

СПОСОБ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗОЛА В АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНАХ, ПРОИЗВОДИМЫХ НА ТОО «ПАВЛОДАРСКИЙ НХЗ»

Камзина М.А., Гараев Р.М., Сидоров Г.М.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия (450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1), E-mail: kamzina_mika@mail.ru

В компонентах автомобильного бензина, получаемых риформированием прямогонных бензиновых фракций, содержание бензола может составлять от 2–6 % об. При сгорании бензола образуется бензпирен, который по степени токсичности относится к первому классу опасности. В связи с вступлением в действие Технического регламента Таможенного союза (ТС) перед отечественными производителями автомобильных топлив встал вопрос о необходимости выработки продукции, соответствующей требованиям, указанных в Техническом регламенте ТС, в котором одним из основных показателей является содержание бензола в товарном бензине не выше 1,0 % об. В связи с этим улучшение экологических свойств автомобильных бензинов на сегодняшний день является одной из самых актуальных задач. В статье приведен анализ способов снижения бензола в автомобильных бензинах: удалением из сырья риформинга (гидрогенизата) фракции, содержащей бензолобразующие компоненты; выделением из катализата фракции, содержащей бензол; заменой традиционного катализатора на катализатор с повышенной изомеризирующей активностью. Определены температурные пределы фракции, в которой концентрируется бензол. Из стабильного катализата риформинга лабораторным путем были выделены фракции со следующими температурными пределами выкипания 70-180, 80-180, 90-180 °С. К ним добавлен изопентановый компонент в количестве 20 и 35 % объемных. Полученные смеси исследовались по основным показателям: октановое число исследовательскому методу, плотность, фракционный состав, содержание бензола и суммарного количества ароматических углеводородов. Показан энергосберегающий способ выделения бензолсодержащей фракции боковым погоном колонны стабилизации катализата риформинга и переработки выделенной бензолсодержащей фракции в высокооктановые продукты с пониженным содержанием ароматических углеводородов путем селективной гидроизомеризации. Рассмотренные способы позволяют получать компоненты автомобильного бензина для производства моторных топлив с необходимыми экологическими характеристиками по содержанию бензола.

Ключевые слова: бензин, стабилизатор, боковой погон, бензол, риформинг, октановое число.

A METHOD OF REDUCING THE CONTENT OF BENZENE IN MOTOR GASOLINE, PRODUCED AT THE PAVLODAR PETROCHEMICAL PLANTS

Kamzina M.A., Garayev R.M., Sidorov G.M.

Ufa state petroleum technical university, Ufa, Russia (450062, Ufa, Cosmonauts, 1), kamzina_mika@mail.ru

The content of benzene in motor gasoline component, which is gotten from the reforming process of gasoline fraction, can range from 2 % to 6 %. Benzpyrene is formed during the combustion of benzene and it is regarded as the first class of danger. In connection with the force of the technical regulations of the Customs Union (CU), it is the main indicator that the content of benzene in gasoline no more than 1.0 %. It is needed for product form reforming process to do some further process to meet the requirement of CU. Therefore, by far improving the environmental properties of motor gasoline is one of the most urgent things. The article provides a way of analysis to reduce the content of benzene in motor gasoline: dispose the reforming fraction (hydrogenated feed) from the raw material, containing the benzene-producing component; separate the benzene-containing fraction from catalytic process; replace the traditional catalyst with the catalyst of high isomerization activity. Define the condensation temperature limits of benzene of the fraction. Fractions from the stable catalytic product are separated in laboratory with the following temperature boiling limits: 70-180, 80-180, 90-180. And then add isopentane component in quantities of 20 % – 35 %. The mixtures were explored on the major indicator: the octane number (research method), density, fractional composition, the content of benzene and total aromatics. The article shows the energy efficient way to separate the benzene-containing fractions: the side columns of stabilization of catalytic products and the process of separated benzene-containing fractions in high-octane products with low content of aromatic hydrocarbons through the selective hydro-isomerization process. The discussed ways above allow get motor gasoline component for producing motor fuels with the necessary ecological characteristics on the content of benzene.

Keywords: gasoline, stabilizer, sidestream, benzene, reforming, octane number.

Введение

Проблема качества автомобильного топлива на сегодняшний день является одной из самых актуальных. В настоящей статье рассматриваются экологические аспекты автомобильного бензина, производимого на ПНХЗ.

Одним из ведущих процессов производства высокооктанового компонента автомобильного бензина является каталитический риформинг. Каталитический риформинг служит также для получения индивидуальных ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы), которые являются сырьем нефтехимического синтеза, и еще один немаловажным продуктом каталитического риформинга является водородсодержащий газ (технический водород), используемый в гидрогенизационных процессах нефтепереработки. Основные реакции углеводородов на катализаторе – дегидрирование нафтен и дегидроциклизация парафиновых углеводородов – приводят к накоплению в продукте риформинга ароматических соединений, которые имеют высокое октановое число. Однако эти соединения являются самыми токсичными из всех групп углеводородов, при сгорании образуют ядовитые вещества с низким значением ПДК. Особо опасен бензол. Он наиболее летучий, медленно сгорающий в двигателе и наиболее химически стабильный в природных условиях. При сгорании бензола образуется бензпирен, который по степени токсичности относится к первому классу опасности с ПДК - $0,000001 \text{ мг/м}^3$. Как известно, в компонентах автомобильного бензина, получаемых риформированием прямогонных бензиновых фракций, содержание бензола может составлять от 2–6 % об.

Цель исследования. Анализ способов снижения бензола в автомобильных бензинах. Определение температурных пределов фракции, в которой концентрируется бензол, и замена ее на легкокипящий высокооктановый компонент – изопентановую фракцию.

Содержание. В настоящее время в связи с вступлением в действие Технического регламента Таможенного союза (ТС) [8] перед отечественными производителями автомобильных топлив встал вопрос о необходимости выработки продукции, соответствующей требованиям указанных в Техническом регламенте ТС, в котором одним из основных показателей является содержание бензола в товарном бензине не выше 1,0 % об. Для многих НПЗ топливного профиля, где базовым компонентом является риформат, это ограничение может быть труднопреодолимым.

На данный момент содержание бензола в автомобильном бензине марки АИ-92-К2 ТОО «ПНХЗ» с октановым числом 84 (по моторному методу) и 93,3 (по исследовательскому методу) составляет 2,6 % об. Изменить фактические показатели бензина и приблизить их к требуемым можно, варьируя состав топлива, корректируя качество составляющих его компонентов.

Так как одним из базовых компонентов автомобильного бензина является катализатор риформинга, то целесообразно изменить его состав и тем самым повлиять на качество.

Снижение содержания бензола в катализате можно достичь тремя путями:

- 1) удалением из сырья риформинга (гидрогенизата) фракции, содержащей бензолобразующие компоненты;
- 2) выделением из катализата фракции, содержащей бензол, и заменой ее на аналогичную по температурным пределам выкипания и антидетонационной характеристике;
- 3) заменой традиционного катализатора на катализатор с повышенной изомеризирующей активностью.

Из перечисленных выше вариантов второй путь решения проблемы для условий ТОО «ПНХЗ» является самым легкодоступным, не требующим серьезных капитальных вложений, поэтому именно он был выбран для исследований.

Суть исследования заключается в определении температурных пределов фракции, в которой концентрируется бензол, и замене ее на легкокипящий высокооктановый компонент. В качестве высокооктанового легкокипящего компонента использована продукция, выпускаемая на ПНХЗ – изопентановая фракция.

Из стабильного катализата риформинга лабораторным путем были выделены фракции со следующими температурными пределами выкипания 70–180, 80–180, 90–180 °С. К ним добавлен изопентановый компонент в количестве 20 % и 35 % объемных. Полученные смеси исследовались по основным показателям: октановое число исследовательскому (ГОСТ 8226-82) методу, плотность (СТ РК 1640-2007), фракционный состав (ГОСТ 2177-99), содержание бензола и суммарного количества ароматических углеводородов (СТ РК 1723-2007). Результаты исследования представлены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 легко заметить, что с уменьшением содержания бензола в образцах в них увеличивается количество ароматических углеводородов. Октановое число по исследовательскому методу во всех образцах выше, чем 94,3 пункта. Минимальное количество ароматических углеводородов в образце № 1 – 38,99 % об. и № 2 – 45,14 % об. Наименьшее содержание бензола в образце № 3 – 1,48 % об. Так как целью данной работы было выявить образец с низким содержанием бензола при высокой октановой характеристике, то наиболее интересным для дальнейших расчетов представляется образец № 3. Образец № 3, состоящий из фракции катализата 90–180 °С + 35 % изопентановой фракции, имеет наименьшее содержание бензола – 1,48 % об., высокое октановое число 96,5 пунктов, содержание ароматических углеводородов – 50,38 % об.

При получении товарного автобензина концентрация ароматических соединений и бензола уменьшается пропорционально увеличению количества смесевых компонентов.

Таблица 1

Результаты исследования стабильного катализатора риформинга										
Образец	Плотность кг/м ³		ОЧ ИМ	Фракционный состав, °С					Содержание, % об.	
	при 15°С	при 20°С		н.к.	10%	50%	90%	к.к.	аром атиче ских углев одор одов	в том числе бензо ла
Стабильный катализат	774,8	771,0	93,4	47	72	106	159	195	44,88	5,14
Фракция 70-180°С	811,6	808,6	96,4	68	95	129	160	193	-	-
Фракция 80-180°С	822,5	819,1	97,5	77	103	134	164	199	-	-
Фракция 90-180°С	834,4	831,0	99,5	85	110	139	165	200	-	-
1. 70-180°С+ 35% i-C ₅	735,6	731,6	94,3	35	47	86	152	191	38,99	2,74
2. 80-180°С+ 35% i-C ₅	742,8	738,8	95,3	35	48	91	155	193	45,14	2,23
3. 90-180°С+ 35% i-C ₅	753,6	749,6	96,5	35	47	101	154	192	50,38	1,48
4. 70-180°С+ 20% i-C ₅	761,0	757,1	95,0	38	54	107	159	194	49,55	3,11
5. 80-180°С+ 20% i-C ₅	769,8	765,8	96,3	41	60	112	158	198	57,97	3,20
6. 90-180°С+ 20% i-C ₅	782,2	778,5	97,7	41	64	121	159	200	72,22	2,63

Современные автомобильные бензины готовят смешением компонентов, получаемых путем прямой перегонки, каталитического риформинга и каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования и других процессов переработки нефти и газа.

Качество компонентов, используемых для приготовления различных марок товарных автомобильных бензинов, существенно различается и зависит от технологических возможностей предприятия. Товарные бензины одной и той же марки, но выработанные на различных НПЗ, имеют неодинаковый компонентный и фракционный составы, что связано с различием технологических процессов и перерабатываемого на них сырья на каждом конкретном нефтеперерабатывающем предприятии.

В состав ТОО «ПНХЗ» входят следующие комплексы и технологические установки для получения бензина:

- комплекс ЛК-6У – по переработке нефти;
- комплекс КТ-1 – по глубокой переработке мазута.

С целью получения экологически чистых топлив на ПНХЗ будет построена установка изомеризации, которая позволит получать высокооктановые компоненты товарного бензина из низкооктановых фракций нефти путем структурного изменения углеродного скелета.

На данный момент, используя те компоненты, которые сейчас производятся на ТОО «ПНХЗ» для приготовления автомобильного бензина, теоретически рассчитанный состав бензина с октановым числом по исследовательскому методу 95-96 пункта. В качестве основных компонентов принимали образец № 3 и стабильный бензин установки каталитического крекинга, содержание бензола которого составляет 1,3 % об., высокое октановое число 91,3 пунктов, содержание ароматических углеводородов – 25,3 % об. При этом содержание бензола не более 1 % об., а ароматических соединений 35 % об., что соответствуют требованиям.

Операция ректификационного выделения бензола из катализата риформинга является наиболее распространенным элементом схемы получения современных автомобильных бензинов на НПЗ, при этом наиболее простым в организационном и техническом плане способом облагораживания бензинов [2]. Как правило, энергоэффективным процессом удаления бензола из катализата риформинга является вывод боковым погоном из средней части стабилизатора бензолсодержащей фракции [3–5].

Исторически в России впервые был разработана в 1992 году и реализован на практике в 1994 году способ выделения бензолсодержащей фракции боковым погоном стабилизатора риформата на секции 200 установки ЛК-6У ОАО «Ачинский НПЗ» [3-5].

Именно таким путем пошли еще на четырех ПНЗ ОАО «НК «Роснефть» при организации процессов получения бензинов с качеством, отвечающим норме Технического регламента [6]. Основная цель всех объектов, именуемых блоками, – выделение бензолсодержащей фракции (БСФ) из катализата риформинга. Поскольку блоки выделения БСФ интегрированы в действующие схемы производства, вопросы использования бензолсодержащей фракции и вопросы качества отбензоленного катализата и БСФ различны на каждом ПНЗ. Помимо этого при внедрении (либо модернизации существующего оборудования) были выбраны наименее затратные варианты организации процесса.

Энергосберегающие способы выделения бензолсодержащей фракции боковым погоном колонны стабилизации катализата риформинга были реализованы на установке риформинга ОАО «Новокуйбышевский НПЗ» в 2010 г., блок разделение риформата ОАО «Ангарская НК», предназначенный для отбензоливания стабильного катализата, пущен в производство в 2008 г., в 2010 г. запущен блок БСФ в ОАО «Сызранский НПЗ», блок извлечения бензолсодержащей фракции установки Л-35-11/1000 ОАО «Куйбышевский НПЗ», производительностью 700 тыс. т в год, запущен в 2011 г.

Основные проектные характеристики оборудования, рабочие условия процесса, данные о свойствах сырья и продуктов, эксплуатируемых объектов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Показатели блоков извлечения бензолсодержащей фракции НПЗ ОАО «НК «Роснефть»

Показатели	НПЗ ОАО «НК «Роснефть»				
	ОАО «АНПЗ ВНК»	ОАО «НК НПЗ»	ОАО «АНХК»	ОАО «СНПЗ»	ОАО «КНПЗ»
Проектная производительность, тыс.т в год	1000	743	680	506	700
Содержание бензола, % масс.:					
сырье	4,0	4,3	4,3	4,1	5,7
легкий риформат	-	2,0	5,3	2,8	0,8
бензолсодержащая фракция	12,4	34,4	36,6	30,0	34,6
тяжелый риформат	1,0	0,5	1,0	0,3	0,9
отбензоленный стабильный катализат	-	0,8	-	0,7	0,8
Характеристика оборудования					
Общее число тарелок	40	60	76	55	64
Мощность печи/кипятильника, Гкал/ч	10,1	9,0	6,0	5,2	13,5
Мощность конденсаторов, Гкал/ч	4,6	8,5	6,1	7,1	13,1
Рабочее давление в колонне, МПа	1,25	0,24	0,10	0,30	0,31
Температура верха, °С	93	81	71	97	85
Отбор бензолсодержащей фракции, % масс.	33,5	10,5	8,0	15,0	14,3

Как видно из таблицы, в зависимости от характеристики колонны стабилизации и эффективности работы контактных устройств, содержание бензола в бензолсодержащей фракции может составить 34–36 % масс.

Бензолсодержащую фракцию можно перерабатывать в высокооктановые продукты с пониженным содержанием ароматических углеводородов, что позволяет снизить концентрацию бензола и общей суммы аренов в компаундированных автомобильных бензинах [1, 7].

Установка для конверсии бензола путем его селективной гидроизомеризации может быть как отдельно, так и комбинированной с установкой риформинга.

Выводы

Таким образом, несмотря на различное техническое и технологическое оформление процесса выделения бензолсодержащей фракции из катализата риформинга, учитывающее особенности производственного цикла каждого НПЗ, все рассмотренные способы выполняют основную функцию получения компонента автомобильного бензина для производства моторных топлив с необходимыми экологическими характеристиками по содержанию бензола.

Список литературы

1. Ахметов А.Ф. Разработка комбинированной технологии производства высокооктановых неэтилированных бензинов и ароматических углеводородов: дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа, 1986. – 335 с.
2. Ахметов А.Ф., Танатаров М.А., Абдульминев К.Г. и др. Производство высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов фракционированием риформатов широких бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 2. – С. 3-5.
3. Баланич А.А., Сидоров Г.М., Деменков В.Н. и др. Разработка технологии выделения высокооктановой фракции из катализата риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1994. – № 3. – С.13-18.
4. Деменков В.Н., Кондратьев А.А., Баланич А.А., Сидоров Г.М. и др. Способ получения компонентов бензинов // Патент РФ №2069226. 1996. Бюл. № 32.
5. Карибов А.К., Сидоров Г.М., Кондратьев А.А. Получение компонентов бензинов в колонне стабилизации риформата // Методы кибернетики химико-технологических процессов (КХТП-V-99): тез. докл. V Международной научной конференции. – Уфа, 1999. – С.80-82.
6. Луканов Д.А., Лубсандоржиева Л.К., Кузора И.Е., Богданчиков С.А., Белов О.А., Федоров А.А., Флягин И.В., Синичкин В.Ю. Ректификация – основной метод отбензоливания катализата риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 4. – С. 3-8.
7. Марышев В.Б., Можайко В.Н., Сорокин И.И. Удаление бензола из продуктов риформинга. Катализатор и процесс гидроизомеризации бензола // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 9. – С. 9-10.
8. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года, № 826.

Рецензенты:

Галимов Ж.Ф., д.т.н., профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа.

Гильмутдинов А.Т., д.т.н., профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа.