$

Для сферических гранул удельная площадь поверхности гранул в единице объема равна

$$A_{gr} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{6}{d_{gr}}.$$

На поверхности реакторной трубы диаметром D_R задается условие конвективного теплосъема в систему охлаждения, а в центре – условие симметрии

$$-\lambda_{syn} \frac{\partial T_{syn}}{\partial r} = \chi_0 (T_{syn} - T_0) \text{ при } r = \frac{D_R}{2}, \quad \frac{\partial T_{syn}}{\partial r} = 0 \text{ при } r = 0. \quad (8)$$

Здесь χ_0 – коэффициент теплоотдачи с внешней поверхности реакторной трубы в теплоноситель; T_0 – температура теплоносителя.

Система уравнений (6)-(8) служит для исследования термической устойчивости реактора с тепловыделяющими каталитическими гранулами. С целью получения критериев, обеспечивающих стабильную работу системы, необходимо перейти к безразмерной форме уравнений тепло - и массопереноса гранул и реактора.

Безразмерная форма уравнений тепло - и массопереноса

Для приведения уравнений тепло и массопереноса к безразмерному виду вводим безразмерные температуры гранулы и продуктов синтеза

$$\theta_{gr} = \frac{T_{gr} - T_0}{T_{gr}^{\circ} - T_0}, \quad \theta_{syn} = \frac{T_{syn} - T_0}{T_{gr}^{\circ} - T_0},$$

где T_{gr}° – стационарная температура гранул.

Пространственным масштабом служит радиус реакторной трубы $r^* = 2r/D_R$, безразмерное время $\tau = ta_{syn}/(D_R/2)^2$ ($a_{syn} = \lambda_{syn}/(\rho_{syn} c_{syn})$ – коэффициент температуропроводности продуктов синтеза).

В безразмерных переменных уравнение для температуры в реакторной трубе (6) и граничные условия (8) принимают вид

$$\frac{\partial \theta_{syn}}{\partial \tau} = \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial \theta_{syn}}{\partial r^*} \right) + A_{gr}^* (\theta_{gr} - \theta_{syn}),$$

$$-\frac{\partial \theta_{syn}}{\partial r^*} = \text{Bi}_R \theta_{syn} \text{ при } r^* = 1, \quad \frac{\partial \theta_{syn}}{\partial r^*} = 0 \text{ при } r^* = 0,$$

где $A_{gr}^* = \chi_{gr} A_{gr} (D_R/2)^2 / \lambda_{syn}$ – безразмерный параметр, описывающий тепловое взаимодействие между гранулами и продуктами синтеза; $\text{Bi}_R = \chi_0 (D_R/2) / \lambda_{syn}$ – критерий Био для реакторной трубы.

В безразмерной форме уравнение для температуры каталитической гранулы пространственным масштабом является ее радиус $r^{**} = 2r/d_{gr}$. В результате перехода к безразмерным переменным из уравнения (1) и условий (2) получаем нестационарное уравнение и систему граничных условий для температуры гранулы

$$\frac{\partial \theta_{gr}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_R}{d_{gr}} \right)^2 \left(\frac{a_{gr}}{a_{syn}} \right) \left\{ \frac{1}{r^{**2}} \frac{\partial}{\partial r^{**}} \left(r^{**2} \frac{\partial \theta_{gr}}{\partial r^{**}} \right) + W_{FT}^* \right\}, \quad (9)$$

$$-\frac{\partial \theta_{gr}}{\partial r^{**}} = \text{Bi}_{gr} (\theta_{gr} - \theta_{syn}) \text{ при } r^{**} = 1, \quad \frac{\partial \theta_{gr}}{\partial r^{**}} = 0 \text{ при } r^{**} = 0. \quad (10)$$

Здесь $a_{gr} = \lambda_{gr} / (\rho_{gr} c_{gr})$ – коэффициент температуропроводности пористой гранулы; $\text{Bi}_{gr} = \chi_{gr} (d_{gr}/2) / \lambda_{gr}$ – критерий Био для гранулы в продуктах синтеза.

Безразмерная мощность тепловыделений в каталитической грануле пропорциональна отношению суммарной мощности тепловыделений в объеме гранулы к потоку тепла, снимаемого с поверхности гранулы за счет теплопроводности

$$W_{FT}^* = \frac{\Delta H_{FT} W_{FT} (d_{gr}/2)^2}{\lambda_{gr} (T_{gr}^o - T_0)}. \quad (11)$$

Безразмерные концентрации оксида углерода и водорода внутри гранулы определяются как

$$\varphi_{CO} = \frac{C_{CO}^{syn} - C_{CO}^{gr}}{C_{CO}^{syn}}, \quad \varphi_{H_2} = \frac{C_{H_2}^{syn} - C_{H_2}^{gr}}{C_{H_2}^{syn}}.$$

Уравнения массопереноса компонентов синтез-газа (3) и граничные условия (4) в безразмерных переменных принимают вид

$$\frac{\partial \varphi_{\text{CO}}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_R}{d_{gr}} \right)^2 \left(\frac{D_{\text{CO}}^{\text{syn}}}{a_{\text{syn}}} \right) \left\{ \omega_{\text{CO}} \frac{1}{r^{**2}} \frac{\partial}{\partial r^{**}} \left(r^{**2} \frac{\partial \varphi_{\text{CO}}}{\partial r^{**}} \right) + \Omega_{\text{CO}}^* \right\}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial \varphi_{\text{H}_2}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_R}{d_{gr}} \right)^2 \left(\frac{D_{\text{H}_2}^{\text{syn}}}{a_{\text{syn}}} \right) \left\{ \omega_{\text{H}_2} \frac{1}{r^{**2}} \frac{\partial}{\partial r^{**}} \left(r^{**2} \frac{\partial \varphi_{\text{H}_2}}{\partial r^{**}} \right) + 2\Omega_{\text{H}_2}^* \right\}, \quad (13)$$

$$\omega_{\text{CO}} \frac{\partial \varphi_{\text{CO}}}{\partial r^{**}} + \text{Sh}_{\text{CO}} \varphi_{\text{CO}} = 0, \quad \omega_{\text{H}_2} \frac{\partial \varphi_{\text{H}_2}}{\partial r^{**}} + \text{Sh}_{\text{H}_2} \varphi_{\text{H}_2} = 0 \quad \text{при } r^{**} = 1, \quad (14)$$

$$\frac{\partial \varphi_{\text{CO}}}{\partial r^{**}} = 0, \quad \frac{\partial \varphi_{\text{H}_2}}{\partial r^{**}} = 0 \quad \text{при } r^{**} = 0.$$

Здесь $\omega_{\text{CO}} = D_{\text{CO}}^{\text{gr}} / D_{\text{CO}}^{\text{syn}}$, $\omega_{\text{H}_2} = D_{\text{H}_2}^{\text{gr}} / D_{\text{H}_2}^{\text{syn}}$ – отношение коэффициентов диффузии газовых компонентов внутри пористой гранулы и в слое.

Безразмерные скорости расходования синтез-газа пропорциональны отношению суммарной скорости расходования компонента синтез-газа внутри пористой гранулы к потоку массы, подводимой к поверхности гранулы в результате диффузии

$$\Omega_{\text{CO}}^* = \frac{W_{\text{FT}} (d_{gr}/2)^2}{D_{\text{CO}}^{\text{syn}} C_{\text{CO}}^{\text{syn}}}, \quad \Omega_{\text{H}_2}^* = \frac{W_{\text{FT}} (d_{gr}/2)^2}{D_{\text{H}_2}^{\text{syn}} C_{\text{H}_2}^{\text{syn}}}. \quad (15)$$

Система безразмерных критериев (11), (15) маркирует границы тепловой стабильности гранул катализатора и реакторной трубы.

Уравнения для малых возмущений

Уравнения (9), (12), (13) и граничные условия (10), (14) описывают нестационарные процессы тепло - и массопереноса в реакторной трубе. С целью изучения устойчивости реактора по отношению к малым изменениям температур продуктов синтеза и гранулы, а также концентраций синтез-газа внутри гранулы записываем систему уравнений для флуктуаций

$$\frac{\partial \delta \theta_{\text{syn}}}{\partial \tau} = \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial \delta \theta_{\text{syn}}}{\partial r^*} \right) + A_{gr}^* (\delta \theta_{gr} - \delta \theta_{\text{syn}}),$$

$$\frac{\partial \delta \theta_{gr}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_R}{d_{gr}} \right)^2 \left(\frac{a_{gr}}{a_{\text{syn}}} \right) \left\{ \frac{1}{r^{**2}} \frac{\partial}{\partial r^{**}} \left(r^{**2} \frac{\partial \delta \theta_{gr}}{\partial r^{**}} \right) + \delta W_{\text{FT}}^* \right\},$$

$$\frac{\partial \delta \varphi_{\text{CO}}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_R}{d_{gr}} \right)^2 \left(\frac{D_{\text{CO}}^{\text{syn}}}{a_{\text{syn}}} \right) \left\{ \omega_{\text{CO}} \frac{1}{r^{**2}} \frac{\partial}{\partial r^{**}} \left(r^{**2} \frac{\partial \delta \varphi_{\text{CO}}}{\partial r^{**}} \right) + \delta \Omega_{\text{CO}}^* \right\},$$

$$\frac{\partial \delta \varphi_{\text{H}_2}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_R}{d_{gr}} \right)^2 \left(\frac{D_{\text{H}_2}^{\text{syn}}}{a_{\text{syn}}} \right) \left\{ \omega_{\text{H}_2} \frac{1}{r^{**2}} \frac{\partial}{\partial r^{**}} \left(r^{**2} \frac{\partial \delta \varphi_{\text{H}_2}}{\partial r^{**}} \right) + 2 \delta \Omega_{\text{H}_2}^* \right\}.$$

Вариации мощности тепловыделений δW_{FT}^* и скорости расходования компонентов синтез-газа $\delta \Omega_{\text{CO}}^*$, $\delta \Omega_{\text{H}_2}^*$ рассчитываются в приближении линейном по флуктуациям параметров. Например, для мощности тепловыделений записывается

$$\delta W_{\text{FT}} = -C_{\text{CO}}^{\text{syn}} \frac{\partial W_{\text{FT}}}{\partial C_{\text{CO}}} \delta \varphi_{\text{CO}} - C_{\text{H}_2}^{\text{syn}} \frac{\partial W_{\text{FT}}}{\partial C_{\text{H}_2}} \delta \varphi_{\text{H}_2} + (T_{gr}^\circ - T_0) \frac{\partial W_{\text{FT}}}{\partial T} \delta \theta_{gr},$$

Здесь производные вычисляются в соответствии с формулами кинетики синтеза. При росте температуры частицы концентрация синтез-газа в частице снижается, поэтому решение уравнений для безразмерных параметров ищется в виде

$$\delta \theta_{gr} = \delta \theta_{gr}^\circ e^{\gamma \tau}, \quad \delta \theta_{\text{syn}} = \delta \theta_{\text{syn}}^\circ e^{\gamma \tau}, \quad \delta \varphi_{\text{CO}} = \delta \varphi_{\text{CO}}^\circ e^{\gamma \tau}, \quad \delta \varphi_{\text{H}_2} = \delta \varphi_{\text{H}_2}^\circ e^{\gamma \tau}.$$

Здесь $\delta \theta_{gr}^\circ, \delta \theta_{\text{syn}}^\circ, \delta \varphi_{\text{CO}}^\circ, \delta \varphi_{\text{H}_2}^\circ$ – начальные значения возмущений температуры и концентрации синтез-газа.

Видно, что реактор будет работать в стационарном режиме при затухании начальных возмущений $\gamma < 0$. В результате подстановки в систему дифференциальных уравнений для малых флуктуаций получается система алгебраических уравнений для расчета показателя роста температуры γ . Вследствие ограниченности объема публикации мы рассмотрим только частные случаи.

Анализ границ устойчивости

Расчет собственных значений параметра γ в общем случае может быть проведен только численным путем. Однако существует ряд предельных ситуаций, когда получаются простые выражения для границ тепловой устойчивости.

Случай одиночной частицы $\varepsilon \rightarrow 1$ без учета диффузионного сопротивления, $\Omega_{\text{CO}}^* = \Omega_{\text{H}_2}^* = 0$ приводит к уравнению

$$\gamma + \left(\sigma_{gr}^2 - W_{\text{FT}}^* \frac{T_{gr}^\circ - T_0}{T_{gr}^\circ} \frac{E_{\text{FT}}}{RT_{gr}^\circ} \right) = 0.$$

Здесь σ_{gr}^2 – первое собственное значение задачи Штурма-Лиувилля для радиальной компоненты оператора Лапласа в сферической системе координат

$$\frac{1}{r^{**2}} \frac{d}{dr^{**}} \left(r^{**2} \frac{d\delta\theta_{gr}}{dr^{**}} \right) + \sigma_{gr}^2 \delta\theta_{gr} = 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial\delta\theta_{gr}}{\partial r^{**}} + \text{Bi}_{gr} \delta\theta_{gr} = 0 \text{ при } r^{**} = 1, \quad \frac{\partial\delta\theta_{gr}}{\partial r^{**}} = 0 \text{ при } r^{**} = 0.$$

Иллюстрация зависимости минимального собственного значения задачи Штурма-Лиувилля от параметра σ_{gr}^2 представлена ниже в тексте.

Условие отрицательности показателя $\gamma < 0$ накладывает ограничения на мощность тепловыделений внутри гранулы

$$W_{\text{FT}}^* \frac{T_{gr}^{\circ} - T_0}{T_{gr}^{\circ}} \frac{E_{\text{FT}}}{R^{\circ} T_{gr}^{\circ}} \leq \sigma_{gr}^2. \quad (17)$$

Из формулы и анализа решения задачи на собственные значения следует, что если левая часть неравенства (17), больше предельного значения $\sigma_{gr}^2 \approx 9.35$, то независимо от величины теплоотдачи Bi_{gr} температура гранулы будет монотонно расти во времени. Из формул (11) и (17) видно, что условие тепловой стабильности гранулы катализатора накладывает ограничения на ее предельный размер. В зависимости от температурных параметров и условий проведения синтеза существует критический размер гранулы d_{cr} , превышение которого даже при бесконечно большой теплоотдаче с поверхности $\text{Bi}_{gr} \rightarrow \infty$ приведет к тепловому взрыву.

Учет диффузионного торможения для одиночной гранулы также приводит к простому выражению для границы тепловой стабильности. Лимитирующим фактором является диффузия CO, имеющего коэффициент молекулярной диффузии меньше, чем у H_2 . Из уравнений для малых возмущений находим неравенство, обеспечивающее затухание начальных возмущений

$$W_{\text{FT}}^* \frac{T_{gr}^{\circ} - T_0}{T_{gr}^{\circ}} \frac{E_{\text{FT}}}{R^{\circ} T_{gr}^{\circ}} \leq \sigma_{gr}^2 \left(1 + \frac{\Omega_{\text{CO}}^*}{\omega_{\text{CO}} \sigma_{\text{CO}}^2} C_{\text{CO}}^{\text{syn}} \frac{\partial W_{\text{FT}}}{\partial C_{\text{CO}}} \right). \quad (18)$$

Здесь σ_{CO}^2 – минимальное собственное значение задачи Штурма-Лиувилля с оператором (16) и граничным условием конвективного массообмена $\omega_{\text{CO}} \partial\delta\varphi_{\text{CO}}/\partial r^{**} + \text{Sh}_{\text{CO}} \delta\varphi_{\text{CO}} = 0$ при $r^{**} = 1$.

Интенсивность синтеза растет с увеличением концентрации СО внутри гранулы $\partial W_{FT} / \partial C_{CO} > 0$. Поэтому, из формулы (18) следует, что учет диффузионного торможения повышает тепловую стабильность каталитической гранулы.

Перейдем к анализу устойчивости реакторной трубы. Критерий устойчивости реакторной трубы оценивается на основе системы уравнений для малых возмущений без учета диффузионного торможения внутри гранулы

$$W_{FT}^* \frac{T_{gr}^{\circ} - T_0}{T_{gr}^{\circ}} \frac{E_{FT}}{R^{\circ} T_{gr}^{\circ}} \leq \frac{\sigma_{gr}^2 \sigma_R^2}{\sigma_R^2 + A_{gr}^*} . \quad (19)$$

Здесь σ_R^2 – минимальное собственное значение задачи Штурма-Лиувилля для радиальной компоненты оператора Лапласа в цилиндрической системе координат

$$\frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{d\delta\theta_{syn}}{dr^*} \right) + \sigma_R^2 \delta\theta_{syn} = 0 , \quad (20)$$

$$\frac{\partial \delta\theta_{syn}}{\partial r^*} + Bi_R \delta\theta_{syn} = 0 \text{ при } r^* = 1, \quad \frac{\partial \delta\theta_{syn}}{\partial r^*} = 0 \text{ при } r^* = 0.$$

Для гранул сферической формы безразмерный параметр, связанный с теплообменом между слоем гранул и продуктами синтеза имеет вид

$$A_{gr}^* = \frac{3}{2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{D_R}{d_{gr}} \right)^2 Nu_{gr} .$$

Из формулы (19) видно, что при порозности $\varepsilon \rightarrow 1$ получается критерий для одиночной частицы. Для достаточно широкого реактора $D_R \gg d_{gr}$ вытекает неравенство $A_{gr}^* \gg \sigma_R^2$ и из формулы (19) следует неравенство, из которого оценивается предельный диаметр трубы реактора

$$\left(\frac{3 \lambda_{syn} Nu_{gr}}{2 \lambda_{gr} \sigma_{gr}^2} \right) \left[\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\Delta H_{FT} W_{FT}^{\circ} (D_R/2)^2}{\lambda_{syn} (T_{gr}^{\circ} - T_0)} \right] \left(\frac{T_{gr}^{\circ} - T_0}{T_{gr}^{\circ}} \frac{E_{FT}}{R^{\circ} T_{gr}^{\circ}} \right) \leq \sigma_R^2 . \quad (21)$$

Здесь W_{FT}° – интенсивность реакций синтеза при начальной температуре гранул T_{gr}° и $G_{FT}(P_{CO}, P_{H_2}) = 1$.

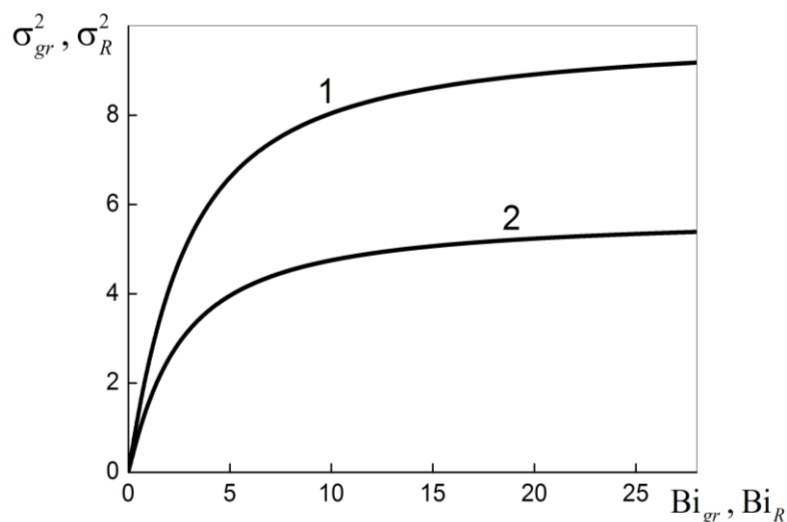


Рис. 4. Зависимость минимальных собственных значений задач Штурма-Лиувилля (16) и (20): 1 – гранула, 2 – труба реактора.

Предельное минимальное собственное значение задачи Штурма-Лиувилля с оператором (20) достигается для бесконечно большой теплоотдачи $Bi_R \rightarrow \infty$ и равно $\sigma_R^2 \approx 5.45$. Рисунок 4 иллюстрирует зависимость минимальных собственных значений задач Штурма-Лиувилля для сферической и цилиндрической геометрий. Существование предельного минимального собственного значения обусловлено тем, что значение бесконечно-большой теплоотдачи приводит к значению температуры на границе, совпадающей с температурой охлаждения.

Из формулы (21) видно, что для выбранных режимов работы реактора, расхода синтез-газа и размера каталитических гранул существует критический диаметр трубы реактора D_{cr} . Превышение диаметром трубы реактора этого критического значения приведет к тепловому взрыву установки синтеза. В выражении (21) можно выделить множители, имеющие ясный физический смысл. Первый множитель в круглых скобках слева представляет отношение тепловых потоков внутри гранулы и в продуктах синтеза, параметр σ_{gr}^2 учитывает теплоотдачу при обтекании гранулы. Второй множитель в квадратных скобках слева в формуле (21) по порядку величины равен отношению мощности тепловыделений в сечении реактора к тепловому потоку, снимаемому за счет теплопроводности с периметра реактора. Третий множитель в круглых скобках слева в формуле (21) пропорционален производной по температуре от аппроксимации Аррениуса для скорости химической реакции. Критерий (21) учитывает индивидуальные параметры гранул и особенности распределения температуры внутри гранул.

Результаты численного моделирования

Представлены результаты сопоставления оценок критического диаметра гранул с данными численного моделирования, основанного на решении системы обыкновенных

дифференциальных уравнений (1)-(5). Теплофизические свойства продуктов синтеза моделируются в соответствии с методикой [14]. Расчеты проведены для условий экспериментального реактора ТИСНУМ при давлении в реакторе равном 2 МПа. Пористость частицы катализатора с составом 20%Co(CoAlOx +15%SiO2) принимается равной 0.4. Коэффициент теплопроводности пористой частицы рассчитывается по формуле Максвелла. Пористость слоя каталитических частиц равняется 0.6.

Здесь анализируется влияние диффузионного торможения на критический размер одиночных гранул катализатора. В этом случае температура жидких продуктов синтеза принимается равной температуре в системе охлаждения T_0 , а начальная температура гранул полагается на 10К выше. В дальнейшем под температурой реактора будет пониматься температура T_0 .

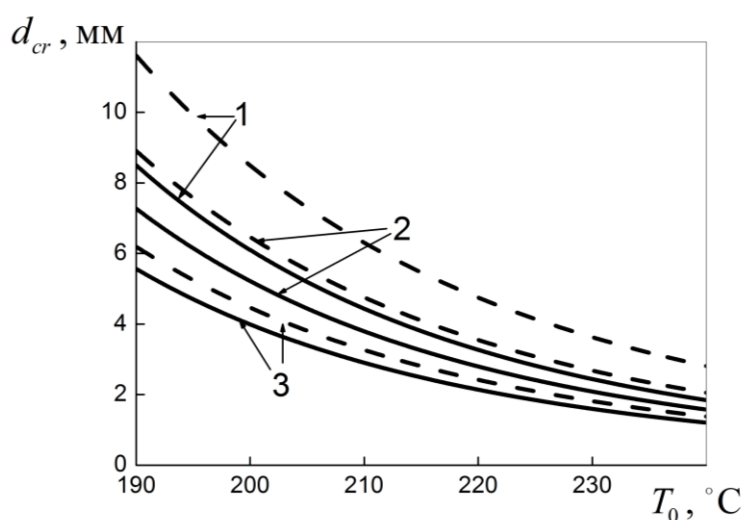


Рис. 5. Зависимость критического диаметра гранул от температуры реактора при различных константах продолжения цепи. Сплошные линии без учета диффузионного торможения, штриховые с учетом: 1 – $\alpha_{FT} = 0.7$; 2 – 0.8; 3 – 0.9.

На рис. 5 показаны результаты расчетов критического диаметра гранул в зависимости от температуры реактора при различных значениях константы продолжения цепи. Видно, что с ростом константы α_{FT} критический размер гранул при фиксированной температуре реактора снижается. Это связано с ростом теплового эффекта реакции при синтезе высокомолекулярных углеводородов (см. рис. 3). Увеличение температуры реактора также приводит к понижению критического размера гранул, что обусловлено увеличением мощности тепловыделения с интенсификацией химических превращений. Из рисунка видно, что диффузионное торможение синтез-газа внутри пористой гранулы заметно сказывается на условиях ее тепловой стабильности.

Система дифференциальных уравнений в частных производных (1)-(5), путем разностной аппроксимации оператора Лапласа и граничных условий сводилась к системе обыкновенных нестационарных дифференциальных уравнений, которая решалась численным методом. Критический размер выбирался из условия быстрого роста температуры гранулы при малых (порядка 1%) возмущениях начальной температуры.

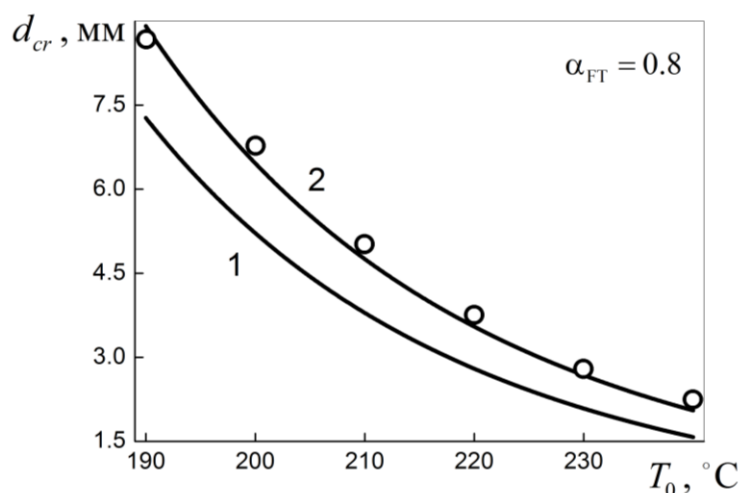


Рис. 6. Зависимость критического диаметра одиночной гранулы от температуры реактора. Точки – данные прямого численного моделирования, кривые оценки по формулам: 1 – без учета диффузионного торможения, 2 – с учетом диффузионного торможения.

Рисунок 6 иллюстрирует результат сопоставления данных численного моделирования критического размера гранулы при $\alpha_{FT} = 0.8$ и ее оценок по формулам. Удовлетворительное согласие достигается с учетом диффузионного сопротивления синтез-газа внутри гранулы.

Заключение

Предложен метод сопряженного исследования тепловой стабильности каталитических гранул и реакторной трубы установки синтеза Фишера-Тропша.

Исследована устойчивость к малым флуктуациям температуры и концентрации реактора с тепловыделяющими каталитическими гранулами. Полученные критерии стабильности отражают процессы тепло- и массопереноса внутри пористых гранул в условиях экзотермических реакций, а также теплоотдачу с внешней поверхности реакторной трубы в систему охлаждения.

Установлено существование предельных критических значений диаметров каталитической гранулы и реакторной трубы. Превышение этих значений приводит к потере тепловой стабильности гранул катализатора и реактора в целом независимо от величины теплосъема с поверхности.

Результаты численного моделирования нестационарного тепло и массообмена отдельной гранулы удовлетворительно согласуются с оценками критериев устойчивости.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 14-08-00970.

Список литературы

1. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода: пер. с англ. М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. 516 с.
2. Steynberg P., Dry M.E., Davis B.H., Breman B.B. Ch. 2. Fischer-Tropsch Reactors Studies // In: Fischer-Tropsch Technology / ed. by A. Steynberg, M. Dry. Elsevier, 2004. P. 64-195. (Ser. Surface Science and Catalysis; vol. 152.). DOI: [10.1016/S0167-2991\(04\)80459-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80459-2)

3. Козюков Е.А., Крылова А.Ю., Крылова М.В. Химическая переработка природного газа. М.: Изд-во МАИ, 2006. 184 с.
4. Warden R.B., Aris R., Amundson N.R. An Analysis of Chemical Reactor Stability and Control—VIII: The Direct Method of Lyapunov. Introduction and Applications to Simple Reactions in Stirred Vessels // *Chemical Engineering Science*. 1964. Vol. 19, no. 3. P. 149-172. DOI: [10.1016/0009-2509\(64\)85027-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85027-2)
5. Strozzi F., Alo's M.A., Zaldi'var J.M. A Method for Assessing Thermal Stability of Batch Reactors by Sensitivity Calculation Based on Lyapunov Exponents: Experimental Verification // *Chemical Engineering Science*. 1994. Vol. 49, no. 24. P. 5549-5561. DOI: [10.1016/0009-2509\(94\)00302-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00302-5)
6. Dubljevic S., Kazantzis N. A new Lyapunov Design Approach for Nonlinear Systems Based on Zubov's method // *Automatica*. 2002. Vol. 38, no. 11. P. 1999-2007. DOI: [10.1016/S0005-1098\(02\)00110-3](https://doi.org/10.1016/S0005-1098(02)00110-3)
7. Özkan L., Kothare M.V. Stability Analysis of A Multi-Model Predictive Control Algorithm with Application to Control of Chemical Reactors // *Journal of Process Control*. 2006. Vol. 16, no. 2. P. 81-90. DOI: [10.1016/j.jprocont.2005.06.013](https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2005.06.013)
8. Himmelsbach W., Houlton D., Ortlieb D., Lovallo M. New Advances in Agitation Technology for Exothermic Reactions in Very Large Reactors // *Chemical Engineering Science*. 2006. Vol. 61, no. 9. P. 3044–3052. DOI: [10.1016/j.ces.2005.10.059](https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.10.059)
9. Maestri F., Rota R. Temperature Diagrams for Preventing Decomposition or Side Reactions in Liquid–Liquid Semibatch Reactors // *Chemical Engineering Science*. 2006. Vol. 61, no. 10. P. 3068-3078. DOI: [10.1016/j.ces.2005.11.055](https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.11.055)
10. Pao V. Asymptotic Stability of Reaction-Diffusion Systems in Chemical Reactor and Combustion Theory // *Journal of Mathematical Analysis and Applications*. 1981. Vol. 82, no. 2. P. 503-526. DOI: [10.1016/0022-247X\(81\)90213-4](https://doi.org/10.1016/0022-247X(81)90213-4)
11. Drake J.A., Radke C. J., Newman J. Transient Linear Stability of a Simons-Process Gas–Liquid Electrochemical Flow Reactor Using Numerical Simulations // *Chemical Engineering Science*. 2001. Vol. 56, no. 20. P. 5815-5834. DOI: [10.1016/S0009-2509\(01\)00268-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00268-8)
12. Ojeda M., Nabar R., Nilekar A., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. CO Activation Pathways and the Mechanism of Fischer–Tropsch Synthesis // *Journal of Catalysis*. 2010. Vol. 272, no. 2. P. 287-297. DOI: [10.1016/j.jcat.2010.04.012](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.012)
13. Borg O., Eri S., Blekkan E.A., Storster S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables // *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 248, no. 1. P. 89-100. DOI: [10.1016/j.jcat.2007.03.008](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.008)
14. Derevich I.V., Ermolaev V.S., Zolnikova N.V., Mordkovich V.Z. Modeling the Thermal and Physical Properties of Liquid and Gas Mixtures of Fischer–Tropsch Synthesis Products // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2011. Vol. 45, no. 2. P. 221-226. DOI: [10.1134/S0040579511020060](https://doi.org/10.1134/S0040579511020060)

Transient Effects in Fischer-Tropsch Reactor with a Fixed Bed of Catalyst Particles

I.V. Derevich^{1,*}, D.D. Galdina¹

[*DerevichIgor@gmail.com](mailto:DerevichIgor@gmail.com)

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, catalytic reactions, diffusion resistance, small disturbances, the eigenvalue problem

Based on analysis of small temperature disturbances in the Fischer-Tropsch reactor with a fixed bed of catalyst particles various scenarios of thermal instability were investigated. There are two possible scenarios of thermal instability of the reactor. First, thermal explosion may occur due to growth of temperature disturbances inside a catalytic granule. Second scenario connected with loss of thermal stability as a result of an initial increase in temperature in the reactor volume. The boundaries of thermal stability of the reactor were estimated by solving the eigenvalue problems for spherical catalyst particles and cylindrical reactor. Processes of diffusional resistance inside the catalytic granule and heat transfer from wall of the reactor tube are taken into account. Estimation of thermal stability area is compared with the results of numerical simulation of behavior of temperature and concentration of synthesis gas.

References

1. Storch H.H., Golumbic N., Anderson R.B. *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*. New York, John Wiley & Sons, 1951. (Russ. ed.: Storch H.H., Golumbic N., Anderson R.B. *Sintez uglevodorodov iz okisi ugleroda i vodoroda*. Moscow, Izd-vo inostrannoi literatury Publ., 1954. 516 p.).
2. Steynberg P., Dry M.E., Davis B.H., Breman B.B. Ch. 2. Fischer-Tropsch Reactors Studies. In: Steynberg P., Dry M.E., eds. *Fischer-Tropsch Technology*. Elsevier, 2004, pp. 64-195. (Ser. *Surface Science and Catalysis*; vol. 152.). DOI: [10.1016/S0167-2991\(04\)80459-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80459-2)
3. Kozzyukov E.A., Krylova A.Yu., Krylova M.V. *Khimicheskaya pererabotka prirodnogo gaza* [Chemical processing of natural gas]. Moscow, MAI Publ., 2006. 184 p. (in Russian).
4. Warden R.B., Aris R., Amundson N.R. An Analysis of Chemical Reactor Stability and Control—VIII: The Direct Method of Lyapunov. Introduction and Applications to Simple Reactions in Stirred Vessels. *Chemical Engineering Science*, 1964, vol. 19, no. 3, pp. 149-172. DOI: [10.1016/0009-2509\(64\)85027-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85027-2)

5. Strozzi F., Alo's M.A., Zaldi'var J.M. A Method for Assessing Thermal Stability of Batch Reactors by Sensitivity Calculation Based on Lyapunov Exponents: Experimental Verification. *Chemical Engineering Science*, 1994, vol. 49, no. 24, pp. 5549-5561. DOI: [10.1016/0009-2509\(94\)00302-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00302-5)
6. Dubljevic S., Kazantzis N. A new Lyapunov Design Approach for Nonlinear Systems Based on Zubov's method. *Automatica*, 2002, vol. 38, no. 11, pp. 1999-2007. DOI: [10.1016/S0005-1098\(02\)00110-3](https://doi.org/10.1016/S0005-1098(02)00110-3)
7. Özkan L., Kothare M.V. Stability Analysis of A Multi-Model Predictive Control Algorithm with Application to Control of Chemical Reactors. *Journal of Process Control*, 2006, vol. 16, no. 2, pp. 81-90. DOI: [10.1016/j.procont.2005.06.013](https://doi.org/10.1016/j.procont.2005.06.013)
8. Himmelsbach W., Houlton D., Ortlieb D., Lovallo M. New Advances in Agitation Technology for Exothermic Reactions in Very Large Reactors. *Chemical Engineering Science*, 2006, vol. 61, no. 9, pp. 3044-3052. DOI: [10.1016/j.ces.2005.10.059](https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.10.059)
9. Maestri F., Rota R. Temperature Diagrams for Preventing Decomposition or Side Reactions in Liquid-Liquid Semibatch Reactors. *Chemical Engineering Science*, 2006, vol. 61, no. 10, pp. 3068-3078. DOI: [10.1016/j.ces.2005.11.055](https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.11.055)
10. Pao V. Asymptotic Stability of Reaction-Diffusion Systems in Chemical Reactor and Combustion Theory. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 1981, vol. 82, no. 2, pp. 503-526. DOI: [10.1016/0022-247X\(81\)90213-4](https://doi.org/10.1016/0022-247X(81)90213-4)
11. Drake J.A., Radke C. J., Newman J. Transient Linear Stability of a Simons-Process Gas-Liquid Electrochemical Flow Reactor Using Numerical Simulations. *Chemical Engineering Science*, 2001, vol. 56, no. 20, pp. 5815-5834. DOI: [10.1016/S0009-2509\(01\)00268-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00268-8)
12. Ojeda M., Nabar R., Nilekar A., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. CO Activation Pathways and the Mechanism of Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of Catalysis*, 2010, vol. 272, no. 2, pp. 287-297. DOI: [10.1016/j.jcat.2010.04.012](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.012)
13. Borg O., Eri S., Blekkan E.A., Storster S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. Fischer-Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *Journal of Catalysis*, 2007, vol. 248, no. 1, pp. 89-100. DOI: [10.1016/j.jcat.2007.03.008](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.008)
14. Derevich I.V., Ermolaev V.S., Zolnikova N.V., Mordkovich V.Z. Modeling the Thermal and Physical Properties of Liquid and Gas Mixtures of Fischer-Tropsch Synthesis Products. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2011, vol. 45, no. 2, pp. 221-226. DOI: [10.1134/S0040579511020060](https://doi.org/10.1134/S0040579511020060)