

На правах рукописи

ФЕДОРИНОВ ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ БЕНЗИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА
ВОЛГОГРАДСКОГО НПЗ**

Специальность 05.17.07

«Химия и технология топлив и специальных продуктов»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2004

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете и ООО «ЛУКОЙЛ – Волгограднефтепереработка»

Научный руководитель доктор технических наук,
профессор Абдульминев Ким Гимадиевич.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Егоров Игорь Владимирович;

кандидат технических наук
Прокопюк Святослав Григорьевич.

Ведущая организация ГУП «Институт нефтехимпереработки»
АН РБ.

Защита состоится «___» _____ 2004 года на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 в Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу:
450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2004 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Абдульминев К.Г.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В связи с ожидаемым вступлением России в Европейское сообщество ужесточаются требования к производимым отечественным топливам по содержанию ароматических углеводородов (до 30 %), в том числе бензола (до 1 %) (Евро-4), базовым компонентом которых является катализатор риформинга (рифформат). В компонентном составе суммарного фонда бензинов РФ содержание рифформата достигает 54 %, в котором концентрация ароматических углеводородов составляет 56-65 %, в том числе бензола около 5 %.

Проблема производства автомобильных бензинов, удовлетворяющих перспективным экологическим требованиям, актуальна и для Волгоградского НПЗ (ВНПЗ) и связана с существующими набором и техническими возможностями технологических установок, в том числе и типа Л-35-11-300/400 (№11), Л-35-8-300 (№13), топливного направления.

В связи с вышеизложенным совершенствование эксплуатируемых установок каталитического риформинга и разработка способа снижения содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола, в рифформате применительно к условиям ВНПЗ представляет несомненный практический интерес.

Работа выполнена в соответствии с межвузовской научно-технической программой “Технология добычи, транспорта и углубленной переработки нефти, газа и конденсата”, утвержденной приказом Министерства образования России №865 от 03.04.98 в рамках единого заказ-наряда по тематическому - плану НИР УГНТУ (1997-2000г.г.).

Цель работы. Анализ и обобщение технических показателей существующих установок каталитического риформинга, современного состояния топливного производства ВНПЗ и разработка технологии регулирования содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола (процесс риформинг + гидроизомеризация – РИГИЗ), в рифформате.

Из цели работы вытекают основные задачи исследования:

- исследование влияния основных технологических параметров на эффективность процесса РИГИЗ и выявление его закономерностей;

- исследование влияния состава сырья на показатели процесса;
- подбор катализатора и исследование влияния технологических параметров на показатели процесса гидроизомеризации ароматических углеводородов;
- использование установленных закономерностей процесса РИГИЗ для разработки принципиальной схемы его реализации.

Научная новизна. Предложена технология риформинга + гидроизомеризации бензола, толуола в составе головных фракций риформата, суть которой заключается в выделении, дополнительной обработке ароматических углеводородов и смешении полученных продуктов с остаточными фракциями.

Установлено, что при гидрировании фр. НК-115 °С риформата в присутствии катализатора ИП-62, обладающего сильной кислотной функцией, протекают реакции превращения бензола в циклогексан с последующей изомеризацией циклогексана в метилциклопентан.

Показано, что при гидроизомеризации ароматических углеводородов в составе фракций риформата в присутствии платиновых катализаторов не протекают реакции раскрытия нафтенового кольца и изомеризации n-парафиновых углеводородов.

Практическая ценность. Разработаны и внедрены на ВНПЗ технические решения по совершенствованию установок каталитического риформинга Л-35-11-300/400 (№11), Л-35-8-300 (№13), способствующие повышению качества и увеличению объема производства высокооктанового компонента бензинов с улучшенными экологическими свойствами. Ожидаемый экономический эффект в бензиновом производстве предприятия составит 295,5 млн.руб. в год.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: XVI International Conference on Chemical Reactors “Chemreactor-16” (Berlin, 2003); V Конгресс нефтегазопромышленников России “Нефтепереработка и нефтехимия” (Уфа, 2003); научно-практической конференции “Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии” (Уфа, 2003); научно-практической конференции “Наука и образование в нефтегазовом комплексе” (Уфа, 2003); техническом совете ОАО “ЛУКОЙЛ - Волгограднефтепереработка” (Волгоград, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 2 статьи, 3 патента, 5 тезисов докладов.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, приложения. Работа изложена на 153 страницах, содержит 17 рисунков, 56 таблиц и списка литературы из 126 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Содержание работы

Во введении показана актуальность темы данной диссертационной работы и сформулированы ее цель и задачи.

В первой главе приведены характеристики токсичности автомобильных выбросов в атмосферу и показано, что наибольшую опасность представляют ароматические углеводороды, в особенности бензол, и продукты их сгорания.

Во второй главе обоснован предлагаемый метод снижения содержания бензола в риформате путем фракционирования последнего и гидроизомеризации бензола в составе полученной фракции, а также обоснован выбор объектов и методов исследования.

Исследования по гидроизомеризации ароматических углеводородов в составе фракций катализатора риформинга проводились на лабораторной и пилотной установках проточного типа в реакторе с неподвижным слоем катализатора, работающих под давлением водорода.

Эксперименты проводились на промышленных отечественных алюмоплатиновом АП-64 и полиметаллическом КР-108, а также зарубежном биметаллическом R-56 катализаторах.

В качестве сырья при проведении исследований использовались представительные образцы катализаторов установок риформинга Л-35-11-300/400 (№11) и Л-35-8-300 (№13) Волгоградского НПЗ, отобранные после проведения реконструкции. Характеристики риформатов и выделенных фракций приведены в табл.1.

Исследование качества сырья и продуктов процесса проводились с использованием стандартных аналитических методов. Углеводородный состав сырья и полученных продуктов определялся хроматографически. Антидетонационные характеристики компонентов и товарных бензинов определяли на одноцилиндровом двигателе внутреннего сгорания по ГОСТ 8226-82.

Таблица 1

Характеристика риформата установок Л-35-11-300/400 (№11), Л-35-8-300 (№13) и выделенных фракций

Показатели	Л-35-11-300/400 (№11)			Л-35-8-300 (№13)		
	Риформат	Фракции, °С		Риформат	Фракции, °С	
		НК-115	115-КК		НК-85	85-КК
Выход на риформат, % мас.	100	60	40	100	33	67
Октановое число:						
- ММ	84,8	74,2	98,2	83,5	76,5	88,2
- ИМ	93,5	78,9	более 100	92,5	78,9	98,2
Фракционный состав, °С:						
- НК	42	39	115	40	39	86
- 10 %	70	56	125	63	50	95
- 50 %	112	77	150	112	60	116
- 90 %	152	100	180	162	74	168
- КК	191	116	199	199	86	200
Углеводородный состав, % мас.:						
- н-парафиновые	10,4	15,8	1,8	12,1	24,8	5,2
- и-парафиновые	24,9	40,8	3,5	28,7	55,4	16,3
- нафтеновые	3,8	4,3	3,2	2,5	3,4	2,3
- ароматические, в т.ч.:	60,9	39,1	91,5	56,7	16,4	76,2
- бензол	4,1	7,1	0	4,7	16,3	0,4
- толуол	18,1	31,5	2,7	13,6	0,1	19,6
- ароматические C ₈	20,6	0,5	45,3	16,7	0	24,8
- ароматические C ₉₊	18,1	0	43,5	21,7	0	31,5
Плотность, кг/м ³	767	691	804	775	696	814

В третьей главе изложены результаты анализа технического состояния существующих установок риформинга Л-35-11-300/400 (№11), Л-35-8-300 (№13) ВППЗ и данных, полученных после реализации разработанных технических решений на указанных установках.

Узким местом в схеме блока гидроочистки установки риформинга являются

кожухотрубчатые теплообменники подогрева прямогонного сырья в смеси с водородсодержащим газом, которые периодически выходят из строя из-за роста перепада давления в системе.

Из рис.1 видно, что наиболее интенсивный рост перепада давления наблюдался в теплообменниках Т-101/3,4 ($\Delta P=0,5$ МПа), которые эксплуатируются в максимально напряженных температурных условиях и наиболее подвержены отложениям смолистых веществ.

Для компенсации вышеуказанного перепада давления было проведено снижение расхода циркулирующего водородсодержащего газа (ЦВСГ) в системе, что способствовало уменьшению перепада давления между теплообменниками Т-101/4 и реактором Р-1, то есть в трубах нагревательной печи П-104.

Необходимо отметить факт существенного роста перепада давления в системе блока гидроочистки, который стал равен 1,6 МПа, при максимально допустимом 1,8 МПа. Данное обстоятельство усложняло условия эксплуатации катализатора. Для предотвращения отложений солей в теплообменниках внедрена схема водной промывки сырьевых холодильников ВХ-101, Х-1/2.

Анализ результатов обследования установки Л-35-11-300/400 (№11) показал, что блок гидроочистки обеспечивает требуемое качество гидрогенизата – сырья блока риформинга, при этом снижение активности катализатора S-12 не наблюдалось.

Из табл.2, видно, что мольное соотношение H_2 /сырье, начиная с июля месяца уменьшалось, что говорит об увеличении относительной скорости дезактивации катализатора (на 14 %) по сравнению со скоростью дезактивации катализатора в начальный период обследования.

Падение активности катализатора оценивалось по величине ΔW_{AIT} , которая представляет собой разность между рассчитанной средневзвешенной температурой на входе в реактор и фактической средневзвешенной температурой на входе в реактор. За обследуемый период произошло снижение ΔW_{AIT} на 3 °С.

При расчете средневзвешенной температуры на входе в реактор, то есть температуры начала работы катализатора, учитываются показатели качества сырья

(содержание нафтеновых +2 х ароматических углеводородов), октановое число исследователем методом и объемная скорость подачи сырья.

Таким образом, $\Delta WAIT$ показывает разность активности реального и “идеального” катализаторов с учетом меняющегося качества и объемной скорости подачи сырья, то есть в конечном итоге характеризует закоксованность катализатора.

Кроме того, расчетная температура при фактическом качестве сырья и объемной скорости ее подачи показывает температуру на входе в реактор, необходимую для получения риформата с заданным октановым числом.

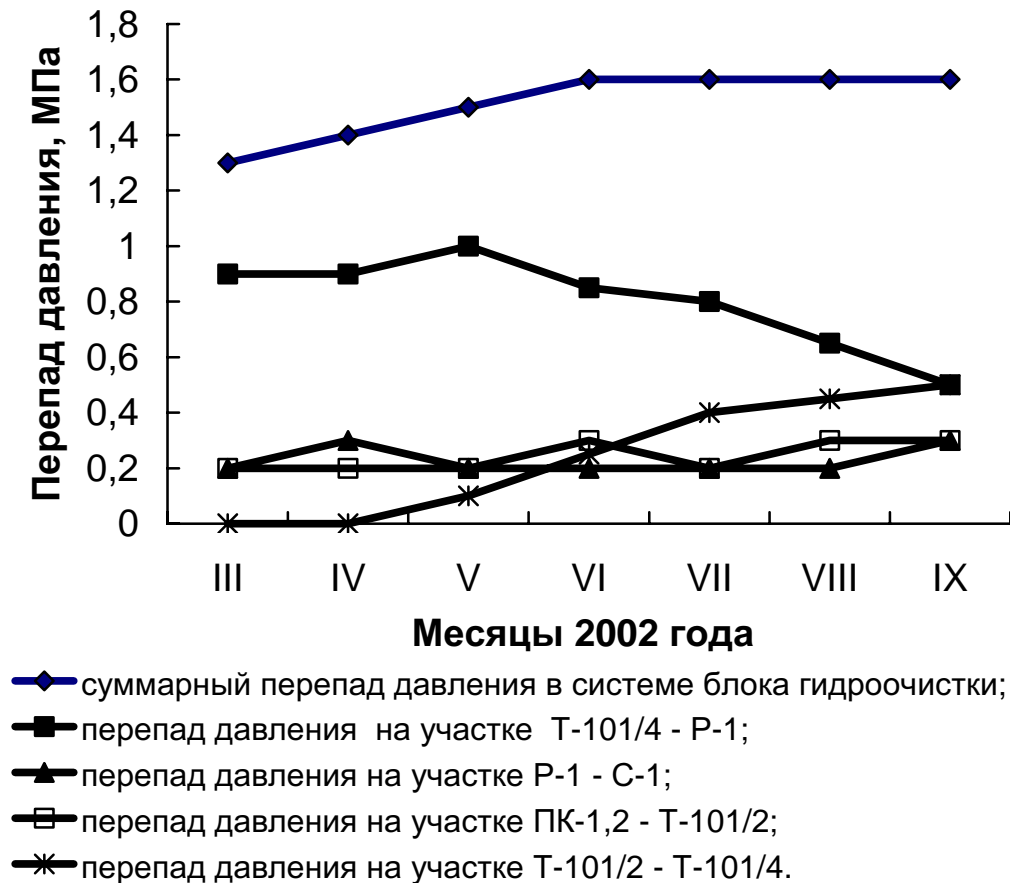


Рис.1. Изменение перепада давления в системе блока гидроочистки установки Л-35-11-300/400 (№11) в период обследования (март-сентябрь 2002 года)

С мая-июня 2002 года наблюдалось снижение активности катализатора риформинга, вызванное уменьшением концентрации водорода в ЦВСГ из-за повышения средневзвешенной температуры на входе в реактора на 25-27 °С для

обеспечения требуемого октанового числа риформата (85-88 ММ) и эксплуатации катализатора при низком мольном соотношении водород:сырье.

Таблица 2

Результаты обследования блока риформинга установки Л-35-11-300/400 (№11)

Наименование показателя	Требования по нормативам ЮОП	Месяцы 2002 года					
		Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	не более 1,53	1,22	1,21	1,22	1,2	1,2	1,19
Мольное соотношение Н ₂ /сырье	не менее 5,2	5,3	5,2	5,19	4,9	4,93	4,91
Средневзвешенная температура на входе в реактора, °С (WAIT)*	-	487	489	491	491	493	493
Средневзвешенная температура слоя катализатора в реакторе, °С	-	472	474	476	476	476	479
Рассчитанная средневзвешенная температура начала работы (зажигания) катализатора на входе в реактора, °С (SOR WAIT)*	не выше 504	490	492	490	489	490	490
Δ WAIT= SOR WAIT- WAIT, °С	-	3	3	-1	-2	-3	-3

* - терминология методики фирмы ЮОП

С ноября 2003 года в связи с увеличением производительности установки вторичной перегонки бензинов 22-5 (№7), после ее реконструкции, установки каталитического риформинга, в том числе и Л-35-11-300/400 (№11), начали перерабатывать в качестве сырья фр.85-180 °С вместо фр. 62-150 °С.

Необходимо отметить, что показатели установки Л-35-11-300/400 (№11) при переводе на переработку сырья – фр.85-180 °С практически не изменились, кроме увеличения выхода ВСГ на 3 % мас., в том числе 100 %-ого водорода на 0,16 % мас., утяжеления конца кипения стабильного риформата на 4 °С.

Таким образом, перевод установки риформинга на переработку фр.85-180 °С позволяет унифицировать сырье при сохранении ее технологических параметров, что способствует упрощению технологии подготовки сырья для обеих установок

риформинга.

Параллельно с обследованием установки Л-35-11-300/400 (№11) проводилось обследование установки каталитического риформинга Л-35-8-300 (№13).

За период обследования установки с мая 2001 года по февраль 2003 года содержание серы в гидрогенизате составляло 0,18-0,34 ppm и удовлетворяло требованиям нормы ЮОП на сырье каталитического риформинга, то есть активность катализатора блока гидроочистки (S-12) оставалась достаточно высокой.

С целью увеличения производительности установки Л-35-8-300 (№13) до 400 тысяч тонн в год по сырью (фр.85-180 °С), а также повышения октанового числа стабильного бензина был реализован в октябре 2003 года второй этап реконструкции.

В процессе реконструкции проведены следующие технические решения:

- монтаж новой печи П-4 для подогрева низа стабилизационной колонны К-4 с автоматической системой управления;
- монтаж насосов Н-40/1,2, обеспечивающих циркуляцию нестабильного катализата через печь П-4;
- изменена схема обвязки реакторов Р-2,3,4 с печью П-2 с целью перераспределения теплового потока, необходимого для нагрева газо-сырьевой смеси в реакторах риформинга, а именно: четвертая и третья радиантные камеры обвязаны на подогрев газо-сырьевой смеси в реакторе Р-2, первая радиантная и конвекционная камеры – на реактор Р-3, вторая радиантная камера – на реактор Р-4;
- монтаж пластинчатого теплообменника марки «Покинокс» Т-201 для нагрева газо-сырьевой смеси перед печью П-2 блока риформинга;
- монтаж дополнительных фильтров перед теплообменником Т-201 «Покинокс»;
- монтаж схемы циркуляции ВСГ на блоке гидроочистки через емкость Е-19 на прием компрессоров ПК-4,5 с подпиткой ВСГ с блока риформинга;
- замена форсунок ФГМ-120 на более эффективные форсунки марки ГП-2,5Д и змеевика камеры конвекции печи П-2;

- обвязка реакторов Р-2,3,4 азотом низкого давления;
- монтаж трубопровода подачи азота высокого давления на блоки риформинга, гидроочистки и на прием компрессоров ПК-1,2,3.

Перевод установки риформинга на сырье широкого фракционного состава 85-180 °С, оптимальная переобвязка печи П-2 по реакторам и монтаж новой печи П-4 позволили повысить температуру на входе в реактора с 475 °С до 493 °С, при этом октановое число стабильного riformата достигло 84,7 пунктов по моторному методу, то есть прирост составил пять единиц. Суммарный температурный перепад по реакторам блока риформинга увеличился с 79 °С до 95 °С. Это позволило увеличить объемную скорость подачи сырья, в частности по блоку риформинга с 1,85 ч⁻¹ до 2,08 ч⁻¹, при этом давление в реакторе Р-4 возросло с 1,55 МПа до 1,65 МПа; увеличился выход ВСГ на 1 % мас., при этом выход 100 %-ого водорода составил 1,76 % мас.; утяжелился фракционный состав стабильного катализата; содержание ароматических углеводородов в стабильном катализате возросло на 12-16 % мас.

Для нормальной эксплуатации установки необходимо смонтировать новый трубопровод для откачки катализата из колонны стабилизации К-4 в резервуары, существующий трубопровод не обладает требуемой пропускной способностью для перекачки возросшего объема бензина.

Таким образом, реконструкция установки №13 и перевод установок №№11,13 на переработку сырья широкого фракционного состава – фр.85-180 °С способствовали повышению октанового числа и объема производства высокооктанового компонента бензина – стабильного катализата (ОЧММ – 84-84,7; ОЧИМ - 92-93), то есть увеличению «октано-тонны» более, чем на 7,6 млн.единиц. Количественные показатели до и после реконструкции установок риформинга, а также расчет экономического эффекта представлены в главе 5.

В четвертой главе представлены результаты исследования технологии получения малоароматизированного компонента автомобильных бензинов на основе фракций riformатов (процесс РИГИЗ) применительно к условиям Волгоградского НПЗ.

Проблема производства высокооктановых товарных бензинов с улучшенными экологическими свойствами на ВМПЗ связана как с дефицитом высококачественного катализатора риформинга, так и с отсутствием высокооктановых неароматических разбавителей (алкилата, изомеризата).

Для решения вышеуказанной проблемы предлагается альтернативный, разработанный ранее, метод снижения содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола, в риформате путем гидроизомеризации бензола и частично толуола в составе фракций катализатора риформинга (РИГИЗ) применительно к условиям производства Волгоградского НПЗ и получения топлив, удовлетворяющих требованиям современных стандартов.

Катализатор риформинга подвергается ректификации с выделением головной и остаточной фракций. Головная фракция, содержащая 12-40 % мас. ароматических углеводородов, в том числе основную часть (до 99%) бензола, подвергается гидроизомеризации на катализаторе; в результате бензол полностью гидрируется в циклогексан и частично изомеризуется в метилциклопентан (ОЧИМ=92) практически без снижения октанового числа смеси. Смешением гидроизомеризата с остаточной фракцией риформата получают малоароматизированный высокооктановый базовый компонент автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами.

Сохранение октанового числа головной фракции риформата при гидрировании бензола объясняется, кроме того, и тем, что октановое число смешения циклогексана (98) выше октанового числа смешения бензола (88), хотя октановые числа индивидуальных углеводородов (циклогексана и бензола) в чистом виде соответственно равны 88 и 100 пунктам.

Необходимо отметить, что изомеризация н-парафиновых углеводородов в рассматриваемых условиях не происходит или незначительна.

Результаты исследований по переработке риформата ВМПЗ по технологии РИГИЗ с применением катализатора КР-108 представлены в табл. 3,4.

Из данных табл. 3,4 видно, что гидрирование бензола происходит на 93-100 % как на би- и полиметаллическом катализаторах (R-56, КР-108), так и в присутствии

монометаллического алюмоплатинового катализатора АП-64 в рассматриваемых условиях процесса, причем давление в системе может быть снижено до 1,2-1,7 МПа при сохранении требуемого качества гидрогенизата (минимальное содержание или отсутствие бензола). Повышение давления водородсодержащего газа в системе по термодинамике способствует сдвигу равновесия реакции в сторону гидрирования бензола, однако, при этом возрастают энергетические затраты, что снижает экономические показатели.

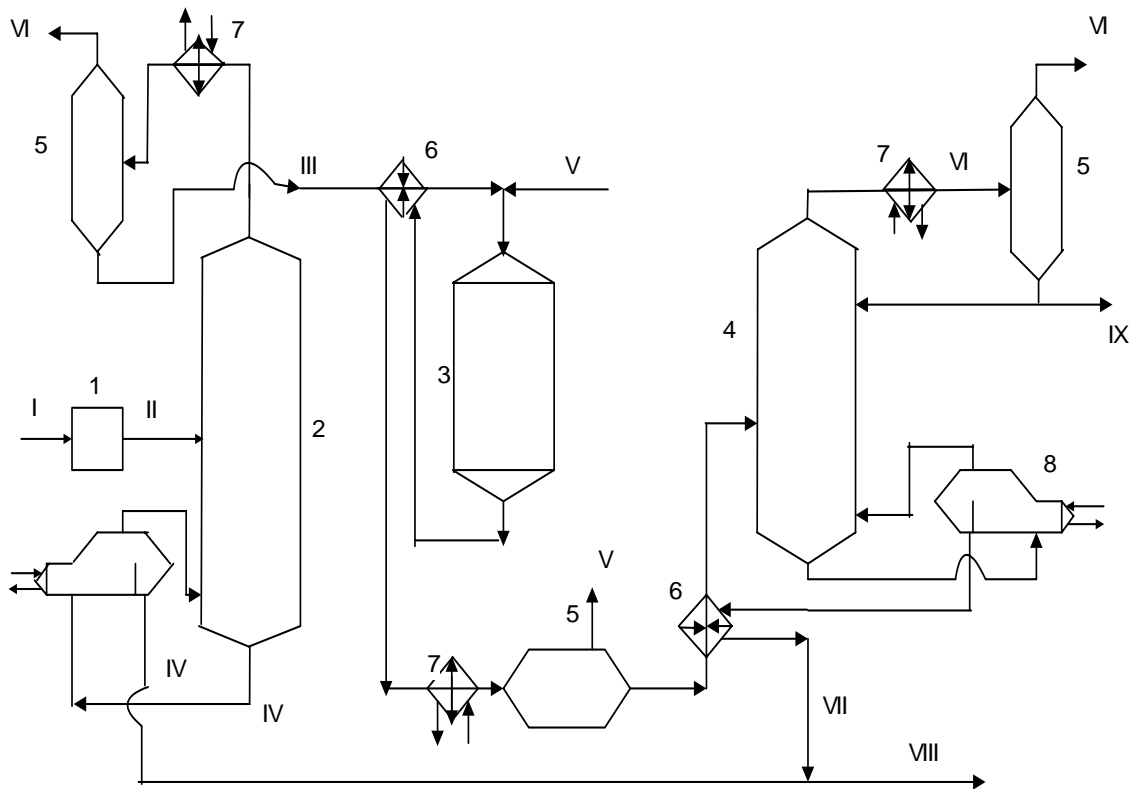


Рис.2. Принципиальная технологическая схема процесса РИГИЗ

1 – установка каталитического риформинга; 2 – колонна ректификации; 3 – реактор гидрирования; 4 – колонна стабилизации; 5 – газосепаратор; 6 – теплообменник; 7 – холодильник; 8 – рибойлер.

I – прямогонное сырье; II – катализат риформинга; III – головная фракция реформата; IV – остаточная фракция реформата; V – ВСГ; VI – улеводородный газ; VII – стабильный гидрогенизат; VIII – высокооктановый компонент бензина с улучшенными экологическими свойствами, IX – рефлюкс.

Снижение давления в системе менее 1,2 МПа нежелательно, так как при этом не гарантируется стабильность при эксплуатации применяемых катализаторов.

Температура процесса гидрирования должна выдерживаться не ниже 250 °С при рассматриваемых давлениях, что обеспечивает протекание экзотермичной реакции в газовой фазе в традиционном адиабатическом реакторе.

Протекание реакции гидрирования бензола в жидкой фазе при низких (120-220 °С) температурах на платиновых катализаторах возможно, однако, при этом из-за высокой экзотермичности осложняется регулирование температуры процесса в адиабатическом реакторе.

Увеличение температуры процесса выше 380-400 °С приводит к снижению выхода гидрогенизата, что в конечном итоге уменьшает объем выработки компонента топлива.

При указанных условиях практически без снижения октанового числа бензина риформинга процессом РИГИЗ удается уменьшить на 4-6 % в целевом продукте содержание ароматических углеводородов, в том числе до ноля бензола.

Известно, что октановое число пятичленных нафтеновых углеводородов выше, чем у изомерных им шестичленных нафтеновых, поэтому для снижения потери антидетонационных свойств целесообразно добиваться превращения циклогексановых углеводородов в циклопентановые.

Исследование проводили при температуре 200-430 °С, давлении 3 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и кратности подачи ВСГ 1000 нм³/м³. В качестве катализатора использовали алюмоплатиновый катализатор ИП-62, применяемый обычно для изомеризации парафиновых углеводородов C₅-C₆ и обладающий сильной кислотной функцией.

Во всех опытах выход гидроизомеризата близок к количественному, то есть гидрокрекинга углеводородов не происходит. Расход водорода при гидрировании 10 % ароматических углеводородов составляет примерно 0,6 % на риформат.

Таблица 4

Характеристики топливных композиций, полученных смешением гидрогенизата и фр. 85⁰С-КК риформата

Показатели	Топливные композиции								
	(2+3) по балансу	(2+4) по балансу	(2+5) по балансу	(2+6) по балансу	(2+7) по балансу	(2+8) по балансу	(2+9) по балансу	(2+10) по балансу	(2+11) по балансу
Выход на риформат, % мас.	100	100	98,8	100	100	99,1	100	100	99,4
ОЧИМ	92	92,1	92,5	92,4	92,5	92,9	92,7	92,6	92,8
ОЧММ	83,3	83,4	83,9	83,8	83,9	84,6	84,3	84,2	84,5
Фракционный состав, ⁰ С:									
- НК	42	41	41	42	42	41	42	41	41
- 10 %	64	63	63	63	64	63	63	64	63
- 50 %	111	112	111	112	112	111	112	112	111
- 90 %	162	163	162	163	161	162	161	162	161
- КК	199	200	199	198	199	199	199	198	200
Содержание углеводородов, % мас.:									
- н-парафиновых	11,6	11,7	11,6	11,7	11,6	11,7	11,6	11,7	11,8
- и-парафиновых	29,1	29,1	29,2	29,1	29,1	29,0	29,2	29,1	29,3
- нафтеновых	5,8	6,5	7,1	7,2	8,0	7,8	7,4	7,6	7,5
- ароматических	53,5	52,7	52,1	52,0	51,3	51,5	51,8	51,6	51,4
- в т.ч.: бензол	2,5	1,7	1,1	1,0	0,3	0,5	0,8	0,6	0,4
- толуол	13,3	13,3	13,2	13,3	13,2	13,2	13,3	13,2	13,3
- ароматические C ₈	16,4	16,3	16,4	16,3	16,6	16,3	16,4	16,3	16,4
- ароматические C ₉₊	21,3	21,4	21,4	21,4	21,2	21,5	21,3	21,5	21,3

Таблица 5

Характеристика риформата и выделенных фракций

Показатели	Риформат	Фракция, °С	
		НК-115	115-КК
Содержание ароматических углеводородов, % мас., в том числе:	60,9	39,1	91,5
бензола	4,1	7,1	0
толуола	18,1	31,5	2,7
ароматических C ₈	20,6	0,5	45,3
ароматических C ₉₊	18,1	0	43,5
Выход, % мас.	100	60	40
Октановое число, ММ	84,8	74,2	98,2

Таблица 6

Характеристика продуктов гидроизомеризации, полученных при различной температуре

Температура, °С	Характеристика гидроизомеризата						
	Углеводородный состав, % мас.						Октановое число, ММ
	Парафиновые	Циклогексановые	Циклопентановые	Бензол	Толуол	Сумма ароматических	
200	57,6	37,2	4,0	0,2	0,8	1,2	66,0
220	57,1	37,4	3,9	0,2	1,1	1,6	66,0
240	57,6	37,3	3,8	0,1	1,0	1,3	66,0
260	57,0	38,3	3,9	0,1	0,5	0,8	66,0
280	56,1	38,1	5,0	0,1	0,5	0,8	66,0
320	58,5	34,6	5,7	0,1	0,9	1,2	66,0
340	58,2	30,0	9,7	0,2	1,8	2,1	67,0
360	60,2	20,4	14,3	0,5	4,4	5,1	67,7
380	58,9	12,1	18,1	1,0	9,6	10,9	70,3
400	60,2	6,4	14,2	1,7	17,1	19,2	74,2
420	60,9	3,9	11,7	2,7	20,2	23,5	76,4
440	57,1	2,7	10,8	2,8	26,3	29,4	78,4

При температурах до 320 °С содержание циклопентанов в продуктах незначительно, что свидетельствует о гидрировании только ароматических углеводородов. При более высоких температурах начинает протекать изомеризация, образовавшихся в результате гидрирования, шестичленных нафтеновых углеводородов в пятичленные (рис. 3).

Анализ углеводородного состава гидроизомеризатов показал (табл.6), что в исследуемых условиях реакции раскрытия нафтенового кольца и изомеризации напарафиновых углеводородов несущественны. С повышением температуры степень конверсии толуола снижается более значительно, чем бензола (рис.4).

На рис. 5 показано влияние температуры на удельное изменение октанового числа при гидроизомеризации, которое характеризуется отношением $\Delta\text{ОЧ}/\Delta\text{АУ}$, где $\Delta\text{ОЧ}$ – изменение октанового числа (по моторному методу); $\Delta\text{АУ}$ – изменение содержания ароматических углеводородов, % мас.

Из рис. 3,4,5 следует, что снижение $\Delta\text{ОЧ}/\Delta\text{АУ}$ при повышенных температурах объясняется разной степенью конверсии бензола и толуола и изомеризацией циклогексановых углеводородов в циклопентановые.

В табл.7 приведена характеристика компонентов автомобильных бензинов, полученных смешением гидроизомеризатов с фракцией 115°С-КК риформата в соотношении 60:40, соответствующем выходу фракций НК-115°С и 115°С-КК при ректификации риформата.

Таблица 7

Характеристика гидроизомеризатов и компонентов автомобильных бензинов, полученных смешением гидроизомеризатов с фракцией 115 °С-КК риформата

Гидроизомеризат		Смесь гидроизомеризата с фракцией 115°С-КК риформата						
Содержание ароматических, % мас.	Октановое число, ММ	Содержание ароматических, % мас.	Октановое число, ММ	Фракционный состав, °С				
				НК	10 %	50 %	90 %	КК
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,9	66,0	37,1	77,4	41	68	111	150	185

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
8,4	69,0	41,5	78,8	40	70	111	151	186
10,9	70,3	42,0	80,5	43	69	109	150	187
19,2	74,2	47,1	83,0	42	70	112	151	192
23,6	76,4	48,9	84,0	41	67	111	150	192
30,3	78,4	54,0	84,5	45	70	111	152	197

Примечание. Фракционный состав риформата, °С:
 НК - 42, 10 % - 70, 50 % - 112, 90 % - 152, КК - 191.

Как видно из табл. 5, 7, полученные смесевые компоненты автомобильных бензинов по антидетонационным свойствам близки к исходному риформату или превосходят его. Содержание ароматических углеводородов в них снижено на 10 % мас. и более за счет гидрирования низших ароматических углеводородов.

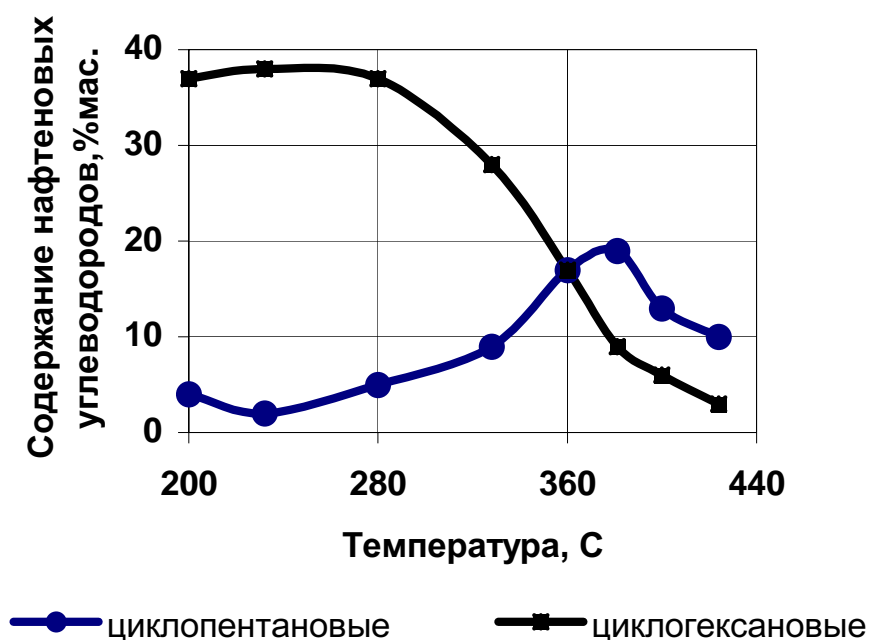


Рис.3. Влияние температуры процесса на состав нафтеновых углеводородов в гидроизомеризате

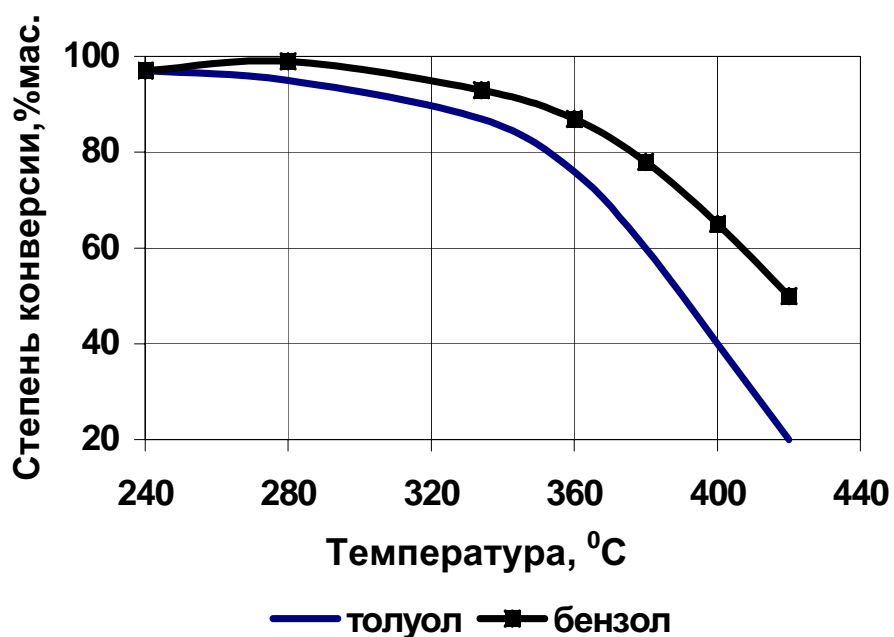


Рис.4. Зависимость степени конверсии бензола и толуола от температуры процесса

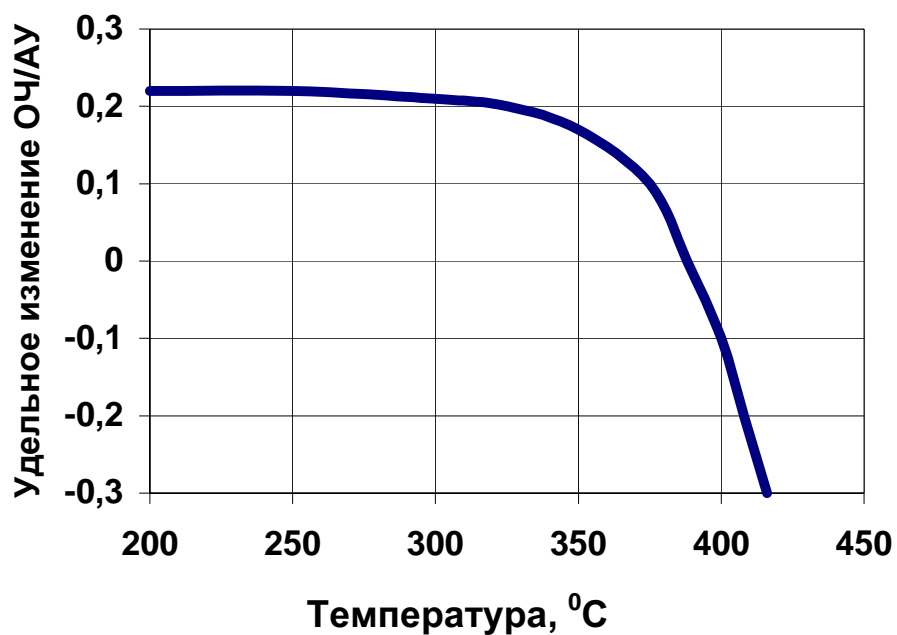


Рис.5. Зависимость удельного изменения октанового числа гидроизомеризата ($\Delta\text{ОЧ}/\Delta\text{АУ}$) от температуры процесса

В пятой главе представлены технико-экономические показатели бензинового производства Волгоградского НПЗ и пути их повышения.

Для оценки экономической эффективности реализованных технических решений проведено сопоставление фактических данных производства товарных бензинов до и после реконструкции установки каталитического риформинга Л-35-8-300 (№13) (табл.8).

Из табл. 8 следует, что увеличение объема производства и повышение октанового числа риформата соответственно на 57417 т/г и 5 пунктов обеспечили прирост выпуска автомобильного бензина марки Регуляр-92 (АИ-92) на 1,2% при неизменном количестве топлив Нормаль-80 (АИ-80) и Премиум-95.

Необходимо отметить, что экономический эффект получается как за счет увеличения объема выпуска бензина Регуляр-92, так и за счет полного отказа от высокооктановых добавок (бензольной высокооктановой добавки на 16629 т и высокооктановой присадки АДА на 213т, стоимость которых 29400 руб./т и 37100 руб./т соответственно), вовлекаемых в композиции товарных бензинов.

С учетом затрат на реконструкцию экономический эффект, как показывают расчеты, составит 295,5 млн.руб.

Качество товарных бензинов ВМПЗ соответствует требованиям отечественных стандартов. Для снижения содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола, в бензинах, удовлетворяющих требованиям зарубежных стандартов, необходимо на ВМПЗ уменьшить или отказаться полностью от бензольной высокооктановой добавки и реализовать процесс РИГИЗ.

При этом содержание ароматических углеводородов, в том числе бензола, в товарных бензинах соответственно составит: АИ-80 (25 % и 0,9 %), АИ-92 (49,9 % и 0,5 %), АИ-95 (47,1 % и 0,6 %). Объемы производства и другие показатели качества топлив остаются без изменения.

Для получения высокооктанового бензина Премиум-95 в объеме 68159т в год, удовлетворяющего по качеству требованиям Евро-4 (содержание ароматических углеводородов не более 30 %, бензола - не более 1 %), необходимо вовлечь в компаундирование 57935т бензина процесса РИГИЗ (смесь гидроизомеризата с фракцией 115 °С – КК риформата, табл.7) и 10224т метилтретбутилового эфира. Содержание

ароматических углеводородов, в том числе бензола, в товарном топливе соответственно составит 30 % и 0,1 %.

Для реализации процесса РИГИЗ требуется монтаж нового блока гидроизомеризации с использованием оборудования, освоенного отечественным машиностроением: теплообменники, холодильники, печь, реактор, газосепаратор, колонна стабилизации.

Таблица 8

Компонентный состав товарных бензинов на Волгоградском НПЗ до реконструкции (2002г.) и после реконструкции (2003г.) установки риформинга №13

№ №	Наименование компонента	Состав товарного бензина *, % мас.					
		до реконструкции			после реконструкции		
		АИ-80	АИ-92	АИ-95	АИ-80	АИ-92	АИ-95
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Прямогонный бензин с АВТ	0,7	0	0,4	0,7	0	0
2	Бензин термического крекинга	3,6	1,7	0	3,6	1,7	0
3	Бензин коксования	5,8	2,9	0,3	5,7	2,9	0,3
4	Прямогонный стабильный бензин	4,3	2,2	0,2	7,5	0,01	0,3
5	Прямогонная бензиновая фр. НК-85 °С	0	0	0	15,0	0,7	0
6	Прямогонная бензиновая фр. НК-62 °С	9,1	0,3	0	0	0	0
7	Прямогонная бензиновая фр. 62-85 °С	5,9	0,3	0	0	0	0
8	Прямогонная бензиновая фр. 85-105 °С	5,4	0	0	0	0	0
9	Прямогонная бензиновая фр. 105-150 °С	0,6	0	0	0	0	0
10	Прямогонная бензиновая фр. 150 °С-КК	0,2	0	0	0	0	0
11	Риформат установки №11	14,47	48,9	51,3	14,4	48,3	51,3
12	Риформат установки №13	17,2	35,3	38,2	21,4	42,0	38,2
13	Гидроочищенный бензин установки №14 (Г.О. керосина)	25,4	3,0	0	25,4	3,0	0
14	Гидроочищенный бензин установок №№ 11, 13	0,6	0	0	0	0	0
15	Бутановая фракция	0,2	0	0	0,2	0	0
16	Бензольная высокооктановая добавка (БВД)	1,4	1,5	1,7	1,0	0	0
17	Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ)	5,0	3,9	7,9	5,0	1,44	9,5

1	2	3	4	5	6	7	8
18	Высокооктановая присадка АДА	0,03	0	0	0,03	0	0
19	Газовый конденсат	0,1	0	0	0,1	0	0
20	Сумма	100	100	100	100	100	100
21	* Содержание ароматических углеводородов, %	25,6	49,9	50,0	25,5	49,7	49,8
	мас., в том числе бензол	2,3	4,1	3,1	4,1	3,9	3,8

Выводы

1. Разработан способ получения высокооктановых бензинов с улучшенными экологическими свойствами путем каталитической гидроизомеризации отдельных фракций риформата. В процессе гидроизомеризации удается понизить на 10 % содержание ароматических углеводородов в риформате без снижения его октанового числа и выхода.
2. Подобраны катализаторы и оптимальные условия гидроизомеризации ароматических углеводородов, в том числе бензола, в составе фракций риформатов ($T=200-330\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1,2-2,5\text{ МПа}$, $W=3\text{ ч}^{-1}$, $[H_2]=800\text{ нм}^3/\text{м}^3$).
3. Установлено, что в процессе гидроизомеризации продуктов риформинга, в исследованных условиях, не протекают реакции раскрытия нафтенового кольца и изомеризации нормальных парафиновых углеводородов.
4. Установлено, что катализат риформинга не является единым компонентом, поэтому целесообразно учесть вклад отдельных групп углеводородов в его качество и дифференцированно подходить к переработке и применению различных фракций.
5. Разработана технология получения высококачественных компонентов бензинов, удовлетворяющих требованиям Европейского стандарта (Евро-4), применительно к условиям Волгоградского НПЗ.
6. Экономический эффект получается на стадии компаундирования товарных топлив в бензиновом производстве завода и составит 295,5 млн. рублей в год.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Абдульминев К.Г., Федоринов И.А., Ахметов А.Ф. Исследование технологии получения низкоароматизированных высокооктановых компонентов автомобильных топлив. //Башкирский химический журнал. - Уфа: ГИИТЛ «Реактив», 2003. - Т.10, - №3, - с.60-62.
2. Федоринов И.А., Абдульминев К.Г. Получение компонента автомобильных бензинов с пониженным содержанием бензола. //Материалы научно-практической конференции IV Конгресса нефтегазопромышленников России.- Уфа, 2003. - с.113.

3. Fedorinov I.A., Abdulminev K.G. High –octane gasolines production technology with the improved ecological properties. //Abstracts of XVI International Conference on Chemical Reactors “Chemreactor-16”, - Berlin, 2003.- p.347-348.
4. Федоринов И.А., Абдульминев К.Г. Переработка прямогонного бензина с повышенным началом кипения на установке каталитического риформинга Л-35-8-300 Волгоградского НПЗ. //Нефтепереработка и нефтехимия - 2003: - Тез.докл.научн.-практ.конф.- Уфа: ИНХП, 2003. - с.88.
5. Федоринов И.А., Абдульминев К.Г. Опыт эксплуатации установки Л-35-11-300/400 Волгоградского НПЗ. //Наука и образование в нефтегазовом комплексе. - Тез.докл.научн.-практ.конф.- Уфа: УГНТУ, 2003. - с.68.
6. Федоринов И.А., Абдульминев К.Г. Анализ состояния катализатора на установке риформинга Л-35-8-300 ВНПЗ в конце второго межрегенерационного периода. //Наука и образование в нефтегазовом комплексе. - Тез.докл.научн.-практ.конф.- Уфа: УГНТУ, 2003. - с.69.
7. Абдульминев К.Г., Федоринов И.А., Ахметов А.Ф. Технология малоароматизированных высокооктановых компонентов автомобильных бензинов. //Нефть и газ.-Тюмень: ТГНГУ, 2004. - №1, - с.10-13.
8. Пат.2266000 РФ. Способ получения высокооктанового бензина. //Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф., Федоринов И.А.-Заявл. 03.07.2003; Оpubл.11.02.2004 // Открытия. Изобретения. - 2004. - Бюл.№7.
9. Пат.2295158 РФ. Способ получения высокооктанового бензина. //Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф., Федоринов И.А.-Заявл. 03.07.2003; Оpubл.20,02.2004 // Открытия. Изобретения. – 2004. - Бюл.№7.
10. Пат.2299203 РФ. Способ очистки крекинг-бензина. //Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф., Федоринов И.А.-Заявл. 03.07.2003; Оpubл.26.02.2004 // Открытия. Изобретения. - 2004. - Бюл.№7.

Подписано в печать _____ 2004. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.
Печать трафаретная. Печ.л.1,5. Тираж 90 экз. Заказ ____.

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета.
Адрес типографии: 450062, г.Уфа, ул. Космонавтов,1