

ТЕХНОЛОГІЯ ПАЛИВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 665.652.86

ПРОБЛЕМИ ВИРОБНИЦТВА СУЧАСНИХ ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТИХ БЕНЗИНІВ

© Гайванович В.І., 2000

Державний університет "Львівська політехніка", кафедра ХТНГ

Стаття присвячена проблемам покращання екологічних властивостей бензинів та вирішенню проблем, пов'язаних з виробництвом реформульованих бензинів.

The article deals with the problems of enhancement quality gasoline and the problems of production reformulated gasoline.

Винайдення на межі XIX і XX ст. двигуна внутрішнього згорання послужило поштовхом для швидкої моторизації транспортних засобів. З того часу кількість автомобілів постійно зростає і наприкінці 90-х років XX ст. досягло 600 млн. одиниць [1]. Стрімкі темпи зростання кількості автомобілів і обсягів споживання моторних палив виявили екологічні проблеми, зумовлені забрудненням довкілля моторними паливами і продуктами їх згорання [2].

З метою зменшення шкідливого впливу автомобілізації на довкілля у багатьох провідних країнах вирішили перейти на виробництво моторних палив з кращими екологічними властивостями. Насамперед велика увага приділяється виробництву екологічно чистих бензинів [3].

Першим кроком до виробництва бензинів з покращеними екологічними властивостями є відмова від виробництва і споживання етильованих бензинів. Першими у 1973 р. виробництво неетильованих бензинів розпочали в США [4]. Цей перехід здійснювався в шість етапів і закінчився у 1990 р. повною відмовою від споживання і виробництва етильованих бензинів. У Західній Європі перехід на виробництво неетильованих бензинів розпочали у 1986 р. і наприкінці 90-х років перейшли на виробництво неетильованих і низькоетильованих (до $0,015 \text{ г/дм}^3$) бензинів [5]. В Україні та інших країнах СНД перехід на виробництво неетильованих бензинів значно повільніший, ніж у Європі, оскільки нафтопереробні заводи цих країн не мають достатньої кількості установок для одержання високооктанових компонентів [6].

Другим етапом переходу на виробництво екологічно чистих бензинів є поступове впровадження виробництва реформульованих бензинів (РФБ).

РФБ – це бензин, під час використання якого зменшуються викиди в атмосферу шкідливих речовин: летких органічних сполук (ЛОС), які сприяють руйнуванню озонового шару Землі, і токсичних речовин (ТР), що негативно впливають на живі організми.

ЛОС – це маса всіх органічних сполук (вуглеводнів і продуктів їх окислення), які викидаються в атмосферу під час використання бензину. Основним джерелом викидів ЛОС є випаровування бензину під час зберігання

і транспортування (28%), з паливних баків автомобілів під час пробігу (32%), при дозаправці автомобіля (3%) і з продуктами згоряння (37%).

ТР – це сполуки, що викидаються у атмосферу з продуктами згоряння: бензол, монооксид вуглецю, 1,3-бутадіон, формальдегід, ацетальдегід і поліциклічні органічні сполуки. Особлива увага приділяється зменшенню викидів у атмосферу бензолу, який частково викидається з ЛОС, а основна маса з продуктами згоряння, де на його частку припадало близько 75%.

Проведені дослідження засвідчили, що обсяги викидів в атмосферу ЛОС залежать від тиску насичених парів бензину, а ТР – від вмісту бензолу, сірки і алкенів, загального вмісту аренів, фракційного складу бензину та вмісту в бензині кисню [1].

Оскільки метою переходу на виробництво РФБ є зменшення забруднення довкілля автомобільним транспортом, то реформування бензину полягає у зменшенні в ньому вмісту бензолу і сумарного вмісту аренів, зниженні температур кипіння 50 і 90 % бензину та зниженні тиску насичених парів, зменшенні вмісту алкенів і сірки в бензині та залучення до його складу кисневмісних сполук. Зміна кожного з перерахованих вище фізико-хімічних показників дозволяє зменшити викиди одного або декількох шкідливих інгредієнтів, тому значення кожного показника повинно відповідати певним вимогам.

Для переходу на виробництво РФБ, вимоги до яких наведені в табл. 1., необхідно суттєво змінити традиційну технологію приготування бензинів та їх компонентний склад. З табл. 2, у якій наведено склад звичайних і РФБ, видно як необхідно змінити вміст тих чи інших компонентів під час приготування товарного РФБ. Така зміна компонентного складу бензину повинна забезпечити його відповідність вимогам до РФБ. У табл. 1 наведені вимоги до РФБ різних країн порівняно з вимогами до звичайних бензинів [7, 8].

Таблиця 1

Вимоги до реформульованих бензинів

Показники	Звичайний бензин	Реформульований бензин					
		США	ФРН	Франція	Англія	Італія	Бенілюкс
Тиск насичених парів, кПа, не більше	60,00-76,88	49,0	64,0	83,0	85,0	71,0-73,5	85,0
Вміст, не більше:							
Бензолу, % об.	1,5-5,0	0,95	2,6	2,1	2,0	1,9	1,9
Сірки, % мас.	0,03-0,10	0,01	0,01-0,02	0,01-0,06	0,04	0,01-0,04	0,01-0,04
Алкенів, % об.	5,0-15,0	5,0	5,6	8,4	9,4	7,5	4,4
Ароматики, % об.	30-45	25,0	42,7	41,6	31,0	33,1	38,4
Кисневмісних сполук, % об.	0-2	10,8	2,3	1,8	1,4	3,8	6,6
Температура кипіння, °С, не вище:							
50 %	105-115	93	–	–	–	–	–
90 %	160-180	143	–	–	–	–	–

Ця робота присвячена аналізу впливу на обсяги викидів шкідливих речовин автомобільним транспортом таких фізико-хімічних показників, як

тиск насичених парів бензину та вміст у ньому бензолу, алканів і сірки, шляхів забезпечення вимог до цих показників та проблеми, що виникають при цьому перед нафтопереробними підприємствами.

Таблиця 2

Склад звичайних і реформульованих бензинів

Компонент	Склад бензинів, % об.		
	звичайних		реформульованого
	європейського	американського	американського
Бутани	5,7	5,5	3,5
Бензин каталітичного реформінгу	46,9	40,3	24,6
Бензин каталітичного крекінгу	27,1	33,0	28,1
Алкілат	4,1	9,4	16,5
Полімеризат	1,8	1,0	1,4
Ізомеризат	5,0	5,5	11,6
Бензин гідрокрекінгу	7,6	1,6	3,5
Кисневмісні сполуки	1,8	3,4	10,8

Зниження тиску насичених парів бензину

Тиск насичених парів прямо пропорційно впливає на кількість викидів ЛОС, а також деякою мірою на викиди ТР і оксидів азоту. Чим менший тиск насичених парів бензину, тим меншим буде забруднення довкілля ЛОС, ТР і оксидами азоту. Тому згідно з вимогами до РФБ тиск насичених парів бензину не повинен перевищувати 49,0 кПа.

Досягти такого значного зниження тиску насичених парів бензину можна, вилучивши з бензину вуглеводні C_4 і C_5 . Зменшити вміст бутанів та пентанів у товарних бензинах можна двома способами:

- дебутанізація і депентанізація бензинів ректифікацією (стабілізацією);
- запобігання утворенню C_4 і C_5 під час реформінгу.

Зменшення в бензині вмісту бутанів до 1 % мольного дає змогу майже завжди досягти необхідного значення тиску насичених парів бензину. Одержати бензини з таким вмістом бутанів можна, суттєво покращивши чіткість ректифікації стабілізаційних колон (дебутанізаторів). Коли вилучення з бензину бутанів не дає бажаного результату або досягти необхідного ступеня дебутанізації важко, то можна вдатися до вилучення з бензинів пентанів. Зменшити вміст пентанів у товарному бензині можна вилученням з нього основної фракції (п.к. – 62 °С).

Оскільки базовим паливом для приготування сучасних бензинів є бензин каталітичного реформінгу, то другим способом зниження тиску насичених парів товарного бензину є зменшення у реформаті вмісту вуглеводнів C_4 і C_5 . Досягти цього можна розгонкою реформату, але доцільніше знизити тиск під час реформінгу, що запобігає утворенню бутанів та пентанів.

Вуглеводні C_4 і C_5 , які згідно з вимогами до РФБ, не можна безпосередньо використати для виробництва бензинів, можна переробити ізомеризацією і дегідруванням у трет-бутилові та трет-амілові ефіри, які мають низький тиск насичених парів.

Отже, для зниження тиску насичених парів бензину необхідні зміни в технології установок стабілізації і реформінгу. Водночас, перед заводами постає проблема збуту або переробки вуглеводнів C_4 і C_5 , зменшаться обсяги виробництва бензину та дещо знизиться його октанове число через вилучення бутанів, які мають високі октанові числа ($n-C_4 - 88$, $i-C_5 - 92$).

Зменшення вмісту бензолу

Бензол, який міститься в бензині, є основним джерелом токсичних речовин, які викидаються з димовими газами автомобілів і переважаючою їх складовою. Тому у вимогах до РФБ вміст бензолу обмежується і не повинен перевищувати 1 % об.

З рис. 1 видно, що основним джерелом бензолу в звичайних бензинах є бензин каталітичного реформінгу. Але реформат є базовим паливом для сучасних бензинів і через це зменшити його вміст у бензині неможливо. Тому зменшити вміст бензолу у бензинах до 1 % об. можна, зменшивши його вміст у реформаті. Існують два основних шляхи зменшення вмісту бензолу в бензинах каталітичного реформінгу:

- вилучення з сировини реформінгу вуглеводнів C_6 , з яких утворюється під час реформінгу бензол;
- здійснення реформінгу під низьким тиском з падальшою відгонкою від реформату фракції, багатой на бензол.

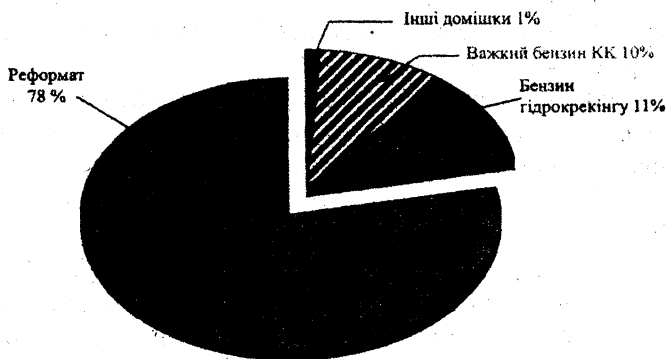


Рис. 1. Джерела бензолу у товарному бензині.

Перший шлях (рис. 2) ґрунтується на вилученні з сировини реформінгу вуглеводнів C_6 (n -гексану та циклогексану), з яких під час реформінгу утворюється бензол. Для цього за допомогою вторинної перегонки прямогонного бензину одержується фракція, яка випає вище $85^\circ C$ (фр. C_{7+}), і яка повинна містити не більше 0,5 % об. вуглеводнів C_6 . Під час реформінгу цієї сировини одержується реформат з малим вмістом бензолу. Одержана під час підготовки сировини реформінгу фр. п.к. $- 85^\circ C$ з малим вмістом вуглеводнів C_7 може слугувати сировиною установок ізомеризації або гідрування, або бути використаною як компонент бензину.

Однак на заводах, оснащених установками каталітичного реформінгу високого тиску, вилучення вуглеводнів C_6 з сировини реформінгу не завжди

дає змогу знизити вміст бензолу у бензинах до 1 % об. Зумовлено це тим, що під час реформінгу під високим тиском спостерігається велика швидкість реакцій деалкілювання алкілпохідних бензолу з утворенням бензолу.

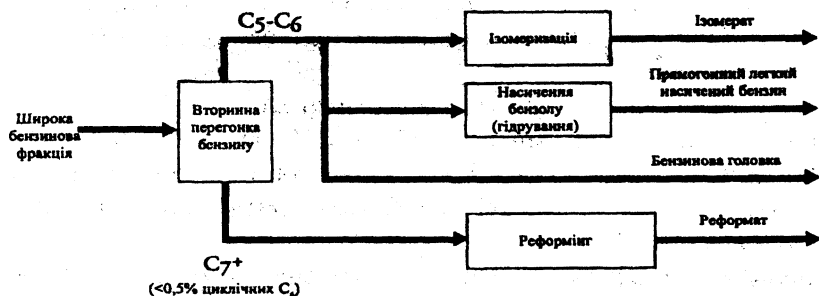


Рис. 2. Вилучення з сировини реформінгу вуглеводнів C_6 .

Тому у таких випадках доцільніше використовувати другий шлях – розгонку реформату з одержанням бензольної фракції (рис. 3). Але коли схема приготування товарних бензинів дуже залежить від обсягів реформату (а вилучення бензольної фракції з реформату зумовлює зменшення його кількості), і якщо до сировини реформінгу залучається багато бензинів вторинних процесів, то в такому разі необхідно замінити каталізатори і перейти на проведення процесу під низьким тиском. Очевидно, що найкращого результату щодо зменшення вмісту бензолу в товарних бензинах можна досягти, використовуючи каталітичний реформінг низького тиску в комбінації з розгонкою реформату. Одержаний таким способом важкий реформат містить менше 1 % об. бензолу і використовується як базове паливо під час виробництва РФБ. Легкий реформат (бензольна фракція) можна використовувати як сировину для установок ізомеризації, гідрування і алкілювання або для одержання бензолу. Напрямок переробки легкого реформату доцільно вибирати, виходячи з технологічних можливостей кожного заводу з врахуванням економічної доцільності.

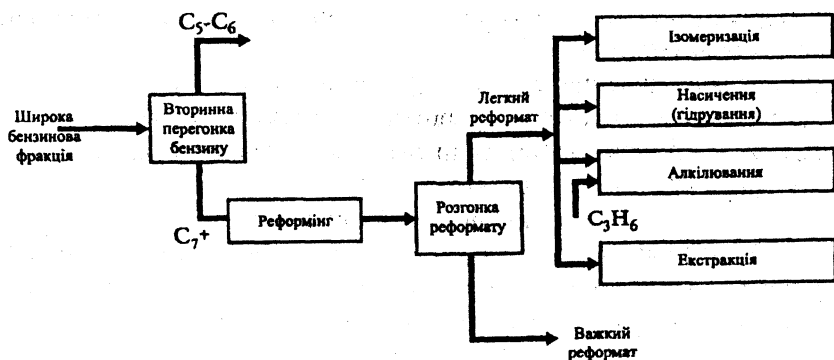


Рис. 3. Процес легкого реформінгу з ректифікацією реформату.

Отже, для виробництва бензинів з вмістом бензолу менше 1 % об. завод повинен мати установку вторинної перегонки бензину чи реформату та перевести установку реформінгу на роботу під низьким тиском. При цьому зменшаться обсяги виробництва реформату і його октанове число. Окрім цього, завод мусить подбати про переробку (або збут) бензинової головки чи бензольної фракції реформату, які не можна безпосередньо використати для виробництва бензину.

Зменшення вмісту алкенів

При високих концентраціях (> 12 % об.) алкенів у бензинах вони зменшують хімічну стабільність бензину та сприяють зростанню викидів оксидів азоту. Тому вимоги до РФБ передбачають зменшення вмісту алкенів у товарних бензинах до 5 % об.

Основним джерелом алкенів у товарних бензинах є бензини каталітичного крекінгу, термічного крекінгу та коксування. Крім цього, носієм алкенів може бути і полімер-бензин. Алкени бензинів каталітичного і термічного крекінгів та коксування представлені, переважно, алкенами C₅-C₆, частка яких становить 40–60 % від загальної маси алкенів.

Зменшення вмісту алкенів у товарних бензинах можна досягти двома способами:

- гідрування бензинів каталітичного і термічного крекінгів та коксування;
- відгонка фракції алкенів C₅-C₆ з подальшою їх переробкою в третамілові ефіри або використанням їх під час алкілювання.

Гідрування бензинів крекінгу та коксування найлегше здійснити, піддавши їх гідроочищенню, але через те, що алкени мають значно вище октанове число ніж відповідні їм алкани, під час гідроочищення цих бензинів зменшується їх октанове число і при цьому споживається велика кількість водню. Крім цього, під час гідроочищення цих бензинів зростає їх тиск насичених парів.

Оптимальнішим шляхом зменшення вмісту алкенів у товарних бензинах є відгонка від бензинів крекінгу та коксування фракції вуглеводнів C₅. Одержану фракцію C₅ можна використати як сировину процесу алкілювання для одержання високооктанового алкілату. Ізопентен (амілен) цієї фракції можна застосувати для одержання метилтретамілового або етилтретамілового ефірів. Нормальні пентени потрібно попередньо піддати ізомеризації для одержання ізопентенів.

Отже, для зменшення вмісту алкенів у товарних бензинах до 5,0 % об. завод повинен мати достатні потужності установок гідроочищення бензинів крекінгу і коксування та установку алкілювання або одержання алкіл-трет-алкілових ефірів та ізомеризації.

Зменшення вмісту сірки

Наявність сірки в бензинах не тільки сприяє корозії двигуна, а й зумовлює збільшення викидів токсичних речовин і оксидів азоту. Крім цього, сірка спричиняє часткову дезактивацію каталітичних перетворювачів, які сприяють догорянню продуктів неповного згорання. Тому вміст сірки у РФБ не повинен перевищувати 0,01 % мас.

Дані, подані на рис. 4 свідчать, що основним джерелом сірки в товарних бензинах є важкий бензин каталітичного крекінгу і тільки незначна частка

припадає на бензин термічного крекінгу й коксування та легкий бензин каталітичного крекінгу. Дослідження розподілу сірки між фракціями бензину каталітичного крекінгу показало, що більша частина всієї сірки зосереджена в останніх 10 % об. бензину. Тому зменшити вміст сірки в товарних бензинах можна

- гідроочищенням важкого бензину каталітичного крекінгу;
- гідроочищенням сировини каталітичного крекінгу.

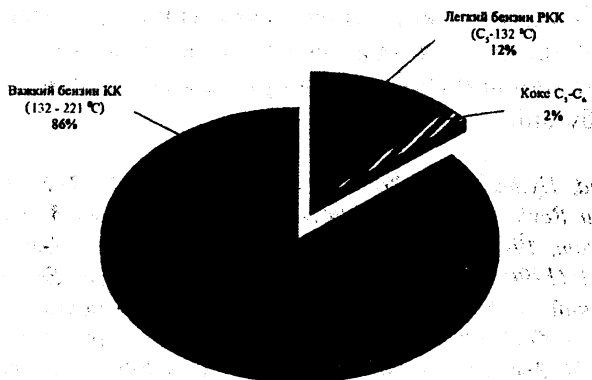


Рис. 4. Джерела сірки в товарному бензині.

Весь бензин каталітичного крекінгу недоцільно піддавати гідроочищенню, оскільки при цьому не тільки відбувається знесірчення, але також проходить насичення алкенів, що зумовлює зменшення октанового числа бензину. Натомість важкий бензин каталітичного крекінгу (останні 10 % об. бензину) містить мало алкенів і багато сірки, тому під час його гідроочищення не спостерігається значне зменшення октанового числа, а для максимального знесірчення бензину не потрібно великої кількості водню.

Гідроочищення сировини каталітичного крекінгу сприяє зростанню ступеня перетворення сировини під час крекінгу і спричиняє зменшення вмісту сірки не тільки в бензині, а й в усіх продуктах крекінгу, також зменшуються викиди оксидів сірки у самому процесі крекінгу.

Отже, вирішити проблему доведення вмісту сірки у товарному бензині до 0,01 % мас. завод може гідроочищенням важкого бензину каталітичного крекінгу, для чого необхідна установка вторинної перегонки бензину каталітичного крекінгу і потужності для гідроочищення бензину, або будівництвом установки гідроочищення вакуумного газойлю, яка є досить складною та дорогою. Крім того, через те, що гідроочищенню піддається вся сировина, така установка споживатиме у 20 разів більше водню, ніж під час гідроочищення 10 % бензину каталітичного крекінгу.

Наведений аналіз свідчить, що нафтопереробним підприємствам за відповідного інвестування цілком під силу довести значення тиску насичених парів бензину та вміст у ньому бензолу, алкенів і сірки до рівня, що відповідає вимогам до РФБ, але при цьому доведеться вирішити такі проблеми:

- у зв'язку зі зменшенням на 10 % вмісту бутанів у РФБ порівняно зі звичайними бензинами, вилученням з бензину вуглеводнів C₆ і важких

- бензинів каталітичного і термічного крекінгів та коксуванням зменшаться обсяги виробництва бензинів;
- перед заводами постає проблема переробки окремих фракцій вуглеводнів (бутани, вуглеводні C_6 та важкі бензини каталітичного і термічного крекінгів та коксування), які раніше залучалися до складу бензинів;
- завдяки необхідності зменшення жорсткості технологічного режиму процесу каталітичного реформінгу на 22 % скоротиться виробництво водню, який дуже потрібний для гідрогенізаційних процесів;
- дещо зменшиться октанове число базових компонентів бензину (бензину каталітичного реформінгу) завдяки вилученню бензолної фракції та бутанів.

1. A. Douaud, *Hydrocarbon Process.* 74, (2), 55 (1995). 2. *Second Report of the Quality of Urban Air Review Group, Dep. of the Environment 1993.* 3. *Auto/Oil Air Quality Improvement Program, Phase I Final Report May 1993.* 4. I.S. Al-Mutaz, *Hydrocarbon Process.* 75, (2), 63 (1996). 5. M. Walais, R. Malmaison, *Chem. Eng. Progress*, 32, 34 (1986). 6. Каминский Э.Ф., Чернакова Г.Н. *О производстве экологически чистых моторных топлив.* // ХТТМ, 1997, № 1. С. 14-15. 7. J.S. Mc Arragher et al. *CONCAWE Report No. 4/94, 1994.* 8. *Materialy Seminarium "PALIWA 2000", Plock 1994.* 9. A. Jezak, *Hydrocarbon Process.* 73, (2), 47 (1994). 10. M.R. Tallett, D.N. Dunbar, *Petroleum Economist*, 57, 126 (1990).

УДК 665.652.86

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ ПРОЦЕСУ НА СТУПІНЬ ЗНЕСІРЧЕННЯ ГАСОВОЇ ФРАКЦІЇ

© Гайванович В.І., Панів П.М., Антонишин В.І., 2000

Державний університет "Львівська політехніка", кафедра ХТНГ

Стаття присвячена знесірчуванню прямогонної гасової фракції за допомогою селективного окислення сіркових сполук з подальшим їх відділенням. Вивчено вплив температури на ступінь знесірчення гасової фракції нафти.

The article deals with the problem of desulfurization jet fuel by sulfur substances selectively oxidation and the further separation this sulfur substances. Effect of temperature on the process of desulfurization jet fuel is studied.

Неухильне зростання форсованості сучасних повітряно-реактивних двигунів зумовлює підвищення вимог до якості реактивних палив, зокрема до їх хімічної і термоокислювальної стабільності. Стабільність реактивних палив, так само як інших моторних палив, залежить значною мірою від наявності у них гетеросполук. У найбільших кількостях до складу прямогонних гасових фракцій, які є основною сировиною для одержання реактивних палив, входять