

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКТОРА СИНТЕЗУ ФІШЕРА-ТРОПША

Хібеба Ю. Ю., Безносик Ю. О.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Хибоба Ю. Ю., Безносик Ю. А.

COMPUTER MODELING OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS REACTOR OF FISCHER-TROPSCH REACTIONS

Khibeba Yu., Beznosyk Yu.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Київ, Україна
ykhibeba@gmail.com

Запропоновано кінетичну модель для розрахунку продуктів синтезу Фішера—Тропша. Розглянуто модель реактора проточного типу. Розроблено методику розрахунку теплофізичних властивостей вуглеводнів. Реалізована математична модель реактора синтезу Фішера—Тропша.

Ключові слова: синтез Фішера—Тропша, синтетичне паливо, математичне моделювання, кінетика процесу, каталізатор, реактор синтезу

Предложена кинетическая модель для расчета продуктов синтеза Фишера—Тропша. Рассмотрена модель реактора проточного типа. Разработана методика расчета теплофизических свойств углеводородов. Реализована математическая модель реактора синтеза Фишера—Тропша.

Ключевые слова: синтез Фишера—Тропша, синтетическое топливо, математическое моделирование, кинетика процесса, катализатор, реактор синтеза

A kinetic model for calculating the products of Fischer–Tropsch synthesis is proposed. A flow reactor model is considered. A method for calculating the thermophysical properties of hydrocarbons has been developed. A mathematical model of the Fischer–Tropsch synthesis reactor was implemented.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, synthetic fuel, mathematical modeling, process kinetics, catalyst, synthesis reactor

ВСТУП

Синтез Фішер-Тропша (СФТ) – це хімічний процес, який є ключовою стадією найсучаснішого способу отримання синтетичних палив. Чому говорять саме «синтез» або «процес» і уникають слова «реакція»?

Іменами вчених, в даному випадку Франца Фішера і Ганса Тропша, називають зазвичай окремі реакції. Справа в тому, що як такої реакції Фішера-Тропша немає. Це комплекс процесів. Тільки основних реакцій в цьому процесі три, а налічують їх не

менше одинадцяти. В цілому синтез Фішера-Тропша – це перетворення так званого синтез-газу в суміш рідких вуглеводнів [1].

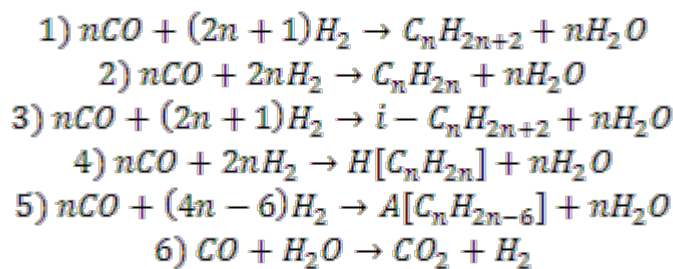
Синтез-газ – стійкий вираз, що з'явилося ще в ХІХ столітті, яким почали позначати тоді продукт вуглекислоти, що представляє собою суміш оксиду вуглецю (чадного газу) і водню. Так як з цієї газової суміші можна отримувати за допомогою різних реакцій найрізноманітніші синтетичні продукти.

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ФІШЕРА-ТРОПША

Основна проблема при описанні кінетики процесу СФТ є складність механізму протікання реакцій, а також наявність багатьох варіантів механізму утворення. Сам механізм може залежати від багатьох чинників серед яких: вигляд поверхні, елементарні стадії реакції, в результаті яких виходять різні рівняння кінетики. Проте рівняння Ленгмюра-Хіншельвуда і Ілі-Ріділа [2], описують утворення вуглеводнів на поверхні каталізатора, можуть пояснити більш широкий діапазон даних.

В більшості випадків швидкість процесу визначається швидкістю утворення мономеру. Виражені рівняння будуть відрізнятися природою мономеру, адсорбцією CO, H₂ і продуктів, серед яких вода та вуглекислий газ.

Для опису кінетики даного синтезу була сформована сукупність наступних хімічних реакцій [3,4]:



де 1, 2, 3, 4, 5 – реакції утворення відповідно алканів, алкенів, ізоалканів, циклоалканів і аренів, а 6 – реакція конверсії.

Кінетична модель може бути представлена наступною системою диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{CO}}{dt} &= - \sum_{n=1}^{15} nW_1(n) - \sum_{n=2}^{10} nW_2(n) - \sum_{n=1}^{10} nW_3(n) - \sum_{n=5}^{10} nW_4(n) - \sum_{n=6}^{10} nW_5(n) - W_6 \\
 \frac{dC_{H_2}}{dt} &= - \sum_{n=1}^{15} (2n + 1)W_1(n) - \sum_{n=2}^{10} 2nW_2(n) - \sum_{n=1}^{10} (2n + 1)W_3(n) - \sum_{n=5}^{10} 2nW_4(n) \\
 &\quad - \sum_{n=6}^{10} (4n - 6)W_5(n) + W_6 \\
 \frac{dC_{H_2O}}{dt} &= \sum_{n=1}^{15} nW_1(n) + \sum_{n=2}^{10} nW_2(n) + \sum_{n=1}^{10} nW_3(n) + \sum_{n=5}^{10} nW_4(n) + \sum_{n=6}^{10} nW_5(n) - W_6 \\
 \frac{dC_{Al}}{dt} &= \sum_{n=1}^{15} nW_1(n)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= \sum_{n=2}^{10} nW_2(n) \\ \frac{dC_{IAI}}{dt} &= \sum_{n=1}^{15} nW_3(n) \\ \frac{dC_N}{dt} &= \sum_{n=5}^{10} nW_4(n) \\ \frac{dC_{Ar}}{dt} &= \sum_{n=6}^{10} nW_5(n) \\ \frac{dC_{CO_2}}{dt} &= W_6\end{aligned}$$

де C_{Ab} , C_A , C_{IAb} , C_N , C_{Ar} – концентрації алканів, алкенів, ізоалканів, циклоалканів та аренів відповідно; $W_1(n)$, $W_2(n)$, $W_3(n)$, $W_4(n)$, $W_5(n)$ – відповідні швидкості реакцій; W_6 – швидкість конверсії; n – число атомів карбону в молекулі; t – час контакту.

За допомогою програмного пакету MathCad було складено систему рівнянь (рис. 1), порядку та отримано результати на графіках залежності концентрацій вхідних речовин CO і H₂ (рис. 2) та продуктів (рис. 3).

$$\text{FtR}(t,c) := \begin{bmatrix} -\sum_{n=1}^{15} (n \cdot W1(n,c_1,c_2)) - \sum_{n=2}^{10} (n \cdot W2(n,c_1,c_2)) - \sum_{n=1}^{10} (n \cdot W3(n,c_1,c_2)) - \sum_{n=5}^{10} (n \cdot W4(n,c_1,c_2)) - \sum_{n=6}^{10} (n \cdot W5(n,c_1,c_2)) - W6(c_1,c_2) \\ -\sum_{n=1}^{15} [(2n+1) \cdot W1(n,c_1,c_2)] - \sum_{n=2}^{10} (2n \cdot W2(n,c_1,c_2)) - \sum_{n=1}^{10} [(2n+1) \cdot W3(n,c_1,c_2)] - \sum_{n=5}^{10} (2n \cdot W4(n,c_1,c_2)) - \sum_{n=6}^{10} [(4n-6) \cdot W5(n,c_1,c_2)] + W6(c_1,c_2) \\ \sum_{n=1}^{15} (n \cdot W1(n,c_1,c_2)) + \sum_{n=2}^{10} (n \cdot W2(n,c_1,c_2)) + \sum_{n=1}^{10} (n \cdot W3(n,c_1,c_2)) + \sum_{n=5}^{10} (n \cdot W4(n,c_1,c_2)) + \sum_{n=6}^{10} (n \cdot W5(n,c_1,c_2)) - W6(c_1,c_2) \\ W6(c_1,c_2) \\ \sum_{n=1}^{15} (W1(n,c_1,c_2)) \\ \sum_{n=2}^{10} (W2(n,c_1,c_2)) \\ \sum_{n=1}^{10} (W3(n,c_1,c_2)) \\ \sum_{n=5}^{10} (W4(n,c_1,c_2)) \\ \sum_{n=6}^{10} (W5(n,c_1,c_2)) \end{bmatrix}$$

$$\underline{\underline{F}} := \text{rkfixed}(c, 0, 1000, 100, \text{FtR})$$

(c – матриця початкових концентрацій, 0, 1000, 100 – початок відліку, кінець, кількість проміжних точок відповідно, FtR – матриця рівнянь СФТ)

Рис. 1. Вигляд системи рівнянь в середовищі MathCad

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

Систему рівнянь було розв'язано за допомогою чисельного методу Рунге-Кутта 4 порядку з початковими умовами:

- початкова концентрація водню складає 0,2 моль/л;
- початкова концентрація синтез газу 0,1 моль/л.

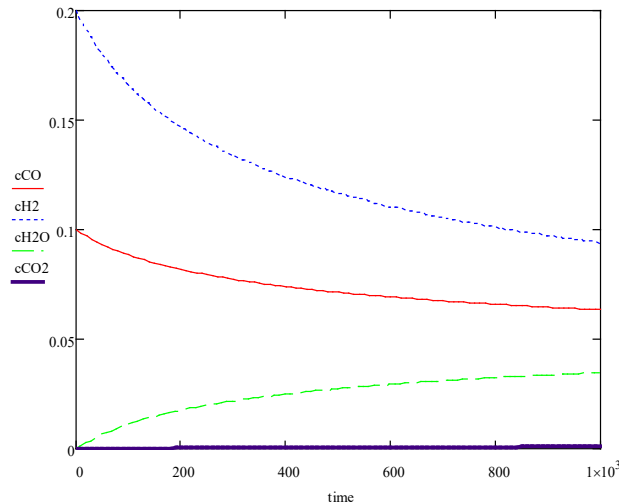


Рис. 2. Графік залежності концентрації вхідних речовин від часу

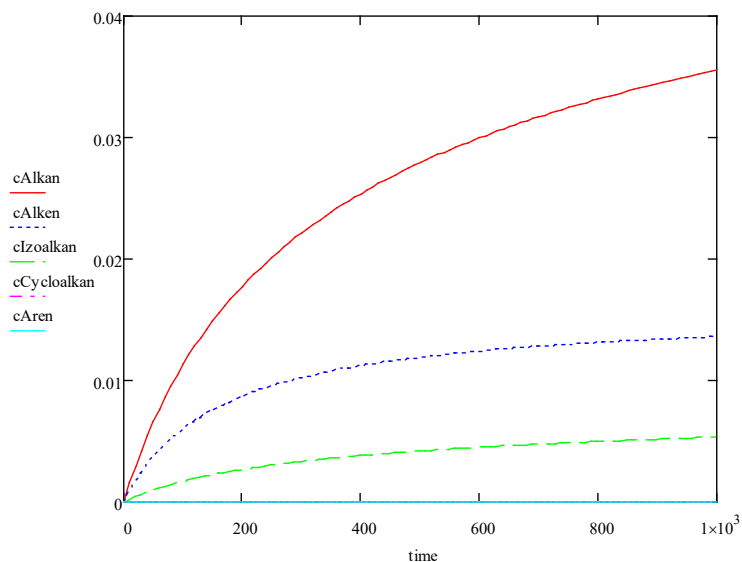


Рис. 3 Графік залежності концентрації продуктів від часу

Моделювання процесу гідрування СО розглянутий на прикладі трубчастого реактору в політропному режимі.

При дослідженні трубчастих реакторів було встановлено, що при висоті контактних трубок не менше 10 м і діаметром в діапазоні 20...50 мм, дифузією і теплопередачею в подовжньому і радіальному реакторі можна знехтувати. Тому

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

реактор синтезу з нерухомим шаром каталізатора можна описати квазігомогенною моделлю ідеального витіснення.

Сам реактор являє собою циліндричну ємність пронизану рядом тонких трубок. Всередині трубки заповнюються потрібним типом каталізатора, а зовні вони охолоджуються водою для підтримання необхідної для процесу температури. Сам каталізатор, який розміщений всередині не змішується. Він призначений для роботи при низьких температурах до 550 К. Підвищення температури призводить до відкладення вуглецю і відповідно до засмічення реактора.

Важливу роль таким чином відіграє каталізатор, а саме його тип, об'єм гранул, поверхня каталізатора. Як холодоагент зазвичай використовується вода, проте можливе використання будь-якої іншої речовини.

В рівняннях матеріального балансу враховується зміна концентрації реагуючих речовин із врахуванням системи кінетичних рівнянь. СФТ екзотермічний процес, який супроводжується з великим виділенням тепла, тому температурне рівняння повинне враховувати тепловий вклад кожної окремої реакції. Таким чином загальна кількість тепла, яка виділяється можна представити у вигляді:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \Delta H_{ij} W_{ij} + \Delta H_6 W_6$$

де ΔH_{ij} – тепловий ефект реакції кожного окремого вуглеводню, ΔH_6 – тепловий ефект конверсії, ΔW_{ij} – швидкості утворення кожного окремого вуглеводню, W_6 – швидкість реакції конверсії; $i = 1-m$ – відповідає для певного алкану гомологічному ряду; $j = 1-n$ – відповідає числу атомів карбону в молекулі.

Термодинамічна складова математичного опису процесу СФТ буде мати наступний виглядає:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{c_p} \left[\left(\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \Delta H_{ij} W_{ij} + \Delta H_6 W_6 \right) - KF(T - T_{хл}) \right]$$

де T – температура в реакторі, К; $T_{хл}$ – температура холодоагенту, К; F – поверхня теплообміну, м²; c_p – теплоємність суміші, кДж/моль град.; K – коефіцієнт теплопередачі, кДж/м² ч град.

За допомогою програмного пакету *MathCad* було складено систему рівнянь та отримано результати, а сам графік зміни температури по довжині реактора представлено на рис. 4.

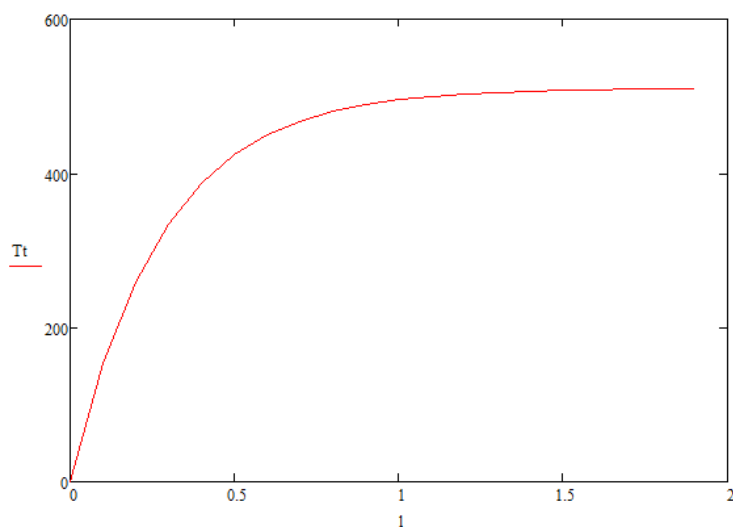


Рис. 4. Графік зміни температури по довжині реактора

Дані були отримані при відношенні початкових концентрацій CO : H₂ як 1 : 2. На основі отриманих даних можна зробити наступні висновки:

1. Концентрація водню зменшується набагато швидше за концентрацію синтез газу.
2. Побічними продуктами сукупності даних реакцій є вода та вуглекислий газ.
3. Найбільшу долю на виході мають алкани, потім алкени, ізоалкани, найменший вихід у циклоалканів та аренів.
4. Розроблена кінетична модель дозволяє передбачити зміну концентрації продуктів реакції в часі, знаючи константи швидкості відповідних продуктів реакції до $n = 15$ включно.
5. Складена математична модель реактора ідеального витіснення з нерухомим шаром каталізатора.
6. Отримано графік зміни температури по довжині реактора.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мордкович В. З., Синева Л. В., Кульчаковская Е. В., Асалиева Е. Ю. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера–Тропша. *Каталіз в нафтоперероблюючій промисловості*. 2015. Т. 15, № 5. С. 23-45.
2. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
3. Zakharchuk Yu., Beznosyk Yu., Bugaieva L. Mathematical model of obtaining hydrocarbon fuel under the scheme Fischer-Tropsch in the stationary layer of catalyst on the cobalt basis. *Eastern European journal of Enterprise Technologies*. 2018. № 3/6(93). С. 60-70.
4. Захарчук Ю. М., Безносик Ю. О. Дослідження та моделювання гетерогенного процесу отримання вуглеводневого палива за схемою Фішера-Тропша. «Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку – КМХТ2018», 16-18 травня 2018 р. Київ: 2018. С. 139-145.