

Tomislav Pokupčić

ISSN 0350-350X

GOMABN 51, 3, 239-250

Stručni rad / Professional paper

IZDVAJANJE BENZENA IZ REFORMAT BENZINA U NAFTNIM RAFINERIJAMA

Sažetak

U radu je opisana novoizgrađena destilacijska kolona za odvajanje heptana (deheptanizer) koja se upotrebljava za izdvajanje benzena iz reformat- benzina kao i destilacijska kolona (benzen-kolona) koja se prethodno upotrebljavala za izdvajanje benzena iz reformat-benzina. Izdvojeni benzen iz reformat-benzina prodaje se kao komercijalni produkt ili proizvod pod nazivom benzen-koncentrat. Usporedba opreme, mehaničkih karakteristika i procesnih parametara pokazuje da destilacijska kolona za odvajanje heptana u odnosu na destilacijsku kolonu za odvajanje benzena ima: veće dimenzije, tj. visinu, promjer i broj plitica, veće iskorištenje produkta, tj. veću dobivenu koncentraciju benzena u benzen-koncentratu, kao i neznatno veću potrošnju energenata i pomoćnih medija u provedbi destilacijskog procesa. Dobiveni rezultati potvrđuju kvalitetnu i pouzdanu upotrebu novoizgrađene destilacijske kolone za odvajanje heptana u svrhu izdvajanja benzena iz reformat- benzina.

EXTRACTION OF BENZENE REFORMATE GASOLINE IN THE OIL REFINERIES

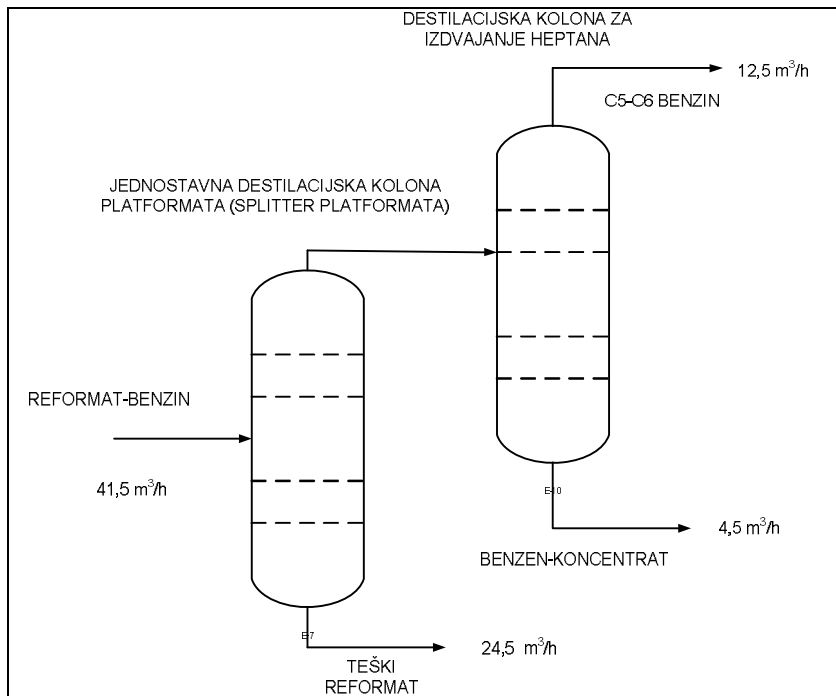
Abstract

In this paper, a newly constructed distillation column for separation of heptane (deheptanizer) which is used for extraction of benzene from reformat gasoline, as well as the distillation column (benzene-column) previously used for separation of benzene from reformat-gasoline, are described. Benzene separated from reformat gasoline has been sold as a commercial product or a product called benzene-concentrate. Comparison of equipment, of mechanical properties and process parameters shows that distillation column for separation of heptane compared to distillation column for separation of benzene has: larger dimensions, i.e. height, diameter and number of plates, higher product yield, i.e. the greater resulting concentration of benzene in benzene-concentrate, as well as a slightly higher consumption of fuels and auxiliary media used for the distillation process. These results confirm the high quality and reliable use of newly constructed distillation column for separation of heptane in order to extract benzene from reformat gasoline.

1. Uvod

Reformat-benzin ili platformat-benzin nastaje kao produkt u procesu katalitičkog reformiranja, a upotrebljava se kao jedna od komponenata za dobivanje motornih benzina ili u ovom slučaju kao sirovina u procesu izomerizacije. Benzen je aromatski kemijski spoj koji nastaje kao produkt katalitičkog reformiranja i prisutan je u reformat-benzinu. Benzen je vrlo stabilan kemijski spoj, teško se razgrađuje u atmosferi i vrlo je otrovan i štetan za zdravlje bilo da je prisutan u kapljevitij ili plinskoj fazi. U procesu izomerizacije količina benzena u reformat-benzinu ima za posljedicu povećanje potrošnje plinovitog vodika, zbog egzotermne kemijske reakcije zasićenja benzena s plinovitim vodikom (hidrogenacije). Egzotermnom kemijskom reakcijom oslobađa se velika količina topline i tako se troši dodatna količina vodika za hlađenje i održavanje radne temperature procesa.

Slika 1 prikazuje prosječne količine sirovine i produkata (teški reformat, C₅-C₆ benzin i benzen-koncentrat) koji se dobivaju destilacijskim postupkom na jednostavnoj destilacijskoj koloni platformata (reformiranja) i destilacijskoj koloni za izdvajanje heptana.



Slika 1: Shema jednostavne destilacijske kolone platformata i destilacijske kolone za izdvajanje heptana

Reformat-benzin u prosječnoj količini od 42,5 m³/h (u prosjeku sadrži 5 do 10 % m/m benzena) destilacijskim postupkom u jednostavnoj destilacijskoj koloni platformata razdvaja se na teški reformat (sadrži maks. 1 % m/m benzena). Teški reformat (prosječna količina od 24,5 m³/h) se zbog visoke vrijednosti oktanskog broja (IOB = 105) koristi za namješavanje motornih benzina. Vršna frakcija jednostavne destilacijske kolone platformata koja sadrži lakše komponente i benzen odlazi u destilacijsku kolonu za izdvajanje heptana. U vrhu te kolone dobiva se C5-C6 benzin u prosječnoj količini od 12,5 m³/h (maksimalno 1 % m/m benzena) koji se koristi kao sirovina u procesu izomerizacije, a u dnu kolone u količini od prosječno 4,5 m³/h dobiva se benzen-koncentrat.

U tablici 1 prikazan je sastav po komponentama reformat-benzina, teškog reformata, C5-C6 benzina i benzen-koncentrata.

Tablica 1: Sastav po komponentama reformat-benzina, teškog reformata, C5-C6 benzina i benzen-koncentrata

KOMPONENTA	REFORMAT-BANZIN	TEŠKI REFORMAT	KOMPONENTA	C5-C6 BENZIN	BENZEN-KONCENTRAT
NEAROMATI	37,1	16,3	<i>I-PENTAN</i>	23,9	1,5
BENZEN	6,1	0,6	BENZEN	0	68
TOLUEN	19,1	27,7	<i>1-PENTAN</i>	7,6	0
ETIL-BENZEN	3,1	4,5	<i>N-PENTAN</i>	21,7	0
P-KSILEN	3,9	5,7	<i>2,2-DIM-BUTAN</i>	4,9	3,6
M-KSILEN	9,35	13,5	<i>2-M-1-PENTAN</i>	18,9	4,2
O-KSILEN	4,4	6,5	<i>3-M-1-PENTAN</i>	12,4	1,5
C9-AROMATI	16,4	24,8	<i>2,4-DIM-PENTAN</i>	0	2,8
			<i>N-HEKSAN</i>	8,5	17,0

Zbog štetnosti benzena za okoliš i ljude potrebno ga je ukloniti iz reformat-benzina. Količina benzena koju smije sadržavati motorni benzin iznosi maks. 1 % m/m, a ukupna količina svih ostalih aromatskih ugljikovodika (toluena, ksilena, itd.) maks. 10 % m/m. Navedene količine benzena i aromatskih ugljikovodika u motornim benzinima propisane su normom oznake HRN EN 228:2010.

2. Opis, karakteristike i parametri procesne opreme

2.1. Opis destilacijske kolone za izdvajanje heptana (DH)

Slika 2a prikazuje novoizgrađenu destilacijsku kolonu za izdvajanje heptana (DH) koja se koristi za izdvajanje benzena iz reformat benzina. Reformat-benzin koji se izdvaja u vrhu destilacijske kolone upotrebljava se kao sirovina u procesu izomerizacije. Svi ugljikovodici teži od benzena prethodno se izdvajaju destilacijskim postupkom (zbog veće temperature vrelišta od temperature vrelišta benzena od 80,1 °C) u dnu jednostavne destilacijske kolone (splitter) platformata.

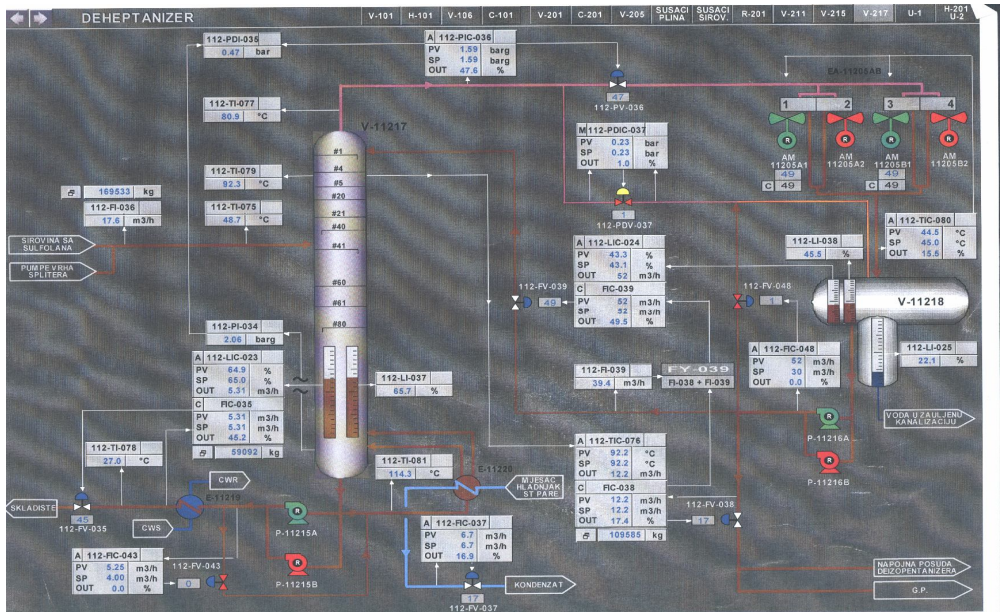


Slika 2a: Destilacijska kolona za izdvajanje heptana

Slika 2b prikazuje procesnu shemu destilacijske kolone za izdvajanje heptana (DH). Sirovina ili vršni produkt jednostavne destilacijske kolone (splittera) platformata zagrijana preko izmjenjivača topline sirovina/dno jednostavne destilacijske kolone platformata na temperaturu od 50 °C ulazi na 41 pliticu ili tavan destilacijske kolone za izdvajanje heptana (deheptanizera). Zagrijavanje dna destilacijske kolone za izdvajanje heptana se postiže parnim grijačem (E-11220). Vršne pare ili produkt vrha kondenzira se preko zračnog hladnjaka (EA-11205 AB) i sakuplja u posudu (V-11218). Dio količine produkta vrha iz posude (V-11218) vraća se u destilacijsku kolonu kao povratni tok (refluks); količina povratnog toka regulira se regulatorom temperature (112-TIC-076) otvaranjem ili zatvaranjem regulacijskog ventila (112-FIC-039), a ostali dio produkta vrha odlazi u proces izomerizacije. Također, produkt dna kolone benzen-koncentrat (*benzen rich cut*) odlazi u spremnike A1 ili A2.

2.2. Opis benzen-kolone

Slika 3a prikazuje destilacijsku kolonu za izdvajanje benzena (benzen-kolona) koja se upotrebljavala za dobivanje 99,9 % m/m benzena iz reformat-benzina. Benzen se na destilacijskoj koloni izdvajao bočno na petom tavanu ili plitici, a u dnu kolone preko dva izlaza izdvajali su se još teški aromati i toluen. Nakon prestanka proizvodnje 99,9 % m/m benzena, destilacijska kolona je modificirana za izdvajanje benzena iz reformat-benzina, na način da je zatvoren izlaz pete plitice ili tavana kolone, a otvoren vrh kolone. Također, na destilacijskoj koloni za izdvajanje benzena zatvoren je izlaz kolone za izdvajanje teških aromata.



Slika 2b: Shema DH destilacijske kolone



Slika 3a: Destilacijska kolona za izdvajanje benzena

Slika 3b prikazuje shemu destilacijske kolone za izdvajanje benzena. Ulazna sirovina (vrh splitera platformata) ulazi na 30 plitici, zagrijavanje destilacijske kolone postiže se parnim rebojlerom (E-8303), vršne pare koje nastaju zagrijavanjem kondenziraju se prolazeći kroz zračni hladnjak (E-8306) i odlaze u posudu vrha (V-8303). Iz posude vrha (V-8303) nekondenzirana plinska faza kojoj se tlak regulira regulacijskim ventilom tlaka (83-PRC-99) odlazi na spaljivanje na baklju. Kondenzirana faza iz posude (V-8303) jednim dijelom se vraća kao povratni tok (refluks) u destilacijsku kolonu, a količina povratnog toka regulira se regulatorom temperature (83-TI-61) otvaranjem ili zatvaranjem regulacijskog ventila (83-FRC-61). Ostali dio produkta vrha preko (83-FRC-57) odlazi u zasebni spremnik. Produkt dna destilacijske kolone, benzen-koncentrat, preko regulacijskog ventila (83-FRC-49) odlazi u spremnike (rezervoare) A1/A2.

2.3. Karakteristike i procesni parametri destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena

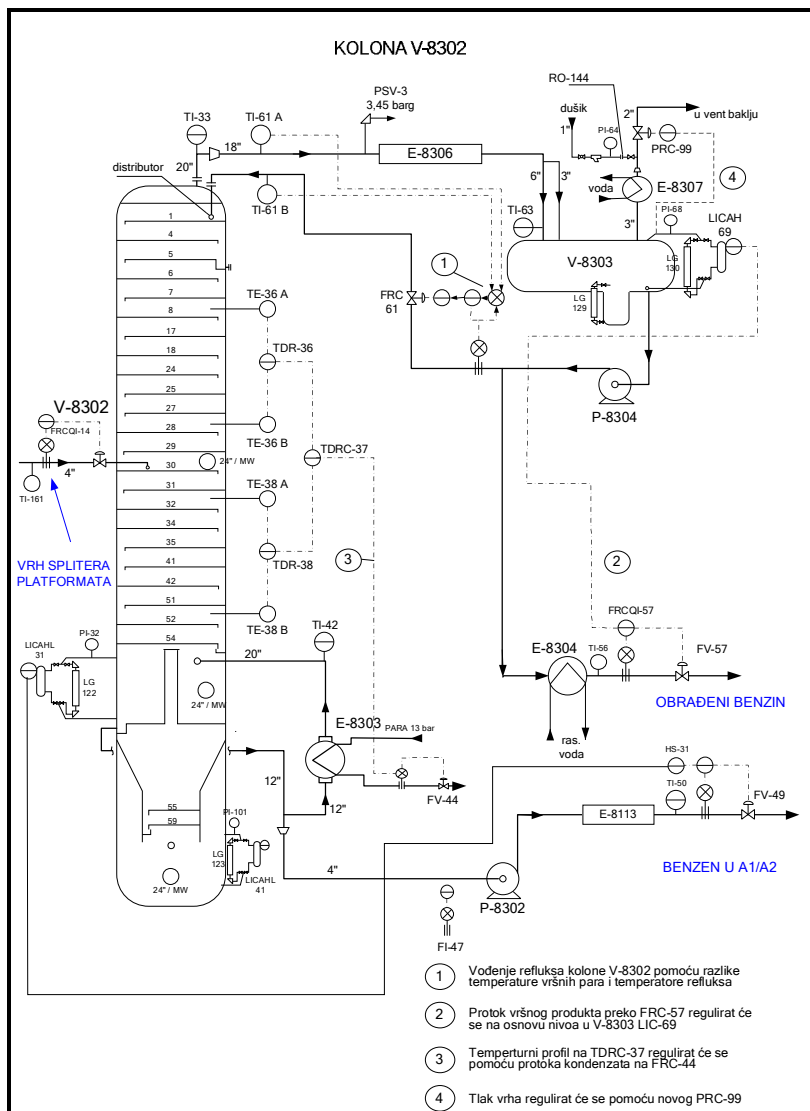
Tablica 2 prikazuje mehaničke karakteristike destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena. Iz mehaničkih karakteristika vidi se da destilacijska kolona za izdvajanje heptana ima veći broj tavana ili plitica i veći promjer od destilacijske kolone za izdvajanje benzena. Također, bitna razlika između ovih destilacijskih kolona je u izvedbi hlađenja medija vrha preko zračnih hladnjaka. Izvedba hlađenja ili regulacije temperature medija vrha na destilacijskoj koloni za izdvajanje heptana izvedena je promjenom broja okretaja ili brzine vrtnje elektromotora zračnoga hladnjaka. Na destilacijskoj koloni za izdvajanje benzena hlađenje medija vrha izvedeno je zakretanjem ili promjenom nagiba žaluzina na zračnome hladnjaku.

Tablica 2: Mehaničke karakteristike destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena

KARAKTERISTIKA	DESTILACIJSKA KOLONA ZA IZDVAJANJE HEPTANA	DESTILACIJSKA KOLONA ZA IZDVAJANJE BENZENA
Broj tavana	80	54
Materijal	Ugljični čelik	Ugljični čelik
Promjer	2,20 m	2,13 m
Visina/m	52,70 m	41,75 m

U tablici 3 navedena je potrošnja energenta i pomoćnih medija destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena. Energent koji se upotrebljava za zagrijavanje ovih dviju destilacijskih kolona je vodena para tlaka 13 bara i temperature od 320 °C do 350 °C. Iz podataka o količini potrošnje srednjotlačne pare vidi se da destilacijska kolona za izdvajanje heptana ima veću količinu potrošnje vodene pare od destilacijske kolone za izdvajanje benzena. Povećana potrošnja vodene pare na destilacijskoj koloni za izdvajanje heptana rezultat je manje temperature za 130 °C od vodene pare koja se upotrebljava na destilacijskoj koloni za izdvajanje benzena.

Također, potrošnja električne energije koja se upotrebljava za pokretanje pumpi i zračnih hladnjaka preko elektromotora povećana je na destilacijskoj koloni za izdvajanje heptana. Navedena povećana potrošnja električne energije destilacijske kolone rezultat je njezine veće visine, a samim time i veće snage njezinih elektromotora koji pokreću pumpe.



Slika 3b: Shema destilacijske kolone za izdvajanje benzena

Tablica 3: Energenti i pomoćni mediji destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena

ENERGENTI I POMOĆNI MEDIJI		
PARAMETRI	DESTILACIJSKA KOLONA ZA IZDVAJANJE HEPTANA	DESTILACIJSKA KOLONA ZA IZDVAJANJE BENZENA
ST para	9 902 kg/h	5 640 kg/h
Temperatura pare	200 °C	330 °C
El. energija	127,6 kW/h	116,8 kW/h
Dušik	0	88 m ³ /h
Rashladna voda	17,7 m ³ /h	23,5 m ³ /h

Kao pomoćni mediji za održavanje tlaka u destilacijskoj koloni za izdvajanje benzena koristi se dušik. Potrošnja dušika iznosi prosječno 88 m³/h ovisno o sastavu sirovine i radnom kapacitetu. Destilacijska kolona za izdvajanje heptana nema potrebu korištenja dušika za održavanje tlaka, tlak se održava upotrebom plinovitog medija vrha same destilacijske kolone. Potrošnja rashladne vode koja se koristi u vodenom hladnjaku (E-11219) za hlađenje produkta dna ili benzen-koncentrata smanjena je kod destilacijske kolone za izdvajanje heptana. Rezultat povećane potrošnje rashladne vode kod destilacijske kolone za izdvajanje benzena je upotreba dvaju vodenih hladnjaka (slika 3b).

U tablici 4 navedeni su projektni i radni parametri temperature, tlaka i povratnog toka destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena. Navedeni projektni parametri tlaka i temperature destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena su maksimalne vrijednosti tlaka i temperature koje se smiju pojaviti prilikom provedbe destilacijskog procesa, a da se ne dogodi oštećenje materijala i propuštanje medija u atmosferu.

Tablica 4: Projektni i radni parametri destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena

PARAMETRI	DESTILACIJSKA KOLONA ZA IZDVAJANJE HEPTANA	DESTILACIJSKA KOLONA ZA IZDVAJANJE BENZENA
Projektna temperatura	170 °C	302 °C
Projektni tlak	3,5 bara	3,48 bara
Temperatura vrha	81 °C	79,5 °C
Temperatura dna	138 °C	112 °C
Tlak	1,6 bara	1,7 bara
Povratni tok	44 m ³ /h	40 m ³ /h
Temperatura refleksa	43 °C	54 °C
Min. kapacitet	9,5 m ³ /h	9,5 m ³ /h
Maks. kapacitet	31,8 m ³ /h	28 m ³ /h

Navedeni radni parametri daju nam radne vrijednosti tlakova i temperatura za ispravnu provedbu i normalan režim rada destilacijskog procesa ove dvije destilacijske kolone. Iz radnih parametara vidimo da se destilacijski proces u jednoj i drugoj destilacijskoj koloni odvija pod približno istim tlakovima i temperaturama. Radna količina povratnog toka (refluksa) je veća za 4 m³/h kod destilacijske kolone za izdvajanje heptana, a njegova temperatura manja za cca 10 °C. Također, radni parametri minimalnog i maksimalnog kapaciteta ovih dvaju destilacijskih kolona približno su jednaki.

3. Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu provedeno je ispitivanje izdvajanja benzena iz reformat-benzina kod radnih parametara na destilacijskoj koloni za izdvajanje heptana u dva slučaja:

- dobivanje potrebne količine benzena u benzen-koncentratu unutar propisane zadane specifikacije proizvoda kao komercijalnog produkta za prodaju na tržištu
- dobivanje maksimalno moguće količine benzena u benzen-koncentratu.

Tablica 5: Specifikacija proizvoda benzen-koncentrat

ZNAČAJKA KVALITETE	JEDINICA	GRANIČNA VRIJEDNOST		METODA ISPITIVANJA
		najmanje	najviše	
Gustoća na 15 °C	kg/m ³	740,0	820,0	HRN EN ISO 3675
Destilacija: početak kraj	°C	60 75	75 110	HRN EN ISO 3405
Kemijski sastav: nearomati benzen toluen ksileni metilcikloheksan	% m/m	- 50	razlika do 100 70 0,06 0,01 0,12	ASTM D 6563
Boja		neobojen		VIZUALNO
Izgled		bistar bez mehaničkih nečistoća		VIZUALNO
Bromni broj	gBr/100g	2,5	5,0	HRN ISO 3839
Točka zamućenja	°C		-15	HRN EN 23015
Udjel sumpora	mg/kg		0,5	HRN EN ISO 20846
Udjel olova	mg/t		10	IP 224

4. Rezultati i diskusija

Kvaliteta benzen-koncentrata kao produkta dna destilacijske kolone za izdvajanje heptana mora biti ispunjena prikazanom specifikacijom proizvoda danom u tablici 5. Ista specifikacija mora biti ispunjena i za kvalitetu benzen-koncentrata koji se prethodno izdvajao kao produkt na destilacijskoj koloni za izdvajanje benzena (benzen-koloni). U specifikaciji su navedeni parametri (gustoća, početak i kraj destilacije, kemijski sastav, boja, izgled, bromni broj, točka zamućenja, količina sumpora i olova) te njihove minimalne i maksimalne vrijednosti koje moraju biti potvrđene ispitivanjem u laboratoriju prema zadanoj normi. U tablici 6 dani su neki od rezultata analize vrha i dna između destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena za određeni maseni postotak benzena u ulaznoj sirovini. Navedeni rezultati uzeti su kroz cijelu 2011. godinu. Reformat-benzin koji se destilacijskim postupkom izdvoji u vrhu jednostavne destilacijske kolone upotrebljava se kao sirovina za destilacijsku kolonu za izdvajanje heptana ili benzena. Navedeni reformat-benzin sadrži količinu benzena od 19 do 25 % m/m (tablica 6).

Tablica 6: Rezultati analize produkata destilacijskih kolona za izdvajanje heptana ili benzena

SIROVINA (REFORMAT- BENZIN)	DESTILACIJSKA KOLONA ZA IZDVAJANJE HEPTANA		SIROVINA (REFORMAT- BENZIN)	DESTILACIJSKA KOLONA ZA IZDVAJANJE BENZENA	
	% m/m benzena u vrhu	% m/m benzena u dnu		% m/m benzena u vrhu	% m/m benzena u dnu
21,50	0,84	57,1	20,86	0,93	53,2
20,72	0,73	58,1	22,52	0,70	53,1
20,50	1,13	58,4	22,75	0,81	55,7
21,09	0,80	61,7	22,43	0,68	53,3
19,84	0,78	58,5	23,44	0,65	56,3
21,14	0,47	60,8	25,14	1,15	58,4
20,37	0,65	65,3	24,33	0,81	59,9
21,03	0,80	61,4	23,60	1,07	54,3
20,74	0,52	57,0	21,79	0,94	53,3
21,86	0,86	56,5	21,83	0,88	51,6
19,74	0,62	63,5	22,42	0,72	53,5
19,66	1,48	63,9	21,09	0,91	53,4
21,24	1,36	58,2	21,01	1,55	53,8
20,42	1,29	62,6	19,98	1,29	58,1
20,70	0,88	60,2	22,36	0,93	54,8

Iz rezultata koji prikazuju maseni postotak benzena u produktima destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena vidi se da dobiveni benzen-koncentrat zadovoljava zadanu količinu benzena (minimalno 50 % m/m do maksimalno 60 % m/m) po ranije danoj specifikaciji proizvoda. Također i izračunate prosječne vrijednosti (zadnji redak u tablici 6) masenog postotka benzena u reformat-benzinu jednostavne destilacijske kolone, masenog postotka benzena u vrhu destilacijskih kolona za izdvajanje heptana i benzena odgovaraju specifikaciji poluproizvoda. Iz prosječnih vrijednosti vidljivo je da benzen-koncentrat koji je dobiven na DH destilacijskoj koloni sadrži za 5,4 % m/m veću količinu benzena od benzen-koncentrata koji je dobiven na destilacijskoj koloni za izdvajanje benzena, uz prosječno manju količinu benzena u reformat benzinu jednostavne destilacijske kolone (splitera platformata) od 1,6 % m/m.

Osim prosječnih rezultata količine benzena u benzen-koncentratu provedeno je praktično testiranje maksimalne koncentracije benzena u benzen-koncentratu koja se može postići na destilacijskim kolonama za izdvajanje heptana i benzena, a dobivene vrijednosti dane su u tablici 7.

Tablica 7: Maksimalna koncentracija benzena u benzen-koncentratu dobivena na destilacijskim kolonama za izdvajanje heptana i benzena

SIROVINA (REFORMAT- BENZIN)	DESTILACIJSKA KOLONA ZA IZDVAJANJE HEPTANA		SIROVINA (REFORMAT- BENZIN)	DESTILACIJSKA KOLONA ZA IZDVAJANJE BENZENA	
% m/m benzena	% m/m benzena u vrhu	% m/m benzena u dnu	% m/m benzena	% m/m benzena u vrhu	% m/m benzena u dnu
22,65	0,77	78,4	24,41	1,01	62,96

Iz rezultata maksimalnih koncentracija benzena u benzen-koncentratu vidi se da se veća koncentracija benzena u benzen-koncentratu može dobiti na destilacijskoj koloni za izdvajanje heptana u odnosu na destilacijsku kolonu za izdvajanje benzena.

5. Zaključci

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti slijedeće:

- 1) destilacijska kolona za izdvajanje heptana i težih spojeva može se u potpunosti upotrijebiti za izdvajanje benzena iz reformat-benzina isto kao i zasebna destilacijska kolona za izdvajanje benzena,
- 2) destilacijskom kolonom za izdvajanje heptana može se postići veća koncentracija benzena u benzen-koncentratu nego na destilacijskoj koloni za izdvajanje benzena,
- 3) potrošnja energenata i pomoćnih medija (vodene pare, električne energije, rashladne vode) u destilacijskom procesu nije znatnije uvećana između ovih dviju destilacijskih kolona.

Literatura

1. INA d.d., Sektor Rafinerije nafte Sisak, Proizvodnja: Foster Wheeler Mechanical Catalogue for Aromatics complex, Volume 1 (Pipeline), 1977 g.
2. INA d.d., Sektor Rafinerije nafte Sisak, Kontrola kvalitete: Pregled kvalitete proizvoda Sektora Rafinerija nafte Sisak, 2011 g.
3. Zvonimir Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, drugo izdanje, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.
4. Emir Cerić, Nafta – procesi i proizvodi, INA Industrija nafte d.d., Zagreb, 2006.

Ključne riječi:

destilacijska kolona, odvajanje heptana, odvajanje benzena, benzen-koncentrat

Key words:

distillation column, separation of heptane (deheptanizer), separation of benzene, benzen rich cut

Autor / Author

Tomislav Pokupčić, dipl. ing.; e-adresa/mail: tomlav.pokupcic@ina.hr
INA Industrija nafte d.d., Rafinerija nafte Sisak

Primljeno / Received

09.5.2012.

Prihvaćeno / Accepted

22.08.2012.