ПУТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗОЛА В СОСТАВЕ БЕНЗИНА АИ-80

М.Ж.Махмудов

Ўзбекистонда автомобиллар сони кескин ошиб бораётгани сабабли нефть маҳсулотларига, хусусан, бензинга бўлган талаб ҳам ортиб бормоқда. Бу эса нефть маҳсулотларининг ёниши натижасида ажралиб чиқадиган заҳарли газларнинг ҳам ортишига сабаб бўлади. Шуни инобатга олган ҳолда, мақолада Euro-5 меъёрларига жавоб берувчи бензин олишнинг бир нечта усуллари келтирилган.

Калит сўзлар: бензин, риформинг, катализат, бензол, изомеризация, алкиллаш, экстракция, фракциялаш, гидрирлаш, адсорбция.

С ростом количества автомобилей в Узбекистане быстро увеличивается спрос на нефтепродукты, особенно на бензин, также возрастает. Это, в свою очередь, приводит к возрастанию выхлопных ядовитых газов в результате сгорания нефтепродуктов. Принимая это во внимание, в данной статье приведены несколько методов получения бензина, отвечающего нормам Euro-5.

Ключевые слова: бензин, риформинг, катализат, бензол, изомеризация, алкилирование*, экстракция, фракционирование,* гидрирование*, адсорбция*

Due to the rapid increase of the number of cars in Uzbekistan, the demand for petroleum products, particularly gasoline also increases. This, in turn, results in the combustion of petroleum products leads to an increase of toxic exhaust gases. Taking into consideration this fact this article suggests several methods for the production of gasoline meeting the Euro-5 standards

Keywords: *gasoline reformer, catalysate, benzene, isomerization, alkylation, extraction, fractionation, hydrogenation, adsorption*

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

В соответствии с европейскими требованиями 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/м^3.

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.

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

Проблема снижения концентрации бензола в автобензинах для отечественных заводов усложняется тем, что значительную долю в суммарном фонде компонентов автомобильных бензинов Узбекистана составляют катализаты риформинга (до 90%), в которых содержание ароматических углеводородов превышает 70% масс., а содержание бензола 2 – 8%.

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 C_6. 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,

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 риформата, в том числе, и к повышению температуры выкипания 10% об.

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 октанового числа, что требует повышения доли других высокооктановых компонентов в составе бензинов.

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 [4];

– использование для риформинга эрионитных катализаторов, которые позволяют получать высокооктановые бензины с относительно низким содержанием ароматики, в том числе и бензола. При использовании эрионитного катализатора (Ni/H-эрионит) октановое число повышается на 2 – 7 пунктов вследствие селективного гидрокрекинга н-алканов. Они обладают формоселективностью в реакциях гидрокрекинга н-алканов и образования производных циклопентана, что приводит к уменьшению выхода ароматических углеводородов [5].

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 н.к. – 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.

Фирмой «Олкат» разработан цеолитсодержащий катализатор К-150 Б 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 C_7-C_9, с гидрогенизатом.

– сочетание предфракционирования прямогонной бензиновой фракции;

– 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 использова-

нии выделенного бензола непосредственно на заводе. Например, в ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез» бензол находит применение в комплексе ЛАБ-ЛАБС для производства моющих средств [6]. 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 [7].

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.

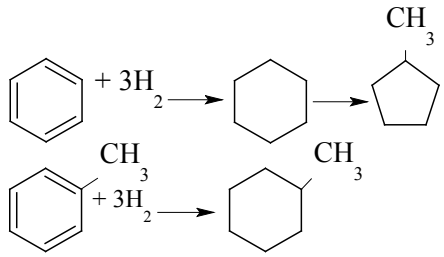
Согласно требованиям Евро-4 и Евро-5 суммарное содержание ароматических углеводородов не должно превышать 35% об. В Узбекистане Хайитовым Р.Р. адсорбцией на специально модифицированном адсорбенте на основе АИ-80 получен бензин, отвечающий требованиям Евростандарта-4 [9].

Одним из наиболее экономически целесообразных и реально выполнимых способов повышения экологичности автомобильных бензинов по содержанию ароматики является переработка бензолсодержащей части бензинов в высокооктановые продукты с пониженным содержанием ароматических углеводородов, что позволяет снизить концентрацию бензола и общей суммы аренов в компаундированных бензинах.

Для решения поставленных задач, нами предлагается способ, включающий в себя гидроизомеризацию бензолсодержащей фракции (н.к.–120°С) бензина при использовании катализатора $NiCu/Al_2O_3$.

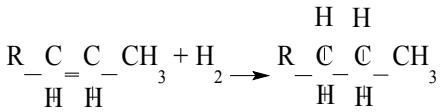
Для гидроизомеризации бензолсодержащих фракций бензина характерны следующие реакции:

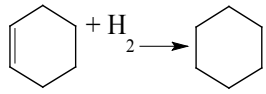
– гидрирование и гидроизомеризация ароматических углеводородов:



При 350-450°С происходит практически полное гидрирование непредельных углеводородов при сравнительно низком парциальном давлении водорода:

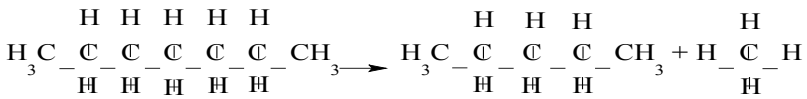
– насыщение непредельных углеводородов:



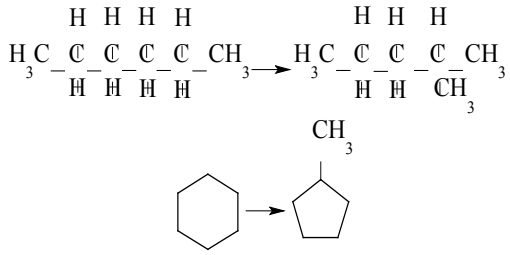


– крекинг алканов и циклоалканов. Возможность протекания этих реакций возрастает с увеличением температуры и давления:

– крекинг предельных углеводородов:



– изомеризация алканов и нафтенов:



Гидроизомеризацию бензолсодержащей фракции бензина АИ-80 проводили в специальном автоклаве высокого давления, вращающемся по горизонтальной оси (рис. 1).

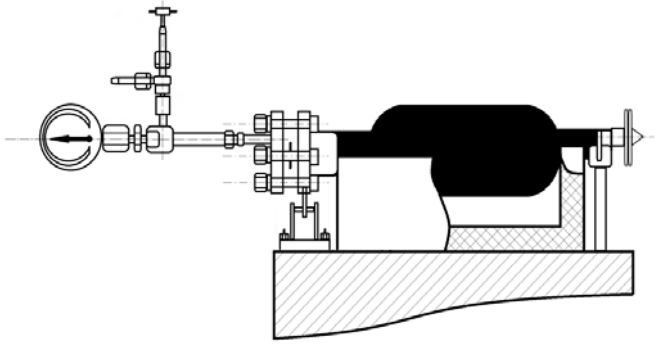


Рис. 1. Схема автоклава для гидрогенизационных процессов (вращающийся)

Перед каждым экспериментом проверяли автоклав на удерживание высокого давления и протечек с помощью воды. Для герметичности закрыли все краны установки; в т.ч. кран манометра, через который создается избыточное давление 120 атм. Установка считается герметичной, если уровень давления на манометре не изменяется в течение 10 минут. А также проверяли работоспособность электропечи, вращающегося мотора, манометра, трансформатора, амперметра и милливольтметра.

Затем в автоклав загружали сырьё гидроизомеризации (бензолсодержащая фракция бензина) и катализатор. Далее закрепили все болты автоклава и через регулятор расхода газа в системе создавали необходимое давление с помощью подачи водорода. Автоклав помещали на станину, которая снабжена вращающимся мотором и электропечью. Температуру автоклава поддерживали постоянной с точностью ±1°С при помощи регулятора. Температуру реакционной зоны контролировали с помощью хромоалюминиевой термопары. Давление автоклава определяли манометром, закреплённым на автоклаве. Потом включали электропечь и вращающийся мотор. Каждый эксперимент продолжался 2 часа.

Перед каждым экспериментом используемый катализатор активировали потоком водорода в течение 4-х часов.

Согласно поставленной нами цели в бензине АИ-80 путем фракционной перегонки отогнана бензолсодержащая фракция (н.к.–120°С), где содержится бензол. Хотя температура кипения бензола 80,1°С, перегонку вели до 120°С, т.к. учитывалась его упругость паров.

Групповой углеводородный состав сырья и продукта процесса гидроизомеризации бензолсодержащей фракции бензина определяли адсорбционно-криоскопическим методом. В табл.1 приведен состав сырья гидроизомеризации.

Таблица 1

Содержание углеводородов в бензолсодержащей фракции бензина

Наименование образцов	Содержание углеводородов, % масс.		
	ароматических	н-парафиновых	изо-парафиновых + нафтеновых
Бензолсодержащая фракция бензина	42,85	11,90	45,25

Гидроизомеризацию бензолсодержащей фракции бензина проводили при давлении 3 МПа и в интервале температур 200-300°С. Результаты эксперимента гидроизомеризации бензолсодержащей фракции приведены в табл.2.

Таблица 2

Результаты гидроизомеризации бензолсодержащей фракции бензина

Наименование	t, °С	Содержание углеводородов, % масс.		
		ароматических	н-парафиновых	изо-парафиновых + нафтеновых
Бензолсодержащая фракция бензина после гидроизомеризации на катализаторе $NiCu/Al_2O_3$	200	9,8	12,7	77,5
	250	8,7	8,3	83,0
	300	7,9	5,5	86,6

В настоящее время Узбекистан занимает законное место среди 28 стран мира по производству автомобильного транспорта. В связи с этим в Узбекистане увеличивается количество автомобилей и поэтому спрос на нефтепродукты также возрастает. На сегодняшний день содержание бензола в местном бензине АИ-80 составляет 7,2%. Поэтому, исходя из сырьевых ресурсов и экономических возможностей Республики Узбекистан и выше представленных методов снижения бензола в автомобильном бензине, необходимо разработать наиболее оптимальный метод его производства, соответствующего нормам Евро-5.

Литература:

1. Гусейнова И.С., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Гусейнова А.Д., Ашрафов Р.А. Алкилирование бензольной фракции бензина риформинга на цеолитсодержащем катализаторе // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, Баку. – 2008. – № 3–4 (35–36). – С. 208–213.

2. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Гусейнова И.С., Юнусов С.Г., Ашрафов Р.А. Получение экологически чистых компонентов автомобильных бензинов // Азербайджанское нефтяное хозяйство. Баку. -2009. – № 10. – С. 51–54.

3. Матузов Г.Л. Развитие технологий риформирования углеводородов C_6–C_{12} для производства базовых компонентов автомобильных бензинов //Дис. канд. техн. наук. –Уфа: УГНТУ, – 2010.

4. Ашрафов Р.А., Оруджев Ю.И., Алиев А.Д., Султанов Х.С., Умудов С.У., Намазов А.С. Применение экологически чистых автомобильных бензинов с целью сохранения чистоты атмосферного воздуха в мегаполисах // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. Москва. – 2014. – № 2 – 1. – С. 8 – 11.

5. Суриндер Паркаш, Справочник по переработке нефти. ООО «Премиум Инжиниринг», Москва, 2012. 776 с.

6. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» от 27 февраля 2008 г. №118.

7. Никитина Е.А., Емельянов В.Е., Булатников В.В. Обсуждение проекта новой редакции ГОСТ Р 51105 «Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин» // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2007. – №2. – С. 2.

8. Классный бензин // Нефтегазовая вертикаль. – 2008. – №11. – С. 32.

9. Ҳайитов Р.Р. Адсорбционное улучшение качества бензина, полученного из нефтегазоконденсатного сырья: Автореф. дис… к.х.н. – Ташкент, 2012. – 23

ЎзФА умумий ва ноорганик кимё институти,
2016 йил 27 сентябрда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. У.К.Аҳмедов)