

Н. Р. Тамаев, Н. Л. Солодова, Н. А. Терентьева

ПУТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗОЛА В КАТАЛИЗАТАХ РИФОРМИНГА

Ключевые слова: бензин, риформинг, бензол, выделение.

В статье приведены требования к современным автобензинам по содержанию ароматических углеводородов и бензола, а также дается анализ существующих технологий снижения содержания бензола в катализаторах риформинга – базовых компонентах автобензинов.

Keywords: gasoline, catalytic reforming, benzene, removal.

The article reflects main benzene hydrocarbons and benzene content requirements to current automobile gasolines and provides analysis of present benzene reduction technologies for catalysts of the reforming process.

Топливная индустрия России начала осуществлять этап перехода к требованиям европейских стандартов (Еuro-3, Еuro-4, Еuro-5) по антидетонационным свойствам и экологическим характеристикам автомобильных бензинов. Для обеспечения этих требований необходимо не только повысить октановые характеристики, но и существенно снизить содержание серы, олефиновых и ароматических углеводородов (в частности, бензола). Также требуется осуществить замену избыточной ароматики на изопарафиновые углеводороды, ввести в состав бензинов кислородсодержащие компоненты, антиокислительные, моющие и другие необходимые присадки [1,2,3].

В настоящее время в РФ наблюдается существенное и устойчивое снижение объемов потребления автобензинов марок А-76 (АИ-80) и повышение спроса на высокооктановые автобензины, в первую очередь, на марку АИ-92.

Повышение октанового числа возможно двумя способами: увеличением выработки высокооктановых фракций и использованием альтернативных антидетонаторов. Первый способ является приемлемым для стран с развитой нефтепереработкой, располагающих достаточными мощностями по каталитическому крекингу, изомеризации и алкилированию. России на данном этапе наиболее подходящим является второй вариант, так как вышеперечисленные процессы, особенно алкилирование и изомеризация, имеют незначительную долю.

Процесс каталитического риформинга в течение многих лет решал проблему октанового числа бензинов, хотя и в настоящее время и в будущем данный процесс будет определяющим в производстве автомобильных бензинов. Изменить ситуацию может более широкое использование процессов алкилирования и изомеризации, однако, как уже указывалось выше, их мощности в большинстве стран и особенно в России столь незначительны, что практически не влияют на бензиновое производство [4,5].

Катализаторы риформинга являются основным носителем ароматических углеводородов, в том числе и бензола.

Извлечение бензола из автобензинов более трудоемкое, чем ароматических углеводородов в целом, поскольку при содержании бензола в риформате 3-6 %, его количество в автобензинах не долж-

но превышать 1 %. При содержании суммарной ароматики 65-67 % концентрация ее в бензине должна составлять не более 30-35 %. Тем не менее, в обоих случаях требуется компенсация октанового числа [4].

Источниками бензола в автобензинах на современных НПЗ являются следующие компоненты:

- бензин каталитического риформинга: 78,2 % об.;
- бензин каталитического крекинга остатков: 10,2 % об.;
- бензин легкого гидрокрекинга: 10,9 % об.;
- бензин коксования: 0,7 % об.

Ранее для повышения октанового числа бензинов применяли бензол и алкилсвинцовые присадки. Законодательными мерами максимально допустимое содержание данных присадок постепенно снижалось. В то время как соединения свинца в большинстве стран были полностью выведены из состава бензинов в связи с их токсичностью и отравляющим действием на катализаторы нейтрализации отработавших газов, в России максимальное содержание бензола было ограничено до 5 % об., а после 2000 года – до 1 % об. с тенденцией к последующему снижению. Так, ведущие немецкие нефтяные компании уже с 1995 года производят бензин высшего качества марки Super Plus с содержанием бензола менее 1 % об., такая же тенденция наблюдается и в США [6].

В соответствии с европейскими требованиями, а также российским ГОСТ Р 51866-2002, содержание бензола в автомобильных бензинах должно составлять не более 1 % об.

Бензол – наиболее токсичный из применяемых в промышленности углеводородов, относящихся ко второму классу опасности вредных веществ. Максимальная разовая ПДК в атмосферном воздухе населенных пунктов составляет 0,3 мг/м³ [7].

Среди всех воздушных токсинов бензол был идентифицирован как самое опасное канцерогенное вещество. Бензол является причиной развития лейкоза. Также доказаны его канцерогенный, мутагенный и тератогенный эффекты.

Кроме того, бензол, содержащийся в автомобильном бензине, усиливает нагарообразование в двигателе и увеличивает концентрацию сажи и полициклических аренов в отработавших газах. Вследствие нагарообразования ухудшается отвод тепла

через стенки двигателя и повышается температура во фронте пламени, что приводит к возрастанию количества высокотоксичных оксидов азота в выхлопных газах [8].

Повышение содержания ароматических углеводородов в бензине, как правило, ведет к соответствующему их увеличению в выбросах несгоревших углеводородов. Эта зависимость менее отчетливо связана с концентрацией канцерогенных полиароматических углеводородов.

При увеличении содержания ароматических углеводородов за счет использования в составе бензинов толуола не отмечается повышения выбросов бензальфапирена с отработавшими газами двигателя.

Одним из однозначно доказанных последствий повышенного содержания ароматики является увеличение выбросов бензола в окружающую среду. Установлено, что существует линейная зависимость между содержанием бензола в бензине и его концентрацией во всех выбросах несгоревших углеводородов – отработавших газах, испарениях из топливной системы, а также при заправке автомобиля топливом. Для автомобилей, не оборудованных каталитическим нейтрализатором, основным источником выброса бензола в атмосферу являются отработавшие газы (около 70 %), меньшую роль играет поступление с испарениями (20 %), в еще меньшей степени влияют потери при заправке (10 %) [9].

Общая эмиссия бензола повышается примерно на 2 мг/км на каждый процент увеличения объемного содержания бензола в бензине.

Концентрация бензола в основных компонентах автобензина:

- стабильный катализат риформинга: 2,0-7,0% об.;
- бензин каталитического крекинга дистилятно-го сырья: 1,0-3,5 % об.;
- бензин прямой перегонки: 0,5-1,5 % об.

Суммарное содержание ароматических углеводородов в катализатах риформинга не должно превышать 55 % об.

Проблема снижения концентрации бензола в автобензинах для российских заводов усложняется тем, что значительную долю в суммарном фонде компонентов автомобильных бензинов Российской Федерации составляют катализаты риформинга (до 80 %), в которых содержание ароматических углеводородов превышает 70 % масс., а содержание бензола – 2-8 %.

Малая доля процессов глубокой переработки нефти в составе предприятий (каталитического крекинга, переработки углеводородов C₄ каталитического крекинга, гидрокрекинга) по сравнению с мировой практикой не позволяет получать достаточное количество высокооктановых компонентов с низким содержанием суммарной ароматики и бензола.

Для снижения содержания бензола в катализатах риформинга используются следующие методы:

1. Удаление предшественников бензола из сырья риформинга.

Фракционный состав сырья установки риформинга регулируется так, чтобы обеспечивать удаление бензола и его прекурсоров – циклогексана, метилциклопентана и других углеводородов C₆. Обычно сырьем установок каталитического риформинга является фракция 85-180 °С, однако на некоторых предприятиях температуру начала кипения повышают до 90 °С и даже до 103 °С [4], чтобы полностью отсеять углеводороды-предшественники бензола. За счет этого содержание бензола в катализате риформинга снижается до 0,9-1,1 % об.

2. Подготовка сырья риформинга, заключающаяся в предварительном фракционировании с целью удаления бензолаобразующих компонентов из сырья риформинга, приводит к сокращению ресурсов сырья на 30-35 %, снижению октанового фонда предприятия в целом, а также к утяжелению фракционного состава риформата, в том числе, и к повышению температуры выкипания 10 % об. [10].

Вторая группа технологий решает проблему удаления бензола из продуктов риформинга.

Существуют следующие способы снижения содержания бензола в риформате:

— выделение бензола путем экстракции, что приводит к уменьшению ресурсов бензина. Наиболее распространенным процессом, используемым для достижения этой цели, является процесс Sulfolane компании UOP ;

— изомеризация легкого риформата, включающая выделение путем фракционирования легкого риформата, обогащенного бензолом, с последующей его изомеризацией, сопровождаемой насыщением бензола. Для этого варианта кроме ректификационной колонны выделения легкого риформата необходима установка для осуществления изомеризации специальной конструкции, в которой предусмотрен съем тепла насыщения бензола. При этом потребляется значительное количество водорода;

- алкилирование риформата пропиленом с установки каталитического крекинга с целью получения высокооктанового компонента, не содержащего бензола. Однако при этом требуются вложения в установку алкилирования бензола;

- предфракционирование сырья в сочетании со снижением жесткости процесса риформинга. При этом уменьшается концентрация бензола и суммарных аренов, но также происходит снижение октановое число, что требует повышения доли других высокооктановых компонентов в составе бензинов.

При современной структуре суммарного бензинового фонда в России, когда основным компонентом является риформат (42 % масс.), на долю бензиновых фракций каталитического крекинга, изомеризатов и алкилатов приходится соответственно 25, 5 и 5 % масс. Для сравнения, доля риформатов, бензина каталитического крекинга и алкилатов в суммарном бензиновом фонде США составляет 34, 35,5 и 11,2 % масс. соответственно.

Основная мировая тенденция повышения качества бензинов – увеличение доли изопарафинов с 20 до 45 %, что благоприятствует снижению содержания аренов с 42 до 25 % в соответствии с перспективными экологическими требованиями [7];

— использование для риформинга эрионитных катализаторов, которые позволяют получать высокооктановые бензины с относительно низким содержанием ароматики, в том числе и бензола. При использовании эрионитного катализатора катализатора (Ni/H-эрионит) октановое число повышается на 2-7 пунктов вследствие селективного гидрокрекинга n-алканов. Эрионитные катализаторы обладают формоселективностью в реакциях гидрокрекинга n-алканов и образования производных циклопентана, что приводит к уменьшению выхода ароматических углеводородов [12, 13].

Для отечественных НПЗ, в основном, предлагается получение бензола из катализаторов риформинга путем включения дополнительной стадии ректификации с выделением бензолсодержащей фракции и дальнейшей ее переработки с целью получения товарного бензола (экстракцией) или компонента бензина путем гидрирования бензола. Из-за увеличения содержания ароматических углеводородов до 70 % об. после выделения бензолсодержащей фракции в остатке катализатора требуется его разбавка изомеризатом в соотношении 1:2 для снижения концентрации аренов до 35 % об. При этом октановое число катализатора должно быть не менее 88 пунктов [4].

Постфракционирование обычно предполагает последующую переработку бензольной фракции по следующим вариантам:

- гидрирование бензольных фракций риформата. Недостатком этого метода является то, что октановое число образующегося циклогексана существенно ниже, чем у бензола – 83 против 106 (по исследовательскому методу);

- гидроизомеризация фракции нк-85 °С риформата. Образующийся при этом метилциклопентан характеризуется более высокими значениями октановых чисел по сравнению с циклогексаном (ОЧ ИМ=91), хотя и уступает по этому показателю бензолу. Но за счет одновременной изомеризации n-алканов снижения октанового числа не происходит [4].

Фирмой «Олкат» разработан цеолитсодержащий катализатор К-150Б с металлом платиновой группы и различными промоторами. При проведении процесса в оптимальных условиях при температуре 250-270 °С, давлении 2-3 МПа с рециркуляцией водорода с применением этого катализатора выход гидрогенизата составляет 98 % масс., а октановое число по исследовательскому методу возрастает на 2-3 пункта;

- алкилирование бензола, содержащегося в бензольной фракции риформата, легкими олефинами. Однако в этом случае возрастает суммарное содержание аренов в риформате;

- неполное риформирование широкой бензиновой фракции (в двух из трех реакторов), ректификация реакционной смеси с выделением головной бензольной фракции и ее гидрированием совместно с риформингом кубового остатка ректификации в третьем реакторе, а также смешение риформата, содержащего арены C₇-C₉, с гидрогенизатом.

- сочетание предфракционирования прямогонной бензиновой фракции, гидроизомеризации бензола из

фракции нк-90 °С в метилциклопентан, риформирования фракции 100-200 °С на установке Л-35-11/300, фракции 120-180 °С на установке Л-35-11/1000 и постфракционирования. Использование этой комплексной технологии на Московском НПЗ позволяет получать объединенный риформат, содержащий 0,75 % об. бензола;

- выделение бензола методами экстрактивной ректификации или экстракции из бензольной фракции риформата. Этот метод признан наиболее экономичным для НПЗ с ресурсами риформатов более 1,5 млн. т/год или при использовании выделенного бензола непосредственно на заводе. Например, в ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез» бензол находит применение в комплексе ЛАБ-ЛАБС для производства моющих средств [10]. На данном предприятии в блоке экстракции ароматических углеводородов установки безбензольного риформинга ЛГ-35-8/300Б с 2000 года в качестве экстрагента используется смесь триэтиленгликоля с сульфоланом. Замена триэтиленгликоля на смешанный экстрагент с большей селективностью и растворяющей способностью позволила снизить массовое соотношение экстрагента к сырью с 8:1 до (5-6):1. Это дало возможность перерабатывать в блоке экстракции на установке суммарных ксилолов дополнительный вид сырья – бензольную фракцию риформата, выделяемую ректификацией из катализатора риформинга установки ЛЧ-35-11/1000. В результате объем производства бензола увеличился почти на 20 тыс. т/год, а содержание бензола в высокооктановом компоненте бензинов снизилось до уровня менее 0,5 % масс. Но выделение бензола из узкокипящей фракции риформата, в которой большая часть неароматических углеводородов имеет повышенные значения давлений насыщенных паров, более эффективно проводить не методом экстракции, а экстрактивной дистилляцией.

В Японии для снижения содержания бензола в автомобильных бензинах применяют метод экстрактивной ректификации с N-формилморфолином или экстракции сульфоланом.

Компания Shell разработала процесс «DYS-TEX» для выделения бензола и толуола методом экстрактивной дистилляции с фенолом. Однако качество получаемых продуктов было недостаточно высоким: температура кристаллизации бензола не превышала 5,1 °С, а его степень чистоты – 99,4 %, что было обусловлено сравнительно низкой селективностью фенола по отношению к аренам при их выделении из смесей с насыщенными углеводородами. Тем не менее, в США в 60-х годах эксплуатировалось порядка 10 установок такого типа [10].

Немецкими фирмами VEB Leuna-Werke и VEB Hydrierwerk Zeitz, а также Французским институтом нефти был разработан процесс выделения бензола экстрактивной ректификацией с диметилформамидом. В ГДР в 70-х годах XX века эксплуатировалась промышленная установка, на которой из гидроочищенной бензольной фракции выделяли бензол с температурой плавления 5,4 °С. Диметилформамид образует азеотропы с гептаном и метилциклогексаном, что облегчает их удаление, но ус-

ложняет регенерацию растворителя, который приходится отмывать водой из дистиллята. Для повышения селективности диметилформамида к нему предлагается добавлять диметилсульфоксид [10].

Американской компанией GTC Technology Corporation разработана технология GT-BenZap для насыщения бензола, позволяющая достигать необходимых ограничений содержания бензола в автомобильных топливах [14]. Данный процесс включает гидроочистку узкой фракции C_6 , которую выделяют из широкой фракции продуктов риформинга, гидрирование бензольного компонента в присутствии никельсодержащего катализатора до циклогексана. Предварительно риформат подвергается ректификации с отбором фракции C_6 в виде бокового погона. Олефины, содержащиеся в этой фракции также гидрируются до парафинов, а олефины C_5 , отбираемые с верха колонны не подвергаются гидрированию, таким образом, сохраняя показатели октанового числа.

Технология отличается простотой и надежностью, низкими эксплуатационными затратами, а также представляет собой экономичную альтернативу процессам, основанным на применении платиносодержащих катализаторов гидрирования. Процесс позволяет снизить содержание бензола в риформате на 99,9 % и при этом минимизировать потери в октановых характеристиках.

В СССР первый процесс выделения ароматики из катализата риформинга экстрактивной ректификацией был разработан в Ленинградском технологическом университете в 50-х годах XX века. В 1963 году этот процесс с использованием смешанного селективного растворителя (растворитель ЛТИ) был реализован на Пермском НПЗ, а в дальнейшем еще на пяти различных установках риформинга 35-6. Данные установки эксплуатировались до 1968 года, но затем были реконструированы с переводом на экстракцию аренов этиленгликолем.

Наиболее эффективным способом удаления бензола из риформатов установок топливного профиля является фракционирование риформата [10].

Легкая фракция риформата, содержащая до 25-30 % масс. бензола, может быть подвергнута дополнительной переработке двумя путями:

- изомеризация совместно с легкой прямой фракцией (нк-70 °С). При этом бензол полностью превращается в нафтены, но октановое число изомеризата существенно снижается, поскольку бензол вызывает торможение реакций изомеризации.

- гидрирование бензола в мягких условиях. При этом бензол нацело превращается в циклогексан, но октановое число продукта гидрирования уменьшается на несколько пунктов по сравнению с исходной фракцией риформата.

В НПФ «Олкат» был разработан процесс «ДЕБОЛК» и катализатор для удаления бензола из легкой фракции риформата путем его преимущественной гидроизомеризации в метилциклопентан. Особенностью процесса является не только сохранение октанового числа продукта после превращения бензола в другие углеводороды, но повышение

его значения на несколько пунктов. Процесс гидроизомеризации осуществляется при следующих условиях: давление – 1,5 МПа, объемная скорость подачи сырья – 3 ч^{-1} , соотношение $H_2/\text{сырье}$ – 500 об/об.

В ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез» с целью удаления бензола из катализатов риформинга была использована бездействующая колонна блока разделения суммарных ксилолов.

Введение в действие этой колонны позволило предприятию начать полнообъемный выпуск бензинов АИ-92 и АИ-93, соответствующих нормам Евро-4. Вследствие введения для переработки бензольной фракции на установке ЛГ-35-8/300Б, произошло увеличение выпуска товарного бензола на 40-50 тонн в сутки.

Бензолсодержащая фракция выводится в виде бокового погона. Содержание в нем бензола достигает 45 % масс. при содержании в сырье 2,6-2,8 % масс. Принципиальная схема удаления бензола приведена на рис. 1.

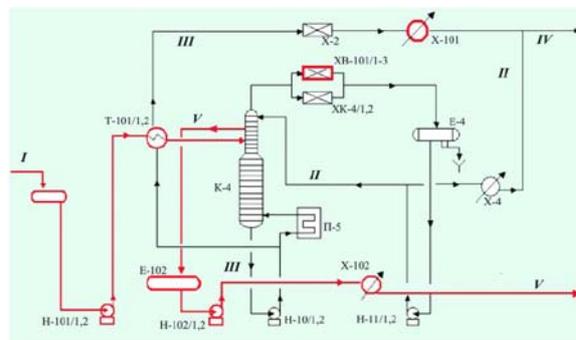


Рис. 1 – Схема выделение бензольной фракции из риформатов: I – фр. нк-180°С с ЛЧ-35-11/1000, ЛЧ-35-11/600, Л-35-11/600; II – фр. нк-62°С; III – фр. 85-180°С; IV – объединенная бензольная фракция в парк; V – бензолсодержащая фракция 62-85°С на установку ЛГ-35-8/300Б

В качестве сырья блока используется катализат установки ЛЧ-35-11/1000 с октановым числом 95,5-96,0 пунктов.

Сырье в колонну поступает с температурой 120 °С. С верха колонны удаляется фракция 62-85 °С. Во фракциях нк-62 °С (верх колонны) и 85-180 °С (низ колонны) содержание бензола должно быть минимально возможным. При этом суммарное содержание бензола в этих фракциях не выше 1 %. Выход бензолсодержащей фракции составляет порядка 15 % на сырье. Данная фракция выводится в виде бокового погона. Степень извлечения бензола из катализата составляет почти 93 % масс., а концентрация бензола в кубовом продукте не превышает допустимого значения 1 % об.

В процессе эксплуатации установки было обнаружено, что отбор бокового погона не должен быть ниже 4,1 % от загрузки колонны, иначе возрастает содержание бензола в безбензольной фракции.

Максимальный уровень извлечения бензола из катализата и его концентрацию в бензолсодержащей фракции обеспечивает следующий режим работы колонны при загрузке сырьем 162500 кг/ч:

1) давление на верху колонны, кгс/см²: 2,4-2,5;

- 2) температура сырья на входе в колонну, °С: 120-123;
- 3) температура низа, °С: 175-176;
- 4) температура верха, °С: 71-73;
- 5) температура горячей струи печи, °С: 197-199;
- 6) температура острого орошения, °С: 20-22;
- 7) расход острого орошения, м³/ч: 147-150;
- 8) расход горячей струи, м³/ч: 290;
- 9) расход бокового погона, м³/ч: 7,5-8,0.

При этом отмечается повышение октанового числа безбензольной фракции в среднем на 0,5 пунктов по исследовательскому методу.

Как уже было отмечено выше, бензольная фракция в виде бокового погона полностью перерабатывается на установке ЛГ-35-8/300Б (ароматический риформинг), что позволяет увеличить выпуск товарного бензола на 2,4 % [15, 16].

В последние годы в Елховском нефтеперерабатывающем управлении установка риформинга была дооборудована блоком получения безбензольного компонента товарного бензина. В состав данного блока входят две ректификационные колонны насадочного типа с соответствующей обвязкой [17]. При этом с верха первой колонны выводится добензольная фракция, а с верха второй – бензольный концентрат, который реализуется как растворитель. Кубовый остаток второй колонны смешивается с верхним продуктом первой колонны. Такой безбензольный высокооктановый компонент товарного бензина содержит бензола не более 1 % об.

Таким образом, из наиболее приемлемых схем выделения бензола из риформатов, можно выделить следующие:

- предварительная ректификация сырья для каталитического риформинга;
- извлечение бензола по схеме процесса «ДЕБОЛК»;
- ректификация катализаторов риформинга с извлечением из них бензольной фракции с последующей ее изомеризацией в мягких условиях;
- извлечение бензола по технологии, применяемой на ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез»;

Наиболее эффективной и сравнительно простой является технология извлечения бензола, внедренная на Киришском НПЗ, так как в результате ее использования не происходит потерь сырья для каталитического риформинга, снижения октанового числа катализатора, как это имеет место при изомери-

зации бензольной фракции в мягких условиях по процессу «ДЕБОЛК» [18].

Однако, применение вышеупомянутой технологии дает наибольший экономический эффект в том случае, если на предприятии имеются установки ароматического риформинга, на которые направляется бензолсодержащая фракция. При этом происходит увеличение выпуска бензола. В случае отсутствия таких установок бензолсодержащая фракция используется в качестве растворителя.

Литература

1. Н.Л. Солодова, А.И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева, *Вестник КГТУ*, 18, 253-259 (2013).
2. Н.В. Аргунова, Т.Н. Качалова, *Вестник КГТУ*, 8, 285-286 (2013).
3. Г.Ю. Климентова, В.Ю. Маврин, *Вестник КГТУ*, 10, 323-326 (2010).
4. О.М. Варшавский, Н.В. Сулягин, А.М. Иванов, С.Г. Желудев, О.С. Толмачева, *Мир нефтепродуктов*, 8, 19-22 (2008).
5. Суриндер Паркаш, *Справочник по переработке нефти*. ООО «Премиум Инжиниринг», Москва, 2012. 776 с.
6. Б. Элверс, *Топлива. Производство, применение, свойства*. ЦОП «Профессия», Спб, 2012. 416 с.
7. E.R. Palmer, S.H. Cao, C. Tung, D.R. Shipman, *Нефтегазовые технологии*, 10, 96-102 (2008).
8. Control of Hazardous Air Pollutants from Mobile Sources, Summary for EPA 40 CFR 56, 80, 85, 86.
9. В.Е. Емельянов, И.Ф. Крылов, *Автомобильный бензин и другие виды топлива. Свойства, ассортимент и применение*. Астрель АСТ Профиздат, Москва, 2005. 207 с.
10. П.Г. Баннов, *Процессы переработки нефти*. ХИМИЗДАТ, Спб, 2009. 368 с.
11. Р.С. Мейерс, *Основные процессы нефтепереработки*. ЦОП «Профессия», Спб, 2011. 944 с.
12. В.Г. Козин, Н.Л. Солодова, Н.Ю. Башкирцева, А.И. Абдуллин, *Современные технологии производства компонентов моторных топлив*. КГТУ, Казань, 2009. 328 с.
13. Дж. Лиерс, Дж. Мейзингер, А. Меш, *Нефтегазовые технологии*, 3, 35-38 (1994).
14. *Нефтегазовые технологии*, 2, 61-62 (2009).
15. Пат. РФ 2106392 (1998).
16. Пат. РФ 2113453 (1998).
17. *Производство безбензольного компонента товарного бензина: Технологический регламент НГДУ «Елховнефть»*. Альметьевск, 2011. 200 с.
18. В.Б. Марышев, В.Н. Можайко, И.И. Сорокин, *Материалы научно-практической конференции 2006 года*. ХИМИЗДАТ, Спб, 2007, С 50-53.