

УДК 665.1.09

Исследование гидродинамики восходящего потока в реакторе гидрирования растительного масла в неподвижном слое катализатора

О.В. Гилевская, olga4er@gmail.comканд. техн. наук **О.П. Банных**, o28lga@rambler.ru*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д.26*

Исследовали режимы течения и газосодержания в системе, образующейся при гидрировании хлопкового масла в стационарном слое катализатора. Устанавливали зависимость между динамической долей жидкости в реакторе гидрирования от условий проведения процесса, а также карты гидродинамических режимов. Определение газосодержания слоя необходимо для нахождения гидравлического сопротивления реактора и дальнейшего моделирования аппарата. Объектом исследования являлось хлопковое масло, содержащее 4,2% гексана, вязкость и плотность которого аналогичны хлопковому маслу при температуре гидрирования, и технический водород. Кроме того был использован гетерогенный никелево-алюминиевый катализатор, представляющий частички неправильной формы размером 3–5 мм. Моделирование процесса гидрирования проводилось непрерывно в аппарате, представляющем собой стеклянную колонну с неподвижным слоем катализатора и восходящим потоком газожидкостной смеси. При восходящем движении потока в аппарате наблюдались три гидродинамических режима: пузырьковый, пульсационный, струйный и получена карта гидродинамических режимов. Установлена зависимость между динамической долей жидкости в реакторе гидрирования и условиями проведения процесса, что позволяет более точно рассчитать гидравлическое сопротивление слоя катализатора. При этом динамическая доля жидкости зависит от следующих параметров: поверхностного натяжения жидкости, плотности, вязкости и диаметра частиц катализатора. Описанная модельная система отличается от ранее изученных в данной области использованием в качестве объектов исследования водорода и смеси хлопкового масла с гексаном. Получение новых зависимостей необходимо учитывать при моделировании реакторов гидрирования для более эффективного проведения технологического процесса.

Ключевые слова: гидродинамика; восходящий поток; реактор гидрирования; хлопковое масло; газосодержание; водород; карта гидродинамических режимов; гидравлическое сопротивление; моделирование.

DOI: 10.17586/2310-1164-2017-10-2-3-8

Upward flow hydrodynamics of an oil hydrogenation bed in a fixed-bed catalyst

Olga V. Gilevskaya, olga4er@gmail.comPh.D. **Olga P. Bannykh**, o28lga@rambler.ru*Saint-Petersburg State Institute of Technology
190013, Russia, St. Petersburg, Moskovsky ave., 26*

The article presents results of experimental research of flow regimes and gas content in the system formed during hydrogenation of cotton oil in a fixed-bed catalyst. The aim of the research is to reveal dependence between the dynamic share of liquid in the hydrogenation bed on the process conditions and to obtain maps of hydrodynamic regimens. It is essential to determine the gas content in the hydrogenation bed in order to find out hydraulic resistance of the reactor and to develop the device further. Cotton oil containing 4.2% hexane was the object of the research; this solution viscosity and density were equal to those of cotton oil at the hydrogenation temperature. Industrial hydrogen was also used in the research. In addition, heterogeneous nickel aluminum catalyst was taken for the research in the form of 3–5 mm irregular-shaped particles. The hydrogenation process was modelled continuously in the device shaped as a glass column with a fixed bed of a catalytic agent and with an upward flow of gas-liquid mixture. Three hydrodynamic regimens were detected with the upward air flow: bubble flow, pulsation flow, and jet flow; a map of hydrodynamic regimens was also drawn. The correlation between the dynamic share of liquid in the hydrogenation bed and the conditions of the project execution was discovered. That enables more accurate calculation of the hydraulic resistance for the catalyst. Dynamic share of the liquid is shown to depend on the following parameters: surface tension of the liquid, its density, viscosity, and particle diameter of the catalyst. The model system presented above differs from its counterparts previously studied for this sphere of application (hydrogen and cotton oil-hexane mixture were chosen as the research object). The possibility of receiving new correlations should be taken into account during modelling of hydrogenation beds.

Keywords: hydrodynamics; upward stream; hydrogenation reactor; cotton oil; gas content; hydrogen; map of hydrodynamic regimens; hydraulic resistance; modeling.

Введение

Растительные масла получают из маслосодержащих семян подсолнечника, хлопчатника, льна, рапса, кукурузы, соевых бобов и др. В составе растительных масел находятся эфиры (триглицериды) жирных кислот с разной степенью ненасыщенности. Гидрирование растительных масел широко распространенный технологический процесс получения сырья для производства маргарина, кондитерских жиров, моющих средств, мыл, стеарина и других продуктов. Именно гидрирование растительных масел имеет большое значение, т.к. увеличивает объемы производства пищевых продуктов. Для моделирования процесса любого химико-технологического процесса необходимо учитывать кинетические, термодинамические и гидродинамические аспекты.

Гидрирование проводят как в реакторах с мешалками в присутствии суспендированного мелкодисперсного катализатора, так и в аппаратах с неподвижным слоем катализатора и восходящим потоком газожидкостной смеси [1]. Реактор с неподвижным слоем, в свою очередь, может быть двух типов: колонный (с диаметром корпуса 0,8–1 м), в котором для снятия тепла и повышения селективности реакции холодный водород подается непосредственно в каталитический слой, и трубчатый, где катализатор размещается в трубном пространстве (диаметр трубок 0,03–0,05 м), а охлаждающий агент подается в межтрубное пространство [2, 3]. При эксплуатации таких аппаратов чаще всего создают условия, в которых жидкая фаза является сплошной, а газовая дисперсной. Это необходимо для того, чтобы частицы были полностью смочены, и вся поверхность катализатора была использована [2–4]. Для восходящего движения газожидкостного потока через неподвижный зернистый слой с частицами размером до 3–5 мм, в трубках диаметром от 0,07 до 0,7 м в зависимости от скорости газа наблюдается как минимум три гидродинамических режима. Пузырьковый режим характеризуется маленькой скоростью газа и его движением в межзерновых каналах, заполненных сплошной жидкой фазой в виде отдельных пузырьков. Пульсационный (снарядный) режим позволяет газу двигаться в виде крупных пузырей, заполняющих весь объем. При струйном (пленочном) режиме газ движется сплошной фазой, жидкость – пленкой по поверхности твердых частиц [4–7].

Газосодержание слоя определяется по уравнению [5]:

$$\phi = 1 - \frac{V_{\text{ж}}}{V} = 1 - \frac{V_{\text{ж}}^{\text{дин}}}{V} - \frac{V_{\text{ж}}^{\text{стат}}}{V} = 1 - \phi_{\text{ж}}^{\text{дин}} - \phi_{\text{ж}}^{\text{стат}},$$

где V – объем газожидкостной смеси в реакторе, м³;

$V_{\text{ж}}$ – общий объем жидкости в реакторе, м³;

$V_{\text{ж}}^{\text{дин}}$ – динамическая составляющая общего объема жидкости, соответствует объему жидкости, которая непрерывно вводится и выводится из реактора, м³;

$V_{\text{ж}}^{\text{стат}}$ – статическая составляющая общего объема жидкости – приходится на жидкость, находящуюся в застойных зонах, м³;

$\phi_{\text{ж}}^{\text{дин}}$ – динамическая доля жидкости в реакторе;

$\phi_{\text{ж}}^{\text{стат}}$ – статическая доля жидкости в реакторе.

Знание газосодержания слоя необходимо для определения гидравлического сопротивления слоя катализатора при движении через него газожидкостного потока, которое может быть описано следующим уравнением [6]:

$$\Delta P = \lambda \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2 L}{2 g \varepsilon^2 d_0 \phi^{5/2}} + \rho_{\text{ж}} L (1 - \phi),$$

где λ – коэффициент трения;

$w_{\text{г}}$ – скорость газа, м/с;

L – длина пути газожидкостной смеси, м;

$\rho_{\text{г}}$ – плотность газа, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

ε – доля свободного объема в слое катализатора;

d_0 – диаметр частиц, м;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, кг/м³.

В многочисленных исследованиях гидродинамических режимов и газосодержания в трехфазных системах объектами исследования были вода (прозрачные углеводороды) в качестве жидкой фазы и воздух (азот) в качестве газовой фазы [4, 6, 9].

Целью данной работы являлось изучение гидродинамического аспекта именно гидрирования растительного масла, при этом была испытана система хлопковое масло–водород в рабочих условиях процесса. Практическое значение проводимых исследований заключается в получении новых зависимостей, которые могут быть применены при проектировании реакторов с восходящим потоком газожидкостной смеси.

Объекты и методы исследования

В данной работе изложены результаты экспериментального исследования режимов течения и газосодержания в системе водород–хлопковое масло–твердые частицы катализатора. Опыты проводились в стеклянной колонне с внутренним диаметром 0,035 м с высотой слоя 1 м. Твердые частицы никель-алюминиевого катализатора неправильной формы имели размер 3–5 мм. Жидкость представляла собой 4,2% раствора гексана в хлопковом масле, вязкость и плотность которого соответствуют вязкости и плотности хлопкового масла при температуре гидрирования [1, 2].

На рисунке 1 представлена схема установки для изучения режимов течения и газосодержания в трехфазной системе — неподвижный катализатор–восходящий поток жидкости (хлопковое масло + 4,2% гексана) и газа (водород). Раствор подавался дозирующим насосом 6 в смеситель перед реактором 2, где смешивался с водородом, после чего смесь поступала в реактор 1. Расход водорода измерялся газовым счетчиком 4, расход жидкости мерной бюреткой 7. Перепад давления на сухом и увлажненном слое определялся дифманометром, подключенным к линиям отбора проб.

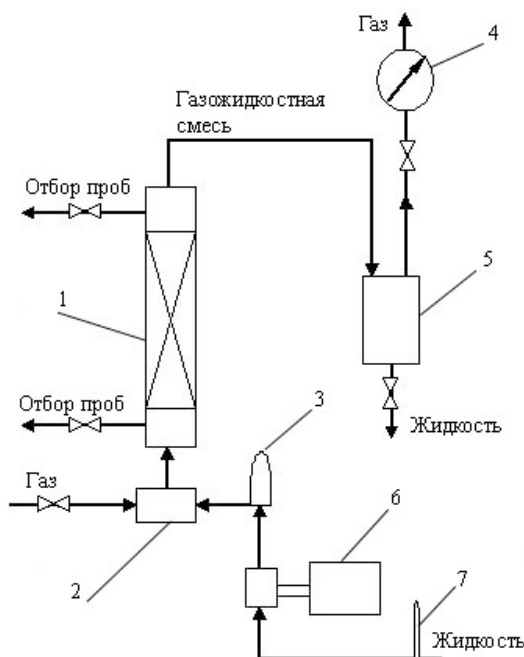


Рисунок 1 – Схема установки для экспериментальных исследований газосодержания и гидродинамических режимов в системе хлопковое масло–водород:

1 – реактор; 2 – смеситель; 3 – ресивер; 4 – газовый счетчик; 5 – сепаратор, 6 – дозирующий насос, 7 – мерная бюретка

Динамическая составляющая общего объема жидкости определялась методом отсечек как разность объемов жидкости, слитой из колонны полностью заполненной жидкостью и из колонны заполненной газожидкостной смесью. Статическая составляющая – гравиметрическим методом [4]. Режимы течения жидкости наблюдались визуально. Исследованный диапазон скоростей жидкости и газа соответствует условиям гидрирования растительного масла на неподвижном катализаторе.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 представлена карта гидродинамических режимов в зависимости от скорости газа (w_g) и скорости жидкости (w_j). Следует отметить, что пульсационный (снарядный) режим течения в данных условиях не реализуется. Пузырьковый режим переходит в канальный, при котором пузырьки газа сливаются в вертикальные каналы.

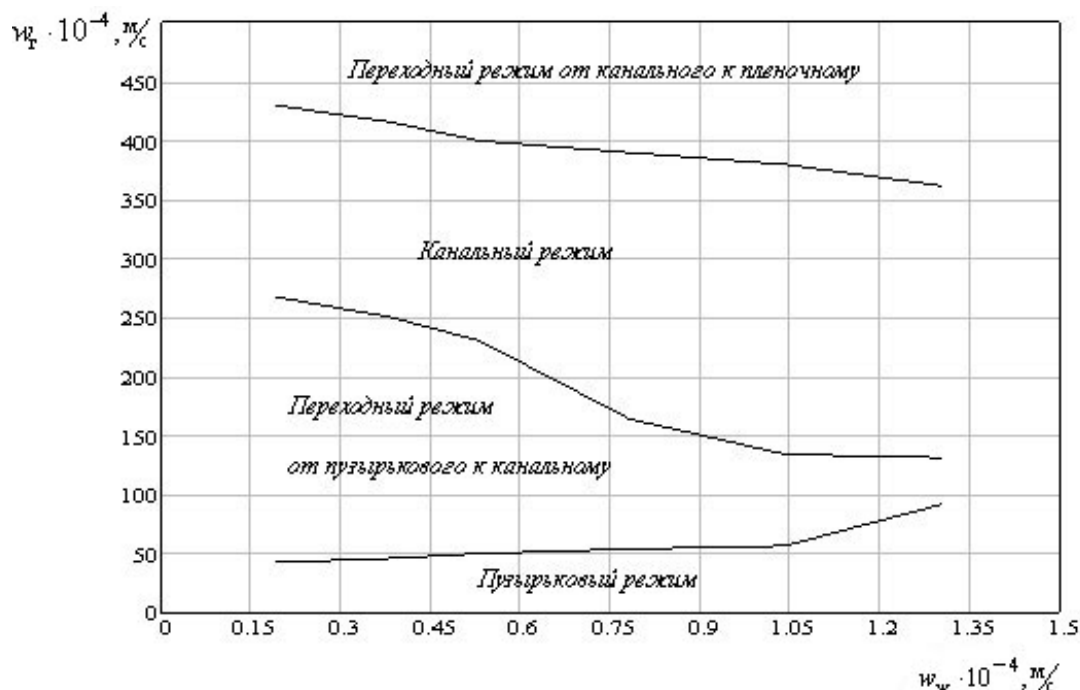


Рисунок 2 – Карта гидродинамических режимов восходящего потока хлопковое масло–водород через неподвижный слой катализатора

Исследования статической составляющей объема жидкости (рисунок 3) показали достаточно близкие значения $\phi_j^{\text{стат}}$ при различных скоростях водорода.

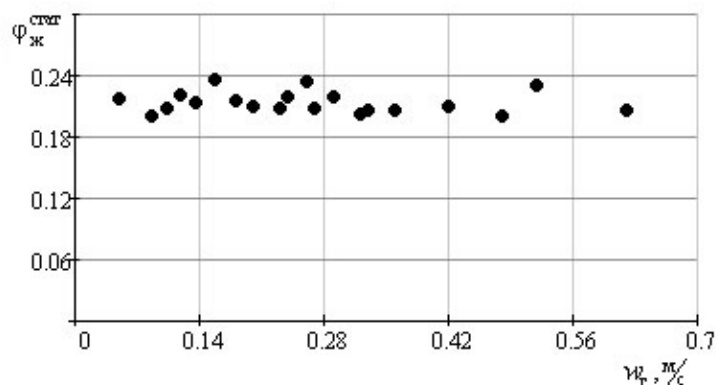


Рисунок 3 – Зависимость $\phi_j^{\text{стат}}$ – статической доли хлопкового масла в реакторе от скорости водорода

Динамическая доля жидкости в реакторе определялась в следующих условиях

$$0,095 \leq Re_j \leq 0,68 \text{ и } 0,0063 \leq We_m \leq 1,14,$$

где $Re_j = \frac{w_j d_0 \rho_j}{\mu_j}$ – критерий Рейнольдса для жидкости,

где w_j – скорость жидкости, м/с;

d_0 – диаметр частиц катализатора, м;

ρ_j – плотность жидкости, кг/м³;

μ_j – коэффициент динамической вязкости, Па·с;

$$We_m = \frac{\sigma}{(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}) w_{\text{г}}^2 d_0} - \text{модифицированный критерий Вебера,}$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м.

Результаты экспериментов приведены на рисунке 4.

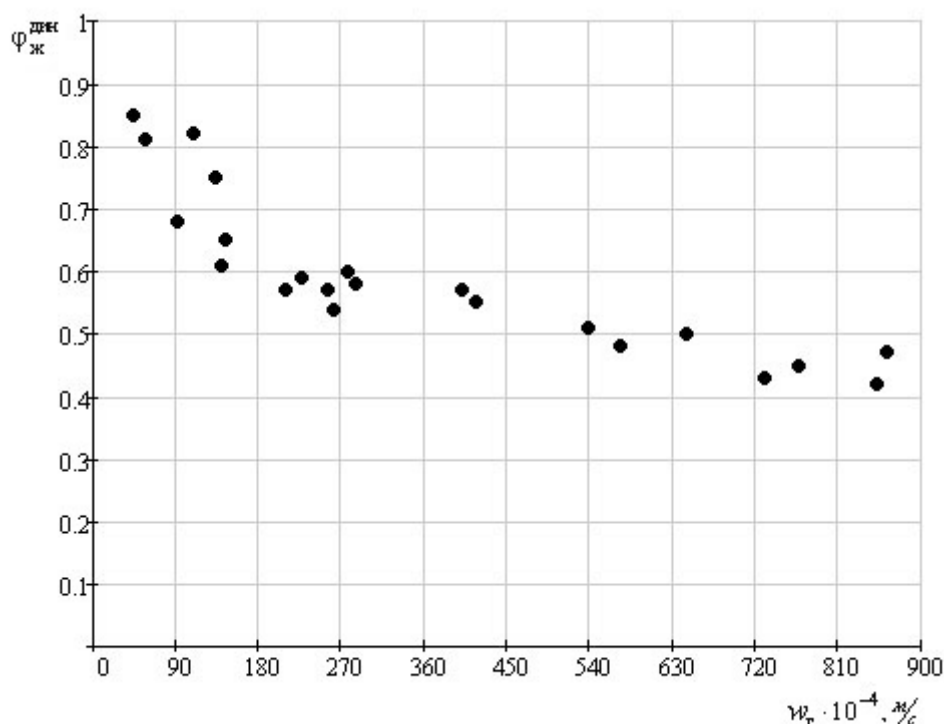


Рисунок 4 – Зависимость $\Phi_{\text{ж}}^{\text{дин}}$ – динамической доли хлопкового масла в реакторе от скорости водорода

Выводы

При обработке опытных данных получена зависимость между динамической долей жидкости в реакторе гидрирования растительного масла и условиями проведения процесса следующего вида

$$\Phi_{\text{ж}}^{\text{дин}} = 0,51 We_m^{0,18} Fr_{\text{г}}^{0,05},$$

где $Fr_{\text{г}}$ – критерий Фруда, $Fr_{\text{г}} = \frac{w_{\text{г}}}{g d_0}$.

Полученное выражение отличается от приведенных в [4, 9] численным коэффициентом и показателями степеней, что объясняется различиями в свойствах системы растительное масло–водород и модельных систем, изучаемых в данных работах, являясь новым результатом в данной области исследований.

Полученные результаты позволяют более точно рассчитать гидравлическое сопротивление слоя катализатора, которое обязательно учитывается при моделировании и эксплуатации реактора гидрирования. Корректировка при моделировании позволит выпускать в промышленных масштабах более эффективное оборудование, необходимое для производства сырья для пищевых продуктов.

В связи с тем, что селективность реакции гидрирования напрямую связана с температурным режимом, в дальнейшем необходимы исследования влияния газосодержания на процесс теплоотдачи к слою катализатора в реакторе гидрирования.

Литература

1. Арутюнян Н.С., Аришева Е.А., Янова Л.И., Захарова И.И., Меламуд Н.Л. Технология переработки жиров. М.: Агропромиздат, 1985. 368 с.
2. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство. Состав и свойства. Применение. СПб.: Профессия, 2007. 739 с.
3. Логунова Е.Н., Черняк А.Я. Реакторы со стационарным слоем катализатора для гидрогенизационных процессов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2007. Т. 43. № 3. С. 197–201.
4. Рамачандран П.А., Чаудхари Р.В. Трехфазные каталитические реакторы. Часть 1, 2. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1992. 243, 250 с.

5. Яблокова М.А. Барботажные аппараты [Электронный ресурс] // Новый справочник химика и технолога. URL: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/09_protsesty_i_apparaty_khimicheskikh_tekhnologiy_chast_I/5182 (дата обращения: 19.11.2016).
6. Козулин И.А., Кузнецов В.В. Экспериментальное изучение структуры газожидкостного течения в прямоугольном мини-канале оптическими методами // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2015. Т. 10. N 3. С. 63–69.
7. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник. М.: Альянс, 2014. 753 с.
8. Nigar Kantarci, Fahir Borak, Kutlu O. Ulgen, Bubble column reactors. *Process Biochemistry*, 2005, V. 40, pp. 2263–2283.
9. Jogi S., Smith J.M. Heat transfer characteristics of porous rocks. *A. J. Ch. I.*, 1960, V. 6, no. 1, pp. 72–77.

References

1. Arutunyan N.S., Arisheva E.A., Yanova L.I., Zakharova I. I., Melamud N. L. *Tekhnologiya pererabotki zhirov* [The technology of processing of fats]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1985. 368 p.
2. O'Braien. *Zhiry i masla. Sostav i svoistva. Primenenie* [Fats and oils. Production. The composition and properties. Application]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 739 p.
3. Logunova E.N., Chernyak A.Ya. Reaktory so statsionarnym sloem katalizatora dlya gidrogenizatsionnykh protsessov. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroyeniye* [Reactors with a Stationary Catalyst Level for Hydrogenization Processes]. *Chemical and gas engineering*. 2007, Vol.43, pp.197–201.
4. Ramachandran P.A., Chaudkhari R.V. *Trekhfaznye kataliticheskie reaktory* [Three-phase catalytic reactors]. Part 1, 2. Novosibirsk, Catalysis Institute, Russian Academy of Science Publ., 1992. 497 p.
5. Yablokova M.A. Barbotazhnye apparaty [Barbotage machines]. *New reference book for chemist and technologist*. URL: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/09_protsesty_i_apparaty_khimicheskikh_tekhnologiy_chast_I/5182 (accessed 19.11.2016).
6. Kozulin I.A., Kuznetsov V.V. Eksperimental'noye izucheniye struktury gazozhidkostnogo techeniya v pryamougol'nom mini-kanale opticheskimi metodami [Experimental Study of the Gas-Liquid Current's Structure in a Rectangular Mini-Channel by Optical Methods]. *Bulletin of Novosibirsk State University. Series: Physics*. 2015, Vol. 10, no. 3, pp. 63–69.
7. Kasatkin A.G. Osnovnye protsesty i apparaty khimicheskoi tekhnologii [Basic processes and apparatus of chemical technology]. Textbook. Moscow, Alyans Publ., 2014. 753 p.
8. Nigar Kantarci, Fahir Borak, Kutlu O. Ulgen, Bubble column reactors. *Process Biochemistry*, 2005, V. 40, pp. 2263–2283.
9. Jogi S., Smith J.M. Heat transfer characteristics of porous rocks. *A. J. Ch. I.*, 1960, V. 6, no. 1, pp. 72–77.

Статья поступила в редакцию 5.03.2017