

**СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
МЕЖСТУПЕНЧАТОЙ РЕКТИФИКАЦИИ РИФОРМАТА
И ПРОЦЕССА РЕГИЗ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВ
С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Кондрашев Д.О., Ахметов А.Ф.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

На сегодня в России остро стоит проблема получения высококачественных автомобильных бензинов, по содержанию ароматических углеводородов соответствующих экологическим требованиям европейских стандартов качества. Предлагаемая технология совместного осуществления межступенчатого разделения риформата и процесса РЕГИЗ позволяет производить высокооктановые компоненты бензина с пониженным содержанием ароматики при заметном увеличении выхода риформата в сравнении с традиционным каталитическим риформингом.

Состояние современного рынка автомобильных бензинов во многом зависит от введения новых стандартов качества на товарные автобензины. Постоянное ужесточение экологических норм по содержанию ароматических углеводородов в неэтилированных бензинах данных стандартов (Евро-3, Евро-4) заставляет производителей бензинов непрерывно совершенствовать производство, заменяя технологические процессы, дающие компоненты автобензинов с высокой концентрацией аренов, на технологии получения высокооктановых продуктов неароматического типа или с пониженным содержанием ароматических углеводородов.

Эта проблема особенно актуальна в России, где в сравнении с США и странами Западной Европы относительно высока мощность процессов каталитического риформинга, производящих компоненты товарных автомобильных бензинов с большим содержанием аренов (до 80 % масс.). Так, доля риформатов в суммарном фонде бензиновых компонентов России составляет около 54 % об. (табл.1), при этом доля бензинов каталитического крекинга, изомеризатов, оксигенатов и алкилата, являющихся высококачественными компонентами современных экологически чистых автомобильных бензинов, мала, в особенности, при сравнении с аналогичными показателями США (см. табл. 1).

Таблица 1

Структура суммарного бензинового фонда различных стран [1]

Показатели	Россия	США	Западная Европа
Общий объем бензинового фонда, млн. тн/год	29	330	130
Компонентный состав, % об.:			
-бутаны	5,7	7,0	5,0
-рифформат	54,1	34,0	48,2
-бензиновые фракции каталитического крекинга	20,0	35,5	27,0
-изомеризат	1,5	5,0	5,0
-алкилат	0,3	11,2	5,0
-оксигенаты	0,2	3,6	2,0
-бензиновые фракции прямой перегонки, гидрокрекинга и гидроочистки	13,3	3,1	7,3
-бензиновые фракции термических процессов	4,9	0,6	0,5

Таким образом, сложившаяся структура отечественного бензинопроизводящего комплекса вызывает существенное отставание качества отечественных бензинов по экологическим характеристикам от товарных бензинов США и стран Западной Европы (табл. 2).

Таблица 2

Требования к качеству автомобильных бензинов по содержанию ароматических углеводородов в России и государствах-членах ЕЭС [1]

Параметр	Россия		ЕЭС (EN-228)		
	ГОСТ 2084	ГОСТ Р 51105-97	Евро-2	Евро-3 с 2000 г.	Евро-4 с 2005 г.
			(нормы на выбросы автотранспортом)		
Максимальное содержание, %:					
- бензола	-	5,0	5,0	1,0	1,0
-ароматических углеводородов	55	55	-	42	30

Из данных таблицы 2 видно, что современными российскими стандартами (ГОСТ Р51105-97) предусмотрено ограничение содержания бензола до 5%, а общей суммы ароматических углеводородов до 55%, в то время как в Западной

Европе уже с 2000 года соблюдаются нормы на выбросы автотранспортом Евро-3, регламентирующие максимальное содержание бензола не более 1,0 %, а общей суммы аренов – не выше 42 % в автобензинах, а с 2005 года в странах Западной Европы начал действовать стандарт Евро-4, еще более жестко ограничивающий сумму общей ароматики (до 30 %). Особое место по экологическим требованиям занимает реформулированный бензин (США), в котором максимальная концентрация бензола не должна превышать 0,8 % об., а общей ароматики – 25 % об. Таким образом, очевидно, что для перехода российского бензинового рынка на стандарты Евро-3 и Евро-4 как для улучшения экологической ситуации в стране, так и для повышения конкурентоспособности отечественных бензинов на мировых рынках, необходима реструктуризация российского бензинового производства в плане увеличения мощности процессов производства низкоароматизированных высокооктановых компонентов: сопоставительный анализ бензиновых фондов России и США (см. табл. 2) показывает, что повышение доли процесса каталитического крекинга в российском нефтеперерабатывающем производстве – острая необходимость, кроме того, важной задачей является наращивание мощностей каталитических процессов изомеризации легких бензиновых фракций, синтеза оксигенатов и алкилата.

Тем не менее, введение в эксплуатацию большого количества установок производства высокооктановых кислородсодержащих добавок к автомобильным бензинам представляется крайне дорогостоящим мероприятием даже в условиях высоких мировых цен на нефть и нефтепродукты. Резкое повышение производственных мощностей каталитического крекинга, необходимое для выведения качества отечественных автомобильных бензинов на уровень стандартов Евро-3 и Евро-4, требует огромных капиталовложений в течение небольшого периода времени и поэтому трудновыполнимо с экономической точки зрения.

Повышение доли процессов изомеризации легких прямогонных бензиновых фракций в российской нефтепереработке также явно недостаточно для снижения содержания аренов в товарных автобензинах, учитывая масштабы производства риформатов и ограниченность ресурсов сырья изомеризации.

Одним из наиболее экономически целесообразных и реально выполнимых способов улучшения экологических свойств российских автомобильных бензинов по содержанию ароматики является переработка части отечественных риформатов в высокооктановые продукты с пониженным содержанием ароматических углеводородов, что позволяет снизить концентрацию бензола и общей суммы аренов в компаундированных бензинах российского производства.

Технология каталитического риформинга с гидроизомеризацией головных фракций риформата (РЕГИЗ), разработанная Ахметовым А.Ф., профессором Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ), позволяет перерабатывать бензолсодержащие фракции риформатов в продукты с минимальным содержанием аренов, составляющем доли процента, однако имеющие высокие октановые числа смешения, что позволяет сохранять хорошие антидетонационные свойства бензинов при компаундировании с гидроизомеризатами процесса РЕГИЗ [2-7].

Согласно схеме (рис.1) гидроочищенная сырьевая фракция подвергается каталитическому риформингу (I), а затем в блоке разделения риформата (II) разделяется на фракцию НК-85°C, содержащую практически весь бензол риформата (более 90 % масс.), и фракцию 85°C-КК. Головная бензолсодержащая фракция направляется в реактор гидроизомеризации (III), в котором на катализаторе гидроизомеризации под давлением водорода бензол гидрируется до циклогексана с дальнейшей изомеризацией полученного циклогексана в метилциклопентан, обладающий более высоким октановым числом смешения по сравнению с исходным бензолом. В итоге, после компаундирования продукта гидроизомеризации с другими компонентами товарного автобензина содержание бензола и суммарной ароматики понижается, а октановое число бензина не уменьшается, что дает возможность получить высокооктановые бензины с улучшенными экологическими свойствами.

Данная технология, разработанная в УГНТУ более 25 лет назад [2-4], становится весьма актуальной в настоящее время, когда производство экологически чистых автобензинов выходит на первый план. Учитывая ограниченность нефтяных ресурсов и неуклонный рост потребления моторных топлив, авторами была предложена совместная схема межступенчатого

разделения риформата в процессе каталитического риформинга и процесса РЕГИЗ, основным достоинством которой помимо получения высокооктанового компонента бензина с пониженным содержанием бензола является заметное увеличение выхода риформата в сравнении с аналогичным показателем процесса традиционного риформинга (рис.2).

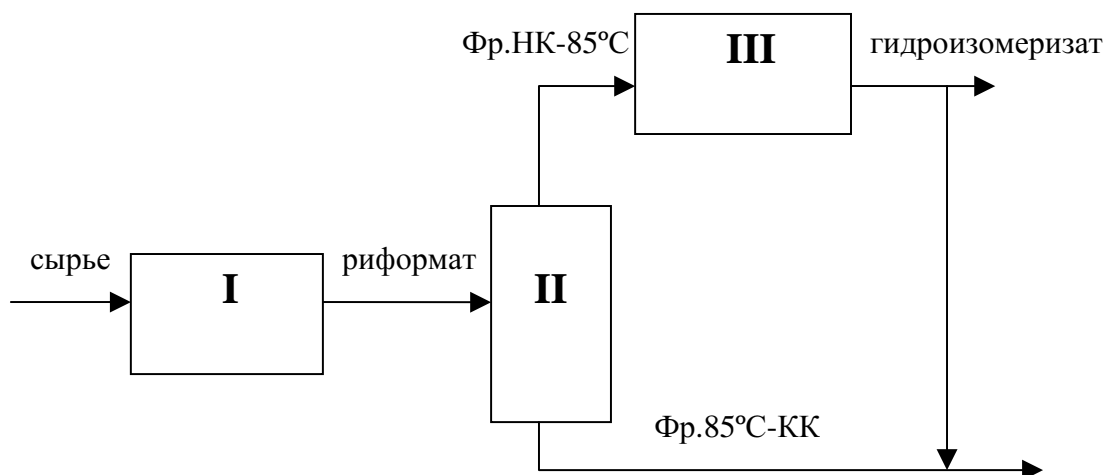


Рисунок 1. Процесс РЕГИЗ:

I – реактор риформинга;
 II – блок разделения риформата;
 III – реактор гидроизомеризации

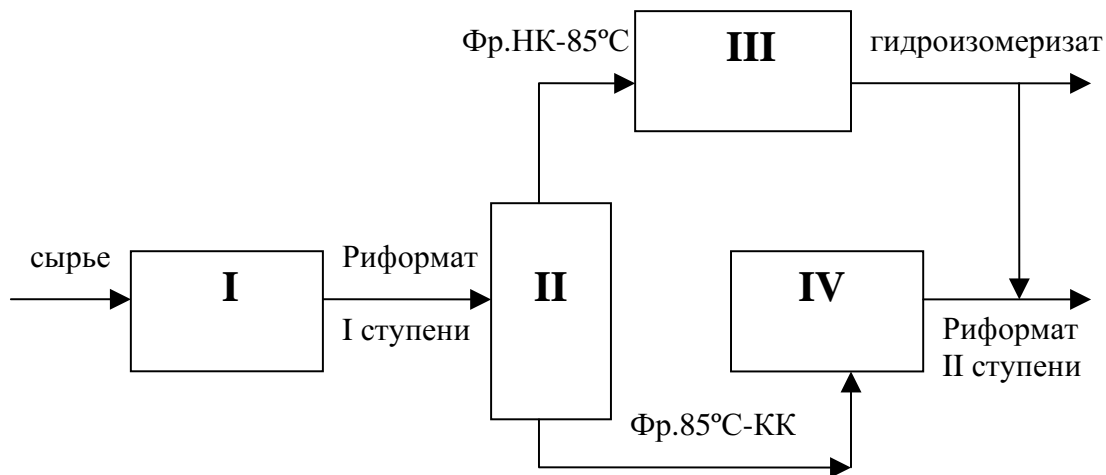


Рисунок 2. Схема совместного использования процесса РЕГИЗ

и межступенчатого разделения риформата:

I – реактор риформинга первой ступени;
 II – блок межступенчатого разделения риформата;
 III – реактор гидроизомеризации;
 IV - реактор риформинга второй ступени.

По вышеприведенной схеме (рис. 2) сырьевая фракция бензина подвергается каталитическому риформингу (I) в первых двух реакторах (при трехреакторной схеме риформинга), а затем полученный катализат направляется на блок разделения (II), в котором путем ректификации происходит отделение бензолсодержащей фракции НК-85°C от риформата с дальнейшей ее гидроизомеризацией по технологии РЕГИЗ (III), а фракция 85°C-КК подвергается каталитическому реформированию в последнем реакторе риформинга (IV). Прирост выхода риформата происходит за счет извлечения сравнительно высокооктановых пентанов и гексанов в составе фракции НК-85°C из сырья последнего реактора риформинга, что предотвращает их гидрокрекинг, а следовательно повышает выход целевого продукта процесса.

Производство отечественных автомобильных бензинов, по качеству соответствующих нормам современных и перспективных евростандартов, возможно расширить путем вовлечения в процесс РЕГИЗ также части толуольной фракции риформата (85-110°C). Однако, октановое число смешения толуола (120 пунктов по исследовательскому методу) заметно выше октанового числа смешения метилциклогексана (104 пункта) и диметилциклопентана (105 пунктов), получаемых при гидроизомеризации толуола, что ставит задачу компенсации падения октанового числа бензина при добавлении в его состав гидроизомеризата толуолсодержащей фракции (падение октанового числа может составлять 3-4 пункта по моторному методу).

Авторы статьи предлагают решить данную проблему в рамках предлагаемой технологии совместного использования процессов РЕГИЗ и межступенчатого разделения риформата (рис. 3).

Данная технологическая схема позволяет увеличить конверсию низкооктановых алканов C₇-C₉, в том числе их ароматизацию, а следовательно и октановое число продукта (на 3-4 пункта по моторному методу в зависимости от температуры риформинга), путем реформирования только средней фракции 85-150°C катализата I ступени в реакторе II ступени. Присутствие фракции 150°C-КК в сырье последнего реактора риформинга (IV), согласно проведенным авторами экспериментальным исследованиям, лишь уменьшает степень конверсии парафинов C₇-C₉ фракции 85-150°C, а также усиливает закоксовывание

катализатора риформинга, а значит, данная «хвостовая» фракция, представляющая собой 98,5-99 %-ный концентрат ароматических углеводородов, может быть выведена из состава сырья риформинга II ступени совместно с фракцией НК-85°C на блоке промежуточного разделения риформата (II). Степень превращения низкооктановых алканов C₉-C₁₀ в составе фракции 150°C-КК, включенной в сырье риформинга, осуществляемого по традиционной схеме, в последнем реакторе невысока (около 20-30%). Данная низкая конверсия C₉-C₁₀ обуславливает несущественное увеличение октанового числа риформата фракции 150°C-КК (на 1 пункт по моторному методу) по сравнению с самой фракцией 150°C-КК, что может быть компенсировано повышенной ароматизацией средней фракции 85-150°C по предлагаемой технологии (см. рис. 3). Таким образом, можно считать вполне доказанным, что выведение нижней фракции (150°C-КК) из сырья последнего реактора риформинга является целесообразным.

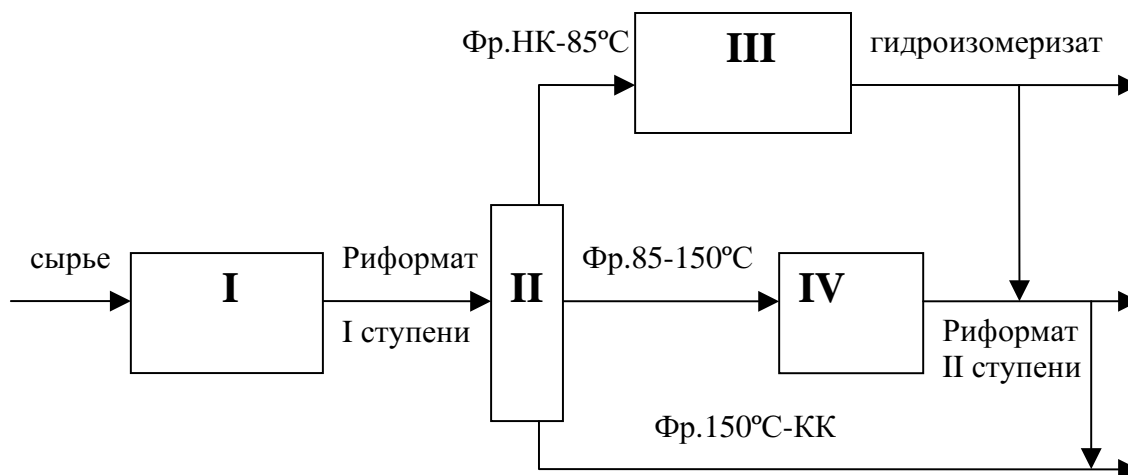


Рисунок 3. Схема совместного использования процесса РЕГИЗ и межступенчатого разделения риформата на 3 фракции:

- I – реактора риформинга первой ступени;
- II – блок межступенчатого разделения риформата;
- III – реактор гидроизомеризации;
- IV – реактор риформинга второй ступени.

В соответствии с предложенной технологией, из риформата II ступени повторно выделяется бензолсодержащая фракция НК-85°C и часть толуолсодержащей фракции 85-110°C, которые также направляются в реактор гидроизомеризации для получения дополнительных количеств низкоароматичных высокооктановых компонентов бензина с дальнейшим их вовлечением в состав товарных автобензинов. Уменьшение октанового числа компаундированного бензина при смешении с вышеуказанными гидроизомеризатами толуольной фракции предлагается компенсировать добавлением более высокоароматичного риформата, полученного в данном процессе, однако, несмотря на это, удается достичь большего снижения ароматики (на 6-7 пунктов) в бензинах с сохранением их октанового числа при добавлении гидроизомеризата толуолсодержащей фракции 85-110°C по сравнению с добавлением лишь гидроизомеризата бензолсодержащей фракции (НК-85°C).

Проведенные исследования позволяют авторам рекомендовать предлагаемую технологию РЕГИЗ с межступенчатым разделением риформата и дополнительной гидроизомеризацией толуолсодержащей фракции риформата 85-110°C к промышленному внедрению на нефтеперерабатывающих предприятиях России.

Литература

1. Сборник материалов VI международного форума «Топливно-энергетический комплекс России». – Санкт-Петербург, 2006. – С.71-72.
2. Ахметов А.Ф. Разработка комбинированной технологии производства высокооктановых неэтилированных бензинов и ароматических углеводородов: Дис. докт. техн. наук. – Уфа, 1986. – 335 с.
3. Ахметов А.Ф. Разработка и исследование комбинированного процесса риформинга бензиновых фракций: Дис. канд. техн. наук. – Уфа, 1975. – 156 с.
4. Абдульминев К.Г. Разработка и внедрение новых топливонефтехимических схем переработки бензиновых фракций: Дис. докт. техн. наук. – Уфа, 1997. – 344 с.

5. Ахметов А.Ф., Сайфуллин Н.Р., Абдульминев К.Г., Навалихин П.Г. Экологические аспекты производства автомобильных бензинов. // Нефтепереработка и нефтехимия. - №7. – с.42-47.

6. Ахметов А.Ф. Производство неэтилированных бензинов. / А.Ф.Ахметов, М.А.Танатаров и др. – М., 1981. – 77 с. (Переработка нефти: обзор. информ. / ЦНИИТЭнефтехим)

7. Танатаров М.А. Топливо-химическая переработка бензиновых фракций. / М.А.Танатаров, А.Ф.Ахметов, В.Ю.Георгиевский, К.Г.Абдульминев. – М., 1990. – 67 с. – (Обзор информ. / ЦНИИТЭнефтехим; вып. 7)