

**ТЕХНОЛОГИИ СНИЖЕНИЯ БЕНЗОЛА  
В БЕНЗИНАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА****TECHNOLOGIES OF REDUCING BENZENE IN CATALITICALLY  
REFORMED GASOLINE**

Рассмотрены варианты технологий снижения бензола в бензинах каталитического риформинга с целью выявления основных недостатков и преимуществ каждой схемы. Одним из наилучших вариантов является использование процесса трансалкилирования бензола и фракции ароматических углеводородов C<sub>9+</sub> бензина риформинга, при котором полученный бензин даже без разбавления неароматическими компонентами, удовлетворяет требованиям стандартов Евро-4, Евро-5 по содержанию бензола. Кроме того, в полученном бензине на 6,1% масс. меньше ароматических углеводородов C<sub>9+</sub>, вызывающих нагарообразование в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания и увеличение выбросов сажи в атмосферу с отработавшими газами. Снижение содержания бензола и увеличение октанового числа получаемого бензина позволяют несколько снизить требования к неароматической составляющей, используемой при составлении композиций товарных высокооктановых бензинов.

Various technologies of reducing benzene in catalitically reformed gasoline were considered in order to identify the primary disadvantages and advantages of every scheme. One of the best variants is transalkylation of benzene and aromatic hydrocarbon fractions C<sub>9+</sub> of gasoline reforming, wherein the produced gasoline even without non-aromatic compounds dilution meets the Euro-4 and Euro-5 standard requirements in terms of benzene content. Besides, the produced gasoline contains 6,1 mass % less of aromatic hydrocarbons C<sub>9+</sub>, which cause carbonization in the cylinders of the internal combustion engine and an increase in soot emission with combustion gases. Reduction of benzene and increase in the octane number of the produced gasoline make it possible to lower the requirements to non-aromatic component used in commercial high-octane gasoline.

**Абдульминев К.Г., Манушков В.А.,  
Гибадуллин А.Х.**

**ФГБОУ ВПО «Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет», г. Уфа,  
Российская Федерация**

**K.G. Abdulminev, V.A. Manushkov,  
A.Kh. Gibadullin**

**FSBEI of HPE Ufa State Petroleum  
Technological University,  
Ufa, the Russian Federation**

**Ключевые слова:** бензин, каталитический риформинг, бензол, ароматические углеводороды, блок трансалкилирования, двигатель внутреннего сгорания, октановое число.

**Key words:** gasoline, catalytic reforming, benzene, aromatic hydrocarbons, transalkylation block, internal combustion engine, octane number.

В мировом производстве автомобильных бензинов наблюдается постоянная тенденция к ужесточению не только их эксплуатационных, но и экологических характеристик.

В постановлении Правительства Российской Федерации от 27.02.08 г. об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» особое внимание уделяется экологическим свойствам топлив. Эти свойства топлив, в свою очередь, определяются содержанием серы, ароматических углеводородов, в том числе бензола и непредельных углеводородов.

Одним из направлений улучшения экологических показателей автомобильных бензинов является снижение содержания в них ароматических углеводородов, и, в частности, бензола. Проблема снижения содержания бензола в бензинах особенно остро стоит перед отечественной нефтепереработкой. Это объясняется тем, что значительную долю в суммар-

ном фонде компонентов автомобильных бензинов в Российской Федерации составляют катализаторы установок риформинга (до 54 %), в которых содержание бензола может превышать 5 % об. (объемных) [1]. Отсюда вытекает задача разработки и внедрения дополнительных процессов переработки риформата с целью снижения содержания в нем бензола.

Технологии снижения содержания бензола в бензинах каталитического риформинга и соответственно в товарном бензине можно разделить на две группы:

1) удаление предшественников бензола из сырья риформинга. Удаление из сырья риформинга бензола и его предшественников — циклогексана и метилциклопентана достигается повышением температуры конца кипения легкой бензиновой фракции до 95–98°C в колонне разделения бензина. В результате содержание бензола в катализаторе риформинга на установках со стационарным слоем катализатора снижается до 1,1 % об., а на установках с непрерывной регенерацией катализатора — на 0,9% об. Но для нефтеперерабатывающей промышленности России такой подход малоэффективен, так как большинство установок работают под высоким давлением, а количество установок с НРК несущественно [1].

2) переработка риформатов. Основное количество бензола содержится во фракции 62–85°C, которую и желательно подвергать последующей переработке. Снижение бензола в продуктах риформинга возможно следующими методами:

- гидрирование бензола с образованием циклогексана, приводящее к некоторому снижению октанового числа компонента;

- экстракционное выделение чистого бензола, рентабельно только при его дальнейшем эффективном использовании;

- алкилирование низкомолекулярными олефинами, позволяющее не только решить проблему удаления бензола, но и повысить выход целевого высокооктанового компонента;

- гидроизомеризация бензола до циклогексана с последующей изомеризацией в метилциклопентан с некоторым увеличением октанового числа и выхода целевого компонента;

- трансалкилирование бензола и ароматических углеводородов  $C_{9+}$ , приводящее к снижению выхода целевой продукции;

- фракционирование риформата с получением набора фракций, смешиваемых затем в различных пропорциях для достижения необходимого результата, требующее дополнительной переработки одного из продуктов, содержащих основную долю бензола [2].

Исследуемая в данной работе технология включает риформинг прямогонной бензиновой фракции 85-180°C, ректификацию риформата с выделением бензолсодержащей фракции 62-85°C и фракции 150°C-к.к. (конец кипения), содержащей ароматические углеводороды  $C_{9+}$ , подвергаемые гидрокаталитической переработке (трансалкилирование бензола и ароматических углеводородов  $C_{9+}$ ), с целью снижения содержания бензола в бензине.

Для проведения исследований трансалкилирования ароматических углеводородов в составе фракций катализатора риформинга использовались лабораторная и пилотная установки проточного типа с реактором с неподвижным слоем катализатора, работающие под давлением водорода.

В качестве сырья при проведении исследований использовалась модельная смесь бензола и закилальной фракции 150 °C-к.к. ароматических углеводородов катализатора установки риформинга комплекса производства ароматики (КПА) ОАО «Уфанефтехим», взятых в соотношении 2:3 по массе, мольное соотношение бензол: ароматические  $C_{9+}$  составляет около 1:1.

Таблица 1. Характеристики риформата и выделенных фракций

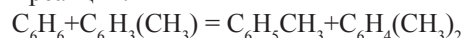
Показатели	Рифор-мат	Фракции			
		н.к-62°C	62-85°C	85-150°C	150°C-к.к.
Выход на рифор-мат, % масс.	100	15,0	11,2	53,7	20,1
Октановое число: ММ* ИМ*	86,4	80,0	71,2		98,0
	96,0	81,0	73,5		Более 100
Углеводородный состав, % масс.: парафинонафтен-овые	34,6	98,1	65,1	22,3	1,9
Ароматические, в т.ч.:	65,4	1,9	34,9	77,7	98,1
Бензол	5,3	1,9	33,2	1,6	
Толуол	17,2	-	1,7	31,8	-
$C_8$	23,5	-	-	43,3	1,3
$C_9$	19,4	-	-	1,0	96,8
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	776	674	700	803	865

\* — моторный и исследовательский методы  
н.к. — начало кипения

Исследование качества сырья и продуктов реакции проводилось с использованием стандартных аналитических методов. Углеводородный состав сырья и продуктов определялся хроматографически.

Для оценки предполагаемых результатов предложенного процесса были проведены термодинамические расчеты равновесных состояний некоторых реакций трансалкилирования бензола и ароматических углеводородов  $C_{9+}$ , протекающих в газовой фазе. Расчеты были проведены по методике [3] без учета влияния других, параллельно протекающих, реакций.

Для реакции:



Логарифм константы равновесия равен:

$$\lg K_p = \lg(P_T P_{KC} / P_B P_{ТБМ}),$$

где  $K_p$  — константа фазового равновесия;

$P_T, P_{KC}, P_B, P_{ТБМ}$  — парциальные давления толуола, ксилола, бензола и триметилбензола. Результаты термодинамического расчета показали, что теоретически конверсия бензола может достигать более 90 % при мольном соотношении бензол: ароматические  $C_9$  равном 1:4, а при соотношении 1:1 конверсия находится, в среднем на уровне 70 %.

Таблица 2. Результаты исследования переработки смеси бензола и закилальной фракции на катализаторе риформинга АП-64

№	Параметры процесса		Выход, % масс.	Углеводородный состав жидких продуктов реакции, % масс. (на продукты/на сырье)	Ароматические, в т.ч.:					
	Температура, °C	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>			парафино-нафтен-овые					
						Суммарные	Бензол	Толуол	$C_8$	$C_{9+}$
0			100,0	0,2	99,8	41,6	0	0,8	57,4	
1	400	1,0	87,1	47,7/41,5	52,3/45,6	7,3/6,4	0	1,0/0,9	44,0/38,3	
2	400	2,0	90,3	41,6/37,6	58,4/52,7	7,4/6,7	0	0,4/0,3	50,6/45,7	
3	450	1,0	85,3	17,5/14,9	82,5/70,4	22,1/18,9	3,0/2,6	5,2/4,4	52,2/44,5	
4	450	2,0	87,9	14,9/13,1	85,1/74,8	26,8/23,6	1,3/1,1	3,9/3,4	53,1/46,7	
5	450	3,0	93,1	9,3/8,7	90,7/84,4	32,6/30,3	0,9/0,8	1,6/1,5	55,6/51,8	
6	475	1,0	80,1	8,3/6,7	91,7/73,4	25,3/20,3	6,9/5,5	9,2/7,4	50,3/40,2	
7	475	2,0	83,6	6,2/5,3	93,8/78,3	29,2/24,4	4,6/3,8	7,8/6,5	52,2/43,6	
8	475	3,0	87,2	3,9/3,4	96,1/83,8	34,1/29,7	2,7/2,4	4,3/3,7	55,0/48,0	
9	500	1,0	76,9	2,3/1,8	97,7/75,1	32,1/24,7	2,9/2,2	5,3/4,1	57,4/44,1	
10	500	2,0	80,2	1,4/1,2	98,6/79,0	35,9/28,6	2,5/2,0	4,3/3,4	55,9/45,0	

Эксперименты проводились на промышленном алюмоплатиновом катализаторе риформинга АП-64, платину содержащем цеолитном катализаторе среднетемпературной изомеризации пентана фирмы «Sud-Chemice» («S.C.»), аналоге ИП-62, и промышленном цеолитсодержащем катализаторе трансалкилирования ароматических углеводородов ТА-4 фирмы UOP.

По результатам проведенных исследований по переработке смеси бензола и ароматических углеводородов C<sub>9+</sub>, можно сделать вывод о том, что наиболее активно и селективно реакции трансалкилирования аренов протекают на катализаторе ТА-4. Конверсия бензола при использовании катализатора ТА-4 (1,4ч<sup>1</sup>, 450°C) составляет 60 %.

На катализаторе АП-64 реакции трансалкилирования протекают в наименьшей степени. При этом на катализаторах АП-64 и «S.C.» при пониженных температурах преобладают реакции гидрирования

ароматических углеводородов, влияние которых на результаты процесса, в большей степени, прослеживается для АП-64. Кроме того, при использовании этих катализаторов с ростом температуры наблюдается довольно значительное деалкилирование алкилароматических углеводородов.

#### Выводы

Рассмотрен способ снижения содержания бензола в катализаторах риформинга жесткого режима, заключающийся в трансалкилировании бензола и ароматических углеводородов C<sub>9+</sub> в составе смеси фракций 62-85 °С и 150 °С-к.к. риформата.

Показана возможность применения катализаторов АП-64, «S.C.» и ТА-4 в процессе трансалкилирования бензола и ароматических углеводородов C<sub>9+</sub> в составе фракций 62-85 °С и 150 °С-к.к. риформата и установлено, что по активности и селективности оптимальным является катализатор ТА-4 фирмы UOP.

**Таблица 3.** Результаты исследования переработки смеси бензола и закилльной фракции на катализаторе гидроизомеризации «S.C.»

№	Параметры процесса		Выход, % масс.	Углеводородный состав жидких продуктов реакции, % масс. (на продукты/на сырье)					
	Температура, °С	Объемная скорость, ч <sup>1</sup>		парафино-нафтеновые	Ароматические, в т.ч.:				
					Суммарные	Бензол	Толуол	C <sub>8</sub>	C <sub>9+</sub>
0			100	0,1	99,9	42,8	0	0,7	56,5
1	375	1,0	85,8	19,3/16,6	80,7/69,3	24,1/20,7	3,6/3,1	4,3/3,7	48,7/41,8
2	375	2,0	88,1	17,5/15,4	82,5/72,7	26,2/23,1	2,7/2,4	3,3/2,9	50,3/44,3
3	400	1,0	83,6	8,5/7,2	91,5/76,4	29,2/24,4	5,8/4,8	6,6/5,5	49,9/41,7
4	400	2,0	85,3	7,3/6,1	92,7/79,2	31,5/26,9	4,4/3,8	5,1/4,4	51,7/44,1
5	425	1,0	81,3	6,7/5,4	93,3/75,9	24,8/20,2	10,2/8,3	13,8/11,2	44,5/36,2
6	425	2,0	83,7	5,9/5,0	94,1/78,7	25,4/21,3	9,3/7,8	12,4/10,3	47,0/39,3
7	425	3,0	87,9	3,1/2,4	97,3/85,5	31,3/27,5	6,7/5,9	7,3/6,4	52,0/45,7
8	450	1,0	77,5	4,3/3,3	95,7/74,1	28,3/21,9	13,8/10,7	15,9/12,3	37,7/29,2
9	450	2,0	80,0	3,2/2,5	96,8/77,5	30,0/24,0	12,6/10,1	14,7/11,8	39,5/31,6

Примечание\* Эксперименты проводились при давлении 3,0 МПа и расходе 750 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья

**Таблица 4.** Результаты исследования переработки смеси бензола и закилльной фракции на катализаторе ТА-4

№	Параметры процесса		Выход, % масс.	Углеводородный состав жидких продуктов реакции, % масс. (на продукты/ на сырье)					
	Температура, °С	Объемная скорость, ч <sup>1</sup>		парафино-нафтеновые	Ароматические, в т.ч.:				
					Суммарные	Бензол	Толуол	C <sub>8</sub>	C <sub>9+</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0			100,0	0,1	99,9	43,7	0	0,6	55,6
1	350	1,4	84,1	2,0/1,7	98,0/82,5	29,7/25,0	10,9/9,2	14,6/12,3	42,8/36,0
2	350	2,0	87,2	1,3/1,1	98,7/86,1	32,5/28,3	6,5/5,7	8,8/7,7	50,9/44,4
3	350	2,6	88,0	0,6/0,5	99,4/87,5	37,4/32,9	3,2/2,8	4,4/3,9	54,4/47,9
4	400	1,4	82,3	0,8/0,7	99,2/81,7	26,4/21,7	20,4/16,8	22,2/18,3	30,2/24,9
5	400	2,0	85,5	0,6/0,5	99,4/85,0	31,6/27,0	12,8/10,9	15,4/13,2	39,6/33,9
6	400	2,6	86,1	0,5/0,4	99,5/85,7	34,7/29,9	9,0/7,7	10,2/8,8	45,6/39,3
7	450	1,4	80,0	1,2/1,0	99,8/79,8	21,9/17,5	30,8/24,6	28,1/22,5	19,0/15,2
8	450	2,0	83,4	1,0/0,8	99,0/82,6	24,7/20,5	25,7/21,4	24,8/20,7	24,0/20,0
9	450	2,6	85,7	0,7/0,6	99,3/85,2	28,0/24,0	21,8/18,7	21,9/18,8	27,6/23,7
10	500	1,4	76,4	1,5/1,0	98,5/75,4	24,6/18,8	32,4/24,8	29,9/22,9	11,6/8,9

Примечание\* Эксперименты проводились при давлении 3,0 МПа и отношении водорода 1000 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Соловьев А.С. Технология получения компонента бензинов с пониженным содержанием бензола и ароматических углеводородов С9+ на основе риформата: дис... канд. техн. наук: 05.17.07. Уфа, 2003. 133 с.
2. Касьянов А.А. Модернизация технологии каталитического риформинга: дисс... канд. техн. наук: 05.17.07. Уфа, 2004. 119 с.
3. Введенский А.А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1960. 576 с.
4. Буй Чонг Хан. Получение высокооктановых автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов: дис... канд. техн. наук: 05.17.07. Уфа, 2008. 143 с.
5. Гайле А.А. Современное состояние и экологические проблемы российской нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии: учеб. пособие. СПб: СПбГИ(ТУ), 2012. 94 с.

## REFERENCES

1. Solovev A.S. Tehnologiya polucheniya komponenta benzinov s ponizhennym soderzhaniem benzola i aromaticeskikh uglevodorodov S9+na osnove riformata: dis. kand. tehn. nauk: 05.17.07. Ufa, 2003. 133 s. [in russian].
2. Kasyanov A.A. Modernizatsiya tehnologii kataliticheskogo riforminga: Diss. kand. tehn. nauk: 05.17.07: Ufa, 2004. 119 s. [in russian].
3. Vvedenskiy A.A. Termodinamicheskie raschety i neftehimicheskikh protsessov. - L: GOSTOPTHEIZDAT, 1960. 576 s. [in russian].
4. Buy Chong Han. Poluchenie vyisokooktanovyih avtomobilnyih benzinov s ponizhennym soderzhaniem aromaticeskikh uglevodorodov: Dis. kand. tehn. nauk: 05.17.07: Ufa, 2008. 143 s. [in russian].
5. Gayle A.A. Sovremennoe sostoyanie i ekologicheskie problemy rossiyskoy nefte dobyichi, neftepererabotki i neftehimii: ucheb. posobie. SPb: SPbGTI(TU), 2012. 94 s. [in russian].

*Абдульминев К.Г., д-р техн. наук, проф. кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация*

*K.G. Abdulminev, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Chair "Petroleum Engineering", FSBEI of HPE Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, the Russian Federation*

*Манушков В.А., магистрант гр. МТП21-12-01, ФГБОУ ВПО УГНТУ*

*г. Уфа, Российская Федерация  
V.A. Manushkov, Master Degree Student / Graduate Student of Group МТП21-12-01, FSBEI of HPE Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, the Russian Federation*

*Гибадуллин А.Х. магистрант, гр. МТП21-12-01, ФГБОУ ВПО УГНТУ,*

*г. Уфа, Российская Федерация  
A.Kh. Gibadullin, Master Degree Student / Graduate Student of Group МТП 21-12-01, FSBEI of HPE Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, the Russian Federation*

*e-mail: Avgur\_ufa@mail.ru*