

На правах рукописи



ЮСУПОВ МАРСЕЛЬ РАЗИФОВИЧ

**ТОПЛИВНО-НЕФТЕХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА БЕНЗИНОВЫХ
ФРАКЦИЙ**

2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа-2023

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ахметов Арслан Фаритович

Официальные оппоненты: **Пивоварова Надежда Анатольевна**
доктор технических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет» / заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа»

Чернышева Елена Александровна
кандидат химических наук, доцент
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» / профессор кафедры «Технология переработки нефти»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь

Защита диссертационной работы состоится «27» сентября 2023 года в 16:00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бадикова Альбина Дарисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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 парафиновых и дегидроизомеризацию нафтеновых углеводородов, но и через конденсацию моноциклических структур. Образование нафталиновых углеводородов протекает без участия нафтеновых 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 сырьём 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

Материалы 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, индексируемом Scopus, 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 4 публикации в материалах научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы из 175 наименований. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 30 таблиц и 48 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертационной работы, сформированы ее цели, научная новизна и практическая ценность.

В первой главе выполнен обзор современного состояния процесса каталитического риформинга. Приведены основные пути развития технологии риформинга бензиновых фракций. Проанализированы технологии фракционирования сырья и продуктов процесса риформинга. Изучены технологии переработки побочных фракций производства ароматических углеводородов.

Во второй главе рассмотрены методы и объекты исследования. Объектами исследования являются бензиновые фракции производства ароматических углеводородов. В качестве методов исследования использовались стандартные методы исследования бензиновых, дизельных фракций, реактивных топлив и бензиновых растворителей совместно с газовой хроматографией и хромато-масс-спектрометрией. Моделирование процессов переработки бензиновых фракций осуществлялось в программном продукте Aspen Hysys. Кроме того, описан способ создания используемых моделей.

В третьей главе описываются результаты исследования бензол-толуольного рафината производства ароматических углеводородов, который направляется в качестве сырья пиролиза. Углеводородный состав рафината представлен в Таблице 1.

Таблица 1 – Углеводородный состав рафината установки экстракции бензолно-толуольной фракции риформата (в % мас.)

Углеводороды	Алканы	Изоалканы	Олефины	Циклоалканы	Арены	Всего
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

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₊. Углеводороды, входящие в состав рафината, при пиролизе не дают высокого выхода целевой продукции, т.е. этилена или пропилена, т.к. изопарафины интенсифицируют образование побочных продуктов.

Согласно литературным источникам, рециркуляция рафината в сырье каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора способствует интенсивному газообразованию и снижению октанового числа риформата, при этом в литературе нет упоминаний о влиянии рециркуляции рафината в сырье риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (НРК). Для оценки возможности вовлечения рафината в сырье каталитического риформинга была использована модель риформинга с НРК. Полученные зависимости представлены на Рисунках 1-3.

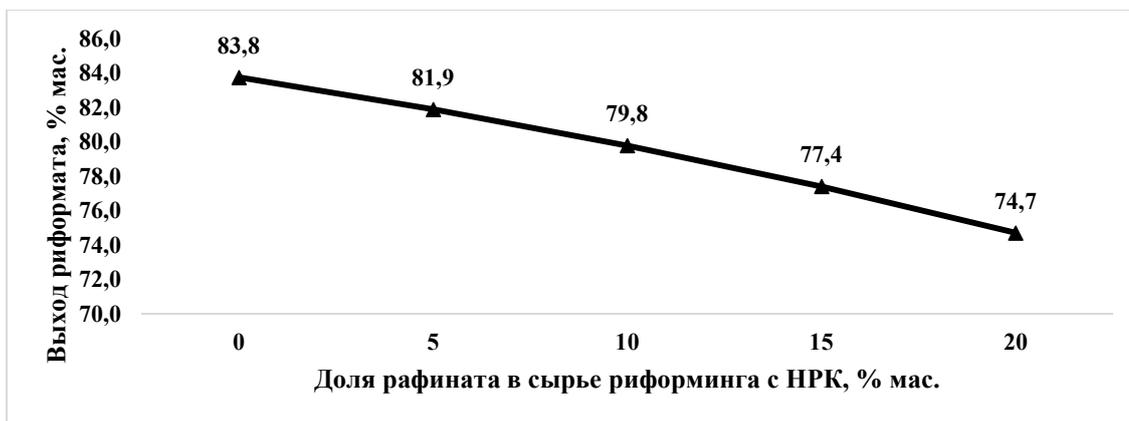


Рисунок 1 – Зависимость выхода риформата от доли рафината в сырье риформинга



Рисунок 2 – Зависимость выхода рефлюкса, газа стабилизации и ВСГ от доли рафината в сырье риформинга



Рисунок 3 – Зависимость углеводородного состава риформата от доли рафината в сырье риформинга

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что, не смотря на жесткие условия процесса каталитического риформинга, с ростом содержания рафината в сырье все целевые показатели процесса ухудшаются: 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 % (бензола на 0,2 %, ксилолов на 0,8 %). Т.е. при вовлечении рафината в сырье риформинга с НРК протекает интенсивный гидрокрекинг углеводородов с повышенным образованием газообразных углеводородов C₃-C₄.

Был исследован вариант предварительного разделения рафината в ректификационных колоннах при использовании программного обеспечения Aspen Hysys с созданием модели колонн ректификации (К-3, К-4).

Первоначально в модели К-3 выделили фракцию нк-70 °С, в следующей колонне К-4 выделили фракцию 70-100 °С. Разделенные фракции предложено перерабатывать дифференцированно следующим образом: фракцию нк-70 °С направлять в колонну деизопентанизации установки изомеризации, как сырьё блока ректификации; фракция 70-100 °С содержит в себе большую часть н-гептана, который не желателен как в сырье установки изомеризации, так и установки каталитического риформинга, поэтому данная фракция будет использоваться как сырьё пиролиза; кубовый остаток 100-кк содержит малоразветвленных изооктанов и малую часть н-октана, поэтому будет использоваться как компонент сырья установки риформинга.

Для проведения расчета была создана модель блока ректификации установки изомеризации (Рисунок 4) в программе Aspen Hysys. В Таблице 2 представлено сравнение результатов расчета блока ректификации в обычном режиме и с добавлением легкой части рафината.

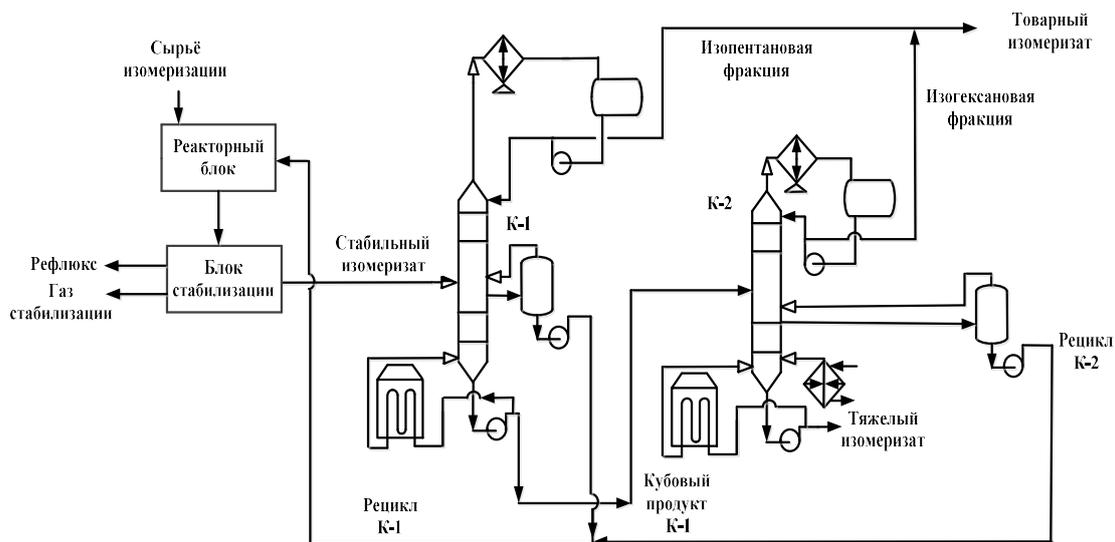


Рисунок 4 –Схема блока ректификации установки изомеризации

Таблица 2 – Сравнение показателей работы установки изомеризации блока ректификации без вовлечения и при вовлечении фракции нк-70 °С рафината в колонну деизопентанизации

Поток	Без вовлечения фр. нк-70 °С		С вовлечением фр. нк-70 °С	
	К-1	К-2	К-1	К-2
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	
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. Поскольку наблюдается высвобождение дополнительного количества рецикловой пентановой фракции, для снижения содержания изоалканов во фракции рафината 70-100 °С, которая будет направляться в качестве сырья пиролиза, предложены варианты вовлечения потоков установки изомеризации – рециклового н-пентана и тяжёлого изомеризата. Составы различных вариантов сырья пиролиза представлены в Таблице 3.

Таблица 3 – Углеводородные составы фракций (% мас.), 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 + рецикл К-1 (4,4%)	Фр. 70-100°С + рецикл К-1 (7,5%)	Фр. 70-100°С + тяжёлый изомеризат + рецикл К-1 (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

Сравнивая между компаундированными потоками содержание изопарафиновых и нафтеновых углеводородов, которые потенциально образуют побочные продукты, можно сделать вывод, что 5 вариант является наиболее оптимальным: увеличен выход сырья пиролиза на 8 %, содержание н-парафинов в сырье пиролиза увеличилось на 16,5 % мас. при сохранении выработки товарного изомеризата.

В Таблице 4 приведено сравнение составов продуктов процесса пиролиза, рассчитанные в программном продукте Spuro.

Таблица 4 – Сравнение состава (% мас.) продуктов пиролиза бензол-толуольного рафината и сырья пиролиза, приготовленного по предложенной технологии

Состав пирогаза	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

Из Таблицы 4 видно, что продуктовая корзина процесса пиролиза изменилась: выход целевых продуктов увеличился на 2,3 % мас., вместе с этим выход пироконденсата и смол пиролиза уменьшается на 1,3 % и 0,3 % соответственно.

Вовлечение кубового остатка колонны бензол-толуольного рафината в сырьё риформинга, представленного углеводородами C_{8+} , не оказывает значительного негативного влияния на процесс риформинга. Содержание ксилолов в риформате увеличилось на 0,5 % мас., т.е. остаток рафината целесообразно вовлекать для увеличения выхода ксилольной фракции.

Предложена следующая схема переработки рафината секции экстракции бензол-толуольной фракции риформата, изображенной на Рисунке 5.

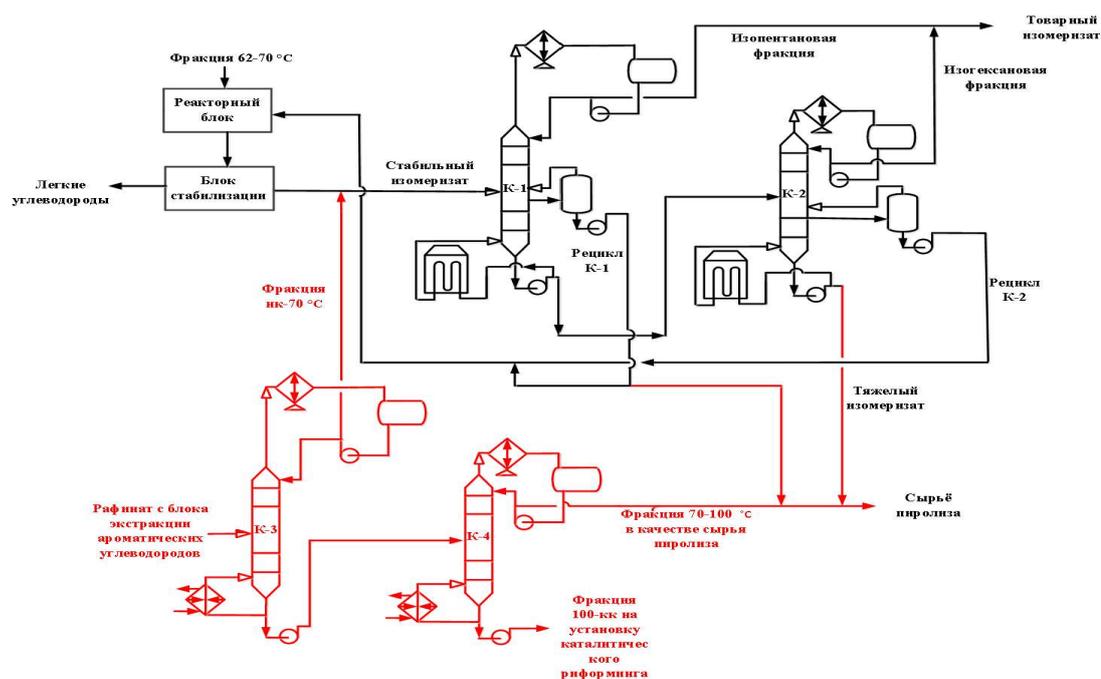


Рисунок 5 – Схема переработки бензол-толуольного рафината

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, и увеличить выход целевой продукции пиролиза на 2,3 %. Схема позволяет варьировать соотношение выработки товарного изомеризата с содержанием

парафинов в сырье пиролиза за счет регулирования расхода рециклового потока колонны деизопентанизации.

В четвертой главе рассмотрены оптимальные пути использования тяжелой бензиновой фракции, фракции 170-кк, которая вырабатывается при получении сырья каталитического риформинга нефтехимического профиля. В Таблицах 5 и 6 представлены групповой углеводородный состав фракции 170-кк и физико-химические свойства фракции 170-кк.

По фракционному составу фракция схожа с бензино-керосиновыми фракциями. Почти полное отсутствие серы, низкотемпературные свойства фракции задают направление в использовании в качестве компонента дизельного топлива, но ограничения по ГОСТ 32511-2013 не позволяют использовать фракцию в чистом виде.

Таблица 5 – Групповой углеводородный состав фракции 170-кк

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

Таблица 6 – Физико-химические свойства фракции 170-кк

Показатель	Значение
1	2
Плотность при 20°C, кг/м ³	776
Содержание серы, ppm	0,5
Испытание на медной пластинке	Выдерживает, Класс 1
Температура начала кипения, °C	160
Температура отгона 10%, °C	165
Температура отгона 50%, °C	169
Температура отгона 90%, °C	178
Температура конца кипения, °C	198
Предельная температура фильтруемости, °C	-50

1	2
Температура помутнения, °С	-46
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	53
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	1,01
Скорректированный диаметр пятна износа при 60°С, мкм	779

Фракция 170-кк не соответствует ГОСТ 32511-2013 по показателям плотности (820-845 кг/м³), температуре вспышки (выше 55 °С), кинематической вязкости (2-4,5 мм²/с), смазывающей способности (не более 460 мкм), фракционному составу (при температуре 250 °С перегоняется менее 65 % об), поэтому для доведения до товарных требований требуется компаундирование. Производили оценку возможности вовлечения данной фракции в товарное дизельное топливо, компаундируя с гидроочищенным дизельным топливом, в ходе которой выявлено, что вовлекать данную фракцию возможно не более 15 % об. при производстве дизельного топлива летнего и не более 5 % об. при производстве топлива зимнего. Зависимости данных показателей представлены на Рисунках 6-7.

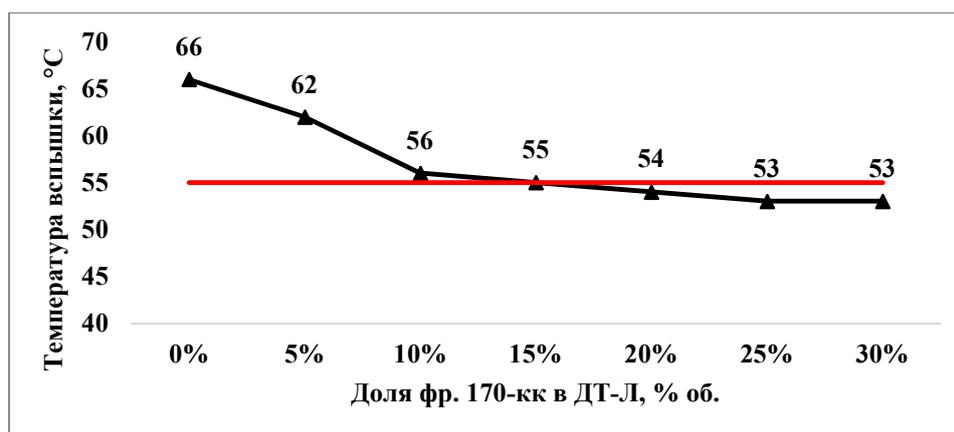


Рисунок 6 – Зависимость температуры вспышки топливной композиции при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо летнее

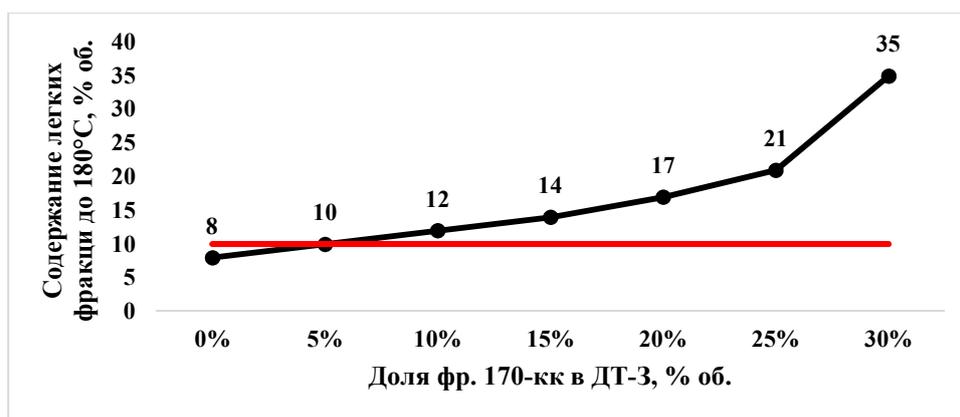


Рисунок 7 – Зависимость содержания легких фракций в топливной композиции при добавлении фракции 170-кк в дизельное топливо зимнее

Данная фракция легкокипящая по фракционному составу и не подходит по физико-химическим свойствам для дизельных топлив, поэтому необходимо найти ряд других направлений по её использованию.

Также было исследована возможность вовлечения фракции 170-кк в качестве компонента реактивного топлива, соответствующего по требованиям ГОСТ 10227-2013 (ТС-1) и ГОСТ 32595-2013 (Джет А-1). По требованиям ТС-1 фракция 170-кк как готовое реактивное топливо не удовлетворяет по началу кипения (не выше 150 °С), кинематической вязкости (при 20 °С не менее 1,25 мм²/с) и показателю содержания ароматических углеводородов (не более 22 % мас.). Показателям качества Джет А-1 фракция 170-кк не соответствует только по содержанию ароматических углеводородов (не более 25% мас.). Т.е. из данной остаточной фракции 170-кк можно получать только компоненты реактивных топлив Джет А-1 или ТС-1.

Была рассмотрена возможность использования фракции 170-кк в качестве растворителя, соответствующего требованиям по ГОСТ 3134-78 (растворитель Уайт-Спирит). Остаточная фракция гидрогенизата соответствует всем требованиям Уайт-спирита, кроме содержания аренов (не более 16 % мас.).

Т.к. остаточная фракция гидрогенизата представлена в основном фракциями, выкипающими до 180 °С (около 90 %), можно сделать вывод, что фракция может быть использована в качестве сырья каталитического риформинга, поэтому была

произведена оценка возможности вовлечения ее в сырьё риформинга бензинового производства с использованием разработанных моделей риформингов. На Рисунках 8-10 представлены полученные расчетные графические зависимости вовлечения фракции в сырьё риформинга.

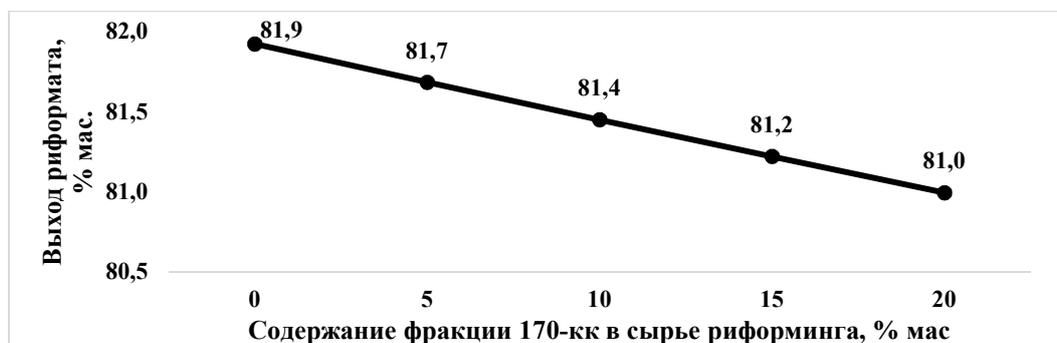


Рисунок 8 – Зависимость выхода риформата от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

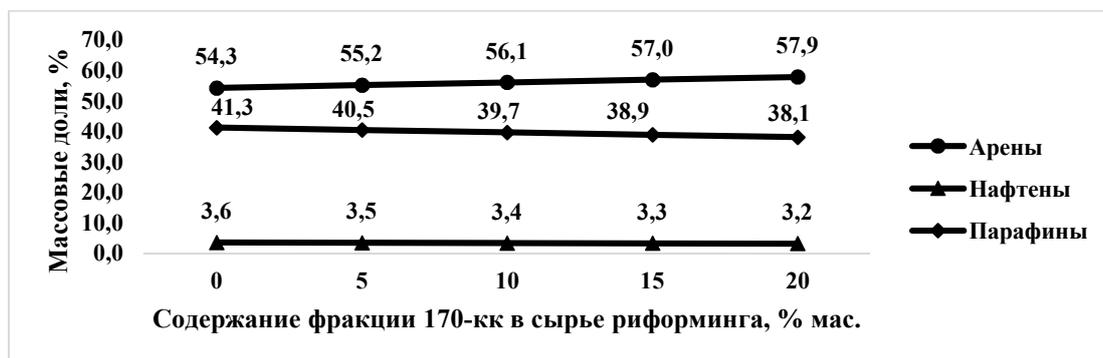


Рисунок 9– Углеводородный состав риформата

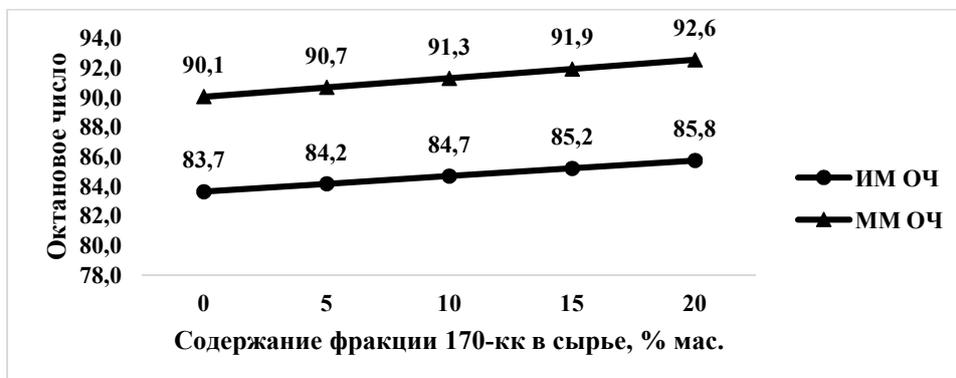


Рисунок 10 – Зависимость октанового числа риформата от содержания 170-кк в сырье риформинга

Из Рисунков 8-10 можно сделать вывод, что при использовании в качестве компонента сырья фракции 170-кк выход риформата снижается, но растет содержание ароматических углеводородов и октановое число на 3,6 % мас. и 2,5 пункта соответственно. В Таблице 6 показано, что около 10 % фракции представлены углеводородами, выкипающими выше 180 °С. Данные углеводороды в процессе риформинга будут способствовать образованию углеводородов нафталинового ряда, интенсификации коксообразования и дезактивации катализатора, поэтому был произведен расчет по вовлечению фракции 170-кк в сырье риформинга с НРК. Результаты расчета представлены в Таблице 7.

Таблица 7 – Сравнение результатов расчетов модели каталитического риформинга с НРК с добавлением фракции 170-кк в сырьё риформинга

Параметр	Значение	Доля фракции 170-кк, % мас. в сырье			
		5	10	15.	20
Реакторный блок					
Количество кокса на катализаторе, кг/ч	3,68	4,93	6,13	7,30	8,42
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 риформата по ИМ	99,9	100,6	101,3	102,0	102,7
Содержание ароматических углеводородов в риформате, % мас.					
Арены	69,9	70,8	71,8	72,7	73,7
Арены C ₆₋₈	49,4	46,9	44,4	41,9	39,6
Аренов C ₉	18,2	18,5	18,8	19,0	19,3
Арены C ₁₀	2,1	4,3	6,5	8,6	10,8
Арены C ₁₁	0,2	1,1	2,0	2,9	3,8

Увеличение доли фракции 170-кк в сырье сказывается на показателях процесса неоднозначно: с одной стороны, при добавлении 20 % фракции 170-кк увеличивается выход риформата (на 1,6 %), его октановое число (на 2,8

пункта), чистота циркулирующего ВСГ (на 1,6 %), содержание ароматических углеводородов (на 3,8 %). Увеличение выхода риформата и доли водорода в ВСГ в модели риформинга с НРК по сравнению с риформингом в стационарном слое можно объяснить интенсификацией реакции дегидроциклизации за счет низкого давления. С другой стороны, идет снижение доли ароматических углеводородов C_6-C_8 (на 9,8 %), а 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, что не позволяет использовать риформат как компонент товарного бензина. Поэтому, в работе предлагается выделение ароматического концентрата C_{10+} для его дальнейшего гидрирования с целью получения высокоплотных реактивных топлив Т-6, Т-8В. Малое количество производимого ароматического концентрата сдерживает использования данной технологии, но вовлечение фракции 170-кк в сырье установки риформинга с НРК позволяет интенсифицировать получение ароматических углеводородов C_{10+} , в 6 раз и делает производство экономически выгодным. Т.е. можно сделать вывод, что вовлечение фракции 170-кк в сырьё установки риформинга с НРК позволяет увеличить выработку потенциального сырья для получения высокоплотных реактивных топлив Т-6, Т-8В.

По результатам исследования состава гидрогенизата и риформата установки риформинга с НРК, приведенных в Таблице 8, было обнаружено, что ароматические структуры $C_{10}-C_{11}$ образуются не только из соответствующих неароматических углеводородов C_{10+} через реакции дегидроциклизации парафинов и дегидроизомеризации нафтеновых углеводородов, но и через конденсацию моноциклических ароматических структур.

Таблица 8 - Содержание углеводородов C₁₀-C₁₁ в гидрогенизате и риформате установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Углеводороды		Массовая доля, % мас.	
		сырьё	риформат
C ₁₀	Сумма алканов, нафтенов, олефинов	2,2	0,09 (0,08*)
	Арены	0,3	5,15 (4,32*)
C ₁₁	Сумма алканов, нафтенов, олефинов	0,2	0,02 (0,02*)
	Арены	0,0	0,4 (0,34*)

*- ВЫХОД НА СЫРЬЁ

В пятой главе рассмотрены варианты оптимизации технологической схемы установки ректификации гидроочищенных бензинов (Рисунок 11). При создании модели установки в программе Aspen Hysys, выявлено, что при реализации процесса разделения бензина на фракции, 60,5 % от общих энергозатрат приходится на колонну DT-1 в которой выделяют около 5 % продукта от общего потока. Поэтому предложено 4 варианта изменения схемы с сокращением общих энергозатрат. На Рисунке 12, 13 представлено сравнение энергозатрат предлагаемых технологических схем.

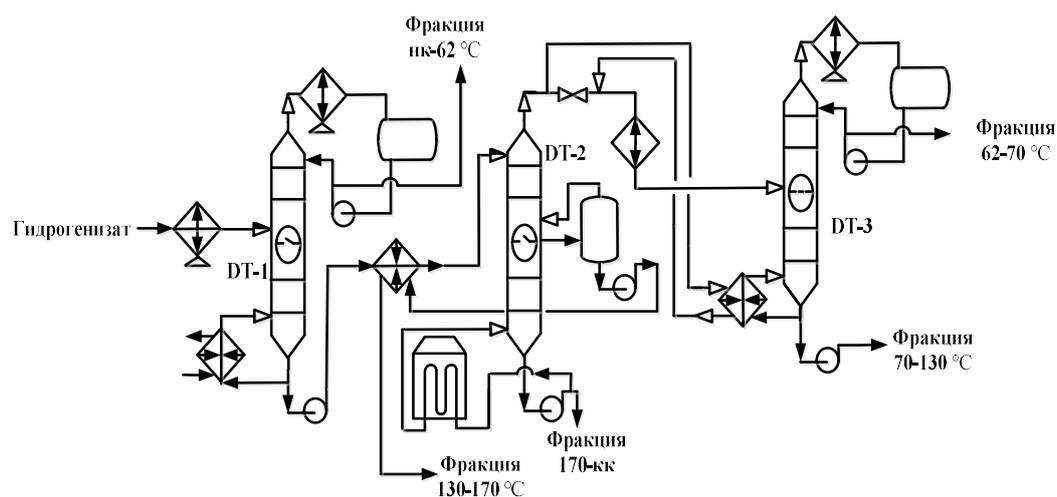


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема установки предфракционирования

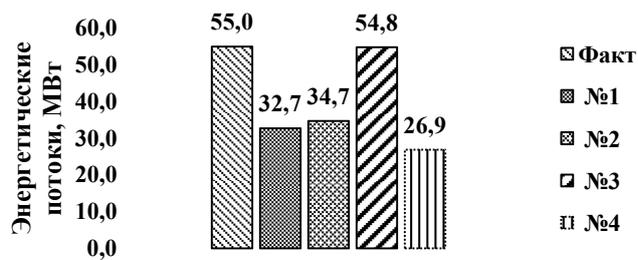


Рисунок 12 – Сравнение общих энергозатрат предлагаемых технологических схем предфракционирования

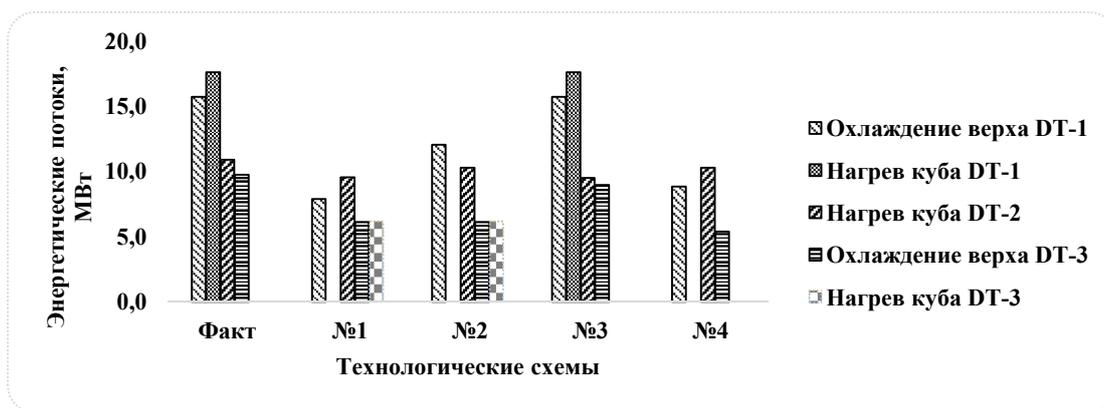


Рисунок 13 – Сравнение всех видов энергозатрат рассмотренных технологических схем

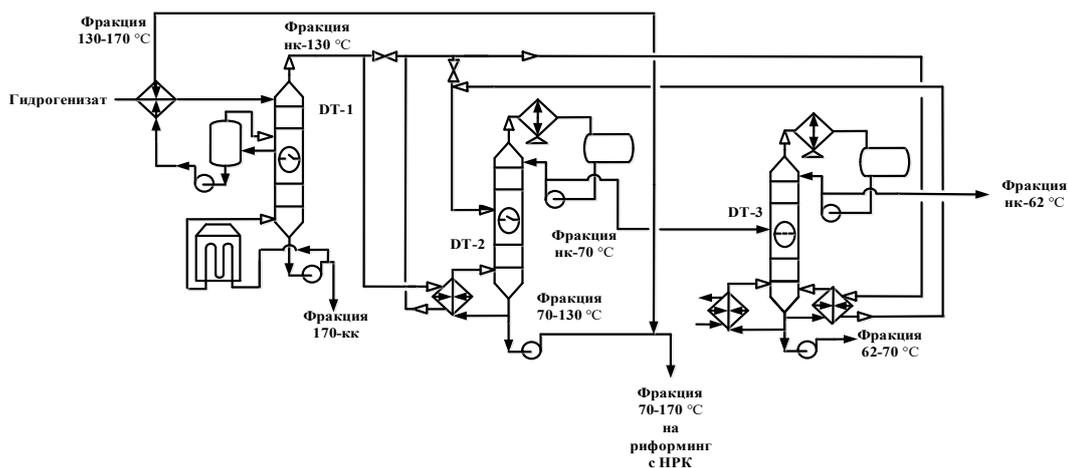


Рисунок 14 – Оптимизированная схема предфракционирования бензинов

Из полученных результатов видно, что наименьшие энергозатраты при использовании вариантов схем № 1, 4 с последовательным выделением кубового продукта (сокращение общих энергозатрат на 40,5 % и 51,2 % 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 при подготовке сырья риформинга (Рисунок 14).

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 парафиновых и дегидроизомеризацию нафтеновых углеводородов, но и через конденсацию моноциклических структур. Образование нафталиновых углеводородов протекает без участия нафтеновых 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.

Основные работы, опубликованные по материалам диссертации:

Статьи, индексируемые в Scopus

1. 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.

в журналах из перечня ВАК

2. Юсупов М.Р. Использование фракции 170-кк, вырабатываемой на комплексе производства ароматических углеводородов / Юсупов М.Р., Аюпов Э.Р., Амиров А.Р., Ганцев А.В., Ахметов А.Ф. // Нефтегазовое дело. Сетевое издание. – 2021. – № 4. - С. 69-88.
3. Юсупов М.Р. Оптимизация процесса ректификации гидрогенизата на комплексе производства ароматических углеводородов / Юсупов М.Р., Ганцев А.В. // Нефтегазовое дело. Сетевое издание. – 2021. – № 5. - С. 34-47.
4. 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.
5. 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.

материалах научных конференций

6. Юсупов, М. Р. Использование побочной фракции 170-кк, вырабатываемой на комплексе производства ароматических углеводородов как сырья установки каталитического риформинга / М.Р. Юсупов, К.Е. Умуракова, А.В. Ганцев // Булатовские чтения: сбор. статей VI Междунар. науч.-практич. конф. – Уфа, 2022. – С. 152-154.
7. Юсупов, М. Р. Фракция 170-кк как источник сырья для получения высокоплотных реактивных топлив / М.Р. Юсупов// Актуальные проблемы недропользования: сбор. тезисов XVIII Междунар. форум-конкурс студентов и молодых ученых. – Санкт-Петербург, 2022. – Т.1. – С. 330-332.
8. Юсупов, М. Р. Фракция 170-кк как сырье каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора/ М.Р. Юсупов, К.Е. Умуракова, А.В. Ганцев // 73-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: матер. науч.-техн. конф. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022. – Т. 2. – С. 119.
9. Юсупов, М. Р. Исследование вовлечения побочных фракций в сырьё каталитического риформинга / М. Р. Юсупов, К. Е. Умуракова, А.В. Ганцев // Научные достижения и инновации: вопросы теории и практики: материалы XIV Всеросс. науч.-практ. конф. – Ростов-на-Дону, Изд-во Параграф, 2022. – С. 159-162.