

На правах рукописи

КАСЬЯНОВ АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
РИФОРМИНГА**

Специальность 05.17.07

«Химия и технология топлив и специальных продуктов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2004

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа»
Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель	доктор технических наук, профессор Ахметов Арслан Фаритович.
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Егоров Игорь Владимирович; кандидат технических наук Ланин Игорь Петрович.
Ведущая организация	ГУП «Институт нефтехимпереработки» АН РБ.

Защита состоится 12 марта 2004 года в 14-00 на заседании
диссертационного совета Д 212.289.03 при 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 «11» февраля 2004 года.

Ученый секретарь диссертационного
совета

Абдульминев К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Перспективным направлением в нефтепереработке является увеличение эффективности основных процессов производства компонентов высокооктановых автомобильных бензинов и приведение их в соответствие современным экологическим требованиям.

В Российской Федерации значительную долю в суммарном фонде компонентов автомобильных бензинов составляют катализаторы установок риформинга (до 50 %), содержащие более 5 % наиболее токсичного компонента - бензола. Отсюда вытекает задача разработки и внедрения мероприятий по улучшению показателей процесса каталитического риформинга.

В связи с этим разработка нового способа оптимизации процесса риформинга с возможностью снижения содержания бензола в продуктах является актуальной и представляет практический интерес.

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

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Разработка модернизированной технологии каталитического риформинга с межступенчатым фракционированием реакционной смеси.

Из цели работы вытекают основные задачи исследования:

- исследование влияния основных технологических параметров на эффективность процесса и выявление его закономерностей;
- исследование влияния состава сырья на показатели процесса;
- подбор катализатора и исследование влияния основных технологических параметров на показатели процесса гидрирования бензола в головной фракции реакционной смеси;
- использование установленных закономерностей модернизированной технологии процесса каталитического риформинга с межступенчатым фракцио-

нированием реакционной смеси реактором для разработки принципиальной схемы его осуществления.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Показана роль углеводородов $C_5 - C_6$ в газообразовании в процессе каталитического риформинга, предложена модернизированная технология каталитического риформинга с межступенчатым фракционированием реакционной смеси, суть которой заключается в выделении парафиновых углеводородов $C_5 - C_6$, образовавшихся в ходе процесса и при дальнейшей переработке не образующих целевых ароматических углеводородов. Этот подход позволяет предохранить их от гидрокрекинга, тем самым повышается выход бензина риформинга.
2. Установлено, что в последнем реакторе риформинга, при производстве катализаторов с октановыми числами 100 и более по ИМ, увеличение концентрации ароматических углеводородов происходит исключительно за счет гидрокрекинга парафиновых компонентов. Прироста ароматических углеводородов за счет дегидроциклизации парафинов C_7-C_{10} не происходит.
3. Показано, что основным источником бензола в последнем реакторе риформинга является реакция деалкилирования ароматических углеводородов C_7-C_{10} .

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. Технология каталитического риформинга с разделением реакционной смеси и возможностью гидрирования бензола в составе головных бензолсодержащих фракций, разработанная при участии автора, будет использована Московским НПЗ при модернизации установок каталитического риформинга в составе комплекса мероприятий по выведению качества продукции предприятия на уровень требований Евро-3.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: XVI International Conference on Chemical Reactors "Chemreactor- 16" (Berlin, 2003); VI Конгрессе нефтегазопромышленников России «Нефтепереработка и нефтехимия» (Уфа, 2003); научно-практической конференции «Экологические технологии в нефте-

переработке и нефтехимии» (Уфа, 2003); 53-й и 54-й научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2002; 2003).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 2 статьи и тезисы шести докладов.

ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 119 страницах, содержит 35 рисунков, 28 таблиц и список литературы из 121 наименования публикаций отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Анализ информации, полученной из отечественных и зарубежных литературных источников, приведенный **в первой главе**, показал следующее:

- процесс каталитического риформинга является единственным промышленным процессом, предназначенным для химической переработки бензиновых фракций с целью повышения октанового числа;
- при большом разнообразии вариантов технологического оформления риформинга наибольшее распространение получила схема с тремя последовательными реакторами с неподвижным слоем катализатора;
- актуальной является задача повышения селективности процесса;
- имеется необходимость снижения количества бензола в катализатах установок риформинга, направленных на производство компонентов высокооктановых бензинов с улучшенными экологическими свойствами.

Критический анализ литературных данных позволил сформулировать цель и задачи исследования, обосновать выбор объектов и методов, описание которых приведено **во второй главе**.

Для проведения исследований процесса риформинга с межступенчатым фракционированием реакционной смеси перед третьим реактором и гидрирования бензола в составе головной фракции этого процесса использовались лабораторная и пилотная установки проточного типа с реактором с неподвижным

слоем катализатора, работающие под давлением водорода. В ходе экспериментов моделировалась работа последнего реактора установки каталитического риформинга и реактора гидрирования.

Эксперименты проводились на промышленном катализаторе риформинга RG – 482 и на опытных никель-кобальт-вольфрамоксидных катализаторах KW-1, KW-7 и KW-14, предоставленных компанией «Катахим».

В качестве сырья при проведении исследований риформинга с разделением реакционной смеси использовался риформат установки Л 35 – 5, по своему составу приближающийся к бензиновой части реакционной смеси перед третьим реактором установки Л 35 – 11/1000, и фракции на его основе (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики сырья риформинга

Показатели	Риформат	Фр. 85°С-КК	Фр. 95°С-КК	Фр. 105°С-КК	Реакционная смесь Л 35-11/1000
1. Выход на риформат, % масс.	100,0	74,0	65,6	60,0	-
2. ОЧИМ	91,3	104,0	110,1	110,2	92,0
3. Содержание ароматических, % масс.	59,57	75,84	82,99	83,71	60,32

В качестве сырья при проведении исследований гидрирования бензола в составе головных фракций реакционной смеси риформинга использовались фракции того же риформата (табл. 2).

Исследование качества сырья и продуктов экспериментов проводилось с использованием стандартных аналитических методов. Углеводородный состав сырья и продуктов определялся хроматографически.

В третьей главе изложены результаты исследований риформинга с разделением реакционной смеси перед последним реактором с использованием в качестве сырья различных фракций риформата.

Характеристики сырья гидрирования

Показатели	Фр. НК-85°С	Фр. НК-95°С	Фр. НК-105°С
1. Выход на риформат, % масс.	26,0	34,4	40,0
2. ОЧИМ	76,7	70,3	74,3
3. Углеводородный состав, % масс.			
- парафинонафтяные	87,07	89,20	82,17
- ароматические, в т.ч.	12,35	10,80	17,83
бензол	8,89	6,67	6,20

На начальном этапе исследований был произведен подбор температурных пределов выкипания остаточных фракций, использованных в качестве сырья процесса. В результате, были выбраны следующие пределы выкипания: 85°С – КК, 95°С – КК и 105°С – КК.

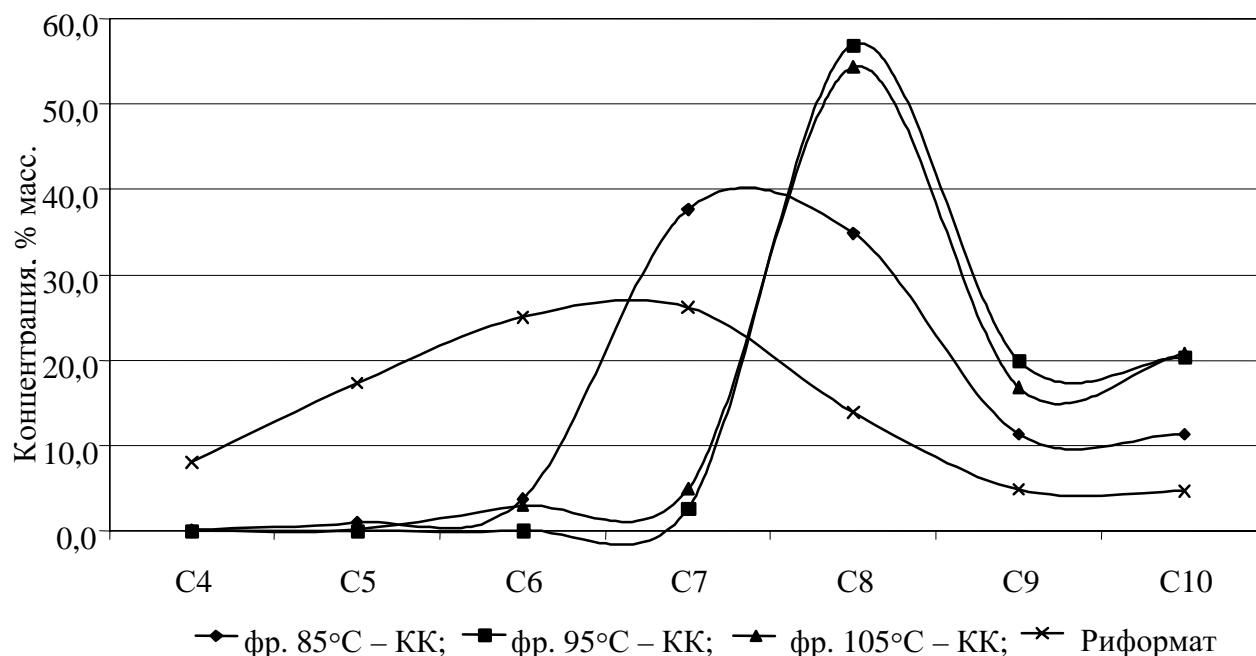


Рис. 1. Состав парафиновых углеводородов в исходном риформате и сырье третьей степени риформинга с разделением реакционной смеси (сумма парафинов взята за 100%)

Такой выбор позволил, во-первых, удалить из сырья последнего реактора углеводороды с числом атомов углерода менее 6 и сместить максимум относительной концентрации парафиновых углеводородов от гексанов к гептанам и октанам, имеющим малые октановые числа (рис. 1).

В дальнейшем проведен ряд экспериментов с каждым из видов полученного сырья и сравнительный эксперимент с исходным риформатом.

Сравнительный анализ качества исходного риформата и полученного из него катализата показывает, что происходит увеличение содержания ароматических углеводородов на 11,4% масс. и, как следствие, октановое число катализата возрастает на 8,8 пункта (ОЧИМ 100,1; содержание ароматических углеводородов 71,0% масс.). При этом выход продукта составляет 85,2% масс. на сырье, что говорит об интенсивном протекании реакций гидрокрекинга парафиновой части сырья с образованием газообразных продуктов. Произведенный расчет показал, что количество аренов не увеличивается, а происходит их концентрирование за счет гидрокрекинга парафинов, реакции дегидроциклизации практически не протекают. Прирост количества ароматических углеводородов составил всего 0,9 г/100 г сырья.

Исследование риформинга фракции 85°С-КК риформата второй ступени показало, что с увеличением температуры (жесткости) процесса происходит монотонное незначительное увеличение концентрации ароматических углеводородов и октанового числа продукта при соответствующем падении выхода. Однако стоит отметить, что на данном этапе содержание ароматических углеводородов в продукте и его октановое число значительно превышают соответствующие показатели, полученные при проведении процесса по традиционному варианту.

Температура мало влияет на содержание ароматических углеводородов в продуктах, заметно возрастает только концентрация бензола, что может быть объяснено увеличением, с ростом температуры, доли реакций деалкилирования ароматических C_{10+} , количество которых понижается (рис. 2).

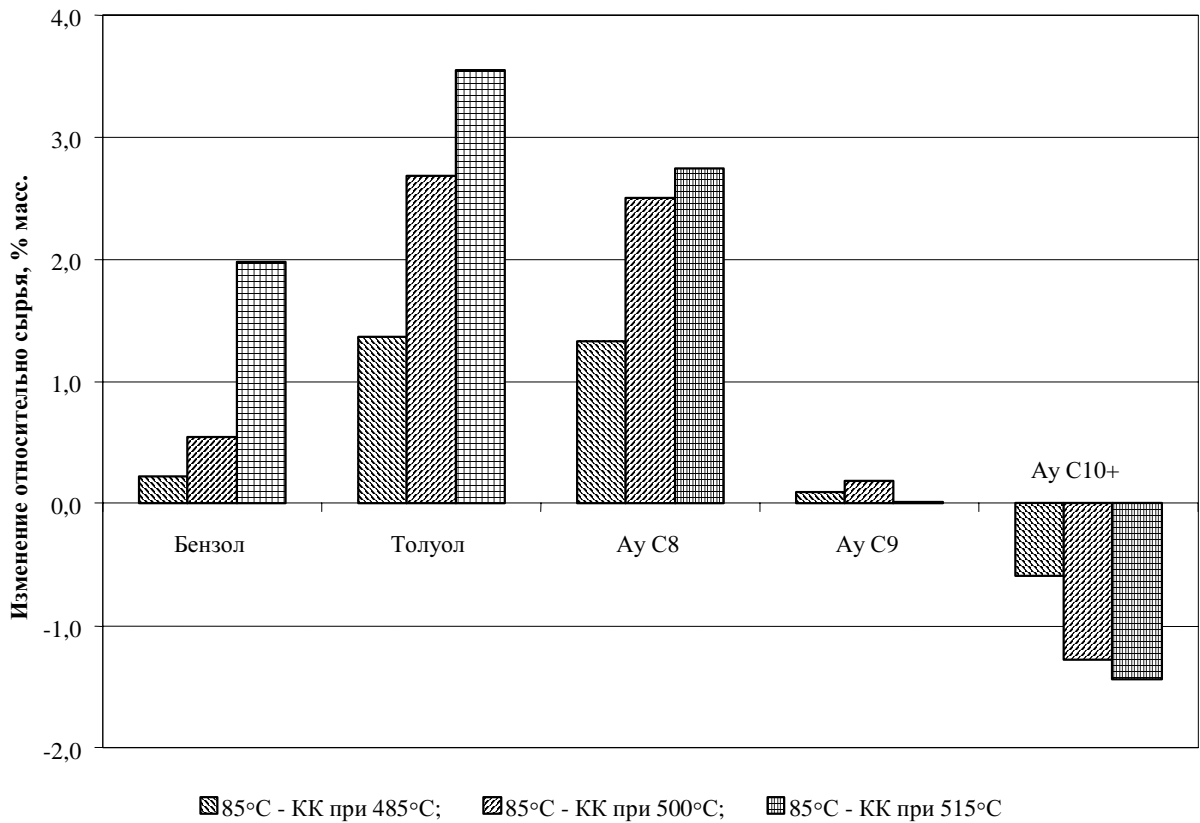


Рис. 2. Прирост (убыль) содержания ароматических углеводородов в продуктах третьей ступени при различных температурах относительно сырья

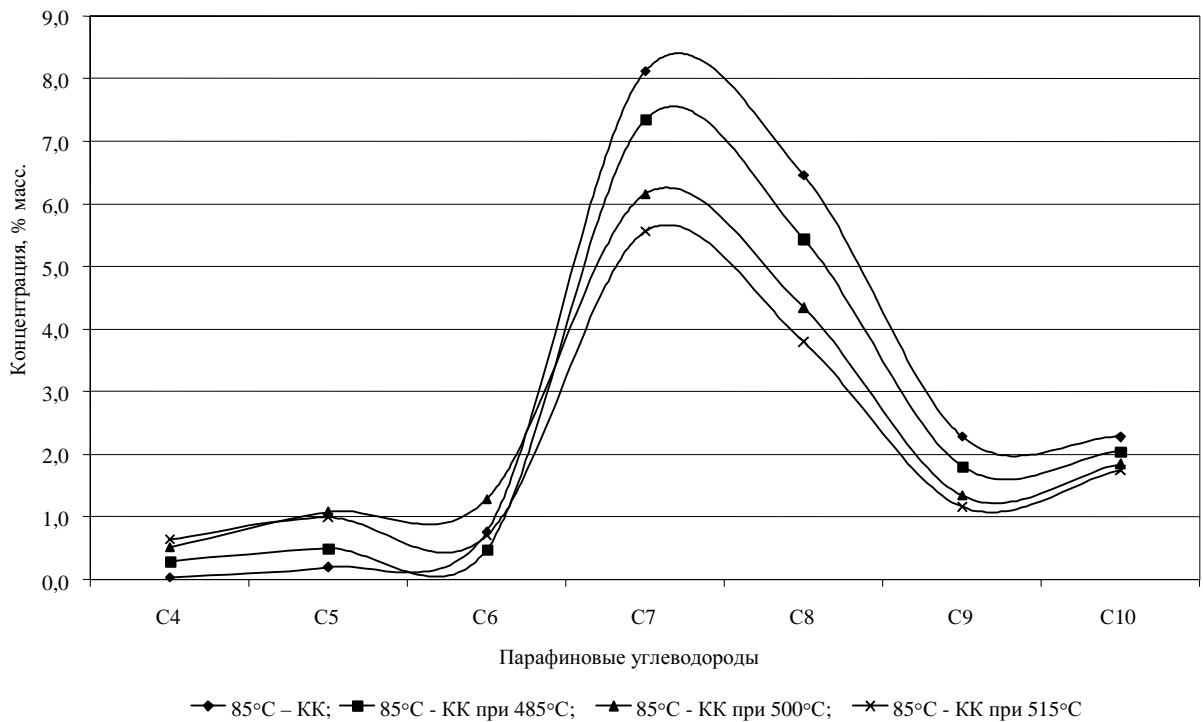


Рис. 3. Содержание парафиновых углеводородов в сырье третьей ступени и продуктах процесса при различных температурах

С увеличением температуры возрастает степень разрушения парафинов C_7-C_{10} при одновременном возрастании количества (образовании) парафинов C_4-C_6 , практически отсутствовавших в сырье. Причем максимальное снижение наблюдается у парафинов C_8 – до 3,8% масс. (рис. 3).

Из представленных данных (см. рис. 3) видно, что при температуре процесса 485°C в составе парафиновой части продукта происходят незначительные изменения, но общее количество парафинов уменьшается. При увеличении температуры до 500°C происходит скачкообразное изменение состава парафинов с перераспределением в сторону увеличения доли их легкой части. Такое перераспределение благоприятно влияет на детонационную стойкость парафиновой составляющей продуктов, что имеет чрезвычайно большое значение, так как в риформатах именно неароматическая часть имеет наименьшее октановое число.

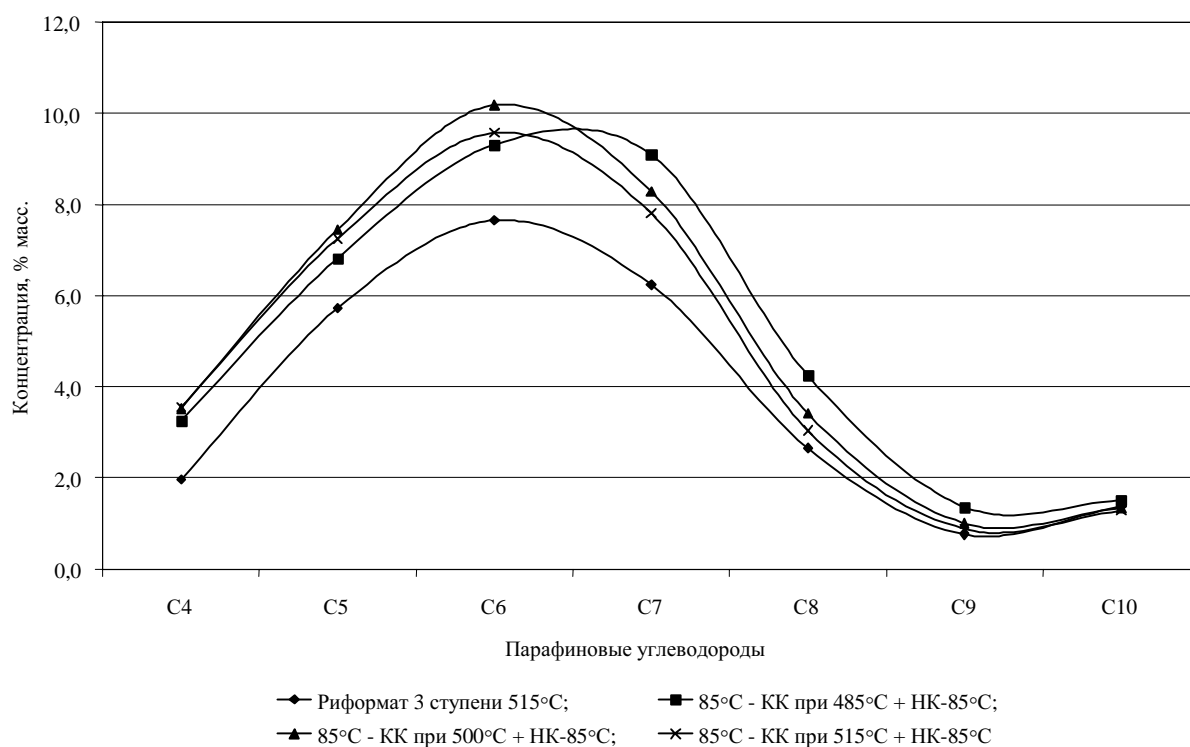


Рис. 4. Содержание парафиновых углеводородов в смесях продуктов третьей ступени процесса при различных температурах и головной фракции второй ступени

При смешении риформатов третьей ступени из фракции 85°С-КК второй ступени и головной фракции НК-85°С второй ступени, взятых в балансовых количествах, выход на риформат второй ступени продуктов смешения на 9,3-10,4% масс. выше соответствующего показателя традиционной схемы. Более того, значения октанового числа продуктов смешения также выше, чем при традиционной схеме, на 2,7-6,4 пункта.

Состав парафиновой части значительно отличается от риформата традиционного варианта процесса (рис. 4, 5). В продуктах, полученных смешением, количество легкой парафиновой части заметно больше, что и обуславливает рост октанового числа

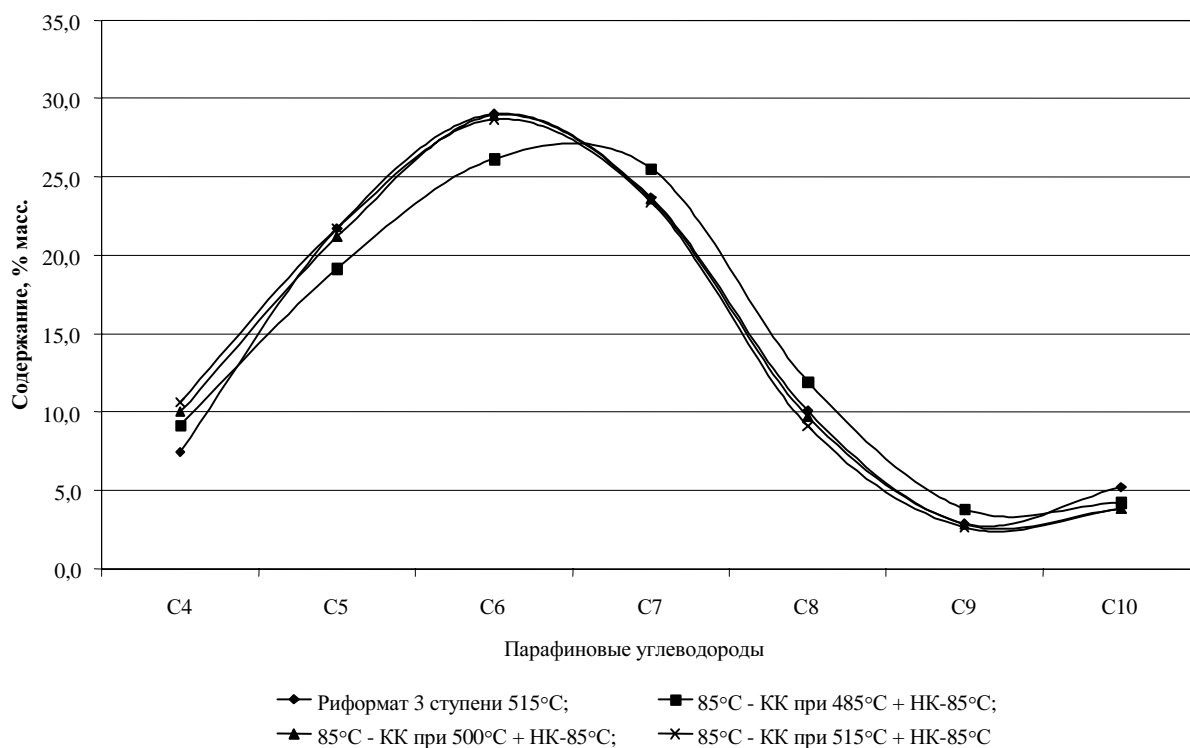


Рис. 5. Состав парафиновых углеводородов в смесях продуктов третьей ступени процесса при различных температурах и головной фракции второй ступени (сумма парафинов взята за 100%)

Результаты, полученные при риформинге фракции 95°С-КК, показывают, что с повышением температуры начала кипения сырьевой фракции выход жид-

ких продуктов процесса увеличивается, а это, в свою очередь, свидетельствует о преимущественном протекании реакций гидрокрекинга именно легкой части сырья. При этом снижение выхода жидких продуктов на сырье процесса с увеличением температуры одинаково для фракций 85°С-КК и 95°С-КК, а именно – разница между выходом при температурах в реакторе третьей ступени 485 и 515°С составляет 1,5 и 1,1% соответственно.

Концентрация ароматических углеводородов в продуктах изменяется мало, наибольшее изменение наблюдается для бензола при температуре 515°С, как следствие dealкилирования более тяжелых аренов. Рост октанового числа с увеличением температуры также незначителен и составляет 2,3 пункта по исследовательскому методу.

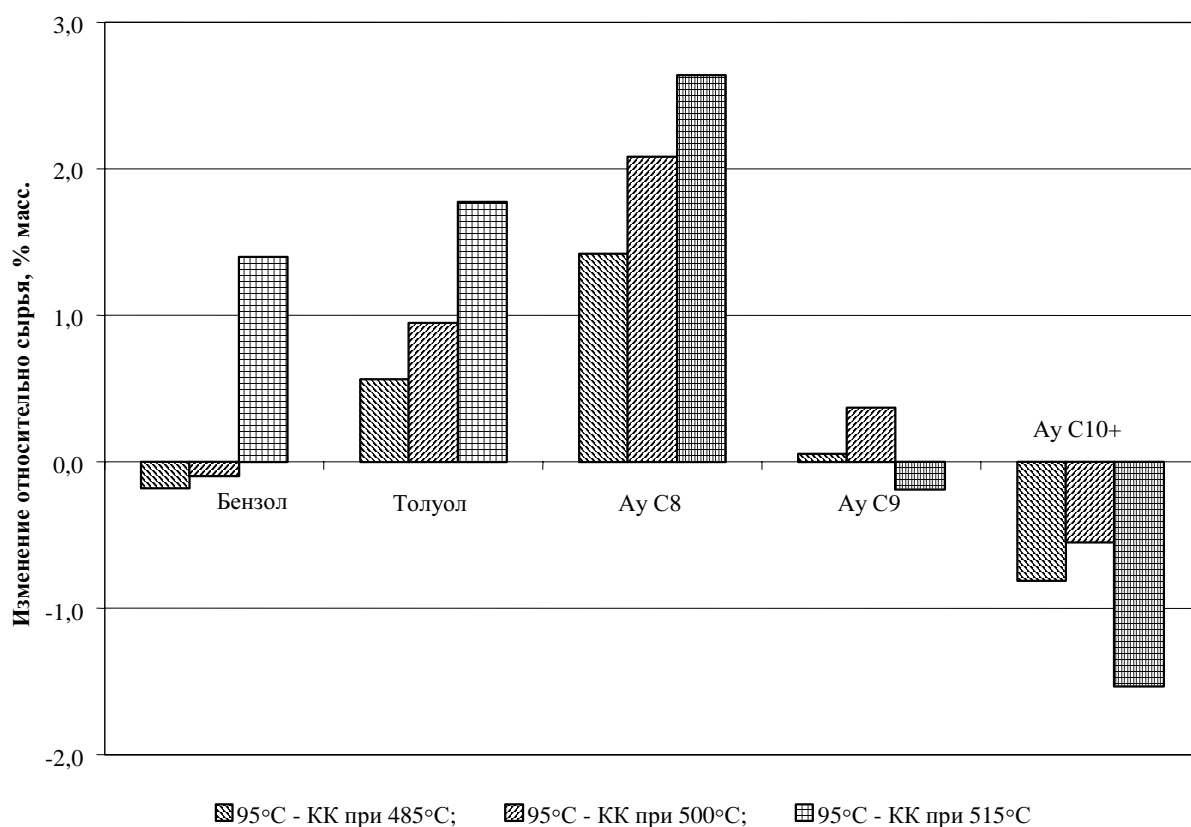


Рис. 6. Прирост (убыль) содержания ароматических углеводородов в продуктах третьей ступени при различных температурах относительно сырья

Необходимо отметить, что для данной фракции, как и в предыдущих экспериментах, увеличения количества ароматических углеводородов не происходит. На рис. 6 наглядно представлены концентрации ароматических углеводородов в сырье и продуктах процесса. Рост количества бензола при одновременном снижении количества ароматических C_{9+} при температуре 515°C , как было сказано выше, обусловлен, по-видимому, реакциями dealкилирования последних при высокой температуре.

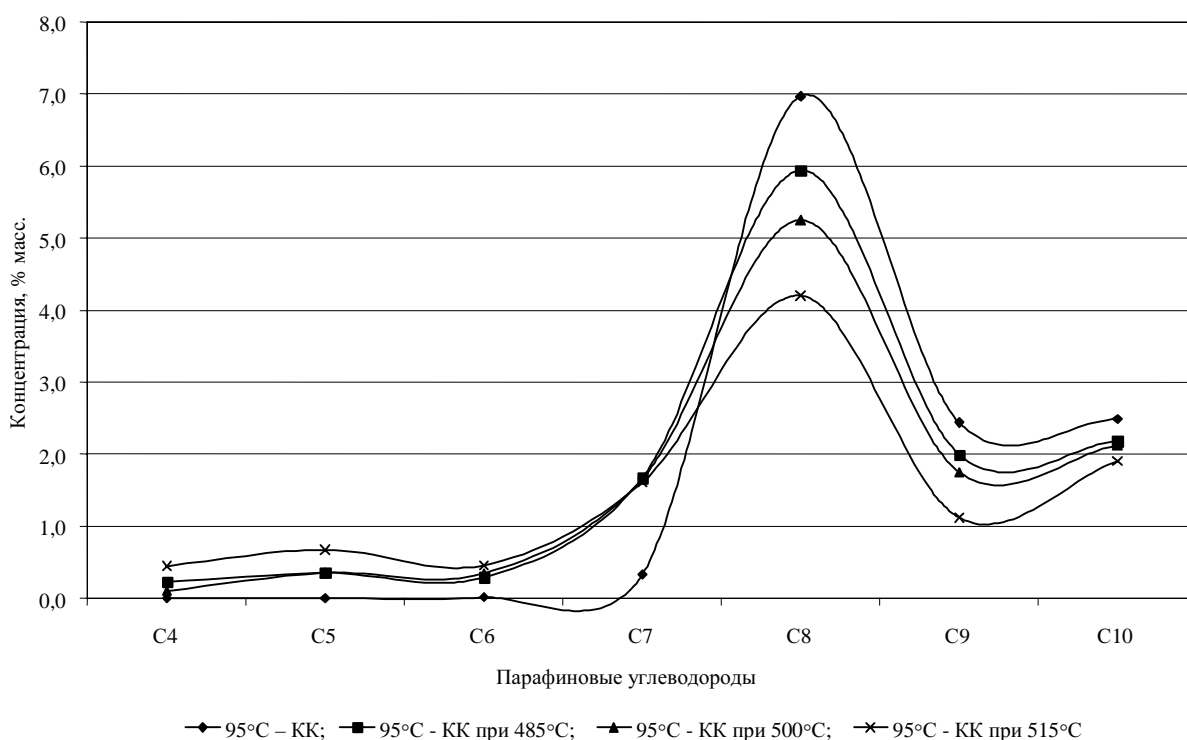


Рис. 7. Содержание парафиновых углеводородов в сырье третьей ступени и продуктах процесса при различных температурах

Динамика изменения содержания парафиновых углеводородов (рис. 7) показывает, что наибольшее изменение с ростом температуры претерпевает концентрация парафинов C_8 и C_9 . Концентрации парафинов C_6 и C_7 от температуры практически не зависят, а парафинов C_4 и C_5 возрастают. Снижение концентрации тяжелой парафиновой части с одновременным ростом легкой положительно влияет на октановое число продукта. Максимальное снижение концентрации наблюдается для парафинов C_8 , причем на отрезке температур 485-

500°C изменение концентрации много меньше, чем на отрезке 500-515°C. Для парафинов C₉ эта тенденция выражена достаточно ярко.

При риформинге фракции 105°C-КК наблюдается следующая тенденция: выход жидких продуктов с увеличением температуры начала кипения сырьевой фракции третьей ступени риформинга с 95 до 105°C практически не возрастает. Это может быть обусловлено тем, что в данный температурный интервал при разгонке не попадают парафиновые углеводороды с числом атомов углерода менее восьми. Этот фактор определяет низкое газообразование при гидрокрекинге, так как в ходе реакций образуются компоненты бензина, а не только газ. Кроме того, отсутствие прироста выхода продукта является дополнительным доказательством бесполезности дальнейшего повышения температуры начала кипения сырьевой фракции последней ступени.

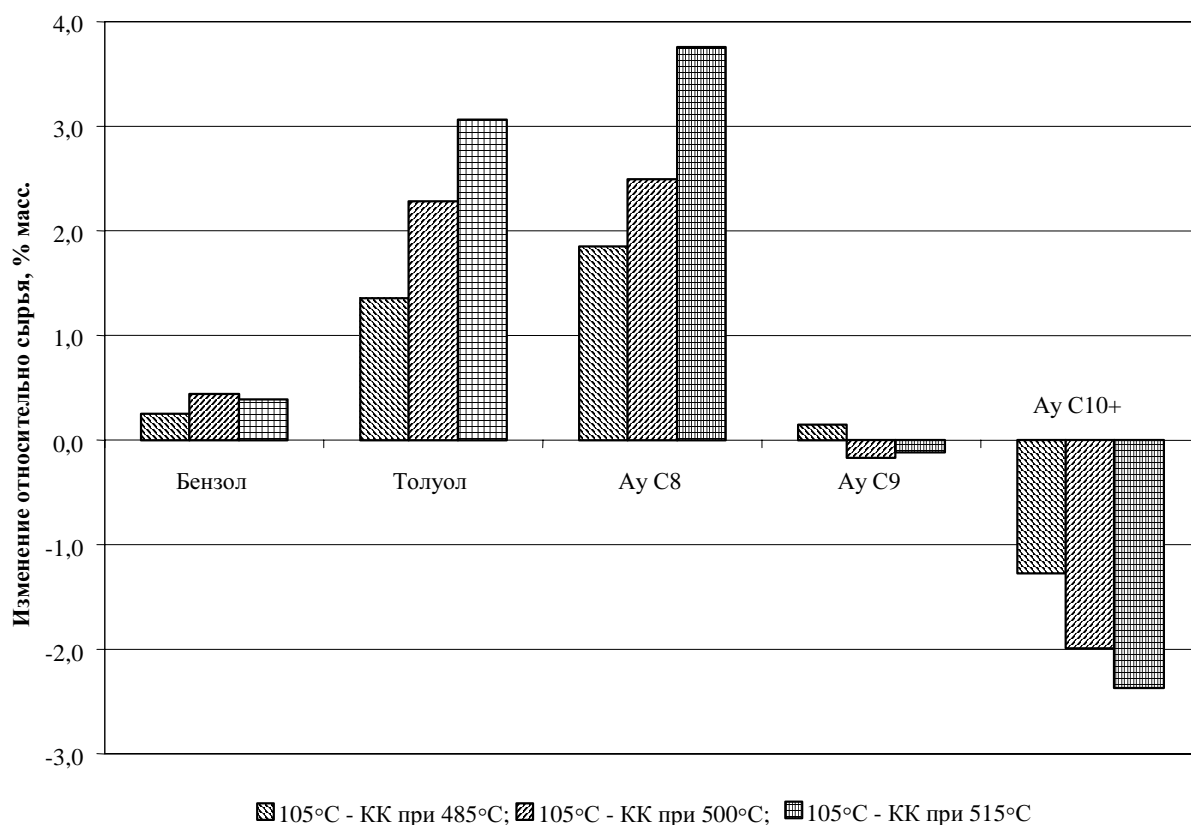


Рис. 8. Прирост (убыль) содержания ароматических углеводородов в продуктах третьей ступени при различных температурах относительно сырья

Октановое число и содержание ароматических углеводородов для продуктов, полученных из фракции 105°С-КК наивысшие и составляют 113,7 пунктов по исследовательскому методу и 88,44% масс. соответственно. Распределение количества ароматических углеводородов в продуктах процесса наглядно представлено на рис. 8. Видно, что в ходе процесса происходит некоторое перераспределение концентраций аренов в сторону снижения концентрации ароматических C_{9+} . Примечательно, что в отличие от остальных видов сырья для фракции 105°С-КК не происходит резкого увеличения количества бензола.

С увеличением температуры опытов количество тяжелых парафинов $C_8 - C_{10}$ в катализатах третьей ступени равномерно снижается, а парафинов $C_4 - C_6$ слабо возрастает (рис. 9). Отмечено, что концентрация парафинов C_6 проходит через максимум при температуре 500°С, а затем их содержание снижается с одновременным ростом концентрации парафинов $C_4 - C_5$.

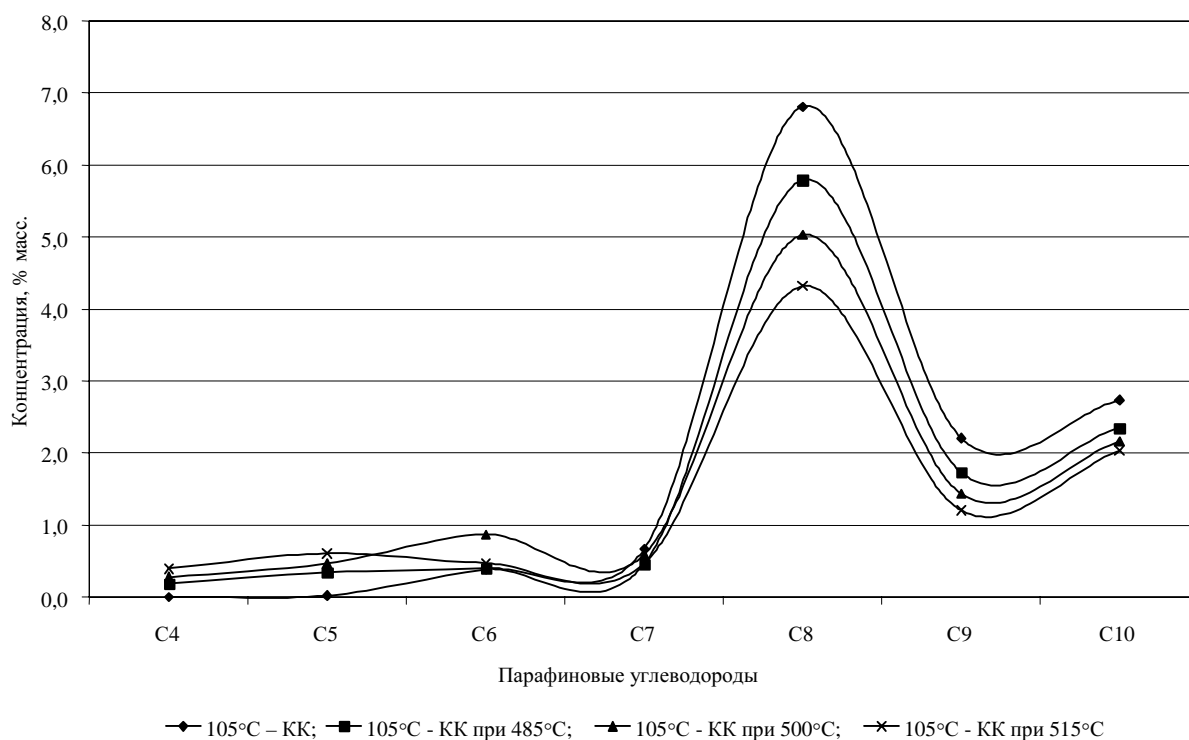


Рис. 9. Содержание парафиновых углеводородов в сырье третьей ступени и продуктах процесса при различных температурах

Это может объясняться тем, что при увеличении температуры от 485 до 500°C интенсифицируются реакции гидрокрекинга парафинов C_8 . Предположительно при этом преимущественно образуются парафины C_6 . При дальнейшем увеличении температуры эксперимента преимущественно протекают реакции гидрокрекинга с образованием более легких продуктов, кроме того, частично подвергаются гидрокрекингу и парафины C_6 , в результате чего и образуется экстремум концентрации по температуре.

Сравнение продуктов в рамках одного эксперимента не позволяет увидеть полной картины. Для этого необходимо провести сопоставление продуктов, полученных при использовании в качестве сырья различных фракций риформата второй ступени.

Содержание суммарной ароматики для всех видов сырья с повышением температуры растет. Наибольший рост наблюдается для продуктов фракции 85°C-КК, а максимальная наблюдаемая концентрация ароматических углеводов у продуктов фракции 105°C-КК.

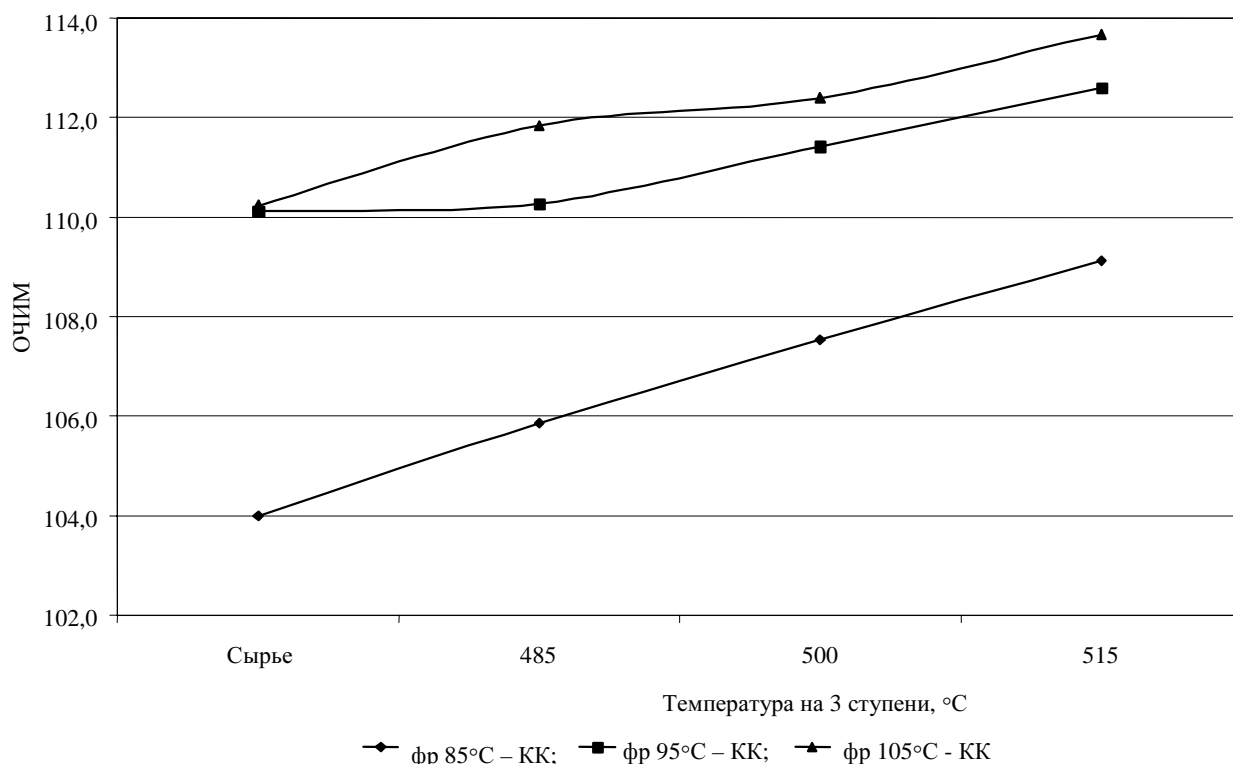


Рис. 10. Зависимость октанового числа катализаторов от температуры третьей ступени риформинга

Показатель октанового числа полученных продуктов во многом повторяет профиль показателя содержания ароматических углеводородов (рис.10), что объясняется одинаковым распределением аренов в продуктах при малом влиянии парафиновой составляющей, вследствие ее малой концентрации.

На данной стадии процесса показана возможность производства компонентов автобензинов с октановыми числами более 100 пунктов по ИМ. Это позволяет производить на основе катализата риформинга бензины с октановым числом 98, а в перспективе и 100 по ИМ, что при традиционной технологии затруднительно и требует дополнительного количества дорогостоящих высокооктановых разбавителей и октанповышающих добавок (МТБЭ, алкилат и др.).

Октановое число продуктов смешения имеет обратную, относительно октанового числа катализаторов третьей ступени, зависимость от температуры начала кипения сырьевой фракции (рис. 10, 11).

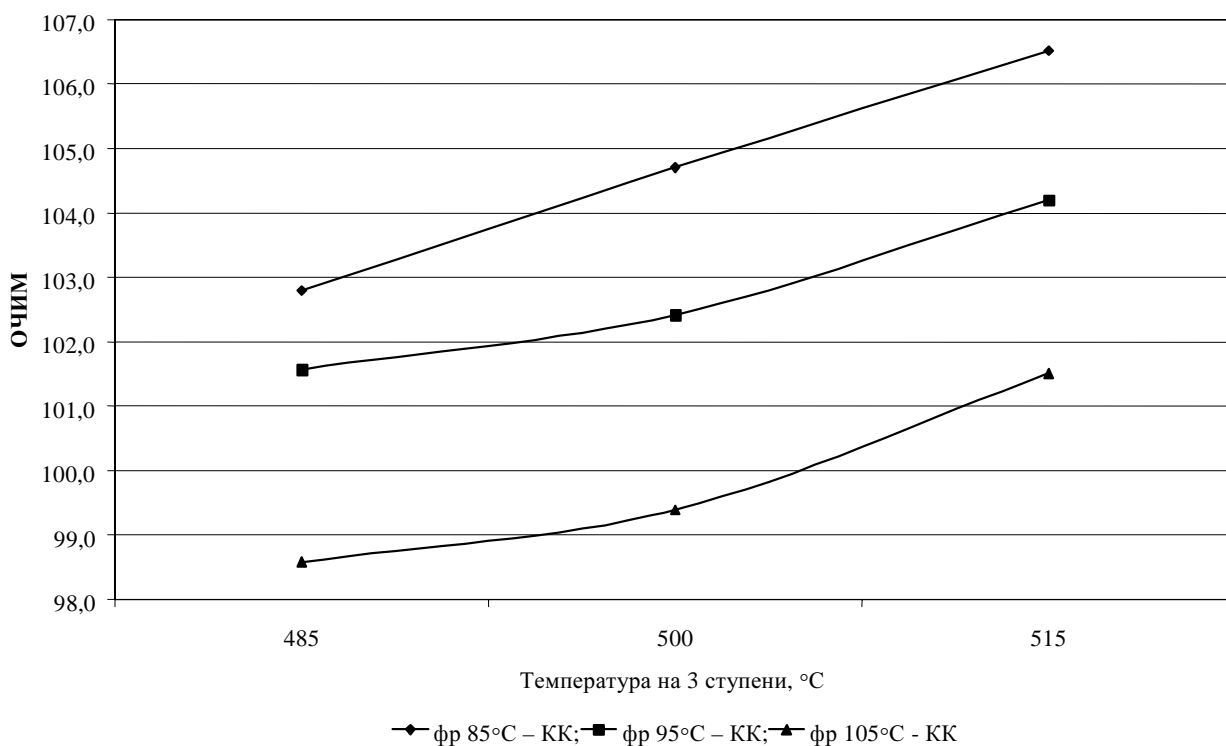


Рис. 11. Зависимость октанового числа смесей на основе катализаторов третьей ступени от температуры третьей ступени риформинга

Смеси, полученные на основе катализаторов фракций 85°C-КК и 95°C-КК, во всем диапазоне температур имеют октановое число больше, чем у продукта,

полученного по традиционной технологии. Для смесей на основе продуктов фракции 105°С-КК при температурах 485 и 500°С октановые числа ниже, а при 515°С выше, чем у традиционного реформата (100,1 пункт по ИМ).

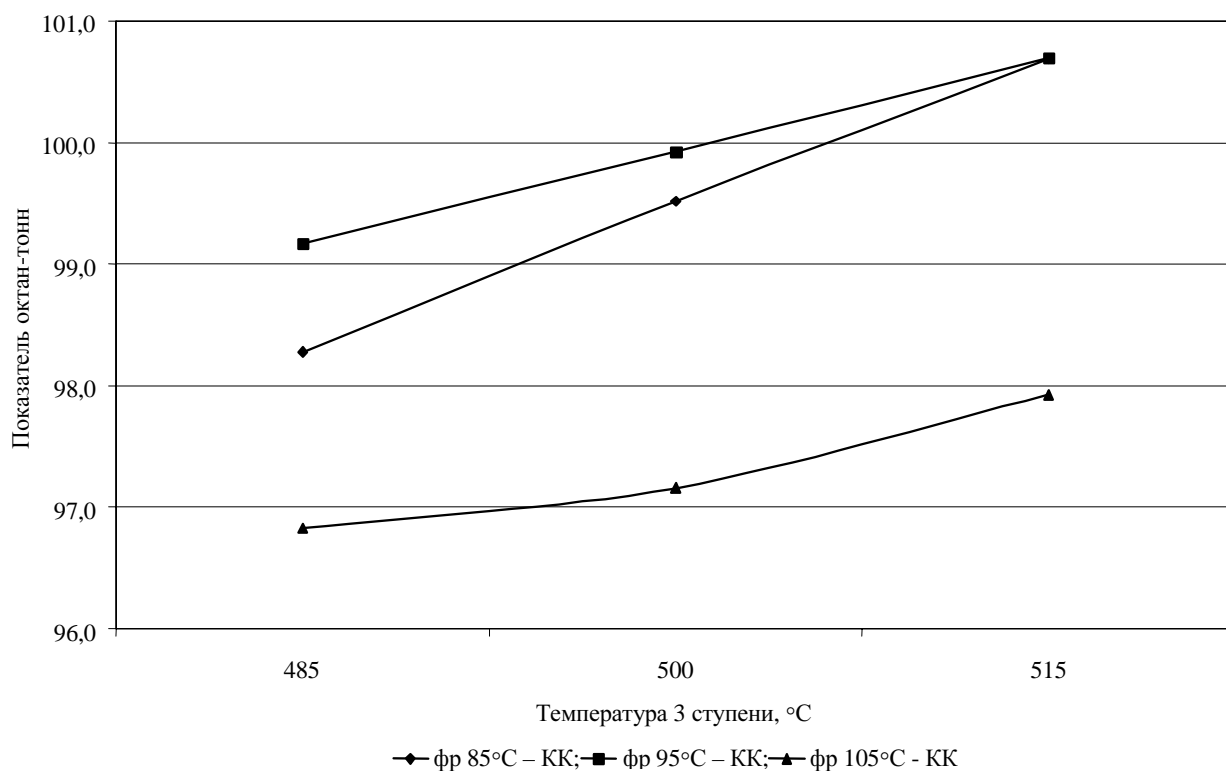


Рис. 12. Зависимость показателя октан-тонн смесей на основе катализаторов третьей ступени от температуры третьей ступени реформинга

Зависимость показателя октан-тонн для продуктов смешения от температуры на третьей ступени реформинга и температуры начала кипения сырьевой фракции (рис. 12) свидетельствует, что все продукты, полученные с разделением реакционной смеси, имеют значения показателя октан-тонн выше, чем у реформата, полученного по традиционной технологии (85,3).

В четвертой главе рассматривается вариант снижения содержания бензола методом гидрирования его в составе головных фракций, выделенных из реакционной смеси перед входом в последний реактор установки реформинга.

Было рассмотрено гидрирование на катализаторе реформинга RG-482 и на опытных образцах оксидных катализаторов KW-3, KW-7 и KW-14.

На катализаторе RG-482 гидрирование бензола в циклогексан обеспечивает снижение концентрации бензола до 0,03 – 0,04% масс.

Из всех головных фракций получены продукты с содержанием бензола менее 0,1% масс. (табл. 3).

Таблица 3

Качество сырья и продуктов процесса гидрирования на катализаторе RG-482

Сырье процесса	До гидрирования		После гидрирования	
	Содержание бензола, % масс.	ОЧИМ	Содержание бензола, % масс.	ОЧИМ
НК – 85°C	8,89	76,7	0,04	75,3
НК - 95°C	6,67	70,3	0,03	68,5
НК - 105°C	6,20	74,3	0,03	69,2

Для катализаторов марки KW наблюдается меньшая степень гидрирования как бензола, так и более тяжелых аренов.

В результате наблюдается значительно меньшее снижение октанового числа при гидрировании, особенно для фракций НК-95°C и НК-105°C, так как в них содержатся толуол и ароматические C₈, гидрирование которых нежелательно.

Таблица 4

Качество сырья и продуктов процесса гидрирования на катализаторе KW - 7

Сырье процесса	До гидрирования		После гидрирования	
	Содержание бензола, % масс.	ОЧИМ	Содержание бензола, % масс.	ОЧИМ
НК – 85°C	8,89	76,7	1,00	76.6
НК - 95°C	6,67	70,3	0,73	69.9
НК - 105°C	6,20	74,3	0,65	73.4

Меньшая степень гидрирования бензола не позволяет во всех случаях получить компоненты с содержанием бензола менее 1,0% масс. Такой результат удалось получить только на катализаторе KW-7 (табл. 4).

В пятой главе по результатам проведенных исследований были предложены различные схемы осуществления процесса риформинга, одна из них с разделением реакционной смеси и гидрирования бензола в составе головной фракции приведена на рис. 13.

Первый вариант риформинга учитывает разделение реакционной смеси перед третьим реактором с последующим смешением головной фракции с продуктом третьей ступени. Данная схема позволяет увеличить выход на 9,3% масс. на риформат второй ступени и поднять октановое число на 6,4 пункта ИМ.

Из приведенных данных (табл. 5) видно, что наиболее эффективным является вариант с выделением из реакционной смеси перед третьим реактором фракции НК-85°C. В этом случае получаемые продукты имеют наибольшие октановые числа и максимальный уровень показателя октан-тонн. Данная схема предназначена для предприятий имеющих достаточное количество высокооктановых разбавителей для достижения содержания бензола в товарных бензинах менее 1% масс. или не ставящих такой задачи.

Вторым вариантом реализации процесса риформинга с разделением реакционной смеси перед третьим реактором является схема с гидрированием бензола в составе головной фракции (рис. 13).

В данном варианте реализации процесса предусматривается блок гидрирования выделенной из реакционной смеси головной фракции как основного носителя бензола. В ходе исследования была поставлена задача: добиться содержания бензола в продукте менее 1% масс. Это связано с нормами на содержание бензола в товарных бензинах, принятых в странах Евросоюза и США. Такой уровень содержания бензола в продуктах риформинга гарантирует выполнение требований стандарта, так как остальные компоненты бензинового фонда содержат бензола менее 1% или не содержат вовсе.

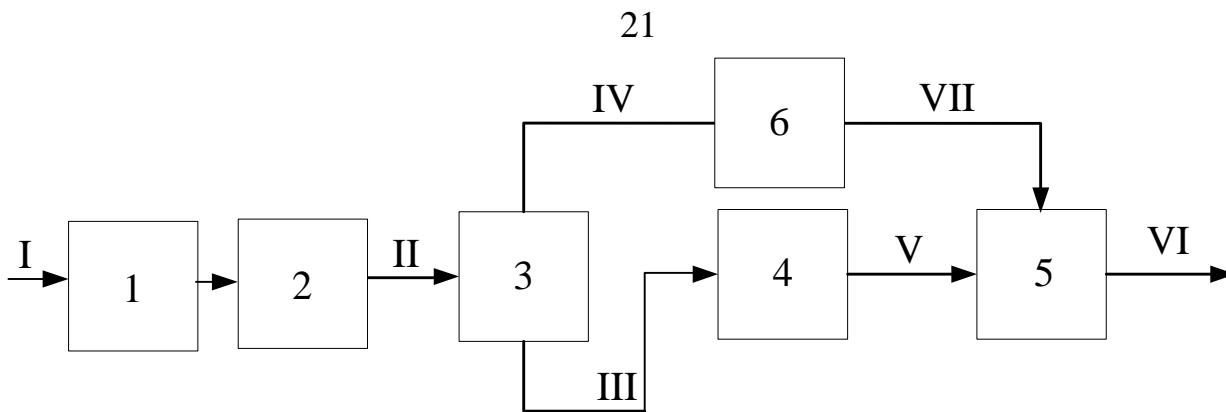


Рис. 13. Принципиальная схема осуществления процесса риформинга с разделением реакционной смеси перед третьим реактором с последующим смешением головной фракции с продуктом третьей ступени:

1-первый реактор каталитического риформинга; 2-второй реактор; 3-блок разделения риформата второй ступени; 4-третий реактор риформинга; 5-узел смешения бензина; 6-блок гидрирования головной фракции;

I-сырье риформинга; II-риформат второй ступени; III-остаточная фракция риформата второй ступени; IV –головная фракция риформата второй ступени; V-катализат третьей ступени; VI-смесь гидрированной головной фракции и катализата третьей ступени; VII-гидрированная головная фракция

На катализаторе риформинга максимальное значение содержания бензола в продукте 1,77% масс., а минимальное 0,17% масс., что составляет снижение от концентрации в риформате традиционной схемы соответственно на 49 и 95% относ.

Для катализатора KW-7 подобные показатели выглядят следующим образом: наивысшая концентрация бензола 2,04% масс., наименьшая 0,42% масс., относительное снижение 41 и 88% относ.

Третьим вариантом реализации процесса может быть схема с выводом продуктов без смешения. При такой организации процесса возможно получение высокооктанового (до 113,7 пунктов по ИМ), насыщенного ароматическими углеводородами (до 88,4% масс.) катализата третьей ступени и головных фракций с октановым числом 70,3-76,7 пунктов по ИМ без гидрирования и 68,5-75,3 пункта по ИМ с содержанием бензола до 0,04% масс. после гидрирования. Ка-

тализаты третьей ступени могут быть использованы в качестве компонентов высокооктановых бензинов, в том числе с октановыми числами 98-100 пунктов по ИМ, и в нефтехимии. Головные фракции имеют достаточное октановое число для компонентов регулярных автобензинов.

Таблица 5

Характеристика продуктов, полученных на основе катализата третьей ступени риформинга и головных фракций второй ступени при простом компаундировании и с использованием блока гидрирования (температура в реакторе третьей ступени 500°С)

Смесь	Выход на сырье процесса, % масс.	ОЧИМ	Октан-тонны	Содержание бензола, % масс.
Риформат традиционного процесса	76,7	100,1	76,8	3,48
НК – 85°С + 85°С – КК	85,5	104,7	89,6	3,10
НК – 95°С + 95°С – КК	87,8	99,7	87,6	2,78
НК – 105°С + 105°С – КК	88,0	99,4	87,5	2,92
Гидрирование головной фракции на катализаторе RG-482				
НК – 85°С + 85°С – КК	85,5	104,3	89,2	0,64
НК – 95°С + 95°С – КК	87,8	99,1	87,0	0,23
НК – 105°С+105°С–КК при	88,0	97,3	85,6	0,49
Гидрирование головной фракции на катализаторе KW-7				
НК – 85°С + 85°С – КК	85,5	104,7	89,6	0,90
НК – 95°С + 95°С – КК	87,8	99,6	87,5	0,48
НК – 105°С+105°С–КК	88,0	99,0	87,1	0,74

Рассмотренные выше варианты предполагают непосредственное вмешательство в схему установки, что во многих случаях может быть затруднительно. Для этого рассматривается вариант с добавлением к действующей установке

риформинга блока разгонки риформата и дополнительного реактора, причем роль этих узлов могут выполнять установки вторичной перегонки бензинов и устаревшая или простаивающая установка гидропроцессов.

ВЫВОДЫ

1. Разработана модернизированная технология процесса каталитического риформинга с межступенчатым фракционированием реакционной смеси, суть которой заключается в выделении парафиновых углеводородов C_5-C_6 , образовавшихся в ходе процесса, которые при дальнейшей переработке не образуют целевых ароматических углеводородов. Этот подход позволяет предохранить их от гидрокрекинга, тем самым повышается выход бензина риформинга.
2. Установлено, что для риформата жесткого режима и его фракций $85^{\circ}C-KK$, $95^{\circ}C-KK$ и $105^{\circ}C-KK$ при дальнейшем риформировании увеличение содержания аренов в продуктах происходит лишь за счет их концентрации вследствие крекинга парафиновых углеводородов. Прироста ароматических углеводородов за счет дегидроциклизации парафинов C_7-C_{10} не происходит.
3. Показано, что основным источником бензола в последнем реакторе риформинга является реакция деалкилирования ароматических C_7-C_{10} .
4. Подобраны оптимальные условия процесса риформирования на последней ступени: сырье – фракция $85^{\circ}C - KK$, температура $515^{\circ}C$, при этом выход катализата возрастает на 8,4 % масс. по сравнению с риформатом, полученным по традиционной технологии, без потери октанового числа.
5. Предложен способ снижения содержания бензола в продуктах каталитического риформинга, заключающийся в гидрировании бензола в составе бензолсодержащих головных фракций реакционной смеси, выделенных перед последним реактором риформинга.
6. Показано, что при использовании катализаторов RG-482 и KW-7 возможно получение компонентов высокооктановых бензинов на основе катализаторов риформинга с содержанием бензола менее 1% масс.
7. Предложена принципиальная схема осуществления процесса риформинга с межступенчатым фракционированием реакционной смеси. Схема включает риформирование сырья процесса в последовательно расположенных реакторах установки риформинга, разгонку реакционной смеси перед по-

следним реактором, риформирование остаточной фракции и последующее ее смешение с головной фракцией.

8. Предложен вариант схемы с дооборудованием действующей установки дополнительным реактором риформинга с блоком разделения риформата.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Касьянов А.А., Ахметов А.Ф. Модернизация технологии каталитического риформинга // Башкирский химический журнал.-Уфа: ГИНТЛ «Реактив», 2003.-Т.10.-№3.-С.52-53.
2. Kasianov A.A., Ahmetov A.F. Optimization of feedstock composition of catalytic reformer's last reactor // Abstracts of XVI International Conference on Chemical Reactors "Chemreactor- 16".- Berlin, 2003.- P. 344-345.
3. Kasianov A.A., Abdulminev K.G., Ahmetov A.F., Soloviev A.S. Benzene hydrogenation in light fractions of reforming's product // Abstracts of XVI International Conference on Chemical Reactors "Chemreactor- 16".- Berlin, 2003.- P. 346-347.
4. Ахметов А.Ф., Касьянов А.А. Технология каталитического риформинга с пониженным содержанием бензола в продуктах // Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии: Материалы науч.-практ. конф. – Уфа, 2003. – С. 46.
5. Ахметов А.Ф., Касьянов А.А. Пути повышения эффективности каталитического риформинга // Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии: Материалы науч.-практ. конф. – Уфа, 2003. – С. 65 – 66.
6. Ахметов А.Ф., Соловьев А.С., Касьянов А.А. Модернизация технологии каталитического риформинга // Материалы конференции IV Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2003. – С. 108.
7. Соловьев А.С., Касьянов А.А. Получение компонентов автобензинов с пониженным содержанием бензола на основе риформата// Материалы конференции IV Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2003. – С. 109.
8. Касьянов А.А., Ахметов А.Ф. Исследование показателей каталитического риформинга при дифференцированном подходе к составу сырья последнего реактора// Мировое сообщество: проблемы и пути решения: Сб. науч. ст. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003.-№14. – С. 146-150.