

На правах рукописи

РАХИМОВ ХАЛИЛ ХАЛЯФОВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ
И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА ОАО «САЛАВАТНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»**

Специальности: 02.00.13 - Нефтехимия
07.00.10-История науки и техники

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Уфа-2005

**Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном
техническом университете и ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»**

Научные руководители:

кандидат химических наук,
профессор
Сыркин Алик Михайлович

кандидат технических наук
Мнушкин Игорь Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

доктор технических наук,
профессор

Ведущее предприятие:

ГУП Институт нефтехимпереработки

Защита состоится: июня 2005 г. в 15 часов в ауд. На заседании диссертационного совета Д 212.289.01 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 « » мая 2005 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета,

Сыркин А. М.

Актуальность темы. Производство и переработка бензиновых фракций является одним из ключевых процессов нефтехимических производств и направлена как на выпуск автомобильных и авиационных бензинов, так и для получения важной нефтехимической продукции, включая ароматические углеводороды, этилен, пропилен, бутан-бутиленовую (ББФ), бутадиеновую (БДФ), изобутиленовую и изоамиленовую фракцию.

В связи с все возрастающими требованиями к качеству автомобильных бензинов, (переход на неэтилированные бензины с пониженным содержанием бензола), необходимостью переработки высокосернистых нефтей и газовых конденсатов Оренбургского и Карачаганакского месторождений (ОГК, КГК) опыт становления и совершенствования производства бензиновых фракций на крупнейшем в России Салаватском нефтехимическом комбинате, ныне ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» (СНОС) представляется актуальным как в научном, так и практическом плане.

Цель работы:

– изучение исторических аспектов становления и совершенствования процессов первичной и вторичной переработки нефтяного и газоконденсатного сырья на НПЗ ОАО «СНОС», производства бензиновых фракций и ароматических углеводородов.

– анализ модернизации основных технологических процессов, определяющих качество и объем производимых бензиновых фракций и в частности:

– анализ результатов реконструкций установок АВТ, направленных на увеличения выработки сырья для каталитического крекинга (КК).

– ретроспективное рассмотрение проведенных модернизаций оборудования КК и используемых на установках катализаторов.

– обобщение опыта работы установок каталитического реформинга (КР).

Научная новизна. Впервые, на основе изучения архивных материалов, отчетов, документов и научных публикаций, представлены в историко-техническом аспекте этапы становления, модернизации и совершенствования процессов первичной и вторичной переработки высокосернистых нефтей и газоконденсатов на НПЗ ОАО «СНОС».

Впервые рассмотрены особенности переработки на НПЗ «СНОС» высокосернистого углеводородного сырья, в том числе ОГК и КГК.

Установлена высокая эффективность и технологичность катализатора реформинга RG-482 для переработки бензиновых фракций КГК.

Подтверждена перспективность использования перекрестноточных насадок «Петон» в процессах фракционирования газоконденсатов на ЭЛОУ-АВТ-4 с целью увеличения выхода вакуумного газойля - сырья КК, а также фракционирования гидроочищенных бензиновых фракций на ГО-4, что одновременно позволило существенно улучшить качество производимого на Л-36-1000 риформата и увеличить производство бензола на установке Л-35-300.

Практическая значимость. Результаты работы использовались при реконструкции и модернизации установок Л-35-300, Л-36-1000, ГО-4, ЭЛОУ-АВТ-4. Фактический материал и сделанные выводы учтены при составлении перспективного плана дальнейшего развития НПЗ ОАО «СНОС» и могут быть полезными для предприятий отрасли, перерабатывающих высокосернистое нефтяное сырье, в частности ОАО «УНПЗ». Основные положения работы могут быть включены в специализированные учебные курсы по нефтепереработке и нефтехимии.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на II, III Международной научной конференции «История науки и техники-2002, 2003», III и IV Конгрессе по нефтепереработке и нефтехимии (Уфа-2003, Уфа-2004 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 статей и 4 тезиса докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4- глав, приложения, выводов и списка литературы из 118 наименований, изложена на 128 страницах машинописного текста, включая 26 рисунков и 36 таблиц.

Первая глава посвящена этапам становления и совершенствования основных производств НПЗ ОАО «СНОС», связанных с получением и переработкой бензиновых фракций и ароматических углеводородов, и динамикой их производства. Рассмотрены современные требования к автомобильным бензинам и перспективные процессы для их получения.

Во второй главе обсуждаются основные реконструкции, касающиеся модернизации установок фракционирования нефтяных дистиллятов и получения сырья для КК и КР, и полученные при этом результаты.

В третьей главе проведен анализ модернизаций оборудования процессов КК и эффективности используемых в них катализаторов.

Четвертая глава посвящена анализу работы установок КР и проведенным модернизациям процесса, направленных на выпуск компонентов высокооктановых бензинов и индивидуальных ароматических углеводородов.

Приложения содержат материальные балансы производства бензиновых фракций с 1970 по 2004 г. на НПЗ ОАО «СНОС».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Становление основных производств НПЗ ОАО «СНОС»

Первоначально НПЗ в составе комбината №18 (так первоначально именовалось ОАО «СНОС») был запроектирован как завод для производства бензинов и дизельного топлива с использованием процессов гидрогенизации угля и тяжелых сернистых мазутов с выпуском до 500 тыс.т. продукции. Однако в связи с бурным развитием нефтедобычи в Башкирии и появлением

возможности переработки более перспективного сырья-нефтей Ромашкинского, Шкаповского и Ишимбайского месторождений в 1953 г. было принято решение о строительстве НПЗ мощностью 3 млн.т.

Директором строящегося НПЗ был назначен Березовский И.А, главным инженером Пищаев П.И..

Ретроспективно рассматривая становлении и развитии НПЗ условно можно выделить 4 основных этапа:

Первый этап 1953-1960 г – *строительство и пуск основных производственных мощностей, и освоение переработки на них сернистых нефтей.*

В 1955г. были введены в строй установки электрообессоливания нефти ЭЛОУ-1, атмосферной трубчатки АТ-1, две установки КК 43-102, газофракционирующая установка.

Первую товарную продукцию НПЗ стал выдавать в 1956 г. после строительства и пуска ЭЛОУ-2,3, трех установок АВТ, трех установок термкрекинга (ТК). В это время директором НПЗ был Астапов И.Л., главным инженером Коняев А.С.

В дальнейшем НПЗ возглавляли Гальперин Б.М, Гималов К.М., Кутышев М.Н., Майстренко С.И., Савин Е.М., Захаров В.А, а в настоящее время им руководит Батуллин М.Г.

В 1957 г. пущена в строй четвертая установка ЭЛОУ, вторая установка АТ.

В 1958г. введены в эксплуатацию третья установка КК, установки гидроформинга, сернокислотного алкилирования, абсорбционно-газофракционирующей установки, что позволило существенно расширить производство автомобильных топлив. В 1959-1960гг. вступили в строй установки ЭЛОУ-5, АВТ-4 и ГФУ-2.

В конце 50-годов была осуществлена реконструкция установки термического крекинга на схему висбрекинг-термический реформинг. В качестве сырья использовался прямогонный бензин (ПБ) с октановым числом 30-34 и не содержащий головных фракций. Октановое число, получаемого риформата, составляло - 68 пунктов. В свою очередь, если переработке подвергался ПБ с головной фракцией, то октановое число возросло всего на 12 пунктов. Стоимость реконструкции одной крекинг-реформинг установки, в ценах того времени, составляла всего 10-15 тыс. руб. С повышением объема термического риформирования увеличилось количество газов с довольно высоким содержанием непредельных углеводородов, в том числе и бутиленов, фракционированием которых получено дополнительное количество высокооктанового газового бензина и ценного сырья для нефтехимии.

С пуском процесса термического риформинга был сокращен выпуск этилированных бензинов, обеспечено высвобождение высокооктановых компонентов бензинов каталитического крекинга, которые стали использовать

при компаундировании в процессах производства высокооктановых бензинов. *В условиях дефицита, в то время, мощностей каталитического риформинга и каталитического крекинга внедрение рассмотренной схемы явилось оправданным.*

Второй этап 1961-1972 г. – *дальнейшее развитие и реконструкция основных производств, связанных с переработкой высокосернистой Арланской нефти, начавшей поступать в больших объемах в 1961г по нефтепроводу «Калтасы-Салават».*

При переработке высокосернистых нефтей предприятие столкнулось с большими трудностями, связанными со сложностью обессоливания нефти, высокой коррозионной способностью технологических потоков, качеством получаемой продукции, тяжелыми условиями работы каталитических процессов, экологическими проблемами и др.

Большую помощь в решении указанных задач внесли сотрудники бывшего БашНИИ НП: Эйгенсон С.М., Фрязинов В.А., Хабибуллин С.Г., Креймер М.Л., ВНИИ Нефтехима – Масагутов Ф.М., Жарков Б.Б. и др. Важное значение имели и работы, проведенные в ИХ Баш ФАН СССР по изучению состава и свойств сераорганических соединений нефтей, проведенные под научным руководством Оболенцева Р.Д. и Ляпиной Н.К.

В 1965-1974 г. были построены и введены в строй установки гидроочистки Л-24-6 и Л-24-7, легкого гидрокрекинга Л-16-1 общей проектной мощностью – 3.6 млн.т/г, очистки прямогонных газов каталитического риформинга ЛЧ-35/-11-600, платформинга 3-36-6/300, четкой ректификации производительностью 1.5 млн.т./г., полимеризации ППФ -100 000 т/г.

Третий этап 1972-1982 г. – *связан с началом переработки на НПЗ, впервые в отрасли, газового конденсата Оренбургского ГКМ.*

Особенностью этого сырья является существенное большее содержание светлых, что принципиальным образом изменило режимы фракционирования сырья. Повышенное содержание меркаптанов и возможность их попадания в легкие бензиновые фракции предопределило необходимость их сероочистки или гидроочистки. Более низкое содержание нафтеновых и ароматических углеводородов в легких погонах ОГКМ накладывает определенные сложности на процесс каталитического реформирования бензиновых фракций. Все это потребовало реконструкции процессов термического крекинга, переоборудование блока стабилизации АГФУ под атмосферную перегонку, установки гидроочистки ЛЧ-24-7 под гидроочистку бензиновых фракций. Важным событием в истории завода стало строительство комплекса по переработке газоконденсатного сырья, введенного в строй в 1978 г. При этом объем переработки возрос с 8 до 12,2 млн.т/г.

Четвертый этап 1982-2004 г. – *характеризуется кардинальным изменением структуры сырьевой базы нефтепереработки НПЗ СНОС, связанный с падением добычи нефти в Башкирии и снижением поступления*

ОГК. Суммарный объем нефтепереработки в период 1982-1984г. понизился до 10 млн.т/г. В 1982 г. на правительственном уровне было принято решение о восполнении сырьевого дефицита за счет поставки Карачаганакского газоконденсата (КГК).

Основное падение объемов нефтепереработки, из-за нехватки сырья, происходило в период с 1987 по 1996 гг. до 6 млн.т и далее за последние 8 лет оставалось практически на постоянном уровне. Первоначально переработка КГК осуществлялась на действующих установках ЭЛОУ-1,3, АГФУ-1, ТК-3. Одновременно совершенствовались внутризаводские схемы для переработки нового сырья, так в 1990 г. после реконструкции под атмосферную перегонку конденсата введена в строй установка ТК-2 мощностью 1,3 млн.т/г. Завершающим в этот период мероприятием, направленным на переработку КГК, явилось строительство и пуск в 1999 г. единственной в России, работающей на газовом конденсате, установки ЭЛОУ-АВТ-4 мощностью 4 млн.т/г. В этот же период выведены из эксплуатации морально устаревшие установки ЭЛОУ-1,3, АВТ-2, ГФУ-2, а также одна из трех установок каталитического крекинга.

К 2000 г. доля перерабатываемого газового конденсата в общем объеме переработки сырья достигла рекордно высокой величины 62%, а затем к 2004 г. понизилась до 40%.

Особенность заключительного периода (1991-2004 гг.) рассматриваемого этапа заключается в том, что предприятие с началом экономических реформ испытывало острый дефицит оборотных средств и вынуждено было работать преимущественно по договорам процессинга, перерабатывая самое разнообразное давальческое сырье в условиях хронической недогрузки мощностей. Это, в свою очередь, обусловило особые требования к обеспечению технологической устойчивости осуществления процессов и стимулировало приобретение и монтаж новых современных внутренних массообменных устройств, типа регулярной перекрестноточной насадки «Петон», позволяющей осуществлять эффективную дистилляцию при широком изменении нагрузок по жидкой и паровой фазам.

Немаловажное значение для регулирования и оптимизации режимов переработки имело применение на установке ЭЛОУ-АВТ-4 современного микропроцессорного оборудования.

В 2001 г. для бесперебойной работы НПЗ создан новый резервуарный парк для приема газового конденсата, проведена реконструкция наливной эстакады, обеспечивающий необходимый слив и налив нефти, газового конденсата и прямогонного бензина, а также автоматизированная система налива нефтепродуктов в автоцистерны.

Динамика изменения количества и типа перерабатываемого сырья (нефть-конденсат) за последние 30 лет показана на рис.1, из которого видно все возрастающее значение газоконденсатов в структуре переработки в настоящее

время. В свою очередь, в общем объеме переработки газоконденсатов доля КГК в 2002-2004гг. достигла 60-80% .

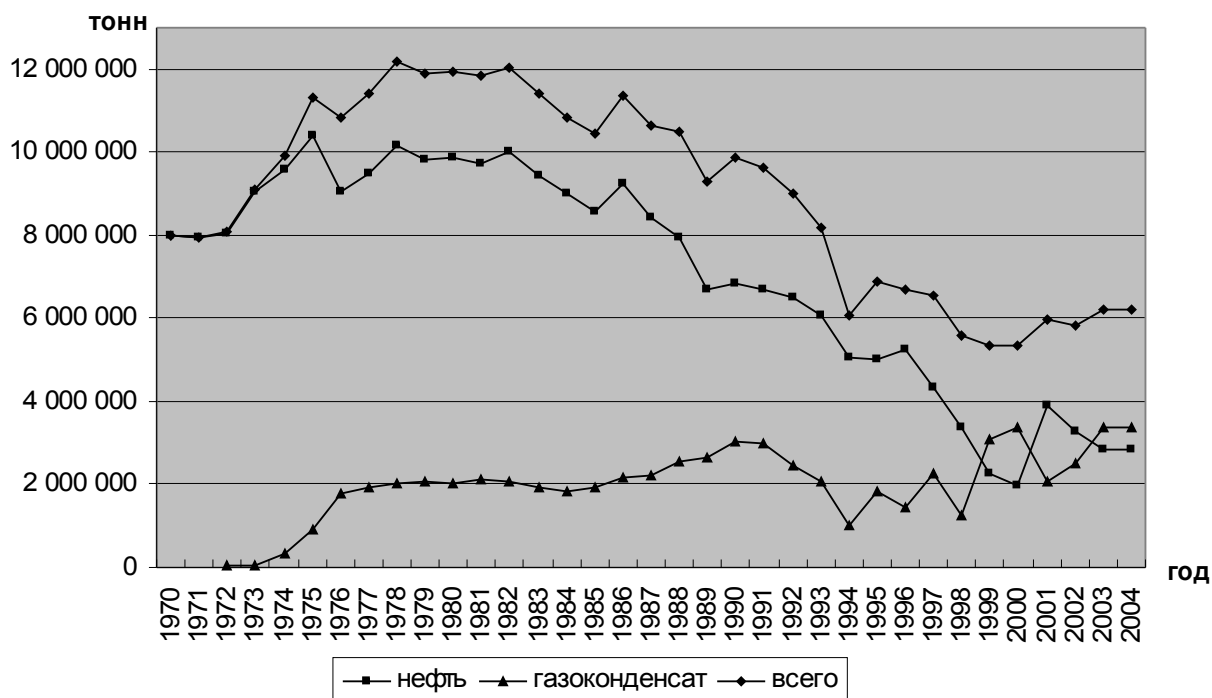
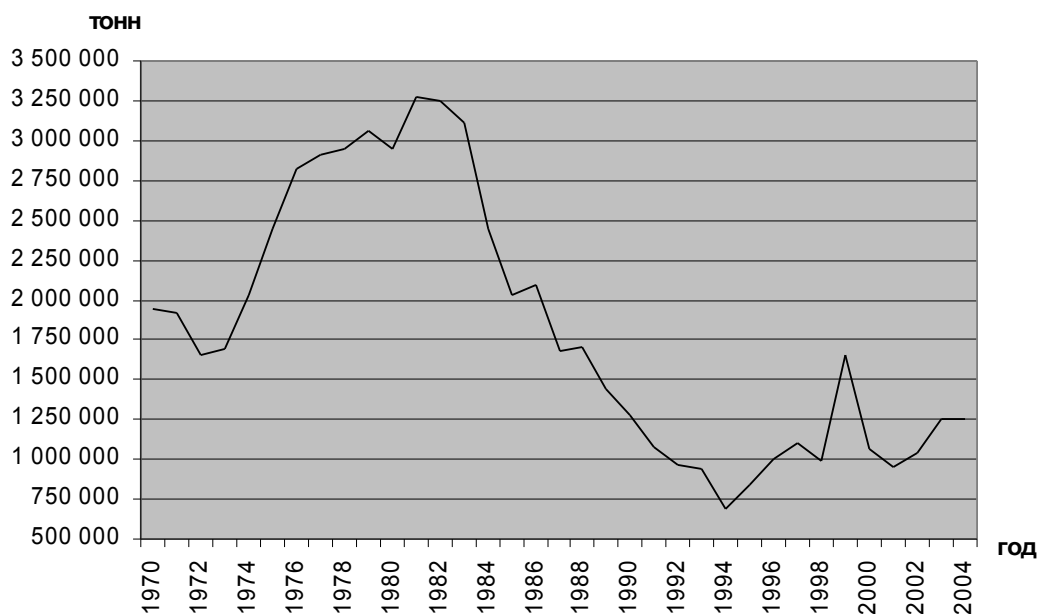


Рис.1. Изменение переработки нефти и газоконденсата в 1970-2004г.

Динамика изменения количества производимых бензиновых фракций (БФ), включая бензин для нефтехимии, приведена на рис.2.



Видно, что минимальное производство БФ приходится на 1994г. и в первую очередь связано с резким снижением поступающего на ОАО «СНОС» газоконденсатного сырья.

В свою очередь производство ароматических углеводородов подвергалось меньшим колебаниям (Рис. 3), что определялось, более устойчивой потребностью на бензол, и в первую очередь для нефтехимических производств ОАО «СНОС».

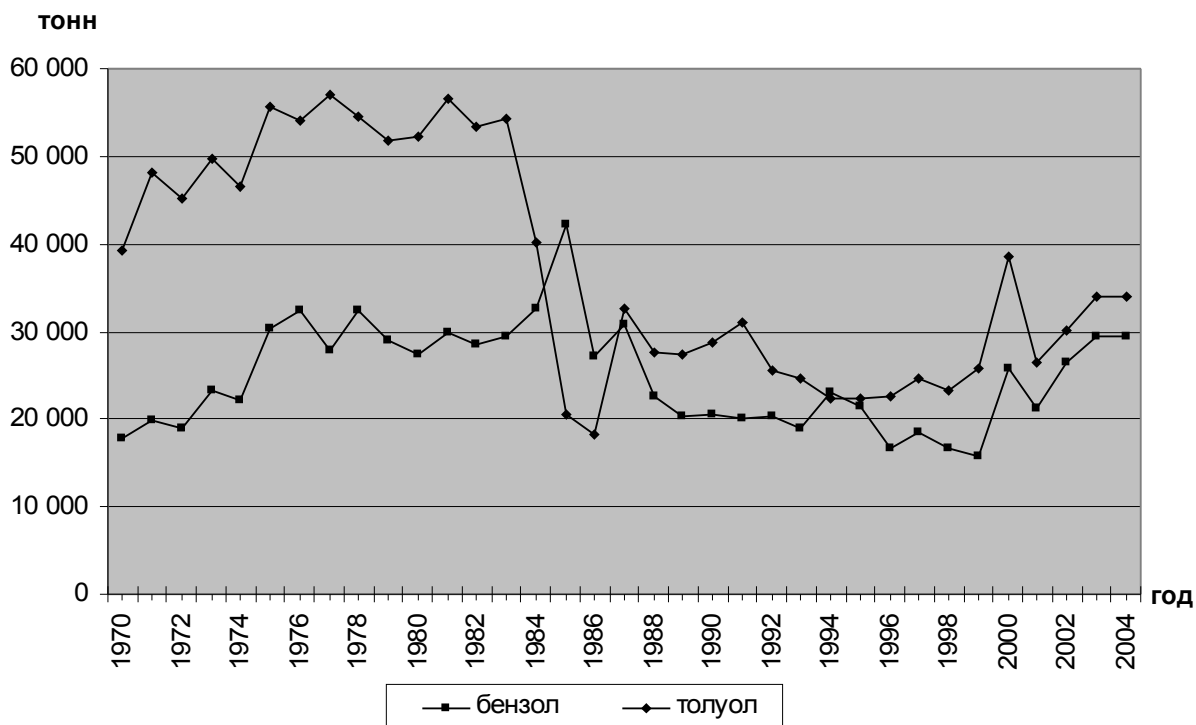


Рис. 3. Динамика производства ароматических УВ на НПЗ ОАО «СНОС»

В зависимости от потребностей в количестве и требований к качеству автомобильных топлив изменялось соотношение производимых этилированных и неэтилированных бензинов (рис.4). Начиная, с 1997г. производство этилированных бензинов полностью прекращено.

В 2000 г. был получен допуск на выработку автобензинов Нормаль-80, Регуляр-91, Премиум-95, Супер-98, а в 2001г на бензин Регуляр-92.

В связи с резким ростом количества импортных автомобилей в стране, с одной стороны и ужесточением требований к экологическим характеристикам топлив, приоритетным в ближайшие годы *будет производство высокооктановых бензинов, удовлетворяющим европейским стандартам.* Кроме того, важнейшей проблемой остается дальнейшее углубление переработки нефтяного сырья, поскольку в настоящее время, хотя она и составляет наивысшую достигнутую на НПЗ величину (65-72%), однако существенно ниже, чем у ведущих мировых производителей нефтепродуктов (85-96%).

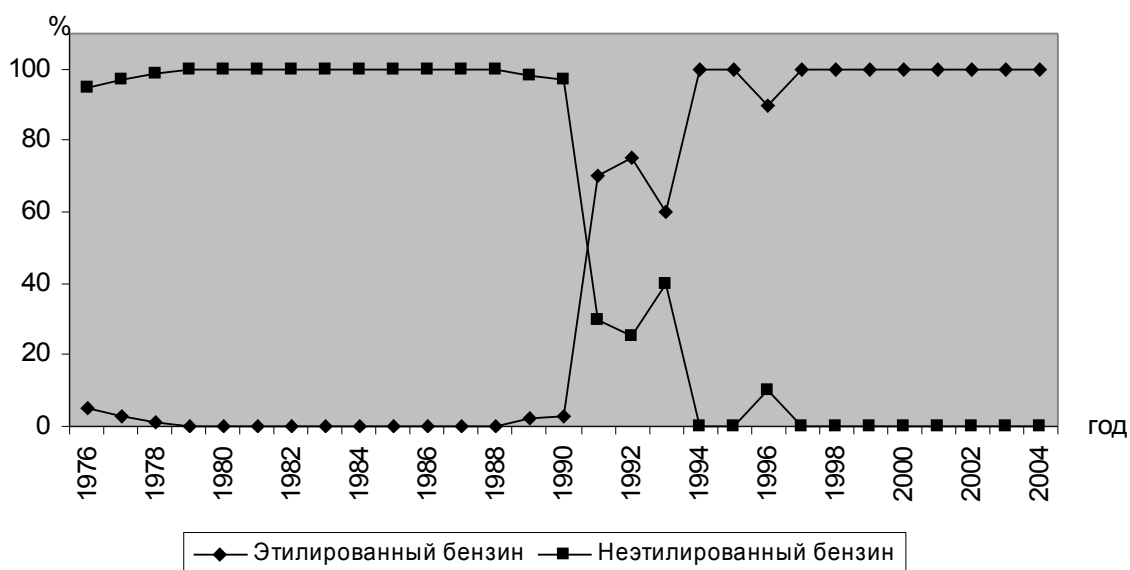


Рис.4 Динамика производства этилированных и неэтилированных бензинов на НПЗ ОАО «СНОС»

Изменение глубины переработки нефтяного сырья на НПЗ ОАО «СНОС» за последние 20 лет показано в табл.1, которая в определенной мере коррелируется, с одной стороны, с долей поступающих газоконденсатов, а с другой, с совершенствованием вторичных процессов нефтепереработки и использованием современных катализаторов каталитического крекинга и риформинга.

Таблица 1.

Глубина переработки нефтяного сырья на НПЗ ОАО «СНОС»

Период	Глубина переработки. %	Период	Глубина переработки. %
1985	60,1	1995	54,4
1986	63,4	1996	52,9
1987	65,5	1997	55,5
1988	68,3	1998	69,6
1989	68,0	1999	69,6
1990	69,1	2000	72,1
1991	69,1	2001	63,0
1992	63,3	2002	69,2
1993	59,4	2003	70,3
1994	49,4	2004	73,3

Для решения задачи увеличения степени переработки нефти и газоконденсатов и улучшения качества получаемых бензиновых фракций потребуются в первую очередь дальнейшее совершенствование установок вторичных процессов переработки нефтяного сырья (КР, КК, гидроочистки), а также снижение содержания бензола в товарных автомобильных бензинах и

расширение производства сырья для синтеза высокооктановых добавок (МТБЭ, МТАЭ и др).

Анализ литературных данных и опыт работы Российских НПЗ показал, что одним из перспективных направлений получения бензиновых фракций высокого качества являются процессы изомеризации и гидроизомеризации, эффективно использующиеся на ряде предприятий отрасли. В связи с этим строительство указанных установок включено в перспективный план развития ОАО «СНОС».

Глава 2. Совершенствование атмосферно-вакуумных трубчатых установок

АВТ на НПЗ ОАО «СНОС», построенные еще в 1955г., работали по топливной схеме, при этом вакуумная часть АВТ служила для получения вакуумного дистиллята (ВД), используемого в качестве сырья для установок каталитического крекинга, и полугудрона-сырья установок термического крекинга. Используемые на первом этапе работы вакуумные дистилляты Шкаповской нефти содержали фракцию, выкипающую до 350°С в количестве 20-25% и концом кипения 530°С. Фактически не было необходимости более глубокого выделения светлых нефтепродуктов, поскольку это привело бы к ухудшению качества сырья для КК и ТК. Отбор светлых на АВТ при переработке Шкаповской нефти составил 52%, а ВД указанного качества 15-17%. Такой отбор ВД позволял держать температуру на выходе из печи 390°С, а температура газов на перевале печи вакуумного блока составляла 550-600°С при допустимой 825°С, что указывало на существенный резерв ее мощности. Для использования этого резерва была изменена схема потоков в печи, в результате которой она использовалась и для подогрева нефти. Это позволило уже в 1955 г. увеличить производительность АВТ с 3400 до 4000 т в сутки при сохранении качества получаемых дистиллятов.

В 1958г. Гальперин Б.М. предложил схему прямой перекачки продуктов АВТ, было достигнуто улучшение технико-экономических показателей за счет изменения взаимосвязи ее работы с другими установками. Было осуществлено снабжение нефтью установок ЭЛОУ и АВТ, минуя резервуары промежуточных парков. Производимый бензин, керосин, ДТ, вакуумный газойль стали перекачиваться, минуя промежуточные парки непосредственно в товарные или сырьевые парки установок, где проводилась их дальнейшая переработка. При этом полугудрон АВТ подавался непосредственно в испаритель установки ТК.

Это сократило потери ценных газовых компонентов и головных фракций бензина и за счет сокращения перекачек дало экономию электроэнергии в 7200 кВт/ч в сутки.

Дальнейшие мероприятия по интенсификации работы АВТ проведены в

1962 г. под руководством Франгуляна А.А. Производительность установок удалось повысить за счет понижения сопротивления на выкиде сырьевых насосов и увеличения числа потоков до 3-4х, вместо 2-х по проекту. Первая и вторая ректификационные колонны атмосферной секции были пересчитаны и переведены на избыточное давление с 2.0 и 0.4 до 5.0 и 2.0 ати соответственно. Для обеспечения нормальной подачи сырья и откачки продуктов, был заменен ряд насосов на более мощные, а также установлен дополнительный третий сырьевой насос. Температурный режим К-1 был изменен таким образом, чтобы обеспечить выход максимального количества бензина, при минимальном орошении.

Интересными являются результаты полученные в начале 60-х годов по обследованию работы АВТ, перерабатывающей Арланскую нефть. Относительно производства бензиновых фракций был сделан основной вывод о том, что необходимо сузить предел их выкипания до 85-120°C, поскольку в них наблюдалось пониженное содержание нафтеновых фракций, крайне необходимых в процессе последующего каталитического риформинга.

На основании исследований, проведенных в конце 80-х годов сотрудниками ИП НХП АНРБ совместно со «СНОС», была разработана современная технология первичной переработки КГК, реализацию которой осуществили в 1998 г. после строительства на заводе установки ЭЛОУ-АВТ-4. Технология включает: электрообессоливание и обезвоживание КГК, частичное отбензинивание в неполной ректификационной колонне К-210 с предварительной дегазацией газового конденсата в испарителе Е-200, атмосферную перегонку в сложной ректификационной колонне К-220 с отгонными секциями для боковых погонов, вакуумную перегонку атмосферного остатка без применения водяного пара в колонне К-310, окисление кислородом воздуха технологического конденсата, загрязненного сульфидами и меркаптанами, с переводом их в менее токсичные соединения-сульфаты, тиосульфаты и др. (Рис.5).

Отличительной особенностью технологии является ликвидация паровых пробок и пульсаций в К-220, за счет качественного отбензинивания сырья в К-210. Отбор дистиллята в К-210 составляет 50-55% от содержания в КГК фракций до 180°C. Более экономный расход тепла, затрачиваемого на отбензинивание, позволяет использовать его резерв для нагрева сырья перед К-220 и позволяет снизить расход печного топлива.

Жидкое орошение в К-220 обеспечивается 4-мя циркуляционными орошениями. В качестве резервного предусмотрено острое орошение сверху колонны. При этом обеспечивается 98% отбор светлых нефтепродуктов от их потенциала в КГК.

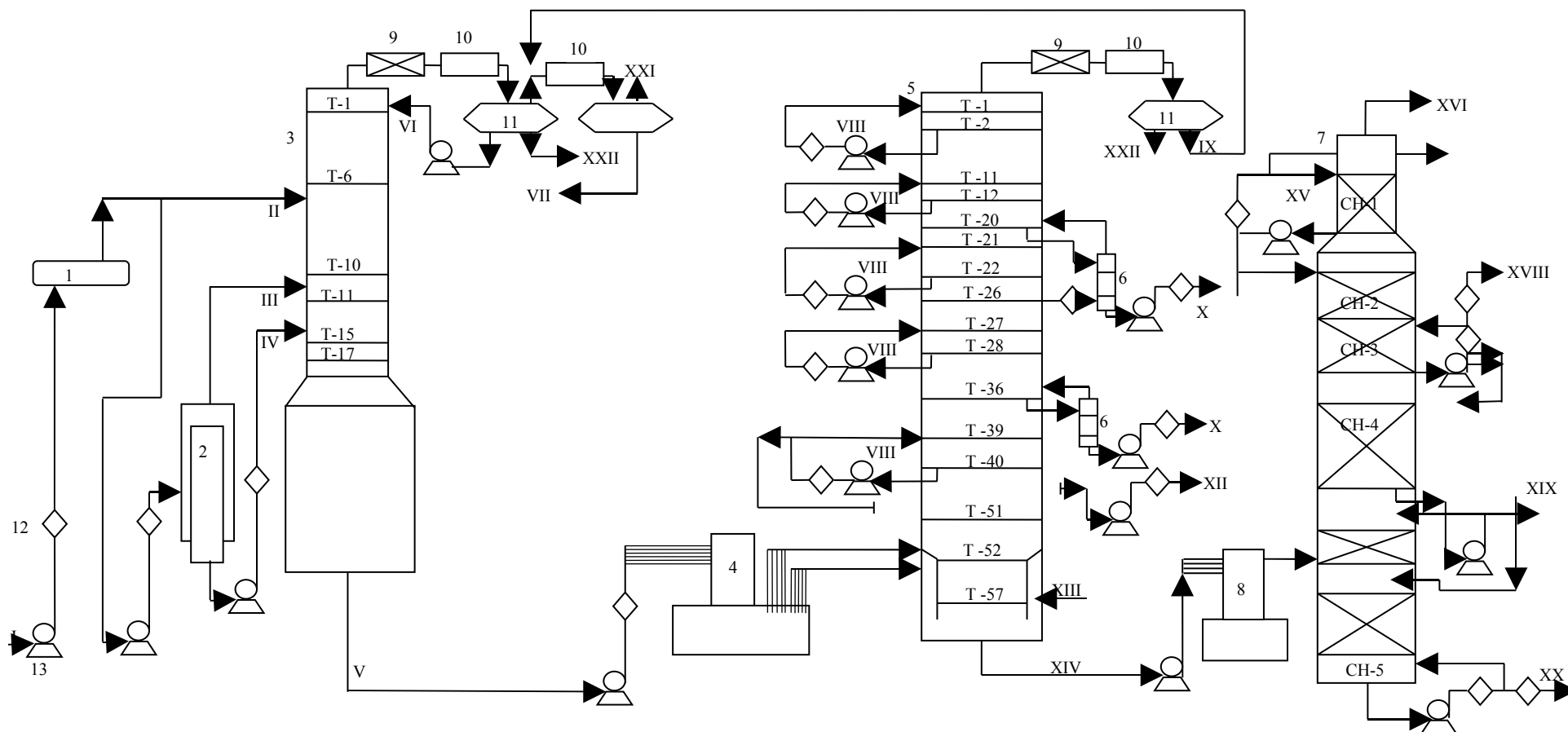


Рис.5 Принципиальная схема установки ЭЛОУ-АВТ-4

1 - блок ЭЛОУ; 2 - испаритель E-200; 3 - колонна частичного отбензинивания К-210; 4 - трубчатая печь П-201; 5 - атмосферная колонна К-220; 6 - отгонная колонна; 7 - вакуумная колонна К-310; 8 - трубчатая печь П-301; 9 - воздушный холодильник; 10 - водяной холодильник; 11 - емкость; 12 - теплообменник; 13 - насос;

Потоки: I - сырой ГК; II - обессоленный ГК; III - пары из испарителя E-200; IV - остаток из E-200; V - частично отбензиненый ГК; VI - острое орошение К-210; VII - нестабильный бензин; VIII - циркуляционное орошение; IX - бензин колонны К-220; X - фр. керосина; XI - легкий компонент дизтоплива; XII - тяжелый компонент дизтоплива; XIII - водяной пар; XIV - мазут; XV - верхнее циркуляционное орошение; XVI - газы разложения; XVII - фр. н.к.360°C; XVIII - вакуумный газойль; XIX - затемненная фракция; XX - гудрон; XXI - газ на факел; XXII - водяной конденсат.

Глубокая дебутанизация нестабильного бензина в К-3 обеспечивает выработку УВ фракции С₁-С₄ и практически полное удаление сероводорода из стабильного бензина, после чего он стал выдерживать испытания на медную пластинку без щелочной очистки.

Остаток, получаемый в атмосферной колонне К-220, из-за повышенного содержания в нем ванадия, являющегося ядом катализаторов КК, требовал более четкого фракционирования в вакуумном блоке. Для этих целей была использована эффективная перекрестноточная насадка «Петон», (разработка сотрудников УНИ Богатых Б.К., Мнушкина И.А.) обеспечивающая высокую четкость погоноразделения. В результате на установке были достигнуты более высокие технико-экономические показатели. Так, расход электроэнергии сократился с 26,3 до 20 кг у.т./т КГК, а коэффициент отбора светлых вырос с 91 до 98%.

Во внедрении насадки «Петон» и доведения ее работы до оптимального режима непосредственное участие принял Рахимов Х.Х.

Глава 3. Совершенствование и модернизация процессов каталитического крекинга (КК)

Углубление переработки нефтяного сырья, получение высокооктановых фракций для производства бензинов неразрывно связано с развитием вторичных процессов нефтепереработки и, в частности, процессов каталитического крекинга. В этом плане ОАО «СНОС» находится в привилегированном положении, поскольку в структуру комбината входит катализаторный завод, производящий уже более 50 лет катализаторы указанного процесса. Следует отметить, что многие отечественные промышленные катализаторы КК впервые были внедрены и успешно работают на ОАО «СНОС» и по многим параметрам не уступают лучшим зарубежным образцам. *Рассматривая становление производств КК, следует выделить два основных направления: модернизацию оборудования с оптимизацией технологических параметров процесса, а также использование новых каталитических систем.*

3.1. Модернизация оборудования и оптимизация технологического режима КК.

В 1956 г. был реконструирован узел подачи сырья КК, который при переработке тяжелых нефтяных дистиллятов не обеспечивал стабильной работы и фактически был спроектирован под КК легких фракций. Температуру подачи сырья приходилось увеличивать до 490°С, что приводило к коксованию печных труб, их интенсивному износу и, в конечном счете, падению производительности. Техническое решение заключалось в монтаже устройства, обеспечивающего контакт фаз в стесненных условиях при движении во

взвешенном состоянии под распределительной тарелкой (модель ВНИИ НП-К-18). Это позволило увеличить выход светлых нефтепродуктов на 3-5%, сократить расход катализатора на 0,5-1,5 кг/т сырья, снизить температуру на выходе сырья из печи до 420-450°C, увеличить длительность пробегов установок и стабилизировать их производительность

В 1959-1962 гг. была проведена комплексная реконструкция одной из действующих установок КК, в которой активное участие приняли работники комбината Гонсалес А.А, Рутман Г.И. и сотрудники ВНИИ НП Курганов В.М. и Агафонов А.В. Было осуществлено дополнительное экранирование надфорсуночного пространства печи и внешней стороны перевальных стен, что позволило увеличить тепловую мощность с 8-9 до 14 млн. ккал/час.

Реконструировали узел подачи сырья, улучшили систему сепарации паров от катализатора за счет наращивания газосборников на 2 колпачка и изменения диаметров отверстий под ними. Смонтировали внутреннее газосборное кольцо и четыре выводных штуцера, связанные тремя шлемовыми линиями. В результате пропускная способность реактора по парам увеличилась в 1,5 раза без заметного выноса катализатора в колонну. Для сокращения уноса бензина с газами в качестве дополнительного сепаратора был использован проектный испаритель сырья-гидроциклон.

Полной реконструкции была подвергнута система пневмотранспорта катализатора. Концентрация взвеси в подъемниках в то время достигала 20 кг/кг воздуха против 6-7 по проекту. Была изменена конструкция диффузора захватного узла и создана система многоточечного распределения воздуха, которая обеспечила равномерную загрузку катализатора в подъемник. Смонтировали аварийно-распределительный узел с целью стабилизации системы циркуляции.

Высоту регенератора довели до 32 м и предусмотрели в нем 7-зон горения (вместо 5-ти), отделенных друг от друга шестью литыми тарелками из жаропрочной стали ЭИ-398 с переточными трубами. Реконструированный регенератор был полностью переведен на питание холодным воздухом и производительность воздуходувок доведена до 55 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$. Это позволило сократить поверхность водяного охлаждения с 510 до 328 м^2 . В конечном счете объем регенератора удалось довести до 206 м^2

Пробег установки в мае 1962 г. на утяжеленном сырье, содержащем 25-45% фракций выкипающих до 350°C, показал, что при мягком режиме крекинга можно переработать удвоенное количество вакуумного дистиллята, со средним выходом в %: стабильного бензина-24.7, легкого газойля 32.5 и газа 9.7. В свою очередь при крекировании тяжелого вакуумного дистиллята, выкипающего на 80-90% в диапазоне температур 350-500°C возможно увеличение мощности на 30% выше проектной. При этом при температуре КК 470-480°C, кратности циркуляции катализатора 4.0-4.2 т/т и объемной скорости подачи сырья 0.8 ч^{-1}

получили 24-28% газа, богатого непредельными углеводородами, бензин с октановым числом 78-82,2 по моторному и 96 по исследовательскому методу, а также высокоароматизированный газойль.

Проведение КК при более высокой температуре увеличивает содержание в бензинах непредельных углеводородов. Бензины, полученные при 540°C, содержали 37-38% ароматических углеводородов.

3.2. Опыт модернизации катализаторов КК

Первоначально на установках КК использовался алюмосиликатный аморфный катализатор АС (ТУ 38-1-189), который позволил на реконструированных установках достигнуть и даже превысить регламентные показатели. Однако при этом наблюдался повышенный расход катализатора и повышенное образование непредельных газов

В мае 1970 г. на установке 43-102 (блок 601) была осуществлена перезагрузка катализатора АС на цеолитсодержащий катализатор АШНЦ-3 в количестве 180 т. В течение июня-сентября этого года провели опытный пробег КК тяжелого сырья с применением нового катализатора.

Работа на АШНЦ-3, по сравнению с АС, показала большую равновесную активность (индекс активности 47-49 против 32-33) и, что особенно важно, высокую селективность по выходу бензиновых фракций. Суточная производительность установки, удельные расходы реагентов, кроме катализатора, и удельные энергозатраты практически остались на постоянном уровне. Расход катализатора составил 2.6 кг/т, что на 0.4 кг/т или на 15% (отн.) ниже расхода катализатора АС. Режим работы при каталитическом крекинге тяжелого вакуумного газойля арланской (68%) и ишимбаевской (32%) нефтей с содержанием фракций, выкипающих до 350°C в пределах 5-15% и содержащим 16% сернокислотных смол был следующий: температура – 450°C, объемная скорость подачи сырья – 1.7 час⁻¹, кратность циркуляции катализатора 1.9 т/т сырья при производительности 1058 т/сутки.

Очень важно, что высокая активность и селективность катализатора АШНЦ-3 позволили увеличить выход высокооктанового бензина на 48%, ППФ и ББФ на 25%. Высокая регенерационная способность катализатора обеспечила эффективный выжиг кокса с его поверхности при 680-740°C до 0,2% и глубине регенерации 90%.

При сохранении величин октановых чисел на прежнем уровне 78-79 по моторному и 84-85 по исследовательскому методу, получаемый на АШНЦ-3 бензин показал более высокую стабильность и выдерживал индукционный период без дополнительного ингибирования.

Создание промотированных платиной шариковых цеолитсодержащих катализаторов Цеокар-3-ф1 и Циокар-3ф2 (содержание платины соответственно

1 и 10 г/т катализатора), производимых на ОАО «СНОС» по ТУ 38.101114-87 обеспечило эффективный дожиг оксида углерода при регенерации катализаторов. Перевод установки на новый катализатор осуществлялся его ежесуточной догрузкой в реакторный блок. Средняя температура до использования промотированного катализатора составляла 600°C, а в отдельных зонах до 670°C, а после замены она возросла на 40-70°C. Это способствовало общему увеличению выжига кокса и позволило существенно снизить кратность подаваемого в регенератор воздуха. Содержание остаточного кокса уменьшилось с 0.47-0.55% до 0.15-0.17%. *Использование промотированных катализаторов позволило в 3-4 раза снизить выбросы СО в атмосферу, обеспечить экономию топлива, потребляемого на нагрев сырья и воздуха.* В результате был выбран оптимальный режим крекинга тяжелого сырья, обеспечивающий повышенный выход светлых продуктов и селективность процесса по коксо- и газообразованию, а также рациональное использование тепла дожига окиси углерода в диоксид.

Новый этап в работе установок КК можно связать с внедрением в производство разработанных ООО "КАТАХИМ" и ОАО "СНОС" современных шариковых катализаторов Ц-10, Ц-100, Ц-100У, Ц-100Т, практически не уступающим импортным аналогам. Последние два катализатора отличаются повышенным насыпным весом и износоустойчивостью и предназначены для эксплуатации на установках с повышенной циркуляцией.

Замена катализатора Ц-3Ф3 на Ц10 позволила увеличить выход бензинов на 4%, октановое число на 1,5 пункта, снизить норму расхода перерабатываемого сырья с 1.9 до 1.7 кг/т.

Еще более высокие показатели в 2002 г. были получены после полной замены катализаторов Ц-10 на Ц-100. При этом выход светлых продуктов увеличился с 70 до 76%, а бензиновой фракции с 50 до 52%. Октановое число бензинов возросло с 78 до 79.8 пунктов по моторному методу, а расход катализатора снизился до 1.6 кг/т сырья.

Глава 4. Каталитический риформинг бензиновых фракций

Установка каталитического риформинга Л-35-11-1000, предназначенная для комплексной переработки Оренбургского конденсата, спроектирована «Ленгипронефтехимом», построена и принята в эксплуатацию 27.12.1977г. Привязка установки к инженерным сетям комбината выполнена Салаватским филиалом «Башгипронефтехима». Сырье на блок гидроочистки было подано 10.01.1978 г. и в течение 10 дней работы был получен компонент стабильного бензина с октановым числом 78.4. В конечном счете, все неполадки были устранены, и установка вышла на проектный режим. По результатам фиксированного пробега в июне 1978 г. было отмечено:

- поступление облегченного, по сравнению с проектом, ОГК в колонну К-1

блока гидроочистки (сумма C_2-C_5 составляла 20-23% против 3,8% по проекту). В связи с этим максимальная производительность по сырью составляла $250\text{ м}^3/\text{ч}$, т.к. ее дальнейшее увеличение приводило к росту давления в колонне выше допустимого ($2,5\text{ кг/см}^2$), повышению температуры в рефлюксной емкости до 74°C вместо 50°C , ухудшению четкости фракционирования и потере пентанов до 6% от потенциала в сырье;

-максимально-достигнутая производительность реакторного блока гидроочистки $320\text{ м}^3/\text{час}$ была достигнута при кратности подачи водородсодержащего газа к сырью $260\text{ нм}^3/\text{м}^3$. Однако в этом режиме наблюдался значительный унос МЭА с очищенным циркуляционным водородсодержащим газом в абсорбере К-8 и сепараторе С-5А. В свою очередь при производительности блока $250\text{ м}^3/\text{час}$ и кратности подачи ВСГ $250\text{ нм}^3/\text{м}^3$ вынос МЭА из К-8 значительно уменьшился. Таким образом, первоначально достигнутая мощность по блоку подготовки сырья не превышала 81%, а реакторного блока 69,7% от проектной.

Были намечены мероприятия, включающие направленные на доведение производительности установки до требуемой величины. Основными из них являлись реконструкция колонн К-1 и К-2, переобвязка аппаратов и холодильников, монтаж сепаратора, реконструкция абсорбера К-8.

После проведенных реконструкций в декабре 1978 г. установку удалось вывести на регламентный режим.

В 1983 г. был осуществлен очередной фиксированный пробег установки на полиметаллических катализаторах КР-104А в реакторах Р3, Р4 и АП-64 в реакторе Р2. На блоке гидроочистки использовался катализатор АКМ. Остаточное содержание серы в гидрогенизате составило 0,00001%. Блок риформирования, включая указанные реактора, турбокомпрессор, систему теплообменников и стабилизацию катализата показал хорошие результаты. Выход стабильного катализата от сырья при температуре $480-485^\circ\text{C}$ составил 86,8%, а его октановое число 79,8-81,1 (по регламенту не менее 76). Содержание непредельных углеводородов в катализате - 0,03-0,09% (по регламенту не более 0,5%). Таким образом, на установке Л-35-11-1000 удалось достигнуть получение высококачественного стабильного катализата - компонента высокооктановых автомобильных бензинов.

Как уже указывалось, с 1982 г. НПЗ стал вовлекать в переработку Карачаганакский газоконденсат, имеющий весьма неблагоприятный состав для осуществления процесса риформинга, поскольку суммарное содержание ароматических и нафтеновых углеводородов в нем составляло около 30%, в то время как в традиционном нефтяном сырье это величина была не менее 40%.

На установке Л-35-11/1000 из указанного сырья вырабатывается риформат с октановым числом по моторному методу 82-85 пунктов.

До ноября 1993 г. установка работала на катализаторе АП-64, отличающейся неприхотливостью в эксплуатации, но не обладающий

достаточной стабильностью в условиях повышенной жесткости процесса при получении базовых компонентов высокооктановых бензинов. Необходимость улучшения стабильности катализатора в этих условиях предопределила решение руководства объединения в приобретении полиметаллического катализатора RG-482 фирмы "ПРОКАТАЛИЗ", обладающего высокой активностью и стабильностью в работе.

Катализатор был загружен в реактор установки в ноябре 1993 г. и более 4-х лет работал без регенерации. Основные показатели эксплуатации блока риформинга на катализаторе RG-482 за 4-х летний период с 1993 по 1997 гг. приведены на рис.4, из которого видно, что катализатор за все время работы проявил высокий уровень активности. Несмотря на низкое содержание суммы ароматических и нафтеновых углеводородов в сырье, при относительно невысоких температурах в реакторах (485-492°C), на установке получали риформат с высоким октановым числом по ММ, в среднем равным 82-85, в то время как до 1993 г. величина ОЧ составляла 76.5-78.8 пунктов.

О высокой активности катализатора свидетельствуют большие (для такого состава сырья) температурные перепады в реакторах 1 и 2 ступени.

Несмотря на низкое содержание нафтеновых углеводородов в сырье (17%), содержание водорода в рецикловом газе находится на удовлетворительном уровне и составляет 70-75% об.

Катализатор отличается очень высокой стабильностью при работе в достаточно неблагоприятных условиях. За период с 1993 по 1997 гг температура в реакторах была поднята всего на 7-9°C. При этом межрегенерационный цикл к тому моменту составил 3,5 года, а с учетом его продления на год достиг 4-5 лет.

В течение всего периода эксплуатации перепады давления в реакторах оставались практически постоянными и не увеличивались, что указывает на высокую механическую прочность используемого катализатора.

За время работы катализатора RG-482 получен существенный экономический эффект за счет экономии энергоресурсов, необходимых для проведения регенерации, увеличения селективности процесса и объемов производимых бензинов. *Таким образом, можно уверенно констатировать, что катализатор RG-482 обладает высокой работоспособностью даже при переработке неблагоприятного по составу сырья типа прямогонных бензиновых фракций, полученных из Карачаганакского газоконденсата. Перевод установки на новый катализатор значительно улучшил технологическую стабильность процесса при сохранении высоких выходов риформата.*

Все работы по реконструкции установки, вывода ее на режим, испытания катализатора и его регенерации в период 1988-2005г. проведены при непосредственном участии Рахимова Х.Х.

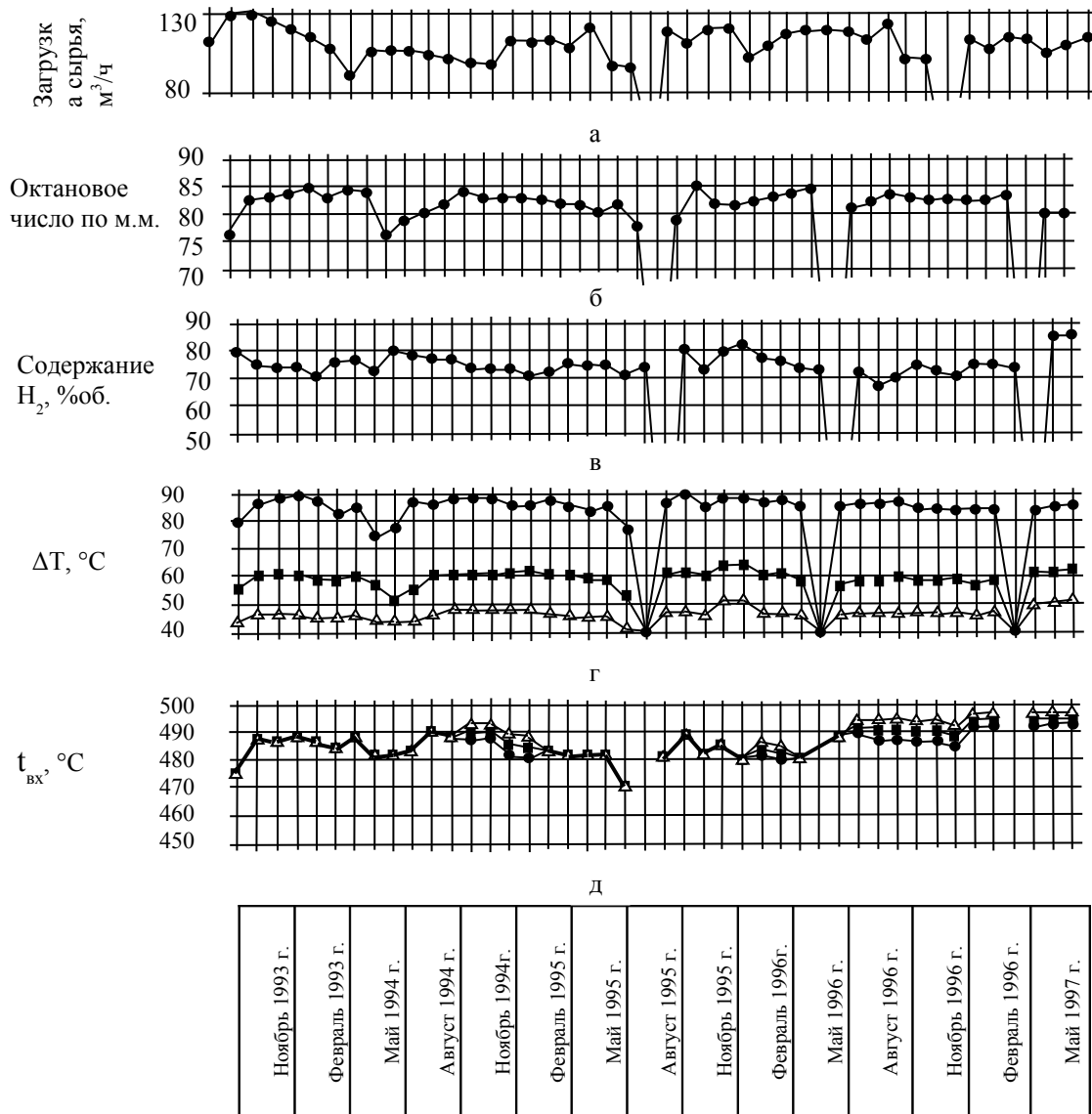


Рис 6. Основные показатели работы установки риформинга на катализаторе RG-482 за время эксплуатации: загрузка сырья (а), октановое число реформата по моторному методу (б), содержание водорода в рецикловом газе (в), перепад температуры в реакторах (г), температура на входе в реакторы (д).

Условные обозначения: \bullet – реактор P-1; \blacksquare – реактор P-2; Δ – реактор P-3

4.1. Совершенствование фракционирования бензиновых фракций на установке ГО-4 для получения сырья каталитического риформинга

Установка ГО-4 используется в схеме переработки бензиновых фракций нк.-180°C, получаемых от перегонки смеси газовых конденсатов Оренбургского и Карачаганакского месторождений. Гидроочищенные и фракционированные бензиновые фракции являются исходным сырьем для установок КР 35-11-1000 и 35-6-300, на которых вырабатывается высокооктановый бензин и ароматические углеводороды соответственно.

Анализ работы колонны К-4, выполненный сотрудниками отдела ректификации БашНИИНП (ныне ГУП Институт нефтехимпереработки) Креймером М.Л., Зинатуллиной Б.М., Куликовской А.В., Бендеровской З.А. по данным ряда проведенных обследований установки ГО-4 показал, что нечеткое фракционирование гидроочищенных бензиновых фракций обусловлено ошибочно принятыми в проекте технологическими и конструктивными решениями.

Для увеличения четкости фракционирования в колонне К-4 было принято решение о замене 25-ти колпачковых тарелок на перекрестноточную регулярную насадку конструкции ЗАО «ПЕТОН». В отгонной части было установлено большее число контактных модулей (15 шт.) и меньшее в укрепляющей части (4 шт.).

Реконструкция колонны К-4 была проведена в августе 2000 г. После пуска установки ГО-4 и освоения работы реконструированной колонны К-4 по программе разработанной ОАО «СНОС» при участии Рахимова Х.Х., был проведен комплексный опытно-промышленный пробег. Он включал одновременное обследование блока фракционирующих колонн ГО-4, а также 2-х установок каталитического риформинга 35-6-300 и 35-11-1000.

В сопоставимых условиях проведенных промышленных экспериментов до и после реконструкции колонны К-4 близких по загрузке сырьем (159 и 165 т/ч) и кратности острого орошения (0.55 и 0.57 кг/кг) выявлены преимущества работы модернизированной колонны.

На основании опытного пробега установок ГО-4, 35-11-1000 и 35-6-300 получены следующие основные результаты: отбор фракций 62-120°C и ЦГ от его потенциала в сырье увеличился с 51.3% до 67%, а по МЦГ и бензолу с 57% до 78%. Понижилось содержание бензола в стабильном катализате установки 35-11-1000 с 3.5% до 2.68% вес, октановое число возросло с 83.7-85.1 до 87.4 пунктов, а выход катализата с 86% до 87%. *Одновременно на установке 35-6-300 обеспечено увеличение выхода бензола с 7.0% до 8.6% масс, т.е. почти на 23% отн.*

При оптимизации режима фракционирования в колонне К-4 было установлено, что для достижения более полного отбора бензола, МЦП и особенно ЦГ с фракцией 62-120°C требуется поддерживать более высокими кратность парового и жидкого орошений. Поэтому кратность острого орошения в колонне К-4 была повышена до 1-1.3 кг/кг. В результате этого отбор с фракцией 62-120°C бензола и МЦП увеличился до 96% от их потенциала в сырье колонны К-4, а ЦГ достиг 78-80%.. При этом существенно сократилось содержание бензола в стабильном катализате установки 35-11-1000 до уровня 1.12-1.36% об.

На базе такого компонента появилась возможность производить высокооктановые бензиновые фракции на установке 35-11-1000 с улучшенными

экологическими показателями, а на установке 35-6-300 обеспечить увеличение выхода бензола из фракции 62-120°C до 11.4-12.5%.

Результаты промышленного пробега показали, что выход вновь образовавшегося бензола, увеличился с 7% до 7.8-11.1%. При этом, что очень важно, в 1,5-3 раза удалось понизить содержание бензола в стабильном катализате установки 35-11-1000.

ВЫВОДЫ:

1. Впервые на основе исследования историко-архивных документов, отчетов и литературных источников проведен детальный анализ становления нефтеперерабатывающих и нефтехимических процессов на ОАО «СНОС», направленных на получение сырья для производства бензиновых фракций и ароматических углеводородов. Рассмотрены особенности первого в отрасли опыта переработки КГК. Обозначены основные этапы развития НПЗ ОАО «СНОС».

2. Обсуждены технические аспекты, связанные с реконструкцией процессов АВТ и проанализирован пионерный опыт внедрения перекрестноточных регулярных насадок, типа «Петон» на установке по переработке КГК (ЭЛОУ-АВТ-4) и подтверждена их эффективность для увеличения объемов производимых вакуумных дистиллятов (ВД) - сырья каталитического крекинга. Снижено содержание в ВД фракции до 350°C до 2-3%, а конец кипения ВД составил 535-546°C.

3. Проанализирован опыт модернизации оборудования процессов каталитического крекинга и использования на них высокоэффективных катализаторов, производимых на ОАО «СНОС». Выход бензиновой фракции увеличен на 4%, октановое число на 1,5 пункта при одновременном снижении расхода катализаторов с 1.9 до 1.5 кг/т перерабатываемого сырья.

4. Показана перспективность применения для каталитического риформинга бензиновых фракций, полученных из КГК, катализатора фирмы «ПРОКАТАЛИЗ» RG-452, подтверждена его высокая каталитическая активность и технологическая устойчивость в процессе длительной эксплуатации. Показана возможность получения риформата с октановым числом 82-85 при межрегенерационном цикле катализатора 4-5 лет.

5. Проанализированы результаты, полученные в результате реконструкции оборудования фракционирования бензиновой фракции установки ГО-4 с использованием перекрестноточных насадок «Петон». Показана возможность увеличения производства бензола на установке 35-6-300 на 24% отн., при снижении его содержание в стабильном катализате установки 35-11-1000 до 1.12-1.36%, что позволило обеспечить выпуск автомобильных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. Рукье А., Почиталофф А., Прадель К., Гаранин Д.И., Истомин Н.Н., Рахимов Х.Х., Аникеев И.К.. Опыт эксплуатации катализатора RG-482 фирмы «Прокатализ» на установке Л-35-11/1000 в АО «Салаватнефтеоргсинтез». Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТЭнефтехим.-1997-№10.-с.3-5.

2. Креймер М.Л., Рахимов Х.Х., Зидиханов М.Р., Зинатуллина Б.М., Куликовская А.В., Бендерская Р.А., Нестеров И.Д. Опыт получения высокооктанового компонента автомобильного бензина с пониженным содержанием бензола. Материалы научно-практической конференции «Промышленная экология: проблемы и перспективы», Уфа, ГУП. Нефтехимпереработка.-2001-с.108-112.

3. Рахимов Х.Х., Задиханов М.Р. Установка сбора и очистки прямогонных газов НПЗ ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Межд. научно-техн. конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» ГИНТЛ «Реактив», -2001. –с. 155-156.

4. Рахимов Х.Х., Мнушкин И.А. Этапы и особенности производства бензинов на НПЗ ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» за период 1975-2000г. Тезисы докл. XIV Межд. научно-техн. конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» ГИНТЛ «Реактив», -2001. –с. 89.

5. Рахимов Х.Х., Задиханов М.Р. Этапы реконструкции установки АГФУ-2 НПЗ АО «Салаватнефтеоргсинтез». Тезисы докл. XIV Межд. научно-техн. конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» ГИНТЛ «Реактив», -2001. –с. 90.

6. Рахимов Х.Х. «Салаватнефтеоргсинтез» - достижения и перспективы. Материалы научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия» на IV конгрессе нефтепромышленников России. Из-во ГУП ИНХП. Уфа – 2003.-с.16-18.

7. Рахимов Х.Х. От истории к современности. Нефтепереработка и нефтехимия – М.: ЦНИИТЭнефтехим. -2003-№10-с.4-5.

8. Рахимов Х.Х., Зидиханов М.Р., Трофимов О.В., Черняк А.Я., Логунова Е.Н.. Опыт пуска и освоения новых реакторов на установке гидроочистки Л-24-6. Нефтепереработка и нефтехимия – М.: ЦНИИТЭнефтехим. -2003-№10-с. 22-24.

9. Рахимов Х.Х., Зидиханов М.Р., Басыров М.И., Креймер М.Л., Бендерская Р.А., Зинатуллина Б.М., Мнушкин И.А.. Особенности технологии перегонки газового конденсата и её реализация на крупно-масштабной установке ЭЛОУ-АВТ-4. Нефтепереработка и нефтехимия – М.: ЦНИИТЭнефтехим. -2003-№10-с.25-29.

10. Креймер М.Л., Нестеров И.Д., Бендерская Р.А., Баймурзина А.С., Кутлугильдин Н.З., Рахимов Х.Х., Батуллин М.Г.. Опыт переработки смеси

газового конденсата и высокосернистой нефти на современной установке ЭЛОУ-АВТ-4 ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Материалы научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия» на IV конгрессе нефтепромышленников России. Уфа. – Из-во ГУП ИНХП . - 2002.-с.46-50.

11. Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н., Жилиев Н.П., Хворов А.П., Федорова Т.А., Хворов Е.П., Сабылин И.И.. Синтез и свойства шарикового катализатора крекинга углеводородов на основе высокомолекулярного фожазита. Нефтепереработка и нефтехимия – М.: ЦНТИИТЭнефтехим.-2003-№10-с.56-60.

12. Рахимов Х.Х., Гиляутдинов А.А., Басимов Р.А. Рогов М.Н. Новый деэмульгатор для обезвоживания и обессоливания нефтей. Нефтепереработка и нефтехимия –М.: ЦНТИИТЭнефтехим. 2003-№10.-с.73-75.

13. Рахимов Х.Х., Зидиханов М.Р., Креймер М.Л., Зинатуллина Б.М., Куликовская А.В., Бендерская Р.А., Мнушкин И.А.. Увеличение выработки бензола на установке каталитического реформинга 35-6-300 за счет улучшения качества сырья. «Современное состояние процессов переработки нефти» // Материалы научно-практической конференции, Уфа. – Из-во ГУП ИНХП . - 2004.-с.65-74.

14.Смирнов В.К., Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н., Зидиханов М.Р., Бабаев М.И., Барсуков О.В.. Новые шариковые катализаторы каталитического крекинга и опыт их эксплуатации на установках 43-102. Материалы научно-практической конференции «Современное состояние процессов переработки нефти».-Уфа. -Из-во ГУП ИНХП .-2004.-с. 127-129.

15. Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н., Лукьянчиков И.И. Перспективные разработки катализаторов для процесса каталитического крекирования в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Материалы научно-практической конференции «Современное состояние процессов переработки нефти».-Уфа. - Из-во ГУП ИНХП .-2004.-с. 130-131.

16. Рахимов Х.Х., Сыркин А.М. Этапы становления и развития нефтеперерабатывающего завода ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». История науки и техники. -2004.-№1.-с. 28-32.