

Содержание

Предисловие к русскому изданию	19
Предисловие	21
Благодарности	25
Глава 1. Тяжелая нефть	29
1.1. Определение	29
1.2. Классификация нефтей	30
1.3. Свойства	31
1.3.1. Физические и химические свойства	31
1.3.2. Асфальтены	33
1.3.3. Оценка химического состава асфальтенов	36
1.3.3.1. Экспериментальная часть	38
1.3.3.2. Результаты	40
1.3.4. Склонность к коксообразованию	44
1.3.5. Вязкость	45
1.3.5.1. Вязкость нефтей	45
1.3.5.2. Вязкость смеси нефтей	47
1.3.5.3. Другие свойства смесей	54
1.3.6. Стабильность и совместимость нефтей	55
1.3.6.1. Определения	55
1.3.6.2. Методы оценки стабильности и совместимости	56
1.4. Анализ тяжелой нефти	59
1.4.1. Определение	59
1.4.2. Цели анализа	60
1.4.3. Виды анализа	61
1.4.4. Свойства некоторых тяжелых нефтей	61
1.5. Проблемы при переработке тяжелой нефти	68
Литература	70

Глава 2. Технологии переработки тяжелой нефти	73
2.1. Общая классификация процессов.....	73
2.2. Текущее положение в области переработки тяжелого сырья	77
2.3. Технологии обогащения водородом	78
2.3.1. Гидровисбрекинг	79
2.3.2. Гидропереработка в неподвижном слое	79
2.3.3. Гидропереработка в движущемся слое	80
2.3.4. Гидропереработка в кипящем слое.....	81
2.3.5. Гидропереработка в фазе суспензии.....	82
2.4. Технологии обеднения углеродом	83
2.4.1. Экстрактивная деасфальтизация.....	84
2.4.2. Газификация.....	84
2.4.3. Коксование	85
2.4.4. Висбрекинг.....	85
2.4.5. Каталитический крекинг остаточного сырья в псевдоожигенном слое.....	85
2.5. Перспективные технологии.....	86
2.6. Комбинированные процессы облагораживания	87
2.6.1. Комбинированные технологии обеднения углеродом	87
2.6.2. Комбинированные технологии обогащения водородом.....	94
2.6.3. Комбинированные технологии обогащения водородом и обеднения углеродом.....	95
Литература.....	102
Глава 3. Моделирование висбрекинга	107
3.1. Введение	107
3.2. Описание процесса	108
3.3. Способы висбрекинга	108
3.3.1. Висбрекинг в змеевике	110
3.3.2. Висбрекинг с выносной реакционной камерой	110
3.3.3. Различия между процессами	111
3.4. Параметры процесса	111
3.4.1. Свойства сырья	112
3.4.2. Температура.....	113
3.4.3. Давление.....	113
3.4.4. Время пребывания в реакционной зоне	113

3.4.5. Закачка пара	114
3.4.6. Главные параметры процесса	114
3.5. Химия процесса.....	114
3.5.1. Разрыв связи С–С.....	116
3.5.2. Дегидрирование	116
3.5.3. Изомеризация	116
3.5.4. Полимеризация и конденсация	116
3.5.5. Реакции с участием гетероатомов	116
3.6. Кинетика реакций.....	117
3.7. Моделирование реакторов.....	120
3.7.1. Эмпирические зависимости	120
3.7.2. Моделирование реакторов	121
3.7.2.1. Общие характеристики реакторов висбрекинга	121
3.7.2.2. Моделирование процессов в змеевике и в реакционной камере	122
3.7.3. Моделирование процесса висбрекинга	127
3.7.3.1. Характеристики реакторов и рабочие условия	127
3.7.3.2. Свойства сырья и продуктов	128
3.7.3.3. Результаты моделирования	129
3.7.3.4. Заключительные замечания и рекомендации	133
Обозначения	135
Литература.....	137

Глава 4. Моделирование процесса газификации 139

4.1. Введение	139
4.2. Типы процессов газификации	140
4.2.1. Газификация в стационарном слое	140
4.2.1.1. Противоточные газогенераторы стационарного слоя	140
4.2.1.2. Параллельноточные газогенераторы стационарного слоя	141
4.2.2. Газогенераторы с кипящим (псевдоожиженным) слоем.....	141
4.2.3. Факельные газогенераторы	142
4.2.4. Другие способы газификации	142
4.3. Параметры процесса	143
4.3.1. Температура.....	143
4.3.2. Давление.....	143
4.3.3. Скорость начала псевдоожижения.....	144
4.3.4. Соотношение воздух/пар	144

4.3.5. Коэффициент избытка окислителя	144
4.3.6. Размер частиц.....	144
4.4. Описание процесса	144
4.5. Химия и термодинамика процесса.....	146
4.6. Моделирование реактора газификации	147
4.6.1. Уравнения модели.....	148
4.6.1.1. Баланс масс.....	148
4.6.1.2. Термодинамическое равновесие	150
4.6.1.3. Баланс энергий	156
4.6.1.4. Теплота сгорания синтез-газа и КПД газификации	158
4.6.2. Решение уравнений модели	159
4.7. Моделирование процесса газификации.....	160
4.7.1. Проверка модели	160
4.7.2. Влияние условий реакций	162
4.7.2.1. Влияние давления.....	162
4.7.2.2. Влияние температуры.....	164
4.7.2.3. Влияние кратности кислорода к сырью	164
4.7.2.4. Влияние кратности воды к сырью.....	166
4.7.3. Применение модели	167
4.7.3.1. Применение модели к вакуумным остаткам с различными свойствами	167
4.7.3.2. Оптимизация выхода водорода	169
Литература.....	170
Глава 5. Моделирование процесса коксования	172
5.1. Введение	172
5.2. Процессы коксования.....	173
5.2.1. Замедленное коксование	174
5.2.2. Непрерывное коксование (флюидкокинг)	175
5.2.3. Флексикокинг	176
5.3. Описание процесса	177
5.4. Параметры процесса	179
5.4.1. Температура на выходе из печи и на входе в камеры коксования	179
5.4.2. Давление в камере коксования.....	180
5.4.3. Коэффициент рециркуляции сырья	181
5.4.4. Виды сырья.....	181
5.5. Теоретические основы процесса коксования	182

5.5.1. Химия процесса	182
5.5.2. Кинетика реакций	183
5.5.3. Термическое разложение асфальтенов.....	184
5.6. Кинетика реакций коксования.....	186
5.6.1. Разделение атмосферного остатка	186
5.6.2. Неизотермическая кинетика	187
5.6.3. Термическое разложение	188
5.6.4. Кинетические параметры	191
5.6.5. Примечания	195
5.7. Зависимости для прогнозирования выхода кокса	195
5.7.1. Зависимости	195
5.7.1.1. Зависимости Гэри и Хэндверка	196
5.7.1.2. Зависимости Мейплза	197
5.7.1.3. Зависимости Шаброна и Спайта.....	199
5.7.1.4. Зависимости Кастильони	200
5.7.1.5. Зависимости Смита и соавторов	203
5.7.1.6. Зависимости Фолька и соавторов	204
5.7.2. Применение зависимостей.....	205
5.7.2.1. Влияние свойств сырья	205
5.7.2.2. Влияние давления.....	207
5.7.2.3. Влияние температуры.....	208
5.7.3. Заключительные положения	209
Обозначения	210
Литература.....	211

Глава 6. Некаталитическая (термическая) гидропереработка 214

6.1. Введение	214
6.2. Экспериментальная часть.....	216
6.2.1. Сырье.....	216
6.2.2. Оборудование.....	217
6.2.3. Условия реакций	219
6.2.4. Методы анализа	219
6.3. Результаты	220
6.3.1. Двухреакторная установка.....	220
6.3.1.1. Некаталитическое гидрообессеривание.....	220
6.3.1.2. Избирательность к некаталитическим процессам гидрообессеривания и гидрометаллизации.....	223

6.3.1.3. Влияние температуры и соотношения Fm_T/V_{SiC} на плотность продукта ...	224
6.3.1.4. Влияние температуры и соотношения Fm_T/V_{SiC} на кривую разгонки продукта.....	225
6.3.1.5. Влияние на состав суммарного жидкого продукта	225
6.3.1.6. Распределение температур по оси реакторов.....	229
6.3.2. Однореакторная установка.....	230
6.3.2.1. Кинетика некаталитической гидроочистки.....	230
6.3.2.2. Кинетика превращения вакуумного остатка	232
6.3.2.3. Кинетика некаталитического гидрокрекинга.....	234
Обозначения	239
Латинские	239
Нижние индексы.....	240
Литература.....	240

Глава 7. Моделирование каталитической гидроочистки 245

7.1. Введение	245
7.1.1. Значение гидроочистки в нефтепереработке.....	246
7.1.2. Текущая ситуация в нефтеперерабатывающей отрасли	249
7.2. Описание процесса	251
7.3. Типы реакторов	253
7.3.1. Реакторы с неподвижным слоем	253
7.3.1.1. Охлаждение в реакторах с неподвижным слоем катализатора	256
7.3.1.2. Внутреннее оборудование реакторов.....	258
7.3.2. Реакторы с движущимся слоем катализатора.....	260
7.3.3. Реакторы с кипящим слоем катализатора	261
7.3.4. Реакторы с суспензионным слоем	263
7.4. Теоретические основы	264
7.4.1. Реакции гидроочистки.....	264
7.4.1.1. Гидрообессеривание	265
7.4.1.2. Гидродеазотирование.....	267
7.4.1.3. Гидродеоксигенация.....	267
7.4.1.4. Гидродеметаллизация	268
7.4.1.5. Реакции гидрирования	268
7.4.1.6. Гидрокрекинг	268
7.4.1.7. Гидродеасфальтизация.....	269
7.4.2. Кинетика реакций	269

7.4.3. Термодинамика	274
7.4.4. Катализаторы	277
7.5. Параметры процесса	279
7.5.1. Температура реакций	280
7.5.2. Парциальное давление водорода.....	282
7.5.3. Удельная скорость подачи сырья.....	283
7.5.4. Кратность водорода к сырью и скорость циркуляции	283
7.5.5. Активация катализатора	285
7.6. Моделирование гидроочистки газойля, полученного из тяжелой нефти	287
7.6.1. Экспериментальная часть.....	287
7.6.1.1. Материалы и оборудование.....	287
7.6.1.2. Эксперименты	288
7.6.1.3. Методы анализа	289
7.6.2. Построение модели реактора	290
7.6.2.1. Допущения, принимаемые в рамках модели	290
7.6.2.2. Баланс масс в нестационарном состоянии	291
7.6.2.3. Баланс теплоты в нестационарном состоянии	292
7.6.2.4. Граничные условия	293
7.6.2.5. Метод интегрирования.....	294
7.6.3. Модели кинетики реакций	294
7.6.3.1. Гидрообессеривание	294
7.6.3.2. Гидродеазотирование.....	294
7.6.3.3. Гидродеароматизация	295
7.6.3.4. Гидрирование олефинов	297
7.6.3.5. Мягкий гидрокрекинг	297
7.6.4. Расчет параметров.....	297
7.6.4.1. Кинетические параметры.....	297
7.6.4.2. Коэффициент эффективности катализатора	300
7.6.4.3. Гидродинамические параметры.....	301
7.6.5. Анализ результатов	302
7.6.5.1. Имитация динамического режима в изотермическом лабораторном реакторе гидроочистки.....	302
7.6.5.2. Имитация динамического режима в изобарическом неизотермическом промышленном реакторе гидроочистки.....	304
Обозначения	311
Греческие	311
Латинские	311

Нижние индексы	313
Верхние индексы	314
Литература.....	314
Глава 8. Моделирование и имитация гидропереработки тяжелой нефти... 318	
8.1. Введение	318
8.2. Описание процесса гидрооблагораживания мексиканского нефтяного института.....	319
8.3. Экспериментальные исследования	321
8.3.1. Получение кинетических данных	321
8.3.2. Исследование влияния тяжелого сырья на деактивацию катализатора.....	325
8.3.3. Испытание катализатора на долговременную стабильность	329
8.4. Моделирование	330
8.4.1. Стационарные уравнения баланса масс и теплоты	331
8.4.2. Динамические уравнения баланса масс и тепла	333
8.4.3. Кинетика реакций	335
8.4.4. Масштабирование кинетических данных.....	336
8.4.5. Деактивация катализатора.....	337
8.4.6. Метод решения	339
8.4.6.1. Моделирование установившегося процесса	339
8.4.6.2. Моделирование динамического процесса	339
8.5. Согласование данных.....	340
8.5.1. Кинетические параметры	340
8.5.2. Параметры деактивации	341
8.6. Моделирование процесса на лабораторной установке.....	343
8.6.1. Моделирование реактора при стационарной активности катализатора.....	343
8.6.2. Моделирование реактора при переменной активности катализатора.....	347
8.6.2.1. Влияние типа сырья и температуры реакций на деактивацию катализатора..	347
8.6.2.2. Результативность процесса при испытании катализатора на долговременную стабильность.....	349
8.7. Масштабирование кинетических данных, полученных на лабораторной установке.....	351
8.8. Моделирование процесса в промышленном реакторе	354

8.8.1. Выбор компоновки и моделирование работы реактора при постоянной активности катализатора.....	354
8.8.2. Моделирование и анализ работы реакторов в течение рабочего цикла.....	357
8.8.3. Переходное поведение реактора при пуске	360
8.8.3.1. Охлаждение.....	361
8.8.3.2. Температура сырья.....	364
8.8.3.2. Тактика пуска.....	366
Обозначения	367
Латинские и русские	367
Греческие	369
Нижние индексы.....	370
Литература.....	370

Глава 9. Моделирование лабораторного реактора для гидроочистки мексиканской тяжелой нефти «Майя» 372

9.1. Введение	372
9.2. Модель	373
9.2.1. Допущения при разработке модели	373
9.2.2. Описание модели	374
9.2.2.1. Стехиометрические коэффициенты реакций ГДО	375
9.2.2.2. Коэффициенты скоростей реакций	376
9.2.2.3. Определение кинетических параметров	378
9.2.2.4. Оценка транспортных и термодинамических свойств	379
9.2.3. Решение модели	385
9.3. Экспериментальная часть.....	386
9.3.1. Характеристики сырья.....	386
9.3.2. Экспериментальный реактор	387
9.3.3. Изотермическая работа реактора	387
9.3.4. Свойства катализатора.....	387
9.3.5. Загрузка катализатора.....	388
9.3.6. Активация катализатора	388
9.3.7. Сопротивление массопереносу	388
9.3.8. Влияние условий реакций	389
9.4. Результаты	389
9.4.1. Стехиометрические коэффициенты	389

9.4.2. Кинетические параметры реакций гидрообессеривания и гидрометаллизации.....	390
9.4.3. Моделирование лабораторного реактора	393
9.4.4. Замечания о допущениях в модели	398
Обозначения	400
Греческие	400
Латинские	400
Нижние индексы.....	402
Литература.....	402

Глава 10. Моделирование реакторов с кипящим или суспензионным слоем.....405

10.1. Введение	405
10.2. Реакторы с кипящим слоем	407
10.2.1. Элементы реактора с кипящим слоем.....	409
10.2.1.1. Рециркуляционный поддон.....	409
10.2.1.2. Система распределения потока	409
10.2.1.3. Распределительная тарелка	410
10.2.1.4. Стояк.....	410
10.2.1.5. Разрыхляющий насос	410
10.2.2. Достоинства и недостатки реакторов с кипящим слоем	411
10.2.3. Рабочий заряд катализатора	412
10.2.4. Образование осадка	413
10.2.5. Износ частиц катализатора.....	414
10.2.6. Деактивация катализатора.....	415
10.2.7. Экономические аспекты процесса.....	419
10.3. Промышленные технологии кипящего слоя	420
10.3.1. Процесс <i>H-Oil</i>	420
10.3.2. Процесс <i>T-Star</i>	421
10.3.3. Процесс <i>LC-Fining</i>	422
10.4. Моделирование реактора с кипящим слоем	424
10.4.1. Исследования гидродинамики	425
10.4.2. Исследования обратного масштабирования.....	427
10.4.3. Моделирование реактора.....	433
10.5. Моделирование реакторов с суспензионным слоем.....	441
10.6. Исследование кинетики гидрокрекинга тяжелой нефти в проточном реакторе смешения.....	444

10.6.1. Экспериментальная часть.....	446
10.6.1.1. Оборудование	446
10.6.1.2. Загрузка и активация катализатора	447
10.6.1.3. Эксперименты и анализ продуктов	447
10.6.2. Анализ результатов.....	448
10.6.2.1. Ограничения массопереноса	448
10.6.2.2. Моделирование кинетики	449
10.6.3. Выводы	456
10.7. Заключительные замечания.....	456
Обозначения	457
Латинские	457
Греческие	460
Нижние индексы.....	461
Литература.....	461

Глава 11. Моделирование гидрокрекинга непрерывным агрегированием

кинетики.....	465
11.1. Введение	465
11.2. Непрерывное агрегатное моделирование кинетики.....	469
11.2.1. Описание модели	469
11.2.2. Допущения модели для реактора с неподвижным слоем.....	472
11.2.3. Решение модели	472
11.3. Экспериментальная часть.....	479
11.3.1. Гидрокрекинг нефти «Майя»	479
11.3.2. Влияние давления на гидрокрекинг нефти «Майя»	480
11.3.3. Одновременные гидрообессеривание и гидрокрекинг тяжелой нефти.....	480
11.4. Пошаговый пример применения модели.....	481
11.4.1. Исходные данные.....	481
11.4.2. Учет температуры кипения	481
11.4.3. Численное решение	482
11.4.4. Результаты	482
11.4.4.1. Максимальная температура кипения	483
11.4.4.2. Разбиение области изменения и линейное приближение функции выхода..	484
11.4.4.3. Шаг приращения времени пребывания	484
11.4.4.4. Значения параметров модели	484
11.4.4.5. Результаты применения модели	485

11.5. Моделирование гидрокрекинга нефти «Мая»	485
11.5.1. Экспериментальные результаты.....	485
11.5.2. Расчет параметров.....	487
11.5.3. Проверка модели.....	488
11.5.4. Применение модели.....	490
11.6. Моделирование влияния давления и температуры на гидрокрекинг нефти «Мая».....	492
11.6.1. История исследований	492
11.6.1.1. Обзор литературы	492
11.6.1.2. Влияние давления	493
11.6.1.3. Значимость влияния давления	494
11.6.2. Учет влияния давления	494
11.6.3. Анализ результатов.....	496
11.6.3.1. Экспериментальные данные	496
11.6.3.2. Зависимость параметров модели от давления и температуры	496
11.6.3.3. Значения параметров модели как функции давления	499
11.6.3.4. Расчетные кривые разгонки	500
11.7. Совместное моделирование гидрообессеривания тяжелой нефти	503
11.7.1. Описание модели	503
11.7.1.1. Модель гидрокрекинга	503
11.7.1.2. Модель гидрообессеривания	506
11.7.2. Решение модели	508
11.7.3. Анализ результатов.....	508
11.7.3.1. Гидрокрекинг	508
11.7.3.2. Гидрообессеривание	508
11.7.3.3. Заключительные замечания	510
11.8. Значимость параметров непрерывной модели.....	511
11.8.1. О параметрах модели	511
11.8.2. Другие факторы, влияющие на параметры модели	512
11.8.3. Открытые вопросы.....	512
Обозначения	513
Латинские и русские	513
Нижние индексы.....	514
Верхние индексы.....	515
Греческие	515
Литература.....	515

Глава 12. Зависимости и прочие вопросы	518
12.1. Зависимости для прогнозирования свойств продуктов гидроочистки тяжелой нефти.....	519
12.1.1. Описание зависимостей.....	521
12.1.2. Анализ результатов.....	525
12.1.2.1. Экспериментальные данные	525
12.1.2.2. Расчет по оригинальным значениям параметров	526
12.1.2.3. Расчет по оптимизированным значениям параметров	530
12.1.2.4. Корреляция значений параметров со свойствами сырья.....	532
12.2. Расход водорода при каталитической гидроочистке	535
12.2.1. Расход водорода	537
12.2.1.1. Расчет по балансу водорода в газовых потоках	539
12.2.1.2. Расчет по общему балансу водорода.....	539
12.2.1.3. Расчет по потреблению водорода в химических реакциях	540
12.2.1.4. Расчет по среднему вкладу отдельных реакций	542
12.2.1.5. Расчет по кинетической модели.....	543
12.2.2. Растворимость водорода	544
12.2.3. Анализ результатов.....	545
12.2.3.1. Экспериментальные данные	545
12.2.3.2. Расчет по общему балансу водорода.....	547
12.2.3.3. Расчет по балансу водорода в газовых потоках	550
12.2.3.4. Расчет по потреблению водорода в химических реакциях	550
12.2.3.5. Расчет по среднему вкладу отдельных реакций	551
12.3. Истинные значения степени превращения и выхода продукта при гидропереработке тяжелой нефти.....	551
12.3.1. Экспериментальные данные	553
12.3.2. Методика	554
12.3.3. Результаты	556
12.4. Пересчет содержания металлов на свежий катализатор.....	558
12.4.1. Постановка задачи	559
12.4.2. Пробы катализатора.....	561
12.4.3. Результаты	561
12.5. Применение функций распределения вероятностей для приближения кривых кипения нефти.....	564
12.5.1. Функции распределения вероятности	566
12.5.2. Методика	568

12.5.2.1. Данные	568
12.5.2.2. Иллюстрация расчета параметров на примере.....	569
12.5.2.3. Расчет параметров всех функций распределения	573
12.5.3. Результаты	575
12.5.3.1. Ранжирование функций	575
12.5.3.2. Проверка наилучших функций	581
Обозначения	585
Латинские	585
Нижние индексы	587
Верхние индексы	587
Греческие	588
Литература.....	588