

На правах рукописи

СОЛОВЬЕВ АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТА
БЕНЗИНОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БЕНЗОЛА
И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₉+
НА ОСНОВЕ РИФОРМАТА**

Специальность 05.17.07-

«Химия и технология топлив и специальных продуктов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

УФА-2003

Работа выполнена на кафедре технологии нефти и газа
Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель доктор технических наук
Абдульминев Ким Гимадиевич.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кудашева Флорида Хусаиновна;
кандидат технических наук
Ланин Игорь Петрович.

Ведущая организация ГУП «Институт нефтехимпереработки».

Защита состоится 30 мая 2003 года в 14-00 на заседании диссертационного совета Д212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете (УГНТУ) по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

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

Автореферат разослан 30 апреля 2003 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Абдульминев К.Г.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Перспективным направлением в нефтепереработке является улучшение экологических свойств нефтепродуктов. Одна из основных задач современной нефтеперерабатывающей промышленности - разработка и освоение производства автомобильных бензинов, удовлетворяющих современным экологическим требованиям.

Один из путей улучшения экологических показателей автомобильных бензинов состоит в снижении содержания в них ароматических углеводородов и, в том числе бензола. Проблема снижения содержания бензола в бензинах особенно остро стоит перед отечественной нефтепереработкой. Это объясняется тем, что значительную долю в суммарном фонде компонентов автомобильных бензинов в Российской Федерации составляют катализаторы установок риформинга (до 50%), в которых содержание бензола превышает 5% об. Отсюда вытекает задача разработки и внедрения дополнительных процессов переработки риформата с целью снижения содержания в нем бензола.

В связи с вышеизложенным разработка нового способа снижения содержания бензола в риформате путем трансалкилирования содержащихся в нем ароматических углеводородов C_6 и C_9+ 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», утвержденной приказом Министерства образования России № 865 от 03.04.98 в рамках единого заказ-наряда по тематическому плану НИР УГНТУ (1997-2000гг.).

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Выявление основных закономерностей процесса трансалкилирования бензола ароматическими углеводородами C_9+ в составе фракций катализатора риформинга и разработка принципиальной технологической схемы его осуществления.

Из цели работы вытекают основные задачи исследования:

- термодинамическая оценка глубины превращения бензола в реакциях трансалкилирования (ТА);

- подбор катализатора процесса ТА бензола ароматическими углеводородами C_9+ в составе фракций катализата риформинга;
- исследование влияния основных параметров на результаты процесса и выявление его закономерностей;
- исследование влияния состава сырья на показатели процесса;
- использование установленных закономерностей процесса ТА бензола ароматическими углеводородами C_9+ в составе фракций катализата риформинга для разработки принципиальной схемы его осуществления, оценка экономических показателей процесса.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Показана принципиальная возможность трансалкилирования бензола и ароматических углеводородов C_9+ в составе фракций катализата риформинга.
2. Установлено влияние состава сырьевой смеси на глубину трансалкилирования бензола; максимальное снижение его содержания в продуктах достигается при мольном соотношении бензол/ароматические C_9+ 1:1 (температура 450°C , давление 3,0 МПа, объемная скорость $1,5 \text{ ч}^{-1}$) на катализаторе ТА-4.
3. Предложена новая технология снижения содержания бензола в катализатах риформинга жесткого режима, включающая фракционирование катализата риформинга, с выделением фракций н.к.- 62°C , $62-85^{\circ}\text{C}$, $85-150^{\circ}\text{C}$ и 150°C -к.к., трансалкилирование смеси фракции $62-85^{\circ}\text{C}$ и части фракции 150°C -к.к. на катализаторе ТА-4 и смешение полученного катализата с фракцией $85-150^{\circ}\text{C}$ и остатком балансового количества фракции 150°C -к.к.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

Технология производства высокооктановых бензинов с улучшенными экологическими свойствами, разработанная при участии Соловьева А.С., будет использована ООО «Проектный институт ВНЗМ» при проектировании блока трансалкилирования в составе установок каталитического риформинга для производства высокооктановых автомобильных бензинов с пониженным

содержанием бензола и ароматических углеводородов C_9+ для ОАО «Уфанефтехим».

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: V Международной конференции «Методы кибернетики химико-технологических процессов (КХТП-V-99)». – Уфа, 1999; 51, 52 и 53 научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа, 2000 и 2001; межвузовском симпозиуме «Наука и технология углеводородных дисперсных систем». – Уфа, 2000; II конгрессе нефтегазопромышленников России. - Уфа, 2000.

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 2 статьи, 1 патент, 8 тезисов докладов.

ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 134 страницах, содержит 42 рисунка, 28 таблиц и список литературы из 129 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.

Представлен обзор существующих и перспективных требований к автомобильным бензинам с улучшенными экологическими свойствами. Как показывает анализ этих требований, основные усилия по улучшению экологических характеристик бензинов направлены в настоящее время на снижение содержания в них как суммы ароматических углеводородов, так и, в частности, бензола.

Рассмотрены основные способы получения компонентов современных высокооктановых автомобильных бензинов. Приведены мощности по производству этих компонентов в России и ряде промышленно-развитых стран. Показан средний компонентный состав бензиновых фондов США, Западной Европы и Российской Федерации. Катализаты риформинга, содержащие значительное количество ароматических углеводородов, в том числе бензола, составляют до половины суммарного фонда выпускаемых отечественной нефтепереработкой автомобильных бензинов.

Приведено влияние основных факторов на показатели процесса каталитического риформинга. Анализ основных факторов процесса показал, что на имеющихся на отечественных НПЗ установках риформинга первого поколения невозможно получить риформат со сколько-нибудь существенно пониженным содержанием бензола без уменьшения его октанового числа. Отсюда вытекает задача разработки и внедрения дополнительных процессов переработки риформата с целью снижения содержания в нем бензола.

Далее представлены основные способы снижения содержания бензола в катализатах риформинга. Показано, что в случае выделения бензола в составе бензолсодержащей фракции ректификацией снижается общий выход бензина. Экстракция бензола приводит к существенному увеличению затрат на переработку. Алкилирование бензола, хотя и приводит к увеличению общего выхода бензина, требует дополнительного вовлечения в переработку олефинсодержащих газов, являющихся ценным сырьем алкилирования, производства МТБЭ и нефтехимии, а гидрирование бензола в циклогексан приводит к снижению октанового числа бензина.

Приведено обоснование предлагаемого метода снижения содержания бензола в катализатах риформинга путем трансалкилирования бензола ароматическими углеводородами C_9+ в составе фракций риформата.

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

Для проведения исследований трансалкилирования ароматических углеводородов в составе фракций катализатора риформинга использовались лабораторная и пилотная установки проточного типа с реактором с неподвижным слоем катализатора, работающие под давлением водорода.

Эксперименты проводились на промышленном алюмоплатиновом катализаторе риформинга АП-64, платинусодержащем цеолитном катализаторе среднетемпературной изомеризации пентана фирмы «Sud-Chemice» («S.C.»), аналоге ИП-62, и промышленном цеолитсодержащем катализаторе трансалкилирования ароматических углеводородов ТА-4 фирмы UOP.

В качестве сырья при проведении исследований использовалась модельная смесь бензола и заксилольной фракции 150⁰С-к.к. ароматических углеводородов катализатора установки риформинга комплекса производства ароматики (КПА) ОАО «Уфанефтехим», взятых в соотношении 2:3 по массе, мольное соотношение бензол : ароматические C₉+ составляет приблизительно 1:1, а также реальные смеси на основе фракций катализатора риформинга установки Л 35-11/1000 АО «НУНПЗ». Характеристики катализатора риформинга и выделенных из него фракций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики риформата и выделенных фракций

Показатели	Риформат	Фракции			
		н.к.-62 ⁰ С	62-85 ⁰ С	85-150 ⁰ С	150 ⁰ С-к.к.
Выход на риформат, % мас.	100,0	15,0	11,2	53,7	20,1
Октановое число: ММ	86,4	80,0	71,2		98,0
ИМ	96,0	81,0	73,5		Более 100
Углеводородный состав, % мас.: парафинонафтеновые	34,6	98,1	65,1	22,3	1,9
Ароматические, в т.ч.:	65,4	1,9	34,9	77,7	98,1
Бензол	5,3	1,9	33,2	1,6	-

Толуол	17,2	-	1,7	31,8	-
C ₈	23,5	-	-	43,3	1,3
C ₉ +	19,4	-	-	1,0	96,8
Плотность, кг/м ³	776	674	700	803	865

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

В третьей главе изложены результаты исследований трансалкилирования ароматических углеводородов на модельной смеси и реальной смеси фракций промышленного катализата риформинга жесткого режима.

Для предварительной оценки результатов предложенного процесса были проведены термодинамические расчеты равновесных состояний реакций трансалкилирования бензола ароматическими углеводородами C₉, протекающих в газовой фазе. Результаты термодинамического расчета показали, что теоретически конверсия бензола может достигать более 90% при мольном соотношении бензол / ароматические C₉, равном 1:4, а при соотношении 1:1 конверсия бензола находится на уровне 70%. Однако, по литературным данным, на практике максимальная глубина протекания реакций трансалкилирования ароматических углеводородов достигается при мольном соотношении 1:1, что и подтвердили дальнейшие исследования. Это объясняется тем, что при расчетах не учитывались протекающие параллельно реакции гидрокрекинга и деалкилирования алкилароматических углеводородов.

На начальном этапе исследования проводились с использованием в качестве сырья модельной смеси бензола и заксилольной фракции ароматических углеводородов. Результаты исследований трансалкилирования смеси бензола и ароматических углеводородов C₉+ на катализаторе АП-64 показали, что в диапазоне температур 350-450°C основной реакцией является гидрирование аренов. Интенсивность ее с увеличением температуры снижается. При температуре выше 400°C начинают параллельно протекать реакции

трансалкилирования ароматических углеводородов, однако их интенсивность незначительна. Наибольшее снижение содержания бензола в катализате (до 82,5% относ.) достигается при 400°C за счет его гидрирования. Рост температуры приводит к увеличению выхода толуола и ксилолов, образующихся за счет протекания реакций транс- и деалкилирования. Содержание бензола в жидких продуктах при этом растет, с одной стороны, за счет реакций деалкилирования алкилароматических, а с другой стороны, за счет концентрации аренов в катализате.

Тем не менее, интерес представляет диапазон температур от 400 до 475°C, так как при интенсивном гидрировании, имеющем место при низких температурах, октановое число полученных катализатов ниже, чем у исходного сырья.

Результаты испытаний цеолитного катализатора гидроизомеризации фирмы «Sud-Chemice», содержащего платину, показали, что интенсивность протекания реакций гидрирования ароматических углеводородов существенно ниже, а трансалкилирования бензола выше, чем на катализаторе АП-64. Образующиеся в результате трансалкилирования бензола и ароматических углеводородов C₉+ толуол и ксилолы присутствуют в катализате, полученном уже при 375°C. При температурах выше 450°C начинают протекать реакции деалкилирования алкилароматических, что приводит к увеличению содержания бензола в продукте. Наиболее селективно реакции трансалкилирования бензола протекают при 425°C, при этом конверсия бензола составляет 52,8%.

Лучшие результаты показал специальный катализатор диспропорционирования – трансалкилирования процесса «Таторей» - ТА-4. Результаты испытаний катализатора ТА-4 показали преимущественное протекание на нем реакций трансалкилирования аренов, интенсивность которых увеличивается с ростом температуры. Однако при температурах выше 450°C увеличивается скорость реакций деалкилирования аренов, в связи с чем выход бензола растет.

Максимальное снижение содержания бензола в катализате наблюдается при 450°C и 1,4 ч⁻¹ и составляет 21,9% мас., а его конверсия при мольном соотношении бензол : ароматические C₉+, равном 1:1 - 60,0%, наиболее близка к расчетному значению (около 70%). Углеводородный состав жидких продуктов, полученных на катализаторах АП-64, «S.C.» и ТА-4, представлен на рис. 1.

Результаты исследований показали, что скорость протекания реакций трансалкилирования на всех катализаторах растет с увеличением условного времени контакта.

Далее были проведены исследования трансалкилирования бензола ароматическими углеводородами C₉+ на катализаторах АП-64, «S.C.», ТА-4 в составе фракций 62-85°C и 150°C-к.к. катализата риформинга установки Л-35-11/1000.

Выбор этих фракций обусловлен следующими соображениями. Представленные в табл. 1 данные показывают, что фракция н.к.-62°C не содержит ароматических углеводородов. Основная масса бензола, содержащегося в катализате риформинга, приходится на фракцию 62-85°C, а фракция 150°C-к.к. на 98% состоит из ароматических углеводородов C₉+. Во фракции 85-150°C содержится всего 1,6% бензола и 1% аренов C₉+. Таким образом, вовлекаемые в реакцию трансалкилирования ароматические углеводороды содержатся во фракциях 62-85°C и 150°C-к.к. риформата.

Зависимости влияния температуры на результаты экспериментов, проведенных на реальных смесях бензолсодержащей фракции и фракции ароматических углеводородов C₉+, в целом, аналогичны выявленным при переработке смеси бензола и закислительной фракции аренов.

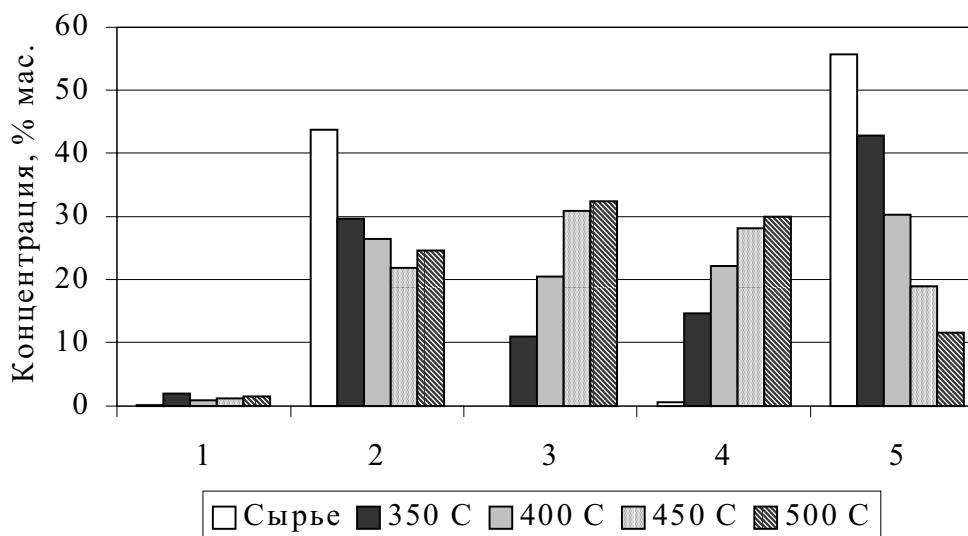
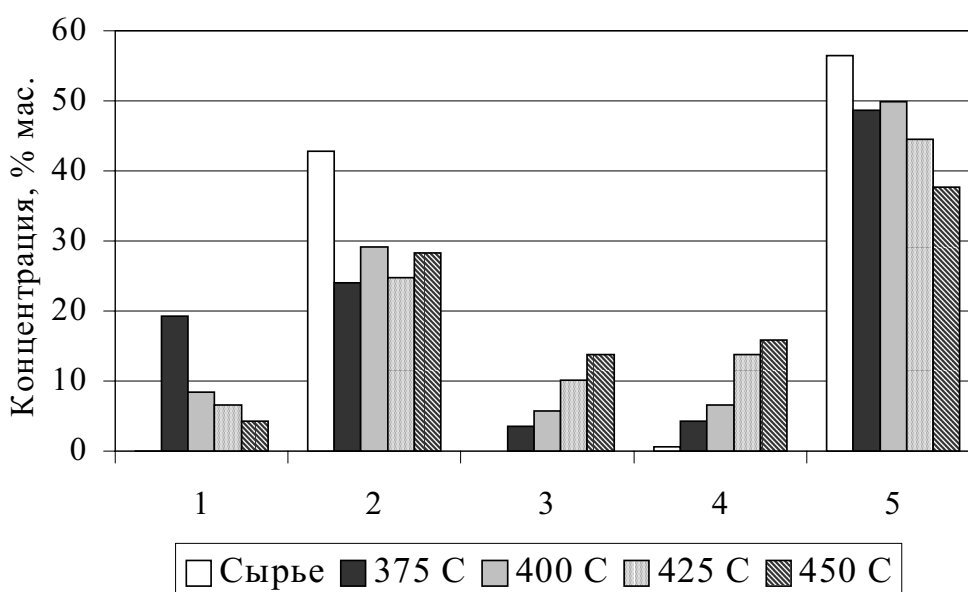
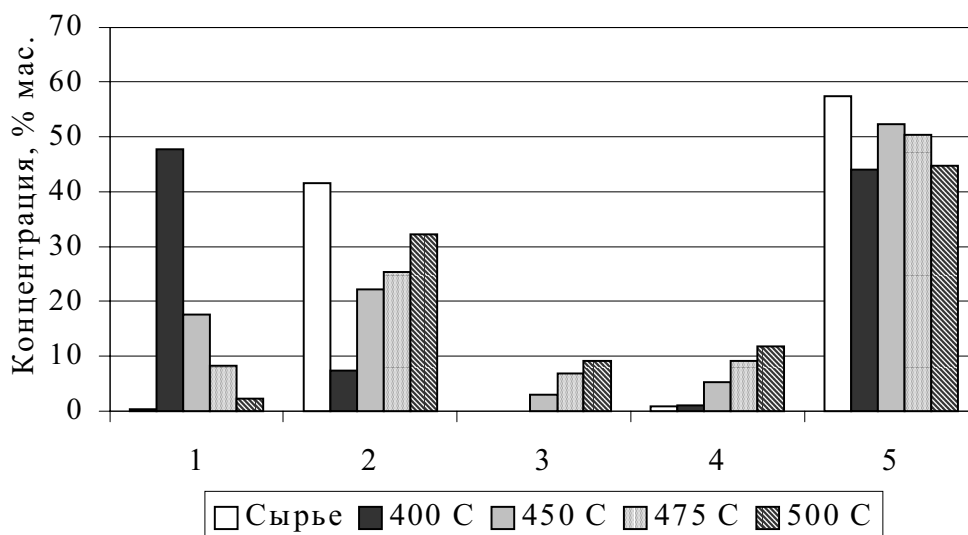


Рис.1. Углеводородный состав катализаторов, полученных при переработке смеси бензола и заксилольной фракции ароматических углеводородов на катализаторах: сверху вниз –АП-64, «S.C.» ТА-4, при различной температуре: 1-парафинонафтеновые углеводороды; 2-бензол; 3-толуол; 4-ароматические C₈; 5-ароматические C₉+

Октановые числа продуктов, полученных на катализаторах АП-64 и «S.C.» при температуре 350-400°C, ниже, чем у сырья, что связано со значительным выходом продуктов гидрирования аренов, имеющих пониженную детонационную стойкость. С увеличением температуры октановые числа продуктов растут за счет концентрации ароматической составляющей и увеличения выхода толуола и ксилолов, имеющих наибольшие октановые числа смешения среди ароматических $C_6 - C_9+$. На катализаторе АП-64 при температуре 450°C, а на катализаторе «S.C.» при температурах выше 400°C октановые числа продуктов становятся выше, чем у исходного сырья. По сравнению с катализатором АП-64, октановые числа продуктов, полученных на катализаторе гидроизомеризации при одних и тех же температурах, выше на 1-2 пункта.

Октановые числа продуктов, полученных на катализаторе ТА-4 во всем диапазоне исследованных температур, выше, чем у сырья. Они возрастают по мере ужесточения условий процесса, однако при этом закономерно снижается выход жидких продуктов реакции.

Основные отличия в результатах исследований, проведенных на реальных смесях фракций риформата 62-85°C и 150°C-к.к., от результатов, полученных при переработке модельной смеси, вызваны разбавлением реагирующих ароматических углеводородов неароматической составляющей бензольной фракции. Такое разбавление, по всей видимости, приводит к диффузионному торможению целевых реакций трансалкилирования аренов. Это проявляется в снижении значений конверсии бензола, по сравнению с достигнутыми при исследованиях на модельной смеси. Кроме того, увеличение концентрации в сырье парафинонафтеновых углеводородов приводит к снижению выхода катализата за счет их гидрокрекинга.

Было изучено влияние соотношения содержания фракций 62-85°C и 150°C-к.к. в сырье на результаты процесса. В качестве сырья использовались смеси следующего состава: бензольная фракция (62-85°C) – по балансу, фракция ароматических C_9+ (150°C-к.к.) – для сырьевой смеси-1 – по балансу,

для сырьевой смеси-2 – 0,75 от балансового выхода и для сырьевой смеси-3 – 0,5 от балансового выхода. В табл. 2 представлены результаты экспериментов, в которых получены максимальные значения конверсии бензола в результате трансалкилирования сырьевых смесей различного состава.

Установлено, что оптимальный результат процесса, т.е. максимальное снижение концентрации бензола в катализате при трансалкилировании ароматических углеводородов достигается при мольном соотношении бензол / ароматические C_9+ , близком к единице, т.е. при переработке сырья-3. Увеличение в сырье концентрации АУ C_9+ , одновременно влекущее за собой снижение содержания в нем парафинонафтеновых углеводородов, с точки зрения термодинамики, должно привести к увеличению конверсии бензола. Однако, на практике, как уже было сказано выше, значительный избыток в сырье АУ C_9+ приводит к увеличению интенсивности реакций деалкилирования алкилароматических углеводородов и, за счет этого - росту концентрации бензола в продуктах реакции. Максимальное снижение содержания бензола в жидких продуктах реакции на катализаторах АП-64 и «S.C.» достигается в интервале температур 325-350°С за счет гидрирования. В наибольшей степени реакции гидрирования аренов протекают при переработке сырья-1, а в наименьшей – сырья-3. Это можно объяснить увеличением степени разбавления ароматической составляющей сырья неароматическими углеводородами, что приводит к торможению реакций гидрирования аренов.

Полученные данные свидетельствуют, что с ростом давления увеличивается количество превращенных и образовавшихся углеводородов. Степень их прироста, в первом приближении, пропорциональна возрастанию давления. Так, с ростом давления с 1,0 до 3,0 МПа, при использовании катализатора «S.C.» при работе на сырье-3 (рис.2), увеличивается выход продуктов реакций гидрирования бензола при трансалкилировании бензола (конверсия бензола возрастает с 44,5 до 52,3%). При дальнейшем увеличении давления реакции гидродеалкилирования алкилароматических начинают преобладать над реакциями трансалкилирования.

Таблица 2

Результаты исследований переработки смесей фракций 62-85°C и 150°C-к.к. катализата риформинга установки Л-35-11/1000 на различных катализаторах

Катализатор	Параметры проведения процесса			Выход, %мас.	Углеводородный состав жидких продуктов реакции, %мас. (на катализат/ на сырье)					Октановое число, ИМ	
	Температура, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹	Давление, МПа		Парафинонафтеновые	Ароматические, в т.ч.					
						Сумма	Бензол	Толуол	С ₈		С ₉₊
	Сырье-1			100,0	22,8	77,2	11,3	0,5	0,7	64,7	98,6
АП-64	450	1,0	3,0	81,6	24,0/19,6	76,0/62,0	9,3/7,6	1,2/1,0	1,5/1,2	64,0/52,2	99,0
«S.C.»	425	1,5	3,0	83,6	22,7/18,9	77,3/64,7	8,2/6,9	5,9/4,9	8,7/7,3	54,5/45,6	100,7
ТА-4	450	1,5	3,0	82,3	22,4/18,5	77,6/63,8	8,0/6,6	6,5/5,3	9,1/7,5	54,0/44,4	99,9
	Сырье-2			100,0	33,9	66,1	16,1	0,6	0,6	48,8	93,2
АП-64	450	1,0	3,0	80,3	37,2/27,9	62,8/50,4	12,6/10,1	2,3/1,8	2,6/2,1	45,3/36,4	94,2
«S.C.»	425	1,5	3,0	81,4	33,2/27,0	66,8/54,4	11,0/9,0	9,3/7,6	10,6/8,6	35,9/29,2	96,0
ТА-4	450	1,5	3,0	80,0	32,1/25,7	67,9/54,3	10,4/8,3	9,9/7,9	12,5/10,0	35,1/28,1	95,7
	Сырье-3			100,0	44,1	55,9	22,0	0,7	0,5	32,7	88,0
АП-64	450	1,0	3,0	80,0	46,8/37,3	53,2/42,7	14,3/11,4	4,1/3,3	4,7/3,8	30,1/24,2	89,1
«S.C.»	425	1,5	3,0	79,1	43,2/34,2	56,8/44,9	13,3/10,5	11,3/8,9	13,0/10,3	19,2/15,2	91,6
ТА-4	450	1,5	3,0	77,5	43,7/33,9	56,3/43,6	12,3/9,5	12,5/9,7	14,6/11,3	16,9/13,1	90,9

С увеличением давления выход парафинонафтеновых углеводородов при пониженных температурах на катализаторах АП-64 и «S.C.» растет, что говорит о существенной составляющей реакций гидрирования аренов. Одновременно увеличивается интенсивность протекания реакций трансалкилирования и деалкилирования алкилароматических углеводородов. Причем, скорость протекания реакций деалкилирования с увеличением давления растет быстрее, чем скорость реакций трансалкилирования.

С увеличением объемной скорости подачи сырья выход продуктов превращения закономерно снижается, а выход катализата растет. В наибольшей степени с ростом объемной скорости снижается интенсивность протекания реакций трансалкилирования ароматических углеводородов. Влияние давления на результаты процесса показано на примере переработки сырья-3 на катализаторе ТА-4 (рис.3).

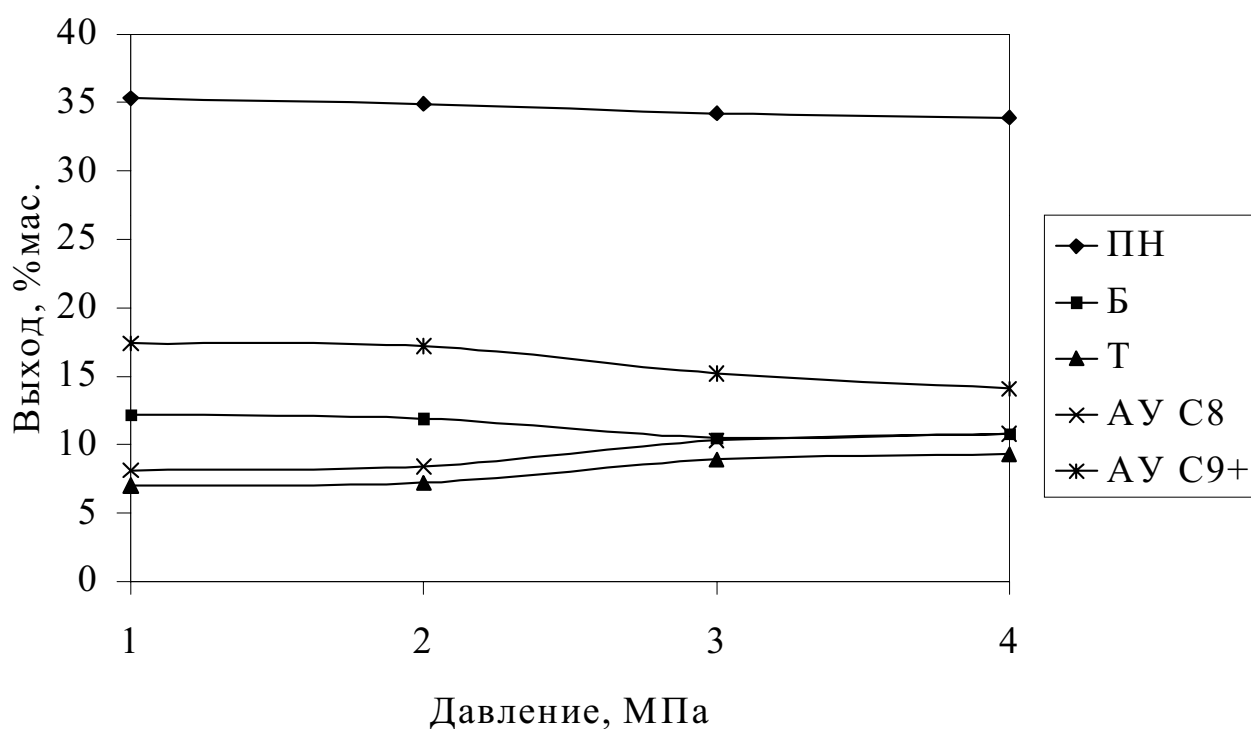


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов превращения сырья-3, при переработке на катализаторе гидроизомеризации, от давления при 425°С и 1,5ч

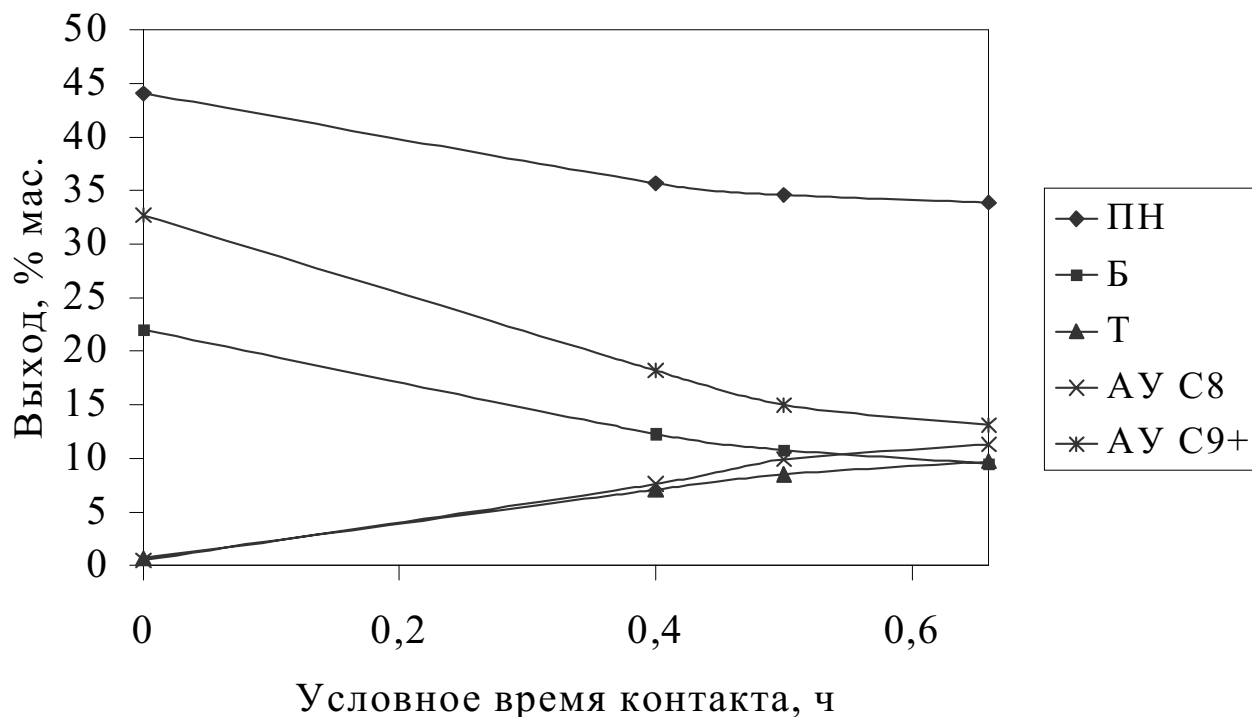


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов превращения сырья-3, при переработке на катализаторе ТА-4, от условного времени контакта при 450°C и 3,0 МПа

В четвертой главе по результатам проведенных исследований предложена принципиальная схема осуществления процесса трансалкилирования бензола ароматическими углеводородами C_9+ в составе фракций 62 – 85°C и 150°C – к.к. катализата риформинга жесткого режима установки Л-35-11/1000 АО «НУНПЗ», представленная на рис. 4.

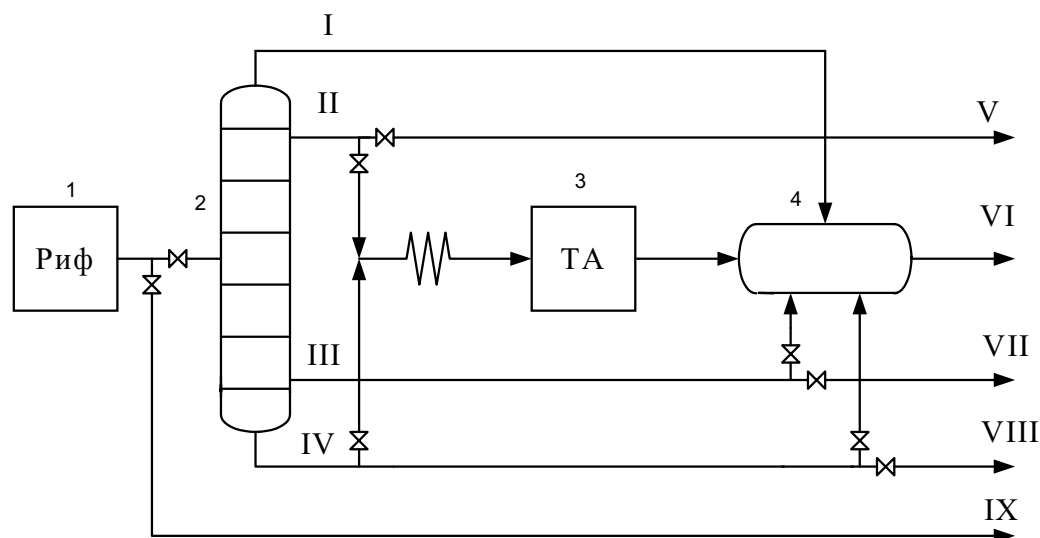


Рис.4. Принципиальная схема осуществления процесса трансалкилирования бензола в составе фракций катализата риформинга:

1-установка каталитического риформинга; 2-блок ректификации риформата; 3-блок трансалкилирования бензола; 4-узел смешения бензина; I, II, III, IV – фракции н.к. – 62°C, 62 – 85°C, 85 – 150°C, 150°C – к.к. с блока ректификации риформата; V, VII, VIII-отбор фракций 62 – 85°C, 85 – 150°C, 150°C – к.к. с установки; VI-компонент автомобильного бензина; IX-отбор риформата минуя предлагаемую схему

Схема состоит из блока ректификации, в качестве которого могут быть использованы модернизированные установки 22-4 или ВП-2, при обеспечении достаточной четкости ректификации. Из катализата риформинга на данном блоке выделяются фракции н.к. – 62°C, 62 – 85°C, 85 – 150°C и 150°C – к.к.

Трансалкилирование бензола осуществляется на блоке трансалкилирования под давлением водорода в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Конструктивно данный блок подобен реакторному блоку установки гидроочистки или гидроизомеризации. В качестве сырья блока трансалкилирования используется смесь фракций 62 – 85°C и 150°C – к.к., взятых в количестве 100 и 50% мас. от их балансового выхода при ректификации. Используемый катализатор – ТА-4 фирмы UOP.

Далее осуществляется смешение фракций н.к.-62°C, 85-150°C, остатка фракции 150°C-к.к. и продуктов трансалкилирования в различных соотношениях.

Предложенная схема предусматривает возможность многовариантного проведения процесса с получением различных целевых продуктов как по топливному, так и по топливно-химическому направлениям. При этом отличия в работе предложенной схемы по различным вариантам, в основном, касаются стадии смешения.

Основной вариант работы схемы предусматривает полное вовлечение всех фракций риформата и продуктов трансалкилирования в состав бензина.

Сравнение характеристик бензина установки риформинга Л-35-11/1000 и характеристик полученного по предлагаемой технологии бензина представлены в табл. 3.

Как видно из представленных в табл. 3 данных, полученный по предлагаемой технологии бензин имеет октановое число 97,1 ИМ, что на 1,1 пункта больше, чем у бензина каталитического риформинга. При этом содержание бензола в нем составляет 3,3% мас., или 3,2% об., то есть на 37,7% относ. ниже, чем в бензине риформинга.

Таким образом, получаемый при использовании процесса трансалкилирования бензола бензин, даже без разбавления неароматическими компонентами, удовлетворяет требованиям ГОСТ Р-51105-97 по содержанию бензола. Кроме того, в полученном бензине на 31,4% относ. меньше ароматических C_9+ , вызывающих повышенное нагарообразование в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания и увеличение выбросов сажи в атмосферу с отработавшими газами. Снижение содержания бензола и увеличение октанового числа получаемого бензина позволяют несколько снизить требования к неароматической составляющей, используемой при составлении композиций товарных высокооктановых бензинов.

Таблица 3

Сравнительные характеристики бензина каталитического риформинга и бензина, полученного с использованием процесса трансалкилирования

Показатели	Бензин риформинга	Бензин трансалкилирова ния
Октановое число, ИМ	96,0	97,1
Плотность при 20°C, кг/м ³	776	773
Выход на рифорат, % мас.	100	95,1
Углеводородный состав, % мас.:		
Парафинонафтеновые	34,6	35,3
Ароматические	65,4	64,7
В т. ч.: бензол	5,3	3,3
Толуол	17,2	20,1
C ₈	23,5	28,0
C ₉ +	19,4	13,3

Оценка экономических показателей данного варианта в ценах 1999 г. показала, что себестоимость бензина, получаемого по предлагаемой технологии, увеличивается на 17,7% по сравнению с себестоимостью исходного риформата.

На основе бензина трансалкилирования предлагается вариант производства товарного бензина АИ-95, удовлетворяющего следующим требованиям – содержание бензола не более 3% об., суммарное содержание ароматических углеводородов не более 45% об.

Такой бензин может быть получен путем смешения 80% бензина трансалкилирования и 20% алкилата, он имеет октановое число 96 ИМ и 87,1 ММ, объемное содержание бензола и суммы ароматических углеводородов 2,5 и 44,1% соответственно.

Бензин аналогичного качества может быть получен по традиционной технологии, включающей разгонку части риформата и последующее смешение полученной разгонкой фракции 110°С-к.к. с катализатором риформинга и алкилатом в соотношении 10, 55 и 35% мас. соответственно. Такой бензин имеет следующие характеристики: октановое число 96,0ИМ и 87,2ММ, объемное содержание бензола 2,7% и суммарных ароматических углеводородов 39%.

Себестоимость бензина АИ-95, полученного по разработанной технологии, как показывают расчеты, составляет 1774,5 руб./т. Себестоимость бензина, полученного по традиционной технологии, – 1833,4 руб./т в ценах 1999 г. Использование предложенной технологии позволяет при производстве неэтилированных высокооктановых бензинов с пониженным содержанием бензола на основе катализаторов риформинга не только снизить их себестоимость, но и уменьшить расход неароматических высокооктановых компонентов бензина. При этом применение процесса трансалкилирования позволяет вовлекать в состав таких бензинов практически весь риформат.

Кроме основного топливного варианта, по данной схеме в зависимости от изменения конъюнктуры рынка можно получать высококачественное сырье для нефтехимических производств.

Один из возможных топливно-химических вариантов использования предлагаемой схемы позволяет, при обеспечении достаточной четкости ректификации на блоке разделения, получать до 10% мас. на риформат сольвента тяжелого нефтяного ТУ 38. 101809.

При реализации данного варианта блоки ректификации и трансалкилирования бензола работают при тех же нагрузках, что и при работе по базовому бензиновому варианту. Отличие данного варианта состоит в том, что в состав бензина лишь частично вовлекается фракция 150°С – к.к., которая удовлетворяет требованиям ТУ 38. 101809 к сольвенту тяжелому нефтяному.

Фракцию 150°С – к.к. можно выделить из бензина риформинга простой ректификацией, однако, при этом в оставшейся части катализата происходит концентрация бензола. Задействие блока трансалкилирования при получении на базе катализата риформинга, наряду с бензином, тяжелого нефтяного сольвента, улучшает качество получаемого топлива, по сравнению с традиционной технологией.

Содержание бензола в бензине при использовании блока трансалкилирования на 28,3% относ. ниже, чем в бензине риформинга, а при использовании только ректификации на 11,3% относ. выше. Получаемый по предложенной схеме бензин имеет октановое число 95,1 ИМ, что на 0,5 пункта выше, чем у бензина, полученного при выделении фракции 150°С – к.к. риформата простой ректификацией. Как в случае простой ректификации, так и в случае с использованием блока трансалкилирования бензола в полученных бензинах содержится существенно меньше ароматических C₉ (на 44,3 % и 79,9% относ. соответственно).

Другой вариант использования данной схемы позволяет одновременно получать компонент товарных автомобильных бензинов и высококачественный

концентрат толуола и ксилолов - фракцию 85 – 150°C, с выделением последних на КПА.

Фракция 85 – 150°C содержит гораздо меньше балластных парафинонафтенных углеводородов, чем платформаты относительно малотоннажных установок риформинга ароматического профиля, что облегчает задачу выделения индивидуальных ароматических углеводородов. Представленные в работе данные показывают, что в случае выделения фракции 85 – 150°C ректификацией в количестве 15% мас. на риформат октановое число бензина составляет 93 ИМ, содержание бензола за счет концентрирования увеличивается по сравнению с исходным риформатом с 5,3 до 5,95% мас., содержание ароматических углеводородов C₉+ также увеличивается. При выделении этого же количества фракции 85 – 150°C по схеме с включением блока трансалкилирования содержание бензола, по сравнению с исходным катализатором риформинга, снижается с 5,3 до 3,62% мас., содержание аренов C₉+ в бензине снижается до 15,6% мас. Октановое число полученного бензина на 0,3 пункта ИМ выше, чем в случае простой ректификации.

Предложенная схема позволяет производить отбор различных фракций катализатора риформинга и при отключенном блоке трансалкилирования бензола. Один из возможных вариантов работы данной схемы без блока трансалкилирования предусматривает отбор фракции 62 – 85°C, содержащей 33% мас. бензола. Эта фракция может быть направлена либо на выделение, либо на алкилирование бензола. При осуществлении указанного варианта октановое число бензина без фракции 62-85°C увеличивается на 3,7 ИМ при одновременном снижении концентрации бензола на 75% относ. Однако недостатком такой схемы работы является увеличение содержания в нем тяжелых ароматических углеводородов C₉+ на 16,2% мас. и увеличение общего содержания аренов с 65,4 до 69,5% мас.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый способ снижения содержания бензола в катализатах риформинга жесткого режима, заключающийся в трансалкилировании бензола ароматическими углеводородами C_9+ в составе смесей фракций 62-85°C и 150°C-к.к. риформата.
2. Исследована возможность применения катализаторов риформинга АП-64, гидроизомеризации парафиновых углеводородов «S.C.» и трансалкилирования ароматических углеводородов ТА-4 фирмы UOP в процессе трансалкилирования бензола ароматическими углеводородами C_9+ в составе фракций 62-85°C и 150°C-к.к. риформата и установлено, что оптимальным по активности и селективности является катализатор ТА-4 фирмы UOP.
3. Подобраны оптимальные условия проведения процесса на катализаторе ТА-4: температура 450°C, давление 3,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹, мольное соотношение бензол : ароматические C_9+ , близкое к 1:1, при этом снижение содержания бензола составило 44% относ., а октановое число ИМ выросло на 2,9 пункта.
4. Предложена принципиальная схема осуществления процесса трансалкилирования бензола ароматическими углеводородами C_9+ в составе фракций катализата риформинга жесткого режима. Схема включает разгонку всего риформата на фракции н.к.-62°C, 62-85°C, 85-150°C и 150°C-к.к.: трансалкилирование смеси фракции 62-85°C и 50% фракции 150°C-к.к. на катализаторе ТА-4 и последующее смешение фракций н.к.-62°C, 85-150° и остатка фракции 150°C-к.к. с продуктами трансалкилирования. Показана возможность использования предложенной схемы по различным топливно-химическим вариантам.
5. Рассчитаны экономические показатели базового варианта использования схемы с получением компонента высокооктанового автомобильного бензина. Показано, что себестоимость выработки одной тонны бензина АИ-95, с содержанием бензола менее 3% об. и суммарных ароматических углеводородов менее 45% об. на 58,9 руб. ниже, чем бензина, полученного по традиционной технологии, в ценах 1999 г.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Абдульминев К.Г., Соловьев А.С., Абдуллахи Х.М. Исследование влияния условий риформирования сырья на октановое число неароматической части катализата // Тез. докл. республ. конф. мол. уч.-Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998.- С.36.
2. Ахметов А.Ф., Абдульминев К.Г., Батыров Н.А., Соловьев А.С. Исследование технологии получения экологически чистых компонентов высокооктановых фракций // Башкирский химический журнал.-Уфа: ГИНТЛ «Реактив», 1999. -Т.6.- №2-3.-С.89-91.
3. Абдульминев К.Г., Соловьев А.С., Абдуллахи Х.М. Оптимизация производства ароматических углеводородов и высокооктановых бензинов фракционированием катализаторов риформинга // Методы кибернетики химико-технологических процессов (КХТП-V-99): Тез. докл. V Междунар. конф.-Уфа: Изд-во УГНТУ, 1999.-Т.2.-Кн.1.-С.161-162.
4. Пат. 2145627 РФ, Способ получения высокооктанового бензина /А.Ф. Ахметов, К.Г. Абдульминев, Н.А. Батыров, А.С. Соловьев. -Заявл. 01.12.98; Оpubл.20.02.2000 // Открытия. Изобретения.-2000 -Бюл. №5.
5. Абдульминев К.Г., Соловьев А.С. Исследование процесса трансалкилирования бензола и ароматических углеводородов C_9+ в составе риформата // Нефть и газ – 2000: Тез. докл. межвуз. науч. конф. -М.: РГУНГ, 2000.-С.60.
6. Ахметов А.Ф., Абдульминев К.Г., Сайфуллин Н.Р., Соловьев А.С., Абдуллахи Х.М. Производство ароматических углеводородов и высокооктановых бензинов фракционированием катализаторов риформинга //Башкирский химический журнал.-Уфа: ГИНТЛ «Реактив», 2000.-Т.7.-№2.- С.49-51.
7. Абдульминев К.Г., Башрахил Ф.Б., Соловьев А.С. Исследование технологии переработки бензина пиролиза // Наука и технология углеводородных дисперсных систем-2000: Тез. докл. межвуз. симп.-Уфа: ГИНТЛ «Реактив», 2000.- Т.2.- С.64-65.

8. Абдульминев К.Г., Соловьев А.С. Исследование реакций трансалкилирования бензола в составе риформата // Материалы II конгресса нефтегазопромышленников России.-Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000.-С.127.
9. Абдульминев К.Г., Соловьев А.С. Совместное производство ароматических углеводородов и высокооктановых бензинов фракционированием катализаторов риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф.-Уфа: ИПНХП, 2001.-С.103-104.
10. Абдульминев К.Г., Соловьев А.С. Исследование реакции трансалкилирования бензола и ароматических углеводородов C_9+ с целью получения бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф.-Уфа: ИПНХП, 2001.-С.105.
11. Абдульминев К.Г., Соловьев А.С. Влияние качества сырья на результаты трансалкилирования бензола ароматическими углеводородами C_9+ в составе фракций риформата 62-85°C и 150°C-к.к.// Нефтепереработка и нефтехимия – 2002: Тез. докл. науч.-практ. конф.- Уфа: ИПНХП, 2002.-С.115.