

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

## CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGIES

Научная статья  
УДК 665.635  
<https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-1-7-14>  
EDN QFXXXB

### Преобразование комбинированного сырья на цеолитсодержащих катализаторах

---

*Ирина Владимировна Савенкова*<sup>1✉</sup>, *Александр Александрович Никулин*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Астраханский государственный технический университет,  
Астрахань, Россия, [sirvht@mail.ru](mailto:sirvht@mail.ru)*<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>*ООО «Газпром добыча Астрахань»,  
Астрахань, Россия*

---

**Аннотация.** Рассматриваются способы рационального использования углеводородного сырья в целях получения изопарафиновых и ароматических углеводородов. Изучены возможности совместной переработки фракции 75–100 °С газового конденсата и пропан-бутановой фракции (ПБФ) в условиях безводородной среды и в присутствии модифицированного цеолитсодержащего катализатора. Установлены закономерности выхода ароматических и изопарафиновых углеводородов безводородного процесса каталитического превращения комбинированного углеводородного сырья на цеолитсодержащем катализаторе Pt/Beta, модифицированного 0,5 % масс. платины. Так, при превращении фракции 75–100 °С в интервале температур 300–350 °С содержание изопарафинов в жидких продуктах увеличивается более чем на 20 % масс. Дальнейшее повышение температуры сопровождается в большей степени образованием ароматических углеводородов. Суммарное содержание бензола, толуола, ксилолов составляет около 20 % масс. Аналогичные тенденции наблюдаются при испытании ПБФ. Наибольшее увеличение изопарафиновых углеводородов также наблюдается при температуре 300 °С. Их содержание в жидких и газообразных продуктах увеличивается в среднем на 10 %. Основная доля в этом процессе приходится на изобутан. Соответственно, повышение температуры реакции на 100 °С, увеличивает образование бензола и толуола на 11 % масс. Более значимые результаты получены в ходе совместного превращения фракции 75–100 °С и ПБФ. При температуре реакции 300 °С в газообразных продуктах наблюдается высокое содержание изобутана, что позволяет вовлекать их в процессы нефтехимии. Содержание изопарафинов в жидких продуктах увеличивается на 50 % масс., что делает их ценными как высокооктановый компонент моторных топлив. Благоприятными температурами для получения ароматических углеводородов являются 400 °С и выше.

**Ключевые слова:** цеолиты, катализаторы, высокооктановые компоненты, пропан-бутановая фракция, бензиновая фракция, изопарафины, ароматические углеводороды

**Для цитирования:** Савенкова И. В., Никулин А. А. Преобразование комбинированного сырья на цеолитсодержащих катализаторах // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. 2024. № 1. С. 7–14. <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-1-7-14>. EDN QFXXXB.

Original article

## Transformation of combined raw materials on zeolite-containing catalysts

*Irina V. Savenkova*<sup>1✉</sup>, *Alexander A. Nikulin*<sup>2</sup><sup>1</sup>*Astrakhan State Technical University,  
Astrakhan, Russia, sirvht@mail.ru*<sup>✉</sup><sup>2</sup>*Gasprom dobycha Astrakhan, LLC,  
Astrakhan, Russia*

**Abstract.** The article discusses the ways of rational use of hydrocarbon raw materials in order to obtain isoparaffin and aromatic hydrocarbons. The possibilities of joint processing of the 75-100°C fraction have been studied From gas condensate and propane-butane fraction (PBF) in an anhydrous environment and in the presence of a modified zeolite-containing catalyst. The regularities of the yield of aromatic and isoparaffinic hydrocarbons of the anhydrous process of catalytic conversion of combined hydrocarbon raw materials on a zeolite-containing Pt/Beta catalyst modified by 0.5% wt have been established. platinum. So, when converting a fraction of 75-100°C. With a temperature range of 300-350°C, the content of isoparaffins in liquid products increases by more than 20% by weight. A further increase in temperature is accompanied to a greater extent by the formation of aromatic hydrocarbons. The total content of benzene, toluene, xylenes is about 20% by weight. Similar trends are observed when testing the propane-butane fraction. The greatest increase in isoparaffin hydrocarbons is also observed at a temperature of 300°C. Their content in liquid and gaseous products increases by an average of 10%. The main share in this process is accounted for by isobutane. Accordingly, an increase in the reaction temperature by 100°C increases the formation of benzene and toluene by 11% by weight. More significant results were obtained during the joint transformation of the 75-100°C fraction and the propane-butane fraction. At a reaction temperature of 300°C, a high content of iso-butane is observed in gaseous products, which allows them to be involved in petrochemical processes. The content of isoparaffins in liquid products increases by 50% by weight, which makes them valuable as a high-octane component of motor fuels. Favorable temperatures for the production of aromatic hydrocarbons are 400°C and above.

**Keywords:** zeolites, catalysts, high-octane components, propane-butane fraction, gasoline fraction, isoparaffins, aromatic hydrocarbons

**For citation:** Savenkova I. V., Nikulin A. A. Transformation of combined raw materials on zeolite-containing catalysts. *Oil and gas technologies and environmental safety*. 2024;1:7-14. (In Russ.). <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-1-7-14>. EDN QFXXXB.

### Введение

Объем производства высокооктановых бензинов непрерывно растет во всем мире, что вызывает необходимость совершенствования технологических процессов их получения.

При этом проблема производства высокооктанового автомобильного топлива, отвечающего современным мировым требованиям, из продуктов первичной переработки нефтяного и газоконденсатного сырья занимает одну из лидирующих позиций в нефтеперерабатывающей отрасли и связана с необходимостью более рационального использования природных ресурсов.

Среди приоритетных задач, которые стоят перед нефтегазовым комплексом России, выделяется рациональное использование природного и попутного газа, отходящих газов нефтепереработки и нефтехимии.

Одним из возможных направлений переработки компонентов природного и попутного газов является их использование в виде комбинированного сырья для получения ароматических углеводородов, используемых как моторное топливо или высокооктановую добавку к бензинам.

Комплексный подход к решению проблемы продиктован необходимостью изыскания рациональных химических путей создания заданных продуктов с заданными свойствами, рациональной организации технологического процесса, разработка и использование катализаторов, в т. ч. и на основе цеолитов [1].

Синтетические цеолиты широко применяются в различных процессах переработки углеводородного сырья.

Активность и селективность цеолитных катализаторов зависит от ряда факторов – природы обменного катиона, степени ионного обмена и декатионирования, силикатного модуля, кислотной функции цеолита, количества, природы и дисперсности металла, а также условий активации и регенерации [2].

В промышленной технологии производства катализаторов нанесение металла на твердый носитель обычно осуществляли методом пропитки из растворов соответствующих солей.

Модифицирование цеолитсодержащих катализаторов металлами усиливает их гидрирующую – дегидрирующую функции и влияет на их активность, селективность и стабильность в таких про-

цессах, как каталитический крекинг, гидрокрекинг, ароматизация парафиновых и нафтеновых углеводородов, изомеризация парафиновых и ароматических углеводородов.

Каталитическая изомеризация позволяет получать высокооктановые компоненты к моторным топливам, соответствующие современным требованиям международных стандартов. В то же время в результате реакций ароматизации получают ценные для нефтехимии ароматические углеводороды. При этом применение комбинированного сырья позволяет обеспечивать гибкость производственного процесса и возможность вовлечь продукты первичной переработки, способствующие повышению эффективности производства и улучшению экологической обстановки.

Целью исследования является подбор параметров для эффективного проведения каталитического превращения смеси пропан-бутановой и бензиновой фракций на цеолитсодержащих катализаторах.

#### Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования была выбрана гидроочищенная фракция 75–100 °С Астраханского газоперерабатывающего завода (ГПЗ) [3] и пропан-бутановая фракция (ПБФ).

Исследования проводили при атмосферном давлении на проточной установке лабораторного типа (рис. 1), процесс проводился в интервале температур 250–450 °С при объемной скорости подачи бензиновой фракции 2 и 100 ч<sup>-1</sup> ПБФ.

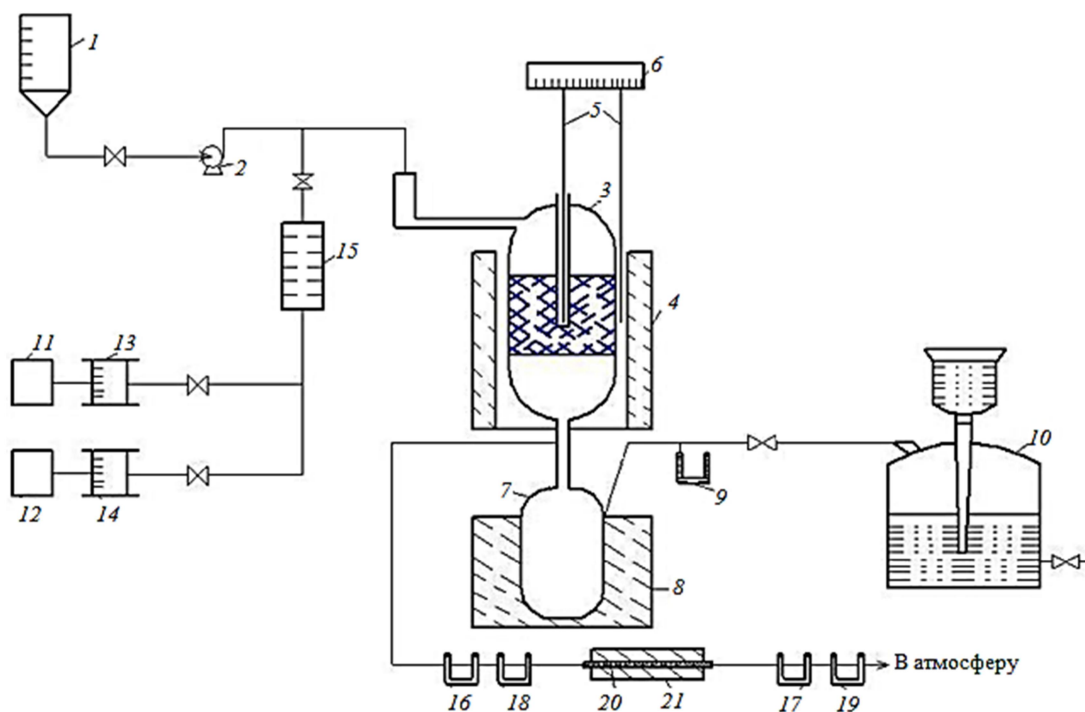


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – мерная емкость; 2 – насос; 3 – реактор; 4 – печь; 5 – термопары; 6 – потенциометр; 7 – приемник; 8 – устройство для охлаждения; 9 – манометр; 10 – газометр; 11, 14 – баллоны; 12, 15 – редукторы; 13, 16 – ротаметр; 17 – система осушки; 18, 22 – поглотительные трубки с CaCl<sub>2</sub>; 19, 23 – поглотительные трубки с аскаритом; 20 – трубка дожигания с CuO; 21 – печь дожигания

Fig. 1. Scheme of the experimental setup: 1 – dimensional tank; 2 – pump; 3 – reactor; 4 – furnace; 5 – thermocouples; 6 – potentiometer; 7 – receiver; 8 – cooling device; 9 – pressure gauge; 10 – gasometer; 11, 14 – cylinders; 12, 15 – gearboxes; 13, 16 – rotameter; 17 – drying system; 18, 22 – absorption tubes with CaCl<sub>2</sub>; 19, 23 – absorption tubes with ascarite; 20 – afterburning tube with CuO; 21 – afterburning furnace

Продолжительность опытов – 60 мин, объем загружаемого в реактор катализатора – 10 см<sup>3</sup>.

Сырье из мерной емкости 1 прокачивалось насосом 2 и затем поступало в кварцевый реактор 3. Необходимая температура в реакторе устанавливалась при помощи печи 4. В болванку печи была по-

мещена регулирующая термопара 5 марки ХА К–2. Температура внутри реактора замерялась также с помощью термопары марки ХА К–2 и регистрировалась потенциометром 6.

В реактор загружалось 10 см<sup>3</sup> катализатора фракции 0,5–1 мм. Продукты превращений углеводород-

ного сырья из реактора поступали в приемник 7, помещенный в охлаждающую емкость со смесью льда и соли 8. Несконденсировавшиеся углеводороды собирались в откалиброванный газометр 10. Уровень давления регулировался манометром 9. После проведения опыта катализатор в течение 10 минут продувался азотом, подаваемым с помощью редуктора 12 из баллона 11 со скоростью 0,3 л/ч, устанавливаемой по ротаметру 13.

Закоксованный катализатор регенерировался в течение 2 ч при температуре 550 °С в токе предварительно осушенного с помощью хлористого кальция и цеолита NaX воздуха, который подавался в реактор из баллона 14 со скоростью 1,0 л/ч, устанавливаемой редуктором 15 и ротаметром 16. Продукты регенерации из реактора проходили через

последовательно расположенные поглотительные трубки 20, заполненные хлористым кальцием и аскаритом, далее поступали в печь дожига 21, где происходило окисление CO в CO<sub>2</sub>. Окись меди в печи дожига предварительно окислялась в токе воздуха при температуре 300–450 °С в течение 1 ч. Газы регенерации после печи дожига проходили через трубки, заполненные хлористым кальцием и аскаритом 22. По общему привесу трубок 20 и 22 определялось количество кокса.

Процессы каталитических превращений изучали в присутствии катализатора на основе цеолита типа Beta, модифицированного 0,5 % платиной [4, 5]. Основные характеристики катализатора представлены в табл. 1.

Таблица 1

Table 1

## Характеристика катализатора Pt/Beta

## Characteristics of the Pt/Beta catalyst

Катализатор	Производитель	Тип цеолита	Размер гранул D, мм	Количество и тип связующего	Количество и тип промотора
Pt/Beta	Лабораторный образец	Бета	2–3	30 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 % Pt

### Результаты исследования влияния температуры и состава сырья на образование изопарафиновых и ароматических углеводородов

Первым этапом работы было исследование реакции превращения бензиновой фракции 75–100 °С

при температуре 250–400 °С на катализаторе Pt/Beta.

При превращении фракции 75–100 °С на катализаторе Pt/Beta в температурном режиме 250–400 °С увеличивается выход газа и кокса (табл. 2).

Таблица 2

Table 2

### Выход продуктов превращения бензиновой фракции 75–100 °С при температуре 250–400 °С на катализаторе Pt/Beta, %

#### The yield of the conversion products of the gasoline fraction is 75-100°C at a temperature of 250-400°C on a Pt/Beta catalyst, %

Наименование	Температура реакции, °С			
	250	300	350	400
Катализат	90,17	84,88	83,32	74,04
Газ	9,11	14,25	15,54	24,61
Кокс	0,68	0,81	1,04	1,26
Потери	0,04	0,06	0,11	0,09
<i>Всего</i>	100,00	100,00	100,00	100,00

Выход жидких продуктов по мере повышения температуры снижается с 90,17 до 74,04 % масс. При этом выход газообразных углеводородов увеличивается, что говорит об усилении реакций крекинга и коксообразования.

Повышение температуры процесса влияет на углеводородный состав получаемых продуктов (рис. 2).

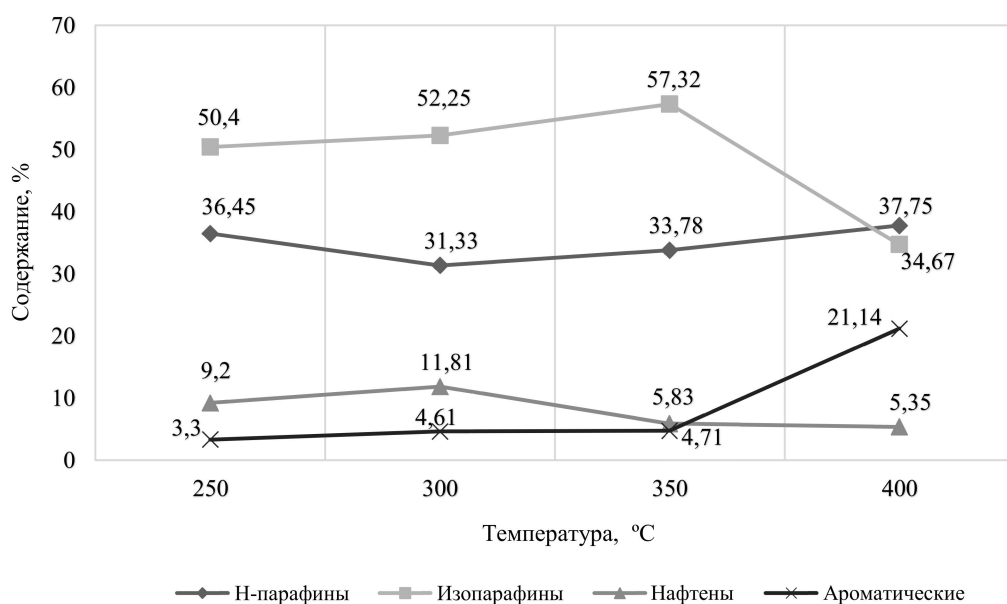


Рис. 2. Групповой состав жидких продуктов на катализаторе Pt/Beta

Fig. 2. Group composition of liquid products on a Pt/Beta catalyst

Изменение состава при 250–400 °C связано с интенсивным течением деструктивной изомеризации. Содержание изопарафинов при 300–350 °C достигает 57,32 % масс.

Анализ катализата показал, что переработка фракции 75–100 °C при 300–350 °C в присутствии цеолитсодержащего катализатора Pt/Beta позволяет получить жидкий катализат с октановым числом на 15–20 пунктов выше, чем у исходной бензиновой фракции. Содержание ароматических углеводородов составляет 4,71 % масс.

При повышении температуры наблюдается увеличение содержания ароматических углеводоро-

дов, что говорит о повышении скорости реакции дегидроциклизации.

Результаты хроматографического анализа газа каталитической обработки бензиновой фракции 75–100 °C показывают, что в результате процесса возможно получить в большей мере пропан и и-бутан.

Следующим этапом исследований было изучение активности цеолитсодержащего катализатора Pt/Beta в реакциях превращения ПБФ. Ранее эти исследования не проводились.

Опыты проводили в безводородной среде, объемной скорости подачи сырья 100 ч<sup>-1</sup>. Выход полученных продуктов представлен в табл. 3.

Таблица 3

Table 3

**Выход продуктов превращения пропан-бутановой фракции при температуре 300–400 °C на катализаторе Pt/Beta, %**

**The yield of the conversion products of the propane-butane fraction at a temperature of 300–400°C on a Pt/Beta catalyst, %**

Наименование	Температура реакции, °C		
	300	350	400
Катализат	29,00	25,48	5,75
Газ	70,51	74,82	93,33
Кокс	0,45	0,58	0,79
Потери	0,12	0,10	0,17
<i>Всего</i>	100,00	100,00	100,00

Как видно из табл. 3, повышение температуры реакции также снижает выход жидких продуктов и увеличивает образование кокса.

Повышение температуры приводит к ускорению реакции дегидрирования, что говорит об увеличении водорода в газе. Непредельные углеводороды

образуются, скорей всего, в результате расщепления молекул пропана и бутана с образованием дополнительного количества углеводородов  $C_1-C_2$ . О реакции изомеризации можно судить по образованию изобутана. Максимальное количество образовалось при температуре 300 °С.

Групповой состав жидких продуктов превращения

ПБФ (рис. 3) показывает, что высокое содержание изопарафинов (43 % масс.) говорит об усилении активности катализатора в реакции безводородной изомеризации углеводородов  $C_3-C_4$ . С повышением температуры увеличивается выход ароматических углеводородов с 4,5 до 15,63 % масс.

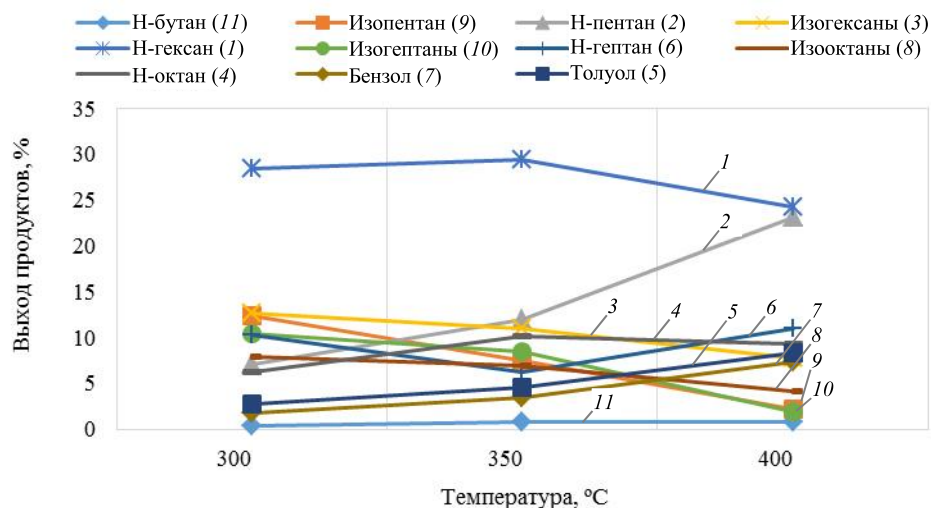


Рис. 3. Групповой состав жидких продуктов превращения пропан-бутановой фракции на катализаторе Pt/Beta

Fig. 3. Group composition of liquid products of conversion of propane-butane fraction on Pt/Beta catalyst

Завершающим этапом исследования являлось изучение совместного превращения ПБФ и фракции 75–100 °С. Процесс проводился в интервале температур 300–450 °С, продолжительность опытов – 60 мин, объем загружаемого в реактор катали-

затора – 10 см<sup>3</sup>. На данном этапе изучали возможность вовлечения ПБФ в процессы получения высокооктановых компонентов бензина или ароматических углеводородов. Выход продуктов представлен в табл. 4.

Таблица 4

Table 4

**Выход продуктов совместного превращения бензиновой фракции 75–100 °С и пропан-бутановой фракции при температуре 250–400 °С на катализаторе Pt/Beta, %**

The yield of the combined conversion products of the gasoline fraction 75-100°C and propane-butane fraction at a temperature of 250-400°C on a Pt/Beta catalyst, %

Наименование	Температура реакции, °С			
	250	300	350	400
Катализат	90,17	84,88	83,32	74,04
Газ	9,11	14,25	15,54	24,61
Кокс	0,68	0,81	1,04	1,26
Потери	0,04	0,06	0,11	0,09
<i>Всего</i>	100,00	100,00	100,00	100,00

Повышение температуры, как и в предыдущих случаях, увеличивает газообразование за счет реакции крекинга. Выход кокса также увеличивается.

При совместном превращении бензиновой фракции и ПБФ при 300 °С наблюдается наибольшее содержание изобутана в газообразных продуктах

(42 % масс.). Повышение температуры реакции снижает его содержание в продуктах реакции.

Из рис. 4 можно сделать выводы о том, что для получения преимущественно изопарафиновых углеводородов рекомендуется вести процесс в интервале температур 300–350 °С.

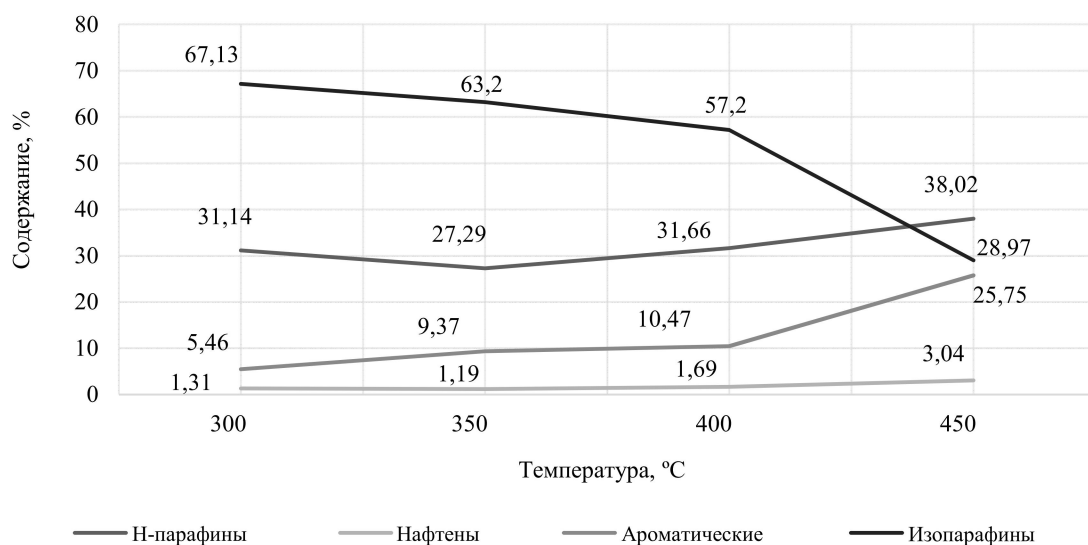


Рис. 4. Групповой состав углеводородов в жидких продуктах превращения фракции 75–100 °C совместно с пропан-бутановой фракцией

Fig. 4. Group composition of hydrocarbons in liquid products of fraction transformation 75-100°C together with propane-butane fraction

При необходимости увеличения выхода ароматических углеводородов температура реакции должна составлять не менее 450 °C, при этом доля процесса изомеризации резко снижается.

Сравнительный анализ продуктов реакции показывает эффективность совместного превращения фракции 75–100 °C и ПБФ.

#### Выводы

В ходе исследований определены закономерности выхода ароматических и изопарафиновых углеводородов безводородного процесса каталитической превращения комбинированного углеводородного сырья на цеолитсодержащем катализаторе Pt/Beta, модифицированного 0,5 % масс. платины:

1. Установлено, что наиболее эффективной температурой для получения изопарафиновых углеводородов является 300 °C.
2. Максимальное количество изопарафинов в продуктах реакции получено при совместном превращении фракции 75–100 °C и ПБФ.

3. Повышение температуры выше 350 °C приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов.

4. Установлена возможность использования комбинированных видов сырья для получения высокооктановых компонентов бензина и сырья для нефтехимии в рамках одного технологического процесса.

5. Положительным эффектом является то, что каталитическую переработку ведут в отсутствие водородсодержащего газа, что позволяет существенно усовершенствовать способ получения высокооктановых компонентов бензина или сырья для нефтехимии с использованием сырья практически любого углеводородного состава, что дает возможность максимально вовлекать прямогонные бензины и углеводороды природного газа в процессы переработки, упростить обслуживание установки и повысить степень безопасности процесса.

#### Список источников

1. Брагин А. Ю., Завалинская И. С., Филиппов Е. Ф. Совершенствование технологии обогащения прямогонной бензиновой фракции // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер.: Техн. науки. 2010. № 4 (27). С. 198–204.
2. Скорникова С. А., Киселева Т. П., Целютина М. И., Резниченко И. Д. Изомеризация н-гексана на латиносодержащих цеолитных катализаторах // Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та. 2010. № 4 (44). С. 147–151.
3. Кузьмина Р. И., Фролов М. П., Восмериков А. В., Юркин Н. А. Исследование активности рт-содержащего

цеолитного катализатора в процессе превращения пропан-бутановой смеси // Изв. Саратов. ун-та. 2010. Т. 10. С. 26–30.

4. Копяев Д. И., Морозов А. Ю., Каратун О. Н. Обогащение бензиновой фракции астраханского газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах // Хим. науки. 2010. С. 5–10.

5. Савенкова И. В., Муханов Р. И., Никулин А. А. Каталитические процессы переработки углеводородного сырья // Переработка углеводородного сырья: проблемы

и инновации-2022. Международная научно-практическая конференция, Астрахань, 10 ноября 2022 года: материалы. Астрахань: Изд-во АГТУ, 2022. URL: <https://astu.org/>

Uploads/files/izdatelstvo/Макет%20окончательный%20уменьшенный(1).pdf (дата обращения: 18.01.2024).

### References

1. Bragin A. Iu., Zavalinskaia I. S., Filippov E. F. Sovershenstvovanie tekhnologii oblagorazhivaniia priamogonnoi benzinovoi fraktsii [Improving the technology of refining the straight-run gasoline fraction]. *Vestnik Samar'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki*, 2010, no. 4 (27), pp. 198-204.
2. Skornikova S. A., Kiseleva T. P., Tseliutina M. I., Reznichko I. D. Izomerizatsiia n-geksana na latinosoderzha-shchikh tseolitykh katalizatorakh [Isomerization of n-hexane on platinum-containing zeolite catalysts]. *Vestnik Irkut'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2010, no. 4 (44), pp. 147-151.
3. Kuz'mina R. I., Frolov M. P., Vosmerikov A. V., Iurkin N. A. Issledovanie aktivnosti pt-soderzhashchego tseo-litnogo katalizatora v protsesse prevrashcheniia propanbutanovoi smesi [Investigation of the activity of a pt-containing zeolite catalyst during the conversion of a propane-butane mixture]. *Izvestiia Saratovskogo universiteta*, 2010, iss. 10, pp. 26-30.
4. Kopaev D. I., Morozov A. Iu., Karatun O. N. Oblagorazhivanie benzinovoi fraktsii astrakhanskogo gazovogo kondensata na tseolitsoderzhashchikh katalizatorakh [Investigation of the activity of a pt-containing zeolite catalyst during the conversion of a propane-butane mixture]. *Khimicheskie nauki*, 2010, pp. 5-10.
5. Savenkova I. V., Mukhanov R. I., Nikulin A. A. Kataliticheskie protsessy pererabotki uglevodorodnogo syr'ia [Catalytic processes of processing of hydrocarbon raw materials]. *Pererabotka uglevodorodnogo syr'ia: problemy i innovatsii-2022. Mezhdunarodnaia nauchno-prakticheskaia konferentsiia, Astrakhan', 10 noiabria 2022 goda: materialy*. Astrakhan', Izd-vo AGTU, 2022. Available at: [https://astu.org/Uploads/files/izdatelstvo/Макет%20окончател'nyi%20umen'shennyi\(1\).pdf](https://astu.org/Uploads/files/izdatelstvo/Макет%20окончател'nyi%20umen'shennyi(1).pdf) (accessed: 18.01.2024).

Статья поступила в редакцию 09.10.2023; одобрена после рецензирования 30.10.2023; принята к публикации 31.01.2024  
The article was submitted 09.10.2023; approved after reviewing 30.10.2023; accepted for publication 31.01.2024

### Информация об авторах / Information about the authors

**Ирина Владимировна Савенкова** – кандидат технических наук, доцент; доцент кафедры химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; [sirvht@mail.ru](mailto:sirvht@mail.ru)

**Irina V. Savenkova** – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Assistant Professor of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing; Astrakhan State Technical University; [sirvht@mail.ru](mailto:sirvht@mail.ru)

**Александр Александрович Никулин** – газоспасатель; ООО «Газпром добыча Астрахань»; [070100saneknikylin@mail.ru](mailto:070100saneknikylin@mail.ru)

**Alexander A. Nikulin** – Gas rescuer; Gasprom dobycha Astrakhan, LLC; [070100saneknikylin@mail.ru](mailto:070100saneknikylin@mail.ru)

