

УДК 66.092.81:66.097.3

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА В РОССИИ. ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИИ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА СЕРИИ ПР

**Д. И. Кирьянов, М. Д. Смоликов, Д. В. Голинский, Е. А. Белопухов,
Е. В. Затолокина, И. Е. Удрас, А. С. Белый**

ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ КИРЬЯНОВ – технолог лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: катализ нанесенными металлами в нефтепереработке, технологии производства моторных топлив.

МИХАИЛ ДМИТРИЕВИЧ СМОЛИКОВ – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: научные основы конструирования нанесенных катализаторов, технологии производства моторных топлив.

ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ГОЛИНСКИЙ – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: катализ нанесенными металлами в нефтепереработке, фундаментальные основы превращения углеводородов, технология производства моторных топлив.

ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ БЕЛОПУХОВ – младший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: катализ нанесенными металлами в нефтепереработке, технология производства моторных топлив, научные основы приготовления катализаторов.

ЕЛЕНА ВАЛЕРЬЕВНА ЗАТОЛОКИНА – младший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, технология производства нанесенных платиновых катализаторов.

ИРИНА ЕВГЕНЬЕВНА УДРАС – младший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, технология производства нанесенных платиновых катализаторов.

АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ БЕЛЫЙ – доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: научные основы конструирования промышленных катализаторов процессов нефтепереработки и нефтехимии, технология производства и эксплуатации катализаторов, технологии производства моторных топлив. E-mail: belyi@ihcp.ru

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, тел. (3812) 67-33-34, факс (3812) 64-61-56,

Омский государственный технический университет, Нефтехимический институт, 644050, Омск, ул. Проспект мира, 11.

В работе представлена история развития и современное состояние процесса каталитического риформинга в России. Дана информация по ассортименту действующих установок риформинга, их основные проектные характеристики, а также перечень применяемых отечественных и зарубежных катализаторов процесса. Представлен промышленный опыт производства и эксплуатации нового катализатора риформинга PR-81 за последние 8 лет. Достигнутые результаты могут быть полезны для более широкого внедрения нового катализатора на НПЗ России и других стран.

Ключевые слова: каталитический риформинг, платина, катализатор, бензин, октановое число, ароматические углеводороды, импортозамещение

THE HISTORY OF DEVELOPMENT AND THE CURRENT STATE OF THE CATALYTIC REFORMING PROCESS IN RUSSIA. AN EXPERIENCE IN INDUSTRIAL PRODUCTION AND OPERATION OF THE NEW PR SERIES CATALYSTS FOR REFORMING

D. I. Kir'yanov, M. D. Smolikov, D. V. Golinsky, E. A. Belopukhov,
E. V. Zatlokina, I. E. Udras, A. S. Belyi

The work presents the history of development and the current state of the catalytic reforming process in Russia. Data on the range of existing reforming units, their main design characteristics, as well as the list of used Russian and foreign catalysts of the process are presented. The industrial experience of production and operation of the new PR-81 reforming catalyst for the last 8 years is presented. The achieved results can be useful for wider realization of a new catalyst at refineries in Russia and other countries.

Keywords: catalytic reforming, platinum, catalyst, gasoline, octane number, aromatics, import substitution

Введение

Каталитический риформинг, один из важнейших базовых процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности, предназначен для производства высокооктанового компонента моторных топлив, ароматических углеводородов, а также водорода [1-4]. Риформат является основным высокооктановым компонентом при приготовлении автобензина, его содержание составляет, % об.: 20–25 в США, 30–40 в Западной Европе и 45–50 в России [5]. Индивидуальные ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы) широко применяются для производства пластических масс, синтетических волокон, красителей, моющих средств, фармакологических препаратов и других химических продуктов. Ценным продуктом процесса является водородсодержащий газ (концентрация водорода 80–90 % об.), который используется для осуществления гидрогенизационных процессов (гидроочистка, гидрирование, изомеризация и др.). Таким образом, уровень технологии процес-

са, его техническая и экономическая эффективность во многом определяют эффективность нефтепереработки в целом. По этим причинам понятно то внимание, которое уделяется в ведущих странах мира совершенствованию технологии процесса риформинга и разработке более эффективных катализаторов. Эволюция процесса за последние 70 лет состояла в увеличении глубины превращения сырья, селективности ароматизации парафиновых углеводородов и стабильности работы катализаторов. Так, выход ароматических углеводородов и водорода увеличился более чем в 1,5 раза, а межрегенерационный цикл работы катализаторов в 4 раза. Прогресс в технологии процесса выразился в снижении рабочего давления с 3,0 до 0,35 МПа за счет разработки новых высокостабильных катализаторов и использования разновидности технологии с непрерывной регенерацией катализатора.

В настоящее время суммарная мощность процесса риформинга в мире составляет около 14 млн. баррелей в сутки или 600 млн. тонн в год, из них 2/3 приходится на вариант технологии для произ-

водства высокооктанового компонента автобензина (бензиновый вариант) и 1/3 – для производства индивидуальных ароматических углеводородов (бензол, толуол, орто- и пара-ксилолы, ароматический вариант) [6]. Россия занимает третье место по мощности данного процесса после США и Китая.

Целью настоящей работы является анализ развития и современного состояния процесса риформинга в России. Кроме того, представлен опыт промышленной технологии производства и эксплуатации нового отечественного катализатора риформинга ПР-81, разработанного в ИППУ СО РАН.

История развития и современное состояние процесса риформинга в России

Интересно отметить, что научные основы процесса риформинга были разработаны в России в 30-е годы прошлого века [7-9]. В работах Н.Д. Зелинского была впервые установлена возможность превращения нафтенатов в ароматические углеводороды на платине и палладию. Позднее была открыта реакция Сб-дегидроциклизации парафиновых углеводородов с исследованием механизма на различных катализаторах. Данные работы были выполнены одновременно в трех лабораториях под руководством Б.А. Казанского, А.Ф. Платэ и Б.Л. Молдавского.

На основе полученных результатов в ОАО «ВНИИНефтехим» были разработаны промышленный процесс и катализаторы риформинга под руководством Г.Н. Маслянского. Основные этапы освоения и развития промышленного процесса риформинга в советский период отражены в работе [10] и кратко представлены ниже:

1954–1958 гг. Реализация процесса на опытно-промышленной установке в Краснодаре с использованием платинового катализатора.

1959–1963 гг. Выполнены проектирование, строительство и ввод в эксплуатацию первых промышленных установок Л-35-5 (бензиновый вариант) и Л-35-6 (ароматический вариант) мощностью 300 тыс.т /год с использованием фторированного катализатора АП-56.

1964–1967 гг. Введены в действие установки Л-35-11/300, Л-35-11/600 (бензиновый вариант), мощностью 300 и 600 тыс.т /год соответственно, и Л-35-8/300 (ароматический вариант). Данные установки были оборудованы блоками гидроочистки, что позволило использовать более селективный хлорированный катализатор АП-64 и увеличить октановое число риформата на 3–5 пунктов до 78–80 (моторный метод, ММ).

1967–1970 гг. Строительство и эксплуатация

установок ЛГ-35-11/300, ЛЧ-35-11/600 (бензиновый вариант) и ЛГ-35-8/300 (ароматический вариант) с использованием оборудования из ГДР и Чехословакии, в том числе реакторов с радиальным вводом сырья и центробежных компрессоров для циркуляции ВСГ. Также в проекте были предусмотрены узел подачи хлорорганического соединения и адсорбер для сушки циркуляционного ВСГ, что позволило использовать катализатор АП-64 и снизить давление процесса с 4,0–4,5 до 3,0–3,5 МПа с достижением октанового числа равного 95 (исследовательский метод, ИМ).

1970–1980 гг. Строительство и ввод в эксплуатацию промышленных установок мощностью 1 млн. т/год. Первая установка в 1970 году – «Жекса» приобретена по импорту из Франции, остальные 10 – по отечественному проекту Л-35-11/1000 и секция 200 комплекса ЛК-6У. Также в этот период в 1974 году начата эксплуатация первого платино-рениевого катализатора КР-104.

1980–1988 гг. Введены в эксплуатацию четыре установки ЛЧ-35-11/1000, которые были спроектированы для работы на полиметаллических катализаторах серии КР при пониженном давлении процесса 1,5 МПа. Целевой продукт риформат с октановым числом 95 (ИМ), его выходом не менее 85 % масс. и длительностью межрегенерационного цикла не менее одного года. Кроме того, на НПЗ в Уфе (1982 г.) и Омске (1983 г.) введены в эксплуатацию установки ЛФ-35-11/1000 по технологии с движущимся слоем и непрерывной регенерацией катализатора (лицензия фирмы UOP) для производства ароматических углеводородов.

В результате на 1 января 1989 года в СССР эксплуатировалось 100 установок каталитического риформинга, в том числе 90 типовых, построенных по проекту Ленгипронефтехима, 4 импортных и 6 – гидроформинга, переведенных на платиновый катализатор. Суммарная проектная мощность по сырью составила 48,7 млн. т/год, при этом число установок по бензиновому варианту 68, а по ароматическому – 32. Подробное описание данных установок приведено в [11].

После распада СССР в России осталось 66 установок риформинга суммарной мощностью 30,4 млн. т./год, из них 42 установки по бензиновому варианту (22,3 млн. т/год, 73 %), и 24 установки по ароматическому варианту (8,1 млн. т /год, 27 %). Также следует отметить, что 29 установок использовали алюмоплатиновые катализаторы АП-56 и АП-64, а 37 установок – полиметаллические катализаторы серии КР.

В таблице 1 представлены ассортимент и проектные характеристики действующих в настоящее время установок риформинга НПЗ России.

Таблица 1

Проектные характеристики действующих установок риформинга НПЗ России

| Тип установки | Количество* | Ввод сырья в реактора | Тип компрессора | Режим | | ИОЧ |
|----------------------------------|-------------|-----------------------|-----------------|---------------|-------|---------|
| | | | | Давление, МПа | T, °C | |
| Бензиновый вариант технологии | | | | | | |
| Л-35-5 | 2 | Акс. | П | 4,0 | 520 | 80 |
| Л-35-6 | 3 | Акс. | П | 2,0 | 525 | – |
| Л-35-8/300Б | 1 | Рад. | Ц | 2,0 | 535 | – |
| ЛГ-35-8/300Б | 1 | Рад. | Ц | 2,0 | 535 | – |
| Л-35-11/300 | 8 | Акс. | П | 4,0 | 520 | 85–87 |
| ЛГ-35-11/300 | 3 | Акс. | Ц | 4,0 | 520 | 85–87 |
| ЛГ-35-11/300-95 | 3 | Акс. | Ц | 3,5 | 530 | 95 |
| Л-35-11/450 | 1 | Рад. | Ц | 1,5 | 530 | 95 |
| Л-35-11/600 | 4 | Рад. | П | 3,5 | 525 | 85-87 |
| ЛЧ-35-11/600 | 4 | Рад. | Ц | 3,5 | 530 | 95 |
| Л-35-11/1000 | 8 | Рад. | Ц | 3,5 | 530 | 95 |
| ЛЧ-35-11/1000 | 2 | Рад. | Ц | 1,5 | 530 | 95 |
| ПР-22-35-11/1000 | 1 | Рад. | Ц | 1,5 | 530 | 98 |
| КР-600 | 1 | Рад. | Ц | 0,7 | 540 | 102–105 |
| ЛФ-35/21-1000 | 3 | Рад. | Ц | 0,35 | 540 | 102–105 |
| Ароматический вариант технологии | | | | | | |
| Л-35-6 | 2 | Акс. | П | 2,0 | 525 | – |
| Л-35-8/300Б | 1 | Рад. | Ц | 2,0 | 535 | – |
| ЛГ-35-8/300Б | 1 | Рад. | Ц | 2,0 | 535 | – |
| ЛФ-35-11/1000 | 2 | Рад. | Ц | 0,9 | 540 | – |
| Всего | 51 | | | | | |

* по оценке авторов статьи

Примечания: Акс. – аксиальный ввод сырья;

Рад.- радиальный ввод сырья; П. – поршневой, Ц. – центробежный компрессор

Из таблицы 1 следует, что в настоящее время на НПЗ России эксплуатируется 51 установка риформинга суммарной мощностью около 30 млн. тонн в год, из них 45 установок по бензиновому варианту (мощность 27 млн. тонн в год) и 6 по ароматическому варианту (3 млн. тонн в год). Из 45 установок по бензиновому варианту 40 эксплуатируются по технологии с неподвижным слоем и периодической регенерацией катализатора (проекты ОАО «Ленгипронефтехим»), 4 по технологии с движущимся слоем и непрерывной регенерацией катализатора (лицензия UOP, процесс CCR) и одна – по комбинированной технологии (лицензия Axens, процесс Dualforming). Относительная мощность установок по данным технологиям составляет 82, 14 и 4 %, соответственно. Из шести установок по ароматическому варианту две эксплуатируются

по технологии CCR, остальные четыре – по технологии с неподвижным слоем (проекты ОАО «Ленгипронефтехим»).

Следует отметить, что большинство установок введено в эксплуатацию в 60–80 годы прошлого века, при этом в постсоветский период построено восемь новых установок, из них четыре – по технологии CCR (Ярославль, Омск, Нижний Новгород и Новокуйбышевск), три по проекту ОАО «Ленгипронефтехим» (Комсомольск, Сургут и Волгоград) и одна по технологии Dualforming (Уфа). Все новые установки эксплуатируются по бензиновому варианту при пониженном давлении процесса (0,35–1,5 МПа). Кроме того, большинство старых установок были модернизированы с понижением давления процесса от 3,5–4,0 до 1,3–2,2 МПа, что позволило увеличить октановое число рифор-

мата до 95 ИМ и выше, а также увеличить его выход на 2–5 % масс.

В ближайшие три года планируется ввод в эксплуатацию еще пяти новых установок по бензиновому варианту по технологии с движущимся слоем катализатора суммарной мощностью 5,2 млн. тонн в год. Четыре установки будут построены по лицензии UOP (процесс CCR) на Московском, Антипинском, Туапсинском и Яйском НПЗ. Еще одна установка на Киришском НПЗ будет построена по лицензии Axens (процесс Octanizing). Суммарная мощность установок по бензиновому варианту (с учетом консервации старых установок) составит около 30 млн. тонн в год, из них по технологии с периодической регенерацией катализатора – 67 %, с непрерывной регенерацией – 30 %, остальные 3 % по комбинированной технологии.

В таблице 2 представлен ассортимент катализаторов, загруженных на 40 установках риформинга НПЗ России по бензиновому варианту по технологии с неподвижным слоем катализатора.

Из таблицы следует, что большинство катализаторов представлено четырьмя разработчиками – отечественными ИППУ СО РАН (г. Омск) и НПФ «ОЛКАТ» (г. Санкт-Петербург), а также импортными – UOP (США) и Axens (Франция). Суммарное количество установок с отечественными катализаторами составляет 14 при общей загрузке катализатора 680 тонн (38 %). Суммарное количество установок с импортными катализаторами составляет 26 при общей загрузке катализатора 1120 тонн (62 %).

Следует подчеркнуть, что за последние 8 лет ИППУ СО РАН увеличил число загруженных

установок с 3 до 10, а катализатора с 90 до 470 тонн (от 5 до 26 % от общей загрузки). Это произошло благодаря внедрению новой серии катализатора ПР-81 (марки А и D), которые за последние четыре года были загружены на 8 установках ПАО «НК«Роснефть» в количестве 380 тонн в рамках программы импортозамещения. Существует значительный потенциал увеличения доли загрузки отечественных катализаторов риформинга в ближайшие 3–5 лет от текущих 38 до 70–75 %, согласно плану мероприятий по импортозамещению, разработанному Минэнерго России. Данный результат может быть достигнут путем замещения импортных катализаторов на установках риформинга ПАО «НК«Роснефть», ПАО «Газпром» и ПАО «Газпромнефть», при этом НПЗ ПАО «Лукойл» продолжают использовать импортные катализаторы UOP (примерно 20 % от общей загрузки).

Необходимо также отметить, что еще четыре установки по бензиновому варианту эксплуатируются по технологии CCR с движущимся слоем и непрерывной регенерацией катализатора (лицензия UOP, катализаторы R-264 и R-274 общим количеством 300 тонн) и одна установка по технологии Dualforming (лицензия Axens, катализаторы RG-682A и CR-607 общим количеством 130 тонн). Кроме того, шесть установок эксплуатируются по ароматическому варианту, из них две по технологии CCR (катализатор R-264 – 160 тонн) и четыре по технологии с неподвижным слоем (проекты ОАО «Ленгипронефтехим»), при этом три установки загружены отечественными катализаторами (ПР-51, ПР-81 F и RU-125 общим количеством 80 тонн) и одна – импортным катализатором R-86

Таблица 2

Ассортимент катализаторов на установках риформинга НПЗ России по бензиновому варианту по технологии с неподвижным слоем катализатора

| Катализаторы | Разработчик | Количество установок | Количество катализатора, тонн | Доля, % |
|---------------------------------|-------------|----------------------|-------------------------------|------------|
| Российские | | | | |
| ПР-71, ПР-81, ШПР-81 | ИППУ СО РАН | 10 | 470 | 26 |
| РБ-33, РБ-44У(Ш), РБ-35ЮКА, ГПС | ОЛКАТ | 4 | 210 | 12 |
| Итого | | 14 | 680 | 38 (75)* |
| Иностранные | | | | |
| R-56, R-86, R-98 | UOP | 17 | 630 | 35 |
| RG-582, RG-682, PR-15 | Axens | 8 | 460 | 25 |
| Итого** | | 26 | 1120 | 62 |
| ИТОГО | | 40 | 1800 | 100 |

* План Минэнерго РФ по импортозамещению на 2021 год

** Одна установка загружена китайским катализатором в количестве 30 тонн

(УОР, 30 тонн). Из отечественных катализаторов следует отметить ПР-51 (ИППУ СО РАН), который эксплуатируется на установке ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ» с 1999 года (18 лет), при этом длительность последних трех межрегенерационных циклов достигла трех лет [12].

Освоение технологии промышленного производства катализатора ПР-81

Более 35 лет в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН проводятся фундаментальные работы по изучению устройства катализаторов риформинга на основе системного подхода к конструированию катализаторов [13, 14]. Результатом работ явилось создание и внедрение в промышленность серии полиметаллических катализаторов риформинга ПР. Производство катализаторов ПР-50, 51 освоено в промышленном масштабе на технологической линии ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) в период 1992–1999 гг. в количестве 100 тонн (4 партии) [15]. В период 2003–2006 гг. в ЗАО «Промышленные катализаторы» на модернизированной технологической линии освоено производство марки катализатора ПР-71 в количестве 170 тонн (4 партии), который превзошел предыдущие версии по активности и селективности [16].

В период 2010–2012 гг. в АО «Ангарский ЗК и ОС» была освоена новая серия катализаторов ПР-81 (марки А и D) [17]. Новый катализатор ПР-81А по химическому составу (содержание платины, рения и хлора) является аналогом ПР-51 и ПР-71, но обладает повышенной прочностью (1,8–2,2 против 1,2–1,5 кг/мм, соответственно), пониженным содержанием примесей железа и оксида натрия и более высоким насыпным весом (на 7–8 %). Катализатор ПР-81D отличается от марки А только повышенным содержанием платины (0,30 % масс.) и предназначен для установок с пониженным содержанием циклических углеводородов в сырье и повышенной загрузкой по сырью. Технология производства катализаторов освоена на основе порошковой технологии по двум вариантам:

а) получение порошка гидроксида алюминия из продукта переосаждения отечественного тригидрата алюминия;

б) использование готового порошка гидроксида алюминия, полученного по алкоголятной технологии фирмы Sasol.

За период 2010–2017 гг. произведено 10 партий нового катализатора общим количеством более 400 тонн.

Хронология производства катализатора ПР-81А:

– 2 тонны для установки ЛП-35-11/40 ООО «Пурнефтепереработка» НК «Роснефть», 2010 г.;

– 21 тонна для установки Л-35-11/600 АО «Газпромнефть – Омский НПЗ», 2012 г.;

– 32 тонны для установки ЛГ-35-8/300Б ЗАО «Рязанская НПК» НК «Роснефть», 2014 г.;

– 45 тонн для установки Л-35-11/450К ООО «Комсомольский НПЗ» НК «Роснефть», 2015 г.;

– 28 тонн для установки Л-35-11/300 ЗАО «Рязанская НПК» НК «Роснефть», 2016 г.

Хронология производства катализатора ПР-81D:

– 32 тонны для установки Л-35-6 АО «Сызранский НПЗ» НК «Роснефть», 2014 г.;

– 60 тонн для установки ЛЧ-35-11/600 АО «Сызранский НПЗ» НК «Роснефть», 2015 г.;

– 30 тонн для установки ЛГ-35-11/300 АО «Сызранский НПЗ» НК «Роснефть», 2015 г.;

– 100 тонн для установки Л-35-11/1000 АО «Куйбышевский НПЗ» НК «Роснефть», 2017 г.;

– 68 тонн для установки ЛЧ-35-11/600 АО «Саратовский НПЗ» НК «Роснефть», 2017 г.

Опыт промышленной эксплуатации катализатора ПР-81А

Установка ЛП-35-11/40

Наибольший опыт эксплуатации катализатора ПР-81А достигнут на установке ЛП-35-11/40 ООО «Пурнефтепереработка» НК «Роснефть» в период 2010–2017 гг. Основные показатели представлены в таблице 3.

В первом цикле эксплуатации в результате пуска установки на негидроочищенном сырье (15 ppm серы) произошло отравление катализатора в головном реакторе блока риформинга, что привело к снижению октанового числа риформата в течение цикла с 94,5 до 91,5 ИМ. После проведения регенерации и десульфатации во втором цикле катализатор стабильно обеспечивал жесткость процесса с ИОЧ равным 95,0–95,5 при более низких входных температурах (на 8–10 °С) и повышенной селективности процесса – концентрация водорода в ВСГ выше на 4–5 % об., а выход риформата – на 1–2 % масс. В третьем и пятом цикле эксплуатации достигнуты лучшие показатели по длительности цикла – на уровне двух лет.

Семилетний опыт эксплуатации катализатора ПР-81А на данной установке позволил выявить его следующие особенности по сравнению с традиционными платино-рениевыми катализаторами типа ПР-71:

– температура входа по реакторам блока риформинга для достижения жесткости процесса с ИОЧ 95 составляет 455–460 °С, что на 25–30 °С ниже;

– содержание бутанов и пентанов в риформате примерно в 2 раза выше;

**Показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81А
на установке ЛП-35-11/40 ООО «Пурнефтепереработка» НК «Роснефть» в период 2010-2017 гг.**

| Наименование показателей | I цикл | | II цикл | | III цикл | | IV цикл | | V цикл | |
|--|----------------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| | 07.2010 | 06.2011 | 07.2011 | 06.2012 | 07.2012 | 03.2014 | 04.2014 | 06.2015 | 07.2015 | 05.2017 |
| Фракционный состав сырья, °СНК/50%/КК | 105/124/179 | | 105/124/178 | | 105/123/180 | | 104/124/178 | | 103/122/176 | |
| Углеводородный состав, П/Н/А ¹ , % масс. | 47/42/11 | | 47/40/13 | | 48/38/14 | | 46/40/14 | | 47/39/14 | |
| Температура на входе в реакторы, °С | 467 | 467 | 458 | 458 | 460 | 476 | 455 | 464 | 457 | 463 |
| Средняя температура по слою катализатора ² , °С | 450 | 451 | 442 | 444 | 442 | 465 | 440 | 447 | 438 | 445 |
| Концентрация водорода в ВСГ, % об. | 79–80 | 74–75 | 84–85 | 83–84 | 87–88 | 74–75 | 89–90 | 82–83 | 88–89 | 83–84 |
| Выход стабильного риформата, % масс. | 88–90 | | 89–92 | | 89–92 | | 89–91 | | 89–92 | |
| Выход водорода, % масс. | 2,1 | 2,0 | 2,3 | 2,2 | 2,3 | 2,0 | 2,3 | 2,2 | 2,2 | 2,3 |
| Содержание ароматики, % масс. | 52–53 | 49–50 | 54–56 | 54–56 | 55–57 | 50–51 | 55–57 | 53–54 | 53–54 | 55–57 |
| Содержание бензола, % масс. | 4,0–4,5 ³ | 1,0–1,2 | 1,2–1,4 | 1,0–1,2 | 1,0–1,2 | 0,9–1,1 | 1,0–1,2 | 1,0–1,1 | 1,0–1,1 | 1,0–1,2 |
| Октановое число, ИМ | 94,5 | 91,5 | 95,3 | 95,0 | 95,5 | 91,5 | 95,0 | 94,5 | 94,0 | 95,0 |
| Рабочий цикл, месяцы | 12 | | 12 | | 20 | | 14 | | 22 | |

Объемная скорость подачи сырья 1,3–1,5 ч⁻¹; давление 1,4–1,5 МПа; водород/сырье = 6–7 моль/моль

¹ П/Н/А – парафины/нафтены/ароматика; ² расчетные данные; ³ на сырье с температурой н.к. 94 °С.

– число крекинга, равное отношению (метан + этан) / (пропан + бутаны), составляет 0,4–0,5 в начале цикла и до 1,0 в конце цикла, что значительно ниже чем для традиционного катализатора (2,0–3,0);
– содержание ароматических углеводородов в риформате с ИОЧ 95-96 составляет 55–57 % масс. против 60–62 для ПР-71.

Следует отметить, что данный катализатор был приготовлен на основе носителя с повышенной кислотностью путем введения специального промотора, что привело к преимущественному крекингу парафинов C₇₊ до легких парафинов C₃-C₆, которые имеют более высокие октановые числа: 80–100 против 0–20 (ИМ), соответственно. Данные реакции протекают при температурах 450–460 °С и наряду с реакциями дегидрирования нафтенов обеспечивают жесткость процесса с ИОЧ 95-96, при этом риформат содержит пониженное количество ароматических углеводородов, что позволяет производить товарные автобензины класса 5 с долей риформата до 70 % об. Кроме того, повышенное содержание легких парафинов C₄-C₅ в риформате обеспечивает высокое давление насыщенных паров (80–100 кПа), что крайне важно при использовании бензина в условиях Крайнего Севера.

Установка ЛП-35-11/600

В таблице 4 представлены показатели промышленной эксплуатации комбинации катализа-

торов ПР-81А и ШПР-81 на установке Л-35-11/600 (Омск, с мая 2012 года).

Комбинация катализаторов ПР-81А и ШПР-81 загружена на установке Л-35-11/600 в следующей последовательности: реактора Р-2 и Р-3 с радиальным вводом газосырьевой смеси загружены катализатором ПР-81А в количестве 21 тонна, а реактора Р-4/1 и Р-4/2 с аксиальным вводом газосырьевой смеси – сферическим катализатором ШПР-81 в количестве 25 тонн. Использование ШПР-81 в аксиальных реакторах позволяет обеспечить эффективный контакт катализатора с сырьем и не требует применения технологии плотной загрузки. Следует отметить, что установка перед загрузкой катализатора семь лет находилась в состоянии консервации, поэтому несмотря на предварительную ревизию и ремонт оборудования в начальный период ее эксплуатации возникали проблемы с обеспечением стабильной работы оборудования. Кроме того, в предыдущий период эксплуатации установки использовали сырье с повышенным содержанием серы (до 10 ppm масс.) и алюмоплатиновый катализатор АП-64 (содержание платины 0,6 % масс.), что привело к накоплению значительного количества сульфидной серы на внутренней поверхности оборудования и, как следствие, к избыточному содержанию сероводорода в ВСГ на уровне от 5 до 10 ppm об. даже при остаточном содержании серы в гидрогенизате на уровне

Таблица 4

Показатели промышленной эксплуатации катализаторов ПР-81А и ШПР-81 на установке Л-35-11/600 АО «Газпромнефть – Омский НПЗ» в период 2012-2014 гг.

| Показатели | I цикл | | II цикл | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | 08.2012 | 04.2013 | 05.2013 | 08.2014 |
| Фракционный состав сырья, °С, НК/50%/КК | 86/117/180 | 87/118/189 | 88/119/181 | 88/120/180 |
| Углеводородный состав, П/Н/А, % масс. | 50/40/10 | 50/41/9 | 50/41/9 | 50/40/10 |
| Температура на входе в реакторы, °С | 498 | 502 | 498 | 502 |
| Средняя температура по слою катализатора, °С | 480 | 488 | 480 | 486 |
| Концентрация водорода в ВСГ, % об. | 80 | 75 | 82 | 78 |
| Выход стабильного риформата, % масс. | 86 | 84 | 86 | 84 |
| Содержание ароматики, % масс. | 64 | 63 | 64 | 63 |
| Октановое число, ИМ | 96 | 95 | 96 | 95 |
| Рабочий цикл, месяцы | 9 | | 14 | |

Условия: объемная скорость подачи сырья 1,0-1,1 ч⁻¹; давление 2,4-2,7 МПа; водород/сырье = 6-7 моль/моль

0,1 ppm масс. По этой причине произошло отравление платино-ренийевых катализаторов ПР-81 и ШПР-81 и потребовалось проведение их окислительной регенерации и десульфатации через 2 месяца после пуска в июле 2012 года. После проведения данных мероприятий и достижения регламентных условий эксплуатации в период август 2012 – апрель 2013 гг. установка работала в стабильном режиме с получением риформата с ИОЧ 95-97 при давлении в реакторном блоке 2,4–2,7 МПа и входных температурах по реакторам на уровне 498–502 °С, при этом концентрация водорода в ВСГ в течение цикла составила 75–80 % об., выход стабильного риформата 84–86 % масс., а содержание ароматических углеводородов в риформате – 63–65 % масс., в том числе бензола – 4,5–5,0 % масс. В апреле 2013 года установка была остановлена на плановый ремонт с проведением окислительной регенерации катализатора, после чего в период май-июль были достигнуты показатели на уровне первого цикла, то есть катализаторы полностью восстанавливают свои свойства. Длительность второго цикла составила 14 месяцев против 9 месяцев для первого цикла.

Следует отметить, что несмотря на благоприятный углеводородный состав сырья (суммарное содержание нафтенев и ароматики составляет 50 % масс.), в нем содержится значительное количество углеводородов C₆ (10–12 % масс.), которые являются балластом для бензинового варианта риформинга и, более того, обеспечивают значительное содержание бензола в риформате (до 5 % масс.). Кроме того, высокое давление по блоку риформинга и необходимость поддержания жесткости процесса на уровне 95–97 ИМ приводит к не-

обходимости поддержания высоких входных температур по реакторам – до 500 °С и выше даже при относительно низкой объемной скорости подачи сырья.

После проведения регенерации катализатора в августе 2014 года установка работала периодически (по 3–5 месяцев в год) согласно производственному плану. Основная цель – производство компонента бензина с ИОЧ 96–97 при максимальной загрузке по сырью (до 120 м³/час, ОСПС=2,0 ч⁻¹) в период проведения капитального ремонта на двух основных установках риформинга – КПА (производство ароматических углеводородов) и ЛФ-35-11/1000, которая работает по технологии с непрерывной регенерацией катализатора при жесткости процесса с ИОЧ 102-105.

Установки ЛГ-35-8/300Б и Л-35-11/300

В таблицах 5 и 6 представлены показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81А на установках ЛГ-35-8/300Б и Л-35-11/300 ЗАО «Рязанская НПК».

Из таблицы 5 следует, что жесткость процесса с ИОЧ 96-97 достигается при входных температурах в реакторах 483–486 °С, при этом концентрация водорода в ВСГ составила 86–87 % об., выход стабильного риформата – 88–89 % масс., а водорода – 2,5–2,6 % масс. Длительность первого цикла составила 22 месяца, при этом в течение цикла входные температуры увеличены на 12 °С, концентрация водорода в ВСГ снизилась до 81–82 % об., выход стабильного риформата – до 86 % масс., а водорода до 2,4 % масс. Следует подчеркнуть, что достигнутые показатели соответствуют гарантированным.

**Показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81А
на установке ЛГ-35-8/300Б ЗАО «Рязанская НПК» НК «Роснефть» в период 2014–2016 гг.**

| Показатели | Фиксированный пробег 10-14 февраля 2015 | I цикл | |
|--|--|-------------|-------------|
| | | 11.2014 | 06.2016 |
| Фракционный состав сырья, °С, НК/50%/КК | 110/123/183 | 108/124/181 | 107/125/180 |
| Углеводородный состав, П/Н/А, % масс. | 54/34/12 | 55/34/11 | 56/34/10 |
| Температура на входе в реакторы, °С | 483–486 | 482 | 494 |
| Средняя температура по слою катализатора, °С | 468–471 | 467 | 482 |
| Концентрация водорода в ВСГ, % об. | 86–87 | 86–87 | 81–82 |
| Выход стабильного риформата, % масс. | 88–89 | 89–90 | 86–87 |
| Выход водорода, % масс. | 2,5–2,6 | 2,5 | 2,4–2,5 |
| Содержание ароматики, % масс. | 63–64 | 61–62 | 62–63 |
| Октановое число, ИМ | 96–97 | 95,5–96 | 96,5–97 |
| Рабочий цикл, месяцы | – | | 22 |

Объемная скорость подачи сырья 1,0-1,3 ч⁻¹; давление 1,4-1,6 МПа; водород/сырье = 7–9 моль/моль

**Показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81А
на установке Л-35-11/300 ЗАО «Рязанская НПК» НК «Роснефть» в период 2016–2017 гг.**

| Показатели | Фиксированный пробег 5-8 октября 2016 | I цикл | |
|--|--|------------------------|-------------|
| | | 07.2016 | 08.2017 |
| Фракционный состав сырья, °С, НК/50%/КК | 103/125/181 | 108/123/180 | 107/124/180 |
| Углеводородный состав, П/Н/А, % масс. | 57/33/10 | 56/33/11 | 56/34/10 |
| Температура на входе в реакторы, °С | 488–490 | 488 | 497 |
| Средняя температура по слою катализатора, °С | 474–476 | 474 | 485 |
| Концентрация водорода в ВСГ, % об. | 82–83 | 84–85 | 80–81 |
| Выход стабильного риформата, % масс. | 86–86,5 | 86–87 | 85–86,5 |
| Выход водорода, % масс. | 2,0–2,1 | 1,9–2,0 | 1,8–1,9 |
| Содержание ароматики, % масс. | 62–63 | 61–62 | 59–60 |
| Октановое число, ИМ | 95–96 | 95–95,5 | 94,5–95 |
| Рабочий цикл, месяцы | – | 13 (цикл продолжается) | |

Объемная скорость подачи сырья 1,0-1,3 ч⁻¹; давление 1,8-1,9 МПа; водород/сырье = 7–9 моль/моль

Из таблицы 6 следует, что жесткость процесса с ИОЧ 95–96 достигается при входных температурах в реакторах 488–490 °С, при этом концентрация водорода в ВСГ составила 82–83 % об., выход стабильного риформата – 86–86,5 % масс., а водорода – 2,0–2,1 % масс. Длительность первого цикла в настоящий период составила 13 месяцев, цикл продолжается. Полученные результаты ниже достигнутых на установке ЛГ-35-8/300Б, что объясняется более высоким рабочим давлением. В то же

время достигнутые показатели также соответствуют гарантированным.

Установка Л-35-11/450К

В таблице 7 представлены показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81А на установке Л-35-11/450К ООО «Комсомольский НПЗ».

Из таблицы 7 следует, что жесткость процесса с ИОЧ 97-98 достигается при входных температу-

Таблица 7

Показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81А на установке Л-35-11/450К ООО «Комсомольский НПЗ» НК «Роснефть» в период 2016-2017 гг.

| Показатели | Фиксированный пробег 21-24 июня 2016 | I цикл | |
|--|---|------------------------|-------------|
| | | 05.2016 | 08.2017 |
| Фракционный состав сырья, °С, НК/50%/КК | 104/125/175 | 105/124/177 | 102/122/178 |
| Углеводородный состав, П/Н/А, % масс. | 48/37/15 | 47/38/15 | 54/37/9 |
| Температура на входе в реакторы, °С | 477–478 | 475–477 | 476–480 |
| Средняя температура по слою катализатора, °С | 458–459 | 456–458 | 458–462 |
| Концентрация водорода в ВСГ, % об. | 85–86 | 87–90 | 84–88 |
| Выход стабильного риформата, % масс. | 87–88 | 87–89 | 86–89 |
| Выход водорода, % масс. | 2,4–2,5 | 2,3–2,5 | 2,4–2,6 |
| Содержание ароматики, % масс. | 69–70 | 67–70 | 68–72 |
| Октановое число, ИМ | 97–98 | 96–98 | 97–99 |
| Рабочий цикл, месяцы | – | 15 (цикл продолжается) | |

Объемная скорость подачи сырья 1,0-1,4 ч⁻¹; давление 1,6-1,7 МПа; водород/сырье = 6-7 моль/моль

рах в реакторах 477–478 °С, при этом концентрация водорода в ВСГ составила 85–86 % об., выход стабильного риформата – 87–88 % масс., а водорода – 2,4–2,5 % масс. Длительность первого цикла в настоящий период составила 15 месяцев, цикл продолжается. Достигнутые показатели соответствуют гарантированным и являются лучшими среди всех установок, где эксплуатируется катализатор ПР-81А. Данный факт объясняется сочетанием высокого качества сырья (суммарное содержание нафтеновых и ароматических углеводородов составляет 52–54 % масс.) и оптимального рабочего давления на уровне 1,6–1,7 МПа.

Опыт промышленной эксплуатации катализатора ПР-81D

Установки ЛЧ-35-11/600 и Л-35-6

В таблицах 8 и 9 представлены показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81D на установках ЛЧ-35-11/600 и Л-35-6 АО «Сызранский НПЗ».

Из таблицы 8 следует, что жесткость процесса с ИОЧ 95-95,5 достигается при входных температурах в реакторах 480 °С, при этом концентрация водорода в ВСГ составила 88–89 % об., выход стабильного риформата – 88 % масс., а водорода –

Таблица 8

Показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81D на установке ЛЧ-35-11/600 АО «Сызранский НПЗ» НК «Роснефть» в период 2016-2017 гг.

| Показатели | Фиксированный пробег 10-14 февраля 2016 | I цикл | |
|--|--|------------|------------|
| | | 07.2016 | 09.2017 |
| Фракционный состав сырья, °С, НК/50%/КК | 90/127/180 | 93/124/180 | 96/125/180 |
| Углеводородный состав, П/Н/А, % масс. | 58/28/14 | 61/28/11 | 60/29/11 |
| Температура на входе в реакторы, °С | 487 | 480 | 487 |
| Средняя температура по слою катализатора, °С | 475 | 467 | 475 |
| Концентрация водорода в ВСГ, % об. | 85–86 | 88–89 | 86–87 |
| Выход стабильного риформата, % масс. | 88,0 | 88,0 | 87,0 |
| Выход водорода, % масс. | 2,3 | 2,4–2,5 | 2,2–2,3 |
| Содержание ароматики, % масс. | 58–59 | 58–60 | 56–57 |
| Октановое число, ИМ | 95 | 95–95,5 | 94,5–95,0 |
| Рабочий цикл, месяцы | – | 14 | |

Объемная скорость подачи сырья 1,2-1,3 ч⁻¹; давление 1,6-1,7 МПа; водород/сырье = 7-8 моль/моль

2,4–2,5 % масс. Длительность первого цикла составила 14 месяцев, при этом в течение цикла входные температуры увеличены на 12 °С, концентрация водорода в ВСГ снизилась до 86–87 % об., выход стабильного риформата – до 87 % масс., а водорода до 2,2–2,3 % масс. Достигнутые показатели соответствуют гарантированным.

Из таблицы 9 следует, что жесткость процесса с ИОЧ 95-95,5 достигается при входных температурах в реакторах 484 °С, при этом концентрация водорода в ВСГ составила 85–86 % об., выход стабильного риформата – 88 % масс., а водо-

рода – 2,3–2,4 % масс. Длительность первого цикла составила 20 месяцев, при этом в течение цикла входные температуры увеличены на 16 °С, концентрация водорода в ВСГ снизилась до 79–80 % об., выход стабильного риформата – до 85–86 % масс., а водорода до 2,0–2,1 % масс. Достигнутые показатели соответствуют гарантированным.

Установка Л-35-11/1000

В таблице 10 представлены показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81D на установках Л-35-11/1000 АО «Куйбышевский НПЗ».

Таблица 9

Показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81D на установке Л-35-6 АО «Сызранский НПЗ» НК «Роснефть» в период 2014-2016 гг.

| Показатели | Фиксированный пробег 24-30 ноября 2014 | I цикл | |
|--|---|------------|------------|
| | | 10.2014 | 07.2016 |
| Фракционный состав сырья, °С, НК/50%/КК | 92/122/180 | 90/120/180 | 95/127/180 |
| Углеводородный состав, П/Н/А, % масс. | 60/27/13 | 61/27/12 | 60/26/14 |
| Температура на входе в реакторы, °С | 484 | 481 | 500 |
| Средняя температура по слою катализатора, °С | 464 | 465 | 490 |
| Концентрация водорода в ВСГ, % об. | 85–86 | 85–86 | 79–80 |
| Выход стабильного риформата, % масс. | 88,0 | 87–88 | 85–86 |
| Выход водорода, % масс. | 2,3–2,4 | 2,2–2,3 | 2,0–2,1 |
| Содержание ароматики, % масс. | 59–60 | 58–60 | 56–57 |
| Октановое число, ИМ | 95–95,5 | 95,0–95,5 | 94,5–95 |
| Рабочий цикл, месяцы | – | | 20 |

Объемная скорость подачи сырья 1,0-1,2 ч⁻¹; давление 1,4-1,6 МПа; водород/сырье = 7-9 моль/моль

Таблица 10

Показатели промышленной эксплуатации катализатора ПР-81D на установке Л-35-11/1000 АО «Куйбышевский НПЗ» НК «Роснефть» в 2017 гг.

| Показатели | Фиксированный пробег 21–28 августа 2017 | I цикл |
|--|--|--------------------------|
| | | 11.2017 |
| Фракционный состав сырья, °С, НК/50%/КК | 95/126/180 | 94/127/180 |
| Углеводородный состав, П/Н/А, % масс. | 62/26/12 | 62/26/12 |
| Температура на входе в реакторы, °С | 481 | 481–484 |
| Средняя температура по слою катализатора, °С | 460 | 460–463 |
| Концентрация водорода в ВСГ, % об. | 80–81 | 80–81 |
| Выход стабильного риформата, % масс. | 87,6 | 87–88 |
| Выход водорода, % масс. | 2,1 | 2,0–2,1 |
| Содержание ароматики, % масс. | 56–57 | 56–57 |
| Октановое число, ИМ | 94 | 93–94 |
| Рабочий цикл, месяцы | – | 4 (цикл продолжается) |

Объемная скорость подачи сырья 1,1-1,2 ч⁻¹; давление 2,1-2,2 МПа; водород/сырье = 7-8 моль/моль

Из таблицы 10 следует, что жесткость процесса с ИОЧ 94 достигается при входных температурах в реакторах 481 °С, при этом концентрация водорода в ВСГ составила 80–81 % об., выход стабильного риформата – 87,6 % масс., а водорода – 2,1 % масс. Длительность первого цикла в настоящее время составила 4 месяца, цикл продолжается. Более низкие показатели объясняются низким качеством сырья (суммарное содержание циклических углеводородов составляет 38 % масс.) и повышенным давлением процесса (2,1–2,2 МПа).

Заключение

Каталитический риформинг остается одним из базовых процессов современной нефтепереработки. Суммарная мощность процесса в мире составляет около 600 млн. тонн в год или 14 % от мощности первичной переработки нефти. Доля риформата в товарных автобензинах составляет в среднем по миру 30–35 %, а в России около 50 %.

История внедрения и развития процесса риформинга в СССР в период 1954–1988 гг. характеризуется строительством и эксплуатацией 100 установок, в том числе 90 типовых по проекту ОАО «Ленгипронефтехим» суммарной мощностью около 50 млн. тонн в год.

Современное состояние процесса в России характеризуется строительством новых установок преимущественно по технологии с движущимся слоем и непрерывной регенерации катализатора, которая обеспечивает повышенное октановое число риформата (до 105 ИМ) и высокий выход целевых продуктов. Ожидается увеличение доли мощностей по данной технологии от 15 до 30 % к 2021 г.

Современный ассортимент катализаторов риформинга на НПЗ России представлен как отечественными, так и зарубежными разработчиками, при этом доля российских катализаторов составляет 38 % от общей загрузки.

Промышленный опыт производства и эксплуатации нового отечественного катализатора ПР-81 показывает, что он обеспечивает требуемую жесткость процесса с ИОЧ 95-97 и высокий выход целевых продуктов.

При сохранении существующей политики российских государственных компаний «Роснефть», «Газпром», «Газпромнефть» в области импортозамещения по плану Минэнерго России в ближайшие 3–5 лет ожидается увеличение доли отечественных катализаторов риформинга с текущих 38 до 70–75 %.

Литература

1. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. Л.: Химия. 1985. с. 221.
2. Parera J.M. Catalytic Naphtha Reforming. Marcel Dekker. 1995. 517 с.
3. Rahimpour M.R., Jafari M, Iranshahi D. Appl Energy. 2013. v. 109. p. 79–93.
4. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. Рос. хим. ж. 2007. т. LI. №4. с. 60–68.
5. Капустин В.М. Технология производства автомобильных бензинов. М.: Химия. 2015. с. 254.
6. Poparad A., Ellis B., Glover B., Metro S. NPRA Annual Meeting 2011. San Antonio, Texas, USA, San Antonio, Texas, USA. p. 491–524.
7. Зелинский И. Д. ЖРХО. 1911. с. 1220–1224.
8. Молдавский Б.Л., Камушер Г.Д. Доклады Академии Наук СССР. 1936. т. 1. Химия. №9. с. 343–347.
9. Казанский Б.А., Платэ А.Ф. Журнал общей химии. 1936. т. VII. вып. 2. с. 328–334.
10. Жарков Б.Б. Современные проблемы нефтеоргсинтеза и нефтепереработки, СПб.: «Профессионал», 2009. с. 174–192.
11. Гуляев В.А., Ластовкин Г.А. и др. Промышленные установки каталитического риформинга. Ленинград. Химия. 1984. 232 с.
12. Ерженков А.С., Левченко Б.Г., Коронатов Н.Н., Белый А.С., Кирьянов Д.И. Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. №5. с. 17–20.
13. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. Рос. хим. ж. 2007. т. LI. №4. с. 38–47.
14. Смоликов М.Д., Белый А.С., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. Рос. хим. ж. 2007. т. LI. №4. с. 48–56.
15. Белый А.С., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. и др. Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 4. с. 34–38.
16. Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Пашков В.В., Затолокина Е.В., Белый А.С. Катализ в промышленности. 2009. №1. с. 42–47.
17. Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Колмагоров К.В., Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Белый А.С. Катализ в промышленности. 2013. №6. с. 36–41.