

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

3 (417)

**МАМЫР – МАУСЫМ 2016 ж.
МАЙ – ИЮНЬ 2016 г.
MAY – JUNE 2016**

**1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK**

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Бешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 75 – 81

UDC 541. 183.03;665.64.097.3

**STUDY OF CATALYTIC CRACKING OF VACUUM GASOIL
ON HLaY – ZEOLITE CONTAINING CATALYST BASED ON AL –
PILLARED MONTMORILLONITE ON MICROACTIVITY TEST
EQUIPMENT MAK – 10**

Sh. Zh. Aituganova, L.D. Volkova, N. A. Zakarina

JSC« D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty
sh.aitugan@mail.ru

Key words: cracking, catalyst, montmorillonite, matrix, pillaring.

Abstract. The data on micro activity and stability of HLaY - zeolite –containing on catalyst based aluminum pillared montmorillonite were presented. The yields of reaction products obtained on the MAK - 10 device with 5 ml of the catalyst and on the standard equipment according to standard 38.01176-79 with 50 ml, of the catalyst before and after steam catalyst treatment with varying mass space velocities were compared. The comparability of the results is shown. Special emphasis is placed on using as the supporter catalyst Al - pillared Tagan montmorillonite modified by HLaY. It was shown that the yield of gasoline was 56.4% that, exceeds on the industrial catalysts C - 100 and it is comparable with the catalytic activity on catalysts LUX series at JSC "Sibneft - Omsk Refinery" (57%). It is shown that steaming at 750⁰C during 6 hours only slightly reduced catalyst activity. The conclusion about the possibility of practical using of the developed active and stable catalyst for producing of gasoline from vacuum gas oil. It is noted the increased olefin content in gases, and high conversion of cracking raw. The literature data on the activity of zeolite catalysts on the aluminosilicate matrix on devices of various types - for ball and microsphere samples were analyzed. The reproducibility of catalyst activity data of laboratory and industrial equipments are considered.

УДК 541. 183.03;665.64.097.3

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА
ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА HLaY –
ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НА ПИЛЛАРИРОВАННОМ
АЛЮМИНИЕМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ НА УСТАНОВКЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОАКТИВНОСТИ МАК – 10**

Ш.Ж. Айтуганова, Л.Д Волкова, Н.А. Закарина

(АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

Ключевые слова: крекинг, катализатор, монтмориллонит, матрица, пилларирование.

Аннотация. Представлены данные по микроактивности и стабильности HLaY – цеолитсодержащего катализатора на пилларированном алюминием монтмориллоните. Сопоставлены выходы продуктов реакции, полученные на установке МАК- 10 с объемом катализатора 5 мл и стандартной установке каталитического крекинга (ОСТ 38.01176-79) с объемом катализатора 50 мл, до и после паровой обработок при варьировании массовых скоростей подачи. Показана сопоставимость получаемых результатов. Специальный акцент сделан на использовании в качестве носителя HLaY – катализатора пилларированного алюминием Таганского монтмориллонита. Показано, что по выходу бензина 56,4% катализатор превосходит промышленный Ц – 100 и сопоставим с активностью катализатора серии ЛЮКС ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ» (57%). Показано, что паровая обработка при 750⁰C в течение 6 часов лишь незначительно снижает

активность катализатора. Сделан вывод о возможности практического использования разработанного активного и стабильного катализатора для получения бензина из вакуумного газойля. Отмечено повышенное содержание олефинов в газах крекинга и высокая конверсия крекируемого сырья.

Проанализированы литературные данные по активности цеолитсодержащих катализаторов на алюмосиликатных матрицах на установках различных типов – для шариковых и микросферических образцов. Рассмотрена воспроизводимость данных по активности катализаторов в лабораторных и промышленных установках.

Введение. Каталитический крекинг нефтяных фракций относится к числу наиболее распространенных процессов современной нефтепереработки [1-3]. Одной из основных тенденций развития каталитического крекинга является возможность вовлечения в процесс тяжелых нефтяных газойлей с высоким концом кипения [4,5]. Для совершенствования технологий нефтепереработки необходимы высокоэффективные катализаторы нового поколения с конструированием активной фазы [5,6] и использованием нетрадиционных носителей [7]. Так, в работе [6] для крекинга вакуумных газойлей предложен бицеолитный катализатор марки М с содержанием 1,2 мас% оксидов РЗЭ, прошедший промышленные испытания, позволяющий получать бензин с выходом до 48,0%, а в [7] - бицеолитный (Y и ZSM-5) катализатор, содержащий оксиды марганца, алюминия и бентонитовую глину, обеспечивающие сохранение активности катализатора на стадии регенерации.

Разработки авторов [6,7] и других позволили создать катализаторы каталитического крекинга серии «Люкс» на Омском НПЗ с использованием ультрастабильного цеолита Y и полусинтетической матрицы с применением природной бентонитовой глины – монтмориллонита, обеспечивающей пористую структуру носителя для доступности цеолита реагирующим молекулам сырья [8]. Выход бензина с конечной температурой кипения 205⁰С на установке Г - 43-102 составил 50%. В работах [9,10] кислотноактивированные монтмориллониты предложены как перспективные материалы для создания наноструктурированных каталитических систем нового поколения

Нами в работе в качестве носителя HLaY – цеолита был использован пилларированный алюминием Таганский монтмориллонит [11]. Методика получения пилларированных материалов относится к числу прорывных и завоевала широкое признание во всем мире [12]. Приготовлению пилларированных глин для различных каталитических и адсорбционных процессов в настоящее посвящено большое число публикаций [12 -15].

Известно, что в зависимости от типа исследуемых катализаторов, испытание их активностей проводят в различных лабораторных установках каталитического крекинга. На основании сопоставления большого числа экспериментов, полученных в стандартной установке (ОСТ 38,01176-79) и укрупненных реакторах для гранулированных катализаторов, в [8,16] показана воспроизводимость лабораторных испытаний и результатов на промышленной установке крекинга Г – 43-102.

Удобным и широко используемым способом контроля за активностью и стабильностью микросферических и молотых катализаторов являются установки по определению микроактивности катализаторов типа МАК – 10 [6,7,17]. Методики работы на них постоянно совершенствуются [18]. Установка МАК - 10 позволяет проводить определение микроактивности микросферических катализаторов как по стандартной методике (ASTMД 3907-03), так и в исследовательском режиме при варьировании массовой скорости подачи сырья, что представляется целесообразным для получения информации о процессе при минимальном расходе катализаторов и сырья.

Целью работы явилось приготовление цеолитсодержащего HLaY катализатора в матрице из пилларированного алюминием Таганского монтмориллонита и определение его активности до и после термодаровой обработок в крекинге ВГ на установке МАК-10 и сопоставление с данными, полученными в стандартном реакторе (ОСТ 38.01176-79) с количеством катализатора 50 мл.

Экспериментальная часть

В качестве матрицы HLaY – цеолитного катализатора использовали пилларированный алюминием кислотообработанный Таганский монтмориллонит в Na – форме - Al(2.5)NaHMM,

приготовленный по методике, описанной в [11]. Как и в ранее проведенных нами исследованиях [11], опыты проводили при 450 и 480⁰С.

Испытание катализаторов крекинга проводили на установке МАК- 10 ОАО БСБК «Нефтехимавтоматика» по методике, описанной в [19] с (ОСТ 38.01161-78) [20] и в стандартном реакторе (ОСТ 38.01176-79) для шариковых катализаторов по методике [21].

Термопаровую обработку катализатора проводили 100% водяным паром при 750⁰С в течение 6 часов с использованием устройства паростабилизации катализатора в атмосфере водяного пара УПСК – 10 ОАО БСБК «Нефтехимавтоматика» по методике, описанной в [22].

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены данные по влиянию скорости подачи сырья при 450⁰С на активность катализатора. Следует отметить, что выходы основных продуктов реакции соответствуют среднему значению 3-х идентичных опытов с целью накопления катализата для осуществления его разгонки по фракциям. Для характеристики работы на МАК – 10 пользуются массовой скоростью подачи сырья.

Таблица 1 – Материальный баланс крекинга ВГ ТОО «ПНХЗ» на Al(2,5)NaHMM + HLaY(15%) при 450⁰С при варьировании скорости подачи сырья

Масс. скор. подачи сырья	17,1 час ⁻¹	25,7 час ⁻¹
Выход продуктов	масс, %	масс, %
Бензин	56,4	56,4
Легкий газойль	16,3	8,8
Газ	10,7	12,8
Кокс	6,3	6,2
Остаток+потери	10,3	15,8
Сумма светлых продуктов	72,7	65,2
Конверсия	89,7	84,2
Октановое число	87	85

Из данных таблицы 1 следует, что увеличение массовой скорости подачи сырья от 17,1 до 25,7 час⁻¹, что соответствует временам подачи 60 и 75 сек, соответственно, не влияет на выход бензина. При этом уменьшается выход легкого газойля от 16,3 до 8,8%; выход газа несколько увеличивается (от 10,7 до 12,8%), сумма светлых продуктов и конверсия уменьшаются. Сказанное выше иллюстрирует также рисунок 1.

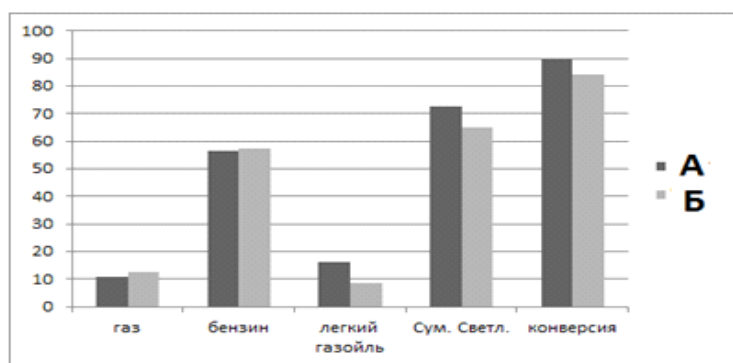


Рис. 1. Выход основных продуктов крекинга ВГ ПНХЗ на Al(2,5)NaHMM +HLaY на МАК-10 при скоростях подачи А -25,7час⁻¹ и Б -17,1час⁻¹.

Следует отметить, что в 50 мл реакторе [1] на том же катализаторе при 480⁰С при объемной скорости подачи сырья 1,5 час⁻¹ выход бензина составил 51,2%, газа 17,8%, легкого газойля 18,2%. Сумма светлых продуктов 69,4% несколько уступает данным, полученным на МАК -10, а конверсия сырья 93,0% превосходит результат, полученный на МАК – 10.

Следующая серия опытов была проведена по определению активности контакта, стабилизированного паровой обработкой.

В таблице 2 представлены сравнительные данные по влиянию термopаровой обработки синтезированной партии катализатора на активность в крекинге ВГ при температуре крекинга 480⁰С.

Таблица 2 – Материальный баланс крекинга ВГ ТОО «ПНХЗ» на Al(2,5)NaHMM + HLaY(15%) при 480⁰С до и после термopаровой обработки при 25,7 час⁻¹ массовой скорости подачи сырья

Температура, ⁰ С	450 ⁰ С	480 ⁰ С	480 ⁰ С
Выход продуктов, масс. %	До п/о		После п/о
Бензин	56,4	56,4	53,3
Легкий газойль	8,8	14,0	14,3
Газ	12,8	8,6	12,8
Кокс	6,2	6,2	8,8
Остаток+потери	15,8	14,8	10,8
Сумма светлых продуктов	65,2	70,4	67,6
Конверсия	84,2	85,2	89,2
Октановое число	85	87	87

Как следует из данных таблицы 2, выход бензина после паровой обработки снижается до 53,3%, выход легкого газойля, напротив, несколько увеличивается до 14,3% против 14,0%. Увеличиваются конверсия сырья до 89,2 и сумма газообразных продуктов до 12,8% по сравнению с 8,6% до п/о.

Сделан вывод, что при выходе катализатора на стационарный режим после термopаровой обработки, значительной потери активности не происходит. Одинаковые выходы бензина (56,4%) в интервале температур 450-480⁰С до п/о (табл. 1 и 2) свидетельствуют о возможности проведения процесса при низкой температуре - 450⁰С.

В таблицах 3 и 4 приведены данные по групповому составу бензина крекинга ВГ ПНХЗ с к.к 534⁰С на хроматографе «Хромос» с использованием 50 м капиллярной колонки НР – 5 (5% фенил и 95% метилсиликон) с частичной расшифровкой образующихся продуктов, которая, однако, дает возможность оценить изменения в составе бензинов при изменении условий опытов.

Таблица 3 – Групповой состав бензина крекинга ВГ ПНХЗ, полученного при 450⁰С при различных массовых скоростях подачи сырья

Наименование	Массовая доля, %	
	25,7 час ⁻¹	17,1 час ⁻¹
Изопарафины	39,5	41,1
Ароматика	10,5	7,5
Парафины	8,1	7,7
Нафтены	3,0	9,4
Олефины	38,9	34,3

Бензины крекинга, полученные на Al(2,5)NaHMM + HLaY катализаторе, отличаются повышенным содержанием олефиновых углеводородов и изопарафинов, определяющих высокое октановое число бензина. Количество олефинов при скорости подачи 25,7 час⁻¹, 39,2%, превосходит это же значение для массовой скорости 17,1 час⁻¹ (34,2%).

В таблице 4 сравнены групповые составы бензинов крекинга ВГ ПНХЗ, полученные при T_{оп} = 480⁰С при 25,7 час⁻¹.

Таблица 4 – Групповой состав бензина крекинга ВГ ПНХЗ, полученного при 480⁰С при скорости подачи сырья в реактор 25,7 час⁻¹ до и после паровой обработок (п/о)

Наименование	Массовая доля, %	
	До п/о	После п/о
Изопарафины	40,3	40,3
Ароматика	4,1	17,5
Парафины	11,2	17,0
Нафтены	38,4	14,4
Олефины	6,0	10,8

Стабилизация катализатора водяным паром приводит к изменению углеводородного состава образующегося бензина. В 1,8 раза увеличивается содержание в бензине олефинов; в 1,5 раза

возрастает содержание парафиновых углеводородов; в 4,3 раза возрастает содержание ароматических углеводородов при отсутствии в составе продуктов бензола.

Сопоставление группового состава продуктов крекинга ВГ при 450 и 480⁰С (таблицы 3 и 4) при скорости подачи 25,7 час⁻¹ показывает, что увеличение температуры крекинга практически не сказывается на содержании изопарафинов 39,5 и 40,3%, но приводит к некоторому увеличению содержания парафиновых углеводородов 8,1 и 11,2% и уменьшению содержания ароматических соединений 10,5 и 4,1%, соответственно и снижению содержания олефинов 38,9 и 6,0%.

В 50 мл реакторе выход бензина после паровой обработки [2] снижается при 480⁰С от 51,2 до 49,1%. В целом, результаты, полученные в 50 мл и 5 мл реакторах со стационарным слоем катализатора, сравнимы между собой. Несколько большие выходы бензина на МАК – 10 определяются, вероятно, унифицированностью установки и меньшим размером частиц катализатора, используемого в МАК – 10.

Представляет интерес и состав образующихся газов.

Анализ газовой фазы крекинга ВГ на Al(2,5)NaНММ + HLaY в различных условиях ведения процесса представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав газовой фазы крекинга на на Al(2,5)NaНММ + HLaY при разных скоростях подачи до и после паровой обработки (п/о)

Анализируемый продукт	Выход, %				
	450 ⁰ С 25,7 час ⁻¹	450 ⁰ С 17,1 час ⁻¹	450 ⁰ С 14,3 час ⁻¹	480 ⁰ С без п/о 25,7 час ⁻¹	480 ⁰ С с п/о 25,7 час ⁻¹
В том числе: Сухой газ: (метан+этан+этилен)	20,0	5,2	4,7	40,8	18,4
Пропан – пропиленовая фракция	37,9	34,3	25,4	23,8	33,0
Бутан – бутиленовая фракция	32,9	59,4	68,3	32,9	45,9
Из нее – бутилен	14,0	31,2	47,1	17,5	23,2
Пентан – пентеновая фракция	9,1	1,1	1,6	2,5	2,7
Из нее – пентены	5,8	0,3	0,3	0,3	0,7

Из данных таблицы 5 следует, что изменение времени контакта катализатора с исходным сырьем от 25,7 час⁻¹ до 17,1 час⁻¹ и 14,3 час⁻¹ при 450⁰С приводит к уменьшению количества сухого газа от 20,0 до 4,7%, пропан-пропиленовой фракции от 37,9 до 25,4% и увеличению выхода бутан-бутиленовой фракции от 32,9 до 68,3%. Количество бутилена при массовой скорости подачи 25,7 час⁻¹ составляет 14,0%, при массовой скорости подачи 17,1 час⁻¹ 31,2% и 47,1% при 14,3 час⁻¹.

Увеличение температуры опыта от 450⁰С до 480⁰С приводит к росту выхода метана от 20,0 до 40,8%, уменьшению количества пропан – пропиленовой фракции от 37,9 до 23,8%. Состав газа крекинга значительно изменяется также после термopаровой обработки. Так, количество сухого газа при 480⁰С уменьшается от 40,8 до 18,4%, а пропан – пропиленовой фракции, напротив, возрастает от 23,8 до 33,0%. Особенно существенно при этом увеличение бутан-бутиленовой фракции от 32,9 до 45,9%.

Выводы. Таким образом, разработанный высокоактивный и стабильный катализатор крекинга вакуумного газойля Al(2,5)NaНММ+HLaY с получением 56,4% бензина рекомендуется для практического использования. Показана стабильность контакта после термopаровой обработки и высокая конверсия крекируемого сырья. Отмечено, что газы крекинга ВГ содержат большие количества олефинов.

Работа выполнена по гранту 0220/ГФ4 комитета науки «Министерство образования и науки Республики Казахстан».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. // Под ред. С.Н. Хаджиева. М: Химия. - 1982. - С. 280.
 [2] Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. - М: Химия, «Колос», 2004. - С. 456.
 [3] Рябов В.Д. Химия нефти и газа. М: ИД «Форум – ИНФРА - М», - 2014. - С. 287.

- [4] Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысыков А.И., Парунин П.Д., Семейкина В.С., Пармон В.Н. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья. *Успехи химии*, 2015. Т.84, №9, - С. 981-999.
- [5] Нефедов Б.К. Углубленная переработка нефтяных остатков как стратегическое направление развития нефтеперерабатывающей промышленности России в 2010 -2020 гг. *Катализ в промышленности*, 2010. №4, - С. 39-50.
- [6] Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Короткова Н.В., Горденко В.И. Разработка и внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга с контролируемым содержанием редкоземельных элементов. *Катализ в промышленности*, 2014. №5, С. 9-13
- [7] Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним. *Катализ в промышленности*, 2014. №5, - С.82-87.
- [8] Глазов А.В., Генералов В.Н., Горденко В.И., Доронин В.П., Дубков И.В. Новые катализаторы каталитического крекинга серии «Люкс»: опыт разработки, производства и эксплуатации на ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ», *Российский химический журнал*, 2007. Т.1, №4, - С.57 – 59.
- [9] Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов. *Российский химический журнал*, Т.1, №4. - С.69-74
- [10] Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М: Академкнига, 2006. - С. 309 .
- [11] Закарина Н.А., Айтуганова Ш.Ж., Волкова Л.Д., Дәлелханұлы О. Активность и термостабильность HLaY-цеолитных катализаторов крекинга вакуумных газойлей с матрицей из монтмориллонита в H-форме пилларированного алюминием, *Нефтепереработка и нефтехимия*, №5, 2014. - С.19-22
- [12] Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. Recent Advances in the Control and Characterization of the Pore Structure of Pillared Clay Catalysts, «Catal. Rev», Vol.50, 2008. P.153- 221.
- [13] Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафанов А.В. Активированный синтез Al – пилларированного монтмориллонита, *Химия и химическая технология*, 2013. Т. 56, Вып 12, - С. 69-73.
- [14] Belaroui L.S., Millet J. MM., Bengueddach A. Characterization of Llalithe a new bentonite type Alderian clay, for intercalation and catalysts preparation. «Catal.Today», Vol. 88, 2004. P.279-286.
- [15] Бадмаева С.В. Каталитическая деструкция органических примесей сточных вод на Fe – пилларированных монтмориллонитах. I Jnt. Scool – Cont. «Catalysis for yong scientist catalyst», Novosibirsk, 2002. P.179-180
- [16] Смирнов В.К., Ишмияров М.Х., Опыт эксплуатации шарикового катализатора каталитического крекинга Ц-100., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2003: научно-практическая конференция (Уфа, 21 мая 2003 г.), // Материалы научно-практической конференции. –Уфа. Изд-во ИНХТ, 2003.- С. 384.
- [17] Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. Учебное пособие / Ахметов С.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р., М.И. Баезитов; Под ред. С.А. Ахметова Спб: Недра, 2006. - С. 868.
- [18] Ганеев Г.Г., Амирханов К.Ш. Оптимизация лабораторного метода определения - активности катализаторов каталитического крекинга. *Башкирский химический журнал*, 2012. Т.19, №1, - С. 128-131.
- [19] Установа для определения активности миросферических катализаторов крекинга МАК- 10. Руководство по эксплуатации АИФ 2.779.065 РЭ
- [20] ОСТ 38 - 01161-78 "Катализаторы крекинга микросферические и молотые". Методы испытаний. М: 2009. - С. 86.
- [21] ОСТ 38 - 01161-79 "Катализаторы крекинга шариковые". Методы испытаний. М:Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР: Изд-во стандартов, 1979-01-01.
- [22] Устройство паростабилизации катализатора в атмосфере водяного пара. Линтел. УПСК - 10. Руководство по эксплуатации АИФ 2.983.009 РЭ

REFERENCES

- [1] The cracking of petroleum fractions on the zeolite-containing catalysts. Edited by C.N. Khadzhieva. *M. Chemistry*, **1982**, 280 (in Russ).
- [2] Manovyan A.K. Processing technology on energy support, *M:Chemistry* **2004**, 456 (in Russ).
- [3] Ryabov V.D. *Chemistry oil and Gas*, **2014**, 287 (in Russ).
- [4] Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parumin P.D., Semejkina V.S., Parman V.N. *Uspehi himii*, **2015**, 84, 9, 981-999 (in Russ).
- [5] Nefedov B.K. *Catalysis in Industry*, **2010**, 4, 39-50 (in Russ).
- [6] Doronin V.P., Sorokina T.P., Liping P.V., Potapenko O.V., Korotkov N.V., Gordenko V.I. *Catalysis in Industry*, **2014**, 5, 9-13(in Russ).
- [7] Doronin V.P., Liping P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkov N.V., Gordenko V.I. *Catalysis in Industry*, **2014**, 5, 82-87 (in Russ).
- [8] Glazov A.V., Generalov V.N., Gordenko V.I., Doronin V.P., Dubkov I.V., *Russian Chemical Journal*, **2007**, 1,4, 57 – 59 (in Russ).
- [9] Finevich V.P., Alert N.A., Karpova T.R., Duplyakin V.K., *Russian Chemical Journal*, 4, 69-74 (in Russ).
- [10] Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Chemistry and technology of nano-dispersed oxides*. **2006**, 309, (in Russ).
- [11] Zakarin N.A., Aytuganova Sh.Z., Volkova L.D., Dalelhanuli O., *Neftepererabotka and neftehimija*, **2014**, 5,19-22(in Russ).
- [12] Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. *Catal. Rev*: **2008**, 50, 153- 221 (in Eng.).
- [13] Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V. *Chemistry and Chemical Engineering*, **2013**, 56, 1 12, 69-73 (in Russ).

- [14] Belaroui L.S., Millet J. MM., Bengueddach A. *Catal.Today*, **2004**, 88, 279-286 (in Russ).
- [15] Badmaeva S.V. I Jnt. Scool-Cont. *Catalysis for yong scientist catalyst. Novosibirsk*, **2002**, 179-180 (in Russ).
- [16] Smirnov V.K., Ishmiyarov M.H. *Neftepererabotka and neftehimija*, **2003**, 384 (in Russ).
- [17] Akhmetov S.A. *Technology and equipment of processing of oil and gas. Textbook / Akhmetov S.A., Serikov T.P., Kuzeev I.R., Baezitiv M.I., Ed. Akhmetov S.A. Spb: Nedra*, 2006, 868 (in Russ).
- [18] Ganeev G.G., Amirhanov K.S. *Bashkirskii himicheskii zhurnal*, **2012**, 19, 1, 128-131 (in Russ).
- [19] Apparatus MAK-10 for determining of the activity of microspheric cracking catalyst. *Operating Manual AMF 2.779.065 ER*.
- [20] OST 38 - 01161-78 "Microspheric and the ground racking catalysts", *Test methods*. 2009, 86 (in Russ)..
- [21] OST 38 - 01161-79 "The ball cracking catalysts" *Test methods*. M: The Ministry of Oil Refining and Petrochemical Industry of the USSR: Publishing House of Standards, 1979-01-01.
- [22] Apparatus of vaporotabilization of catalysts in water vapor atmosphere

МИКРОБЕЛСЕНДІЛІГІН АНЫҚТАУҒА АРНАЛҒАН МАК – 10 ҚОНДЫРҒЫСЫНДА АЛЮМИНИЙМЕН ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН МОНТМОРИЛЛОНИТ НЕГІЗІНДЕГІ HLaY – ЦЕОЛИТТИ КАТАЛИЗАТОРЫ ҚАТЫСЫНДА ВАКУУМДЫ ГАЗОЙЛДІҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ КРЕКИНГІН ЗЕРТТЕУ

Ш.Ж. Айтуғанова, Л.Д. Волкова, Н.А. Закаринна

(«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

Түйін сөздер: крекинг, катализатор, монтмориллонит, матрица, пилларирлеу.

Аннотация. Алюминиймен пилларирленген монтмориллонит негізіндегі HLaY – цеолитті катализатордың микробелсенділігі мен тұрақтылығы туралы мәліметтер келтірілген. Каталитикалық крекинг зерттеуіне арналған МАК – 10 (катализатор көлемі 5 мл) және стандартты ОСТ 38.01176-79 (катализатор көлемі 50 мл) қондырғыларындағы әртүрлі жылдамдықтарда, реакция нәтижесіндегі алынған өнімдердің шығымы келтірілген. Алынған нәтижелер салыстырылды. Алюминиймен пилларирленген Таған монтмориллониті негізіндегі HLaY – катализаторын тасымалдаушы ретінде қолдануға болатындығы ерекше айтылды. Бұл катализатор жанар майдың 56,4% шығымы бойынша өнеркәсіптік Ц – 100 катализаторынан асып түседі және де ЛЮКС ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ» сериялы катализатордың белсенділігіне (57%) сай келеді. 750⁰С температурада 6-сағаттық бумен өңдеу, катализатордың белсенділігін біраз ғана төмендететіндігі көрсетілді. Вакуумды газойлден жанар май алу үшін алынған белсенді және тұрақты катализаторды тәжірибеде қолдану мүмкіндігі туралы қорытынды жасалынды. Сонымен қатар, вакуумды газойлдың крекинг газдарының құрамында олефиндердің мөлшері көптігі және крекингіленген шикізаттың конверсиясының жоғары екендігі көрсетілген.

Әртүрлі типтегі, яғни түйір және микросфералы үлгілерге арналған қондырғыларда алюмосиликатты матрицадағы цеолитқұрамды катализаторлардың белсенділігі туралы мәліметтер зерттелінді. Зертханалық және өндірістік қондырғыларда катализатордың белсенділігі арттыруды қайта іске қосу туралы мәліметтер қарастырылды.

Поступила 23.05.2016 г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.