

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



ЮСУПОВ МАРСЕЛЬ РАЗИФОВИЧ

**ТОПЛИВНО-НЕФТЕХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА БЕНЗИНОВЫХ
ФРАКЦИЙ**

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Ахметов Арслан Фаритович

Уфа - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Роль каталитического риформинга в нефтепереработке	11
1.2 История развития процесса каталитического риформинга	11
1.3 Химизм процесса каталитического риформинга	13
1.4 Основные параметры процесса.....	15
1.5 Состав и свойства катализаторов процесса	16
1.6 Технологии подготовки сырья риформинга.....	20
1.7 Совершенствование установок риформинга.....	26
1.7.1 Оптимизация технологии процесса риформинга.....	27
1.7.2 Применение моделирования на производстве	33
1.7.3 Переработка рафинатов	35
1.7.4 Проблемы с содержанием бензола в риформате	37
1.7.5 Использование цеолитсодержащих катализаторов	43
1.8. Комплекс по производству ароматических углеводородов	45
Выводы к главе 1	48
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	50
2.1 Объекты исследования	50
2.2 Методы исследования.....	52
2.2.1 Определение углеводородного состава бензинов на газожидкостном хроматографе «Хроматэк - Кристалл».....	52
2.2.2 Исследование физико-химических свойств бензиновых, дизельных, реактивных топлив	53
2.2.3 Определение углеводородного состава бензинов на хромато-масс- спектрометре.....	55
2.2.4 Проведение расчетного исследования в программном обеспечении Aspen Hysys	56

Выводы к главе 2	60
ГЛАВА 3 КВАЛИФИЦИРОВАННАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАФИНАТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА	61
3.1 Исследование состава и физико-химических свойств рафината бензольно-толуольного производства.....	61
3.2 Рециркуляция рафината в сырьё каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора.....	62
3.3 Дифференцированный подход переработки рафината	65
Выводы к главе 3	75
ГЛАВА 4 ОПТИМАЛЬНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ	77
4.1 Использование фракции 170-кк в качестве компонента дизельных, реактивных топлив и растворителя	79
4.2 Оценка фракции 170-кк как компонента сырья каталитического риформинга	89
Выводы к главе 4	102
ГЛАВА 5 ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРЕДФРАКЦИОНИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	104
5.1 Верификация модели установки предфракционирования бензинов	104
5.2 Модернизация технологических схем фракционирования.....	105
Выводы к главе 5	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	117

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ОЧ – октановое число

ВОК – высокооктановые компоненты

НРК – непрерывная регенерация катализатора

ВСТ – водородсодержащий газ

SR – каталитический риформинг в стационарном слое

CCR – каталитический риформинг с движущимся слоем катализатора

ГК – гидрокрекинг

КПА – комплекс производства ароматических углеводородов

ФХС – физико-химические свойства

БСФ – бензолсодержащая фракция

ИМ – исследовательский метод

ММ – моторный метод

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время процесс каталитического риформинга не утратил своего значения, как основной способ производства компонентов высокооктановых автобензинов и ароматических углеводородов для нефтехимической промышленности.

Почти 70% производимых ароматических углеводородов в мире получают каталитическим риформингом, при этом аналитиками прогнозируется среднегодовой рост производства базовых ароматических углеводородов 4,3% в связи повышением потребности. Поэтому интенсификация производства ароматических углеводородов является актуальной задачей для нефтеперерабатывающей промышленности.

Наиболее эффективным процессом получения ароматических углеводородов, а именно бензола и ксилолов является каталитический риформинг с движущимся слоем катализатора, протекающий при пониженном давлении и высокой температуре. Однако для получения максимального выхода ксилолов высокой чистоты ректификацией требуется ограничивать конец кипения сырья риформинга, вследствие чего при предфракционировании сырья образуется побочная бензиновая фракция 170-кк. Кроме того, из катализата риформинга выделяется бензол- или бензол-толуолсодержащая фракция риформата, которая направляется на установку экстракции ароматических углеводородов, в результате чего образуется еще один побочный продукт производства – рафинат. Полученный рафинат, состоящий преимущественно из парафиновых углеводородов, который применяется в качестве сырья термического пиролиза для получения низших олефиновых углеводородов. Однако из-за высокого содержания изопарафиновых структур в рафинате снижается выход этилена и пропилена и интенсифицируется образование метано-водородной фракции и тяжелых смол пиролиза.

Таким образом, при сочетании на НПЗ топливного и нефтехимического производства образуются побочные продукты – гидроочищенная бензиновая

фракция 170-кк и рафинат после установки экстракции, которые не находят квалифицированного применения. В этой связи исследование и разработка технологических решений, оптимизирующих работу топливно-нефтехимического комплекса, является научно актуальной и практически важной задачей.

В данной диссертации представлены результаты исследования составов побочных продуктов нефтехимического производства ароматических углеводородов, сопоставлены различные варианты их использования, показана целесообразность дифференцированного подхода к переработке рафинатов и продуктов риформинга.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-38-90189.

Степень разработанность темы

К моменту начала работы над диссертацией, в российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях широко освещены процессы переработки бензиновых фракций, однако недостаточно внимания уделено оптимизации работы топливно-нефтехимических комплексов.

Соответствие паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», пункты:

п. 2 «Технологии и схемы процессов переработки нефтяного, газового и газоконденсатного сырья, попутного нефтяного газа на компоненты. Конструктивное оформление технологий и основные показатели аппаратуры установок для переработки сырья. Технологии подготовки указанного сырья к переработке. Разработка энергосберегающих технологий. Технологии приготовления товарных нефтепродуктов».

п. 4 «Подготовка продуктов переработки нефти и газа для нефтехимического синтеза».

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка комбинированной топливно-нефтехимической технологии переработки бензиновых фракций с целью увеличения выхода высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и низших олефинов.

Из цели работы вытекают основные **задачи** исследования:

1. Анализ основных направлений развития процесса каталитического риформинга и производства ароматических углеводородов.
2. Исследование химического состава рафината бензол-толуольного производства и выделенных из него узких фракций с целью выбора оптимального компонента в качестве сырья пиролиза.
3. Исследование состава бензиновой фракции 170-кк и оценка её в качестве компонентов топлив и сырья каталитического риформинга.
4. Разработка технологических решений их рационального использования.

Научная новизна

1. Разработана комбинированная технология переработки бензол-толуольных рафинатов производства ароматических углеводородов, суть которой заключается в дифференцированном подходе к применению рафината с использованием части продукта в качестве компонентов высокооктановых бензинов и получении сырья пиролиза с большим содержанием парафиновых углеводородов нормального строения. Данная технология может быть использована на топливно-нефтехимических предприятиях на примере филиалов ПАО АНК «Башнефть».

2. Показано, что в процессе риформинга образование ароматических углеводородов C_{10+} протекает не только через дегидроциклизацию парафинов и дегидроизомеризацию нафтенов, но и через конденсацию моноциклических структур. Образование нафталиновых углеводородов протекает без участия нафтенов бициклических структур.

3. Проведен сравнительный анализ способов переработки фракции 170-кк в качестве компонентов топлив. Показана возможность вовлечения ее в сырьё установки риформинга бензинового направления с выделением из риформата ароматического концентрата C_{10+} , что делает его ценным сырьём для получения высокоплотных реактивных топлив путем гидрирования.

4. Разработана технологическая схема разделения гидрогенизата путем ректификации, позволяющая снизить общие энергозатраты на 51,2%. Предложенная схема может быть использована на блоках вторичной перегонки бензинов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в следующем:

1. Показано, что бензол-толуольные рафинаты производства ароматических углеводородов содержат значительные количества изокомпонентов и вовлечение их в сырьё пиролиза снижает выход целевых олефиновых углеводородов. В то же время в рафинатах содержится до 10% изопентана, который является ценным целевым продуктом установки изомеризации. Предложено предварительное фракционирование рафината на три фракции: фракция нк-70 °С, насыщенная изопентаном и изогексанами, направляется на блок ректификации, установки изомеризации, что позволяет высвободить на установке изомеризации большее количество рециклового н-пентана, который является более благоприятным сырьем процесса пиролиза; фракция 70-100 °С, в которой наибольшая доля алканов, направляется в качестве сырья пиролиза совместно с рецикловым н-пентаном; фракция 100-кк, содержащая преимущественно изооктаны, направляется в качестве компонента сырья каталитического риформинга.

2. Показано, что гидроочищенную бензиновую фракцию 170-кк целесообразно использовать в качестве компонента сырья установок риформинга бензинового профиля, при этом тяжелая часть риформата будет использоваться в качестве сырья для получения высокоплотного реактивного топлива.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

Результаты исследований по разработке комбинированной технологии переработки рафината каталитического риформинга будут использоваться в качестве рекомендаций для организации и практического использования в работе отделов операционных улучшений и производственного планирования ПАО АНК «Башнефть».

Методология и методы исследований

Методология исследования заключалась в предварительном анализе сырья и продуктов стандартными методами исследования бензиновых, дизельных фракций, реактивных топлив, бензиновых растворителей и современными методами оценки физико-химических свойств, в т.ч. хроматография и хромато-масс-спектрометрия, с дальнейшим использованием расчетных средств промышленного дизайна.

Положения, выносимые на защиту:

1. Комбинированная технология переработки, заключающаяся в предварительном выделении из рафината ценного изопентана и образования насыщенного нормальными парафинами компонента сырья пиролиза.
2. Предложена технология получения сырья для производства высокоплотных реактивных топлив с вовлечением в процесс каталитического риформинга бензинового профиля фракции 170-кк производства ароматических углеводородов.

Степень достоверности и апробация результатов

Для обоснования достоверности результатов работы использованы известные базы данных физико-химических свойств веществ. Используемые данные основаны на результатах измерения на оборудовании, прошедшем метрологическую аттестацию в сертифицированных лабораториях.

Апробация работы

Материала диссертации докладывались и обсуждались на международных научно-практических конференциях «Булатовские чтения» (г. Уфа, 2022), «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2022), на всероссийской научно-практической конференции «Научные достижения и

инновации: вопросы теории и практики» (г. Ростов-на-Дону, 2022) и на 73-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2022).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 9 научных трудах, из которых 1 статья в журнале, рецензируемого в Scopus, 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 4 публикации в материалах научных конференций.

Структура и объем работы

Научно-квалификационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, библиографического списка из 175 наименований. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 30 Таблиц и 48 Рисунков.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Роль каталитического риформинга в нефтепереработке

Процесс каталитического риформинга предназначен для получения высокооктановых бензинов и ароматических соединений путем риформирования структуры алканов и цикланов, входящих в бензиновые фракции, в ароматическую. При протекании процесса также идет выделение водородсодержащего газа, что позволяет установке брать на себя область обеспечения ряда процессов свежим водородом. Процесс каталитического риформинга используется в мировой нефтепереработке более полувека. Производительность процесса в рамках мировой нефтепереработки составляют 11,8% от первичной перегонки нефти, в рамках Российской Федерации – 11,3%. В настоящее время доля риформата в общем бензиновом фонде РФ составляет около 50%, и несмотря на тенденцию увеличения строительства установок для производства компонентов бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов, риформат будет занимать преобладающую долю в товарных бензинах долгое время [1,2].

1.2 История развития процесса каталитического риформинга

Процесс риформинга бензина зародился в США в 1930 году, когда возникла потребность в бензинах с высоким октановым числом (ОЧ). Для удовлетворения данной потребности был разработан процесс термического риформинга без использования водорода, катализаторов. Бензин подавался в печь, нагревался до 590 °С, на выходе охлаждался квенчингом, поступал в ректификационную колонну, где отделялись тяжелые полимерные продукты и газы. Высокое ОЧ тогда обеспечивали образованные в ходе крекинга олефиновые и ароматические соединения. Чем выше требовалось ОЧ, тем больше поднимали температуру, но выход риформата сокращался существенно. Процесс был неэкономичен и неэффективен: высокие эксплуатационные затраты, малый выход риформата с

низким ОЧ. Данный процесс после заменили процессом каталитического риформинга [3].

Первую промышленную установку риформинга (гидроформинг) с алюмомолибденовым катализатором запустили в 1940 г. Процесс шел без предварительной гидроочистки и характеризовался низким выход риформата, быстрой дезактивацией катализатора коксом, что требовало частую остановку для регенерации. Ориентированность гидроформинга в военные годы была на толуол (производство тринитротолуола), в послевоенные года на выпуск высокооктановых компонентов (ВОК) бензинов. В 1950 году использовали платиновый катализатор, существенно изменившего технологию риформинга: оборудование было упрощено, стали лучше выход и качество риформата, технико-экономические показатели были более высокие. В 1967 г. создан биметаллический платинорениевый катализатор (Производитель «Chevron Research Co»): выход, качество риформата и межрегенерационный период работы катализатора выше по сравнению с монометаллическим [4]. В 1971 году фирма UOP внедряет установку риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (НРК). Ввод блока НРК позволяет увеличить мощность установки, выход риформата, ароматических углеводородов, водородсодержащего газа (ВСГ) за счет снижения давления, высокой температуры в процессе [5]. Аппарат регенерации катализатора удаляет кокс с поверхности путем сжигания при помощи кислорода воздуха (температура процесса 490 °С). После выжига, в катализаторе регулирует соотношение хлорид-ионов путем оксихлорирования и восстановления кислотной функции катализатора (температура процесса 520 °С). Окисленную форму металлов катализатора восстанавливают в токе водорода (температура процесса 490 °С) и вновь направляют для риформирования бензинов [6].

На текущий момент мировые лидеры в области лицензирования технологии риформинга следующие компании: UOP , Engelhard, Axens , Chevron и ОАО «ВНИИ Нефтехим». В мире более 10 модификаций процесса, однако основа установки риформинга остается неизменной – реактора, печь с промежуточный подогревом, блок разделения и компримирования ВСГ, ректификационная

колонна. Для упрощения технологии риформинга со стационарным слоем катализатора называют SR, с движущимся слоем катализатора CCR [2-5].

1.3 Химизм процесса каталитического риформинга

Базовые реакции риформинга это дегидрирование, дегидроизомеризация, дегидроциклизация и изомеризация алканов и цикланов с конвертированием данных типов углеводородов в ароматические структуры [6].

Их скорости в процессе риформинга отличаются под влиянием ведения технологического режима и концентрации тех или иных соединений в зоне контакта с катализатором:

1. Дегидрирование. Активация реакции протекает на металлическом центре катализатора. Реакция высокоэндотермична и при снижении термодинамических ограничений, т.е. понижении давления и повышении температуры, ускоряется. Целевая реакция риформинга, относительная скорость которой значительно выше по сравнению с другими реакциями (равна 30);

2. Дегидроизомеризация. Реакция превращения метилциклопентанов в ароматическую структуру через образование циклогексана. Поскольку циклогексаны, проходя 30% высоты слоя катализатора, сразу превращаются в арены, это благоприятно сказывается на смещении равновесия в сторону превращения метилциклопентанов на остальной части слоя катализатора;

3. Дегидроциклизация. Вторая по значимости реакция в риформинге, которая наиболее эндотермична и благоприятно протекает при высоких температурах, но низком давлении. Реакция инициируется на металлическом центре при дегидрировании алкана с дальнейшим протонированием образованного олефина и превращением его в карбокатион (относительная скорость реакции равна 1);

4. Диспропорционирование. Реакция взаимодействия молекул толуола, при которой происходит перемещение алкильного заместителя с одной молекулы на другую, в результате реакции образуются молекулы бензола и ксилола.

Инициирование реакции идет на металлических центрах при высокой температуре и давлении. В процессе риформинга доля данных реакций мала;

5. Гидродеалкилирование. Побочная реакция, при которой происходит отрыв заместителя от арена с поглощением водорода и образованием легкого парафина с бензолом. Усиливается с ростом температуры и давления, протекает на металлических центрах с участием метилбензолов или на кислотных центрах с алкилбензолами, у которых число атомов углерода в заместителе больше 3.

6. Гидрокрекинг (ГК). Побочная экзотермическая реакция, при которой структура парафинов, нафтенов крекируется до низших парафинов, уменьшая выход риформата. Активация идет на кислотных центрах, интенсифицируется при росте давления и температуры в системе.

7. Гидрогенолиз. Нежелательная реакция, экзотермична, усиливается при увеличении давления и концентрации водорода, протекает на металлических центрах катализатора.

У парафинов в ходе процесса риформирования линейная зависимость степени превращения от высоты слоя катализатора. Более тяжелые парафины легче вступают в реакцию дегидроциклизации, поэтому более высококипящие фракции обычно легче перерабатывать (парафины C_8), однако более высокомолекулярные парафины также легче гидрокрекируются. Алкилциклопентаны активнее и избирательнее в реакциях ароматизации, чем парафины, но дают значительное количество неароматических продуктов [7-11]. Высокое содержание аренов в сырье (более 25%) ограничивает образование ароматических углеводородов [12]. При переработке парафинистого сырья идет интенсивное коксообразование за счет дегидрирования алканов в олефины, которые являются центром зарождения коксогенных структур [13-15]. Считается, что в процессе риформинга скорость дегидроциклизации изоалканов выше, чем алканов нормальной структуры [16].

1.4 Основные параметры процесса

Температура – главный параметр, влияющий на качество продукта. В зависимости от применяемой технологии диапазон температур различается, для CCR находится в пределах 470-530 °С, при плавном повышении температуры от начала до конца цикла для риформинга со стационарным слоем составляет от 480 до 520 °С. Температуру выбирают, чтобы обеспечить полное протекание реакций, отвечающих за максимальное содержание ароматических углеводородов в риформате. Значительное возрастание температуры ведет к уменьшению выхода риформата, закоксовыванию катализатора. Скорость реакции дегидроциклизации алканов протекает слабо в процессе риформинга и подавляется ввиду наличия нафтенов в сырье, поэтому для ускорения реакции температуру повышают, но параллельно интенсифицируется гидрокрекинг углеводородов. Авторы в [17] предлагают осуществлять риформинг с непрерывной регенерацией катализатора при температурах 540-600 °С для усиленной циклизации парафинов. Время контакта снижают путем поддержания объемной скорости в диапазоне 0,6-1 ч⁻¹ для компенсации пагубного влияние высоких температур на процесс коксования и крекинг тяжелых углеводородов. При таких высоких температурах используют более термостойкое покрытие внутренностей реактора из неорганического тугоплавкого оксида, а для ингибирования процесса коксования вводят в процесс небольшое количество соединения серы НОS.

Диапазон рабочего давления от 0,3-3,5 МПа. Давление в реакторе влияет на глубину ароматизации, выход продукта и стабильность работы катализатора. Уменьшение давления повышает ОЧ, выход риформата, водорода, но способствует закоксовыванию катализатора, уменьшает межрегенерационный период [18,19]. При значительно высоком давлении (4-5 МПа) регенерация может не требоваться, но выход углеводородов с ароматическими структурами и платформата не будет высоким из-за интенсификации реакции отщепления алкильных заместителей и гидрокрекирования. Поэтому выбор давления определяет работу установки и экономику на несколько лет [10].

Распределение объема катализатора по реакторам также оказывает влияние. В первых реакторах идет сильно эндотермичная реакция дегидрирования нафтеннов, в последнем реакция дегидроциклизации и с интенсивным выделением тепла реакции ГК парафинов. Это влияет на перепады температур в реакторах каскада (наибольший в первом, наименьший в последнем реакторе). Уменьшение перепада температур в реакторах достигают сокращением времени контакта газосырьевой смеси с катализатором – постепенное уменьшение количества катализатора в реакторах (в соотношении 1:1,5:2,5:5). Увеличение объемной скорости подачи сырья приводит к снижению ОЧ риформата, но увеличению его выхода, а снижение наоборот. Повысив объемную скорость увеличивается межрегенерационной цикл работы катализатора, повышается селективность. В процессе она составляет $1,5-2,0 \text{ ч}^{-1}$ [8,19]. Диапазон рабочей концентрации водорода в ВСГ широкий, на практике для ведения технологического режима в качестве индикатора пользуются понятием кратности циркуляции. Увеличение соотношения уменьшает скорость коксообразования, но увеличивает энергозатраты, нагрузку на печи и компрессор [20].

В процессе работы установки при закоксовывании катализатора (постепенная дезактивация активных центров) снижается концентрация водорода в ВСГ, проблему решают повышением температуры и увеличением кратности циркуляции ВСГ [13-15].

1.5 Состав и свойства катализаторов процесса

Катализатор риформирования бензиновых фракций имеет две функции, кислотную и гидрирующую-дегидрирующую (металлическую). Кислотную функцию, которой определяется крекирующая и изомеризирующая активность катализатора, выполняет носитель, оксид алюминия с добавкой фтора или хлора. Оксид алюминия обладает важными для катализа свойствами, которые определяются его химической природой, структурой кристаллической решетки, химической неоднородностью поверхности. Для регулирования кислотной

функции, используется подача хлорсодержащих соединений, поскольку недостаток данных компонентов уменьшает активность катализатора и селективность в изомеризации парафинов. Десорбция хлора приводит к редиспергированию платины, что пагубно влияет на стабильность и ухудшает качество и выход риформата. Избыток хлоридов ведет к сверхувеличению кислотной функции, что приводит к ускорению реакций ГК, большему выходу газа и потреблению водорода. Оптимальным содержанием хлора является 0,9-1,1% [21-24].

Платина, тонко диспергированная на носителе, ускоряет реакции гидрирования-дегидрирования, замедляет образование кокса на поверхности катализатора. При производстве аренов катализатор должен соответствовать более высоким требованиям, чем при производстве ВОК бензина. Например для превращения трудноконвертируемых компонентов, парафинов C_6 и C_7 требуется высокая селективность, что может быть обеспечено производством катализатора с оптимальными химическими свойствами [25]. К катализаторам добавляются металлы не более 1% от массы всего катализатора [22]. Большое количество платины может инициировать процесс деметилирования ароматических углеводородов с раскрытием колец нафтенов, что ведет к уменьшению выхода целевого продукта [6].

В [26] установлено, что небольшое предварительное осернение катализатора риформинга в последнем реакторе повысило селективность реакций дегидроциклизаций и стабильности, и оптимальное количество серы составляет около 0,072% мас. В начале цикла работы катализатора платина обладает повышенной активностью в реакциях гидрогенолиза, что приводит к росту гидрокрекинга, газообразования, снижению селективности, выхода продуктов, поэтому предварительное осернение способствует переводу платины в ионное состояние, устраняя данные недостатки.

Современные катализаторы делают легче процесс ароматизации за счет интенсификации образования карбкатионов, инициируемых дегидрированием алканов и протонированием образованных олефинов. Скорости кислотно-

катализируемых реакций в риформинге выше за счет функции катализатора дегидрирования и образования заряженных частиц, в отличие от катализаторов каталитического крекинга [6].

Загрузка катализатора также оказывает влияние, например, в [27] установлено, что при загрузке рукавным или пневматическим способом неравномерность подачи газосырьевой смеси достигает до 15%, что пагубно влияет на равномерное перемешивание с образованием локального перегрева и потенциальным закоксовыванием байпасных зон.

Самыми большими зарубежными лицензиарами и поставщиками катализаторов риформинга являются фирмы UOP (США), Axens (Франция) и Shell (Англия, Голландия, США) [10]. Катализаторы, производимые за рубежом более стабильные, позволяют получать риформат с ОЧ 96 и более, но при получении риформата с ОЧ 93–95 проигрывают отечественным катализаторам (КР, РБ) по селективности, что пагубно отражается на выходе риформата.

Axens поставляет каталитические системы для технологий со стационарным слоем и движущимся слоем, данные системы адаптивны к технологиям CCR, IFN, Octanizing, Aromizing: для стационарного слоя выпускаются марки катализаторов PR-15, PR-30, RG-682, PR-36, PR-33, Symphony™ PR-156, PR-150, а для движущегося слоя есть линейка марок AR-701, AR-707, CR-601, CR-607, PS-40, Symphony™ PS-100, CR-157, AR-151, PS-110 [28].

Компания UOP выступила лицензиаром и поставщиком катализаторов более, чем 300 установок CCR и 600 установок SR: для SR выпускаются марки R-56, 86, 98, 560, RCY-425, 525, а для CCR марки R-134, R-234, R-262, R-274, R-264, R-254, R-284, R-334, причем данные катализаторы менее адаптивны для IFN [29].

На текущий момент упор по оптимизации каталитических свойств и их сбалансированности отечественные производители катализаторов делают на совершенствовании носителя, например, достоинствами катализаторов компании «ОЛКАТ» является равномерность плотности слоя в реакторе, что снижает вероятность локальных перегревов, и высокий показатель механической прочности

на истирание, что снижает потери платины. Стабильную выработку риформата с ОЧ 96–98 обеспечивают катализаторы марки РБ-33У и РБ-44У [30].

Усовершенствование каталитических систем отечественными производителями продолжается, поэтому более ранний выпуск таких марок, как АП-56, АП-64, АПМ-99, КР-101-110, РБ-22У, СГ-3П широкими масштабами не производится, только в индивидуальном порядке для заказчиков [31]. Например, серия марок RU-125, RU-130, ТНК-23 производится фирмой ЗАО «Промышленные катализаторы»: данные катализаторы обеспечивают выход риформатов 86–88% при ОЧ 96–98 [32]. Известный отечественный производитель «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» теперь производит марки РБ-35ЮКА, РБ-33У, РБ-44У, ПР-71, ПР-80 [33]. Компания «НПП НЕФТЕХИМ» выпускает для систем SR марки REF-125, REF-130 – при использовании данных катализаторов ОЧ риформата достигает 96-99, а для систем ССR компания разработала марку RC-12 которая успешно внедряется и способствует импортозамещению зарубежных компаний [34]. Фирма «ОЛКАТ» производит марку РБ-44У, основу которых составляет термостабильный носитель, что позволяет получать термически-устойчивые катализаторы с оптимизированной структурой пор, дольше удерживать хлор на их поверхности, поддерживать кислотные функции и устойчивую дисперсность платины, а также иметь возможность осуществлять процесс риформинга при высоких температурных пределах (до 530 °С) [35].

Выбор катализаторов обычно определяет НПЗ исходя из требования по выходу продуктов, активности, стабильности. Исходя из этого, уже подбирается носитель катализатора, содержание платины и хлоридов. При этом, учитывая большое разнообразие внедренных в промышленность марок катализаторов, уже достигнут предел возможностей платиновых катализаторов, выход риформата современные катализаторы обеспечивают на уровне 90%, ОЧ по ИМ риформата на уровне 98-105 пунктов [36,37].

В [38] для увеличения конверсии n-парафинов в процессе риформинга в хвостовые реакторы загружаются катализаторы, содержащие среднепористые цеолиты со структурой ZSM-5, ZSM-11: при применении катализатора с

узкопористым цеолитом разветвленные парафины из-за своей структуры не попадают в зону превращения, слаборазветвленные парафины выходят из реактора не прореагировавшими, ухудшая ОЧ продукта, а в поры широкопористых цеолитов наоборот попадают в том числе сильноразветвленные парафины, которые подвергаются ГК, в результате выход бензиновых фракций будет снижен.

Комбинирование различных катализаторов может благоприятно повлиять на выход и качество продукта. Например, в [39] описывается способ риформинга бензиновых фракций путем дегидрирования нафтенов в первых двух реакторах со стационарным слоем катализатора СГ-3П марки А (включает 4-8% эрионита мас. %) при температуре 410 °С с дальнейшей переработкой полученной газопродуктовой смеси в реакторах с катализатором СГ-3П (10-15% эрионит мас.%). Так повышается выход продуктов, ароматических углеводородов и чистота ВСГ.

1.6 Технологии подготовки сырья риформинга

Назначение установки риформинга определяет тип сырья, основной индикатор которого является фракционный состав. При получении ВОК бензина на переработку вовлекают фракцию прямогонного бензина 85-180 °С (после гидрооблагораживания), при получении индивидуальных аренов в качестве сырья идут узкие фракции: бензол – 62-85 °С; бензол и толуол – 85-105 °С, ксилолы – 105-140 °С. Пределы выкипания фракций обусловлены диапазоном углеводородов наиболее склонных к превращению в ароматические структуры. Фракция нк-62 °С не риформируется, так как не содержит потенциальных компонентов для превращения в арены: это балластные углеводороды, подвергающиеся ГК, и их наличие в сырье интенсифицирует газообразование, снижает выход водорода, вызывает необходимость повышения температуры для сохранения ОЧ на прежнем уровне. По этой причине для риформинга стараются использовать сырье с компонентами С₇₊. Конец кипения сырья для установки риформинга бензинового профиля ограничивается обычно 180 °С ввиду большой разницы конца кипения

гидрогенизата с риформатом (15 до 25 °С) и лимитированием углеводородов, склонных к коксобразованию [40]. Для установок риформинга нефтехимического профиля стараются ограничивать конец кипения 140 °С: в процессе риформинга, т.к. непревращенные нормальные парафины и циклопарафины C₉ в арены, образуют азеотропные смеси с ксилолами и выделить ксилолы высокой чистоты обычной ректификацией становится невозможно, возникает необходимость использования узла экстракции, что значительно удорожает процесс. Фракции 140-180 °С, образованные при предфракционировании бензинов, направляют в качестве компонента дизельных топлив [11].

Начало кипения фракции должно включать максимальное количество циклогексана, метилциклопентана при минимуме изогексанов, которые почти не ароматизируются. Снижение доли циклогексанов при увеличении доли алканов в сырье образует необходимость проведения процесса в жестких условиях. Легко перерабатываемое сырье содержит преобладающее количество циклогексанов с минимальным содержанием парафинов, метилциклопентанов [7]. Большое содержание ароматических соединений накладывает термодинамическое ограничение на максимально возможную степень ароматизации, при этом арены почти не участвуют в реакциях кроме транс- и деалкилирования. При превышении рекомендуемой отметки по концу кипения сырьевой фракции растет содержание полициклических соединений, которые коксуются и отлагаются на поверхности катализатора, закрывая доступ к активным центрам [10].

Ориентир на температурный диапазон кипения сырья образует ряд подходов к промышленному дизайну установок риформинга. Т.к. углеводороды, выкипающие в пределах 85-105 °С слабо подвергаются риформированию структуры, в [41,42] предлагается предварительно выделять фракцию из сырья в колонне, с последующим риформингом фракции 105-кк и компаудированием риформата с выделенной фракцией 85-105 °С. Выход продукта в таком случае и предотвращается интенсивное газообразование в реакторе.

В [43] для удаления влаги из пор катализатора и восстановления активности при пуске установки и доведения содержания ее в ВСГ до 30 ppm сырьё

предфракционируют с выделением для риформинга фракции нк-105 °С. Фракция слабо ароматизируется и почти не крекируется при низких температурах. Пусковой риформат гидроочищают, стабилизируют и рециркулируют снова в сырье риформинга до удаления влаги согласно требованиям.

Повышенное содержание цикланов в сырье также может вызвать ряд трудностей. На установке фирмы Petro Fac перерабатывают бензиновые фракции газоконденсатов на Сургутском заводе стабилизации конденсатов [44]. Содержание цикланов в сырье 45-50% мас. При переработке возникает проблема перепада температур по первому реактору (более 100 °С), сумма перепадов по всему реакторному блоку достигает 180 °С. Это ведет к существенной нагрузке на печь риформинга и неэффективному использованию катализатора в нижней части первого реактора, поэтому в первом реакторе загружают менее активный катализатор АП-56, конвертирующий преимущественно нафтены, разгружая промежуточные нагреватели. В бензиновых фракциях газоконденсата низкое содержание общей серы (около 25-30 ppm), что устраняет необходимость предоблагораживания сырья гидроочисткой. Для удаления примесей серы используют слой адсорбента АСГ-60 в первом реакторе риформинга. Проскока сероводорода с повышением концентрации в циркулирующем ВСГ, отравления катализатора риформинга при такой комбинированной загрузке не зафиксировано.

Для снижения содержания бензола в продуктах риформинга, в [45] сырье смешивается с аренами C_{9+} (фракция 145-кк) для усиления реакций трансалкилирования бензола с три- и тетраметилбензолами, вследствие этого увеличивается выход ксилолов, выход бензола и некондиционных ароматических углеводородов снижается.

Способ приготовления сырья риформинга [46,47], предложенный фирмой UOP (Рисунок 1.1): для снижения количества нафтенов в межреакторных потоках, сырье конвертируют в процессе риформинга в первых реакторах при температуре 445-475 °С с последующим риформированием полученных потоков при температуре 530-600 °С для циклизации и ароматизации парафинов. На вторую

стадию с высокотемпературным риформингом также вовлекают извлеченные рафинаты риформинга.

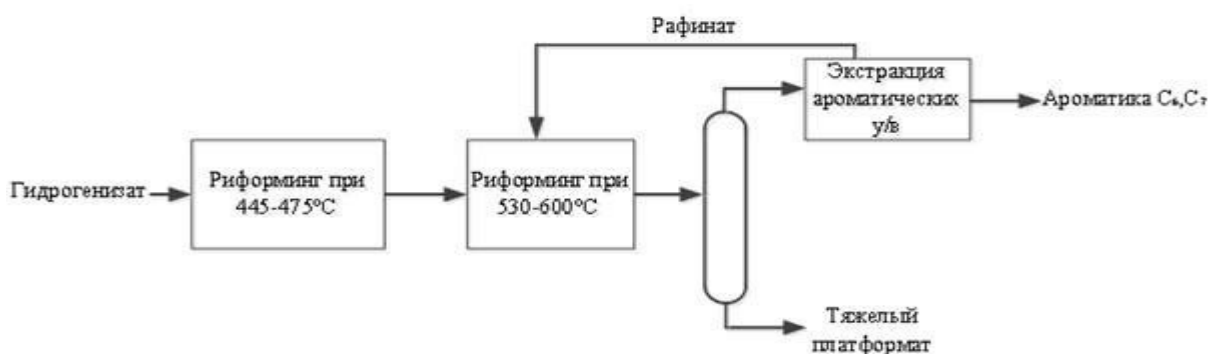


Рисунок 1.1 - Риформинг гидрогенизата при разных температурных режимах (Патент UOP)

В [48] суть технологии заключается в предварительном фракционировании сырья на легкую и тяжелую фракции, сырье подвергают ароматизации на установке с НРК. Легкую фракцию подвергают риформингу в двух верхних реакторах, тяжелую в двух нижних. Катализатор последовательно проходит все четыре реактора с дальнейшим пневмотранспортированием в регенератор. Легкую риформированную часть сырья стабилизируют и смешивают с высококипящим продуктом с дальнейшим делением смеси в колонне на легкий и тяжелый платформат. Существуют модификации данных технологий, где работают две установки риформинга под разным давлением с одним общим регенератором.

На Рисунке 1.2 представлен способ реализации производства риформата, описанный в [51]: по данной технологии бензин разделяют на фракции нк-100 °С и 100-кк, которую предварительно пропускают через риформинг. Подготовленное тяжелое сырье смешивают с легкой фракцией, смесь перерабатывают на установке риформинга с НРК. Рафинат, извлеченный из легкого платформата, добавляют в смесь сырья перед реактором 1. Реактора имеют общую систему транспортировки катализатора.

В [52] риформинг бензиновой фракции реализуется следующим образом: поток бензина делится в разном соотношении, одна часть сырья подвергается

риформированию на катализаторе СГ-3П при температуре 475-480 °С, другая часть сырья при температуре 500-520 °С на катализаторе КР-108У. Часть платформата первого потока смешивают в соотношении 5-25% мас. со вторым потоком. В результате увеличивается выход продукта на 1% мас. и ОЧ риформата на 2-2,5 пункта, а суммарный перепад температур снижается на 15 °С, что также будет влиять на энергоемкость системы.

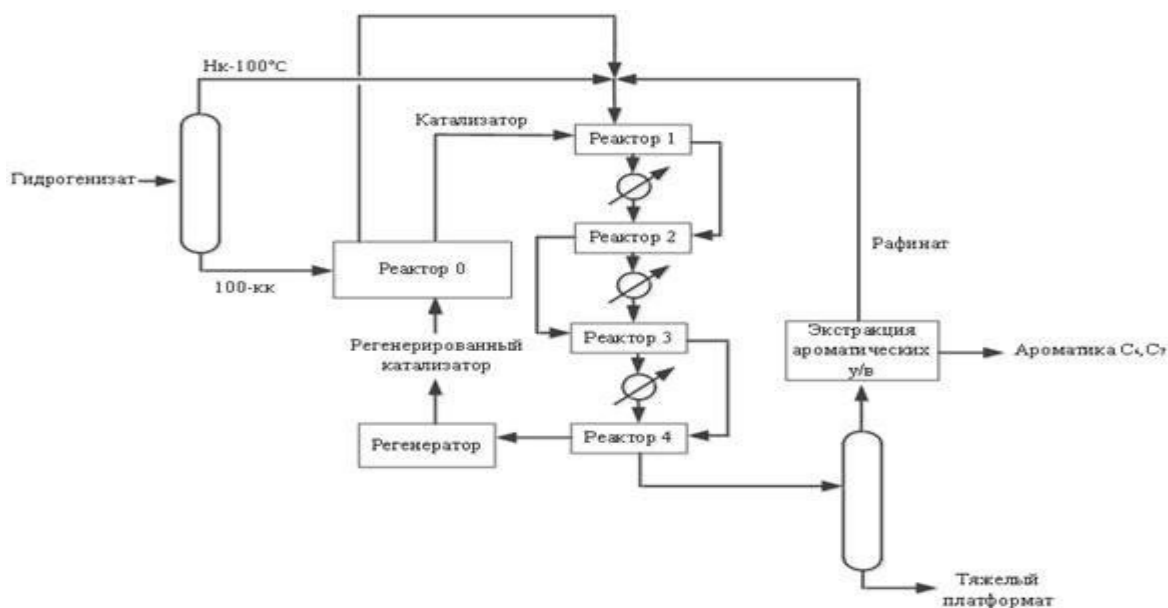


Рисунок 1.2 - Способ риформинга сырья в разных реакторах

Авторами в [53] предлагается улучшить качественный состав риформата и сырья газодифракционирующей установки (ГФУ) отводом из колонны стабилизации гидрогенизата через боковой погон легких фракций, содержащих преимущественно C_5 - C_6 . Таким образом устраняется необходимость поддерживать жесткий режим на установке риформинга, удаляются балластные углеводороды C_6 , нежелательные как для сырья риформинга, так и ГФУ. Технология позволяет увеличить мощность риформинга, улучшается качество газового бензина, который можно смешивать с платформатом для получения товарных бензинов. В [54] способ дополняется: при выводе бокового погона в колонне стабилизации бензина в отпарную колонну, отпаренные фракции возвращается в зону, находящуюся между вводом нагретого сырья и выводом бокового погона, где идет контакт паров

с ненагретыми бензиновыми фракциями, подаваемыми в качестве сырья колонны. Результат описывается как сокращение гексана в головке стабилизации на 23,3% мас., и снижение нагрузки на ГФУ 20,9 т/ч сырья.

В статье [55] описана проблема приготовления сырья риформинга: на АНХК. В предфракционирующем блоке выводят фракцию, представляющую потенциал для образования бензола, 70-95 °С, которую на производстве перерабатывают на установке пиролиза. Ввиду того, что при утяжелении сырья попадает больше бензола (лимитирование 1,5% мас. на установке пиролиза), конец кипения данной фракции снижают подачей орошения, что приводит к снижению начала кипения сырья риформинга, соответствующему увеличению выхода бензола в риформате. Таким образом, ввиду отсутствия технологической возможности утилизации бензола, находят оптимальную точку конца кипения фракции 70-95 °С, как управляющий элемент, регулирующий выход бензола и качество сырья пиролиза.

На Рисунке 1.3 изображена схема переработки нефти, предложенная авторами [56]. Принцип действия данной технологии заключается в отводе части расхода верхнего циркуляционного орошения из атмосферной колонны (на установке АВТ) в предварительный эвапоратор в качестве острого орошения. Легкий бензин эвапоратора направляется в стабилизационную колонну и, одновременно с этим, боковым погоном из атмосферной колонны выводится тяжелая фракция бензина, которую смешивают с кубом колонны стабилизации, прокачивают, нагревают в печи и используют в качестве горячей струи. Способ снижает энергозатраты на процесс стабилизации за счет меньшей нагрузки по сырью на стабилизатор бензина при одинаковой тепловой нагрузке на печь, греющей куб эвапоратора. При этом снижается содержание бутанов в сырье риформинга (на 3% мас.) и содержание углеводородов C₇ на 12% мас.

Автором в [57] приводятся результаты расчетного исследования замены контактных устройств в колоннах стабилизации гидрогенизата на установках каталитического риформинга на перекрёстноточные насадки, в результате чего разделительная способность в колонне повысилась в 2,8 раз. За счет сокращения потерь бензинов с газами стабилизации выход гидрогенизата увеличился на 8%.

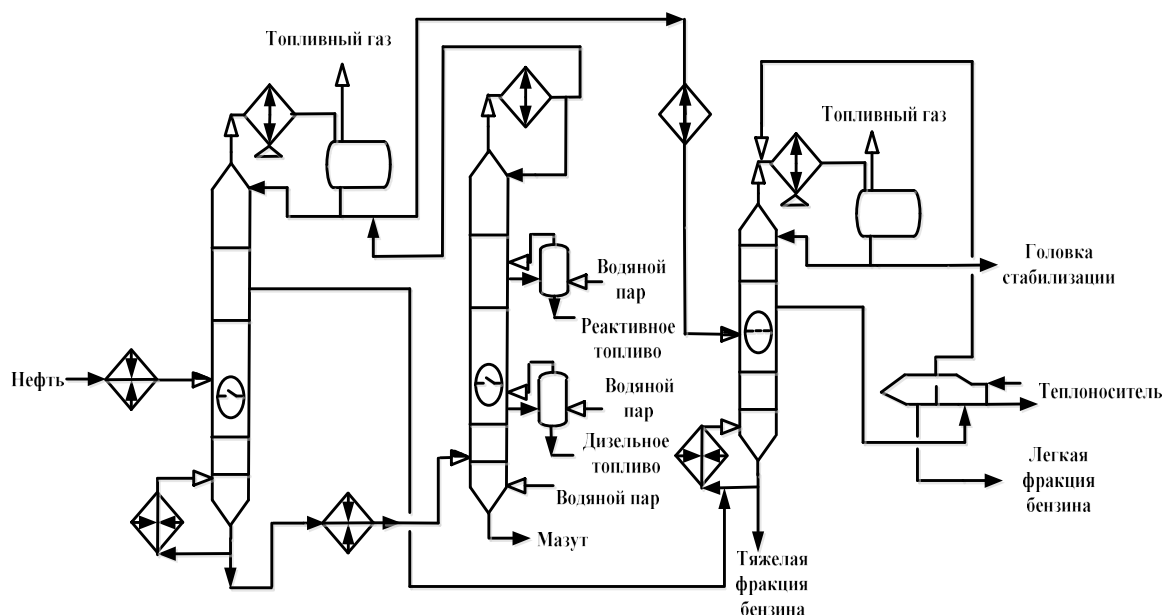


Рисунок 1.3 - Схема оптимизации блока стабилизации бензина

Таким образом, из всего вышесказанного можно сделать вывод, что нахождение оптимальной точки при работе предфракционирующего блока риформирования, формирование сырья и ректификация продуктов реакции риформинга являются важными рычагами управления на жесткость режима работы реакторов, выход высокооктановых компонентов, эффективное перераспределение компонентов продуктов.

1.7 Совершенствование установок риформинга

Процесс риформинга в настоящее время уже не потеряет свою актуальность, а потребность в продуктах риформинга по прежнему высокая, поэтому процесс стабильно развивается почти век в разных направлениях: улучшение структуры и свойств катализаторов, оптимизация технологического режима, совершенствование технологической схемы и оборудования для повышения эффективности эксплуатации, экономии энергоресурсов, повышение выхода продуктов и аренов, ОЧ риформата, увеличения длительности работы установки,

повышения гибкости установки по сырью и получаемому ассортименту продуктов. Процесс претерпевает изменения до сих пор и еще остаётся ряд перспективных направлений улучшения процесса.

1.7.1 Оптимизация технологии процесса риформинга

Установки, построенные в прошлом веке, уже не обеспечивают ту эффективность, которая требуется сегодня: для большего выхода продуктов риформинга с большим содержанием аренов, требуется технология НРК. Модернизация старых установок с системой SR на заводах в целях увеличения выхода продуктов и селективности можно провести путем внедрения технологии Ostanizing: катализатор находится в движении через всю реакторную систему из трех или четырех реакторов, в конечной стадии регенерируется в отдельном аппарате [58,59]. Т.к. реконструкция системы под данную технологию дорогостоящее мероприятие, экономичной альтернативой будет применение технологии дуалформинга, где только последний реактор имеет технологическую связь с регенератором и работает в более жестком режиме при пониженном давлении. Монтаж реактора с движущимся слоем и блоком НРК требует меньше вложений при сроке окупаемости менее двух лет [60,61]. Однако проблема потерь ценных изогексанов в последнем реакторе вследствие интенсивного протекания реакции гидрокрекинга не решена [62].

Совершенствование установок риформинга может идти не только по пути повышения жесткости режима и его оптимизации, подбора каталитических свойств и рецептур, но и в направлении получения экологически чистых бензинов с малой долей аренов в риформате путем модернизации схем установок при сохранении выхода и высокого октанового числа продуктов, в частности достижения малой доли бензола [63]. Учеными ИПШУ СО РАН разработана технология Биформинг, которая позволяет за счет перевода платины в ионное состояние, направлять рецикловые газы стабилизации совместно с гидрогенизатором в реактора риформинга, где бутан реагирует с другими компонентами смеси с образованием

углеводородов C_{7+} . Эффект объясняется наличием поверхностного комплекса платины $PtCl_xO_yL_z$ ($Pt^{\sigma}L_z$), в котором его составляющие выполняют роль кислотных Льюисовских центров различной силы, при этом тормозятся реакции образования углеводородов C_1-C_6 , в частности бензола. На пилотной установке зафиксировано увеличение выхода риформата на 3% мас., что свидетельствует о перспективе совместной переработки сжиженных углеводородных газов и расширении сырьевой базы. Другой способ, предложенный учеными ИИПУ СО РАН, по получению экологичных топлив называется «ЭКоформинг™-2», процесс позволяет увеличить ОЧ до 100-102 при низком содержании аренов (5-8 мас.% ниже в сравнении с другими технологиями): из риформата выделяют бензол- и гептансодержащую фракцию, которые направляют на гидроизомеризацию, где бензол превращается в метилциклопентан и гептан в диметилпентаны или триметилбутаны [64,65].

Совершенствование технологии риформинга бензиновых фракций может быть достигнуто комбинированием процессов изомеризации и каталитического риформинга: направление ВСГ риформинга на установку изомеризации, где отпадает необходимость в применении циркулирующего компрессора ВСГ, а транспортирование ВСГ изомеризации происходит дожимным компрессором до водородопотребляющих процессов (снижение капитальных затрат) [66]. Другая реализация технологии комбинирования процессов изложена в [67], где из риформата выделяют изопентан, который направляют на блок стабилизации изомеризата. Боковым погоном из колонны выводят фракцию 60-70 °С, направляют ее на смешение с товарным изомеризатом, таким образом увеличен потенциальный выход изомеризата.

Преимущества комбинирования процессов риформинга и изомеризации представлены в [68], где из гидроочищенного стабильного бензина выделяют в колонне ректификации углеводороды $C_{5,6}$ и направляют их на изомеризацию. В колоннах установки изомеризации выделяют изопентановую, изогексановую фракции, боковыми погонами выводят рецикловые потоки, а кубовый остаток, состоящий из углеводородов C_{7+} отправляют на установку изомеризации гептанов.

Гидрогенизат после предфракционирования поступает на установку риформинга, где риформата выделяют компоненты $C_{5,6}$ верхним погоном и боковым погоном фракцию углеводородов C_7 , которые подвергают конвертации в изогептаны на установке изомеризации гептанов. Схема позволяет увеличивать ресурс изокомпонентов, снижать содержание бензола и ароматических углеводородов в товарном бензине.

В [69] при комбинировании процессов изомеризации и риформинга предварительно в колонне выделяется фракции нк-70 °С из гидрогенизата с дальнейшим направлением её на изомеризацию, а кубовый продукт в сырье риформинга, при этом образованный ВСГ риформинга направляют в реакторный блок изомеризации. Из риформата в колонне выделяют бензолсодержащую фракцию (конец кипения 95 °С) и гидроизомеризуют с последующим вовлечением продукта гидроизомеризации в товарную смесь тяжелого риформата и товарного изомеризата.

В статье [70] описана нерентабельность выделения пентановой фракции в колонне деизопентанизации в качестве рециклового потока, так как требуются большие энергозатраты на выделение данного потока, при этом рецикл повышает октановое число суммарного изомеризата только на 0,2-0,3 пункта. Наилучшим вариантом в случае выделение сырья изомеризации из риформата считается предварительная деизопентанизация сырья и использование схемы лишь с рециклом в колонне деизогексанизации.

Легкокипящая часть стабильного платформата является потенциальным сырьем изомеризации, поэтому косвенно риформинг оказывает влияние на режим работы установки изомеризации. Согласно расчетным исследованиям автора [71], наличие изопентанов в сырье изомеризации существенно снижает конверсию нормального пентана, поэтому предварительная деизопентанизация позволяет увеличить октановое число продукта на 1-3 пункта. Целесообразно выделять изопентан из сырья изомеризации, поскольку он повышает эксплуатационные затраты на химическое превращение пентана, возрастают расходы на размеры реактора, и соответственно количество катализатора [72].

Оптимизировать энергозатраты и капитальные вложения установки риформинга предлагается в [73]: способ проведения риформирования в трубчатых реакторах (Рисунок 1.4), актуальный для малотоннажного производства высокооктановых углеводородов, поскольку не требуются большие капитальные вложения на реакторный блок, снижается металлоемкость процесса, операции по обслуживанию печи-реактора схожи с операциями на установке паровой конверсии газа.

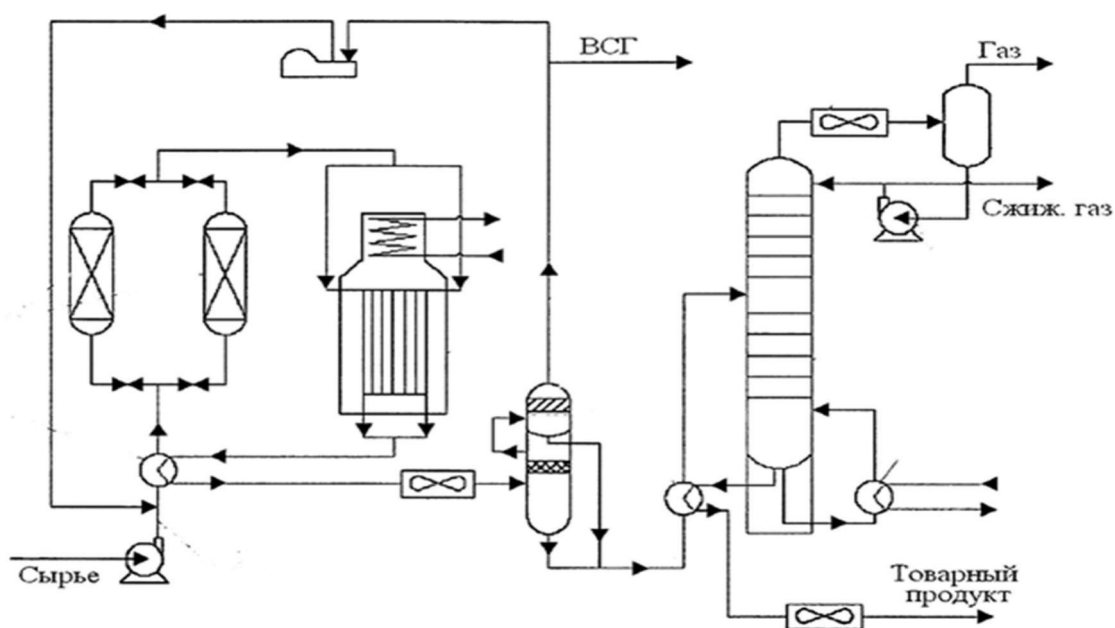


Рисунок 1.4 – Установка трубчатого риформинга

Авторами в [75] предлагается на установке риформинга с НРК нагревать сырье предварительно в конвекционной камере печи: использовать тепло дымовых газов первой радиационной камеры, а управлять температурой сырья, входящего в первый реактор, введением дополнительного газового потока из второй камеры радиации.

В работе [76] проведенные исследования с рециркулированием части стабильного платформата показали, что идет уменьшение содержания аренов, выхода риформата со значительным увеличением газовыделения, и повышением содержания бензола, за счет чего повышается октановое число риформата. Это

объясняется преимущественным протеканием реакций деалкилирования ксилолов и толуола.

В [77] описывается способ снижения содержания аренов в топливных композициях путем комбинирования каталитического риформинга с блоком гидрокрекинга бензиновых фракций 130-180 °С на цеолитсодержащем катализаторе: бензиновые фракции предварительно фракционируют на фракции 85-130 °С, которую используют в качестве сырья каталитического риформинга, и 130-180 °С, которую направляют в качестве сырья узла гидрокрекинга, и после отделения изокомпонентов с ОЧ 86, фракцию 85-180 °С компаундируют совместно с сырьевой фракцией риформинга. Выход продукта и ОЧ продукта по данной технологии почти не снижаются, при этом доля аренов снижается на 6%.

Для установок риформинга SR частой проблемой является дезактивации катализатора последнего реактора, т.к. условия в реакторе стараются поддерживать более жесткие для интенсификации дегидроциклизации акланов, но вместе с этим ускоряется реакция гидрокрекинга. Гидрокрекингу подвергаются в том числе изопентан, изогексаны, образованные в ходе реакции в предыдущих реакторах, что снижает выход ценных высокооктановых компонентов [78]. В [79,80] предложена технология межступенчатого риформинга: на первой стадии, в которую входят три реактора, после отделения от ВСГ, риформат направляют в колонну ректификации, где выделяют фракции нк-85 °С, 85-150 °С, 150-кк: фракция нк-85 °С, представленная изопентанами, изогексанами, откачивается с установки; фракция 150-кк имеет в составе тяжелые ароматические углеводороды, в том числе полициклические ароматические углеводороды (ПЦА), адсорбирующиеся на катализаторе и дезактивируя его, которые вступают в реакции деалкилирования, способствуют газообразованию, поэтому откачивается как высокооктановый компонент [81]; фракцию 85-150 °С нагнетают на вторую стадию риформинга, поскольку в ней содержатся нормальные алканы C₇-C₁₀, где реакция дегидроциклизации протекает более интенсивно, степень гидрокрекинга углеводородов ниже. Вследствие этого выход риформата выше на 6-8%, активность, селективность и стабильность катализатора выше. Т.к. расход сырья

меньше для четвертого реактора риформинга, есть возможность снизить загрузку платиносодержащего катализатора на 20% [79,82] Преимущества предлагаемой технологии в [83] также подтвердили расчетами на основе созданной кинетической модели.

Авторами в работах [84-87] описывается процесс РЕГИЗ, в котором ключевой стадией является проведения реакции гидроизомеризации: для снижения содержания бензола в топливной композиции из риформата выделяют головную фракцию (нк-105 °С) и перерабатывают на катализаторе гидроизомеризации. Ароматические кольца гидрируются с образованием шестичленных нафтенов, которые затем начинают превращаться в метил- и диметилциклопентаны. Пятичленные нафтены не подвергаются раскрытию колец, поэтому выход гидроизомеризата достаточно высокий ввиду отсутствия разложения углеводородов. Октановое число смешения метилциклопентанов гораздо выше бензола, поэтому процесс позволяет увеличить выход высокооктановых компонентов и решить проблему большого содержания бензола в товарных продуктах. В [88] предлагается дополнить технологию РЕГИЗ предварительным фракционированием сырья риформинга и выделять фракцию нк-90 °С с дальнейшим направлением ее на изомеризацию, что позволит снизить общее содержание ароматических углеводородов в товарных бензинах.

Один из продуктов комплекса по производству ароматических углеводородов – концентрат ароматических углеводородов C_{10+} можно использовать как сырьё для производства реактивного топлива Т-6, согласно [89-91]. В целевой фракции (220-300 °С) концентрата ароматических углеводородов содержится около 78% бициклических ароматических углеводородов, которые по предложенной технологии гидрируются на кизельгуре с никелем под давлением 6 МПа и температуре 225 °С. Продукт гидрирования по физико-химическим свойствам удовлетворяет требованиям для реактивного топлива Т-6, т.е. появляется возможность производства дефицитного топлива, которое в настоящее время получают путем глубокого гидрокрекинга при высоких температурах и давлении более 15 МПа узкой фракции легкого каталитического

газойля. Недостаток данной технологии заключается в низком выходе данного концентрата, поскольку фракционный состав сырья риформинга ограничивается. Таким образом, существует перспектива увеличения выработки ароматических углеводородов C_{10+} , как потенциального сырья гидрирования для дальнейшего производства реактивного топлива для сверхзвуковой авиации.

Существует способ ароматизации бензиновых фракций методом паровой конверсии с применением катализатора, имеющий в основе применение в качестве катализатора риформирования оксид алюминия с компонентами рения и родия. Данный способ позволяет перерабатывать преимущественно парафинистые фракции и рафинаты с получением бензола и толуола [92]

В [93] описана технология превращения парафиновых углеводородов, суть которой заключается в следующем: пропуская бензиновые фракции при температуре 220-250 °С через адсорбент СаА, по мере наполнения адсорбента парафинами, производят десорбцию (регенерацию) азотом при температуре 320-350 °С с последующим катализом на цеолите с высоким модулем, Zn-НЦКВ, где парафины изомеризуются и конвертируются в алкилбензолы, а далее денормализат с катализатором смешиваются. Данную технологию можно использовать как блок доароматизации продукта риформинга.

При производстве ароматических соединений высокой чистоты для предотвращения попадания непредельных углеводородов в товарную продукцию и устранения необходимости в очистке платформата глиной, может использоваться селективное гидрирование олефинов газопродуктовой смеси каталитического риформинга при температуре 280-320 °С [94].

1.7.2 Применение моделирования на производстве

Все чаще оптимизацию работы установок риформинга проводят с помощью использования математических моделей и специализированного программного обеспечения. Например, в работах [95,96] Власовой Л.А. удалось через моделирование секции риформинга с НРК оценить и сравнить эксплуатационные

затраты с риформингом в стационарном слое с таким же количеством реакторов. Вычисления математической модели свидетельствуют сокращении тепловой нагрузки на печи с разницей 5 Гкал/ч и на компрессоры по перекачке ВСГ на 190 кВт/ч.

Математические модели установок риформинга позволяют также оценить эффективность работы катализатора и увеличить выход продукта за счет оптимизации технологического режима и подбора сырья. Модель, основанная на физико-химических уравнениях, позволяет значительно снизить издержки производства и прогнозировать работу катализатора по мере эксплуатации, работе на определенном сырье и закоксуывании катализатора [97-100].

Поскольку современные экологические стандарты ограничивают вовлечения риформата в товарные бензины, прежде всего лимитируют содержание бензола и ароматических углеводородов, НПЗ извлекают бензолсодержащие фракции из риформата или проводят предфракционирование сырья риформинга, что понижает ресурс бензинов, производительность установки и увеличивает себестоимость продукта. Автором [101] предложено за счет использования созданной кинетической модели оптимизировать температурный режим риформинга и достигнуть высокого ОЧ продукта при минимальном содержании аренов.

Ввиду отсутствия на заводах комплексных моделей процессов переработки, позволяющих оптимизировать издержки и в целом процесс, существуют большие резервы как по качеству продукции, так и по технико-экономическим критериям. Например, в [102] содержание углеводородов C_{7+} сильно коррелируют с температурой куба колонны выделения фракции нк-62 °С, поэтому использование модели позволяет прогнозировать оптимальный технологический режим, для снижения доли нежелательных реакций гидрокрекинга при изомеризации. Близкие температуры кипения нормального гексана и метилциклопентана создают вопрос оптимального распределения данных компонентов в сырье изомеризации или риформинга. Авторами показано на примере модели, что предпочтительнее держать соотношение МЦП и гексана в фракции нк-62 °С и сырье риформинга в

области 60-70% для оптимального выхода ароматических углеводородов и октанового числа изомеризата.

1.7.3 Переработка рафинатов

Арены могут выделять различными методами: азеотропной перегонкой, экстракцией растворителями (диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и др.), адсорбцией на силикагеле и ректификацией. В основном применение нашла экстрактивная ректификация (процесс Sulfolane) с выделением при помощи растворителя сульфолана. [7,103-105].

В ходе экстракции образуется рафинат каталитического риформинга, который представляет собой по большей части смесь нормальных парафинов и изопарафинов, имеющих низкое октановое число. Ранее данный побочный продукт использовали в качестве растворителя или смешивали с высокооктановыми бензинами для увеличения выхода продукции. Существует также направление по использованию бензина-рафината как сырья пиролиза, но входящие в состав изопарафины не способствуют повышению выхода целевых низших олефинов. По сравнению с нормальными алканами алканы изомерного строения образуют большее количество ароматических углеводородов, причем выход будет больше при большей степени разветвления скелета изомера. Ароматические структуры термостабильны в условиях пиролиза, поэтому после образования аренов через диеновый синтез, идет интенсификация реакции поликонденсации, что приводит к увеличению выхода таких трудноутилизируемых побочных продуктов как пироконденсат и смолы пиролиза. Поэтому рафинат является нежелательным компонентом сырья пиролиза, но, ввиду отсутствия альтернативных путей переработки, его часто вовлекают в процесс пиролиза [11,106,107].

Возможно использование рафината в качестве сырья каталитического риформинга. Считается, что при повторном риформинге рафината, т.е. его рециркуляции, растет селективность переработки. Часть или весь рафинат могут рециркулировать обратно в сырье, но возрастает скорость реакций ГК, идет

повышенное газообразование в смеси, а также накопление углеводородов, которые трудно конвертировать в ароматические углеводороды [11,107].

В [108] предложен способ выделения из риформата экстракцией триэтиленгликолем ароматических углеводородов с дальнейшим использованием их в качестве ароматического растворителя (Нефрас Ар 120/200, обычный). Отделенный рафинат подвергают гидроконверсии на катализаторе КД-3П с получением компонента бензинов с ОЧ 85 пунктов по ММ. Недостатком данного способа является высокий выход газов и углеводородов C_{3-4} .

В [109] описан способ переработки фракции 62-180 °С: выделяют ректификацией легкую часть сырья (62-105) °С с дальнейшим проведением риформинга при жестких температурных условиях и давлении 0,5-2 МПа. Далее из смеси экстрагируют ароматические углеводороды, а из полученного рафината, после выделения легкой фракции нк-90 °С, совместно с фракцией 105-180 °С перерабатывают на риформинге полученную смесь. Таким образом, идет полное превращение рафината. Недостатком схемы является снижение октанового числа.

В [110] предлагается рафинаты каталитического риформинга в смеси с метаносодержащим газом подвергать термообработке при повышенном давлении для получения сжиженных углеводородных газов. В данном способе смешивается нагретый рафинат каталитического риформинга с метаном или метаносодержащим газом в соотношении 1000 nm^3 на 1 nm^3 сырья, дальнейшем нагревании в печи при 550-590 °С и давлении 25-70 ат., выдержке в течении 25-150 с. Далее реакционная смесь после охлаждения, разделяется в сепараторе от газа, который направляется на установку извлечения C_3-C_4 и отделения метаносодержащего газа. Последний рециркулируют обратно в процесс, жидкие продукты разделяют на бензин и остаток. Данный способ энергозатратен для получения сжиженных углеводородных газов из рафинатов.

В [111] описан способ предварительной подготовки сырья риформинга пропусканием через реактор с катализатором, в котором идет одновременное дегидрирование нафтенов и гидрирование олефинов, с дальнейшим разделением полученной смеси на поток легкой и тяжелой нефти. Тяжелая нефть

перерабатывается на установке риформинга в обычном режиме. Полученный продукт смешивается с легкой нефтью и направляется на риформинг с более жесткими условиями (температура 540-590 °С), после которого поток делится в колонне на тяжелый и легкий платформат, который далее идет на извлечение бензола, толуола растворителем. Выделенный рафинат рециркулируют обратно в сырье перед реактором дегидрирования. Данная схема позволяет увеличить выход ароматических углеводородов за счет переработки рафината.

УОР лицензирует процесс RZ-платформинг [7], направленный на получение преимущественно бензола и толуола из парафинистых бензинов, конденсатов и рафинатов риформинга на платиноцеолитных катализаторах RZ-100. Избирательность к аренам $C_{6,7}$ выше в 2-4 раза, за счет замедления реакции раскрытия кольца и крекинга, интенсифицирующих повышение выхода газов и понижение бензола, толуола, водорода. Катализ реакций циклизации происходит платиной, а не кислотными центрами. Установка включает пять реакторов со стационарным слоем. Процесс включают в комплекс по производству ароматических углеводородов (КПА), в одной из секций которого предварительно путем фракционирования выделяют легкие фракции 85-110 °С и направляют их в качестве сырья RZ-платформинга совместно с рафинатом каталитического риформинга, остальные целевые фракции направляют на риформинг с НРК для большего выхода ксилолов. Выход ароматических углеводородов увеличивается с 52,3% до 65,6%, газов C_{1-4} сокращается с 21,8% до 4,3%, водорода увеличивается с 1,8% до 4,2%.

1.7.4 Проблемы с содержанием бензола в риформате

В Российской Федерации доля вторичных процессов, позволяющих получать высокооктановые компоненты с низким содержанием ароматических углеводородов, с течением времени растет, но основным компонентом товарного бензина считается риформат. Риформат по физико-химическим свойствам (ФХС) является более тяжелым компонентом в товарной группе, и для достижения

показателей качества по давлению насыщенных паров и температурам выкипания товарного бензина в риформат приходится добавлять большое количество низкокипящих высокооктановых компонентов как МТБЭ, изопентан [112]. Например, в [113] при приготовлении топливных композиций с основными в смеси компонентами, такими как риформат и изопентан, содержание бензола не соответствует требованиям ГОСТ ни по одной смеси, что еще раз подтверждает, что необходимо ограничить вовлечение риформата.

Технический регламент, введенный в области Таможенного союза в 2011 г. (ТР ТС 013/2011), ограничивает содержание углеводородов с ароматической структурой, согласно экологическому классу К-5 не более 35% об ввиду их канцерогенных свойств. Таким образом возрастает потребность в компонентах товарного бензина изомерного строения, т.е. потребность в увеличении производства алкилата и изомеризата [114,115]. Большинство установок риформинга ориентировано не на получение индивидуальных аренов высокой чистоты, а на производство высокооктановых бензинов, и основной проблемой данных установок является наличие бензола в товарном продукте, поэтому есть необходимость в узлах удаления или превращения данного компонента. Например, алкилирование бензола пропиленом (получают высокооктановый компонент) или процесс изомеризации бензолсодержащей фракции (БСФ), в ходе которого идет большое потребление водорода и выделение тепла или извлечение самого бензола из бензолсодержащей фракции. Более простыми способами являются предварительное выделение бензолобразующей фракции из гидрогенизата или бензолсодержащей фракции из риформата [116,117].

БСФ, выведенная боковым погонном из колонны, помимо бензола представлена низкооктановыми компонентами, поэтому при реализации бокового отбора требуется технология дальнейшей утилизации данного продукта [118]. Предварительное отбензоливание не устраняет проблему получения товарных бензинов с содержанием бензола менее 1%, так как он может образовываться в ходе процесса риформинга. Поэтому технология выделения фракции, в которой сконцентрирован бензол, с последующим гидрированием и изомеризацией

представляется наиболее оптимальной для получения товарных бензинов, удовлетворяющих требованиям экологических стандартов [9,119,120].

Для борьбы с бензолом, содержащимся в риформате, разработан процесс Venfree (Рисунок 1.5). Процесс привлекателен отсутствием крупногабаритного оборудования, такого как нагревательных печей, компрессоров для циркуляции ВСГ и сложности в обслуживании аппаратов. Стабильный риформат поступает в колонну разделения. Боковым погоним выводится фракция с концентрированным бензолом, смешивается с подпиточным водородом, далее смесь направляется в реактор гидрирования. Продукт гидрирования рециркулируют в колонну, где легкие фракции выводятся боковым погоним (легкий риформат) на смешение с тяжелым риформатом. Бензин имеет содержание бензола менее 1%. В схожем процессе GT-BenZap боковой погоним после гидрирования направляется на стабилизацию, что увеличивает капитальные вложения.

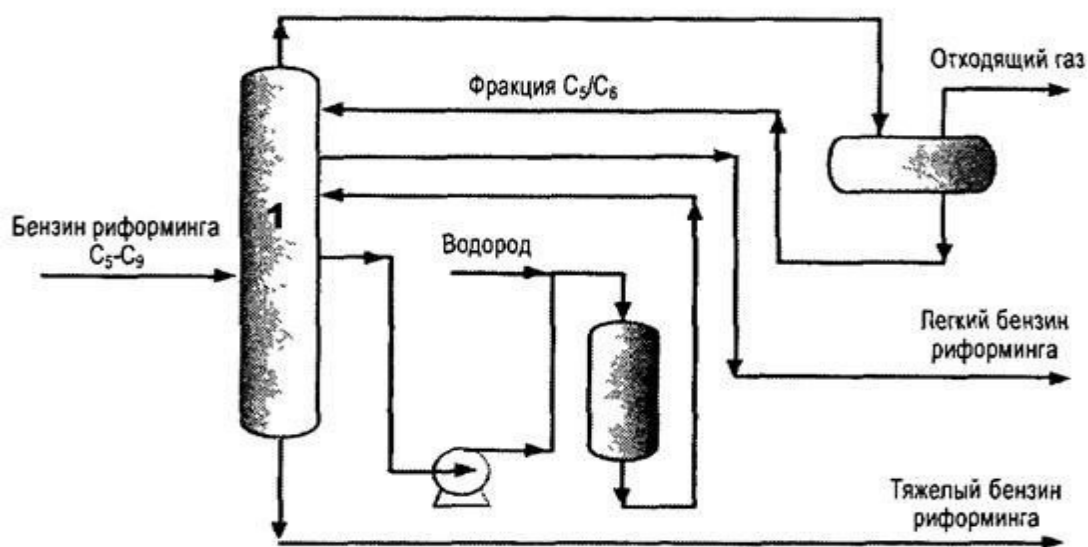


Рисунок 1.5 - Принципиальная схема процесса Venfree

Еще одна разработка для снижения содержания бензола в товарном продукте – это процесс «ДЕБОЛК». В процессе бензол конвертируется в метилциклопентан, одновременно изомеризуются парафины, таким образом повышая октановое число продукта [121, 122].

В статье [123] в качестве примеров показан опыт применения борьбы с содержанием бензола на российских НПЗ путем ректификации платформата:

1. в колоннах стабилизации при отборе БСФ используют кипятильники для удаления легких фракций путем отвода паров в емкость орошения;
2. в колоннах четкой ректификации риформат делят на легкий и тяжелый, в укрепляющей секции отводят фракцию 60-85 °С в аккумулирующую емкость без использования отпарки легких фракций или применяют промежуточное циркуляционное орошение для снижения нагрузки на верхнее конденсационно-охлаждающее оборудование и регулирования конца кипения выводимой фракции.

На Рисунке 1.6 изображена принципиальная схема блока стабилизации платформата на Ачинском НПЗ.

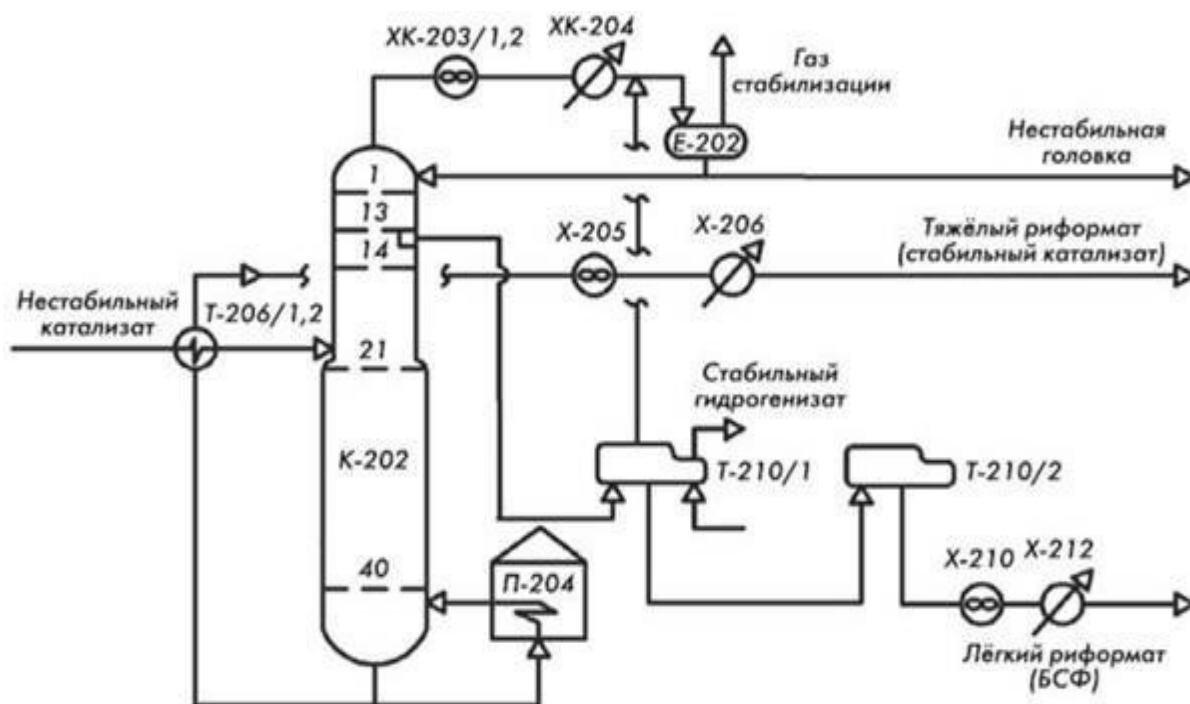


Рисунок 1.6 – Схема блока стабилизации секции 200 на Ачинском НПЗ

В патенте [124] зарегистрирован способ, в котором при отборе бензолсодержащей фракции в колонне, боковой погон направляют на экстракцию, извлекают бензол. Отделенный рафинат смешивают с фракцией 62-105 °С и

извлекают путем ректификации сырье изомеризации (фракция 62-70 °С), кубовый остаток колонны используют как сырье каталитического риформинга.

Технология [125] базируется на выделении из риформата БСФ в пределах кипения 65-105 °С и гидроизомеризации данного потока при температурах 150-300 °С при давлении 1-5 МПа на оксиде алюминия с платиной и оксидами циркония или вольфрама. Из продукта выделяют непрореагировавшие гептаны и метилгексаны для рециркуляции в сырье гидроизомеризации, а целевой продукт компаундируют с риформатом, в составе которого 47-54% об. ароматических углеводородов и 0,2% об. бензола.

В [126] БСФ, выделенную боковым погоном из колонны стабилизации, предлагается смешивать с частью риформата для получения среднеоктановых бензинов.

В [55] описан анализ работы блока стабилизации риформата после замены контактных устройств и монтажа бокового отбора бензолсодержащей фракции в колонне четкого разделения. Было выявлено, что увеличение вывода головки стабилизации снижает выход и ОЧ получаемого риформата, т.к. у бутанов антидетонационные свойства в диапазоне 110-120 пунктов. В колонне разделения риформата уменьшение вывода бокового погона приводило к концентрированию гептанов и метилгексанов в платформате, что снижало его ОЧ на 1,5 пункта. Снижение отбора производилось для оптимизации сырья изомеризации и концентрирования пентанов для более высокой конверсии сырья. Стоит отметить, что т.к. бензол в компоненте товарного бензина не должен присутствовать, БСФ желательно выводить больше, но автор описывает проблемы утилизации данной фракции ввиду отсутствия технологической возможности переработки её на заводе. Данную проблему решают компаундированием с низкооктановыми бензинами и добавлением в сырьё пиролиза.

При переработке фракции 85-180 °С в процессе риформинга в результате реакций гидрокрекинга и изомеризации начало кипения риформата облегчается, в нем присутствует потенциальное сырье изомеризации (Рисунок 1.7). Предпочтительнее после стабилизации из риформата выделять фракцию нк-70 °С

и смешивать с сырьем изомеризации. При выделении сырья изомеризации из риформата, доля бензола в риформате увеличивается и выделить БСФ необходимо для большего вовлечения риформата в товарный бензин. Поэтому, в предложенной технологии [86], из риформата выделяют в колонне фракцию нк-90 °С, компаундируют с прямогонной фракцией 70-85 °С, подвергают сырьё гидроизомеризации, где бензол гидрируется до циклогексана и изомеризуется в метилциклопентан, полученная смесь смешивается с прямогонной фракцией нк-70 °С и идет на изомеризацию.

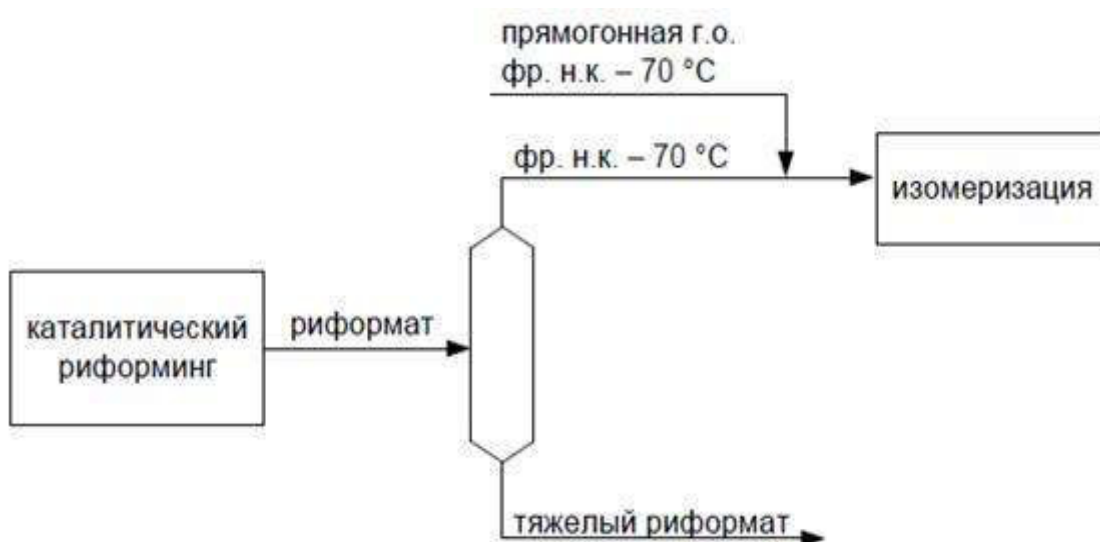


Рисунок 1.7 – Схема выделения сырья изомеризации из риформата

В [127] предлагается понижать содержание бензола в бензинах путем гидроочистки фракции легкого риформата нк-70 °С совместно с прямогонными фракциями нк-70 °С с последующей переработкой полученных фракций в реакторе, в котором верхний слой представлен алюмоплатинорениевым катализатором (для полной степени конверсии бензола), а нижний платиноцеолитным слоем (для осуществления реакций ГИЗ циклогексана).

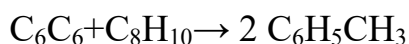
В [128,129] для повышения выхода автомобильных топлив, предложено исключить из схемы переработки установку термического гидродеалкилирования толуола, таким образом исключив ввод бензольного концентрата с данной установки, что приведет к увеличению выхода толуола на 61,8% мас. и снижению

бензола на 54,8% мас. Данное решение приведет к необходимости устанавливать дополнительную охлаждающую поверхность по верху толуольной колонны при условии получения толуола и бензола высокой чистоты (99,8 и 99,9% мас. соответственно) потребуются.

1.7.5 Использование цеолитсодержащих катализаторов

На сегодняшний день актуальны исследования разработки процессов риформинга, в которых вместо дорогостоящих платиносодержащих катализаторов используются дешевые цеолитные катализаторы, поэтому идут активно разработки рецептур, способов ионного обмена, активации и промотирования цеолитов. Данный процесс называется цеоформингом, и сырьём для этого процесса являются газоконденсаты, парафинистые бензины [130].

Процесс протекает в температурном диапазоне 320-450 °С и давлении 0,5-1,5 МПа. При снижении конверсии, что говорит о постепенной дезактивации катализатора, для регенерации и выжига нагнетают поток нагретого инертного газа с ограниченным содержанием кислорода. Межрегенерационный период составляет до 350 часов, после 40 операций регенерации катализатор вывозят для утилизации. В основе химизма процесса лежит карбоний-ионный механизм. За счет конверсии нормальных алканов на цеолитах в ароматические и изопарафиновые соединения, идет рост ОЧ [131, 132], при этом содержание бензола в продукте близко к 2%, что объясняется термодинамическими ограничениями процесса. В сырье содержащийся бензол вступает в реакцию алкилирования с олефинами, образованными в ходе процесса, с образованием аренов C₇₋₉, а также участвует в реакциях трансалкилирования:



В качестве катализаторов используются цеолиты пентасил (ZSM-5), а промоторами, такими как никель, кобальт, олово и др. регулируют кислотную функцию для варьирования углеводородного состава продуктов. Благоприятный температурный диапазон для увеличения содержания аренов в продуктах

300-350 °С, превышение температурного предела способствует росту газообразования, снижению выхода продукта до 50%, но увеличению содержания аренов, например при температуре 425 °С выход аренов может составлять до 62% [133,134]. В качестве недостатков выделяют малый межрегенерационный период каталитической системы вместе ограниченным количеством операций восстановления активности, высокие потери продукта из-за низкой селективности (20-50% из-за ГК), необходимость высокого предварительного подогрева и промежуточного подогрева в реакторе обусловленная перепадом температур внутри него (около 60 °С), что способствует более быстрой дезактивации катализатора [135]. В качестве положительных особенностей процесса выделяют высокий выход аренов, отсутствие необходимости предоблагораживания продукта гидроочисткой (стойкость к ядам каталитической системы), отсутствие необходимости выделения БСФ из-за низкого выхода бензола и дешевый катализатор, что представляет существенный интерес для НПЗ [136].

В работе [136] исследован цеолитсодержащий катализатор при температуре 400 °С и давлении 0,5 МПа, который при пропускании через него фракции 105-180 °С обеспечивает рост по аренам на 7,7%, содержание алканов снижается на 11,3%, а изоалканов возрастает на 5,8%, содержание циклопарафинов почти не меняется. Т.е. преимущественно идет протекание реакций дегидроциклизации и изомеризации парафинов, реакции дегидрирования почти не идут.

Компанией UOP предложено реализовать способ рифомирования бензинов [137], где первый и последний реактор содержат бифункциональный катализатор, а промежуточные реактора наполнены катализатором, состоящим из неокислотного цеолита и металла платиновой группы, что будет способствовать увеличению конверсии парафинов.

В [138] газопродуктовую смесь реактора риформинга с НРК пропускают без подогрева через реактор с катализатором, содержащий L-цеолит для полного превращения парафинов в ароматические углеводороды. Данный способ позволяет увеличить конверсию до 85%.

Цеолитсодержащий катализатор может работать в безводородном режиме и преимущественно способствует дегидроциклизации алканов, поэтому для решения проблемы гидрокрекинга ценных высокооктановых компонентов в последнем реакторе, есть ряд разработок по реализации предварительной ароматизации алканов. В первом реакторе риформинга по такому принципу загружен цеолитсодержащий катализатор, что позволяет уменьшить количество платиносодержащего катализатора остальных реакторов, в первую очередь в последнем, где в жестких условиях интенсифицируют дегидроциклизацию алканов. Также это позволит увеличить мощность установки при сохранении прежнего ОЧ риформата или увеличить ОЧ риформата при той же мощности, снизить энергозатраты за счет менее жесткого режима (компримирование, нагрев) и снизить риски по отравлению катализатора и экстренным ситуациям (возможность работы в безводородном режиме) [139-143].

1.8. Комплекс по производству ароматических углеводородов

Для интенсификации производства ароматических углеводородов высокой чистоты строят комплекс установок, ориентированных на целевое получение бензола и ксилолов. Комбинацию процессов называют комплексом производства ароматических углеводородов (КПА). Типовая схема КПА представлена на Рисунке 1.8 [89].

Основными установками комплекса является секция гидрооблагораживания бензиновых фракций, предфракционирования гидрогенизата и секция ССР. Остальные процессы направлены на извлечение ароматических углеводородов и увеличение выхода целевых аренов. Сначала бензиновые фракции (нк-180 °С) проходят стадию гидроочистки (секция 200), после чего гидрогенизат разделяют на узкие фракции на установке предфракционирования (секция 100): фракцию нк-62 °С (изопентановая фракция); фракцию 62-70 °С (сырьё изомеризации); фракцию 70-130 °С (целевая фракция); фракцию 130-170 °С, которую вовлекают или в риформинг со стационарным слоем катализатора или примешивают к

современные катализаторы CCR, фракционный состав сырья утяжеляют для получения дополнительного количества ароматических углеводородов C_9 , которые вовлекают на установку трансалкилирования.

После реакторного блока секции риформинга риформат подвергают стабилизации и далее разделяют в ректификационной колонне на легкий и тяжелый платформат. Тяжелый платформат почти не содержит парафино-нафтеновых углеводородов и его направляют на установку четкой ректификации, предварительно пропуская через глинобашни для денормализации. Легкий платформат направляют на блок извлечения бензола и толуола путем экстракции селективным растворителем (секция 400), в качестве которого обычно используют сульфолан, при этом образуется такой побочный продукт, как рафинат, который или направляется в качестве сырья пиролиза, или растворителя [11,144].

Выделенный экстракт направляется на блок ректификации (секция 900A) для выделения чистого бензола, толуола и ароматических углеводородов C_{8+} , которые направляются на установку четкой ректификации (секция 900 B). На установке четкой ректификации сначала выделяют как дистиллят пара-, метаксилол, этилбензол, а затем последовательно в следующих ректификационных колоннах выделяют ортоксилол, ароматический концентрат C_9 , ароматический концентрат C_{10+} . Ароматические углеводороды C_9 используют как высокооктановые компоненты или в качестве сырья секции Таторей (секция 600), где проводят процесс диспропорционирования толуола и трансалкилирования с образованием бензола и ксилолов. Ароматические углеводороды C_9 и концентрат C_{10+} также используются в качестве сырья секции термического гидродеалкилирования (секция 500), где в среде водорода протекает отщепление метильных заместителей с образованием газа, бензола и нафталина, однако ввиду высоких эксплуатационных затрат данные секции обычно подвергаются реконструкции в случае невысокого спроса на бензол. Побочные ароматические углеводороды C_{10+} также можно использовать в качестве высокооктановых компонентов бензина или сырья для получения реактивных топлив высокой плотности путем гидрирования [89-91].

Поскольку выделенные на секции четкой ректификации углеводороды мета- и параксилол, этилбензол имеют близкую температуру кипения, и обычной ректификацией данные углеводороды не разделить, дистиллят направляется на процесс Парекс (секция 700). В данном процессе при использовании сложных технических устройств, поворотного клапана, десорбента, циркуляционных насосов и колонн, содержащих несколько адсорбционных слоёв, обеспечивается имитация противоточной адсорбции и происходит выделение чистого параксилола. Отделенные метаксилол и этилбензол, как рафинат, направляется на установку Изомар (секция 800), где в среде водорода на рениевом катализаторе протекает реакция изомеризации данных углеводородов в пара- и ортоксилол, и после стабилизации полученный изомеризат направляется в качестве сырьевого потока установки четкой ректификации, таким образом замкнув круг циркуляции [7].

КПА обладают гибкостью в плане обеспечения тех или иных ароматических углеводородов, таким образом обеспечивая как нефтехимическую отрасль, так и топливную сферу. Однако в процессе переработки также образуются ряд побочных продуктов, таких как фракция 170-кк, рафинат каталитического риформинга, ароматический концентрат C_{10+} .

Выводы к главе 1

1. Из проведенного аналитического исследования литературных источников можно сделать вывод, что процесс каталитического риформинга играет большую роль как в мировой нефтепереработке, так и рамках Российской Федерации по производству ВОК товарных бензинов и производства ароматических углеводородов как сырья для нефтехимии. Поэтому оптимизация работы установок риформинга имеет существенное значение, в том числе для топливно-нефтехимического комплекса.

2. Большую долю занимают научные разработки в области углубления процесса каталитического риформинга и производства ароматических углеводородов, направленные на рационализацию схемных решений,

промышленного дизайна, исследования и практического применения новых катализаторов и оптимизации процесса путем моделирования.

3. В российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях достаточно освещены процессы переработки бензиновых фракций, но недостаточно уделено внимание оптимизации работы топливно-нефтехимического комплекса в целом.

4. При производстве ароматических углеводородов образуется ряд побочных продуктов, которые не могут найти квалифицированного использования. При совмещении топливных и нефтехимических производств необходимо разработать технологии переработки данных бензиновых фракций.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования топливно-нефтехимического комплекса были выбраны бензольно-толуольный рафинат с установки экстракции и фракция 170-кк с установки предфракционирования бензиновых фракций. Для разработки квалифицированной технологии переработки данных продуктов, вырабатываемых при производстве ароматических углеводородов, нами было принято решение о создании моделей установки предфракционирования гидрогенизата, блока фракционирования установки изомеризации и установок риформинга со стационарным слоем катализатора и с непрерывной регенерацией катализатора. Для создания моделей необходима информация о составе и физико-химических свойствах следующих бензиновых фракций: продукты секции ректификации бензинов (фракции нк-62 °С, 62-70 °С, 70-130 °С, 130-170 °С, 170-кк), продукты блока фракционирования установки изомеризации, гидрогенизаты и риформаты секции CCR и установки риформинга со стационарным слоем катализатора. Поскольку при проведении хроматографического анализа некоторые бензиновые фракции содержат более, чем 200 компонентов, групповой углеводородный состав данных продуктов, представлен упрощенно в Таблицах 2.1-2.4.

Таблица 2.1 – Состав продуктов установки предфракционирования гидрогенизата (% мас.)

Продуктовый поток	Содержание углеводородов, % мас.					
	Парафины	Изопарафины	Олефины	Нафтены	Арены	Всего
Фр.нк-62°С	6,3	93,7	0,0	0,0	0,0	100,0
Фр.62-70°С	50,5	36,9	0,0	10,6	2,0	100,0
Фр.70-130°С	22,9	31,3	0,0	36,1	9,0	99,2
Фр.130-170°С	22,1	29,7	0,0	28,2	20,0	100,0
Фр. 170-кк	19,1	33,6	0,8	16,6	25,6	95,7

Таблица 2.2 – Компонентный состав гидрогенизата и риформата риформинга со стационарным слоем катализатора (% мас.)

	Содержание углеводородов, % мас.					
	Парафины	Изопарафины	Нафтены	Олефины	Арены	Сумма
Гидрогенизат						
C ₅	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
C ₆	6,3	4,4	4,8	0,0	0,2	15,7
C ₇	6,9	6,9	9,5	0,0	1,2	24,5
C ₈	5,0	8,3	10,5	0,0	3,0	26,8
C ₉	4,0	6,3	5,2	0,0	4,2	19,7
C ₁₀	2,0	4,3	1,3	0,0	4,1	11,7
Сумма	25,2	30,3	31,2	0,0	13,3	100,0
Риформат						
C ₅	3,6	4,8	0,1	0,2	0,0	8,6
C ₆	12,8	6,8	1,1	0,1	2,3	23,0
C ₇	4,0	6,1	0,8	0,0	12,0	22,9
C ₈	0,3	2,1	0,8	0,6	18,6	22,4
C ₉	0,1	0,7	0,7	0,0	14,1	15,6
C ₁₀	0,0	0,0	0,1	0,0	6,7	6,8
C ₁₁	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,7
Сумма	20,8	20,5	3,6	0,9	54,3	100,0

Таблица 2.3 – Компонентный состав фракции 70-170 °С и риформата установки риформинга с НРК

1	Содержание углеводородов, % мас.					
	2	3	4	5	6	7
Фракция 70-170 °С						
C ₆	2,9	0,2	4,7	0,0	0,4	8,2
C ₇	8,5	10,6	10,3	0,0	2,7	32,0
C ₈	7,7	12,0	9,7	0,1	4,1	33,7
C ₉	4,8	9,8	4,6	0,0	4,1	23,3
C ₁₀	0,4	0,9	0,9	0,0	0,3	2,6
C ₁₁	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2
Сумма	24,4	33,6	30,3	0,1	11,6	100,0
Риформат риформинга с НРК						
C ₄	0,6	0,2	0,0	0,0	0,0	0,7
C ₅	1,4	2,1	0,1	0,2	0,0	3,8
C ₆	4,0	1,2	0,1	0,1	3,9	9,2
C ₇	3,9	8,8	0,2	0,4	19,1	32,3
C ₈	0,9	3,6	0,2	0,9	26,4	31,9
C ₉	0,0	1,4	0,1	0,0	18,2	19,7
C ₁₀	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	2,1

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6	7
C ₁₁	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2
Сумма	10,7	17,2	0,7	1,6	69,9	100,0

Таблица 2.4 – Компонентный состав бензол-толуольного рафината и бензиновых фракций установки изомеризации

	Содержание углеводородов, % мас.					
	Парафины	Изопарафины	Нафтены	Олефины	Арены	Сумма
Бензолно-толуольный рафинат	26,1	67,2	3,0	2,6	1,1	100,0
Изопентановая фракция	9,4	90,6	0,0	0,0	0,0	100,0
Пентановая фракция	71,1	28,9	0,0	0,0	0,0	100,0
Изогексановая фракция	3,5	96,5	0,0	0,0	0,0	100,0
Гексановая фракция	15,8	80,2	0,0	4,0	0,0	100,0
Тяжелый изомеризат	56,4	2,7	0,0	41,0	0,0	100,0

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение углеводородного состава бензинов на газожидкостном хроматографе «Хроматэк - Кристалл»

Для определения группового углеводородного состава бензиновых фракций использовали по методике ГОСТ Р 52714 – 2007 хроматограф «Хроматэк Кристалл-5000», который представлен на рисунке 2.1 [145]. Для проведения анализа на данном хроматографе необходимо подготовить хроматограф к анализу: вывести на режим генератор водорода, набрать давление в воздушном компрессоре и подключить баллон с газом носителем к хроматографу, вывести на рабочие

температуры колонки (35 °С), на которых будет происходить разделение вводимой смеси. После вывода на рабочий режим хроматографа, подготовки его коммуникаций и рабочих элементов производят ввод смеси объёмом 0,2-0,5 мкл с помощью шприца в колонку, далее смесь проходит через колонку в течении времени, одновременно с этим пламенно-ионизационный и фото-ионизационный датчики производят фиксацию пиков на хроматограмме. После прохождения смеси пользовательская программа производит сравнение и сопоставление пиков наиболее похожих по стандартной таблице веществ.

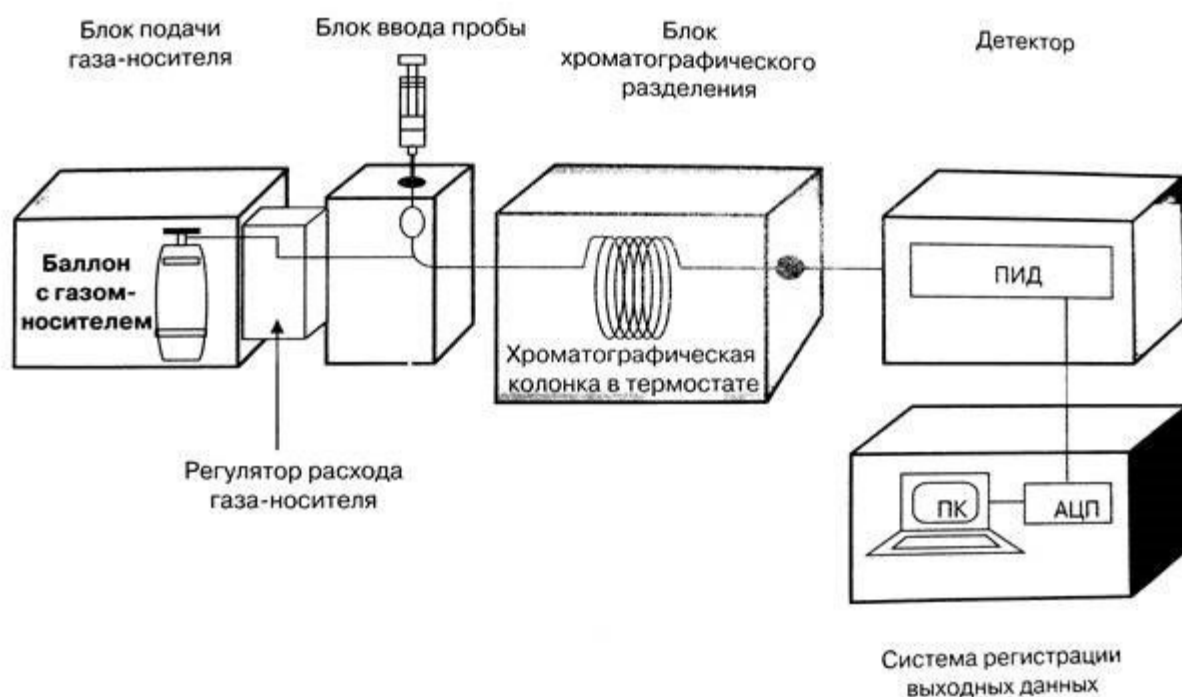


Рисунок 2.1 – Хроматэк Кристалл-5000

2.2.2 Исследование физико-химических свойств бензиновых, дизельных, реактивных топлив

Выбранные объекты исследования подвергались следующим анализам:

- определение фракционного состава проводили на аппарате АРНС-Э по методике ГОСТ 2177-99 [146];

- определение плотности проводили ареометром согласно ГОСТ 3900-85 [147]

Дизельные топлива летние и зимние, используемые при компаундировании с фракцией 170-кк, так и сама фракция 170-кк как компонент дизельного топлива, подвергались следующим анализам:

- определение температуры вспышки проводили на приборе ТВЗ-ЛАБ-11 согласно ГОСТ [148,149];
- определение предельной температуры фильтруемости на приборе ПТФ-ЛАБ-12 согласно ГОСТ 22254 – 92 [150,151];
- определение температуры помутнения на приборе ТПЗ-ЛАБ-12 [152,153];
- определение кинематической вязкости по ГОСТ 33-2000 [154];
- определение содержания серы по ГОСТ 51947-2002 на спектрокане SUL [155,156];
- -определение медной пластинки по ГОСТ 32329-2013 [157];
- определение смазывающей способности по ГОСТ 9490-75 [158];
- определение цетанового числа проводили на экспресс-анализаторе ИК-спектрометр Eraspec, который использует хемометрические модели для оценки спектра [159];

Фракция 170-кк также подвергалась как потенциальный компонент реактивного топлива следующим анализам:

- определение фактических смол по ГОСТ 1567-97 на приборе ТОС-ЛАБ-02 [160,161];
- определение высоты некоптящего пламени по ГОСТ 33193-2014 [162];

Для риформатов и рафината риформинга определялось октановое число по исследовательскому методу (ИМ) и моторному методу (ММ) по ГОСТ 8226-2015, 511-2015 [163,164].

2.2.3 Определение углеводородного состава бензинов на хромато-масс-спектрометре

Для определения с повышенной точностью доли бициклических ароматических углеводородов в сырье риформинга и его продуктах, бензиновые фракции подвергали анализу на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 [165] с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms (Рисунок 2.2). В качестве газа-носителя применялся гелий, поддерживаемый показатель скорости потока 1,3 мл/мин. Алгоритм подъема температуры термостата колонки осуществлялся следующим образом: в течение 3 минут поддерживалась температура 40 °С, далее поднимали температуру со скоростью 8 °С/мин до 310 °С. Параметры масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200 °С, напряжение детектора 0,88 kV, максимальная температура интерфейса 200 °С. На рисунке 2.3 представлен пример хромато-масс-спектрограммы 10 % остатка риформата.



Рисунок 2.2 – Лабораторный газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2020

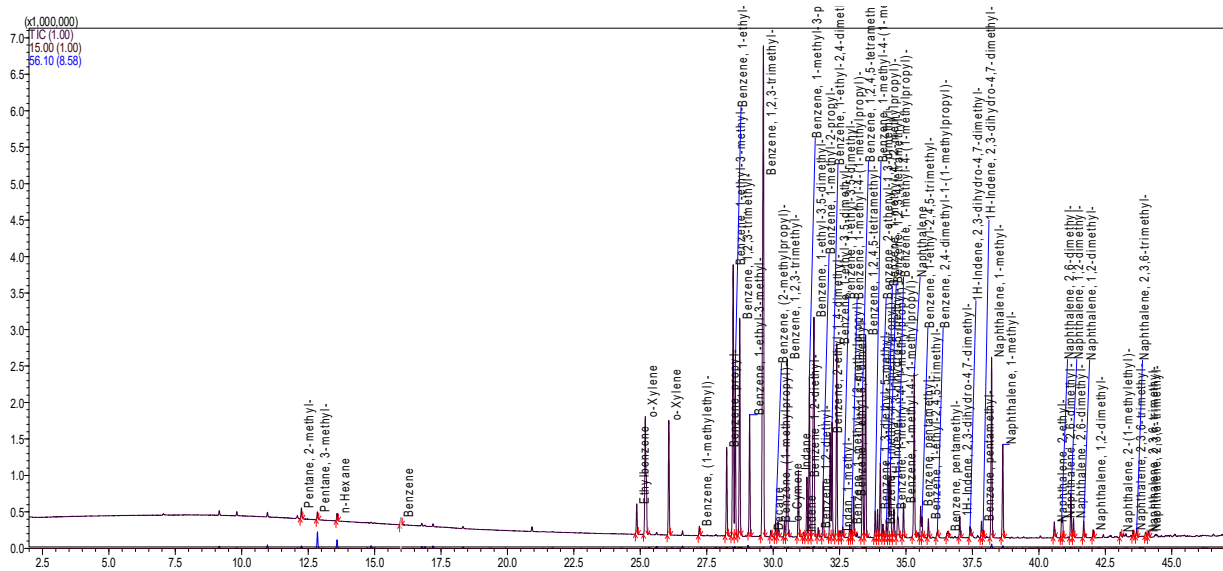


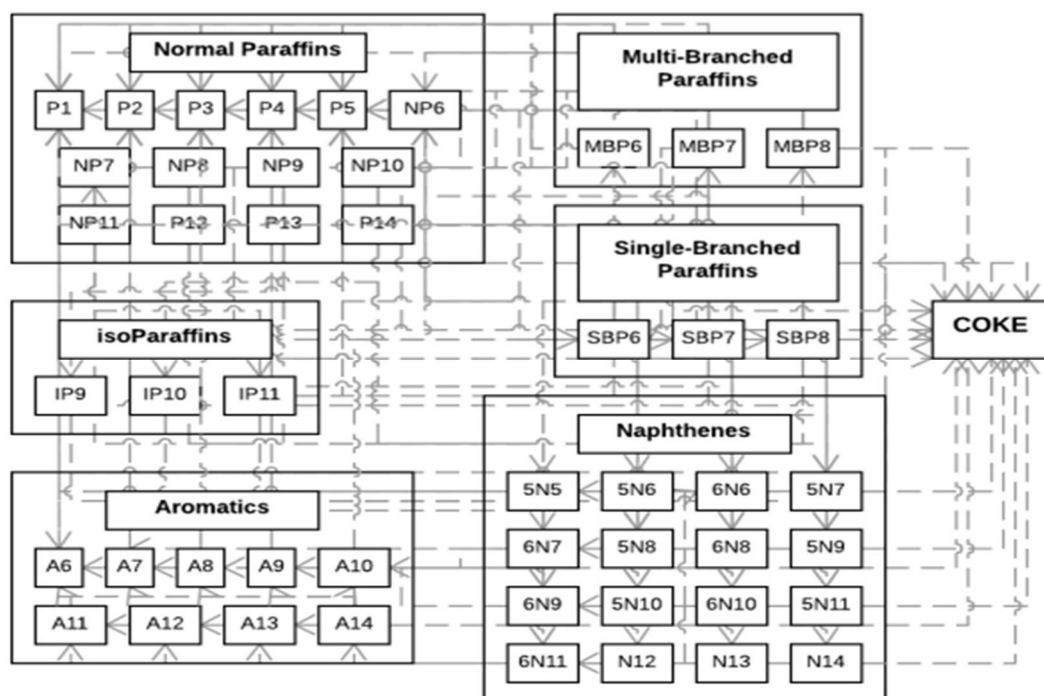
Рисунок 2.3 – Хромато-масс-спектрограмм 10% остатка риформата

2.2.4 Проведение расчетного исследования в программном обеспечении Aspen Hysys

Для оценки модификации схемных решений секции предфракционирования и протекания процесса ректификации в колоннах, было проведено расчетное исследование в программном продукте Aspen Hysys, который содержит обширную базу физико-химических свойств веществ. Состояние системы описывается моделью Пенг-Робинсон (модификация уравнения Ван-дер-Ваальса) [166], которая сводится к кубическим уравнениям относительно объема. Для создания модельного потока полученные значения о составе бензиновых фракций на хроматографе были внесены в программу. Сырьё секции предфракционирования в программе формировалось обратным смешением созданных модельных потоков. После колонны ректификации были откалиброваны в соответствии с режимными параметрами. Полученная модель установки использовалась для сравнения с модифицированными версиями схем секции предфракционирования.

В программном обеспечении Aspen Hysys есть опциональный пакет по созданию модели каталитического риформинга (REFSRK) как в стационарном слое катализатора, так и риформинга с непрерывной регенерацией катализатора [166].

Бензиновые фракции содержат большое количество углеводородов разных групп, и поведение всех молекул углеводородов сложно учесть в кинетических уравнениях процесса. Особенность моделирования данного процесса в Aspen Hysys заключается в объединении нескольких молекул углеводородов в блоки (псевдокомпоненты), и допущении, что по кинетике реакции данные молекулы в блоке ведут себя одинаково. Каждый блок может быть идентифицирован по количеству атомов углерода и водорода, и его классом. Схема кинетической модели представлена на Рисунке 2.4.



P1-P5, P12-P14, NP7-NP11 – нормальные алканы с соответствующим числом атомов углерода 1-14, MBP – парафины с двумя и более заместителями; SBP – парафины с одним заместителем; IP9- IP11 – изопарафины с числом атомов углерода 9-11, A6-A14 – арены с числом атомов углерода 6-14; 5N5-5N11 – циклопентаны, с числом атомов углерода 5-11, 5N6-6N11 – циклогексаны с числом атомов углерода 6-11, N12-N14 – циклопарафины с числом атомов углерода 12-14, СОКЕ – кокс.

Рисунок 2.4 – Схема кинетической модели каталитического риформинга в Aspen Hysys

Группа псевдокомпонентов парафинов C_1-C_{14} (Normal Paraffins) по физико-химическим свойствам идентична свойствам парафинов C_1-C_{14} . Группа псевдокомпонентов изопарафинов C_6-C_8 в модели подразделяются на изопарафины с несколькими алкильными заместителями (Multi-Branched Paraffins) и изопарафины с одним алкильным заместителем (Single-Branched Paraffins), псевдокомпоненты изопарафинов C_9-C_{11} не классифицируются по заместителям. Псевдокомпоненты нафтенов C_5-C_{11} подразделяются на циклопентановые и циклогексановые углеводороды, у группы нафтенов $C_{12}-C_{14}$ нет разделения по циклической структуре. В кинетическую модель, заложенную в программе, входят 112 реакций и 50 групп псевдокомпонентов. Группа псевдокомпонентов P4, P5 и A8 после проведения расчета модели разбивается на соответствующие изомеры, т.е. P4, P5 на нормальные и изопарафиновые компоненты, а A8 на этилбензол, мета-, орто-, параксилол. В кинетической модели заложено 7 основных типов реакций, представленных в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные реакции групп псевдокомпонентов, заложенных в модели каталитического риформинга

Название реакции	Пример реакции
Изомеризация	$NP6 \leftrightarrow SBP6$
Циклизация алкана / раскрытие кольца циклоалкана	$NP6 \leftrightarrow 5N6$
Расширение кольца	$5N6 \leftrightarrow 6N6$
Дегидрирование	$6N6 \leftrightarrow A6 + 3H_2$
Гидрогенолиз	$6N7 + H_2 \rightarrow 6N6 + P1$
Гидрокрекинг	$P5 + H_2 \rightarrow P2 + P3$
Гидродеалкилирование	$A7 + H_2 \rightarrow A6 + P1$

Активность катализатора в процессе риформинга складывается из совокупности факторов, таких как отложения кокса на катализаторе, содержание воды/хлоридов на поверхности катализатора, примеси каталитических ядов (сера, свинец, цинк, медь и др.), поверхность катализатора, размер кристаллов платины,

спекание и разрушение катализатора, и поскольку все эти факторы учесть достаточно трудоёмкая задача, и для получения соответствия активности катализатора в модели заложена функция варьирования коэффициентов активности реакций и дезактивации катализатора. Коэффициент адсорбции и дезактивации катализатора является функцией давления, адсорбируемых углеводородов, отложений кокса и кислотной и металлической функции катализатора.

Используемые кинетические уравнения реакций в программе имеют вид:

$$W = a_{\text{class}} a_{\text{reaction}} A_0 e^{(-E_a/RT)} \left(\frac{(C_A)^i - (C_B)^j}{K_{AB}} \right) / \Gamma \quad (2.1)$$

где a_{class} – коэффициент активности, характеризующий класс реакций

a_{reaction} – коэффициент активности, характеризующий индивидуальный путь реакции

A_0 – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура реакции;

C_A – концентрация вещества А;

C_B – концентрация вещества В;

i, j – стехиометрические коэффициенты;

K_{AB} – константа равновесия;

Γ – коэффициент дезактивации и адсорбции;

Для оценки возможности использования побочных фракций в качестве сырья риформинга были созданы две модели установки риформинга, в стационарном слое катализатора и CCR. В модель были внесены полученные хроматографические составы гидрогенизаторов и риформатов, далее проводилась калибровка реакторного блока путем подведения баланса по углероду и водороду. После проводилась корректировка коэффициентов активности до достижения соответствия модельного состава риформата до состава, полученного с хроматографа, и технологических параметров реакторного блока. Разницы между расчетными и

фактическими величинами незначительны (погрешность 0,23-1,5%), из чего можно сделать вывод, что модели адекватные и их можно использовать для проводимых расчетов.

Далее полученные модели использовались для проведения расчетного исследования по вовлечению побочных фракций. На Рисунке 2.5 изображена схема модели установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора, созданная в Aspen Hysys.

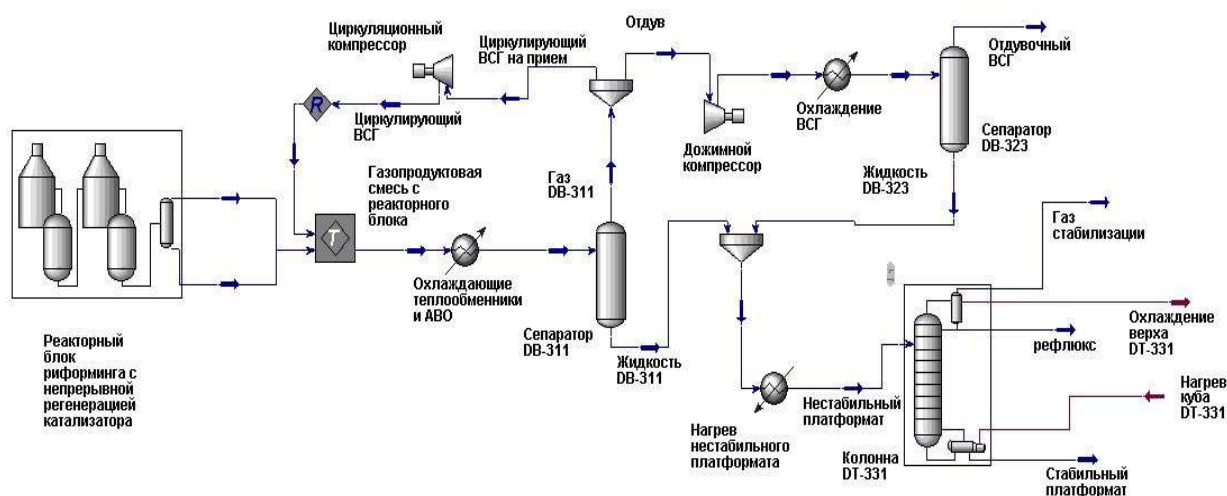


Рисунок 2.5 Схема модели установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Выводы к главе 2

1. Выбор объектов исследования обусловлен разработкой способов квалифицированной технологии переработки побочных бензиновых продуктов производства ароматических углеводородов.

2. Основная методология исследования заключалась в определении детального компонентного состава и физико-химических свойств бензиновых фракций для последующего внесения результатов анализов в программный продукт Aspen Hysys с целью разработки и оптимизации технологических решений.

ГЛАВА 3 КВАЛИФИЦИРОВАННАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАФИНАТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

3.1 Исследование состава и физико-химических свойств рафината бензольно-толуольного производства

При производстве ароматических углеводородов после стадии каталитического риформинга риформат стабилизируют и разделяют на бензольно-толуольную фракцию и фракцию C_{8+} . Из бензольно-толуольной фракции путем экстракции извлекают арены C_6-C_7 , при этом образуется побочный продукт – рафинат. Углеводородный состав рафината представлен преимущественно нормальными алканами и изоалканами. В направления утилизации рафината включают добавление его как компонента растворителя, компонента сырья пиролиза, компонента сырья каталитического риформинга.

В качестве объекта исследования был выбран бензольно-толуольный рафинат. Углеводородный состав рафината был получен на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000». Результаты физико-химических анализов представлены в Таблицах 3.1,3.2 [167,168].

Таблица 3.1 – Углеводородный состав рафината (в % мас.)

Углеводороды	Содержание, % мас.					
	Алканы	Изоалканы	Олефины	Циклопарафины	Арены	Всего
1	2	3	4	5	6	7
C_4	2,8	0,9	0,0	0,1	0,0	3,8
C_5	5,5	8,0	0,1	0,3	0,0	14,0
C_6	6,4	14,6	1,2	0,6	0,0	22,9
C_7	9,4	33,9	1,1	1,4	0,5	46,3
C_8	2,0	9,2	0,5	0,3	0,6	12,5
C_9	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,6
Всего	26,1	67,2	3,0	2,6	1,1	100,0

Таблица 3.2 – Физико-химические свойства рафината

Параметр	Значение
Температура начала кипения, °С	43
Температура конца кипения, °С	117
Давление насыщенных паров, кПа	59
Плотность, кг/м ³	683
Октановое число по ММ	58

Исходя из проанализированных физико-химических свойств рафината, можно сделать вывод, что это легкокипящая низкооктановая фракция, которую необходимо переработать в более маржинальную высококачественную продукцию. Из Таблицы 3.2 видно, что рафинат представлен преимущественно изопарафиновыми углеводородами (67,2%), причем основная часть это изогексаны (14,6%) и изогептаны (33,9%), 59,4% мас. рафината представлено углеводородами C₇₊.

3.2 Рециркуляция рафината в сырьё каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Согласно литературным источникам [7,107], рециркуляция рафината в сырьё каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора способствует интенсивному газообразованию и снижению октанового числа riformата, при этом в литературе нет упоминаний о влиянии рециркуляции рафината на процесс риформинга с непрерывной регенерацией катализатора, где условия протекания реакций более жесткие. Для оценки возможности вовлечения рафината в сырьё каталитического риформинга была использована модель риформинга с НРК, долю рафината в сырьё изменяли с шагом $\approx 5\%$. Полученные зависимости представлены на Рисунках 3.1-3.7 [167].

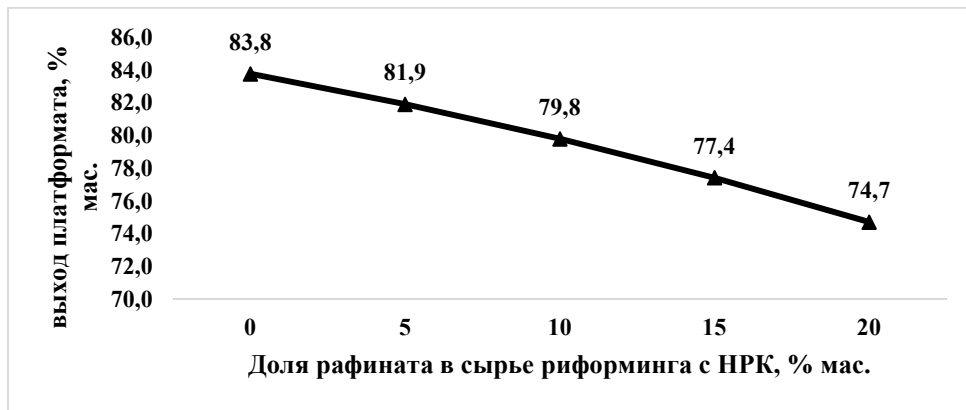


Рисунок 3.1 – Зависимость выхода реформата от доли рафината в сырье риформинга

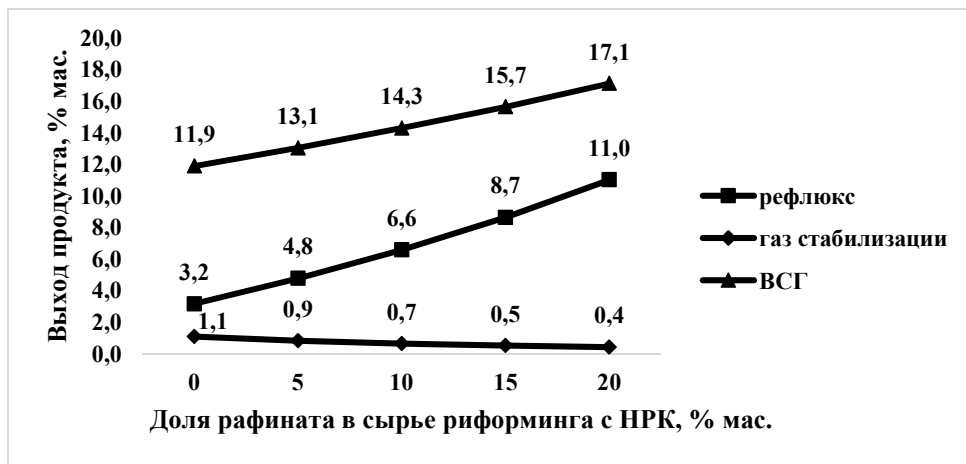


Рисунок 3.2 – Зависимость выхода рефлюкса, газа стабилизации и ВСГ от доли рафината в сырье риформинга

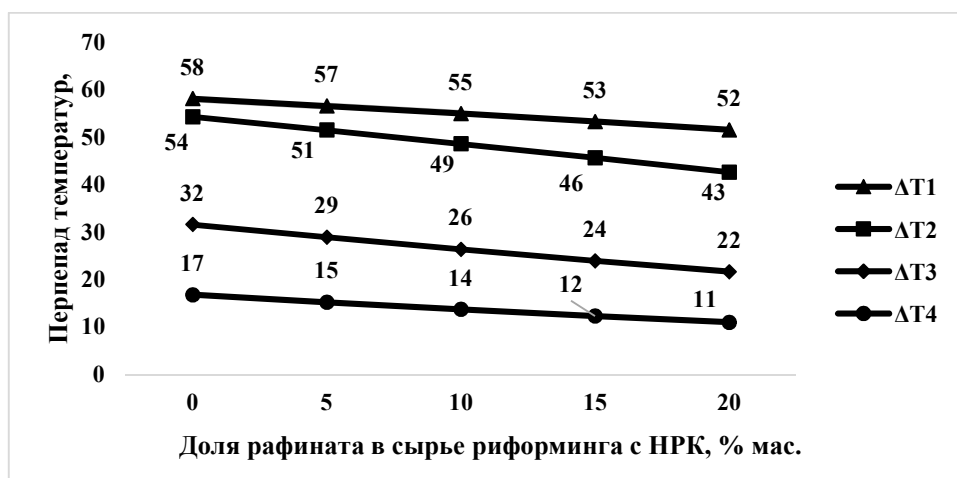


Рисунок 3.3 – Зависимость перепада температур реакторов от доли рафината в сырье риформинга

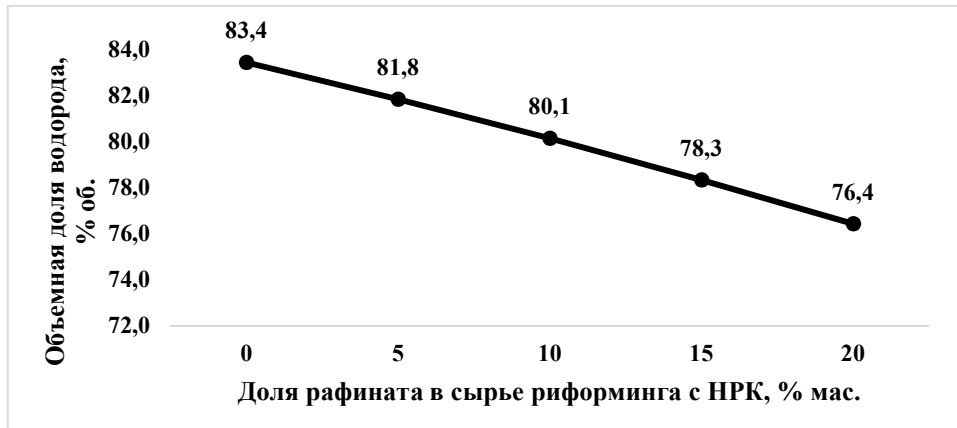


Рисунок 3.4 – Зависимость доли водорода ВСГ от доли рафината в сырье риформинга

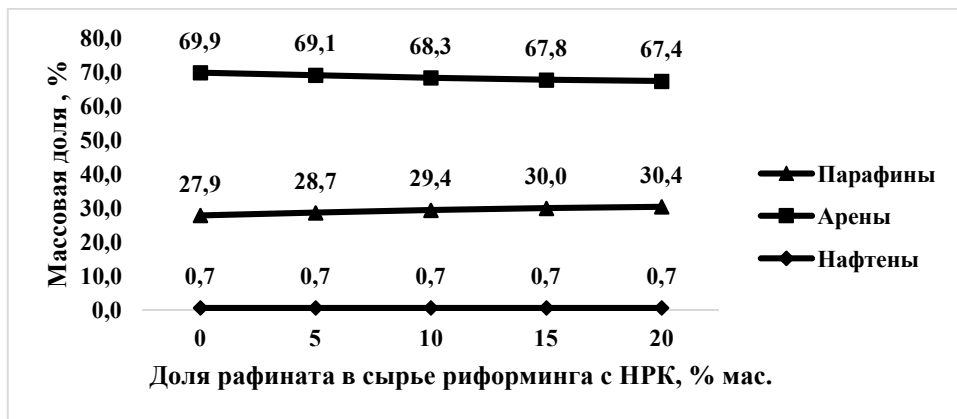


Рисунок 3.5 – Зависимость углеводородного состава риформата от доли рафината в сырье

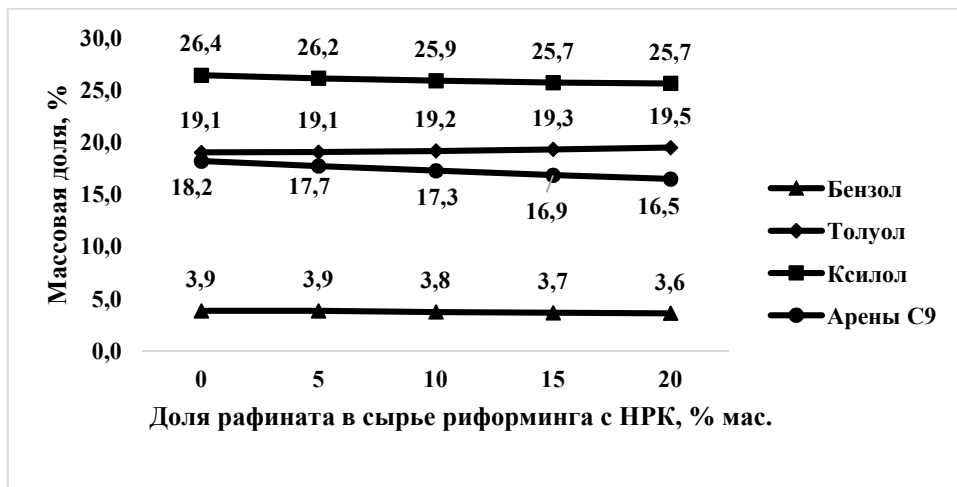


Рисунок 3.6 – Зависимость распределения ароматических углеводородов риформата от доли рафината в сырье риформинга

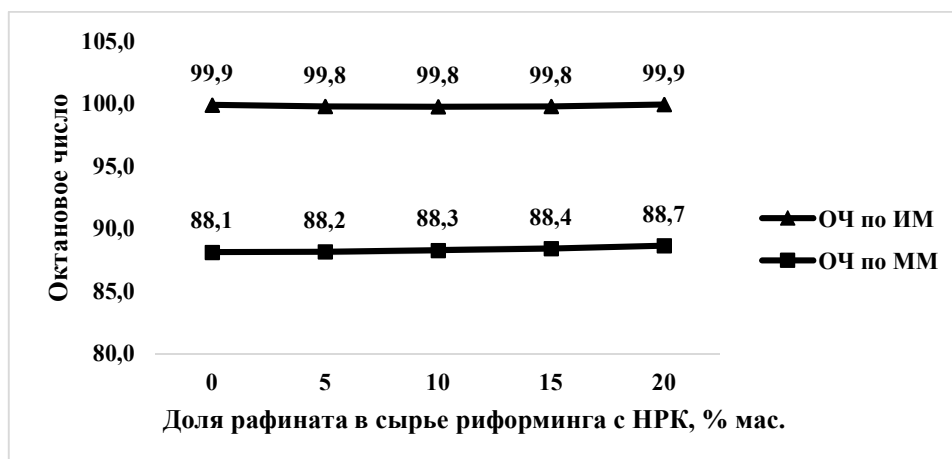


Рисунок 3.7 – Зависимость октанового числа риформата от доли рафината в сырье

Исходя из полученных результатов видно, что, не смотря на жесткие условия процесса каталитического риформинга, с ростом содержания рафината в сырье все целевые показатели процесса падают: при использовании 20% мас. рафината как сырья риформинга снижение выхода риформата составляет 9,1% при одновременном увеличении выхода ВСГ и рефлюкса на 5,2% и 7,8% соответственно; чистота циркулирующего ВСГ снижается на 7%; суммарный перепад температур по реакторам снижается на 33,9 °С; содержание ароматических углеводородов в риформате снижается на 2,5%, при этом октановое число риформата по моторному методу даже немного растет (на 0,5 пункта). Содержание целевых ароматических углеводородов, т.е. бензола и ксилолов падает на 0,2 % и 0,8%, при этом идет рост содержания толуола на 0,5%. Из всего выше сказанного можно сделать вывод, что при вовлечении доли рафината в сырье риформинга идет интенсивный гидрокрекинг углеводородов с интенсификацией образования группы C₃-C₄.

3.3 Дифференцированный подход переработки рафината

В настоящее время рафинат бензол-толуольного производства вовлекается в качестве сырья пиролиза. В Таблице 3.3 приведен состав продуктов пиролиза

бензол-толуольного рафината, рассчитанного в программном продукте Spurgo [167,168].

Таблица 3.3 –Состава (% мас.) продуктов пиролиза бензол-толуольного рафината

Состав пирогаза	Рафинат
H ₂	0,97
CH ₄	20,15
Сумма непредельных C ₂	29,59
C ₂ H ₆	4,28
Сумма непредельных C ₃	15,39
C ₃ H ₈	0,50
Сумма C ₄	8,75
Сумма C ₅	2,76
Сумма C ₆ -C ₁₀ без нафталинов (пироконденсат)	14,16
Сумма нафталинов и C ₁₁₊ (смола пиролиза)	3,23
Оксиды углерода	0,24

Из Таблицы 3.3 видно, что около 38,5% пирогаза составляют такие побочные продукты как метано-водородная фракция, пироконденсат и смолы пиролиза. Как ранее упоминалось в [106], углеводороды, входящие в состав рафината, при пиролизе не дают высокого выхода целевой продукции, т.е. этилена и пропилена, т.к. рафинат содержит большое количество изомерных углеводородов, интенсифицирующих образование побочных продуктов. Направлять рафинат в процесс каталитического риформинга также нецелесообразно, т.к. изопарафиновые углеводороды C₆-C₇ малоактивны в реакция ароматизации и преимущественно вступают в реакцию гидрокрекинга.

Был исследован вариант предварительного разделения рафината в ректификационных колоннах (Рисунок 3.8) с использованием программного обеспечения Aspen Hysys путем создания модели колонн ректификации (К-3, К-4). Режимные параметры колонн К-3, К-4 приведены в Таблице 3.4. Первоначально в модели К-3 выделили фракцию нк-70 °С, в следующей колонне К-4 выделили фракцию 70-100 °С. Состав фракций бензол-толуольного рафината приведен в Таблице 3.5.

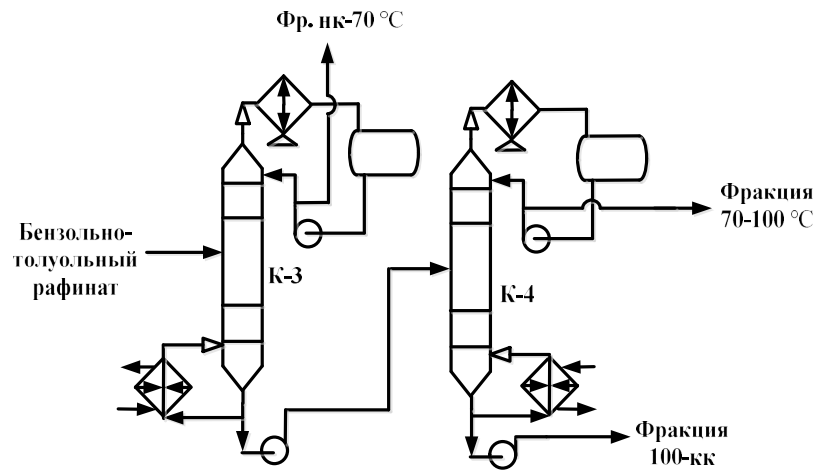


Рисунок 3.8 – Схема блока ректификации рафината (К-3, К-4)

Таблица 3.4 – Режимные параметры модели колонн К-3, К-4

Параметры колонны		Единица измерения	К-1	К-2
Расход	Сырьё	т/ч	20	14,4
	Орошение		20	10
	Дистиллят		5,6	11,9
	Кубовый продукт		14,4	2,5
Давление	Верх	МПа	0,1	0,1
Температура	Сырьё	°С	45	116
	Верх		65	117
	Орошение		49	45
	Низ		112	142

Таблица 3.5 – Групповой углеводородный состав продуктов разделения рафината

Углеводороды	Фракция		
	нк-70 °С	70-100 °С	100-кк
Парафиновые	32,8	24,8	17,6
Изопарафиновые	64,5	67,9	70,0
Нафтеновые	0,8	3,8	4,3
Олефины+арены	2,0	3,6	8,0
Массовая доля от рафината, % мас.	28,2	59,3	12,5

Разделенные фракции будут перерабатываться дифференцировано следующим образом: фракцию нк-70 °С направлять на установку изомеризации, и, поскольку данный поток уже содержит углеводороды изомерного строения, целесообразнее направить не как сырье реакторного блока, а как сырьё блока ректификации (в колонну деизопентанизации (ДИП)); фракция 70-100 °С содержит в себе большую часть н-гептана, который не желателен как для установки изомеризации, так и для установки каталитического риформинга, поэтому он будет использоваться как сырьё пиролиза; кубовый остаток 100-кк содержит малоразветвленные изооктаны и малую часть н-октана, поэтому, т.к. в сырье пиролиза данный поток не желательно вовлекать, нужно использовать его как компонент сырья установки риформинга.

Для моделирования блока ректификации установки изомеризации (Рисунок 3.9) были проанализированы составы продуктов, которые представлены в Таблице 3.6. Сырьё блока получено обратным смешением продуктовых потоков. Модель установки была откалибрована на режимные параметры и показатели качества продуктов (Рисунок 3.10).

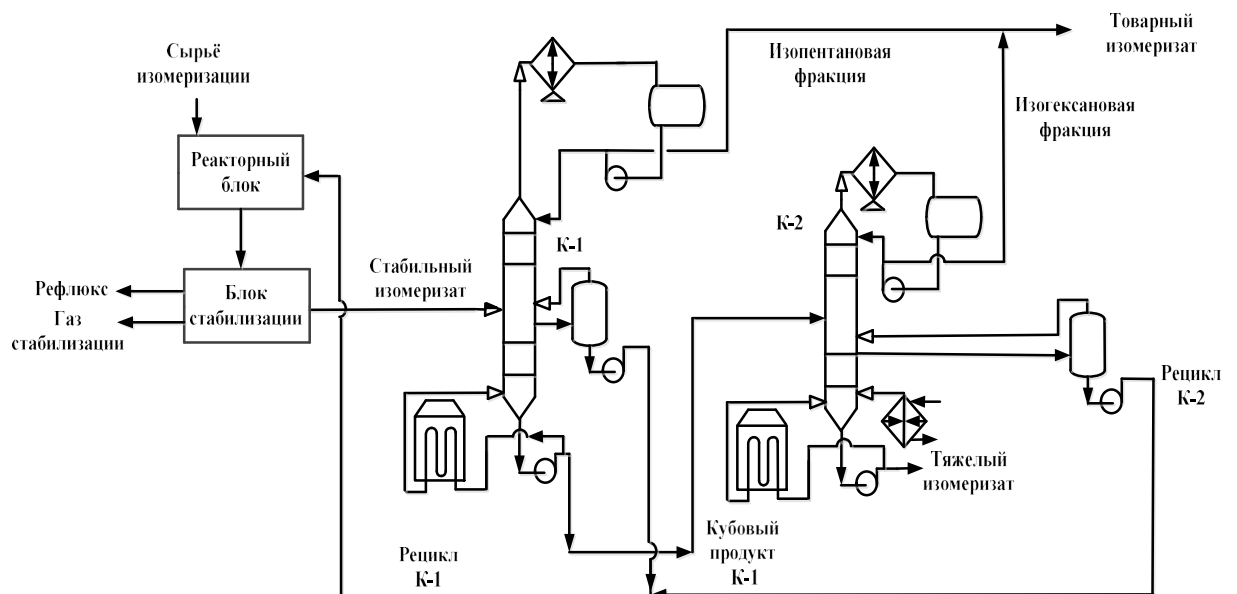


Рисунок 3.9 – Блок-схема установки изомеризации

Таблица 3.6 – Составы продуктов установки изомеризации

Содержание углеводородов, % мас.						
Углеводороды	Алканы	Изоалканы	Олефины	Циклопарафины	Арены	Всего
1	2	3	4	5	6	7
Изопентановая фракция (дистиллят К-1)						
C ₄	1,7	2,1	0,0	0,0	0,0	3,7
C ₅	7,8	88,5	0,0	0,0	0,0	96,3
Всего	9,4	90,6	0,0	0,0	0,0	100,0
Рецикл К-1 (пентановая фракция)						
C ₄	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2
C ₅	71,0	28,7	0,0	0,0	0,0	99,7
C ₆	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2
Всего	71,1	28,9	0,0	0,0	0,0	100,0
Изогексановая фракция (дистиллят К-2)						
C ₅	3,3	0,1	0,0	0,0	0,0	3,4
C ₆	0,2	96,5	0,0	0,0	0,0	96,6
Всего	3,5	96,5	0,0	0,0	0,0	100,0
Рецикл К-2						
C ₆	15,6	80,2	0,0	4,0	0,0	99,7
C ₇	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,3
Всего	15,8	80,2	0,0	4,0	0,0	100,0
Кубовый продукт К-2 (тяжелый изомеризат)						
C ₆	49,9	2,7	0,0	39,2	0,0	91,8
C ₇	6,5	0,0	0,0	1,8	0,0	8,2
Всего	56,4	2,7	0,0	41,0	0,0	100,0

В Таблице 3.7 представлено сравнение показателей работы блока ректификации без вовлечения и с вовлечением фракции НК-70 °С в колонну деизопентанизации (К-1).

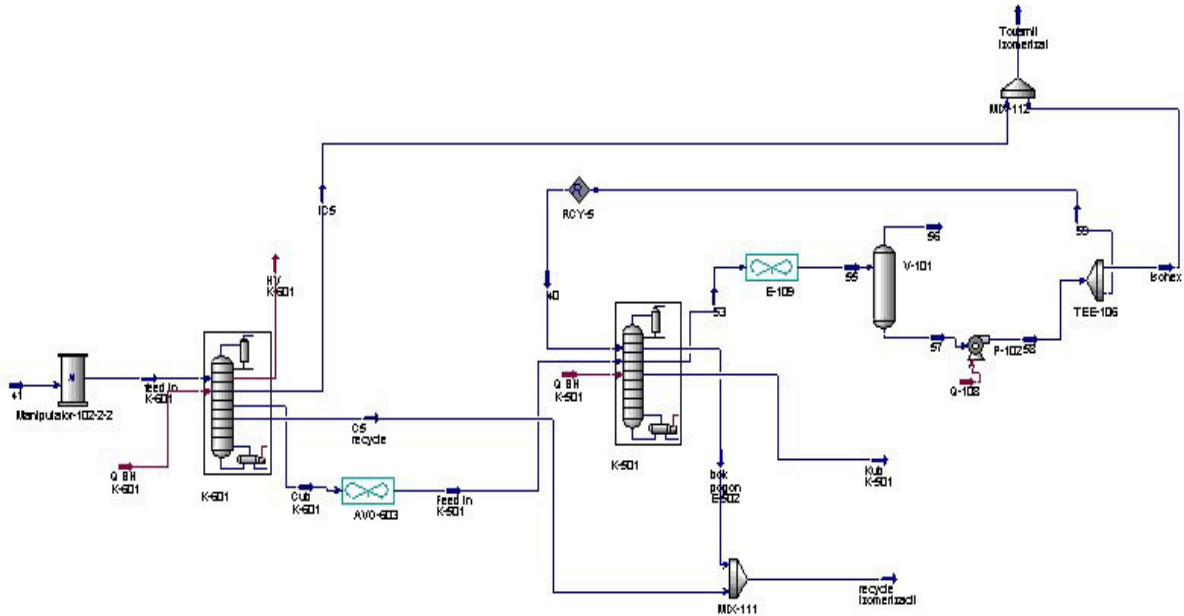


Рисунок 3.10 – Схема модели блока ректификации установки изомеризации

Таблица 3.7 – Показатели работы блока ректификации без и с вовлечением фракции нк-70 °С бензол-толуольного рафината в колонну деизопентанизации

Поток	Без вовлечения фракции нк-70 °С рафината		С вовлечением фракции нк-70 °С рафината	
	К-1	К-2	К-1	К-2
Материальный баланс, % мас.				
Сырьё	100,0	71,0	108,7	73,6
Головной погон	22,0	38,9	25,0	40,3
Боковой погон	7,0	26,2	10,1	26,2
Кубовый продукт	71,0	5,9	73,6	7,3
Товарный изомеризат	60,9		65,3	
Режимные параметры				
Температура сырья, °С	69	71	66	71
Температура верха, °С	69	80	68	80
Температура низа, °С	105	100	106	99
Температура орошения, °С	66	63	64	63
Давление, МПа	0,24	0,1	0,24	0,1
ОЧ по ММ товарного изомеризата	86,9		87,1	

В ходе расчёта установлено, что выход товарного изомеризата увеличился на 4,4% мас., при этом общее количество рециклового потока (н-пентана) выросло на 3,1% мас. Выход кубового продукта при этом увеличился на 1,4% мас.

Однако, выделение фракции нк-70 °С рафината увеличивает долю изопарафиновых углеводородов в фракции 70-100 °С рафината, что ухудшает ценность фракции в качестве сырья пиролиза. Для компенсации данного эффекта предлагаются варианты вовлечения потоков установки изомеризации – рецикловый н-пентан и тяжёлый изомеризат. В качестве рециклового потока рассматривалась н-пентановая фракция, поскольку рецикловый поток деизогексанизации содержит больше метилпентанов, чем н-гексана. Максимальное количество добавляемого рециклового н-пентана в сырьё пиролиза принято исходя из предпосылок сохранения выработки товарного изомеризата. Составы различных вариантов сырья пиролиза представлены в Таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Углеводородные составы фракций, используемых в качестве сырья пиролиза

Углеводороды	Рафинат	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5
		Фр. 70-100 °С	Фр. 70-100 °С + тяжёлый изомеризат	Фр. 70-100 °С + пентановая фр. колонны ДИП (4,4%)	Фр. 70-100 °С + пентановая фр. колонны ДИП (7,5%)	Фр. 70-100 °С + тяжёлый изомеризат + пентановая фр. колонны ДИП (7,5%)
Парафиновые	26,1	24,8	34,4	33,3	38,0	42,6
Нафтеновые	2,6	3,8	12,5	3,1	2,7	9,6
Изопарафиновые	67,2	67,9	50,4	60,7	57,9	45,7
Олефиновые	3,0	3,0	2,2	2,6	2,3	1,8
Ароматические	1,1	0,6	0,4	0,5	0,4	0,3
Сырьё пиролиза	100	59,5	83,0	73,5	84,5	108

Из Таблицы 3.8 видно, что содержание изопарафинов снижается в предложенных вариантах сырья пиролиза, при этом содержание нафтенов увеличивается при добавлении тяжелого изомеризата. Шестичленные нафтены в процессе пиролиза дегидрируются в арены и их присутствие в сырье нежелательно [106]. Если учитывать, что нафтены и изопарафины потенциально образуют смолы пиролиза, то, сравнивая содержание изопарафинов и нафтенов, между

компаундированными потоками, можно сделать вывод, что 5 вариант наиболее оптимальный: увеличен выход сырья пиролиза на 8% по сравнению с базовым рафинатом, при этом содержание парафинов в сырье пиролиза увеличилось на 16,5% мас. при сохранении выработки товарного изомеризата. В Таблице 3.9 приведены составы продуктов пиролиза, рассчитанные в программном обеспечении Spurgo.

Таблица 3.9 – Сравнение состава (% мас.) продуктов пиролиза бензол-толуольного рафината и сырья пиролиза, приготовленного предложенной технологией

Состав пирогаза	Исходный рафинат	Вариант 5
H ₂	0,97	0,98
CH ₄	20,15	19,71
Сумма непредельных C ₂	29,59	32,07
C ₂ H ₆	4,28	4,54
Сумма непредельных C ₃	15,39	15,20
C ₃ H ₈	0,50	0,50
Сумма C ₄	8,75	8,13
Сумма C ₅	2,76	2,85
Сумма C ₆ -C ₁₀ без нафталинов (пироконденсат)	14,16	12,89
Сумма нафталинов и C ₁₁₊ (смола пиролиза)	3,23	2,90
Оксиды углерода	0,24	0,24

Из Таблицы 3.9 видно, что продуктовая корзина пиролиза изменилась: выход целевой продукции увеличился на 2,3%. Вместе с этим выход пироконденсата и смол пиролиза уменьшился на 1,3% и 0,3% соответственно, выход метановодородной фракции уменьшился на 0,4%. Полученные результаты говорят о том, что предложенная схема переработки позволит получать сырье пиролиза с суммарным выходом целевых продуктов в 47,3% мас., при сохранении выработки товарного изомеризата.

Таким образом показано, что вовлечение фракции НК-70 °С бензол-толуольного рафината в процесс изомеризации позволит увеличить выход изомеризата и улучшить качество сырья пиролиза за счет вывода части рециклового н-пентана. При этом снижается загрузка реакторного блока по сырью,

что приведёт к увеличению конверсии и благоприятно скажется на выходе изопентана и изогексана. Однако, если вывод рециклового н-пентана не производится, выход товарного изомеризата увеличивается за счет дополнительного количества сырья.

Кубовый остаток колонны К-2, остаток рафината, представленный углеводородами C_{8+} полностью смешаем с сырьем секции риформинга с НРК. Результаты расчета представлены в Таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Сравнение режимных параметров установки риформинга с НРК без вовлечения и с вовлечением фракции 100-кк бензольно-толуольного рафината.

Параметр	Значение		
	Гидрогенизат	Смесь гидрогенизата с фр. 100-кк рафината	
1	2	3	
Фракция 100-кк рафината, т/ч	0	2,5	
Общий расход сырья, т/ч	102,3		
Реакторный блок			
Давление в сепараторе, МПа	0,78		
Температура на входе в 1/2/3/4 реактор, °С	457/500/500/500		
Суммарный перепад температур по реакторам, °С	171,7	159,7	
Расход ЦВСГ, нм ³ /ч	116000		
Продукты			
Отдувочный ВСГ	% мас.	11,9	11,6
Рефлюкс	% мас.	3,2	3,3
Газ стабилизации	% мас.	1,1	1,1
Риформат	% мас.	83,8	83,6
Октановое число риформата		99,9	99,6
Содержание углеводородов в риформате, % мас.			
Содержание аренов		69,9	69,6
Содержание парафинов		27,9	28,1
Содержание бензола		3,88	3,79
Содержание толуола		19,1	18,8

Предложенная схема позволит получать сырьё пиролиза с большим содержанием н-парафинов на 16,5% и увеличить выработку суммарных ксилолов фракции на 0,5% мас сохранив при этом выработку товарного изомеризата. Одновременно с этим схема позволяет варьировать соотношение выработки товарного изомеризата с содержанием парафинов в сырье пиролиза за счет регулирования расхода рециклового потока колонны деизопентанизации.

Выводы к главе 3

1. Бензольно-толуольный рафинат не целесообразно направлять в качестве компонента сырья каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора ввиду интенсивного гидрокрекирования сырья. Направлять весь рафинат в качестве компонента сырья процесса пиролиза также нецелесообразно ввиду большого содержания изопарафиновых углеводородов, интенсифицирующих образование побочных продуктов. Необходимо использовать дифференцированный подход при переработке рафината бензол-толуольного производства.

2. Использование фракции нк-70 °С бензол-толуольного рафината как сырья блока ректификации установки изомеризации позволяет высвободить и перенаправить часть рециклового нормального пентана и тяжелого изомеризата для компаундирования с фракцией 70-100 °С рафината и использования в качестве сырья пиролиза, увеличить долю парафиновых углеводородов в сырье при сохранении выработки товарного изомеризата. Сокращение рециклового потока благоприятно сказывается на конверсии сырья установки изомеризации и увеличении выхода изопентана и изогексанов.

3. Использование фракции 100-кк бензольно-толуольного рафината, которая включает большую долю малоразветвленных изооктанов, способствующих интенсификации образования тяжелой смолы пиролиза, при использовании его в качестве сырья установки риформинга с НРК позволяет увеличить выход ксилольной фракции на 0,5% мас.

4. Предложенная технология позволит увеличить выход сырья пиролиза на 8% с большим содержанием н-парафинов на 16,5% мас. и увеличить выработку суммарных ксилолов на 0,5% мас. при сохранении выработки товарного изомеризата. Технологией предусмотрено регулировать соотношение выработки товарного изомеризата и содержание нормальных парафинов в сырье пиролиза за счет расхода рециклового н-пентана.

Из гидрогенизата в колоннах ДТ-1, ДТ-3 выделяют легкие фракции нк-62 °С, 62-70 °С, поскольку в процессе риформинга они будут преимущественно подвергаться гидрокрекингу, а в колонне ДТ-2 отделяют тяжелые фракции 130-170 °С, 170-кк. Фракцию 130-170 °С могут вовлекать в сырьё риформинга со стационарным слоем катализатора или добавлять к фракции 70-130 °С в качестве сырья риформинга с НРК, если требуется увеличить выход ароматических углеводородов C_9 . С куба выводится тяжелая бензиновая фракция 170-кк, которую вовлекают как компонент дизельного топлива [89,169].

Сырьём производства ароматических углеводородов являются прямогонные бензины с установок АВТ, выкипающие в пределах 40-170 °С или 40-180 °С в зависимости от отбора зимнего дизельного топлива. После гидроочистки прямогонных бензинов, образуемая при предфракционировании фракция 170-кк предположительно должна иметь фракционный состав 170-180 °С. Стоит отметить, что тяжелые бензиновые фракции гораздо легче ароматизируются в процессе риформинга, и фракция 170-кк может быть использована в качестве сырья риформинга. При этом пределы выкипания данной фракции позволяют использовать её в качестве как дизельного топлива, так и реактивного топлива.

В данной главе объектом исследования является фракция 170-кк, в Таблице 4.1 представлены её ФХС, в Таблице 4.2 групповой углеводородный состав [169].

Таблица 4.1 – Физико-химические свойства фракции 170-кк

Показатель	Значение
1	2
Плотность при 20°С, кг/м ³	776
Цетановое число	41*
Содержание серы, ppm	0,5
Испытание на медной пластинке	Выдерживает, Класс 1
Температура начала кипения, °С	160
Температура отгона 10%	165
Температура отгона 50%	169

Продолжение Таблицы 4.1

1	2
Температура отгона 90%	178
Температура конца кипения, °С	198
Предельная температура фильтруемости, °С	-50
Температура помутнения, °С	-46
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	53
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	1,01

Таблица 4.2 – Групповой углеводородный состав фракции 170-кк

Углеводород	Содержание, % мас.						
	Алканы	Изоалканы	Олефины	Циклопарафины	Арены	Неизвестные	Всего
C ₉	1,9	0,4	0,2	4,1	14,1	0,0	20,7
C ₁₀	14,5	22,6	0,6	9,8	8,7	4,3	60,5
C ₁₁	2,4	10,5	0,0	2,6	2,0	0,0	17,5
C ₁₂	0,3	0,1	0,0	0,2	0,5	0,0	0,9

Исходя из результатов анализов видно, что около 80% фракции представлено углеводородами C₉₋₁₀, а около 20% представлены более тяжелыми углеводородами, которые задают высокий конец кипения (198 °С). По фракционному составу фракция схожа с бензино-керосиновыми фракциями, при этом 90% об. данной фракций выкипает до 178 °С, т.е. данная фракция представляет собой потенциальное сырье каталитического риформинга. Почти полное отсутствие серы, низкотемпературные свойства фракции задают направление в использовании в качестве компонента дизельного топлива.

4.1 Использование фракции 170-кк в качестве компонента дизельных, реактивных топлив и растворителя

Фракция 170-кк может использоваться как компонент дизельного топлива, но ограничения по ГОСТ 32511-2013 не позволяют использовать

фракцию в чистом виде. В Таблице 4.3 представлено сравнение фракции 170-кк с требованиями ГОСТ [170].

Из Таблицы 4.3 видно, что фракция 170-кк как товарное топливо не подходит по показателям плотности, температуре вспышки, вязкости и фракционному составу (показатели диаметра пятна износа и цетановое число достигаются введением соответствующих присадок).

Таблица 4.3 – Сравнение фракции 170-кк с требованиями ГОСТ

Показатель	Требуемое значение по ГОСТу 32511-2013 для ДТ-К5	Значение для фракции 170-кк
1	2	3
Цетановое число, не менее	51	41
Плотность при 15°C, кг/м ³	820-845	780
Массовая доля серы, мг/кг, не более	10	0,5
Температура вспышки, °C, выше	55	53
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °C), единицы по шкале	Класс 1	Класс 1
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60 °C, мкм, не более	460	779
Кинематическая вязкость при 40 °C, мм ² /с	2-4,5	1,01
Фракционный состав: При температуре 250 °C перегоняется, % об. менее	65	100
При температуре 350 °C перегоняется, % об. не менее	85	100
95% об. перегоняется при температуре, °C, не выше	360	
Предельная температура фильтруемости, °C, не выше (значения для сорта А-F)	5-(-20)	-50

Для идентификации потенциала данной побочной фракции как компонента товарного дизельного топлива производили оценку доли вовлечения данной остаточной гидроочищенной фракции в товарное дизельное топливо, компаундируя с гидроочищенным летним и зимним дизельным топливом. Оценку ввели по показателям, по которым фракция 170-кк не соответствует товарным ограничениям. Долю фракции в топливной композиции увеличивали шагом 5% об. На Рисунках 4.2-4.5 представлены зависимости изменения свойств топливных композиций от доли фракции 170-кк при получении топливной композиции товарного дизельного топлива летнего.

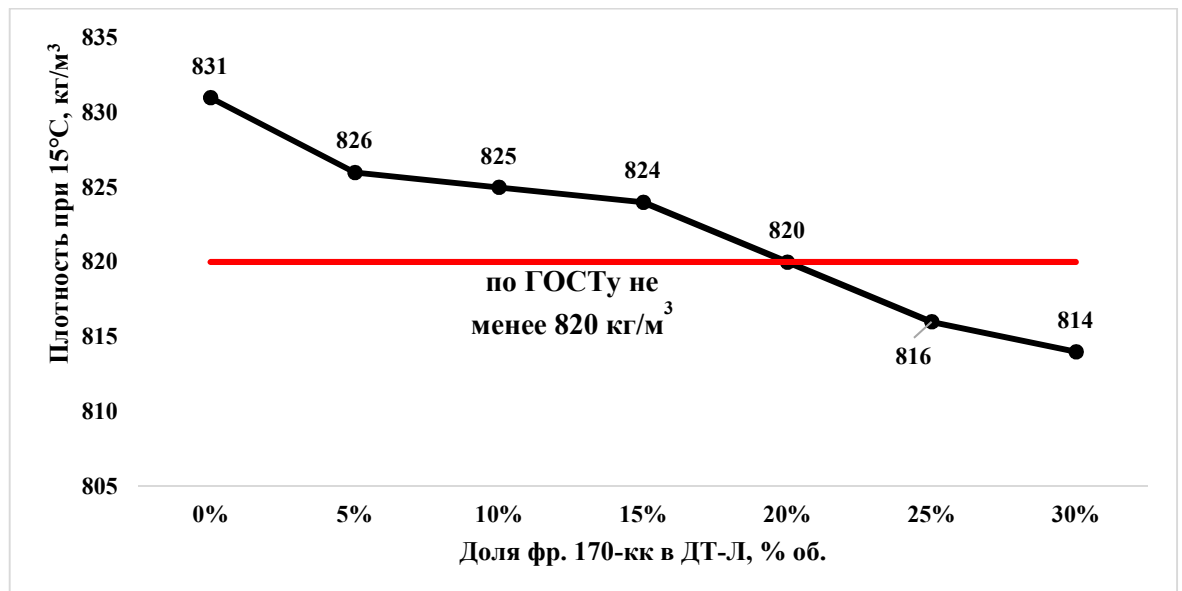


Рисунок 4.2 – Зависимость плотности топливной композиции при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо летнее

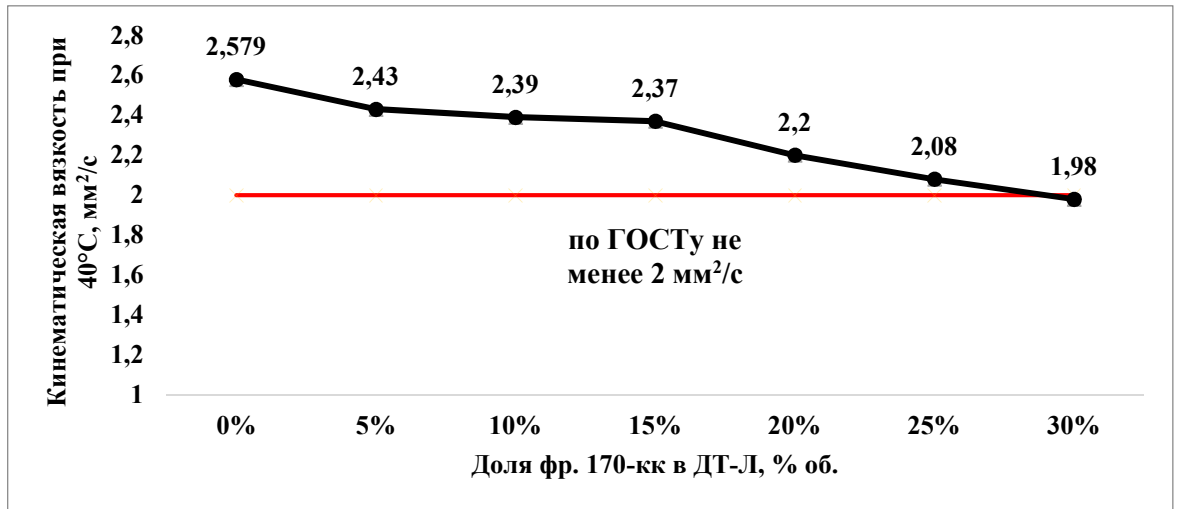


Рисунок 4.3 – Зависимость кинематической вязкости (при 40 °С) топливной композиции при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо летнее

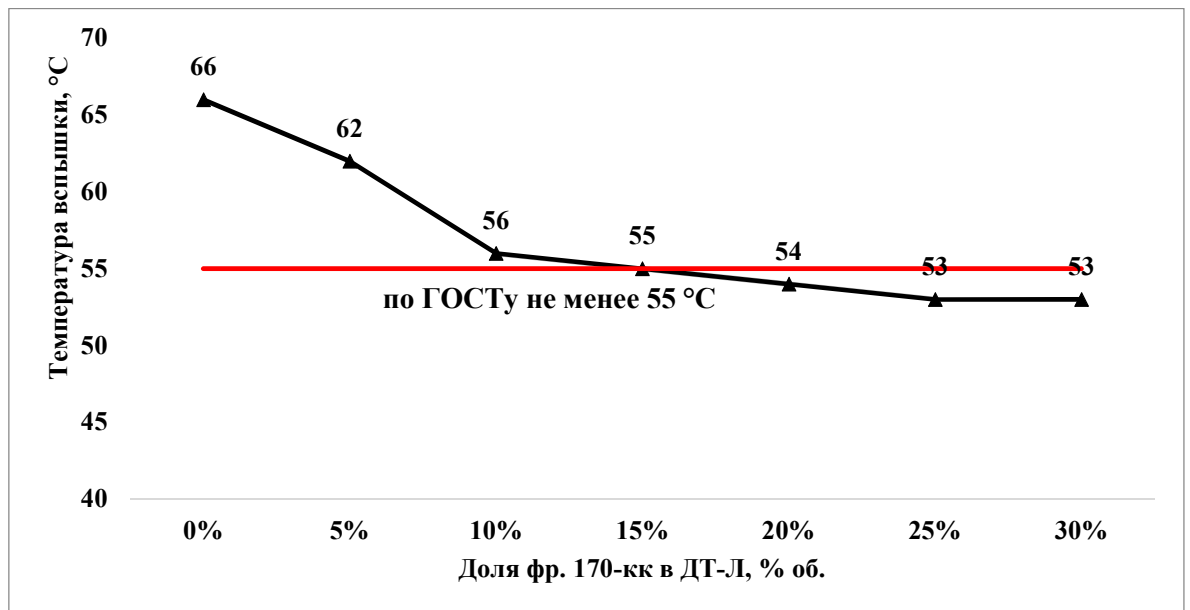


Рисунок 4.4 – Зависимость температуры вспышки топливной композиции при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо летнее

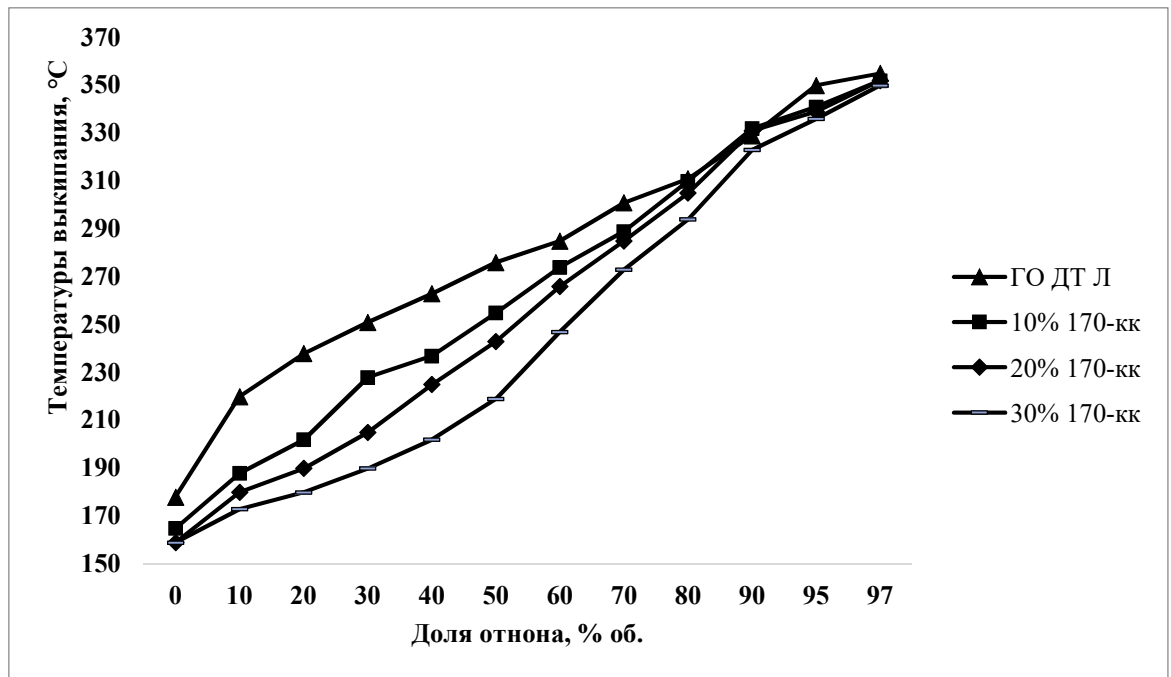


Рисунок 4.5 – Кривые разгонок топливных композиций при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо летнее

Из Рисунков 4.2-4.5 можно сделать вывод, что для сохранения качества товарного топлива по разным показателям фракцию можно вовлекать в разных количествах. Для удовлетворения композиции товарным ограничениям показателей качества в дизельном топливе летнем максимальная доля фракции 170-кк составляет: плотность – 20%, кинематическая вязкость – 25%, температура вспышки 15%. Максимальную долю фракции в товарном топливе оцениваем по наименьшему значению полученных показателей, т.е. для приготовления дизельного топлива летнего добавлять фракцию 170-кк можно не более 15%.

Фракция 170-кк имеет низкие температуру помутнения ($-46\text{ }^{\circ}\text{C}$) и предельную температуру фильтруемости ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), что задает потенциал для её использования в качестве дефицитного дизельного зимнего топлива. Оценку вовлечения фракции для получения топливной композиции товарного дизельного зимнего проводили аналогично. В качестве индикаторных показателей использовали плотность, температуру помутнения, кинематическую вязкость,

содержание легких фракций, выкипающих до 180 °С, полученные зависимости представлены на Рисунках 4.6-4.10.

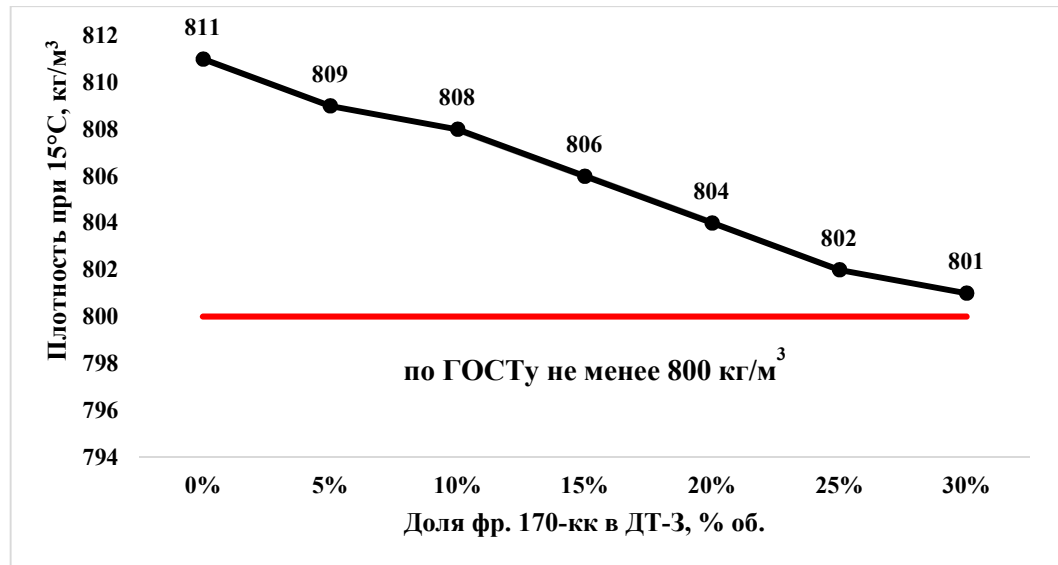


Рисунок 4.6 – Зависимость плотности топливной композиции при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо зимнее

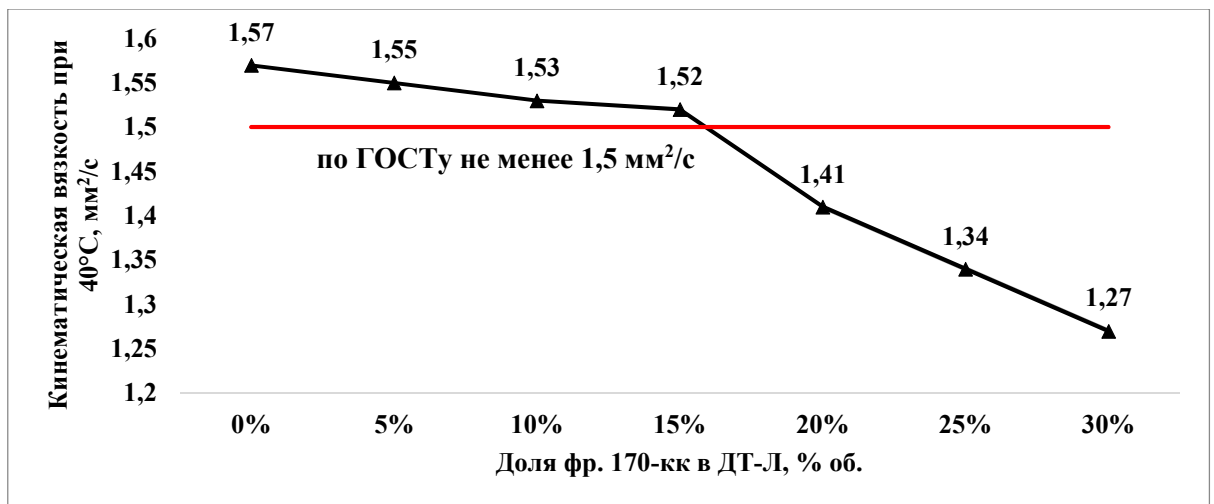


Рисунок 4.7 – Зависимость кинематической вязкости (при 40 °С) топливной композиции при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо зимнее

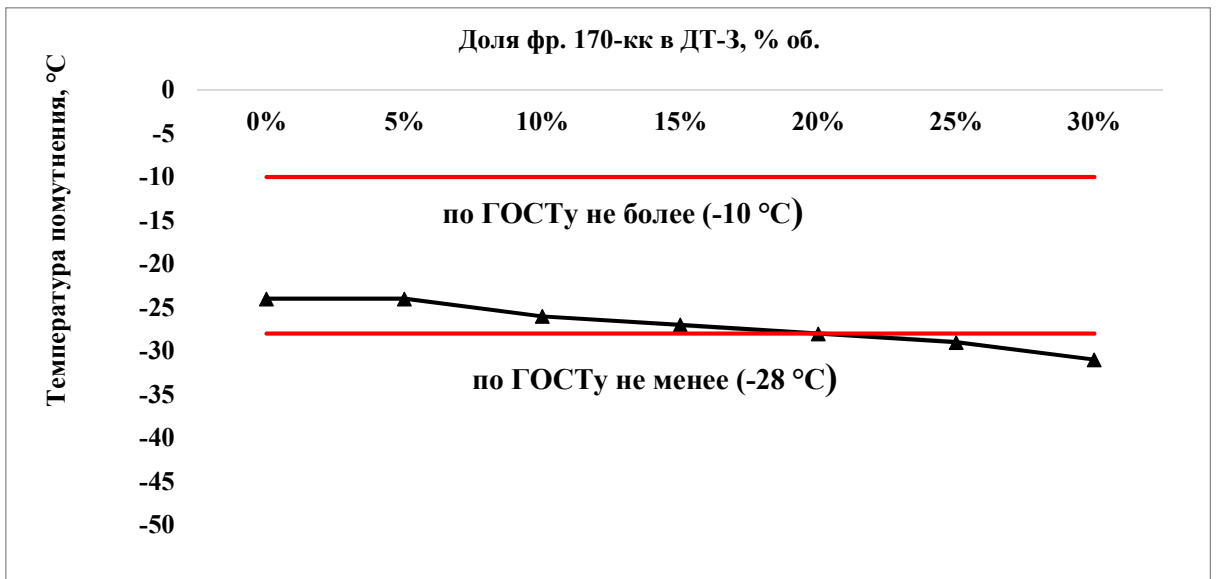


Рисунок 4.8 – Зависимость температуры помутнения топливной композиции при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо зимнее

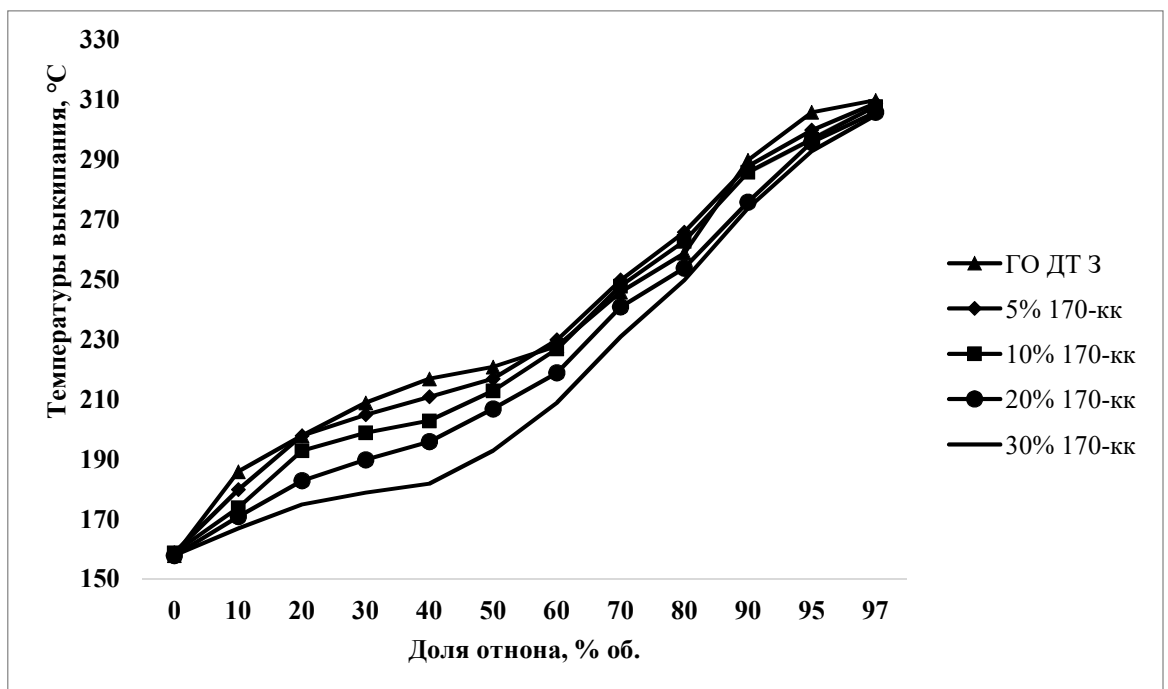


Рисунок 4.9 – Кривые разгонок топливных композиций при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо зимнее

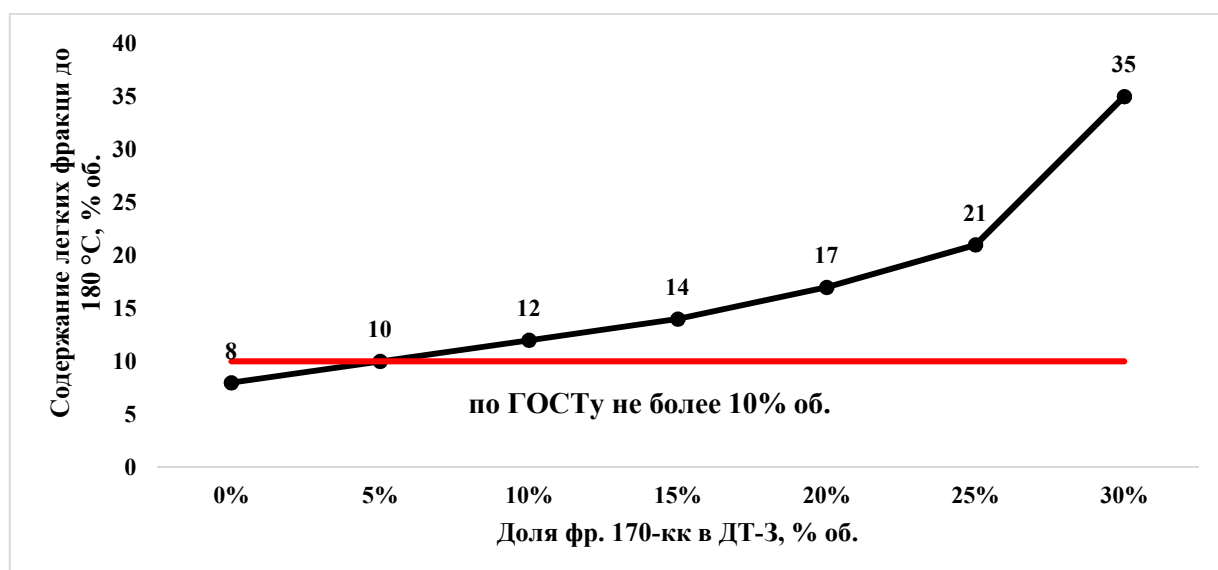


Рисунок 4.10 – Зависимость содержания легких фракций в топливной композиции при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо зимнее

По Рисункам 4.6-4.10 можно сделать следующий вывод: плотность всех смесей удовлетворяет требованиям ГОСТ, а кинематическая вязкость композиции с 15% фракции 170-кк максимально близко подходит к ограничению. По содержанию легких фракций, выкипающих до 180 °С, максимальная доля фракции 170-кк составляет 5% в композиции.

Таким образом, проведенное компаундирование с дизельными дистиллятами показало существенные ограничения по добавлению остаточной фракции гидрогенизата в товарное дизельное топливо: для зимнего дизельного топлива класса 3 – 5%, для летнего дизельного топлива 15%. Данная фракция слишком легкая по ФХС для дизельных топлив, поэтому необходимо найти ряд других направлений по её использованию.

Т.к. фракция 170-кк по ФХС похожа на бензино-керосиновые фракции, сравним её свойства с товарными ограничениями реактивных топлив по ГОСТ 10227-2013 (ТС-1) и ГОСТ 32595-2013 (Джет А-1) [171,172]. Сравнение приведено в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Сравнение требований по ГОСТ 10227-2013, ГОСТ 32595-2013 и ФХС фракции 170-кк

Показатель	Требуемое значение по ГОСТ 10227-2013 ТС-1	Требуемое значение по ГОСТ Р 52050-2020 Джет А-1	Значение для фракции 170-кк
1	2	3	4
Плотность при 20 °С, кг/м ³	не менее 775	775-840	776
Температура начала кипения, °С не ниже не выше	- 150	- -	160
10% об. отгоняется при температуре °С, не выше	165	205	165
50% об. отгоняется при температуре °С, не выше	195	Не нормируется	169
90% об. отгоняется при температуре °С, не выше	230	-	178
98% об. отгоняется при температуре °С, не выше	250	300	198
Остаток от перегонки, % не более	1,5	1,5	1
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	42000	42800	44080*
Высота некопящего пламени, мм, не менее	25	25	26
Содержание фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более	5	7	Отсутствие
Вязкость при 20 °С, мм ² /с, не менее	1,25	-	1,2
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	28	38	53
Массовая доля ароматических, % мас., не более	22	25	25,6
Массовая доля общей серы, % не более.	0,2	0,25	0,00005

*-показатель рассчитан в Aspen Hysys

По Таблице 4.4 можно сделать вывод, что по требованиям ТС-1 фракция 170-кк как готовое реактивное топливо не подходит по началу кипения, кинематической вязкости и показателю содержания аренов, для доведения до товарных свойств требуется компаундирование с другими фракциями. Показатели качества Джет А-1 соответствуют ФХС фракции 170-кк кроме содержания

ароматических углеводородов, что решается компаундированием с другими фракциями. Т.е. как готовое реактивное топливо Джет А-1 или ТС-1 фракция 170-кк не может быть использована, только как компонент данных топлив.

Была рассмотрена возможность использования фракции 170-кк в качестве растворителя, соответствующего по ГОСТ 3134-78 (растворитель Уайт-Спирит), в Таблице 4.5 приведены сравнения показателей фракции с ГОСТ [173]. Остаточная фракция гидрогенизата подходит под требования производства Уайт-спирита, но содержание аренов в растворителе должно быть ниже. Как готовый растворитель исследованная фракция не подходит.

Таблица 4.5 – Сравнение свойств фракции 170-кк с требованиями ГОСТ 3134-78

Показатель	Значение	Значение для фр. 170-кк
1	2	3
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не выше	790	778
Фракционный состав:		
Температура начала перегонки, °С, не выше	160	160
10% перегоняется при, °С, не выше	170	165
90% перегоняется при, °С, не выше	195	178
До 200 °С перегоняется, %, не менее	98	100
Остаток в колбе, %, не более	2	1
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не менее	33	53
Анилиновая точка, °С, не выше	65	54*
Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	16	25
Массовая доля общей серы, %, не более	0,025	0,00005
Испытание на медной пластинке	Выдерживает	Выдерживает

*-показатель рассчитан в Aspen Hysys

4.2 Оценка фракции 170-кк как компонента сырья каталитического риформинга

Поскольку фракция 170-кк содержит углеводороды преимущественно, выкипающие до 180 °С (около 90%), можно сделать вывод, что данная фракция может быть использована в качестве компонента сырья каталитического риформинга, поэтому была произведена оценка возможности вовлечения её в сырьё риформинга бензинового профиля с использованием моделей риформингов со стационарным слоем катализатора и с НРК [169,174].

Стоит обратить внимание на ограниченное вовлечение фракции 170-кк в сырьё риформинга, поскольку 10% фракции представлены более высококипящими компонентами – конец кипения сырья для установок риформинга не должен превышать 180-183 °С ввиду увеличивающейся разницы температур кипения сырья и продукта риформинга с утяжелением сырьевой фракции. Вместе с этим при увеличении конца кипения сырья поверхность катализатора покрывается слоем кокса быстрее. Положительным аспектом утяжеления сырья является увеличение конверсии углеводородов в ароматические структуры, рост выхода риформата.

Для определения предела добавления тяжелой бензиновой фракции в сырьё риформинга производили компаундирование в Aspen Hysys. Полученные результаты компаундирования представлены в Таблице 4.6

Из Таблицы 4.6 видно, что конец кипения сырья приближается к 180 °С при содержании фракции 170-кк 20% мас., что является пределом.

В Таблице 4.7 представлен технологический режим верифицированной модели установки риформинга со стационарным слоем катализатора. Для определения влияния остаточной фракции на процесс риформинга увеличивали долю фракции 170-кк в сырье с шагом 5%. Такие параметры, как температуру на входе в реактора, давление в реакторном блоке и расход ЦВСГ оставили неизменными. На Рисунках 4.11-4.17 представлены расчетные зависимости параметров установки от доли фракции 170-кк в сырье риформинга.

Таблица 4.6 – Результаты компаундирования сырья риформинга с фракцией 170-кк в Aspen Hysys

Фракционный состав сырья, % выкипает при температуре, °С	Ограничения по фракционному составу сырья каталитического риформинга	Сырье риформинга бензинового профиля	Фр. 170-кк	Доля фракции 170-кк в сырье риформинга, % мас.			
				5	10	15	20
Начало кипения, °С	Не ниже 65	76	160	76	76	76	77
10% выкипает при, °С	Не ниже 87	88	163	88	89	90	90
30% выкипает при, °С	-	103	165	104	105	106	106
50% выкипает при, °С	-	117	170	117	118	120	121
70% выкипает при, °С	-	133	173	136	141	144	144
90% выкипает при, °С	-	160	179	162	162	162	165
98% выкипает при, °С	Не выше 180	172	198	173	177	178	179

Таблица 4.7 – Технологический режим установки риформинга со стационарным слоем катализатора

Параметр		Значение
1		2
Сырьё		
Температура, °С		140
Расход	т/ч	20,2
	% мас.	100
Реакторный блок		
Давление в сепараторе, МПа		2,4
Давление на выкиде циркулирующего компрессора, МПа		2,9
Температура на входе в 1/2/3 реактор, °С		476/476/476
Перепад температур 1 реактора, °С		41,4
Перепад температур 2 реактора, °С		9,0
Перепад температур 3 реактора, °С		-0,15
Расход ЦВСГ, нм ³ /ч		57990
Чистота ЦВСГ, % об.		77
Продукты		

1	2	3
Отдувочный ВСГ	т/ч	1,25
	% мас.	6,2
Рефлюкс	т/ч	1,39
	% мас.	6,9
Газ стабилизации	т/ч	1
	% мас.	5,0
Риформат	т/ч	16,6
	% мас.	81,9
Содержание углеводородов в риформате, % мас.		
Содержание аренов		54,3
Содержание парафинов		41,27
Содержание нафтенов		3,57
Содержание олефинов		0,86

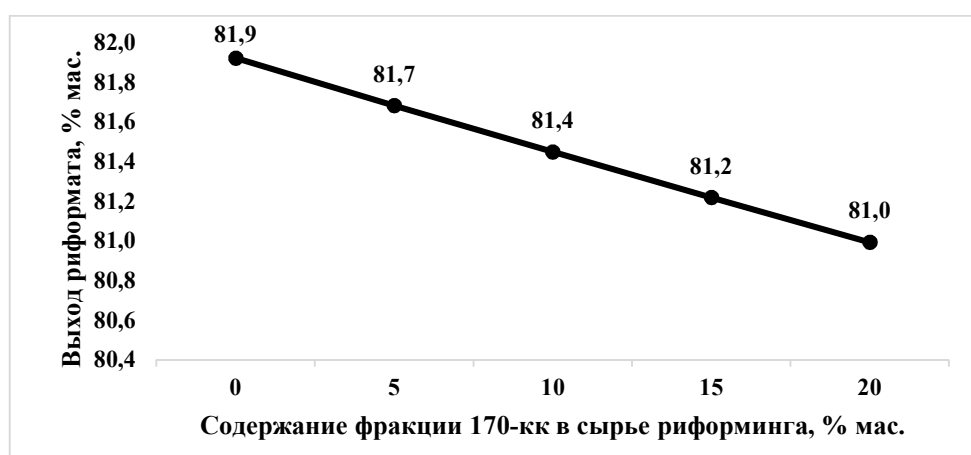


Рисунок 4.11 – Зависимость выхода риформата от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга



Рисунок 4.12 – Зависимость выхода газа стабилизации, рефлюкса и отдувочного ВСГ от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

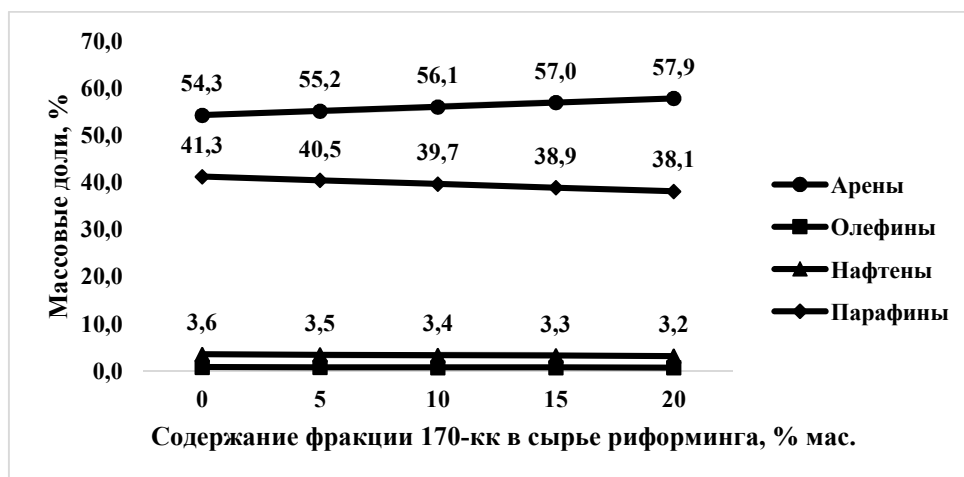


Рисунок 4.13 – Зависимость содержания углеводородов от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

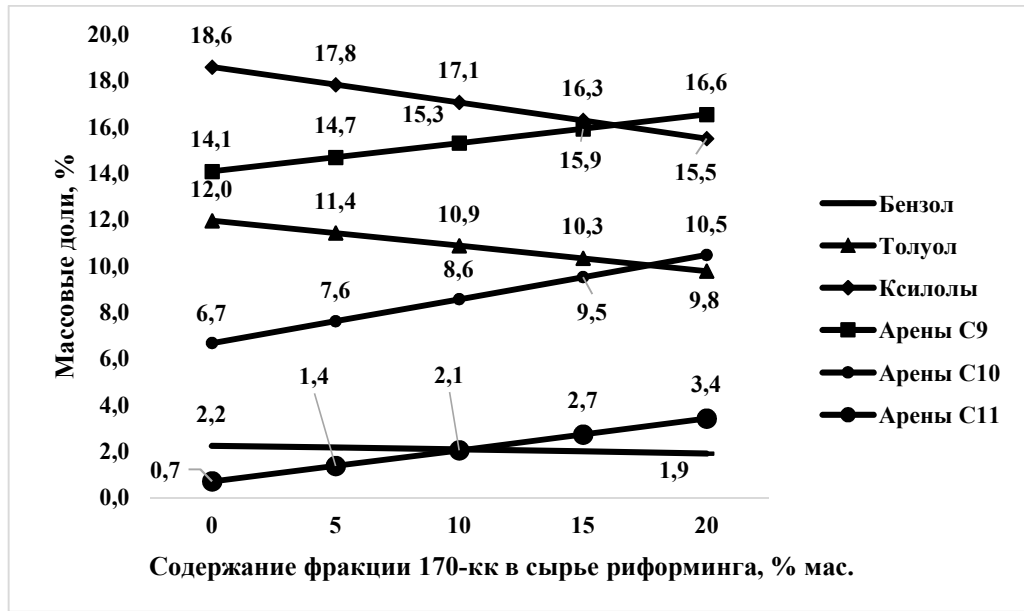


Рисунок 4.14 – Зависимость содержания ароматических углеводородов от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

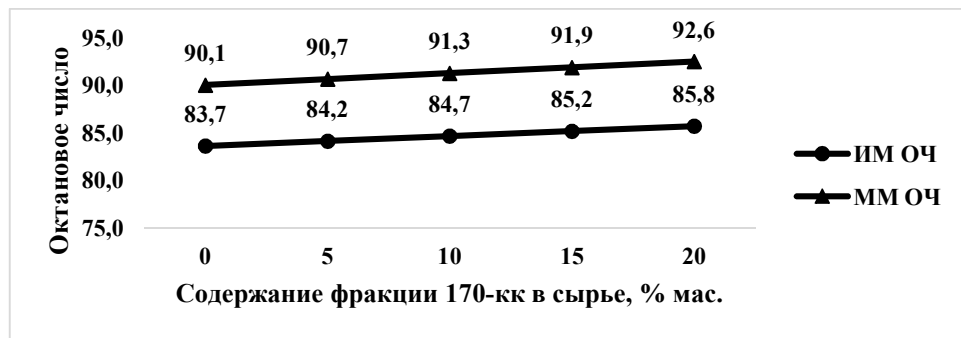


Рисунок 4.15 – Зависимость октанового числа от содержания 170-кк в сырье риформинга

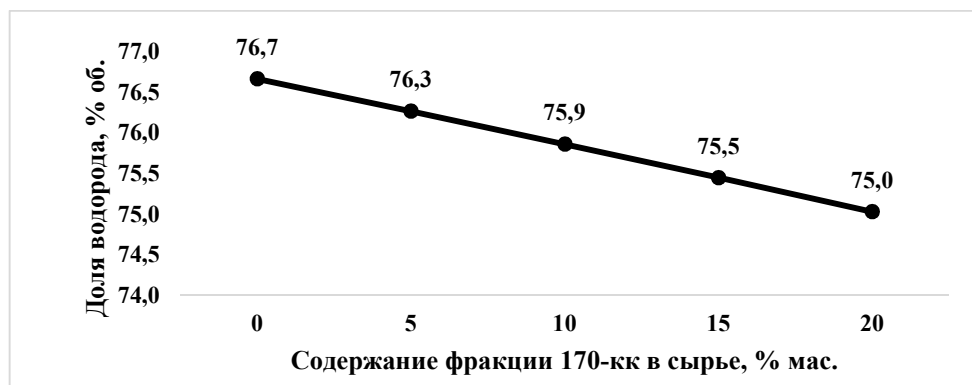


Рисунок 4.16 – Зависимость содержания водорода в ВСГ от содержания 170-кк в сырье риформинга



Рисунок 4.17 – Зависимость перепадов температур в реакторном блоке от содержания 170-кк в сырье риформинга

Из полученных зависимостей видно, что при использовании фракции 170-кк в качестве компонента сырья риформинга со стационарным слоем катализатора выход риформата снижается (на 0,9%) при одновременном росте выхода рефлюкса. Отдув ВСГ совместно с долей водорода падает (на 0,1% и 1,6% соответственно). Уменьшение суммарного перепада температур по реакторам (на 4,9 °C) также свидетельствует о интенсификации протекании реакций гидрокрекинга, чем обусловлено уменьшение выхода риформата с ВСГ.

Стоит отметить, что при снижении выхода риформата содержание ароматических углеводородов увеличилось на 3,6% мас. при максимальном вовлечении остаточной фракции гидрогенизата (20%). Октановое число продукта возросло на 2,5 пункта по ИМ и на 2,1 по ММ за счет снижения доли парафинов и увеличения доли ароматических углеводородов. Рост ароматических углеводородов также обусловлен более легким протеканием реакций дегидроциклизации тяжелых парафиновых и изопарафиновых углеводородов. При этом содержание бензола, толуола и ксилолов снижается с одновременным увеличением ароматических углеводородов $C_{9,10}$. (на 6,3%) Содержание бензола при максимальном вовлечении остаточного гидрогенизата снизилось 0,3% мас.

Т.е. можно сделать заключение, что ограниченное вовлечение фракции 170-кк в сырье риформинга со стационарным слоем позволяет увеличить октановое число продукта и содержание ароматических углеводородов при одновременном снижении содержания бензола. Вместе с этим идет рост содержания аренов C_{10} , что означает попадание аренов нафталинового ряда в товарный бензин, ухудшение показателя конца кипения и канцерогенных свойств бензина, а также ограниченное использование полученного riformата. Кроме того, наличие данных углеводородов ускорит дезактивацию катализатора риформинга, поэтому был исследован вариант вовлечения фракции в сырьё риформинга с непрерывной регенерацией катализатора.

Переработка фракции 170-кк на установке риформинга с НРК позволит снизить отрицательное влияние накопления коксовых отложений на катализаторе. Влияние тяжелой бензиновой фракции на процесс риформирования был оценен аналогично на модели установки риформинга с НРК, долю побочной фракции увеличивали в сырье с шагом 5%, результаты расчета модели представлены в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Сравнение результатов расчетов модели каталитического риформинга с добавлением побочной фракции 170-кк в сырьё

Параметр	Значение	Доля фракции 170-кк в сырье риформинга			
		170-кк 5% мас.	170-кк 10% мас.	170-кк 15% мас.	170-кк 20% мас.
1	2	3	4	5	6
Сырьё риформинга с НРК					
Температура, °С	120				
Расход, т/ч	102,3				
Реакторный блок					
Давление в сепараторе, МПа	0,78				
Температура на входе в 1/2/3/4 реактор, °С	457/500/500/500				

Продолжение таблицы 4.8

1			2	3	4	5	6
Перепад температур реактора, °С	1		58,07	58,50	58,94	59,41	59,90
Перепад температур реактора, °С	2		54,28	54,41	54,53	54,65	54,77
Перепад температур реактора, °С	3		31,60	31,61	31,63	31,64	31,64
Перепад температур реактора, °С	4		16,81	16,55	16,27	15,97	15,67
Количество катализатора, кг/ч	кокса	на	3,68	4,93	6,13	7,30	8,42
Расход ЦВСГ, нм ³ /ч			116600				
Чистота ЦВСГ, % об.			83,4	83,7	84,0	84,3	84,6
Продукты							
Отдувочный ВСГ, % мас.			11,9	11,8	11,6	11,5	11,4
Рефлюкс, % мас.			3,2	2,8	2,5	2,1	1,8
Газ стабилизации, % мас.			1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
Риформат, % мас.			83,8	84,2	84,6	85,0	85,4
Октановое число по ИМ			99,91	100,60	101,30	102,00	102,72
Октановое число по ММ			88,12	88,69	89,26	89,83	90,41
Содержание углеводородов в риформате, % мас.							
Арены			69,90	70,83	71,76	72,70	73,65
Парафины			10,69	10,35	10,00	9,64	9,26
Нафтены			0,66	0,64	0,61	0,59	0,56
Олефины			1,56	1,50	1,44	1,39	1,33
Бензол			3,88	3,68	3,48	3,29	3,10
Толуол			19,05	18,07	17,10	16,13	15,18
Ксилолы			26,44	25,12	23,82	22,53	21,25
Арены С ₉			18,22	18,49	18,76	19,03	19,30
Арены С ₁₀			2,12	4,31	6,48	8,64	10,78
Арены С ₁₁			0,19	1,11	2,03	2,93	3,83

Из Таблицы 4.8 можно сделать вывод, что увеличение доли остаточного гидрогенизата сказывается на показателях процесса неоднозначно: с одной стороны, при добавлении 20% фракции 170-кк идет улучшение показателей процесса, т.е. увеличивается выход риформата (на 1,6%), его октановое число (на 2,8 пункта), чистота циркулирующего ВСГ (на 1,6%) и содержание ароматических углеводородов (на 3,8%), что связано с превращением углеводородов C_{10} - C_{11} (доля выросла на 12,3%). Увеличение выхода риформата и доли водорода в ВСГ в модели риформинга с непрерывной регенерацией по сравнению с риформингом в стационарном слое можно объяснить интенсификацией реакции дегидроциклизации за счет низкого давления (0,78 МПа) и повышенных температур. С другой стороны, идет уменьшение доли ароматических углеводородов C_6 - C_8 (на 9,8%) и снижение выхода отдувочного ВСГ (на 0,5%) при сохранении загрузки установки. Выход кокса на катализаторе при этом растет в 2,3 раза, что можно объяснить интенсификацией реакций уплотнения высококипящих углеводородов фракции 170-кк.

Выход ароматических углеводородов C_{10+} , которые должны быть представлены углеводородами нафталинового ряда, существенно возрастает (на 12,3%), что негативно влияет на конец кипения риформата и ограничивает его вовлечение в товарные топливные композиции. Поэтому необходимо предварительно отделить тяжелую фракцию ароматического концентрата C_{10+} ректификацией. Способ переработки такого концентрата описан в патенте [91], где авторами разработан способ получения высокоплотных реактивных топлив марок Т-6 и Т-8В путем гидрирования остатка C_{10+} – продукта комплекса производства ароматических углеводородов (КПА). Преимущество данного способа заключается в использовании высокоактивных катализаторов, т.к. необходимо гидрировать бессернистое сырьё, что позволяет проводить процесс при низких температурах и давлениях, в отличие от процессов получения топлив Т-8В при глубоком гидрировании легких каталитических газойлей при давлении выше 150 атмосфер. Малое количество производимого ароматического концентрата и ограничение фракционного состава сырья установки ССР сдерживают

использование данной технологии, но вовлечение фракции 170-кк в сырьё установки CCR позволяет интенсифицировать получение ароматических углеводородов C₁₀₊ в 6 раз и делает его производство экономически выгодным.

При отделении ароматического концентрата C₁₀₊ октановое число товарного риформата и его выход должны снизиться, поэтому потребуется увеличение производительности установки. В Таблице 4.9 представлены характеристики продуктов разделения товарного риформата при отделении аренов C₁₀₊.

Из Таблицы 4.9 можно сделать вывод, что при добавлении фракции 170-кк и отделении ароматического концентрата C₁₀₊ октановое число по ИМ товарного риформата снижается на 1,2 пункта, выход риформата снижается на 9,2% мас., содержание бензола снижается на 0,3% мас. Выход ароматического концентрата повысился на 11%. Для компенсации снижения октанового числа и выхода риформата потребуется увеличение загрузки установки и повышение температуры.

Таблица 4.9 – Состав продуктов разделения стабильного риформата

Углеводороды		Гидрогенизат	80% гидрогенизата +20% фр. 170-кк	100% гидрогенизата + 20% фр. 170-кк
1		2	3	4
Стабильный риформат				
Парафины, % мас.		10,7	9,3	10,3
Изопарафины, % мас.		17,2	15,2	16,4
Арены, % мас.		69,9	73,6	71,2
Олефины, % мас.		1,6	1,3	1,5
Бензол, % мас.		3,9	3,1	3,1
Толуол, % мас.		19,0	15,2	15,3
Ксилолы, % мас.		26,4	21,3	21,4
Арены C ₉ , % мас.		18,2	19,3	18,7
Арены C ₁₀ , % мас.		2,1	10,7	9,2
Арены C ₁₁ , % мас.		0,2	3,8	3,2
ОЧ по ИМ		99,9	102,7	100,5
ОЧ по ММ		88,1	90,4	88,8
Расход	т/ч	86,1	87,7	105,5
	% мас.	83,8	85,4	86,0
Легкий риформат (без C ₁₀₊)				
Бензол, % мас.		4,0	3,6	3,6
Толуол, % мас.		19,5	17,8	17,6
Ксилолы, % мас.		27,0	25,0	24,5
Арены A ₉ , % мас.		17,2	20,9	19,7

1		2	3	4
Арены A ₁₀ , % мас.		0,0	0,0	0,0
Содержание аренов, % мас.		67,7	67,3	65,4
ОЧ по ИМ		98,9	97,7	96,0
ОЧ по ММ		87,7	88,1	86,6
Расход	т/ч	84,1	74,7	92,2
	% мас.	81,9	72,7	75,1
Тяжелый рифорват (C ₁₀₊)				
Арены C ₆ -C ₉ , % мас.		0,0	0,0	0,0
Арены A ₁₀ , % мас.		91,7	72,5	72,9
Арены A ₁₁ , % мас.		8,2	25,7	25,1
Арены A ₁₂₊ , % мас.		0,0	1,0	1,0
ОЧ по ИМ		143,7	133,3	134,1
ОЧ по ММ		106,1	104,6	105,0
Расход	т/ч	2,0	13,0	13,3
	% мас.	1,9	12,7	10,9

Таким образом, можно сделать вывод, что вовлечение фракции 170-кк в сырьё установки риформинга с НРК бензинового профиля позволит увеличить выработку потенциального сырья для получения высокоплотных реактивных топлив Т-6, Т-8В. Схема переработки фракции 170-кк представлена на рисунке 4.18.

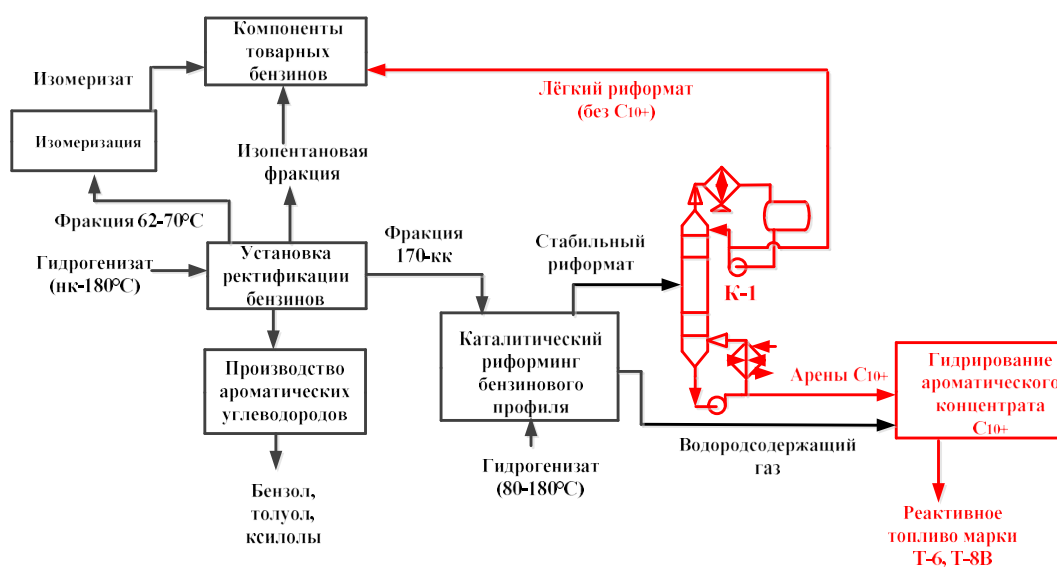


Рисунок 4.18 – Технология переработки фракции 170-кк с получением высокоплотного реактивного топлива

Поскольку высокоплотное реактивное топливо получают путем глубокого гидрирования нафталинов C_{10+} , задача исследования путей образования углеводородов C_{10+} с ароматической структурой является актуальной. Ароматические углеводороды в процессе риформинга получают преимущественно через реакцию дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафиновых углеводородов.

По результатам проведенных хроматографических анализов, бициклические и полинафтеновые углеводороды отсутствуют во фракциях 70-170 С и 170-кк. Исходя из этого можно сделать предположение, что образование бициклических ароматических углеводородов нафталинового ряда происходит вследствие протекания реакции дегидроциклизации и дегидроизомеризации парафиновых углеводородов $C_{10}-C_{11}$, а не реакции прямого дегидрирования.

Для определения содержания доли бициклических ароматических углеводородов в ароматическом концентрате C_{10+} , который получают на установке четкой ректификации ксилолов на комплексе производства ароматических углеводородов, был проведен анализ на хромато-масс-спектрометре, результаты анализа представлены в Таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Углеводородный состав ароматического концентрата C_{10+}

Углеводороды	Содержание в образце, % мас.
Алканы	-
Циклоалканы и алкены	-
Алкилбензолы	71,14
Алкилинданы и алкилтетралины	3,73
Алкилнафталины и полиароматические углеводороды	22,48
Алкилфлуорены	0,14
Алкилбифенилы	2,51
Циклоалкены, бициклоалканы и алкадиены	-
Итого	100

Из таблицы 4.10 видно, что доля бициклических углеводородов в концентрате составляет 22,5%, однако поскольку в состав комплекса также включены установки трансалкилирования и изомеризации ксилолов, нафталины могут образовываться не только в процессе каталитического риформинга. Для определения содержания доли бициклических углеводородов, образуемых именно в процессе риформинга, была проведена разгонка риформата с дальнейшим определением доли бициклических углеводородов в остатке риформата. В таблице 4.11 представлен состав 10% остатка риформата.

Таблица 4.11 – Углеводородный состав 10% остатка риформата

Углеводороды	Арены	Моноциклические арены	Бициклические арены
C ₆	0,2	0,2	-
C ₇	-	-	-
C ₈	6,5	6,5	-
C ₉	36,7	36,7	1,5
C ₁₀	38,2	33,2	5,1
C ₁₁	12,9	6,3	6,6
C ₁₂	3,0	0,2	2,8
C ₁₃	0,6	-	0,6
Всего	97,9	82,9	16,5

Из Таблицы 4.11 видно, что в 10% остатке риформата доля бициклических ароматических углеводородов составляет 16,5%. Т.е. мы можем сделать вывод, что нафталины при протекании реакций риформинга образуются не из полинафтеновых углеводородов через дегидрирование, а вследствие изменения структуры алкановых и нафтеновых углеводородов с одним циклом. Т.к. предполагается, что ароматические углеводороды нафталинового ряда образуется из парафиновых и нафтеновых углеводородов C₁₀-C₁₁, был исследован состав сырья и риформата установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. В Таблице 4.12 представлено содержание углеводородов C₉-C₁₁ в гидрогенизате и риформате, с учетом того, что доля риформата от сырья составляет 83,8%.

Таблица 4.12 – Выход углеводородов C₉-C₁₁ в гидрогенизате и риформате установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Углеводороды		Массовая доля, % мас.	
		сырьё	риформат
C ₉	Сумма алканов, нафтенов, олефинов	19,2	1,13 (0,95*)
	Арены	4,1	18,55 (15,6*)
C ₁₀	Сумма алканов, нафтенов, олефинов	2,2	0,09 (0,08*)
	Арены	0,3	5,15 (4,3*)
C ₁₁	Сумма алканов, нафтенов, олефинов	0,2	0,02 (0,02*)
	Арены	0,0	0,4 (0,33*)

*-выход на сырьё

Исходя из Таблицы 4.12 видно, что степень ароматизации неароматических углеводородов составляет более 90%. Аренов C₉ в ходе реакций образуется меньше, чем прореагировало суммарных неароматических углеводородов C₉. Интересно, что ароматических углеводородов C_{10,11} образовалось больше, чем потенциального сырья в виде парафино-нафтеновых углеводородов. Можно предположить, что эти углеводороды могут образовываться в результате конденсации моноциклических аренов с одновременным dealкилированием.

Выводы к главе 4

1. Установлено ограничение по вовлечению фракции 170-кк в товарные дизельные топлива не более 15% об. для дизельного топлива летнего и не более 5% об. дизельного топлива зимнего.
2. Остаточную фракцию гидрогенизата нельзя использовать как готовое реактивное топливо Джет А-1 и ТС-1, только как компонент.
3. Фракцию 170-кк нежелательно использовать в качестве компонента сырья каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора из-за возрастания содержания ароматических углеводородов нафталинового ряда в

товарном риформате (до 10,5% мас.) и повышения коксообразования на поверхности катализатора.

4. Фракцию 170-кк желательно вовлекать в качестве сырья каталитического риформинга с НРК бензинового профиля с дальнейшим отделением от риформата ароматического концентрата C_{10+} и его гидрированием для получения высокоплотных реактивных топлив. Вовлечение фракции 170-кк в сырье установки ССР позволит увеличить долю ароматического концентрата C_{10+} на 12,3%, что позволит расширить ресурс сырья для получения высокоплотных реактивных топлив марок Т-6 и Т-8В.

5. Показано, что в процессе риформинга образование ароматических углеводородов C_{10+} протекает не только через дегидроциклизацию парафинов и дегидроизомеризацию нафтенов, но и через конденсацию моноциклических структур. Образование нафталиновых углеводородов протекает без участия нафтенов бициклических структур.

ГЛАВА 5 ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРЕДФРАКЦИОНИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

5.1 Верификация модели установки предфракционирования бензинов

Схема предфракционирования гидроочищенных бензиновых фракций производства ароматических углеводородов представлена на Рисунке 4.1. При ознакомлении с технологической схемой были выдвинуты предположения по неэффективной организации процесса ректификации, поэтому при использовании программного обеспечения Aspen Hysys создана и верифицирована модель установки ректификации с использованием информации по углеводородным составам продуктов (Таблица 2.1). Сырьё установки получено обратным смешением продуктов. Режимные параметры модели представлены в Таблице 5.1, энергозатраты, затраченные на реализацию процесса представлены в Таблице 5.2 [175].

Таблица 5.1 – Режимные параметры модели установки предфракционирования бензиновых фракций

Режимный параметр		Единица измерения	DT 1	DT 2	DT 3
Расход потоков	Сырьё	т/ч / %	117,4 / 100	111,4/94,9	97,9/83,4
	Дистиллят		6/5,1	97,9/83,4	15/12,8
	Боковой погон		-	10/8,5	-
	Кубовый продукт		111,4/94,9	3,5/3	82,9/70,6
Расход орошения		т/ч	163	-	81,3
Давление	Верх	МПа (изб.)	0,23	0,44	0,05
Температура	Сырьё	°С	116	145	112
	Верх		66	186	69
	Орошение		57	-	55
	Низ		138	256	137

Таблица 5.2 – Энергетические потоки установки предфракционирования

Энергетический поток	Размерность	Колонна DT-1	Колонна DT-2	Колонна DT-3
Теплоподвод в куб колонны	МВт	17,6	10,9	- ¹
Охлаждение верха		15,7	-	9,8
Общие энергозатраты по колоннам	МВт	33,3	10,9	9,8
Охлаждение сырья перед колонной деизопентанизацией	МВт	2,0		
Охлаждение сырья перед колонной деизогексанизацией	МВт	1,98 ²		
Итого	% от общих энергозатрат	60,5	19,8	17,8
Общие энергозатраты по установке	МВт	55		

¹ – куб колонны DT-3 обогревается парами верха колонны DT-2;

² – тепло потока используется для нагрева других потоков производства ароматических углеводородов, поэтому вычитается из общей суммы энергозатрат.

После верификации модели выявлено, что при реализации процесса разделения бензина на фракции, 60,5% от общих энергозатрат приходится на колонну DT-1 в которой выделяют ~ 5% продукта от общего потока.

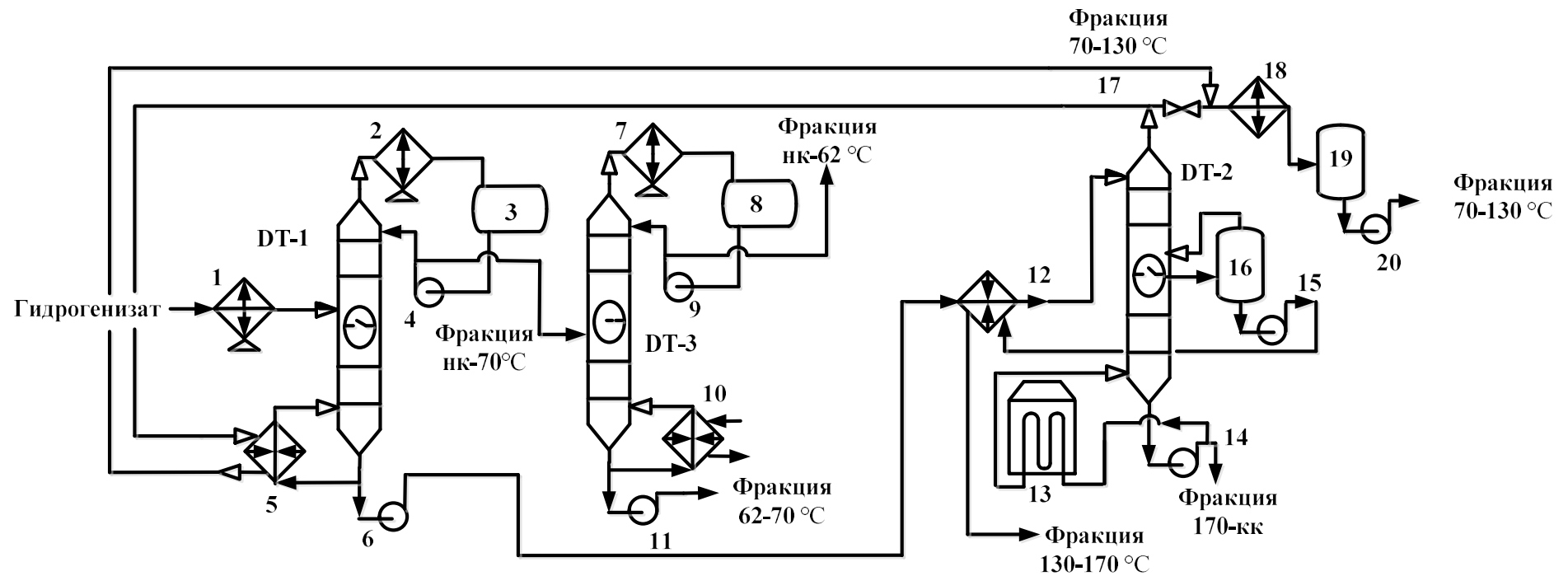
5.2 Модернизация технологических схем фракционирования

Особенностью схемы является использование тепла конденсации потока паров колонны DT-2 в качестве нагрева куба колонны DT-3. Клапан, регулирующий температуру куба DT-3, ограничивая движение паров, создает высокое давление в колонне DT-2, за счет чего возрастает нагрев куба колонны. В колонне предварительной деизопентанизации DT-1 для получения изопентана

высокой чистоты поддерживают высокое флегмовое число (27,7), для чего требуется увеличение подогрева куба колонны ДТ-1. Сырье изомеризации (фракция 62-70 °С) выделяют только в последней колонне, т.е. углеводороды фракции последовательно проходят три колонны, где участвуют в тепло- и массообмене. Все выше перечисленные факторы увеличивает затраты на ректификацию, поэтому были рассмотрены варианты изменения технологической схемы при сохранении выработки продуктов и их качества для оптимизации энергозатрат.

Схемы модернизации схемы фракционирования представлены на Рисунках 5.1-5.4. Результаты расчета технологического режима и энергоёмкости процесса представлены в Таблице 5.3. Модернизация модели текущей технологической схемы выполнялась с сохранением материального баланса и качества потоков.

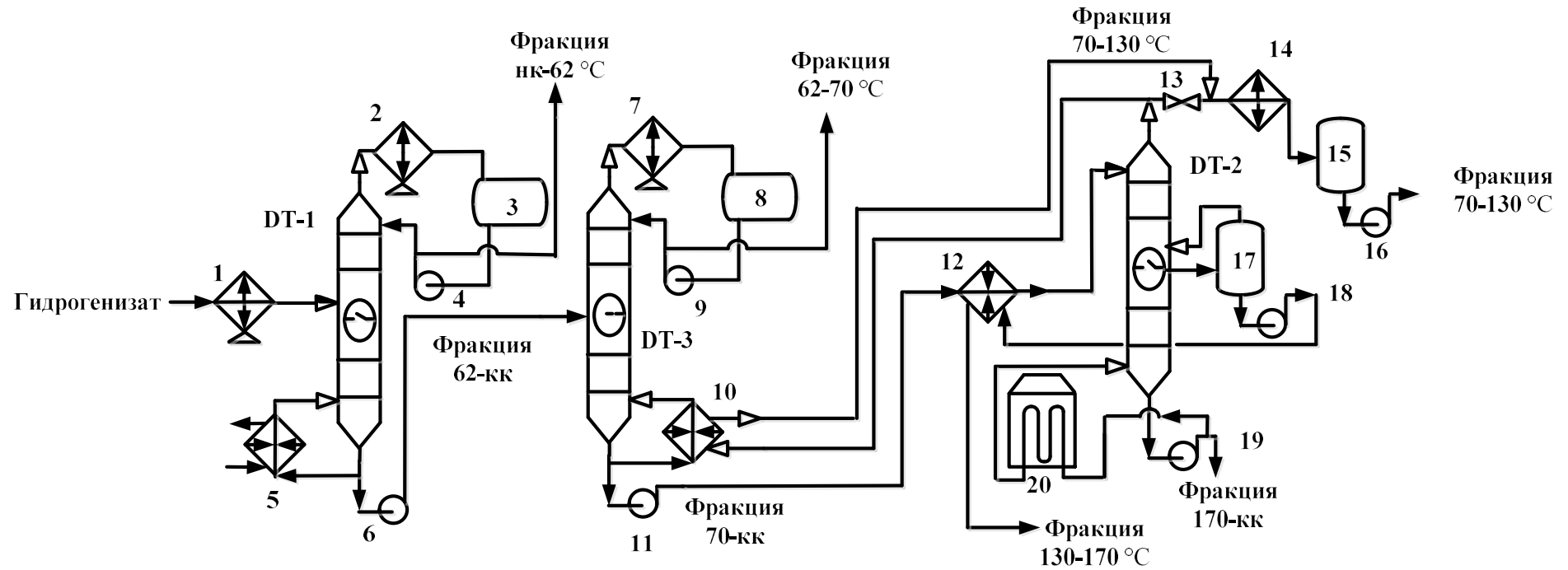
Схема №1 подразумевает выделение в колонне ДТ-1 вместе с изопентаном фракции 62-70 °С. Большой расход орошения в колонне ДТ-1 (базовый вариант) как раз обусловлен потребностью удаления пентанов, изогексанов и гексанов из изопентана, что приводит к необходимости большого подвода тепла к кубу колонны. Отсутствие необходимости поддержания высокого содержания изопентана в дистилляте приводит к снижению подачи орошения и температуры куба в колонне ДТ-1. Из гидрогенизата выделяют фракцию нк-70 °С в колонне ДТ-1 при давлении 0,1 МПа, расход орошения 60 т/ч на 64% ниже по сравнению с базовым вариантом. Далее фракцию нк-70 °С разделяют в колонне ДТ-3 при давлении 0,1 МПа на нк-62 °С и 62-70 °С, расход орошения в колонне на 26% ниже. Фракцию 70-кк разделяют в колонне ДТ-2 на фракции 70-130 °С, 130-170 °С и 170-кк, при этом фракция 70-130 °С обогревает куб колонны ДТ-1. Потребность в нагреве куба колонны ДТ-2 и ДТ-1 соответственно ниже. Таким образом, общие энергозатраты сокращаются на 40,5%. Недостатком схемы является необходимость полной конденсации паров фракции 70-130 °С в теплообменнике до жидкой фазы и аккумуляции в накопительной емкости.



DT-1 – колонна дегексанизации; DT-2 – колонна отделения тяжелых фракций;

DT-3 – колонна деизопентанизации; 1,2,7– аппараты воздушного охлаждения; 3, 8 – ёмкости орошения; 4,6, 9, 11,14,15,20 – насосы; 5, 10 – ребойлеры; 12 – теплообменник подогрева сырья колонны; 13 – печь нагрева куба колонны отделения тяжелых фракций; 16 – стриппинг-секция; 17 – регулирующий клапан; 18 – рекуперативный теплообменник; 19 –
буферная ёмкость сырья каталитического риформинга

Рисунок 5.1 – Предлагаемая схема предфракционирования гидроочищенных бензиновых фракций (вариант №1)



DT-1 колонна деизопентанизации (деизогексанизации); DT-2 – колонна отделения тяжелых фракций;

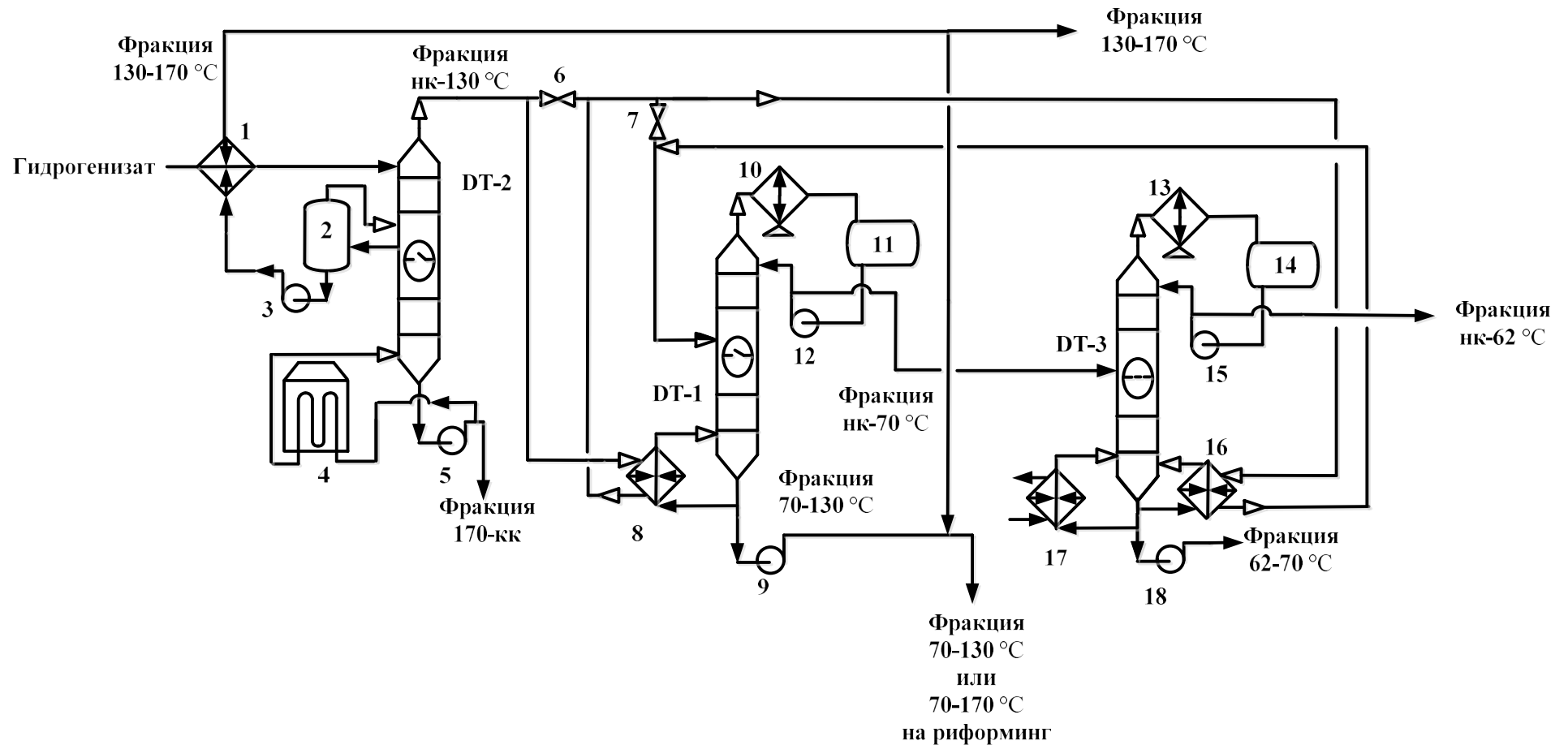
DT-3 – колонна дегексанизации; 1,2,7 – аппараты воздушного охлаждения; 3,8 – ёмкости орошения;

4,6,9,11,16,18,19 – насосы; 5, 10 – ребойлеры; 17 – стриппинг-секция 12 – теплообменник подогрева сырья колонны;

13 – регулирующий клапан; 14 – рекуперативный теплообменник; 15 – буферная ёмкость сырья каталитического

риформинга; 20 – печь нагрева куба колонны отделения тяжелых фракций

Рисунок 5.3 – Схема предфракционирования гидроочищенных бензиновых фракций (вариант №3)



DT-1 колонна деизопентанизации (деизогексанизации); DT-2 – колонна отделения тяжелых фракций; DT-3 – колонна дегексанизации; 1 – теплообменник подогрева сырья колонны; 2 – стриппинг-секция; 3, 5, 9, 12, 15, 18 – насосы; 4 – печь нагрева куба колонны отделения тяжелых фракций; 6, 7 – регулирующий клапан; 8, 16, 17 – ребойлеры; 10, 13 – аппараты воздушного охлаждения; 11, 14 – ёмкости орошения; 8 – теплообменник охлаждения сырья колонны

Рисунок 5.4 – Предложенная схема установки разделения гидроочищенного бензина (вариант №4)

Таблица 5.3 – Режимные параметры установки предфракционирования при различных вариантах модернизации

Режимный параметр		Единица измерения	1 вариант			2 вариант			3 вариант			4 вариант		
			DT-1	DT-2	DT-3	DT-1	DT-2	DT-3	DT-1	DT-2	DT-3	DT-1	DT-2	DT-3
Расход	Сырьё	т/ч	117,4	96,4	21	103,9	117,4	21	117,4	96,4	111,4	103,9	117,4	21
	Орошение		60	-	60	100	-	60	166	-	80	70	-	52
	Дистиллят		21	82,9	6	21	103,9	6	6	82,9	15	21	103,9	6
	Боковой погон		-	10	-	-	10	-	-	10	-	-	10	-
	Кубовый продукт		96,4	3,5	15	82,9	3,5	15	111,4	3,5	96,4	82,9	3,5	15
Давление	Верх	МПа	0,1	0,44	0,1	0,1	0,44	0,1	0,1	0,44	0,1	0,1	0,44	0,1
Температура	Сырьё	°С	116	149	63	154	156	62	116	150	143	110	156	62
	Верх		73	195	49	73	162	49	66	195	80	73	182	49
	Орошение		62	-	46	62	-	46	57	-	73	62	-	45
	Низ		132	254	71	130	253	71	138	253	133	130	255	76
Затраты энергии														
Теплоподвод в куб колонны		МВт	-	9,6	6,2	-	10,3	6,2	17,6	9,5	-	.*	10,3	.*
Охлаждение верха колонны			7,9	-	6,1	12,1	-	6,1	15,7	-	9	8,9	-	5,4
Охлаждение перед колонной			2,9			-			2,9			-		
Отвод тепла в теплообменнике			0			0			0			0		
Дополнительный ввод тепла ребойлером			0			0			0			2,3		
Итого			7,9	9,6	12,3	12,1	10,3	12,3	33,3	9,5	9	8,9	10,3	5,4
Общие энергозатраты			29,8			34,7			54,7			26,9		

В схеме №2 предлагается предварительно выделить из гидрогенизата тяжелые фракции 130-170 °С и 170-кк в колонне ДТ-2 при давлении 0,46 МПа. Ввод сырья с повышенным расходом в ДТ-2 должен увеличивать теплоподвод в куб колонны, но поскольку потребности в предварительном охлаждении гидрогенизата больше нет, более нагретое сырьё поступает на первую тарелку ДТ-2. Обогрев куба колонны ДТ-1 парами ДТ-2 позволяет полезно использовать тепло конденсации паров, но тепло потока не рекуперировано полностью, поэтому сырьё колонны ДТ-1 поступает с температурой 154 °С, и приходится поддерживать высокий расход орошения для предотвращения попадания тяжелых компонентов в дистилляте ДТ-1. Это соответственно увеличивает затраты на теплосъем. Колонна ДТ-3 в данном варианте выполняет функцию деизопентанизатора, где из фракции нк-70 °С выделяют изопентановую фракцию при давлении 0,1 МПа, расход сырья меньше на 82%. По результатам снижение общих энергозатрат составляет 36,9% по сравнению с базовым вариантом.

В схеме №3 фракция 62-кк после колонны ДТ-1 направляется в колонну ДТ-3 для извлечения фракции 62-70 °С. Нагрузка на колонну и ребойлер ДТ-3 больше (расход сырья выше на 13,7%), теплосъем верха колонны ниже на 8% в отличии от базового варианта. После выделения фракции 62-70 °С, смесь поступает в колонну ДТ-2 для удаления из смеси тяжелых фракций (130-кк). Пары колонны ДТ-2 греют куб деизогексановой колонны, затем поступают в рекуперативный теплообменник для конденсации жидкой фазы, если пары полностью не сконденсировались. По результатам расчета существенных сокращений энергозатрат при использовании данной схемы нет: общие энергозатраты меньше на 0,4%.

Схема №4 аналогична схеме №2, но имеет небольшие отличия: нагретый гидрогенизат после отделения фракций 130-кк в колонне ДТ-2, в виде паров поступает сначала в ребойлер ДТ-1, а затем в ребойлер ДТ-3, где охлаждается за счет тепла конденсации, после чего поступает в колонну ДТ-1. Плюсы такой схемы в сокращении расхода орошения ДТ-1 (на 30% по сравнению со схемой №2), т.к сырьё заходит менее нагретым в колонну, а зависимость от сторонних теплоносителей ниже. В такой схеме последовательного обогрева двух колонн (ДТ-

3, DT-1) основным источником нагрева является печь колонны DT-2, но для поддержания температурного режима колонны DT-3 куб колонны обогревается дополнительно внешним теплоносителем. По результатам исследования в такой схеме общие энергозатраты снижены на 51,2%, по подводу тепла на 52,6%, по съему тепла на 49,8%.

На Рисунке 5.5, 5.6 представлено сравнение энергозатрат исследованных технологических схем.

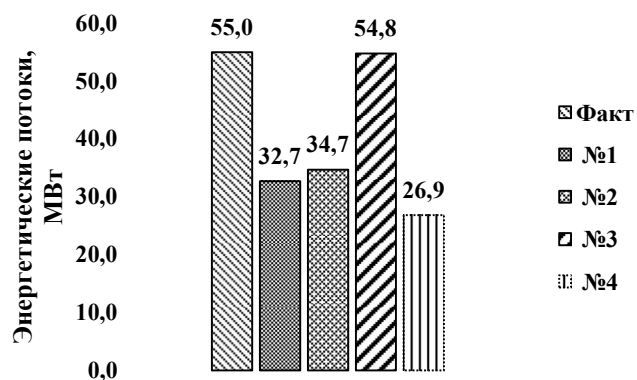


Рисунок 5.5 – Сравнение общих энергозатрат предлагаемых схем предфракционирования

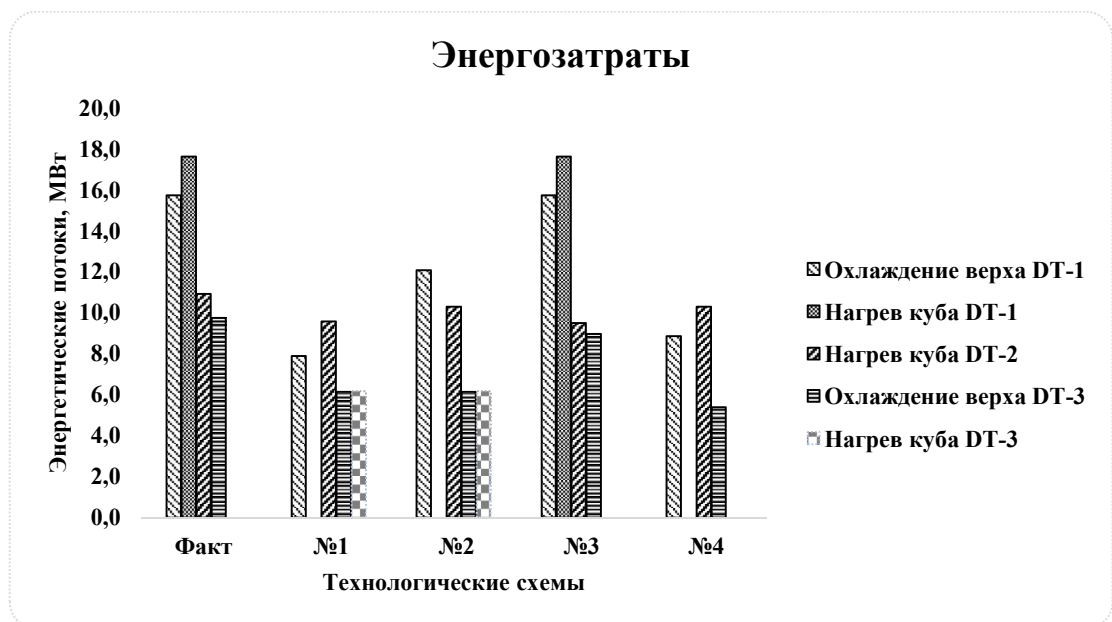


Рисунок 5.6 – Сравнение энергозатрат предлагаемых схем

Из Рисунка 5.5 видно, что общие энергозатраты возрастают последовательно в ряду вариант №4 → вариант №1 → вариант №2 → вариант №3, т.е. вариант №4 самый выгодный по энергозатратам. Если смотреть на Рисунок 5.6 видно, что нагрузка на печь колонны ДТ-2 возрастает в ряду вариант №3 → вариант №1 → вариант №2, №4 → фактическая схема. Т.к. схема №3 по энергоёмкости почти не отличается от базового варианта, схема №1 самый оптимальный вариант по снижению нагрузки на печь. При сравнении схем №1 и 4 подвод тепла сокращается на 40,7% и 52,6% соответственно. В варианте №4 все виды энергозатрат меньше по сравнению с базовым вариантом. Таким образом, наиболее оптимальным вариантом схемы фракционирования является №4. Такая схема может применяться для разделения бензиновых фракций на узкие на блоках вторичной перегонки. Схема №1 может применяться в том случае, если гидрогенизат, поступающий на установку не нагрет.

В ходе проведенного исследования оптимизации схемы фракционирования бензиновых фракций, выявлено, что основным фактором увеличения энергозатрат является схема с последовательным выделением из сырья дистиллятов высокой чистоты. Схемы фракционирования с последовательным выделением кубового продукта показали лучшее снижение энергозатрат за счет сокращения потребности подогрева куба колонн. Основным «узким местом» установки предфракционирования является колонна ДТ-1, где для обеспечения высокой чистоты изопентана требуется поддерживать высокий расход орошения. Также за счет уменьшения нагрузки по сырью на колонну ДТ-3, которая начинает выполнять функцию деизопентанизации, четкость разделения повышается при минимальных энергетических нагрузках.

Выводы к главе 5

1. При создании и верификации модели установки предфракционирования бензиновых фракций выявлено, что 60,5% от общих

энергозатрат приходится на колонну деизопентанизации при выделении в ней 5% продукта.

2. В ходе проведенного исследования показано, что схемы фракционирования с последовательным выделением кубового продукта из бензиновых фракций для реализации процесса требуют меньше энергозатрат, чем схемы с последовательным выделением дистиллята.

3. Разработана методом расчетного исследования технологическая схема разделения гидрогенизата при снижении общих энергозатрат на 51,2%. Предложенная схема может быть использована на блоках вторичной перегонки бензинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана комбинированная технология переработки бензол-толуольных рафинатов производства ароматических углеводородов, суть которой заключается в дифференцированном подходе к применению рафината с использованием части продукта в качестве компонентов высокооктановых бензинов и получении сырья пиролиза с большим содержанием парафиновых углеводородов нормального строения. Данная технология может быть использована на топливно-нефтехимических предприятиях на примере филиалов ПАО АНК «Башнефть».

2. Показано, что в процессе риформинга образование ароматических углеводородов C_{10+} протекает не только через дегидроциклизацию парафинов и дегидроизомеризацию нафтенов, но и через конденсацию моноциклических структур. Образование нафталиновых углеводородов протекает без участия нафтенов бициклических структур.

3. Проведен сравнительный анализ способов переработки фракции 170-кк в качестве компонентов топлив. Показана возможность вовлечения ее в сырьё установки риформинга бензинового направления с выделением из риформата ароматического концентрата C_{10+} , что делает его ценным сырьём для получения высокоплотных реактивных топлив путем гидрирования.

4. Разработана технологическая схема разделения гидрогенизата путем ректификации, позволяющая снизить общие энергозатраты на 51,2%. Предложенная схема может быть использована на блоках вторичной перегонки бензинов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кузьмина, Р.И. Каталитический риформинг углеводородов / Р.И. Кузьмина. – Саратов: СЮИ МВД России, 2010. – 252 с.
2. Белый, А.С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти / А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2014. – №5. – С.23 – 28.
3. James Speight, J. G. The chemistry and technology of petroleum / J. G. Speight, H. Heinemann. Boca Raton: CRC Press. – 2014. – 914 p.
4. Чжао Линь Становление и развитие процесса каталитического риформинга: дис... канд. техн. наук. – Уфа, 2002. – 167 с.
5. Нуриев, Т.З. Модернизация блока непрерывной регенерации катализатора на установке каталитического риформинга /Т.З. Нуриев, Е.А. Емельянычева // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. Материалы XV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. - Бийск. - 2022. – С. 68– 72.
6. Адилхан, Ж.Е. Исследование получения ароматических углеводородов в процессе каталитического риформинга / Ж.Е. Адилхан, М. Алимжанов, М.Д. Идирисов, С.Т. Танашев, М.М. Налибаев, И.Р. Абдухаликова // Вестник науки южного Казахстана. – 2018. – № 4. – С. 8– 12.
7. Мейерс, Р. А. Основные процессы нефтепереработки / Р. А. Мейерс; – Санкт-Петербург: Профессия. – 2011. – 944 с.
8. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. / С.А. Ахметов – Уфа: Гилем. 2002. – 672 с.
9. Белов, О.А. Опыт пуска и эксплуатации установки низкотемпературной изомеризации, блока выделения БСФ на установке каталитического риформинга ЛЧ-35/11-600 / О.А. Белов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт — 2012. — № 7. — С. 14-17.

10. Муниров, Т. А. Предварительная ароматизация сырья каталитического риформинга с применением цеолитсодержащих катализаторов: дис... канд. техн. наук. – Уфа, 2020. – 140 с.
11. Маслянский, Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. Химия и технология / Г.Н. Маслянский, Р.Н. Шапиро – Ленинград: Химия, 1985, 221 с.
12. Пчелинцева, И.В. Закономерности каталитического превращения углеводородов в процессе риформинга бензинов при снижении давления: дис... канд. техн. наук. – Томск, 2019. – 129 с.
13. Смольянова, Ю.А. Мониторинг работы установки каталитического риформинга Л-35-11/1000 / Ю.А. Смольянова, Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – №10. – С. 33-36.
14. Чузлов, В. А. Анализ эффективности эксплуатации катализаторов процесса изомеризации легких бензиновых фракций методом математического моделирования / В. А. Чузлов, Э. Д. Иванчина, Ю. А. Смольянова, К. В. Молотов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25. – № 4. – С. 449-456.
15. Шариков, Ю.В. Идентификация математической модели реакторного блока каталитического риформинга по поведению реального объекта / Ю.В. Шариков, И.В. Ткачев, Н.В. Снегирев // CLOUD OF SCIENCE. – 2019. – Т. 6. – № 2. – С. 297-302.
16. Chernyakova, E.S. Heavy naphtha fractions 85-155°C recycling in the catalytic reforming industrial unit / E. S. Chernyakova, Koksharov A. G., Ivanchina E. D. / Procedia Chemistry.- 2015. - №15.- P. 378-383.
17. Патент № 2551646 Российская Федерация, МПК C10G 61/02 (2006.01) Способ высокотемпературного платформинга заявл. 23.04.2012; опубл. 27.05.2015 / Мозер Марк Д.; Сэдлер Клейтон К, Лапинский Марк П., Ванден Буше Курт М. заявитель ЮОП ЛЛК– 17 с.: ил.
18. Кириллова, М.Д. Исследование влияния давления в реакторах на процесс каталитического риформинга бензинов / М.Д. Кириллова // Химия и

химическая технология в XXI веке. материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета. – 2016. – С. 349.

19. Крачилов, А.К. Анализ показателей работы российских и зарубежных катализаторов риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах / А.К. Крачилов, О.Б. Тишкина, А.И. Ёлшин, И.Е. Кузора, В.И. Гурдин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – №3. – С. 3 – 11.

20. Усманов, И.Р. Оптимизация работы установки риформинга бензиновой фракции / И.Р. Усманов // Discovery science research. Сборник статей VII Международной научно-практической конференции. Петрозаводск. – 2022. – С. 89-94.

21. Фалеев, С.А. Оптимизация подачи хлороводорода в реакторы риформинга на основе учета коксонакопления на катализаторе / С.А. Фалеев, И.К. Занин, Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова, В.И. Продан // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 35-37.

22. Хатмуллина, Д.Д. Катализаторы риформинга / Д.Д. Хатмуллина // Молодой ученый. – 2014. – № 1. – С. 136-138.

23. Патент №2580553 Российская Федерация, МПК C10G 35/09 (2006.01) Оптимизированный катализатор каталитического риформинга: № 2011141833/04 заявл. 14.10.2011; опубл. 10.04.2016 / Лакомб С., Буаллег М., Санчес Э.; заявитель ИФП Энержи Нуввель – 18 с.: ил.

24. Фалеев, С.А. Оптимизация режимов процесса риформинга бензинов и направления потоков в реакторном блоке с учетом сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора: дис... канд. техн. наук. – Томск, 2013. – 126 с.

25. Иванов, В.А. Превращение n-гексана в условиях каталитического риформинга / В.А. Иванов, С.Б. Ромаденкина // Modern Science. – 2021. – № 11-3. – С. 30-36.

26. Трегубенко, В.Ю Роль серы в модифицировании активных центров катализаторов риформинга / В.Ю. Трегубенко, А.Г. Проскура, А.С. Белый // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 1. – С. 109-116.

27. Молотов, К. В. Повышение эффективности работы реактора риформинга большой единичной мощности с применением информационно-моделирующих комплексов: автореф. дис... канд. техн. наук. – Томск, 2012. – 22 с.

28. URL: <https://www.axens.net/our-offer/by-products/process-licensing.html>.

29. URL: <https://www.uop.com/products/catalysts/reforming/>.

30. Чумакова, И.В. Пути совершенствования процесса каталитического риформинга бензиновых фракций /И.В. Чумакова, М.А Шевченко // Форум. – 2022. № 3 (26). – С. 121-127.

31. Кирьянов, Д.И. Современное состояние процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР / Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, В.В. Пашков, А.Г. Проскура, Е.В. Затолокина, И.Е. Удрас, А.С. Белый // Российский химический журнал. – 2007 – Т. 51 – № 4 – С. 60-69.

32. URL: <http://www.promcatalys.ru/proizvodstvo/katalizatory/katalizatory-riforminga>.

33. URL: <http://www.kataliz.ru/product.files/riform.htm>.

34. URL: <http://nefthim.ru/razrabotki/riforming-v-statsionarnom-sloe/>

35. URL: http://www.olkat.ru/kataliticheskii_riforming.

36. Котова, Н.В. Современные катализаторы процесса риформинга / Н.В. Котова, Н.М. Шафигулина // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. – 2019. – С. 119-123.

37. Кондрашев, Д.О. Роль межступенчатого разделения риформата в повышении эффективности процесса каталитического риформинга с неподвижным слоем катализатора / Д.О. Кондрашев // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 6. – С. 645-650.

38. Патент № 2672882 Российская Федерация, МПК C10G 59/02 (2006.01) Способ риформинга бензиновых фракций № 2018128105 заявл. 30.07.2018; опубл. 20.11.2018 / Степанов В. Г., Нуднова Е. А., Воробьев Ю. К.; заявитель Акционерное общество "Специальное конструкторско-технологическое бюро "Катализатор" – 11 с.: ил.

39. Патент №2352612 Российская Федерация, МПК C10G 59/02 (2006.01) Способ каталитического риформинга бензиновых фракций: № 2007136839/04 заявл. 04.10.2007; опубл. 20.04.2009 / Марышев В.Б., Осадченко А.И., Афанасьев И.П. и др.; заявитель Марышев В.Б., Осадченко А.И., Афанасьев И.П. и др. – 5 с.: ил.

40. Куанов, Р. С. Технологический процесс каталитического риформинга / Р.С. Куанов // Синергия наук. – 2019. – № 41. – С. 336-345.

41. Патент №2240340 Российская Федерация, МПК C10G 35/04 (2006.01) Способ переработки бензиновых фракций: № [2003120391/04](#) заявл. 03.07.2003; опубл. 20.11.2004 / Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф., Ахметов Ф.А. и др.; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет (УГНТУ) – 5 с.: ил.

42. Патент №2410413 Российская Федерация, МПК C10G 63/04 (2006.01) Способ получения бензина стандартов евро: № 2010109141/04 заявл. 11.03.2010; опубл. 27.01.2011 / Исаев М.Г., Исаева К.А., Косожихин Е.М., Опалев В.А., Худорожков А.В., Чуринов А.В., Щеколдин Н.А.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Спутник-Интеграция" – 7 с.: ил.

43. Патент №2173333 Российская Федерация, МПК C10G 35/09 (2006.01) Способ каталитического риформинга № [99117291/04](#) заявл. 09.08.1999; опубл. 10.09.2001 / Никитин А.А., Романов А.А., Хвостенко Н.Н. и др.; заявитель Открытое акционерное общество "Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез" – 8 с.: ил.

44. Ишмурзин, А.В. Особенности технологии и результаты модернизации процесса каталитического риформинга / А.В. Ишмурзин, А.Б. Дорошук, А.А.

Яшин, В.Б. Марышев, А.И. Осадченко // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 4. – С. 35-37

45. Мурзагулов, И.М. Пути снижения содержания бензола в риформате/ И.М. Мурзагулов // Молодой ученый. – 2021. – № 22 (364). – С. 14-18.

46. Патент №2568122 Российская Федерация, МПК C10G 69/08 (2006.01) Предварительная гидроочистка нафтеносодержащих фракций с последующим высокотемпературным риформингом заявл. 13.09.2012; опубл. 10.11.2015 / Мозер Марк Д.; Ванден Буше Курт М., Веджерер Дейвид А., Сербан Мануэла, заявитель ЮОП ЛЛК – 20 с.: ил.

47. Патент №2575847 Российская Федерация, МПК C10G 35/02 (2006.01) Начальная гидроочистка нафтеносодержащих фракций с последующим высокотемпературным риформингом заявл. 13.09.2012; опубл. 20.02.2016 / Мозер Марк Д.; Ванден Буше Курт М., Веджерер Дейвид А., Сербан Мануэла, заявитель ЮОП ЛЛК – 18 с.: ил.)

48. Патент №2553992 Российская Федерация, МПК C10G 61/02 (2006.01) Способ увеличения производства ароматических соединений заявл. 20.04.2012; опубл. 20.06.2015 / Веджерер Дейвид А., Ванден Буше Курт М., Мозер Марк Д.; заявитель ЮОП ЛЛК – 21 с.: ил.

49. Патент №2548671 Российская Федерация, МПК C10G 35/04 (2006.01) Способ увеличения производства ароматических соединений заявл. 24.04.2012; опубл. 20.04.2015 / Гайда Грегори Дж., Ванден Буше Курт М., Мозер Марк Д., Веджерер Дейвид А.; заявитель ЮОП ЛЛК – 50 с.: ил.

50. Патент №2548914 Российская Федерация, МПК C10G 63/04 (2006.01) Способ повышения производства ароматических соединений заявл. 23.04.2012; опубл. 20.04.2015 / Гайда Грегори Дж., Виер Мэри Джо, Лапинский Марк П., Веджерер Дейвид А., Ванден Буше Курт М., Мозер Марк Д.; заявитель ЮОП ЛЛК – 20 с.: ил.

51. Патент №2564528 Российская Федерация, МПК C10G 59/02 (2006.01) Способ риформинга углеводородного потока заявл. 13.09.2012; опубл. 10.10.2015 / Мозер Марк Д.; Ванден Буше Курт М., Веджерер Дейвид А., Гайда Грегори Дж., заявитель ЮОП ЛЛК – 12 с.: ил.

52. Патент №2289610 Российская Федерация, МПК C10G 59/06 (2006.01) Способ переработки широкой бензиновой фракции: № 2005125019/04 заявл. 05.08.2005; опубл. 20.12.2006 / Марышев В.Б., Сорокин И.И., Осадченко А.И., Болдырев М.И., Афанасьев И.П., Ишмурзин А.В., Коробка М.И.; заявитель Марышев В.Б., Болдырев М.И.– 6 с.: ил.

53. Патент № 2 064001 Российская Федерация, МПК C10G 59/00 (2006.01) Способ переработки бензиновых фракций № 5047458/04 заявл. 20.04.1992; опубл. 20.07.1996/ Деменков В.Н., Кондратьев А.А., Сидоров Г.М., Баланич А.А., Демьяненко Е.А., Карибов А.К., Бирюков Ф.И., Оразсахатов К.С., Клушин И.Н.; заявитель Акционерное общество "Ачинский нефтеперерабатывающий завод"– 14 с.: ил.

54. Патент № 2 00767 Российская Федерация, МПК C10G 59/02 (2006.01) Способ переработки прямогонных бензиновых фракций № 5004561/04 заявл. 04.07.1991; опубл. 15.01.1994/ Глозман А.Б., Кондратьев А.А., Деменков В.Н., Сидоров Г.М. и др.; заявитель Глозман А. Б., Кондратьев А.А., Деменков В.Н., Сидоров Г.М. и др. – 14 с.: ил.

55. Томин, В.П. Анализ работы блока разделения стабильного катализата риформинга установки Л-35/11-1000 ОАО "АНХК"/ В.П. Томин, В.А. Микишев, Д.А. Цветков, Д.Н. Новичихин, В.И. Гурдин // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт — 2013. — № 5. — С. 9-13.

56. Патент № 2088635 Российская Федерация, МПК C10G 7/00 (2006.01) Способ переработки нефти № [93047185/04](#) заявл. 06.10.1993; опубл. 27.08.1997 / Сидоров Г.М., Деменков В.Н., Кондратьев А.А., Баланич А.А. и др.; заявитель Акционерное общество "Ачинский нефтеперерабатывающий завод" – 11 с.: ил.

57. Костюченко, В.П. Разработка энергосберегающей технологии стабилизации и разделения бензинов в перекрестноточных насадочных колоннах: автореф. дис...канд. техн. наук. – Уфа, 2005. – 24 с.

58. Сергеев, М.В. Совершенствование установки каталитического риформинга путём введения технологий непрерывной регенерации катализатора / М.В. Сергеев, В.С Щетинин. // Научно-техническое творчество аспирантов и

студентов материалы 46-й научно-технической конференции студентов и аспирантов. ФГБОУ ВО «КнАГТУ». – 2016. – С. 535-537.

59. Лисков, П.А. Интенсификация работы реакторного блока риформинга за счет изменения технологической схемы и совершенствования конструкции реактора / П.А. Лисков, М.Ю. Сариллов // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. – 2018. – Т. 1. – № 1 (33). – С. 56-60.

60. Белый, А.С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти / А.С. Белый, Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, И.Е. Удрас // Нефтепереработка. Нефтехимия – 2015. – №8. – С. 36 – 39.

61. Маневич, А.В. Качественный скачок в производстве высокооктановых бензинов. Первая установка дуалформинга / А.В. Маневич, М.А. Матвеев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2016. – № 6. – С. 13.

62. Идрисов, А.Т. Проблемы процесса каталитического риформинга бензиновой фракции / А.Т. Идрисов, М.Ж. Алмагамбетова // Инновационный потенциал развития науки в современном мире. Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции. – 2019. – С. 23-32.

63. Кирьянов, Д.И. Совершенствование технологии каталитического риформинга для производства автобензинов Евро-5, 6 / Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, Белопухов Е.А., В.А. Шкуренок, А.С. Белый // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. Уральское отделение Российской академии наук. – 2016. – С. 65.

64. Пашков, В.В. Новые подходы производства высокооктановых компонентов моторных топлив при совместной переработке легких углеводородных газов и средних алканов / Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е., Белый А.С. //Химия нефти и газа. IX Международная конференция. –2015. – С. 556-558.

65. Кирьянов, Д.И. "Экоформинг-2" - новый процесс переработки бензиновых фракций для производства автобензинов Евро-5,6 и перспективных классов / Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, Е.А. Белопухов, В.А. Шкуренок, А.С. Белый // РОСКАТАЛИЗ. – 2017. – С. 312-313.

66. Патент №2691971 Российская Федерация, МПК C10G 63/00(2006.01) Интегрированный способ риформинга и изомеризации углеводородов и установка для его осуществления заявл. 07.12.2015; опубл. 19.06.2019 / Эйзенга Дональд А., Шектерл Дейвид Джеймс, Кэи Джоел, Ван Зиль Чарльз Пол, Чжу Синь С., Лонг Роналд Джозеф заявитель ЮОП ЛЛК– 24 с.: ил.

67. Патент № 2451058 Российская Федерация, МПК C10G 59/00 (2006.01) Способ получения высокооктанового компонента моторного топлива № 2011112251/04 заявл. 30.03.2011; опубл. 20.05.2012 / Марышев В.Б., Сорокин И.И.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственная фирма "ОЛКАТ" – 10 с.: ил.

68. Патент № 2708613 Российская Федерация, МПК C10G 59/00 (2006.01) Способы и устройства для интегрированного процесса изомеризации и платформинга заявл. 28.03.2016; опубл. 10.12.2019 / Глоувер Брайан К.; заявитель ЮОП ЛЛК– 17 с.: ил.

69. Патент № 2487161 Российская Федерация, МПК C10G 59/02 (2006.01) Способ получения высокооктанового бензина № 2012118922/04 заявл 05.05.2012; опубл.: 10.07.2013 / Марышев В.Б., Боруцкий П.Н.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственная фирма "ОЛКАТ" – 10 с.: ил.

70. Везиров, Р.Р. Рециркуляции пентана в процессе изомеризации / Р.Р. Везиров, Н.Р. Везирова, Д.Е. Халиков, М.Г. Фасхутдинова // Переработка нефти. – 2011. – №10. – С. 15-16.

71. Чеканцев, Н. В. Оптимизация реакторного оборудования и условий промышленной эксплуатации процесса изомеризации пентан-гексановой фракции: автореф. дис... канд. техн. наук. – Томск, 2009. – 24 с.

72. Патент № 2 533810 Российская Федерация, МПК C07C 5/22 (2006.01) Способ изомеризации легких бензиновых фракций № 2013109862/04 заявл. 05.03.2013; опубл. 20.11.2014 / Мнушкин И.А.; заявитель Мнушкин И.А. – 14 с.: ил.

73. Патент №115780 Российская Федерация, МПК C10G 35/10 (2006.01) Установка для получения высокооктановых компонентов бензина методом каталитического риформинга с применением трубчатого реактора № 2011142090/15 заявл. 18.10.2011; опубл. 10.05.2012 / Юнусов Р. Р.; заявитель Юнусов Р. Р.– 20 с.: ил.

74. Патент №2 553 992 Российская Федерация, МПК C10G 61/02 (2006.01) Способ увеличения объема производства ароматических соединений заявл. 20.04.2012; опубл. 20.06.2015 / Венджерер Дейвид А., Ванден Буше Курт М., Мозер Марк Д. заявитель ЮОП ЛЛК – 21 с.: ил.

75. Патент № 2685725 Российская Федерация, МПК C10G 9/36 (2006.01) Способ риформинга с улучшенной интеграцией нагревателя заявл. 04.05.2017; опубл. 23.04.2019 / Эгольф Брайан Дж., Брэбсон Чарльз, Хартман Уильям М., Янез Уильям, Мартин Меттью, Лок Ка; заявитель ЮОП ЛЛК– 4 с.: ил.

76. Аниськова, Т.В. Превращение стабильного катализата установки каталитического риформинга на катализаторе R-98 / Т.В. Аниськова, С.Б. Ромаденкина, Р.И. Кузьмина // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2017. – Т. 17. – № 4. – С. 394-396.

77. Рахматуллин, А.Р. Получение автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматических компонентов / А.Р. Рахматуллин, А.Ф. Ахметов, Э.Р. Нурмухаметова // Нефтегазовое дело. – 2014. – Т.12. – № 2. – С. 106-112.

78. Кондрашев, Д.О. повышение выхода и качества риформата за счет совместного применения ступенчатого риформинга и процесса гидроизомеризации / Д.О. Кондрашев // Катализ в промышленности. – №1. – 2017. – С. 31-36.

79. Кондрашев Д.О. Каталитический риформинг с блоком межступенчатого разделения риформата: автореф. дис...канд. техн. наук –Уфа, 2007. – 24 с.

80. Мусина, А. Р. Моделирование процесса каталитического риформинга бензина с промежуточным разделением риформата / А. Р. Мусина // *European Science*. №4 (26). – 2017. – С. 28-30

81. Савченко, А.В. Получение высокооктанового бензина: технология каталитического риформинга с гидроизомеризацией / Савченко А.В. // *Интеграция науки, общества, производства и промышленности: проблемы и перспективы. Сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции.* – 2022. – С. 152-157.

82. Сидоров, Г.М. Опыт получения компонентов автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами / Г.М. Сидоров, А.Ф. Ахметов, Р.Р. Зиннатуллин // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* – 2014. – № 1-1. – С. 31-33.

83. Зайнуллин, Р.З. Возможные пути модернизации реакторного блока каталитического риформинга на основе кинетической модели / Р.З. Зайнуллин, К.Ф. Коледина, А.Ф. Ахметов, И.М. Губайдуллин // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.* – 2018. – № 6. – С. 78-97.

84. Федорова, Е.Д. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций - основа современных технологий получения экологически чистых моторных топлив / Е.Д. Федорова, А.В. Лавренов, Е.А. Булучевский, Е.Н. Богданец // *Российский химический журнал.* – 2018. – Т. 62. – № 1-2. – С. 117-124.

85. Калашников, И.М. Исследование условий активации и испытаний катализаторов Pt/Al₂O₃-BEA гидроизомеризации бензола / И.М. Калашников, Е.А. Белопухов, М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов, А.С. Белый // *Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. IX международная научно-техническая конференция.* – 2019. – С. 18-19.

86. Ахметов, Т.В. Варианты комбинированной технологии каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций / Т.В. Ахметов, Э.И. Терегулова, К.Г. Абдульминев, З.Х. Богданова // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.* – 2013. – № 3. – С. 284-290.

87. Федорин, И. А. Совершенствование бензинового производства Волгоградского НПЗ: автореф. дис... канд. техн. наук. – Уфа, 2004. – 24 с.

88. Махмудов, М.Ж. Усовершенствование процесса Региз для производства бензина соответствующего нормам Евростандарта-5 / М.Ж. Махмудов // Теория и практика современной науки. – 2019. – № 3 (45). – С. 186-191.

89. Ахметов, А.В. Получение высокоплотных компонентов реактивных топлив для сверхзвуковой авиации путем гидрирования концентратов ароматических углеводородов: дис...канд. техн. наук: 05.17.07 / Ахметов Артур Вадимович. – Уфа, 2014. – 157 с.

90. Имашева, М.У. Исследование процесса гидрирования концентратов ароматических углеводородов с получением компонентов моторных топлив / М.У. Имашева, А.Р. Габдраупов, А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов А.В.// Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20. – № 4. – С. 32-36.

91. Патент №2535670 Российская Федерация, МПК C10L 1/08 (2006.01) Способ получения реактивного топлива для сверхзвуковой авиации № 2013118055/04 заявл. 18.04.2013; опубл. 20.12.2014 / патентообладатель Ахметов А.В., Ахметов А.Ф., Осипенко А.Г.; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уфимский государственный нефтяной технический университет"– 5 с.: ил.

92. Патент №2193920 Российская Федерация, МПК B01J 23/02 (1995.01) Катализатор для получения ароматических углеводородов паровой конверсией бензиновых фракций № 1126995/23-4 заявл. 23.01.2001; опубл. 10.12.2002 / патентообладатель и заявитель Акционерное общество открытого типа "ВНИИНефтехим"– 9 с.: ил.

93. Патент № 2268913 Российская Федерация, МПК C10G 25/02 (2006.01) Способ получения высокооктанового компонента автобензина № 2004134485/04 заявл 25.11.2004; опубл. 27.01.2006 / Ясьян Ю. П., Коваленко А. Н.; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального

образования "Кубанский государственный технологический университет" (ГОУВПО "КубГТУ") – 9 с.: ил.

94. Патент №213242 Российская Федерация, МПК C10G 59/02(1995.01) Способ получения ароматических углеводородов № 1126995/23-4 заявл. 16.01.1967; опубл. 12.03.1968 / Покорский В.Н., Яблочкина М.Н.; заявитель Покорский В.Н., Яблочкина М.Н. – 2 с.: ил.

95. Власова, Л.А. Снижение эксплуатационных затрат в результате применения непрерывной регенерации катализатора риформинга / Л.А. Власова // Транспорт и хранение углеводородов. Тезисы докладов II Международной научно-технической конференции молодых учёных. – 2021– С. 167-169.

96. Власова, Л.А. Исследование энергопотребления и качества продукта установки КПА с-300 АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ» в результате реконструкции на непрерывный режим работы / Л.А. Власова, А.М. Демин // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Материалы 11-й Международной научно-технической конференции. – 2021. – С. 6-7.

97. Маткулова, Л.Ф. Оптимизация температурного режима процесса "Каталитический риформинг" / Л.Ф. Маткулова, Т.Г. Умергалин // Научный журнал. – 2017. – № 4 (17). – С. 12-13.

98. Якупова, И.В. Применение метода математического моделирования при мониторинге промышленной установки каталитического риформинга бензинов Ачинского нефтеперерабатывающего завода / И.В. Якупова // Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 130-летию академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. – Т. 2. – 2013. – С.163-165 (14)

99. Винидиктова, М.В. Прогнозирование замены катализатора на установке риформинга бензинов методом математического моделирования / М.В. Винидиктова // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых

имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета. – 2016. – С. 330-331

100. Сафиуллина Л.Ф. Исследование математической модели каталитического риформинга бензина методами анализа чувствительности / Л.Ф. Сафиуллина, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин, Р.З. Зайнуллин // Вычислительные методы и программирование. – 2020. – Т. 21. – № 4. – С. 440-451.

101. Зайнуллин, Р.З. Кинетическая модель каталитического риформинга бензина с учетом изменения реакционного объема и термодинамических параметров / Р.З. Зайнуллин, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин, А.Ф. Ахметов, С.Н. Коледин // Кинетика и катализ. – 2020. – Т. 61. – № 4. – С. 550-559.

102. Чузлов, В.А. Оптимизация состава перерабатываемого сырья на установках каталитического риформинга бензинов и изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели "HYSYS IZOMER ACTIV" / В.А. Чузлов, Н.В. Чеканцев, Э.Д. Иванчина // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 7-1. – С. 54-60.

103. Капизова, Н.Б. Экстракционная деароматизация широких бензиновых фракций смешанным растворителем N-метилпирролидон-триэтиленгликоль: автореф. дис... канд. техн. наук. - Астрахань, 2013. – 23 с.

104. Самуков Т.И. Экстракция ароматических углеводов их широких фракций газового конденсата с индивидуальными экстрагентами // Т.И. Самуков // Science and Innovation. – 2022. – Т.1. – №7. – С. 208-214.

105. Покровская, С.В. Влияние состава смешанного растворителя N-метилпирролидон-триэтиленгликоль-вода на качество получаемых экстракта и рафината при проведении процесса экстракции ароматических углеводов из риформатов / С.В. Покровская, В.В. Кудрявцев // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2016. – № 3. – С. 147-152.

106. Мухина, Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина. Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш, В.А. Меньшиков, Г.Л. Аврех. – М: Химия, 1987. – 240 с.

107. Liu, J. Preparation of high-purity normal Hexane from reformat raffinate by adsorption and distillation processes / J. Liu, T. Ni, J. Liu, B. Shen // Adsorption Science & Technology. 2014 – №32 (6). – P. 489-497.

108. Патент №1796661 СССР, МПК C10G 63/04 (2006.01) Способ получения высокооктанового компонента бензина и ароматического растворителя: № 4874034 заявл. 13.08.1990; опубл. 23.02.1993 / Шестаков В.В., Батырбаев Н.А., Касьянов А.А., Стариков Н.Ф.; заявитель Шестаков В.В., Батырбаев Н.А., Касьянов А.А., Стариков Н.Ф – 3 с.: ил.

109. Патент №2080353 Российская Федерация, МПК C10G 59/06 (2006.01) Способ переработки бензиновых фракций: № [95110359/04](#) заявл. 23.06.1995; опубл. 27.05.1997 / Марышев В.Б., Бройтман А.З., Князьков А.Л., Есипко Е.А, Хвостенко Н.Н., Никитин А.А.; заявитель Марышев В.Б., Бройтман А.З., Князьков А.Л., Есипко Е.А, Хвостенко Н.Н., Никитин А.А. – 8 с.: ил.

110. Патент № 724558 СССР, МПК C10G 9/14 (2006.01) Способ переработки нефтяного сырья №2634791 заявл. 27.06.1978; опубл. 30.03.1980 / Ананьев СН, Гуржи АС, Емельянов ММ, Крайниченко ИВ, Криницкий БП, заявитель Ананьев СН , Гуржи АС, Емельянов ММ, Крайниченко ИВ, Криницкий БП

111. Патент №2555705 Российская Федерация, МПК C10G 69/08 (2006.01) Интегрированный реактор гидрирования/дегидрирования в конфигурации способа каталитического риформинга для улучшенного получения ароматических соединений заявл. 14.09.2012; опубл. 10.07.2015 / Сербан Мануэла., Ванден Буше Курт М, Мозер Марк Д., Веджерер Дейвид А; заявитель ЮОП ЛЛК – 11 с.: ил.

112. Киргина, М.В. Повышение ресурсоэффективности процессов производства моторных топлив методом математического моделирования / М.В. Киргина, Н.В. Чеканцев, Э.Д. Иванчина, М.В. Майлин , Б.В. Сахневич // нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - № 10. - 2013. - С. 28-33 (118)

113. Камзина, М.А. Способ снижения содержания бензола в автомобильных бензинах, производимых на ТОО "Павлодарский НХЗ" / М.А. Камзина, Р.М.

Гараев, Г.М. Сидоров // Современные проблемы науки и образования –2014. – №3. – С. 58-65.

114. Избакиева, Р. В. Возможное направление понижения оборудоемкости процесса изомеризации в условиях ТОО "Павлодарский нефтехимический завод" / Р.В. Избакиева, С.Р. Масакбаева // Технические науки - от теории к практике. – 2016. – № 9. – С. 109-118.

115. URL: <https://docs.cntd.ru/document/902307833>

116. Ахметзянов, Д. Р. Методы удаления бензола из катализата риформинга / Д. Р. Ахметзянов, М. С. Набиев, Н. Л. Солодова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20. – №8. – С. 23-27

117. Гайле, А.А. Выделение бензола из бензольной фракции риформата экстрактивной ректификацией с использованием смешанных селективных растворителей // А.А. Гайле, И.А. Соловых, М.Н. Пульцин, А.С. Ерженков // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – № 4. – С. 14-17.

118. Патент № 2106392 Российская Федерация, МПК C10G 59/00 (2006.01) Способ получения экологически чистого высокооктанового бензина и бензольного концентрата из катализата риформинга № 96123558/04 заявл 18.12.1996; опубл. 10.03.1998/ Сомов В.Е., Баннов П.Г., Лаптев Н.В., Залищевский Г.Д., Варшавский О.М., Феркель Е.В., Борисова Л.А., Воронина Н.А., Садчиков И.А., Сабылин И.И., Хворов А.П.; заявитель Открытое акционерное общество "Киришинефтеоргсинтез"– 11 с.: ил

119. Варшавский, О.М Внедрение схемы удаления бензола из риформата на Киришском НПЗ / О.М. Варшавский, Н.В. Сулягин, А.М. Иванов, С.Г. Желудев, О.С. Толмачева //Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний — 2008. — № 8. — С. 19-22.

120. Мириманян, А.А. О повышении качества изокомпонентов для производства перспективных автобензинов / А.А. Мириманян, А.Г. Вихман, П.Н. Боруцкий // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт — 2007. — № 7. — С. 5-14.

121. Левинбук, М.И. Газ вытесняет мазут / М.И. Левинбук, Е.А. Козюков А.А. Лебедев, А.В. Бородачева, И.И. Батамираов, Е.В. Сизова // Мировая энергетика. – 2006. –С. 16-18

122. GTC Technology Насыщение бензола // Нефтегазовые технологии – 2009. – №2 –С. 62.

123. Луканов, Д.А. Ректификация – основной метод отбензоливания катализата риформинга / Луканов Д.А., Лубсандоржиева Л.К., Кузора И.Е., Богданчиков С.А., Белов О.А., Федоров А.А., Флягин И.В., Синичкин В.Ю. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – №4. – С. 3-8.

124. Патент № 2113453 Российская Федерация, МПК C10G 63/02 (2006.01) Способ получения ароматических углеводородов № 97114330/04 заявл. 20.08.1997; опубл. 20.06.1998 / Сомов В.Е., Залищевский Г.Д., Лаптев Н.В., Варшавский О.М., Борисова Л.А., Феркель Е.В., Воронина Н.А., Петров В.К., Садчиков И.А., Сабылин И.И.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Производственное объединение "Киришинефтеоргсинтез"– 4 с.: ил.

125. Патент № 2640043 Российская Федерация, МПК C10G 59/02 (2006.01) Способ получения высокооктанового компонента бензина № 5004561/04 заявл 24.11.2016; опубл. 26.12.2017 / Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И. и др.; заявитель Акционерное общество "Газпромнефть - Московский НПЗ" – 14 с.: ил.

126. Патент № 2069226 Российская Федерация, МПК C10G 7/02 (2006.01) Способ получения компонентов бензинов № 5030289/04 заявл 02.03.1992; опубл. 20.11.1996 / Деменков В.Н., Кондратьев А.А., Баланич А.А., Сидоров Г.М. и др.; заявитель Деменков В.Н., Кондратьев А.А., Баланич А.А., Сидоров Г.М. и др. – 14 с.: ил.

127. Цветков, Д.А. Разработка способов снижения содержания бензола в продуктах каталитического риформинга: дис...канд. техн. наук: 05.17.07 / Цветков Дмитрий Анатольевич. М., 2013. – 110 с.

128. Назарюк, В.В. Повышение производительности комплекса получения ароматических углеводородов по толуолу / В.В. Назарюк, А.А. Дюсембаева // Вестник омского университета. – 2016. – №4. – С. 67-69.

129. Никифоров, И.А. Моделирование колонны блока очистки бензола / И.А. Никифоров, О.В. Бурухина, Панкратов И. С. // Актуальные проблемы современной науки: взгляд молодых ученых. Материалы Международной научно-практической конференции. Материалы Круглого стола. – 2020. – С. 678-680.

130. Алтынов, А.А. Исследование возможностей использования стабильного газового конденсата в качестве сырья процесса цеоформинга / А.А. Алтынов, И.А. Богданов, М.В. Киргина // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых. - 2018. - С. 340-341

131. Белослудцева, Л.А. Перспективные направления переработки углеводородного сырья / Л.А. Белослудцева // Нефтепромышленное дело. – 2008. – № 11. – С. 82-84.

132. Абдуллаева, Ш.Ш. Характеристика дистиллятных фракций на установке цеоформинг/ Ш.Ш. Абдуллаева // Вопросы науки и образования. – 2017. – № 2. – С. 50-52.

133. Татаркина, А.И. Превращение прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах / А.И. Татаркина, И.С. Хомяков, Т.Н. Волгина // Инновации в науке. – 2014. – № 29. – С. 53-59.

134. Уржумова, Е.В. Усовершенствование катализаторов облагораживания прямогонных бензиновых фракций нефти / Е.В. Уржумова, Л.М. Величкина, А.В. Восмериков, А.Е. Ермаков // Катализ в промышленности. – 2011. – № 2. – С. 28а-32.

135. Казанцева, А.В. Получение бензола цеоформингом бензиновой фракции нефти / А.В. Казанцева // Сборник материалов X всероссийской, научно-практической конференции молодых ученых с международным участием "Россия молодая". – 2018. – С. 53104.1-53104.2.

136. Муниров, Т.А. Исследование процесса ароматизации сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе / Т.А. Муниров, А.Р. Давлетшин, Р.Р. Шириязданов, А.Ф. Ахметов, Ю.А. Хамзин, А.В. Ганцев, Д.М. Амангельдиев // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2018. – № 5. – С. 58-77.

137. Патент №2204585 Российская Федерация, МПК C10G 59/02 (2006.01) Способ каталитического риформинга с тремя каталитическими зонами для получения ароматически обогащенного продукта № [99105929/04](#) заявл. 22.03.1999; опубл. 20.05.2003 / Гловер Брайан К.; заявитель ЮОП ЛЛК– 16 с.: ил.

138. Патент №2180346 Российская Федерация, МПК C10G 59/02(2006.01) Способ непрерывного каталитического риформинга нефти № [97118230/04](#) заявл. 03.11.1997; опубл. 10.03.2002 / Роберт С. Хайзманн, Майкл Б. Расс, Джон Й.Г. Парк; заявитель ЮОП– 24 с.: ил.

139. Муниров, Т.А. Исследование активности неплатиновых катализаторов в реакциях ароматизации сырья риформинга / Т.А. Муниров, А.Р. Давлетшин, А.Ф. Ахметов, Р.Р. Шириязданов, Ю.А. Хамзин, А.В. Ганцев, Д.М. Амангельдиев // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25. – № 1.– С. 38-44.

140. Марышев, В.Б. Современные отечественные катализаторы риформинга бензиновых фракций / В.Б. Марышев, Б.В. Красий // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. № 4. – С. 289-295.

141. Колесников, С.И. Модифицирование катализаторов для процесса каталитического риформинга низкого давления / С.И. Колесников, М.Ю. Кильянов, Д.М. Икорников, П.А. Гушин, Е.В. Иванов // Нефть, газ и бизнес. – 2013. – № 1. – С. 66-67.

142. Колесников, И.М. Особенности риформинга бензинов на смешанных цеолит Al-Co-Mo-O катализаторах / И.М. Колесников, В.А. Винокуров, М.Ю. Кильянов, С.И. Колесников, О.М. Чеховская // Нефть, газ и бизнес. – 2010. – № 5. – С. 79-84.

143. Муниров, Т.А. Комбинированная технология получения высокооктановых компонентов автобензинов с интеграцией блока предварительной ароматизации сырья в установку риформинга / Т. А. Муниров, А.

Р. Давлетшин, А.Ф. Ахметов, Р.Р. Шириязданов, Ю.А. хамзин ,А.В. ганцев, А.А. Мунирова , Мунирова Л.Н. // Электронный научный журнал нефтегазовое дело. - №4. -2019. С. 125-154.

144. URL:<https://uop.honeywell.com/en/industry-solutions/petrochemicals/aromatics>

145. URL: <https://chromatec.ru/products/gc/>

146. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава – М.: Межгосударственный стандарт, 2021. – 35 с.

147. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности – М.: Межгосударственный стандарт, 1987. – 37 с.

148. ГОСТ 6356-75. Нефть и нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле – М.: Межгосударственный стандарт, 1977. – 5 с.

149. URL: <https://loip.ru/catalog/laboratornoe-oborudovanie-proizvodstva-loip/priboryi-dlya-kontrolya-kachestva-nefteproduktov/tvz-lab-11-avtomaticheskij-apparat-dlya-opredeleniya-temperaturyi-vspyishki-v-zakryitom-tigle/>

150. ГОСТ 22254-92. Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре – М.: Государственный стандарт союза ССР, 1992. – 16 с.

151. URL: <https://loip.ru/catalog/laboratornoe-oborudovanie-proizvodstva-loip/priboryi-dlya-kontrolya-kachestva-nefteproduktov/ptf-lab-12-avtomaticheskij-apparat-dlya-opredeleniya-predelnoy-temperaturyi-filtruemosti-na-holodnom-filtre-s-integrirovannoy-sistemoy-ohlajdeniya/>

152. ГОСТ 5066-2018 Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания – М.: Межгосударственный стандарт, 2019. – 11 с.

153. URL: https://toolb.ru/goods/TPZ-LAB-12-Avtomaticheskij-apparat-jekspress-analiza-dlya-opredeleniya-temperatury-pomutneniya-i-zastyvaniya-nefteproduktov?from=ZTM3&mod_id=117806690

154. ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости – М.: Межгосударственный стандарт, 2002. – 20 с.

155. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Petroleum and petroleum products. Determination of sulphur by method of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry – М.: Государственный стандарт Российской Федерации, 2003. – 11 с.

156. URL: <https://analytprom.ru/analizator-sery-spektroskan-sul-v-nefteproduktax/>

157. ГОСТ 32329-2013 Нефтепродукты. Определение коррозионного воздействия на медную пластинку – М.: Межгосударственный стандарт, 2015. – 15 с.

158. ГОСТ 9490-75 Материалы смазочные жидкие и пластичные Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине Liquid lubricating and plastic materials. Method of test for lubricating properties on four ball mashine – М.: Межгосударственный стандарт, 1978. – 8 с.

159. URL: <https://all-pribors.ru/opisanie/65082-16-eraspec-74418>

160. ГОСТ 1567-97 Нефтепродукты. Бензины автомобильные и топлива авиационные. Метод определения смол выпариванием струей – М.: Межгосударственный стандарт, 1999. – 12 с.

161. URL: <https://loip.ru/catalog/laboratornoe-oborudovanie-proizvodstva-loip/tos-lab-02-apparat-dlya-opredeleniya-smol-vyiparivaniem-struey-vozduha/>

162. ГОСТ 33193-2014 Топлива авиационные для газотурбинных двигателей и керосин. Определение максимальной высоты некопящего пламени – М.: Межгосударственный стандарт, 2014. – 19 с.

163. ГОСТ 8226-2015 Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. Fuel for engines. Research method for determination of octane number – М.: Межгосударственный стандарт, 2015. – 32 с.

164. ГОСТ 511-2015 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа. Fuel for engines. Motor method for determination of octane number – М.: Межгосударственный стандарт, 2015. – 42 с.
165. URL: <https://www.shimadzu.ru/gcms-qp2020>
166. Liu, Y.A. Petroleum refinery process. Modeling integrated optimization tools and applications / Y.A. Liu, Ai-Fu Chang, Kiran Pashikanti. – Wiley-VCH, 2018. — 594 p. — ISBN: 978-3-527-81336-0
167. Yusupov, M.R. Use of by-product gasoline fractions produced by combining fuel and petrochemical production / Yusupov M.R., Umurakova K.E., Gantsev A.V., Akhmetov A.F. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – Т. 58. – № 3. – P. 449-453.
168. Юсупов, М.Р. Комбинированная переработка рафинатов производства ароматических углеводородов // Юсупов М.Р., Ганцев А.В., Ахметов А.Ф., Фрязинов Н.Ю., Хамадалиева Г.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2022. – №6. – С. 23-27.
169. Юсупов, М.Р. Использование фракции 170-кк, вырабатываемой на комплексе производства ароматических углеводородов / М.Р. Юсупов, Э.Р. Аюпов, А.Р. Амиров, А.В. Ганцев, А.Ф. Ахметов // Нефтегазовое дело. Сетевое издание. – 2021. – № 4. – С. 69-88.
170. ГОСТ 32511-2013. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Межгосударственный стандарт, 2019. – 27 с.
171. ГОСТ 10227-2013. Топливо для реактивных двигателей. Технические условия. – М.: Межгосударственный стандарт, 2014. – 20 с.
172. ГОСТ 32595-2013. Топливо авиационное для газотурбинных двигателей Джет А-1 (JET A-1). Технические условия. – М.: Межгосударственный стандарт, 2019. – 20 с.
173. ГОСТ 3134-78. Уайт-спирит. Технические условия. – М.: Межгосударственный стандарт, 1998. – 5 с.
174. Юсупов, М.Р. Получение высокоплотного реактивного топлива путем риформинга тяжелой бензиновой фракции производства ароматических

углеводородов / Юсупов М.Р., Ганцев А.В., Ахметов А.Ф., Умуракова К.Е. // Башкирский химический журнал. – 2022. – Т.29. – №4. – С. 119-124.

175. Юсупов, М.Р. Оптимизация процесса ректификации гидрогенизата на комплексе производства ароматических углеводородов / М.Р. Юсупов, А.В. Ганцев // Нефтегазовое дело. Сетевое издание. – 2021. – № 5. - С. 34-47.