Топильников, Владимир Иванович. Разработка модели процесса переработки продуктов синтеза Фишера-Тропша, получаемых на кобальтовом катализаторе : диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.13 / Топильников Владимир Иванович; [Место защиты: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина].- Москва, 2012.- 95 с.: ил. РГБ ОД, 61 13-5/15

РОССИЙСКИЙ **ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

НЕФТИ И ГАЗА ИМЕНИ И. М. ГУБКИНА

На правах рукописи

04201350239

Топильников Владимир Иванович

**Разработка модели процесса переработки продуктов**

**синтеза Фишера-Тропша, получаемых на кобальтовом катализаторе**

Специальность 02.00.13 — Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель -

д. т. н., проф. Сосна М. X.

МОСКВА-2012

**Оглавление**

Введение 4

Глава 1. Синтез Фишера-Тропша и методы переработки его продуктов 6

1.1. Характеристика синтеза Фишера-Тропша 6

1.1.1. История процесса 6

1.1.2. Химизм процесса 7

1.1.3. Молекулярно-массовое распределение продуктов 8

1.1.4. Свойства продуктов, получаемых на установках ФТ 12

1.1.5. Сравнение продуктов ФТ и нефти 14

1.2. Методы переработки продуктов синтеза Фишера-Тропша в моторные

топлива 16

1.2.1. Риформинг 17

1.2.2. Каталитический крекинг 19

1.2.3. Гидрокрекинг и гидроизомеризация 24

1.3. Процесс гидрокрекинга парафинов 28

1.3.1. Катализаторы 28

1.3.2. Химизм гидрокрекинга 32

1.3.3. Химизм реакций на кислотных центрах 33

1.4. Обзор математических моделей процесса гидрокрекинга 35

1.4.1. Модель №1 36

1.4.2. Модель №2 41

1.4.3. Модель №3 42

1.4.4. Модель №4 44

Глава 2. Методы, использованные при создании модели 45

2.1. Механизм и химизм процесса гидрокрекинга парафинов 45

2.1.1. Реакции изомеризации 46

2.1.2. Реакции крекинга 47

2.2. Групповые объединения 49

2.3. Теория активированного комплекса 50

**2**

2.4. Единичное событие.... 50

2.5. Вывод уравнения скорости реакции 52

2.6. Константы и коэффициенты 55

2.6.1. Адсорбция 55

2.6.2. Константы скорости реакции 56

2.7. Преимущества и недостатки рассматриваемой модели 58

Глава 3. Устранение недостатков модели 60

3.1. Расчёт парожидкостного равновесия 60

3.1.1. Конденсация из многокомпонентного газового потока 60

3.1.2. Расчёт парциальных давлений компонентов 62

3.2. Составление системы уравнений процесса гидрокрекинга 62

3.3. Распределение продуктов гидрокрекинга 66

3.3.1. Нормальное распределение 68

3.3.2. Распределение Коши 69

3.3.3. Распределение Лапласа 70

3.3.4. Логистическое распределение 71

Сравнение распределений с экспериментальными данными 72

3.4. Математический аппарат 74

Глава 4. Результаты работы 76

4.1. Подтверждение адекватности модели 76

4.2. Исследование зависимости работы модели процесса гидрокрекинга от

кислотности катализатора 79

4.3. Изменение параметра кислотности катализатора во времени 82

4.5. Протекание процесса гидрокрекинга на зерне катализатора 84

4.6. Расчёт реактора гидрокрекинга 86

Выводы 87

Список литературы **Ошибка! Закладка не определена.**

**3**

**Введение**

Сокращение запасов легкодоступной нефти делает актуальным получение

синтетических углеводородных топлив из альтернативного сырья

[1,2,3]. Таким сырьём являются любые углеродсодержащие органические

вещества: природный и попутный газы [4], уголь [5], газогидраты [6,7,8,9],

биомасса, сланцы, органический мусор и т. д. Это сырьё может быть переработано

в синтез-газ, из которого по методу Фишера-Тропша (ФТ) получается

синтетическая нефть [10], представляющая собой смесь нормальных парафинов,

олефинов, спиртов и других оксигенатов. Смесь этих веществ не является

моторным топливом и требует химической переработки, чтобы быть использованной

в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Смешение продуктов синтеза ФТ с сырой нефтью с целью их совместной

переработки на нефтеперерабатывающих предприятиях, во-первых, может

негативно сказаться на протекании нефтехимических процессов [11], во-

вторых, синтетическая нефть является более ценным сырьём, поэтому смешение

её с сырой нефтью приведёт к снижению качества продуктов ФТ.

По этим причинам при создании крупнотоннажных производств, сырьём

для которых являются углеводороды, получаемые по методу ФТ, необходима

разработка процессов, обеспечивающих рациональное использование

сырья [12].

Нефтеперерабатывающая промышленность располагает несколькими

процессами, применение которых может позволить получить топлива с высокими

эксплуатационными характеристиками из продуктов ФТ. С одной

стороны, это могут быть процессы, преобразующие структуру нормальных

парафинов и олефинов. Изомеризация - преобразование линейных структур

в разветвлённые [13,14], которые являются востребованными компонентами

бензинов, поскольку имеют высокие октановые числа. Изопарафины также

являются желательными компонентами дизельного топлива, так как наряду с

высокими цетановыми числами имеют хорошие низкотемпературные свойства,

которыми не обладают нормальные парафины с тем же числом атомов уг-

**4**

лерода [15]. С другой стороны это могут быть процессы, направленные на

преобразование нормальных парафинов и олефинов в циклические углеводороды,

которые имеют более высокие эксплуатационные характеристики.

Из сказанного следует, что для обеспечения качества моторных топлив,

получаемых из продуктов синтеза ФТ, необходимо провести изменение их

группового состава (апгрейд). В качестве процессов, изменяющих групповой

состав продуктов синтеза ФТ, могут применяться: риформинг, каталитический

крекинг или гидрокрекинг.

При создании современных процессов невозможно обойтись без применения

математического моделирования [16]. Применение математических

моделей позволяет прорабатывать конструкцию аппаратов и технологическую

схему ещё до создания пилотной установки.

Существующие в литературе математические модели имеют существенные

упрощения. Упрощения, с одной стороны, облегчают процесс создания

модели, но с другой — не позволяют в полной мере использовать возможности

моделирования.

В диссертации показана специфика продуктов, получаемых по методу

ФТ, описаны способы их переработки в моторные топлива, процесс гидрокрекинга

выбран в качестве основы для моделирования, сделан обзор математических

моделей процесса гидрокрекинга парафинов и перечислены их

преимущества и недостатки. На основе одной из моделей создана улучшенная

модель, учитывающая недостатки исходной. С её помощью рассчитаны

варианты реактора гидрокрекинга парафинов.\_\_

**Выводы**

1. Разработана математическая модель процесса гидрокрекинга парафинов,

позволяющая рассчитать геометрические размеры реактора гидрокрекинга

с катализатором типа Pt/ZSM-5;

2. Предложено использовать в качестве параметра моделирования, характеризующего

свойства катализатора, число кислотных центров (кислотность);

3. Разработанная модель позволяет прогнозировать динамику процесса

гидрокрекинга во времени;

87

4. На основе выполненных расчётов показано, что процесс гидрокрекинга

протекает только в тонком приповерхностном слое зерна катализатора,

поверхность во внутреннем объёме зерна не вовлечена в процесс.