Кагырманова Айгана Петровна. Оптимизация формы и размеров зерна катализатора в трубчатых реакторах с неподвижным зернистым слоем : диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.15 / Кагырманова Айгана Петровна; [Место защиты: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН]. - Новосибирск, 2009. - 149 с. : ил. РГБ ОД, 61:09-5/2797

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Институт катализа им. Г.К. Борескова

На правах рукопис:



***Кагырманова Айгана Петровна***

**Оптимизация формы и размеров зерна катализатора в трубчатых
реакторах с неподвижным зернистым слоем**02.00.15. — Катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:

к.т.н. Берниковская Надежда Викторовна

Новосибирск - 2009

**Содержание**

**Введение 5**

**Глава 1. Литературный обзор: Математическое моделирование каталитических процессов в трубчатых реакторах с неподвижным зернистым слоем. Влияние формы и размеров зерна катализатора на технологические параметры процессов в трубчатых реакторах** 9

1. Математическое описание каталитических процессов в трубчатых

реакторах 9

[*1.11 Зерно катализатора* 11](#bookmark13)

1. *Слой катализатора* 15
2. *Тепло - и массоперенос в неподвиясном зернистом слое* 22
3. Методика выбора оптимальных размеров зерна катализатора в трубчатом

реакторе для экзотермического процесса 29

1. Интенсификация каталитических процессов в трубчатых реакторах за

счет оптимизации структуры неподвижного зернистого слоя 36

1. Заключение к литературному обзору и постановка задач диссертации 41

**Глава 2. Моделирование процесса паровой конверсии природного газа с использованием катализатора сложной формы** *44{*

1. Математическая модель трубчатого реактора 46
2. *Кинетика реакций* 46
3. *Математическое описание зерна катализатора* 48
4. *Математическое описание процесса в слое катализатора* 50
5. *Радиальный тепло - и массоперенос для зерен катализатора сложной*

*формы* 54

1. *Сопоставление расчетных и экспериментальных данных, полученных в*

*пилотном трубчатом реакторе паровой конверсии природного газа* 57

1. Рабочие условия, использованные при моделировании и оптимизации

процесса паровой конверсии природного газа 60

* 1. Результаты моделирования процесса паровой конверсии природного газа... 61
		1. *Анализ процесса на зерне катализатора* 61
		2. *Моделирование процесса в слое катализатора* 65

*2 3.3 Анализ значимости отдельных составляющих математической модели...* 72

1. [Методика оптимизации размеров гранулы катализатора сложной формы.... 74](#bookmark37)
2. *Критерии эффективности и геометрические характеристики катализаторов слоясной формы* 74

г

1. *Влияние размеров гранулы катализатора на параметры*

*теплопереноса* 78

1. *Влияние размеров гранулы катализатора слоэюной формы на степень*

*использования внутренней поверхности* 82

1. *Влияние размеров гранулы катализатора слоэ/сной формы на критерии*

*эффективности процесса* 83

1. *Сопоставление эффективности работы катализаторов сложной*

*формы с оптимальными размерами зерен* 87

1. [Заключение 91](#bookmark41)

Глава 3. Моделирование и численная оптимизация промышленного трубчатого реактора селективного окисления аммиака в закись азота с использованием катализатора сложной формы 93

1. Кинетическая модель процесса 94
2. Рабочие условия, использованные в качестве начального приближения при

моделировании 95

1. *Блок-схема процесса получения N20* 95

*3 2.2 Определение входного состава реакционной смеси:* 97

1. *Исходные данные, используемые при моделировании* 99
2. *Технологические ограничения, использованные при моделировании* 100
3. *Сопоставление расчетных и экспериментальных температурных*

*профилей в пилотном трубчатом реакторе* 101

3.3.Определение основных технологических и конструктивных характеристик трубчатого реактора получения закиси на катализаторах сложной формы с оптимизированными размерами зерен 105

1. *1 Алгоритм оптимизации процесса* 105

*3 3.2 Влияние температуры и размеров зерна катализатора на степень использования и селективность процесса по закиси азота* 105

1. *Выбор оптимальных размеров зерна катализатора для заданного*

*значения внутреннего диаметра трубки* 108

1. *Выбор оптимальных конструктивных и технологических параметров*

*трубчатого реактора получения закиси азота* 114

1. Интенсификация процесса получения закиси азота в трубчатом реакторе за

счет послойной загрузки трубчатого реактора катализатором с варьирующейся активностью 118

1. [Заключение 122](#bookmark48)

**Заключение 123**

**Выводы 125**

**Список используемых обозначений 127**

**Список литературы 130**

[**Список публикаций 140**](#bookmark49)

[**Благодарности 141**](#bookmark50)

**Приложение 1** Корреляции для определения параметров тепло- и

массопереноса в НЗС 142

**Приложение 2** Алгоритм решения модели трубчатого реактора 144

**Приложение 3** Формулы для расчета удельной геометрической поверхности частиц сложной формы 148

**ВВЕДЕНИЕ**

Трубчатые каталитические реакторы с неподвижным зернистым слоем катализатора широко используются в промышленности для проведения высоко эндотермических и экзотермических реакций. К таким промышленно - важным процессам относятся: производство синтез-газа паровой конверсией^ углеводородов; производство формальдегида, получаемого окислением метанола; окисление этилена в оксид этилена; производство анилина из нитробензола и другие. Несмотря на тот факт, что в последнее время в промышленной эксплуатации появились трубчатые аппараты с единичной производительностью до 120 тыс. т/год, в трубчатых реакторах крайне трудно осуществлять каталитические процессы большой единичной мощности. Это связано как со сложностями изготовления, транспортировки и загрузки больших реакторов, количество трубок в которых может достигать десятков тысяч, так и со снижением их надежности, обусловленным повышением риска неоднородной работы трубок из-за увеличения их числа.

Форма и размеры зерен катализатора являются одними из главных параметров, определяющих эффективность работы трубчатых аппаратов. Форма и размеры зерен катализатора влияют на степень использования катализатора, и, как следствие, на активность и селективность процесса, скорость тепловыделения, интенсивность радиального тепло- и массопереноса в неподвижном зернистом слое (НЗС) и гидравлическое сопротивление трубчатого реактора. Также, форма и размеры зерен катализатора определяют структуру слоя, и, соответственно, равномерность распределения потока, что для процессов с высокой параметрической чувствительностью является решающим фактором в обеспечении безопасной эксплуатации трубчатого реактора.

Как показывает опыт крупных компаний-производителей катализаторов, таких как Johnson Matthey (Великобритания), Haldor Topsoe (Дания), Sud- Chemie (Германия), Алвиго (Россия), использование зерен катализатора сложной формы, в частности колец и многодырчатых цилиндров, позволяет существенно интенсифицировать процессы, осуществляемые в трубчатых реакторах. Высокие параметры теплопереноса слоя из катализатора сложной

формы в сочетании с повышенной удельной поверхностью единицы объема слоя обеспечивают высокую производительность реактора, позволяют уменьшить радиальный температурный градиент и улучшить теплообмен между стенкой и внешним теплоносителем/хладагентом, а также значительно снизить перепад давления по слою. При этом наибольший технологический эффект может быть достигнут при использовании катализатора сложной формы с оптимальными размерами зерен.

Между тем, выбор оптимальной формы и геометрических характеристик зерна катализатора, обеспечивающих наибольшую эффективность^ трубчатого реактора для конкретного процесса; является\* довольно непростой, многофакторной задачей, поскольку требует знания закономерностей влияния формы и размеров • зерна на все технологические особенности реализуемого процесса. Зачастую эта задача решается\* длительным эмпирическим путем. Наиболее целесообразным подходом к решению задачи выбора\* формы и- оптимальных геометрических характеристик зерна» катализатора является применение методов математического моделирования с использованием адекватных математических моделей, параметры которых учитывают внутреннюю структуру НЗС из частиц катализатора\*сложной■ формы. Однако до недавнего времени\* такой подход не использовался в .связи со сложностями определения параметров моделей для зерен различной формы путем проведения многочисленных теплофизических и гидродинамических экспериментов.

В Институте катализа СО РАН в ходе решения задачи создания теоретического базиса, для интенсификации трубчатых реакторов за счет использования катализаторов сложной формы была разработана оригинальная гидродинамическая модель, на основе которой получены универсальные уравнения для определения параметров- радиального теплопереноса и гидравлического сопротивления\*, в трубчатых реакторах с неподвижным зернистым слоем из катализатора сложной формы [1-3]. Разработанная модель открывает возможность более широкого применения методов математического моделирования для разработки новых и оптимизации

существующих трубчатых реакторов с НЗС за счет формы и размеров зерна катализатора без проведения трудоемких теплофизических экспериментов.

В связи с этим, целью данной диссертационной работьь является исследование влияния формы и размеров зерен катализатора сложной\* формы на показатели экзо - и эндотермических процессов в трубчатых реакторах. В качестве исследуемых каталитических процессов ' были выбраны • промышленный эндотермический процесс паровой конверсии природного газа на Ni-катализаторах и экзотермический процесс селективного окисления аммиакав закись азота на МПО2/ВІ2О3/СХ--АІ2О3 катализаторах [4].

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка', использованной литературы, списка публикаций и. приложений.

• Во введении обоснована актуальность.исследования; показаны научная; новизна и практическая значимость диссертации. .

В первой главе содержится анализ публикаций; касающихся вопросов\* математического моделирования? каталитических процессов в трубчатых реакторах с неподвижным зернистым слоем. Подробно рассмотрены способы учета геометрии зерна'катализатора при моделировании процессов на каждом^ отдельном иерархическом уровне; представлен существующий подход относительно выбора оптимальных размеров зерен катализатора для экзотермических процессов в трубчатых\* реакторах; рассмотрены способы интенсификации процессов в трубчатых реакторах за счет применения катализаторов сложной формы и оптимизации; структуры, неподвижного зернистого слоя. На основе проведенного анализа литературных данных сформулирована цель и задачи диссертации.

Во второй главе приведено описание разработанной детальной математической модели процесса паровой конверсии природного газа в трубчатом реакторе с использованием- катализатора сложной формы; представлены < результаты численного анализа-и верификации модели на основе экспериментальных данных пилотного\* трубчатого реактора паровой конверсии природного газа. Исследовано влияние геометрических характеристик зерна катализатора на технологические показатели работы

трубчатого реактора паровой конверсии и проведена оптимизация формы и размеров зерен катализаторов сложных форм, а также сопоставление эффективности их работы между собой.

**В третьей главе** приведены результаты моделирования и численной оптимизации промышленного трубчатого реактора селективного окисления аммиака в закись азота. В первой части третьей главы определены оптимальные конструктивные и технологические характеристики трубчатого реактора процесса окисления аммиака в закись азота на оптимизированных по размерам катализаторах в виде кольца Рашига и трилистника. Во второй части третьей главы исследована возможность интенсификации процесса за счет использования катализатора сложной формы и послойной загрузки реактора катализатором с различной активностью зерен.

**В заключении** приведены выводы и даны практические рекомендации по выбору оптимальных размеров зерен катализатора сложной формы в трубчатых реакторах и оптимальному ведению экзотермических процессов за счет оптимизации структуры неподвижного зернистого слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На, основе методов математического моделирования, и разработанной, методики расчета параметров і теплопереноса и гидравлического сопротивления H3G из частиц сложной; формы,. [21 ]: исследованы закономерности влияния: формы и размеров зерна катализатора на показатели эндотермического процесса паровой? конверсии природного: газа" и экзотермического процесса, селективного окисления аммиака в-закись азота в трубчатых реакторах..

В результате проведенных исследований для конструирования? новых или, оптимизации существующих трубчатых реакторов с неподвижным, зернистым слоем катализатора; сформулированы рекомендации по выбору оптимальных размеров зерен катализатора сложной формыг

1. Выбирается перспективная! форма, зерна; катализатора ич варианты её внутренней: геометрии- (количество,, расположение и форма-отверстий в

. . грануле)\* . ' • , ‘ '

1. Для обеспечения; равномерной укладки; зерен в слое; катализатора устанавливается; возможный; диапазон: варьирования внешних размеров

. частицы (высоты *Н* и диаметра *D* частицы) в. реакторе с заданным внутренним диаметром?\* трубки? *Diube.-.* Максимальные значения-- высоты; и диаметра, частиц катализатора *(h)* определяются? на- основе ограничения *D'fubelh* >5; соотношение высоты и диаметра частиц:соответствуют диапазону , 0.66 <#/£>< 1.50. - . . '

1. При варьировании размеров? зерна: катализатора; диаметры: гранулы, и

отверстий; изменяются пропорционально,\* что- обеспечивает одинаковую прочность гранул на раздавливание по образующей; При варьировании формы зерна, соотношение диаметров ^отверстий и гранулы определяется на основе прочностных расчетов при; условии? одинаковой прочности на раздавливание по образующей для всех форм. •.

1. При оптимизации; существующего трубчатого реактора для. заданного технологического\* режима? процесса; проводится моделирование работы трубки реактора, загруженной катализатором одного типоразмера. Расчеты осуществляются при постоянном соотношении *d/D* частицы для диапазона варьирования размеров зерен катализатора, определенных в пунктах 2,3.

При оптимизации экзотермического процесса на диапазон варьирования размеров зерен катализатора накладывается технологическое ограничение, при котором зерна катализатора должны обеспечивать параметрическую чувствительность процесса в слое катализатора ПЧ<5.

Затем, в соответствии с заданными критериями оптимизации процесса (перепад давления по слою катализатора, выход целевого продукта, масса катализатора), и расстановкой их приоритетов определяются оптимальные размеры зерен катализатора, обеспечивающие наилучшие показатели критериев оптимизации процесса.

1. При конструировании нового трубчатого реактора на основе математического моделирования процесса для каждого типоразмера зерна катализатора и заданного внутреннего диаметра трубки осуществляется выбор оптимальных технологических режимов процесса (линейная скорость потока, температура хладагента/теплоносителя, высота слоя катализатора), обеспечивающих максимально-возможное значение линейной скорости газа. При этом к ограничениям на геометрию зерен катализатора (пункты 2,3) добавляются технологические ограничения, связанные с особенностями конкретного процесса (параметрическая чувствительность процесса, максимальный перепад давления по длине трубки, максимальная температура, фиксированная конверсия и высота слоя катализатора). Расчеты проводятся при заданной производительности трубчатого аппарата. Затем, из всех рассчитанных вариантов оптимальных размеров зерен катализатора для заданных внутренних диаметров трубок, выбирается вариант, который обеспечивает минимальное число трубок в аппарате.

выводы

1. Впервые использована детальная математическая модель трубчатого реактора с неподвижным зернистым слоем катализатора, которая позволяет адекватно учесть специфику использования катализаторов сложной формы. Модель учитывает детальное описание процессов на зерне катализатора, механизмы радиального тепло - и массопереноса в слое, в том числе для зерен катализатора сложной формы. Адекватность модели проверена сопоставлением с экспериментальными данными, полученными на пилотных установках процессов паровой» конверсии природного газа и окисления аммиака в закись.
2. Предложены рекомендации по выбору оптимальных размеров зерен катализаторов сложной формы в трубчатых реакторах с неподвижным зернистым слоем катализатора для разработки новых или оптимизации существующих трубчатых реакторов.
3. Проведен численный анализ математической модели для процесса паровой конверсии природного газа на зерне и в слое катализатора в промышленных условиях. Для более точного описания процесса в слое катализатора показана необходимость учета в уравнении теплового баланса члена, отвечающего за перенос тепла за счет разницы теплоемкостей диффундирующих веществ.
4. Исследовано влияние геометрических характеристик зерна катализатора на технологические параметры процесса паровой конверсии природного газа для различных форм зерен катализаторов. Показано, что оптимальными размерами зерен катализатора сложной формы для процесса паровой конверсии природного газа являются зерна с максимально возможной высотой частицы (равной 1/5 от диаметра трубы) и минимально возможным диаметром зерна (для цилиндрических частиц - 2/3 от высоты частицы).
5. Проведено сопоставление параметров работы оптимизированных по размерам катализаторов сложной формы в трубчатом реакторе паровой конверсии (кольцо Рашига, 3-, 4-, 7- дырчатые цилиндры, колесо с 6-ю спицами, трилистник). Показано, что по эффективности осуществления химического процесса значительно превосходят другие формы гранулы катализатора в виде 7-дырчатого цилиндра и трилистника, последние обеспечивают повышенный перепад давления. Далее по эффективности следуют 4-дырчатый цилиндр, колесо и кольцо Рашига.
6. Определены основные конструктивные и технологические характеристики трубчатого аппарата получения закиси азота производительностью 100 тыс. т/год на зернах катализатора в виде таблеток, колец Рашига и трилистников с оптимальными размерами зерен.

Показано, что загрузка трубчатого реактора катализатором в виде колец Рашига с оптимальными размерами зерен вместо таблеток позволяет на 36% уменьшить необходимое количество катализатора и в 1.5 раза сократить число трубок в аппарате при заданной производительности реактора. Замена таблеток и колец Рашига на оптимальные по размерам трилистники дает возможность увеличить внутренний диаметр трубки с 35 мм до 48 мм. При этом в два раза сокращается число трубок в аппарате и на 20 % необходимое количество катализатора по сравнению с таблеткой.

1. Для выбранных конструктивных и технологических параметров трубчатого реактора получения закиси азота производительностью 100 тыс. т/год, работающего на катализаторах в виде колец Рашига и трилистников с оптимальными размерами зерен, определены параметры двухслойной загрузки реактора катализатором с активностью по слоям Ai=0.7 и А2=1.0. Показано, что двухслойная загрузка катализатора с активностями слоев Ai=0.7 и А2=1.0 **в** трубчатом реакторе позволяет снизить его загрузку на 30 % по сравнению с однослойной загрузкой.