

УДК 541.6+665.6

<https://doi.org/10.37878/2708-0080/2020.006>

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ СМЕСИ НЕФТЕЙ ЮЖНОГО РЕГИОНА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



Е.К. КАЛДЫГОЗОВ^{1*},
доктор химических наук,
профессор кафедры
«Нефтепереработка и
нефтехимия»



В.М. КАПУСТИН²,
доктор технических наук,
профессор,
заведующий кафедрой
«Технология переработки
нефти»



Г.М. ИЗТЛЕУОВ¹,
кандидат химических
наук, доцент кафедры
«Экологии»



Б.А. АБДИКЕРИМОВ¹,
докторант PhD кафедры
«Нефтепереработка и нефтехимия»



Э.С. ТЛЕУБАЕВА¹,
докторант PhD кафедры
«Нефтепереработка и нефтехимия»

*Автор для переписки. E-mail: kaldygozov44@mail.ru

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,
Республика Казахстан, 160012, г. Шымкент, пр-т Тауке Хана, 5

²РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, пр-т Ленинский, 65, корпус 1

В статье рассматриваются результаты исследования процесса каталитического риформинга прямогонного бензина, полученного из смеси нефти месторождений, расположенных в Южном регионе Казахстана. Изучен индивидуальный и групповой углеводородный состав исходного гидроочищенного бензина и риформата с целью установления степени превращения углеводородов на разных этапах каталитического риформинга. В результате исследования процесса каталитического риформинга прямогонного бензиновой фракции (85–180°С) установлен химизм и механизм реакций, которые основываются на следующих реакциях: дегидроциклизация парафиновых углеводородов, дегидрирование и дегидроизомеризация нафтеновых, изомеризация нафтеновых и парафиновых углеводородов. Сравнение физико-химических свойств и группового углеводородного состава гидрогенизата и продуктов риформинга показывает, что сумма n-парафиновых и нафтеновых углеводородов после каталитического риформинга уменьшается в 3–4 раза по сравнению с исходным бензином, а концентрация ароматических углеводородов значительно возрастает за счет реакции дегидрирования цикланов и дегидроциклизации нормальных парафинов.

Полученные данные по изменению группового и индивидуального углеводородного состава бензина на разных этапах процесса каталитического риформинга могут служить обоснованием для оптимального управления технологическим процессом каталитического риформинга, что является приоритетным направлением в производстве качественных сортов моторного топлива, а также в развитии нефтехимии при переработке местного нефтегазового сырья Республики Казахстан.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бензин, риформат, каталитический риформинг, механизм, гидрогенизат, гидроочистка, катализатор.

БЕНЗИНДІ ФРАКЦИЯНЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ РИФОРМИНГІ ҚОСПАНЫ МҰНАЙ ОҢТҮСТІК ӨҢІРІНІҢ, ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

Е.К. КАЛДЫГОЗОВ¹, химия ғылымдарының докторы, «Мұнай өңдеу және мұнай химиясы» кафедрасының профессоры

В.М. КАПУ СТИН², техникалық ғылым докторы, профессор «Мұнай өңдеу технологиясы» кафедрасының меңгерушісі

Г.М. ИЗТЛЕУОВ¹, химия ғылымдарының кандидаты, «Экология» кафедрасының доценті

Б.А. АБДИКЕРИМОВ¹, «Мұнай өңдеу және мұнай химиясы» кафедрасының PhD докторанты

Э.С. ТЛЕУБАЕВА¹, «Мұнай өңдеу және мұнай химиясы» кафедрасының PhD докторанты

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті,
Қазақстан Республикасы, 160012, Шымкент қ., Тәуке хан даңғылы, 5

²Губкин атындағы Ресей мемлекеттік мұнай және газ университеті
(Ұлттық зерттеу университеті),
Ресей, 119991, Мәскеу, Ленин даңғылы, 65, 1 корпус

Бұл мақалада Қазақстанның оңтүстік аймағынан шығатын мұнайларқоспасынан тікелей айдау арқылы алынған бензинді каталитикалық риформинг процесінде зерттеу

нәтижелері қарастырылған. Бастапқы гидротазаланған бензиннің жеке және топтық көмірсутектер құрамы каталитикалықриформинг процесініңәртүрлі кезеңдерінде өзгеру дәрежесін анықтау мақсатында зерттелді. Риформингпроцесінің әртүрлі кезеңдерінде алынған бензиндердің сапалық сипаттамаларын анықтау арқылы каталитикалық риформинг процесінде жүретінреакция механизмінің өзгеру дәрежесінің заңдылықтарын анықтауға мүмкіндік туады. Тікелей айдау бензин фракцияларын (85–180°C) каталитикалық риформинг процесін зерделеу нәтижесінде химия және реакция механизмі құрылды, олар келесі реакцияларға негізделеді: парафинді көмірсутектерді дегидроциклизациялау, нафтендік және нафтендік парафиндердің изомеризациясы. Гидрогенизат пен риформинг өнімдерінің физикалық-химиялық қасиеттері мен топтық көмірсутекті құрамын салыстыру каталитикалық риформингтен кейін n-парафинді және нафтенді көмірсутектердің сомасы бастапқы бензинге қарағанда 3–4 есе азайатынын, ал ароматты көмірсутектердің концентрациясы цикландарды дегидрлеу реакциясы және қалыпты парафиндерді дегидроциклдеу есебінен едәуір өседі.

Мақалада баяндалған каталитикалық риформинг процесінің әртүрлі кезеңдерінде бензиннің топтық және жеке көмірсутекті құрамын өзгерту жөніндегі ақпарат, каталитикалық риформингтің технологиялық процесін оңтайлы басқару үшін негіз бола алады және Қазақстан Республикасы жергілікті мұнай-газ шикізатын өңдеу кезінде мотор отынының сапалы түрлерін өндіруде және мұнай химиясын дамытуда басым бағыт болып табылады.

НЕГІЗГІ СӨЗДЕР: бензин, риформат, каталитикалық риформинг, химизм-механизм, гидрогенизат, гидротазалау, катализатор, технологиялық факторлар, температура, қысым.

CATALYTIC REFORMING OF GASOLINE FRACTION OIL MIXTURES OF THE SOUTHERN REGION OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Ye.K. KALDYGOZOV¹, doctor of chemical sciences, professor of the Department of «Oil refining and petrochemistry»

V.M. KAPUSTIN², doctor of technical sciences, professor head of the department «Oil Refining Technology»

G. M. IZTLEUOV¹, candidate of chemical sciences, associate professor of the department of «Ecology»

B.A. ABDIKERIMOV¹, doctoral PhD, department of «Oil refining and petrochemistry»

Ye.S. TLEUBAEVA¹, doctoral PhD, department of «Oil refining and petrochemistry»

¹South Kazakhstan State University. M. Auezova,
Republic of Kazakhstan, 160012, Shymkent, Tauke Khan Avenue, 5

²Russian State University of Oil and Gas
(National Research University) named after I. M. Gubkin,
Russia, 119991, Moscow, Leninsky Prospekt, 65

This article discusses the results of a study of the process of catalytic reforming of straight-run gasoline obtained from a mixture of oil from a field located in the southern region of Kazakhstan. The individual and group hydrocarbon composition of the initial hydrotreated gasoline and reformate was studied in order to establish the degree of conversion of hydrocarbons at different stages of catalytic reforming. The qualitative characteristics of the catalysis of gasoline reforming obtained at different stages of the process allows us to establish the chemistry and reaction mechanism and the laws of the chemical degree of conversion of individual hydrocarbon groups during all stages of catalytic reforming. As a result of studying the process of catalytic reforming of straight-run gasoline fractions

(85–180°C), a chemistry and a reaction mechanism are established that are based on the following reactions: dehydrocyclization of paraffin hydrocarbons, dehydrogenation and dehydroisomerization of naphthenic, isomerization of naphthenic and paraffin hydrocarbons. Comparison of the physicochemical properties and group hydrocarbon composition of the hydrogenate and reforming products shows that the amount of n-paraffin and naphthenic hydrocarbons after catalytic reforming is reduced by 3–4 times than in the original gasoline, and the concentration of aromatic hydrocarbons is significantly increased due to the cyclane dehydrogenation reaction and dehydrocyclization of normal paraffins.

Set forth in article information on changing the group and individual hydrocarbon composition of gasoline in various stages of the catalytic reforming process, can serve as a basis for optimal control of technological process of catalytic reforming and is a priority in the production of high-quality grades of motor fuel and petrochemical development in the processing of local oil and gas Republic of Kazakhstan.

KEY WORDS: gasoline, reformate, catalytic reforming, chemistry mechanism, hydrogenation, hydrotreating, catalyst, technological factors, temperature, pressure.

Одним из важных направлений в развитии нефтеперерабатывающей промышленности Республики Казахстан является получение качественных моторных топлив, в частности, высокооктанового автомобильного бензина из местного нефтяного сырья. В этой связи необходимо разработать эффективную технологию для производства товарных нефтепродуктов из парафинистого нефтяного сырья. В последние годы в нашей стране возникает острая проблема с обеспечением сырья на отечественных нефтеперерабатывающих заводах. Для этого необходимо провести переориентацию применяемых технологий на ТОО «ПетроКазахстан Ойл Продактс» и Павлодарском нефтехимическом заводе для переработки казахстанского нефтяного сырья. Определение оптимальных вариантов переработки парафинистых мало-сернистых нефтей позволит успешно решить задачу удовлетворения потребности страны в высококачественном моторном топливе и сырье для нефтехимии [1, 2].

С целью производства высокооктанового бензина из широкой прямогонной бензиновой фракции (62–180°C), полученной из смеси товарной нефти месторождений Южного региона Казахстана (Кумколь, Акшабулак, Бектас, Кзылкия, Майбулак, Нуралы) предварительно перерабатывалась в блоке гидроочистки, затем в секции С-200 каталитического риформинга, входящей в состав промышленной установки ЛК-6У ТОО «ПетроКазахстан Ойл Продактс».

Гидрогенизат и риформат подвергались хроматографическому анализу на газовом хроматографе: GC 8000 FISON SINS по методике [3].

Предварительная гидроочистка сырья проводилась на промышленных катализаторах S-12Т и ГО-70 при температуре 336–338°C, давлении в реакторе 2,0–2,5 МПа, объемной скорости подачи сырья 7,5–8,5 ч⁻¹, с циркуляцией водородсодержащего газа (ВСГ). Условия проведения каталитического риформинга: температура в зоне реакции 475÷480°C, давление 27–28 кгс/см², объемная скорость подачи сырья 1,45 ч⁻¹, циркуляция газа 6,2 моль Н₂/моль сырья. Характеристика гидрогенизата и риформата, а также изменение углеводородного состава сырья и катализата, полученные после реакторов 1–4 каталитического риформинга показаны в *таблице 1*.

Таблица 1 – Изменение группового и индивидуального углеводородного состава бензина каталитического риформинга на разных этапах процесса

Наименование углеводородов	Изменение углеводородного состава бензина		
	в гидрогенизате, после Р-1 гидроочистки	после 1–й ступени риформинга Р-2	после 3–й ступени риформинга Р-4
1	2	3	4
Нормальные парафины:	34,98	24,36	15,81
Н-гексан	6,12	3,74	1,71
Н-гептан	10,91	4,91	0,28
Н-октан	8,03	7,04	0,73
Н-нонан	5,57	4,60	0,75
Изопарафины	25,59	24,29	23,09
2–диметилгексан	2,96	2,64	1,42
4–метилгептан	1,17	1,19	0,44
3–метилнонан	0,69	0,43	-
2–метилнонан	-	0,30	0,29
Нафтендовые:	23,61	9,21	5,54
Метилциклопентан	1,91	0,91	0,75
Циклогексан+ 2–метилгексан	0,62	1,49	2,70
Метилциклогексан	10,40	1,26	0,51
Этилциклогексан	0,54	0,43	-
1,1,3–триметилцикло-гексан	1,57	0,34	-
Алкилциклогексаны C ₁₀	-	0,85	0,60
бутилциклогексан	-	0,66	0,08
Ароматические	10,28	39,32	54,41
Бензол	1,78	2,90	3,75
Толуол	1,96	13,31	22,65
этилбензол	0,50	2,64	2,68
Н-пропилбензол	0,15	1,38	1,41
Неидентифицированные	0,54	2,89	1,13
Октановое число:			
Моторный метод (М.М.)	51	66	88
Исследовательский метод (И.М.)	54	69	92

В предварительном реакторе гидроочистки (Р-1) осуществлялась очистка сырья от гетеросоединений, где доля серы в сырье снижалась до 0,0001% масс. В первом реакторе риформинга (Р-2) нафтены и н-парафины, соответственно, подвергались реакциям дегидрирования и дегидроциклизации с образованием ароматических углеводородов. Содержание гептана и метилциклогексана в сырье составляло, соответственно, 6,12; 10,91 и 10,4, а в катализатах, полученных после реакторов Р-2 и Р-4, содержание их снижается до 1,74; 1,94; 0,56–0,23 и 1,26–1,70% масс. Процесс превращения парафиновых углеводородов C₈–C₉, в отличие от C₆–C₇ в первом реакторе, происходил незначительно, а в третьем реакторе парафиновые углеводороды

почти целиком подвергались реакциям дегидроциклизации, т. е. их содержание снижалось от 6–8 до 0,73–0,75% масс. Образование ароматических углеводородов в первом реакторе происходило в основном за счет дегидрирования шестичленных нафтенов. Во втором реакторе протекает дегидроциклизация парафиновых углеводородов – гептана и частично октана, а в Р-3 процесс протекает на основе алканов, состоящих из C_8 – C_9 углеродных атомов и незначительно циклопарафинов [4, 5].

Нафтеновые углеводороды, по сравнению с другими углеводородами, наиболее полно подвергаются реакции дегидрирования и почти на 85–90% после Р-4 превращаются в ароматические углеводороды. Циклопентаны и циклогексаны в основном подвергались реакциям гидроизомеризации, деалкилированию, гидрированию и гидрокрекингу [6].

Групповой углеводородный состав сырья и катализата, полученных из реакторов 1 и 3 каталитического риформинга, показан в *таблице 2*. Сравнительный анализ группового углеводородного состава сырья и продуктов риформинга показывает, что сумма n-парафиновых и нафтеновых углеводородов после каталитического риформинга почти в 3–4 раза меньше, чем в исходном бензине, а концентрация ароматических углеводородов значительно возрастает за счет реакций дегидрирования цикланов и дегидроциклизации парафинов [6]. Также в *таблице 2* представлены общие физико-химические характеристики исходного сырья и катализата, полученного после каталитического риформинга.

Таблица 2 – Физико-химические свойства исходного гидроочищенного бензина (гидрогенизата) и бензина риформинга (катализата)

Показатели	гидрогенизат	катализат
Плотность при 20°C, г/см ³	0,738	0,779
Фракционный состав при следующих температурных параметрах, °C		
Начало кипения (н.к.)	81	35
10% выкипает при	91	58
50% выкипает при	113	100
90% выкипает при	147	151
Конец кипения (к.к.)	173	188
Содержание общей серы, % масс.	0,001	отсутствует
Октановое число:		
моторным методом (М.М.)	53,2	87,5
исследовательским методом (И.М.)	55,1	92,1
Групповой углеводородный состав, % масс.		
Парафиновые	59,9	37,70
в том числе: n-парафины	34,3	15,8
изо-алканы	25,6	21,9
Нафтеновые	28,7	4,8
Ароматические	10,4	57,50

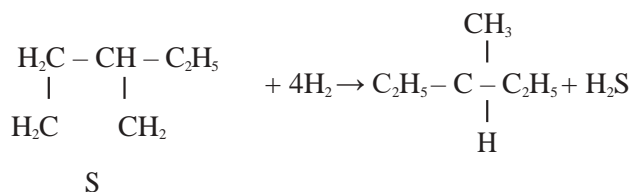
Если в исходном сырье суммарное содержание ароматических углеводородов всего 10,4% масс., то после риформинга их содержание повышается до 57,5% масс. в реакторе Р-2 концентрация ароматических углеводородов повышается от 10,4 до

37,32%, т. е. в 4 раза. Значительное повышение октанового числа бензина после риформинга, по-видимому, происходит за счет увеличения суммы ароматических и изопарафиновых углеводородов в конечном продукте Р-4.

Таким образом, результаты сравнительного изучения индивидуального и группового углеводородного состава сырья и бензина риформинга позволяют установить химизм и механизм процесса и закономерности химического превращения отдельных углеводородов в процессе всех этапов каталитического риформинга [4, 7].

На основе результатов данного исследования предлагается следующая схема химизма процесса предварительной гидроочистки и каталитического риформинга:

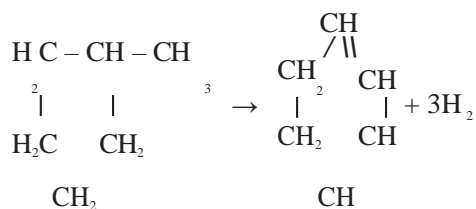
– гидрирование сернистых соединений, в стадии предварительной гидроочистки сырья:



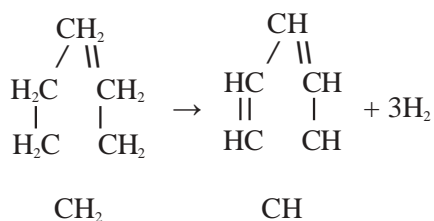
Химизм и механизм реакций в процессе каталитического риформинга основывается на реакциях: дегидроциклизации парафиновых углеводородов, дегидрирования и дегидроизомеризации нафтеновых, изомеризации нафтеновых, изомеризации парафинов на платино-рениевом катализаторе под давлением водорода [4, 6].

Ниже приведены предполагаемые схемы некоторых основных и побочных реакций, происходящих в процессе каталитического риформинга:

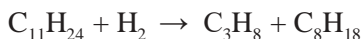
– изомеризация пятичленных нафтенов с последующим дегидрированием:



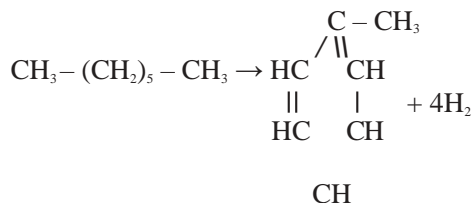
– дегидрирование шестичленных нафтенов



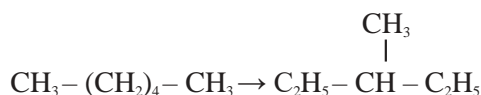
– деструктивная гидрогенизация алканов (гидрокрекинг)



– дегидроциклизация алканов и алкенов с образованием ароматических углеводородов.



– при промотировании Al-Pt-Re-катализатора ионами Cl⁻ происходит изомеризация нормальных алканов [8, 9].




В итоге увеличивается общее количество ароматических и изопарафиновых углеводородов в катализате после конечного реактора Р-3.

ВЫВОДЫ

Таким образом, были исследованы физико-химические свойства и индивидуальный углеводородный состав бензиновой фракции нефти месторождений Южного региона Казахстана (Кумколь, Акшабулак, Бектас, Кзылкия, Майбулак, Нуралы). Для повышения детонационной стойкости и с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов бензиновой фракции (62–180°С) нефти исследованных месторождений подвергают каталитическому риформингу после их совместной предварительной гидроочистки от сернистых соединений.

В процессе всех этапов каталитического риформинга, химизм и механизм реакций процесса основывается на реакциях: дегидроциклизации парафиновых углеводородов, дегидрирования и дегидроизомеризации нафтеновых, изомеризации нафтеновых и парафиновых углеводородов. В процессе риформинга алканы подвергаются изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу. Дегидроциклизация возможна путем дегидрирования алканов до олефинов с последующей циклизацией; C₅-циклизацией на платине через циклический переходный комплекс; дегидрированием алканов в алкены и циклизацией алкенов с образованием аренов. Гидрокрекинг алканов приводит к образованию низкомолекулярных соединений. Циклоалканы также подвергаются изомеризации, дегидрированию до аренов и гидрокрекингу. Дегидрирование может сопровождаться либо одновременной диссоциацией связей С-Н, либо последовательным быстрым отщеплением атомов водорода.

Легкие бензиновые фракции целесообразно подвергать каталитической изомеризации. Широкие бензиновые фракции после гидроочистки могут служить в качестве сырья процесса каталитического риформинга для производства компонента

высокооктанового товарного автомобильного бензина и индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов, этилбензола, псевдокумола и сырья для нефтехимического синтеза. 

REFERENCES

- [1] Надиров Н.К., Зайкин Ю.А., Калдыгозов А.Е. Технологические перспективы депарафинизации и глубокой переработки высокопарафинистой нефти на Шымкентском НПЗ. *Нефть и газ*. 2012;3:59. [Nadirov N.K., Zaykin Yu.A., Kaldygozov A.E. Technological prospects for dewaxing and deep processing of high-paraffin oil at the Shymkent Oil Refinery. *Neft i gas*. 2012;3:59. (In Russ.)]
- [2] Калдыгозов Е.К., Зайкин Ю.А., Калдыгозов А.Е., Еркебаева Г.Ш. Оптимальные варианты переработки смеси нефти перспективных месторождений Казахстана. *Нефть и газ*. 2014;3:73–80. [Kaldygozov E.K., Zaykin Yu.A., Kaldygozov A.E., Erkebaeva G.Sh. Optimal options for processing a mixture of oil promising fields in Kazakhstan. *Neft i gas*. 2014;3:73–80. (In Russ.)]
- [3] Полякова А.А. *Молекулярный масс-спектральный и хроматографический анализ компонентного состава бензина*. Москва: Химия; 1983. 360 с. [Polyakova A.A. *Molecular mass spectral and chromatographic analysis of the component composition of gasoline*. Moscow: Chemistry; 1983. (In Russ.)]
- [4] Kaldygozov A.E., Kaldygozov E., Pidakhmet A. Study of changes in the hydrocarbon composition of gasoline after each stage reforming reactor. *International journal of chemical science*. 2015; 13(2):875
- [5] Kaldygozov A.E., Shalkharov S.N., Kaldygozov E. [Studying the individual composition of hydrogenate and gasoline for catalytic reforming of Kumkol oil] Trudy 5-oj mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoj konferencii [Proceedings of the 5th International scientific and technical conference], 2007, p. 235. (In Russ.)
- [6] Калдыгозов Е.К., Омаралиев Т.О. Изучение индивидуального состава и каталитического риформинга бензиновых фракций некоторых нефтей Казахстана. *Известия Академии наук Каз ССР*. 1985; 4:9–15. [Kaldygozov E.K., Omaraliev T.O. Studying the individual composition and catalytic reforming of gasoline fractions of certain oils of Kazakhstan. *Izvestia Academy of sciences of the Kazakh SSR*. 1985; 4:9–15. (In Russ.)]
- [7] Калдыгозов Е.К., Надиров Н.К., Зайкин Ю.А., Калдыгозов А.Е. Сравнительная характеристика процессов и продуктов каталитического риформинга и радиационно-термического крекинга кумкольской нефти. *Нефть и газ*. 2014;1:61–70. [Kaldygozov E.K., Nadirov N.K., Zaykin Yu.A., Kaldygozov A.E. Comparative characteristics of processes and products of catalytic reforming and radiation-thermal cracking of Kumkol oil. *Neft i gas*. 2014;1:61–70. (In Russ.)]
- [8] Бурсиян Н.Р., Волнухина Н.К., Скорнякова В.Ф. Каталитический риформинг бензинов термического крекинга. *Химия и технология топлив и масел*. 1964;6:5–9. [Bursiyan N.R., Volnukhina N.K., Skorniyakova V.F. Catalytic reforming of thermal cracking gasolines. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 1964;6:5–9. (In Russ.)]
- [9] Сулимов А.Д. Гидрооблагораживание и риформирование бензинов термических процессов в смеси с прямыми фракциями. *Каталитический риформинг бензинов*. М.: Химия; 1977. С. 25–28. [Sulimov A.D. Water treatment and reforming of gasolines of thermal processes in a mixture with straight-run fractions. *Catalytic reforming of gasolines*. Moscow: Chemistry; 1977. (In Russ.)]