

Топливная индустрия России начала осуществлять этап перехода к требованиям европейских стандартов (Euro-3, Euro-4, Euro-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 должно 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 дистилятного 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 отсечь 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 бензолообразующих компонентов из сырья риформинга, приводит к сокращению ресурсов сырья на 30-35 %, снижению октанового фонда предприятия в целом, а также к утяжелению фракционного состава реформата, 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 реформате: — 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 реформата, включающая выделение путем фракционирования легкого реформата, обогащенного бензолом, с последующей его изомеризацией, сопровождаемой насыщением бензола. Для этого варианта кроме ректификационной колонны выделения легкого реформата необходима установка для осуществления изомеризации специальной конструкции, в которой предусмотрен съем тепла насыщения бензола. При этом потребляется значительное количество водорода; - алкилирование реформата 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 н-алканов. Эрионитные катализаторы обладают формоселективностью в реакциях гидрокрекинга н-алканов и образования производных цикlopентана, 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 катализата требуется его разбавка изомеризатом в соотношении 1:2 для снижения концентрации аренов до 35 % об. При этом октановое число катализата 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 н-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 катализата 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 «DYSTEX» 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 усложняет 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 C6, которую выделяют из широкой фракции продуктов риформинга, гидрирование бензольного компонента в присутствии никельсодержащего катализатора до циклогексана. Предварительно риформат подвергается ректификации с отбором фракции C6 в виде бокового погона. Олефины, содержащиеся в этой фракции также гидрируются до парафинов, а олефины C5, 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 прямогонной фракцией (нк-70 °С). При этом бензол полностью превращается в нафтенy, 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 H₂/сырье – 500 об/об. В ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез» с целью удаления бензола из катализаторов 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 выделения бензольной фракции из риформатов: I – фр. нк-1800С с ЛЧ-35-11/1000, ЛЧ-35-11/600, Л-35-11/600; II – фр. нк-620С; III – фр. 85-1800С; IV – объединенная бензольная фракция в парк; V – бензолсодержащая фракция 62-850С 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 изомеризации 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.