

УДК 665.644.44

**КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ АВТОБЕНЗИНОВ  
С ИНТЕГРАЦИЕЙ БЛОКА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ  
АРОМАТИЗАЦИИ СЫРЬЯ В УСТАНОВКУ РИФОРМИНГА**

**COMBINED TECHNOLOGY OF RECEIVING  
GASOLINE HIGH-OCTANE COMPONENTS WITH INTEGRATION  
OF PRELIMINARY RAW MATERIALS AROMATION UNIT  
IN REFORMING INSTALLATION**

**Т.А. Муниров, А.Р. Давлетшин, А.Ф. Ахметов, Р.Р. Шириязданов,  
Ю.А. Хамзин, А.В. Ганцев, А.А. Мунирова, Л.Н. Мунирова**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
г. Уфа, Российская Федерация**

**АО «Всероссийский научно-исследовательский институт  
по переработке нефти», г. Москва, Российская Федерация**

**Timur A. Munirov, Artur R. Davletshin, Arslan F. Akhmetov,  
Rishat R. Shiriyaздanov, Yunir A. Khamzin, Aleksandr V. Gantsev,  
Adel A. Munirova, Liliya N. Munirova**

**Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation  
All-Russia Research Institute of Oil Refining, Joint Stock Company,  
Moscow, Russian Federation**

**e-mail: [tmunirov@gmail.com](mailto:tmunirov@gmail.com)**

**Аннотация.** Одним из важнейших процессов вторичной переработки нефти является каталитический риформинг бензиновых фракций, позволяющий получить высокооктановый компонент товарного автобензина. Актуальным направлением исследований является поиск альтернативы до-

рогостоящему платиносодержащему катализатору, традиционно используемому в процессе.

В работе представлены результаты исследования процесса предварительной ароматизации бензиновой фракции с использованием цеолитсодержащего катализатора. Процесс проводился в диапазоне температур 350-430 °С, без подачи водородсодержащего газа, на протяжении 400 ч, после чего была проведена регенерация катализатора и осуществлен повторный пробег. Также исследован процесс классического риформинга с предварительной ароматизацией на цеолитсодержащем катализаторе, сделаны выводы о закономерностях ароматизации бензиновых фракций и предложена комбинированная технология получения высокооктанового компонента автобензина, включающая стадию предварительной ароматизации сырья и последующего его риформирования.

Доказана эффективность применения неплатиновых катализаторов на стадии предварительной ароматизации сырья риформинга. Исследованы каталитические системы, не содержащие благородных металлов, при различных параметрах процесса.

В результате экспериментального исследования выявлен наиболее эффективный катализатор на основе цеолита, обеспечивающий оптимальный баланс между содержанием целевых ароматических углеводородов (17,7 % об.) и массовым выходом жидкого продукта (93,4 % масс.).

Установлено, что применение цеолитсодержащего катализатора на стадии предварительной ароматизации сырья риформинга позволяет вовлечь линейные алканы в реакции дегидроциклизации с образованием аренов, что обеспечивает снижение доли реакций гидрокрекинга в последующих ступенях процесса.

Рассмотрены варианты ведения процесса предварительной ароматизации сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе как без, так и с подачей водородсодержащего газа. Для каждого из способов выявлены оптимальные технологические параметры. Так, для проведения безводород-

ного процесса температура составляет 350 °С, а для процесса с предварительной подачей водородсодержащего газа температура равна 400 °С.

Доказано, что применение прямогонного бензина, прошедшего стадию предварительной ароматизации на цеолитсодержащем катализаторе, в качестве сырья риформинга позволяет увеличить массовый выход риформата (с 84,2 % до 85,1 %) и содержание ароматических углеводородов (с 58,0 % об. до 63,4 % об.) по сравнению с классическим процессом.

Предложено техническое решение и показана принципиальная возможность осуществления комбинированного процесса реформирования прямогонного бензина, включающего стадию предварительной ароматизации с последующим риформированием.

**Abstract.** One of the most important processes of secondary oil refining is the process of gasoline fractions catalytic reforming, which allows to obtain a high-octane component of commercial gasoline. The research actual direction is the search for an alternative to expensive platinum-containing catalyst, traditionally used in the process.

The paper presents the researching results of preliminary aromatization of the gasoline fraction using a zeolite-containing catalyst. The process was carried out in a temperature range of 350-430 °С, without supply of hydrogen-containing gas, for 400 h, after which the catalyst was regenerated and a re-run was carried out. Conclusions are drawn about the regularities of aromatization of gasoline fractions and a combined technology for producing a high-octane component of gasoline, including the stage of raw materials preliminary aromatization and its subsequent reformation.

The efficiency of using non-platinum catalysts at the stage of preliminary aromatization of the reforming feedstock has been proven. Catalytic systems that do not contain noble metals have been studied with various process parameters.

As a result of the experimental study, the most effective zeolite-based catalyst was found, providing an optimal balance between the content of the target aromatic hydrocarbons (17.7 % by volume) and the mass yield of the liquid product (93.4 % by weight).

It was established that zeolite-containing catalyst use at the stage of preliminary aromatization of the reforming feedstock allows linear alkanes to be involved in dehydrocyclization reactions with the formation of arenes, which ensures a decrease in the fraction of hydrocracking reactions in subsequent stages of the process.

The options for conducting the process of preliminary aromatization of the reforming feedstock on a zeolite-containing catalyst, both with and without the supply of hydrogen-containing gas, are considered. For each of the methods identified optimal process parameters. So, for carrying out a hydrogen-free process, the temperature is 350 °C, and for a process with a preliminary supply of hydrogen-containing gas, the temperature is 400 °C.

It has been proven that the use of straight-run gasoline, which passed the preliminary aromatization stage on a zeolite-containing catalyst, as a reforming feedstock can increase the mass yield of reformat (from 84.2 % to 85.1 %) and the content of aromatic hydrocarbons (from 58,0 % vol. to 63,4 % vol.) Compared with the classical process.

A technical solution has been proposed and the principal possibility of implementing a combined process of reforming straight-run gasoline, including the stage of preliminary aromatization with subsequent reforming, is shown.

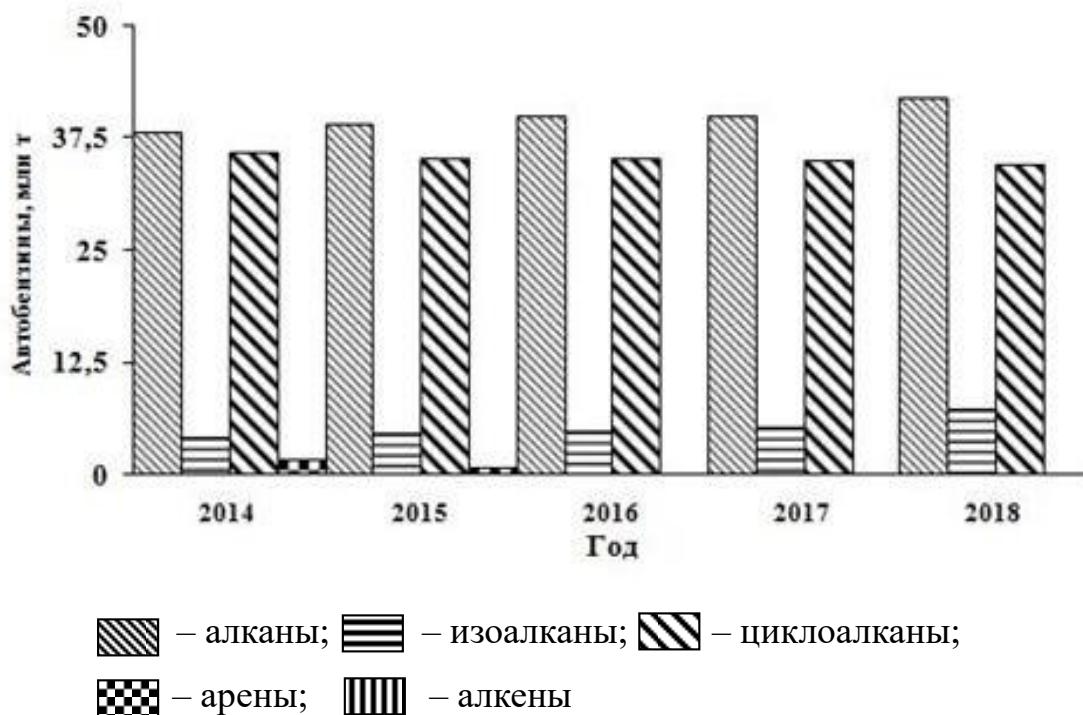
**Ключевые слова:** каталитический риформинг, бензин, октановое число, цеолитсодержащие катализаторы, водородсодержащий газ, платиносодержащий катализатор, ароматические углеводороды

**Key words:** catalytic reforming, gasoline, octane number, zeolite-containing catalysts, hydrogen-containing gas, platinum-containing catalyst, aromatic hydrocarbons

Значительную часть производства моторных топлив в России составляют автобензины. По различным оценкам, их доля в общем объеме производства углеводородного топлива составляет от 40 % до 60 %. Сокращение доходов населения и рост цен на АЗС способствуют снижению спроса на моторное топливо на внутреннем рынке. Несмотря на это отечественные НПЗ продолжают наращивать мощности производства и реализуют образующийся профицит через экспорт [1].

Снижение себестоимости компонентов моторных топлив и производство автобензинов, соответствующих требованиям международных экологических стандартов, являются перспективным направлением совершенствования технологических процессов нефтепереработки в сложившейся на рынке моторных топлив обстановке (рисунок 1).

Исторически сложилось так, что основным компонентом товарных автобензинов в России является риформат – продукт процесса каталитического риформинга, который характеризуется высоким октановым числом, за счет значительного (от 50 % до 60 %) содержания ароматических углеводородов. Процесс осуществляется в каскаде 3-4 реакторов со стационарным слоем платиносодержащего катализатора, распределенного в соотношении 1:3:7 при температурах 470-530 °С, давлении 1–3 МПа и при объемной скорости 1–2 ч<sup>-1</sup>. Основной вклад в октановое число риформата обеспечивают арены и изоалканы, образованные в результате реакций дегидрирования циклоалканов, дегидроциклизациииалканов и изомеризации углеводородов линейной структуры. Так как эти реакции имеют различные скорости и необходимое для конверсии время контакта с катализатором, их распределение по ступеням процесса неравномерно. Самые быстрые – реакции дегидрирования циклоалканов – преобладают в 1 реакторе с наименьшей загрузкой катализатора. Реакции дегидроциклизации и изомеризации протекают значительно медленнее, что обуславливает необходимость более длительного времени контакта с катализатором, а, значит, и его объема [2, 3].



**Рисунок 1.** Баланс спроса и предложения автобензина в 2014-2018 гг., млн т

Значительное влияние на технико-экономические показатели производства высокооктановых компонентов товарного автобензина оказывает длительность межрегенерационного пробега. На установках со стационарным слоем катализатора предусмотрено проведение периодической регенерации катализатора в среднем 1 раз в год. Строительство установок с непрерывной регенерацией катализатора по проектам UOP или Axens позволяет увеличить срок бесперебойного производства продукции и повысить эксплуатационные характеристики вырабатываемого компонента автобензина [4, 5]. Однако значительные капитальные затраты и длительный срок окупаемости являются «узким местом» подобных проектов, в то время как модернизация существующих установок выглядит более рациональным направлением для развития производства.

Масштабные исследования оптимизации процесса риформирования прямогонного бензина описаны в работах [6, 7]. Ректификация риформата с последующей его гидроизомеризацией позволяет получать высокоокта-

новые продукты (ОЧИМ = 100) с низким содержанием бензола (0,32 % масс.) [6]. Комбинированная технология позволяет повысить технико-экономические показатели процесса, однако для ее внедрения требуются значительные капитальные затраты и время для реализации проекта.

Немалое количество исследований посвящено тематике повышения эффективности катализаторов риформинга. Основные направления в этой области – увеличение длительности межрегенерационного пробега, повышение селективности целевых реакций за счет промоторов, а также поиск дешевой альтернативы платиносодержащим катализаторам.

В работе [8] описаны исследования платиносодержащих катализаторов, промотированных оловом. В результате был получен образец катализатора с высокой степенью распределения платины (96 %), что позволило повысить конверсию н-гептана в циклогептан с 5 % масс. до 12 % масс. и сократить метанирование с 9 % масс. до 1 % масс.

Перспективным направлением исследований, альтернативных платиновым катализаторам, является применение цеолитов в процессе каталитического риформинга. Так в работах [9–11] описаны эксперименты по риформированию н-гексана и н-гептана на различных цеолитсодержащих катализаторах. Исходя из углеводородного состава полученных продуктов оптимальная температура, при которой возрастает скорость реакций ароматизации, находится в диапазоне от 350 °С до 450 °С [10].

В работах [12, 13] приведены результаты исследований риформинга прямогонного бензина фр. 85–180 на цеолитсодержащих катализаторах в безводородной среде. Опытные испытания проводились при температуре процесса 440 °С, объемной скорости подачи сырья 1–3 ч<sup>-1</sup>. Массовый выход жидких продуктов составил 71,2 % при ОЧММ, равном 82,6 пунктам [12].

В настоящее время известны такие промышленные технологии получения компонентов товарных автобензинов с применением цеолитсодержащих катализаторов, как БИМТ [14], Цеоформинг [15], Суclar [16]. Особен-

ностями этих процессов являются их одностадийность и возможность переработки широких прямогонных нефтяных фракций, бензинов вторичных процессов и сжиженных газов.

При переработке фракций 35–360 °С на катализаторе БИМТ возможно получение высокооктановых бензинов, зимнего дизельного топлива и сжиженных газов. При переработке газовых конденсатов технология БИМТ позволяет увеличить выход бензина на 20–25 % по сравнению со стандартной схемой переработки. Процесс осуществляется при температуре 350–450 °С и давлении до 2 МПа. Длительность межрегенерационного пробега составляет 150–280 ч в зависимости от режимных параметров [14].

Процесс «Цеоформинг» направлен на получение автобензинов из низкооктановых фракций, выкипающих в пределах 35–200 °С. Особенностью процесса является отсутствие контура водорода, что позволяет снизить затраты на компрессорное оборудование [15].

В процессе *Suclar* пропан и бутан превращаются в ароматические углеводороды с использованием специальной каталитической системы. Сначала парафиновые углеводороды дегидрируются с образованием олефинов, последние реагируют друг с другом с образованием более длинных углеводородных цепей, которые затем в результате реакций превращаются в нафтены. Циклизация протекает в присутствии специального модифицированного цеолитного катализатора, содержащего инертное связующее с промотором на основе неблагородного металла. Получаемый в процессе жидкий продукт (концентрат бензола, толуола, ксилолов – БТК) практически не содержит парафинов и может использоваться в большинстве нефтехимических процессов после простой ректификации. Процесс осуществляется в одну стадию, при температуре 425 °С и давлении 0,9–1,0 МПа [16].

На основании литературных данных [6, 7, 9–13] выявлены такие преимущества применения цеолитов перед классическими катализаторами риформинга, как стабильность на протяжении экспериментов, устойчивость к каталитическим ядам, высокая антидетонационная стойкость полу-



ченных продуктов и их низкая стоимость. Однако для формулирования полноценных выводов о практической ценности использования цеолитсодержащих катализаторов необходимо проведение исследований, учитывающих значительное количество факторов: многокомпонентность сырья, широкий диапазон технологических параметров, длительность межрегенерационного цикла.

Таким образом, подбор условий, соответствующих каждому типу реакции, позволит повысить показатели эффективности процесса.

Ранее авторами проведен скрининг ряда неплатиновых катализаторов процессов дегидрирования в условиях предварительной ароматизации сырья риформинга, без предварительной подачи водородосодержащего газа. В итоге определено, что катализаторы, имеющие в своем составе Ni, Co, Mo, способствуют увеличению содержания аренов в продуктах на 10–14 % об. по сравнению с исходным сырьем при относительно мягких температурных условиях процесса – 350–450 °С [17]. Соответствующие результаты позволяют использовать катализаторы в процессе дегидрирования.

Помимо образцов с активной дегидрирующей функцией были исследованы цеолитосодержащие катализаторы при аналогичных режимных параметрах.

Составы исследуемых катализаторов представлены в таблице 1.

В результате наблюдалось увеличение содержания ароматических углеводородов в продуктах процесса при незначительных изменениях количества циклоалканов.

**Таблица 1.** Составы исследуемых катализаторов

Образец катализатора	Массовая доля компонентов катализатора
Катализатор 1	60–72 % SiO <sub>2</sub> + 38,0–25,6 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + 1,8–2,2 % Zn + 0,15 % Na <sub>2</sub> O
Катализатор 2	75 % SiO <sub>2</sub> + 23 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,05 % Na <sub>2</sub> O + + 0,5–1,0 % FeO

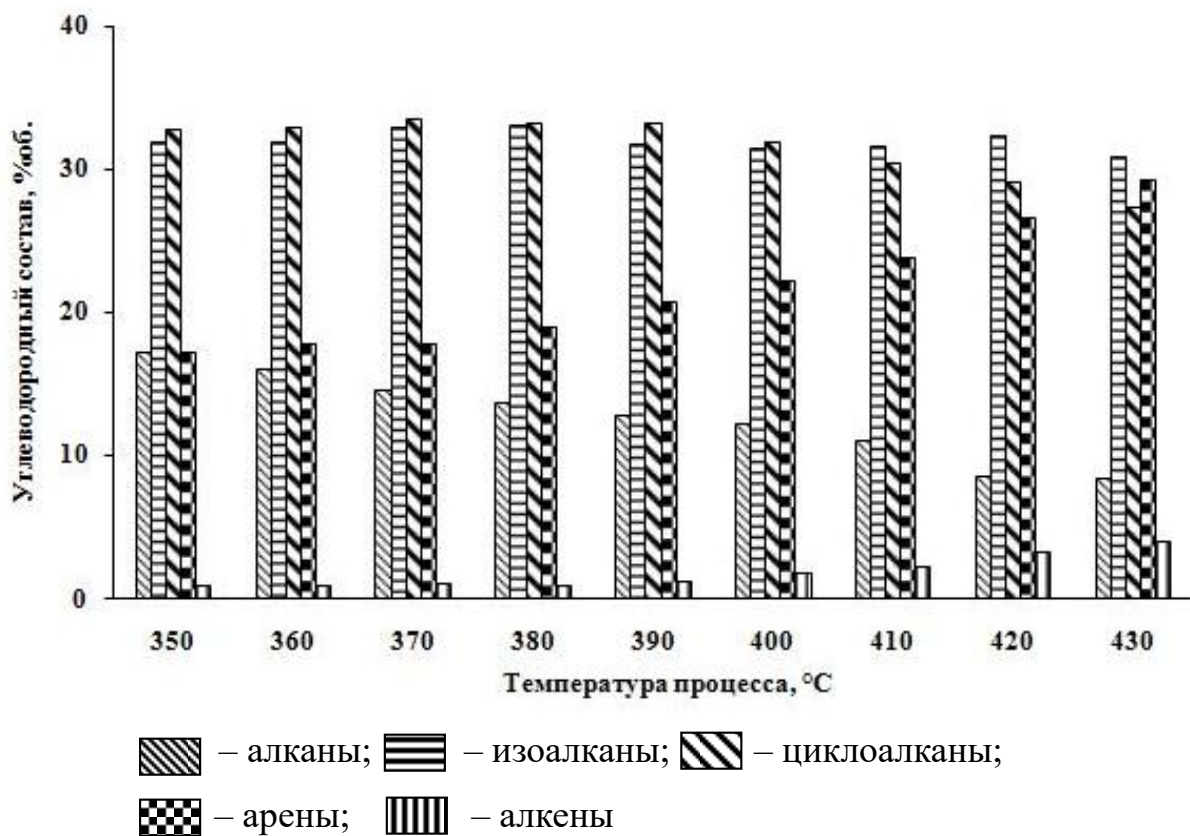
Таким образом, в ходе процесса риформирования прямогонного бензина на цеолитсодержащем катализаторе арены образуются преимущественно в результате реакций дегидроциклизации линейных алканов, что позволяет «перенести» эти труднопротекающие реакции из 3-го реактора на стадию предварительной ароматизации сырья, тем самым снизив нагрузку на платиносодержащий катализатор.

В работе [18] описаны исследования процесса ароматизации сырья риформинга при различных условиях: при температуре от 300 °С до 400 °С, объемной скорости подачи сырья от 1 до 4 ч<sup>-1</sup>, с предварительной подачей водородосодержащего газа. Установлено, что наибольшее увеличение содержания аренов зафиксировано в продуктах, полученных при температуре 400 °С и объемной скорости 1 ч<sup>-1</sup> и составляет 7,7 % масс. При увеличении объемной скорости подачи сырья до 2 ч<sup>-1</sup> количество аренов в катализаторе снизилось на 0,7 % масс.

Дальнейшие исследования работы катализатора 1 были направлены на изучение его стабильности в условиях длительного пробега при более жестких условиях, нежели предыдущие эксперименты. Начальная температура процесса 350 °С, давление 10 атм, объемная скорость 1 ч<sup>-1</sup>. Каждые 16 ч температура увеличивалась на 10 °С до 430 °С.

Длительность эксперимента составила 400 ч с промежуточной окислительной регенерацией.

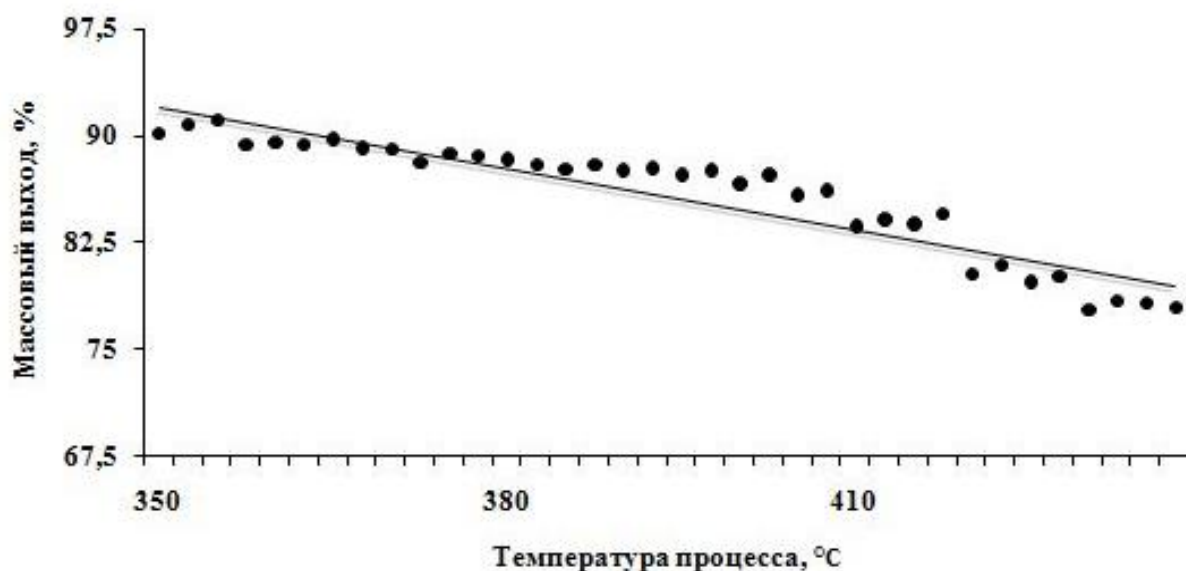
Графики изменения содержания ароматических углеводородов и выхода жидких продуктов представлены на рисунках 2–4.



**Рисунок 2.** Изменение углеводородного состава продуктов ароматизации бензина с ростом температуры (до регенерации), % об.



**Рисунок 3.** Изменение содержания ароматических углеводородов в продуктах ароматизации бензина от температуры (до регенерации), % об.



**Рисунок 4.** Изменение выхода продуктов ароматизации бензина от температуры (до регенерации), % масс.

Определено, что с ростом температуры количество аренов увеличивается, а содержание алканов линейной структуры углеводородов снижается. На участке кривой рисунка 4, соответствующего температурам от 350 °C до 410 °C, наблюдается равномерное увеличение количества ароматических углеводородов в продуктах – усредненное содержание аренов возрастает с 17,2 % об. до 23,8 % об. С аналогичной динамикой происходит снижение выхода жидких продуктов процесса от 90,3 % масс. до 84 % масс. Количество нафтенов и изоалканов в диапазоне температур от 350 °C до 410 °C изменяется незначительно и находится в пределах от 30,5 % об. до 33,5 % об. и от 31,5 % об. до 33,1 % об. соответственно. Содержание олефиновых углеводородов постепенно увеличивается с ростом температуры на протяжении всего эксперимента – плавно возрастает от 0,9 % об. до 2,3 % об. в диапазоне от 350 °C до 410 °C, а затем увеличивается до 4 % об. при достижении температуры процесса 430 °C. В диапазоне температур от 420 °C до 430 °C наблюдается резкое изменение углеводородного состава и массового выхода целевых продуктов. Количество аренов возрастает с 23,8 % об. при 410 °C до 29,3 % об. при 430 °C, содержание парафинов линейного строения при этих же температурах снижается с 11,1 % об. до

8,5 % об. Также происходит уменьшение содержания нафтенов с 30,5 % об. при 410 °С до 27,4 % об. при 430 °С. Выход жидкого катализата падает с 84,0 % масс. до 78,1 % масс. Резкое ухудшение показателей процесса, как правило, происходит в результате интенсификации протекания нежелательных реакций коксообразования. Увеличение содержания аренов объясняется крекингом линейных парафинов на фоне снижения общего выхода жидких продуктов.

Дальнейшее повышение температуры процесса было нецелесообразным, ввиду снижения активности катализатора. Последующая окислительная регенерация катализатора позволила восстановить его активность практически до прежнего уровня.

Процесс регенерации состоял из нескольких этапов.

На первом этапе катализатор подвергся азотной обработке в течение 1 ч при температуре 300 °С.

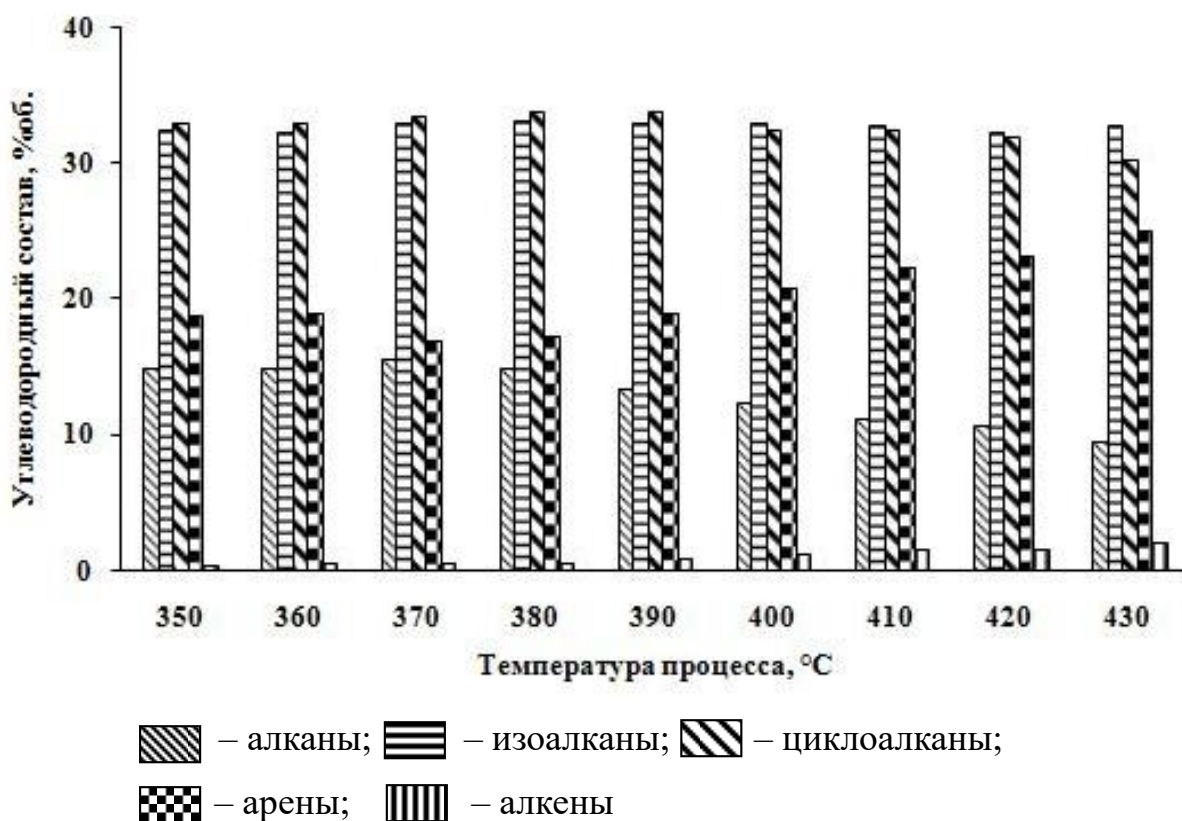
Дальнейший выжиг кокса происходил в присутствии азота и кислорода (1,5–2 % об.) с постепенным повышением температуры до 470 °С. Завершающий этап регенерации проводился в токе воздуха при температуре 530 °С, с последующим охлаждением азотом до 340 °С.

Далее были проведены повторные исследования процесса риформирования бензина на цеолитсодержащем катализаторе, при условиях аналогичных предыдущим экспериментам.

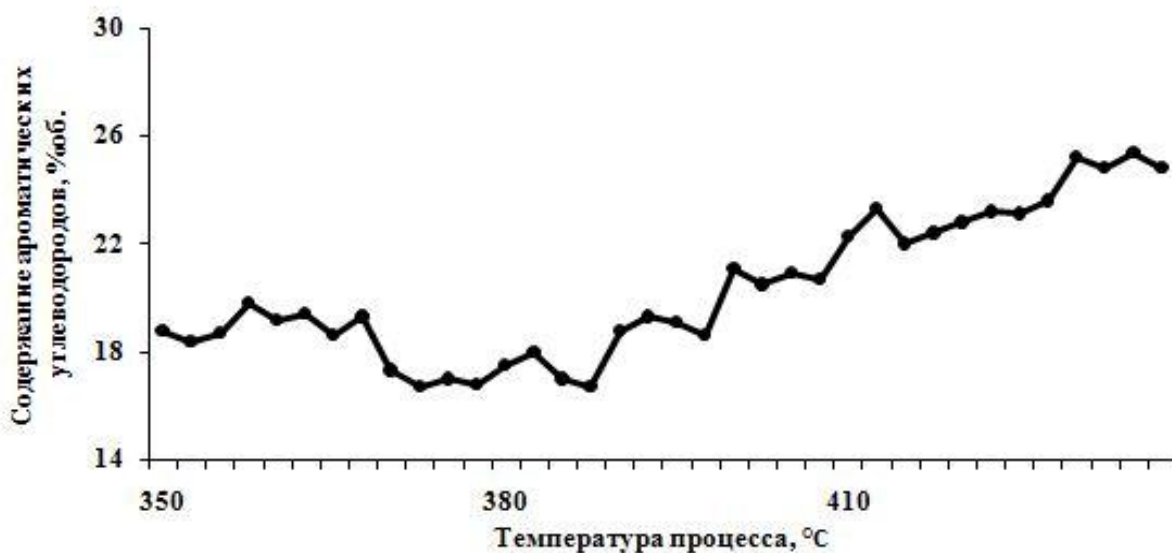
Результаты представлены на рисунках 5–7.

Как и в предыдущих экспериментах с увеличением температуры возрастает содержание ароматических углеводородов при одновременном снижении доли парафинов линейной структуры.

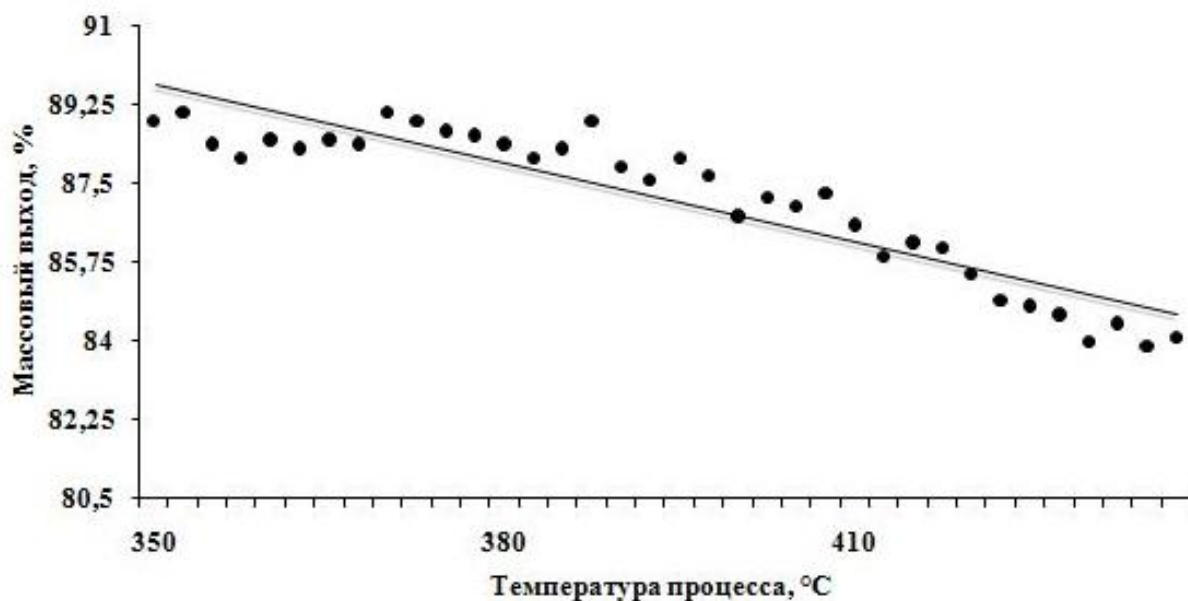
В диапазоне температур от 350 °С до 360 °С (18,9 % об. и 19,1 % об.), количество аренов в продуктах выше, чем при температурах от 370 °С до 380 °С (17,0 % об. и 17,3 % об.).



**Рисунок 5.** Изменение углеводородного состава продуктов ароматизации бензина с ростом температуры (после регенерации), % об.



**Рисунок 6.** Изменение содержания ароматических углеводородов в продуктах ароматизации бензина от температуры (после регенерации), % об.



**Рисунок 7.** Изменение выхода продуктов ароматизации бензина от температуры (после регенерации), % масс.

Стоит отметить, что в условиях предыдущего эксперимента количество ароматических углеводородов в продуктах, полученных при температурах 350 °C и 360 °C (17,2 % об. и 17,9 % об.), также ниже. При этом выход жидких продуктов при увеличении температуры процесса от 350 °C до 390 °C снижается с 88,6 % масс. до 87,8 % масс.

Приведенные выше данные позволяют сделать вывод о повышенной активности катализатора на начальном этапе повторных испытаний и, как следствие, последующем уменьшении выхода целевых продуктов ввиду снижения активности.

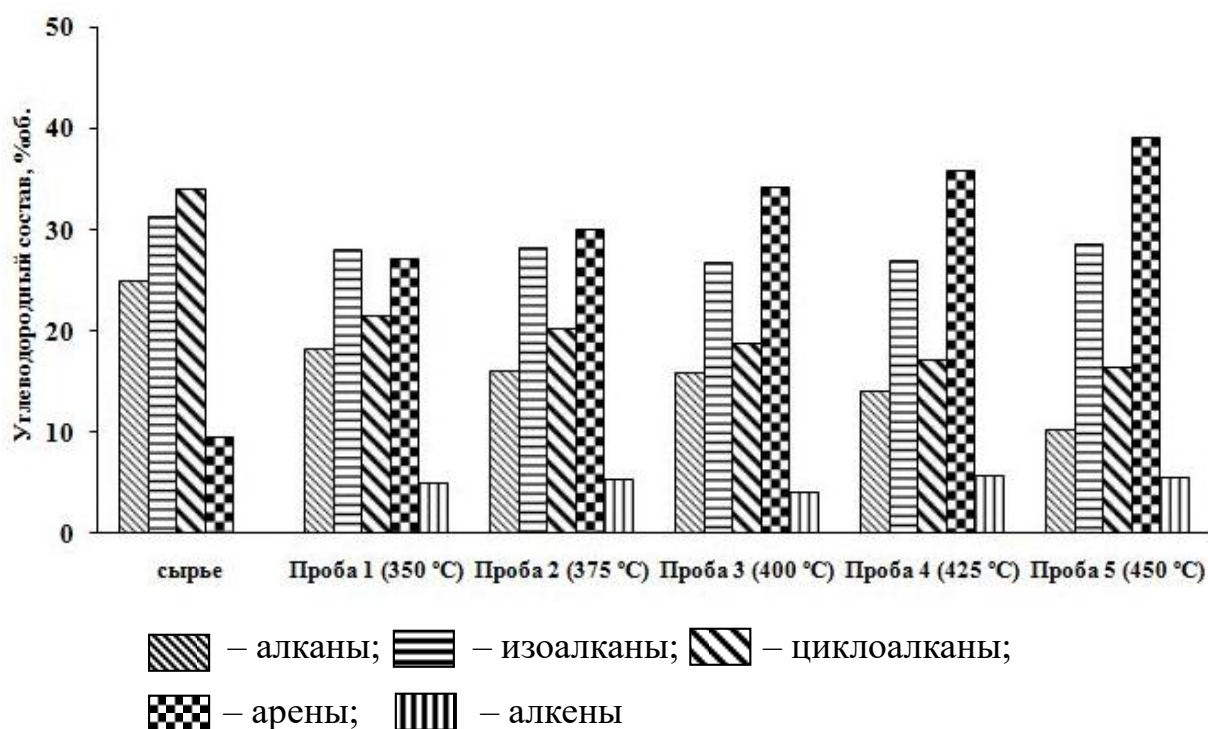
В продуктах, полученных при температурах от 390 °C до 430 °C, наблюдается стабильный рост содержания ароматических углеводородов. Содержание олефинов на протяжении всего периода испытаний возрастает без резких изменений от 0,5 % об. до 2,2 % об. Количество нафтенов при увеличении температуры процесса от 350 °C до 420 °C изменяется незначительно – в пределах от 32,1 % об. до 33,9 % об. Более существенное изменение доли нафтеновых углеводородов происходит при температуре 430 °C (снижается до 30,3 % об.).

Выход продуктов с ростом температуры от 350 °С до 430 °С снижается с 88,6 % до 84,1 %. При этом наиболее значительные изменения выхода жидкого катализата наблюдаются на участке соответствующего диапазону температур от 390 °С до 430 °С (рисунок 7).

С целью сравнения показателей работы исследуемого катализатора с промышленными образцами был проведен экспериментальный пробег с применением катализатора 2 в аналогичных предыдущим опытам условиях.

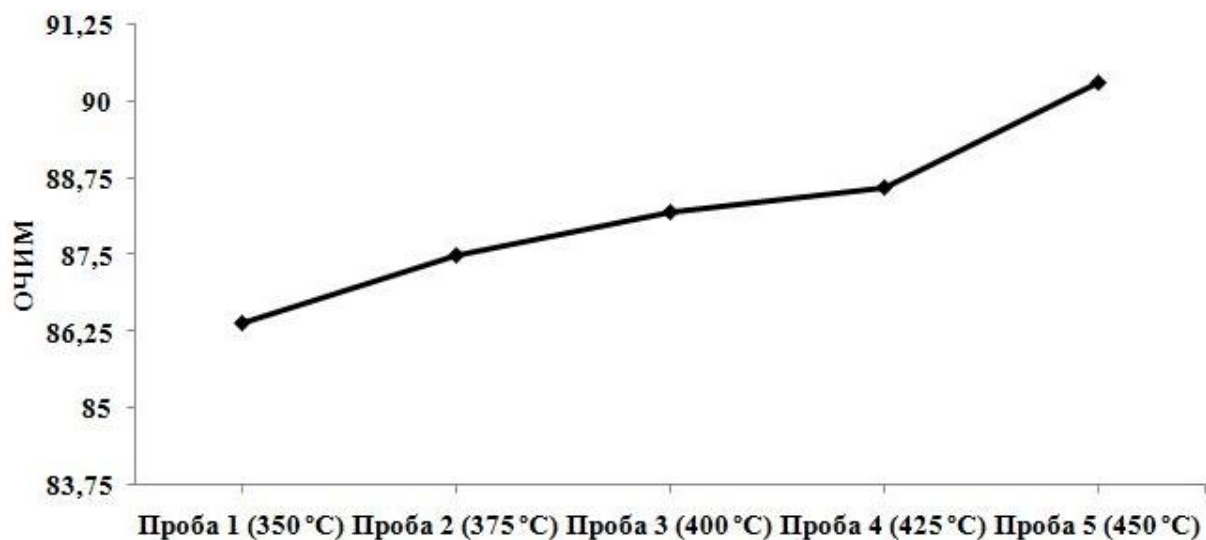
Углеводородный состав и массовый выход полученных продуктов представлены на рисунках 8–10.

С увеличением температуры содержание аренов в катализате возрастает от 27,1 % об. до 39,1 % об. При этом закономерно снижается содержание циклоалканов с 21,6 % об. до 16,4 % об. и алканов с 18,3 % об. до 10,3 % об.

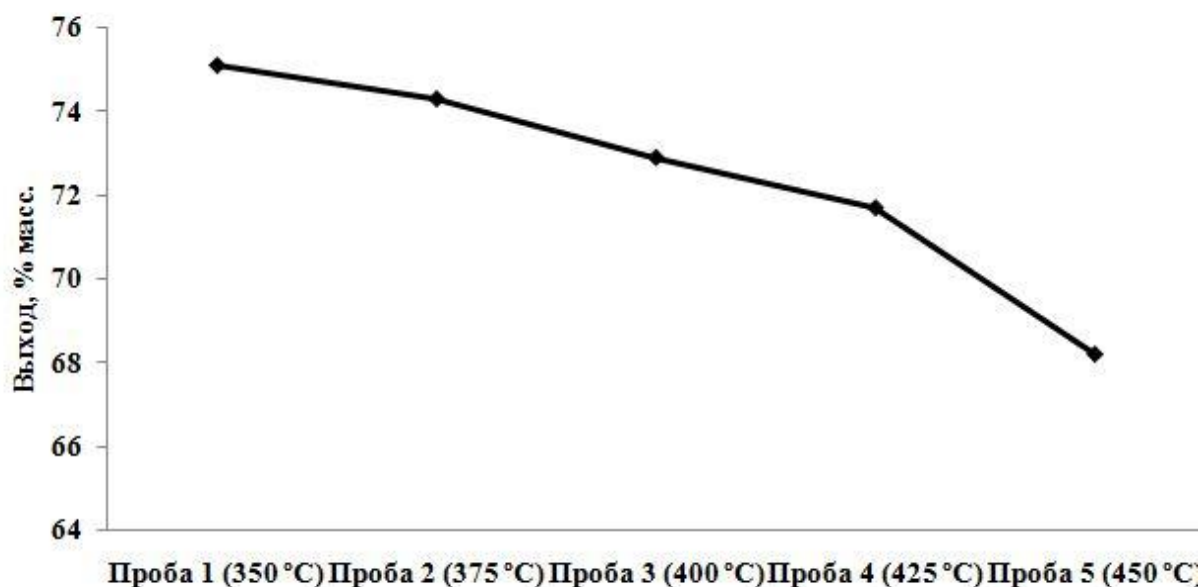


**Рисунок 8.** Углеводородный состав продуктов, полученных на катализаторе 2, % об.





**Рисунок 9.** Изменение ОЧИМ катализатора с ростом температуры процесса



**Рисунок 10.** Изменение массового выхода катализатора, полученных на катализаторе 2 с ростом температуры, % масс.

Стоит отметить, что наряду с целевыми реакциями дегидрирования и дегидроциклизации с ростом температуры активно протекают реакции гидрокрекинга, и, как следствие, снижение выхода жидких продуктов с 75,1 % до 68,2 %.

Сравнение углеводородных составов продуктов показывает, что катализатор 2 при равных условиях обеспечивает больший прирост ароматических углеводородов и, как следствие, октанового числа, за счет дегидриро-

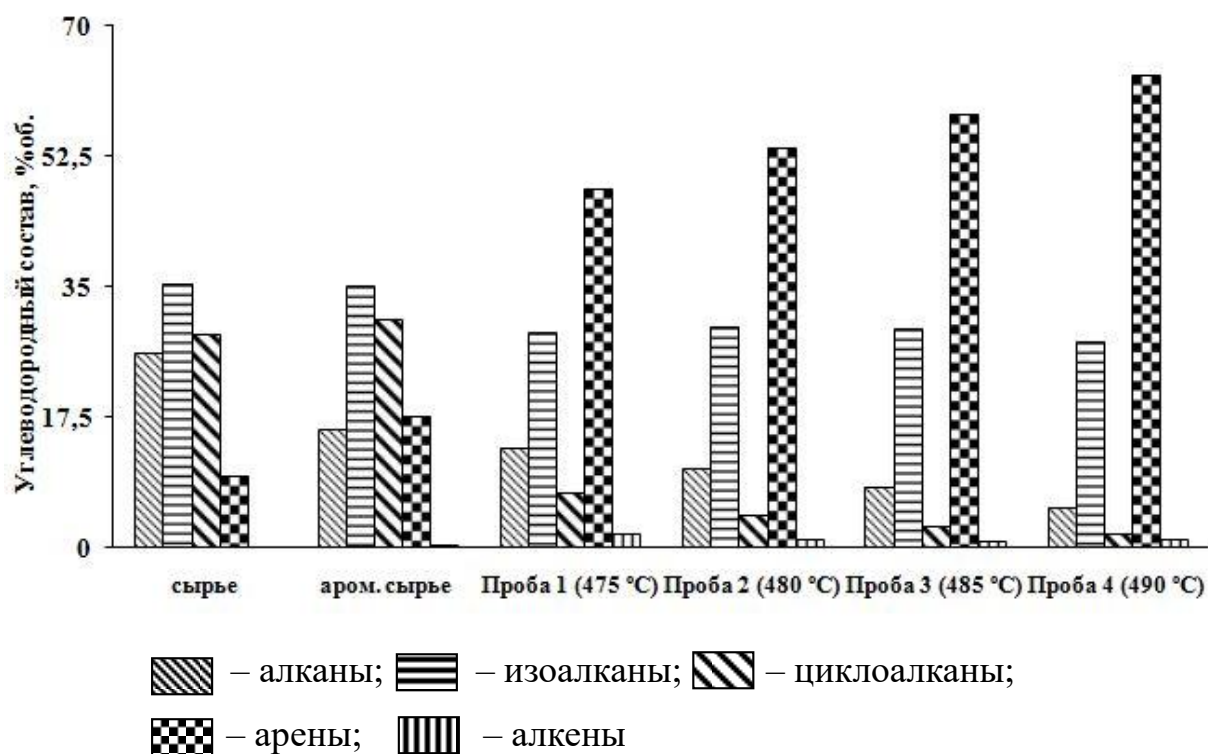
вания циклоалканов. Однако если рассматривать продукты, полученные на катализаторе 1, в качестве промежуточных, то можно выделить такие преимущества, как низкий выход газа (до 7 % масс.) по сравнению с процессом на катализаторе 2 (до 31,8 % масс.) и образование аренов, главным образом в результате реакций дегидроциклизации алканов, а не дегидрирования циклоалканов.

Анализ полученных данных позволил сформулировать и предложить комбинированный способ получения высокооктановых компонентов бензина, включающий в себя стадию предварительной ароматизации на катализаторе 1 с последующей стадией риформирования на платиносодержащем катализаторе (содержание Pt 0,3 % масс., содержание Re 0,4 % масс.).

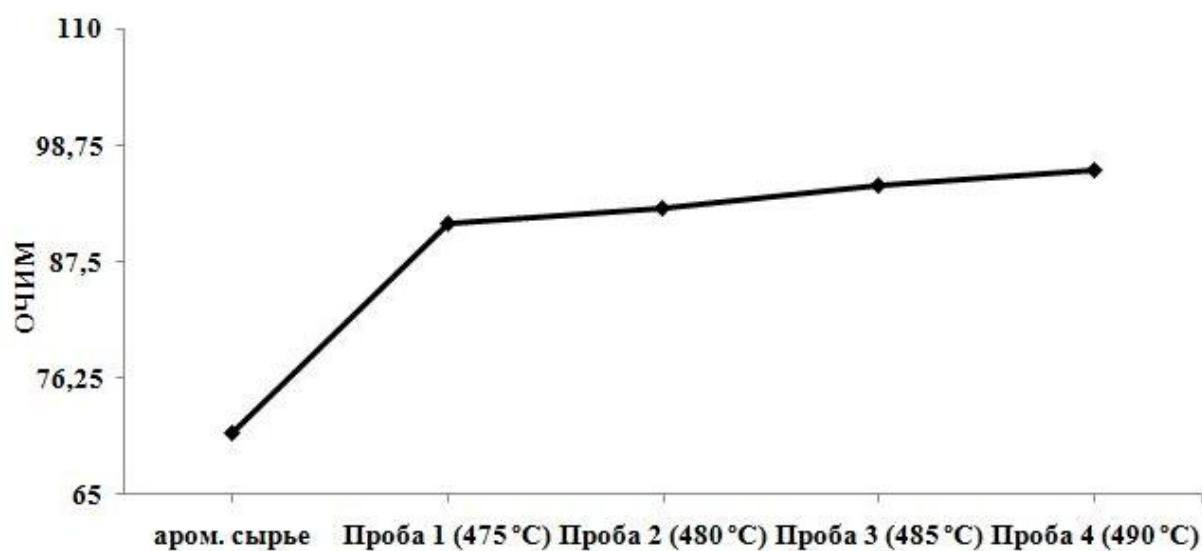
На первом этапе был наработан продукт в условиях безводородной ароматизации сырья на катализаторе 1 при температуре 400 °С и давлении 1 МПа. Далее полученный катализат подвергали процессу риформинга при  $P = 1,5$  МПа, объемной скорости подачи сырья  $1,5 \text{ ч}^{-1}$  в температурном диапазоне от 475 °С до 490 °С, соотношение водородосодержащего газа к сырью 750:1  $\text{нм}^3/\text{нм}^3$ . Углеводородный состав, октановые числа и массовые выходы полученных продуктов представлены на рисунках 11–13.

Выход ароматических углеводородов закономерно возрастает с 48,1 % об. до 63,4 % об. при увеличении температуры, а содержание алканов линейной структуры снижается с 15,9 % об. до 5,4 % об.

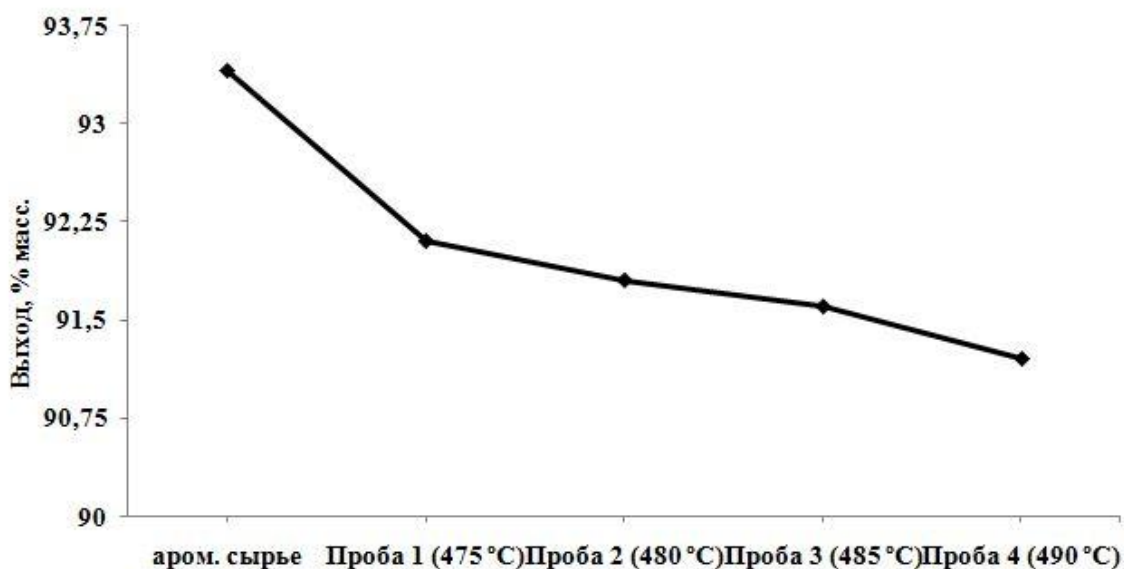
Для сравнительного анализа эффективности комбинированного процесса риформинга на предварительно ароматизированном сырье были проведены опытные пробеги, моделирующие процесс цеоформинга на катализаторе ИК-30 и классический процесс риформинга на платиносодержащем катализаторе Axens RG-682. Условия экспериментов приведены в таблице 2.



**Рисунок 11.** Углеводородный состав продуктов, полученных на платиносодержащем катализаторе, % об.



**Рисунок 12.** Изменение ОЧИМ продуктов, полученных на платиносодержащем катализаторе с ростом температуры



**Рисунок 13.** Изменение массового выхода катализата, полученного на платиносодержащем катализаторе с ростом температуры, % масс.

**Таблица 2.** Условия проведения экспериментальных пробегов

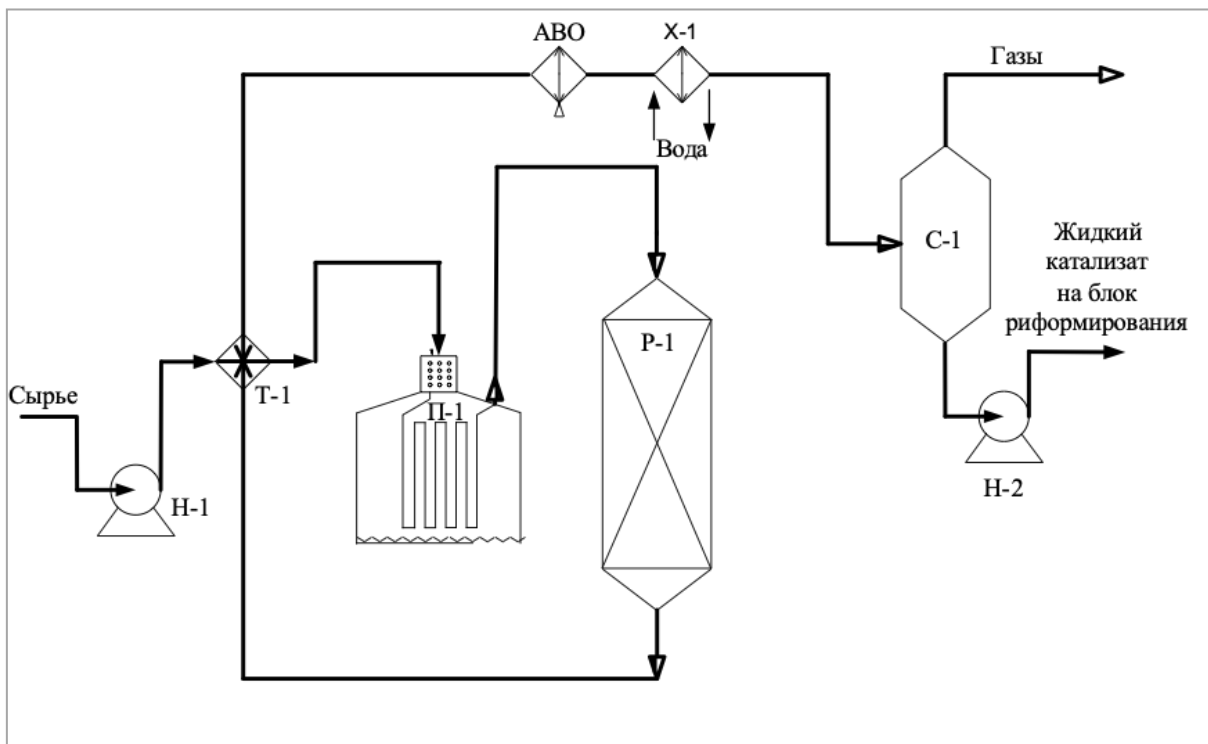
Технологические параметры	Цеоформинг	Риформинг
Температура, °С	450	490
Давление, МПа.	1,0	1,5
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	1,5	1,5
Соотношение водородсодержащего газа к сырью	-	750

Характеристики продуктов полученных в ходе опытных пробегов представлены в таблице 3.

**Таблица 3.** Показатели качества полученных катализатов

	Цеоформинг	Риформинг	Предварительная ароматизация + риформинг
Содержание аренов, % об.	39,1	58,0	63,4
Содержание бензола, % об.	1,1	0,98	0,47
Массовый выход, %	68,2	84,2	85,1
ОЧИМ	90,3	95,8	96,4

Таким образом, в результате проведенного исследования авторами предлагается принципиальная схема осуществления процесса риформинга с блоком предварительной ароматизации сырья (рисунок 14).



**Рисунок 14.** Принципиальная схема блока предварительной ароматизации сырья каталитического риформинга

Гидроочищенный прямогонный бензин насосом Н-1 прокачивается через межтрубное пространство теплообменника Т-1, после чего направляется в печь П-1. Далее нагретая газосырьевая смесь направляется в реактор Р-1, где осуществляется предварительная ароматизация сырья на цеолит-содержащем катализаторе. Газопродуктовая смесь на выходе из реактора передает тепло сырью в теплообменнике Т-1, далее проходит через блок АВО и водяной холодильник Х-1 и затем направляется в сепаратор С-1. Попадая в сепаратор С-1, газопродуктовая смесь отделяется от газов  $C_1-C_4$ , а жидкий катализат насосом Н-2 отправляется на блок риформирования.

Возможны технические решения, представляющие собой двухреакторную систему с поочередным регенерационным циклом и одnoreакторную систему с системой непрерывной регенерации, что позволяет увеличить

межрегенерационный пробег катализатора. Недостатком подобных систем является удорожание технологической установки, однако увеличение длительности непрерывной работы позволит повысить маржинальность проекта.

## **Выводы**

Доказана эффективность применения неплатиновых катализаторов на стадии предварительной ароматизации сырья риформинга. Исследованы каталитические системы, не содержащие благородных металлов, при различных параметрах процесса.

В результате экспериментального исследования выявлен наиболее эффективный катализатор на основе цеолита, обеспечивающий оптимальный баланс между содержанием целевых ароматических углеводородов (17,7 % об.) и массовым выходом жидкого продукта (93,4 % масс.).

Установлено, что применение цеолитсодержащего катализатора на стадии предварительной ароматизации сырья риформинга позволяет вовлечь линейные алканы в реакции дегидроциклизации с образованием аренов, что обеспечивает снижение доли реакций гидрокрекинга в последующих ступенях процесса.

Рассмотрены варианты ведения процесса предварительной ароматизации сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе как без, так и с подачей водородсодержащего газа. Для каждого из способов выявлены оптимальные технологические параметры. Так, для проведения безводородного процесса температура составляет 350 °С, а для процесса с предварительной подачей водородсодержащего газа температура равна 400 °С.

Доказано, что применение прямогонного бензина, прошедшего стадию предварительной ароматизации на цеолитсодержащем катализаторе, в качестве сырья риформинга позволяет увеличить массовый выход риформата (с 84,2 % до 85,1 %) и содержание ароматических углеводородов (с 58,0 % об. до 63,4 % об.) по сравнению с классическим процессом.

Предложено техническое решение и показана принципиальная возможность осуществления комбинированного процесса реформирования прямогонного бензина, включающее стадию предварительной ароматизации с последующим риформированием.

### **Список используемых источников**

1. Нефтяная отрасль России: итоги 2016 г. и перспективы на 2017-2018 гг. Часть 2: нефтепереработка и сбыт. М.: VYGONConsulting, 2017. 38 с.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. СПб.: Недра, 2013. 544 с.
3. Шарова Е.С., Фалеев С.А., Иванчина Э.Д., Гынгазова М.С., Полубоярцев Д.С., Кравцов А.В. Динамика свойств Pt-катализаторов риформинга в процессе промышленной эксплуатации // Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 48-53.
4. Pierre-Yves Le Goff. Современные катализаторы для реформинга // Нефтегазовые технологии. 2010. № 3. С. 93-96.
5. Крачилов Д.К., Тишкина О.Б., Елшин А.И., Кузора И.Е., Гурдин В.И. Анализ показателей работы российских и зарубежных катализаторов риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 3. С. 3-11.
6. Рабинович Г.Л., Тишкина О.Б., Волкова К.Л., Жарков Б.Б. Комбинированная переработка катализата риформинга с применением цеолитсодержащих катализаторов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 1. С. 8-12.
7. Кондрашев Д.О. Повышение выхода и качества риформата за счет совместного применения ступенчатого риформинга и процесса гидроизомеризации // Катализ в промышленности. 2017. № 1. С. 31-36.
8. Yanru Zhu, Zhe An, Jing He. Single-Atom and Small-Cluster Pt Induced by Sn (IV) Sites Confined in an LDH Lattice for Catalytic Reforming // Journal of Catalysis. 2016. No. 341. P. 44-54.

9. Hamoule T., Peyrovi M.H., Rashidzadeh M., Toosi M.R. Catalytic Reforming of n-Heptane over Pt/Al-HMS Catalysts // Catalysis Communications. 2011. No. 16. P. 234-239.

10. Кузьмина Р.И., Фролов М.П., Ливенцев В.Т., Ветрова Т.К., Ковнев А.В. Разработка цеолитсодержащего катализатора риформинга // Катализ в промышленности. 2010. № 6. С. 29-33.

11. Колесников С.И., Кильянов М.Ю., Икорников Д.М., Гуцин П.А., Иванов Е.В. Модифицирование катализаторов для процесса каталитического риформинга низкого давления // Наука и производство. 2013. № 1. С. 66-67.

12. Колесников И.М., Винокуров В.А., Кильянов М.Ю., Колесников С.И., Чеховская О.М. Особенности риформинга бензинов на смешанных цеолит Al-Co-Mo-O катализаторах // Нефть, газ и бизнес. 2010. № 5. С. 79-84.

13. Могалис М.А., Колесников С.И., Колесников И.М. Активность механической смеси катализаторов для процесса риформинга // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 2. С. 40-44.

14. Ечевский Г.В. Нетрадиционные пути получения моторных топлив и ценных химических продуктов из различных углеводородных фракций // Оборудование, разработки, технологии. 2016. № 1-3. С. 18-22.

15. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефтей и газовых конденсатов с применением процесса «Цеоформинг» // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 6. С. 809-822.

16. Козин В.Г., Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Абдуллин А.И. Современные технологии производства компонентов моторных топлив. Казань, 2009. 328 с.

17. Муниров Т.А., Давлетшин А.Р., Ахметов А.Ф., Шириязданов Р.Р., Хамзин Ю.А., Ганцев А.В., Амангельдиев Д.М. Исследование активности неплатиновых катализаторов в реакциях ароматизации сырья риформинга // Башкирский химический журнал. 2018. Т. 25, № 1. С. 38-44.



18. Муниров Т.А., Давлетшин А.Р., Ахметов А.Ф., Шириязданов Р.Р., Хамзин Ю.А., Ганцев А.В., Амангельдиев Д.М. Исследование процесса ароматизации сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе // Нефтегазовое дело. 2018. № 5. С. 58-77.

## References

1. *Neftyanaya otrasl Rossii: itogi 2016 g. i perspektivy na 2017-2018 gg. Chast 2: neftepererabotka i sbyt* [Russian Oil Industry: Results of 2016 and Prospects for 2017-2018. Part 2: Refining and Marketing]. Moscow, VYGON Consulting, 2017. 38 p. [in Russian].

2. Akhmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefti i gaza* [Technology of Deepoil and Gas Refining]. Saint-Petersburg: Nedra Publ., 2013. 544 p. [in Russian].

3. Sharova E.S., Faleyev S.A., Ivanchina E.D., Gyngazova M.S., Poluboyartsev D.S., Kravtsov A.V. Dinamika svoystv Pt-katalizatorov riforminga v protsesse promyshlennoy ekspluatatsii [Dynamics of Properties of Pt-reforming Catalysts in Industrial Operation]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry*, 2013, No. 3, pp. 48-53. [in Russian].

4. Pierre-Yves Le Goff. Sovremennyye katalizatory dlya riforminga [Modern Catalysts for Reforming]. *Neftegazovyye tekhnologii – Oil and Gas Technologies*, 2010, No. 3, pp. 93-96. [in Russian].

5. Krachilov D.K., Tishkina O.B., Elshin A.I., Kuzora I.E., Gurdin V.I. Analiz pokazateley raboty rossiyskikh i zarubezhnykh katalizatorov riforminga na otechestvennykh neftepererabatyvayushchikh zavodakh [Analysis of Performance Indicators of Russian and Foreign Reforming Catalysts at Domestic Refineries]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Processing and Petrochemistry*, 2012, No. 3, pp. 3-11. [in Russian].

6. Rabinovich G.L., Tishkina O.B., Volkova K.L., Zharkov B.B. Kombinirovannaya pererabotka katalizata riforminga s primeneniym tseolitsoderzhashchikh katalizatorov [Combined Processing of a Catalysate of Reforming with the Use of Zeolite Catalysts]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Processing and Petrochemistry*, 2011, No. 1, pp. 8-12. [in Russian].

7. Kondrashev D.O. Povysheniye vykhoda i kachestva riformata za schet sovmeznogo primeneniya stupenchatogo riforminga i protsessa gidroizomerizatsii [Improving the Yield and Quality of the Reformate through the Combined Use of Step Reforming and Waterproofing Process]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in the Oil Refining Industry*, 2017, No. 1, pp. 31-36. [in Russian].

8. Yanru Zhu, Zhe An, Jing He. Single-Atom and Small-Cluster Pt Induced by Sn (IV) Sites Confined in an LDH Lattice for Catalytic Reforming. *Journal of Catalysis*, 2016, No. 341, pp. 44-54.

9. Hamoule T., Peyrovi M.H., Rashidzadeh M., Toosi M.R. Catalytic Reforming of n-Heptane over Pt/Al-HMS Catalysts. *Catalysis Communications*, 2011, No. 16, pp. 234-239.

10. Kuzmina R.I., Frolov M.P., Liventsev V.T., Vetrova T.K., Kovnev A.V. Razrabotka tseolitsoderzhashchego katalizatora riforminga [Development of Zeolite Catalyst Reforming]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry*, 2010, No. 6, pp. 29-33. [in Russian].

11. Kolesnikov S.I., Kilianov M.Yu., Ikornikov D.M., Gushchin P.A., Ivanov E.V. Modifitsirovaniye katalizatorov dlya protsessa kataliticheskogo riforminga nizkogo davleniya [Modification of Catalysts for Catalytic Reforming Low Pressure]. *Nauka i proizvodstvo – Science and Production*, 2013, No. 1, pp. 66-67. [in Russian].

12. Kolesnikov I.M., Vinokurov V.A., Kilianov M.Yu., Kolesnikov S.I., Chekhovskaya O.M. Osobennosti riforminga benzinov na smeshannykh tseolit Al-Co-Mo-O katalizatorakh [Specific Features of Reforming of Gasoline Mixed Zeolite Al-Co-Mo-O Catalysts]. *Neft, Gaz i Biznes – Oil, Gas and Business*, 2010, No. 5, pp. 79-84. [in Russian].

13. Mogalis M.A., Kolesnikov S.I., Kolesnikov I.M. Aktivnost mekhanicheskoy smesi katalizatorov dlya protsessa riforminga [Activity of a Mechanical Mixture of Catalysts for the Reforming Process]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2006, No. 2, pp. 40-44. [in Russian].

14. Yechevskiy G.V. Netraditsionnyye puti polucheniya motornykh topliv i tsennykh khimicheskikh produktov iz razlichnykh uglevodorodnykh fraktsiy [Unconventional Ways of Obtaining Motor Fuels and Valuable Chemical Products from Various Hydrocarbon Fractions]. *Oborudovaniye, razrabotki, tekhnologii – Equipment, Development, Technology*, 2016, No. 1-3, pp. 18-22. [in Russian].

15. Stepanov V.G., Ione K.G. Proizvodstvo motornykh topliv iz pryamogonnykh fraktsiy neftey i gazovykh kondensatov s primeneniym protsessa «Tseoforming» [Production of Motor Fuels from Straight-Run Fractions of Oil and Gas Condensates Using the Zeoforming Process]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2005, Issue 13, No. 6, pp. 809-822. [in Russian].

16. Kozin V.G., Solodova N.L., Bashkirtseva N.Yu., Abdullin A.I. *Sovremennyye tekhnologii proizvodstva komponentov motornykh topliv* [Modern Technologies for the Production of Motor Fuel Components]. Kazan, 2009. 328 p. [in Russian].

17. Munirov T.A., Davletshin A.R., Akhmetov A.F., Shiriyazdanov R.R., Khamzin Yu.A., Gantsev A.V., Amangeldiyev D.M. Issledovaniye aktivnosti neplatinovykh katalizatorov v reaktsiyakh aromatizatsii syria riforminga [To Study the Activity of Non-Platinum Catalysts in the Aromatization Reactions of the Raw Material Reforming unit]. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal – Bashkir Chemical Journal*, 2018, Issue 25, No. 1, pp. 38-44. [in Russian].

18. Munirov T.A., Davletshin A.R., Akhmetov A.F., Shiriyazdanov R.R., Khamzin Yu.A., Gantsev A.V., Amangeldiyev D.M. Issledovaniye protsessa aromatizatsii syria riforminga na tseolitsoderzhashchem katalizatore [Study of the Process of Aromatization of Reforming Raw Materials on Zeolite-Containing Catalyst]. *Neftegazovoye delo – Oil and Gas Business*, 2018, No. 5, pp. 58-77. [in Russian].

### **Сведения об авторах**

#### **About the authors**

Муниров Тимур Артурович, соискатель ученой степени кандидата технических наук, УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Timur A. Munirov, PhD candidate, USPTU, Ufa, Russian Federation  
e-mail: tmunirov@gmail.com

Давлетшин Артур Раисович, канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология нефти и газа», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Artur R. Davletshin, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Oil and Gas Technology Department, USPTU, Ufa, Russian Federation  
e-mail: fueldep@inhp.ru

Ахметов Арслан Фаритович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Arslan F. Akhmetov, Doctor of Engineering Sciences, Professor of Oil and Gas Technology Department, USPTU, Ufa, Russian Federation  
e-mail: tngrusoil@mail.ru

Шириязданов Ришат Рифкатович, д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник Управления научных исследований и разработок, УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Rishat R. Shiriyazdanov, Doctor of Engineering Sciences, Leading Researcher of Research and Development Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: petroleum9@bk.ru

Хамзин Юнир Азаматович, канд. техн. наук, главный специалист научно-производственного цеха АО «ВНИИ НП», г. Москва, Российская Федерация

Yunir A. Khamzin, Candidate of Engineering Sciences, Chief Specialist of Research and Production Department, VNII NP JSC, Moscow, Russian Federation

e-mail: yunirkh@bk.ru

Ганцев Александр Викторович, канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология нефти и газа», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Aleksandr V. Gantsev, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Oil and Gas Technology Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: a.v.ganzev@yandex.ru

Мунирова Адель Артуровна, магистрант кафедры «Технология нефти и газа», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Adel A. Munirova, Undergraduate Student of Oil and Gas Technology Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: adel.munirova@mail.ru

Мунирова Лилия Наильевна, канд. техн. наук, доцент кафедры  
«Комплексный инжиниринг и компьютерная графика», УГНТУ, г. Уфа,  
Российская Федерация

Liliya N. Munirova, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor  
of Complex Engineering and Computer Graphics Department, USPTU, Ufa,  
Russian Federation

e-mail: munirova@mail.ru