

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**

5 (413)

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2015 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2015 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2015**

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 **Мангашян 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. Башов**; 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, 2015

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. Burkitbayev**, 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, 2015

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 5, Number 413 (2015), 10 – 15

THE HYDROTREATING OF GAZOLINE AND DIESEL OIL FRACTIONS ON MODIFIED ZEOLITE CATALYSTS KGO

B. T. Tuktin, E. K. Zhandarov, L. B. Shapovalova

Institute of Fuels, Catalysis and Electrochemistry. D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: ioce.kz@gmail.com

Keywords: catalyst, hydrotreating, gasoline, diesel fuel, sulfur.

Abstract. In this paper are presented the results of a study of the catalytic hydrotreating of straight-run gasoline and diesel fractions on new aluomonikel (cobalt) molybdenum catalyst, modified by the addition of ZSM-5, phosphorus and REE (the catalysts KGO). The research of hydrotreating process of straight-run gasoline and diesel oil fractions in flowing a high-pressure with a bed reactor at temperatures 320-400°C, a pressure of 3.0 -4.0 MPa and feed space velocity 2 h⁻¹. Using BET method showed that the specific surface area catalysts KGO -1, KGO 2 and KGO -3 is 241.8, 254.8 and 242.0 m² / g, respectively. The high-octane gasoline was obtained using a catalyst KGO-2. The catalyst KGO-3 has the highest hydrotreating ability: the sulfur content in gasoline is ennobled 0.0005%. It is shown that the pour point of the diesel fuel is lowered to -63.6 and -53.5 respectively by using catalysts KGO-2 and KGO-3. The cloud point of the diesel fuel has a close limits. The analysis of the results was shows that the most high hydrotreating activity in the processing of both gasoline and diesel fraction has catalyst KGO-3/

УДК 541.128.665

ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ БЕНЗИНОВОЙ И ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИЙ НЕФТИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ КГО

Б. Т. Туктин, Е. К. Жандаров, Л. Б. Шаповалова

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: катализатор, гидроочистка, бензин, дизельное топливо, сера.

Аннотация. В работе приведены результаты исследования каталитического гидрооблагораживания прямогонной бензиновой и дизельной фракций на новых алюмоникель(кобальт)молибденовых катализаторах, модифицированных добавками ZSM-5, фосфора и РЗЭ (катализаторы КГО). Исследование процессов гидропереработки прямогонного бензина и дизельной фракций нефти в проточной установке высокого давления со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400°C, давлении 3,0 -4,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. С помощью метода БЭТ было показано, что величина удельной поверхности катализаторов КГО-1, КГО-2 и КГО-3 равна 241,8, 254,8 и 242,0 м²/г соответственно. Установлено, что размер пор катализаторы КГО-1, КГО-2 и КГО-3 колеблется преимущественно в пределах 2,0-3,0 нм. На катализаторе КГО-2 получен бензин с высоким октановым числом. Катализатор КГО-3 обладает наиболее высокой гидрообессеривающей способностью. При температуре 400°C содержание серы в облагороженном бензине составляет 0,0005%. Установлено, что на катализаторах КГО-2 и КГО-3 температура застывания дизельного топлива снижается до -63,6 и -53,5°C соответственно. В близких пределах меняется температура помутнения дизельной фракции. Анализ полученных результатов показывает, что наиболее высокой гидрообессеривающей активностью при переработке как бензиновой, так и дизельной фракции обладает катализатор КГО-3.

В нефтеперерабатывающей промышленности для получения высококачественных дизельных топлив все более широко применяются процессы гидроочистки и гидроизомеризации. В результате гидроочистки удаляются соединения серы, азота, непредельные углеводороды, повышается термическая стабильность, снижается коррозионная активность топлив, уменьшается образование осадка при хранении, улучшается цвет и запах моторного топлива. В настоящее время имеет место тенденция ужесточения требований к составу моторных топлив, недостаточно высокое качество которых является одной из причин загрязнения окружающей среды, поэтому основное внимание многих нефтеперерабатывающих заводов сосредоточено на увеличении глубины гидрообессеривания. В связи с этим для производства качественных моторных топлив на современном этапе большое значение приобретают каталитические процессы глубокой гидропереработки нефтяных фракций [1-5].

Практическая реализация этого направления связана с созданием новых полифункциональных катализаторов, способных эффективно в одну стадию осуществлять глубокую гидропереработку бензиновых и дизельных фракций. Весьма перспективны в этом плане катализаторы на основе высококремнеземистых цеолитов, активность и селективность которых определяется уникальными кислотно-основными и молекулярно-ситовыми свойствами. Одним из возможных способов регулирования каталитических свойств является введение в состав катализатора элементов с переменной валентностью и использование цеолитов в качестве модификаторов. Эффективность процессов гидроочистки, в основном, определяется свойствами применяемых катализаторов. Существующие катализаторы гидроочистки не удовлетворяют возросшим требованиям к качеству моторных топлив. Для проведения глубокой гидроочистки различных фракций нефти необходимо применение новых эффективных катализаторов и технологий. В различных странах мира проводится активный поиск и разработка новых катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций и усовершенствуется технология производства моторных топлив. При этом больше внимание уделяется разработке катализатора гидроочистки для определенного вида нефтепродукта [1-8].

В данной работе приведены результаты исследования каталитического гидрооблагораживания прямогонной бензиновой и дизельной фракций на новых алюмоникель(кобальт)молибденовых катализаторах, модифицированных добавками ZSM-5, фосфора и РЗЭ (катализаторы КГО).

Экспериментальная часть

Были разработаны новые модифицированные цеолитсодержащие катализаторы КГО, модифицированные введением металлов с переменной валентностью. Катализаторы готовили пропиткой смеси гидроксида алюминия и цеолита ZSM водными растворами нитрата никеля (кобальта), парамолибдата аммония и введением модифицирующих добавок. После формования проводилась сушка катализаторов при 150⁰С и прокаливание при 550⁰С в течение 5 часов.

Синтезированы новые цеолитсодержащие модифицированные катализаторы для процесса гидрооблагораживания бензиновой и дизельной фракций нефти.

CoO-MoO₃- PЗЭ₂O₃-P₂O₅-Al₂O₃-ZSM (КГО-1);

NiO-MoO₃- PЗЭ₂O₃-P₂O₅- Al₂O₃-ZSM-HY (КГО-2);

NiO-MoO₃- PЗЭ₂O₃-P₂O₅- Al₂O₃-ZSM (КГО-3).

Исследование процессов гидропереработки прямогонного бензина и дизельной фракций нефти в проточной установке высокого давления со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400⁰С, давлении 3,0 -4,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 2ч⁻¹. Углеводородный состав продуктов реакции анализировали на хроматографах «Хроматэк-Кристалл» и «Хром-5». Анализ содержания серы в исходном сырье и продуктах проводился в ТОО «OilsertInternational» (г. Ал-маты).

Результаты и обсуждение

На синтезированных новых модифицированных цеолитсодержащих катализаторах группы КГО проведено исследование гидропереработки прямогонного бензина и дизельной фракций нефти. С помощью метода БЭТ было показано, что величина удельной поверхности катализаторов КГО-1, КГО-2 и КГО-3 равна 241,8, 254,8 и 242,0 м²/г соответственно. Установлено, что размер пор катализаторы КГО-1, КГО-2 и КГО-3 колеблется преимущественно в пределах 2,0-3,0 нм.

В таблице 1 приведены результаты, полученные при гидропереработке прямогонного бензина на катализаторе КГО-1. Исследования показали, что в интервале температур 320-400⁰С максимальное содержание изоалканов в получаемом катализате наблюдается при 320 и 350⁰С и равно 39,8-39,2 %. При переходе к более высоким температурам выход изоалканов снижается до 31,9% при 400⁰С. Количество ароматических углеводородов в этом интервале температур растет от 17,4 до 34,1%. Тогда как выход нафтеновых углеводородов уменьшается от 22,8 до 19,7%. Содержание олефиновых углеводородов невелико(0,7-1,6%). Выход облагороженного бензина с ростом температуры от 320 до 400⁰С уменьшается от 42,0 до 30,0%.Октановое число облагораженного бензина, повышается по исследовательскому методу от 81,1 до 86,9 и по моторному методу от 66,9 до 70,1. Содержание серы в катализате с ростом температуры до 400⁰С снизилось с 0,037 до 0,0007%.

Таблица 1 – Влияние температуры на процесс гидропереработки бензина на катализаторе КГО-1 при P=4,0 МПа, V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Исходный бензин	320 ⁰ С	350 ⁰ С	380 ⁰ С	400 ⁰ С
Парафины C ₅ -C ₆	34,2	19,0	17,6	19,2	12,9
Изо-алканы	35,2	39,8	39,2	32,7	31,9
Ароматические углеводороды	6,5	17,4	20,9	27,9	34,1
Нафтеновых углеводороды	21,6	22,8	20,6	19,5	19,7
Олефины	2,5	0,9	1,6	0,7	1,3
Выход газовой фазы		25,0	40,0	50,0	60,0
Выход жидкой фазы		75,0	60,0	50,0	40,0
Содержание серы	0,037	–	0,0011	–	0,0007
Октановое число по исследовательскому методу	77,1	81,1	83,9	84,7	86,9
Октановое число по моторному методу	53,5	66,9	68,9	69,6	70,1

При гидропереработке прямогонного бензина на катализаторе КГО-2 при температуре 320⁰С содержание изоалканов в получаемом катализате растет по сравнению с исходным сырьем от 32,6 до 41,9% (таблица 2). Однако с повышением температуры от 320 до 400⁰С содержание как изоалканов, так и нафтеновых углеводородов, снижается от 41,9 до 34,2% и от 26,3 до 22,3% соответственно. Количество ароматических углеводородов растет от 7,3 до 20,9%. содержание олефинов в катализате составляет 3,6-3,9%. Выход жидкой фазы с ростом температуры с 320 до 400⁰С меняется от 85,0 до 55,0%.Октановое число облагороженного бензина, увеличивается с повышением температуры процесса в интервале 320-400⁰С: по исследовательскому методу от 81,9 до 87,0 и моторному методу от 63,2 до 68,9, при этом содержание серы снизилось 0,037 до 0,0012%.

Таблица 2 – Влияние температуры на процесс гидрооблагораживания бензина на катализаторе КГО-2 при P=4,0 МПа, V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Исходный бензин	320 ⁰ С	350 ⁰ С	380 ⁰ С	400 ⁰ С
Парафины C ₅ -C ₆	33,4	20,8	19,9	20,0	18,9
Изо-алканы	32,6	41,9	38,6	35,5	34,2
Ароматические углеводороды	2,8	7,3	13,2	15,9	20,9
Нафтеновых углеводороды	28,2	26,3	24,6	24,7	22,3
Олефины	2,9	3,6	3,7	3,9	3,7
Выход газовой фазы	–	15,0	36,0	39,0	45,0
Выход жидкой фазы	–	85,0	65,0	61,0	55,0
Содержание серы	0,037	–	–	0,0014	0,0012
Октановое число по исследовательскому методу	76,3	81,9	83,4	83,8	87,0
Октановое число по моторному методу	57,2	63,2	66,7	65,5	68,9

В этих же условиях в процессе гидрооблагораживания прямогонного бензина на катализаторе КГО-3 при варьировании температуры от 320 до 400°C содержание изоалканов и нафтеновых углеводородов снижается от 38,3 до 30,5% и от 27,9 до 26,6% соответственно. Количество ароматических углеводородов меняется от 12,9 до 16,6%, содержание олефинов в катализате колеблется в пределах 3,0-4,9%. Выход жидкой фазы при температуре 400°C составляет 56,0 %.

Катализатор КГО-3 обладает наиболее высокой гидрообессеривающей способностью: при 400°C содержание серы в облагороженном бензине составляет 0,0005%. Октановое число облагороженного бензина, увеличивается с повышением температуры процесса в интервале по исследовательскому методу от 78,1 до 86,4 и моторному методу от 61,9 до 66,2 (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние температуры на процесс гидрооблагораживания бензина на катализаторе КГО-3 при P=4 МПа, V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Исходный бензин	320°C	350°C	380°C	400°C
Парафины C ₃ -C ₆	34,2	16,9	19,6	19,2	23,1
Изо-алканы	35,2	38,3	35,8	33,8	30,5
Олефины	6,5	4,0	3,8	4,9	3,0
Ароматические углеводороды	21,6	12,9	15,4	20,2	16,8
Нафтеновых углеводороды	2,5	27,9	25,4	21,9	26,6
Выход газовой фазы		14	30	40	44
Выход жидкой фазы		86	70	60	56
Содержание серы	0,037	–	0,0044	0,0009	0,0005
Октановое число по исследовательскому методу	77,1	78,1	79,5	82,5	86,4
Октановое число по моторному методу	53,5	61,9	61,9	66,0	66,2

Среди эксплуатационных характеристик среднестиллятных топлив значительное значение имеют показатели, характеризующие их низкотемпературные свойства: температура застывания, помутнения, предельной фильтруемости. Наиболее рациональным способом улучшения низкотемпературных характеристик среднестиллятных фракций с минимальными потерями на газообразование является применение процесса гидроизомеризации.

Были проведены испытания катализаторов КГО-1, КГО-2 и КГО-3 в процессе гидропереработки дизельной фракции нефти (таблица 4). С ростом температуры процесса до 400°C содержание серы на катализаторе КГО-1 уменьшается от 0,141 до 0,0683%, на КГО-2 и КГО-3 – до 0,0429 и 0,0336% соответственно

Таблица 4 – Гидроочистка и гидроизомеризация дизельной фракции нефти

Катализатор	Температура процесса, °C	Массовая доля серы, %	Температура застывания, °C	Температура помутнения, °C	Выход, %
Исходная дизельная фракция		0,141	-27,0	–	
КГО-1	320	–	-62,2	-54,1	100,0
	350	0,0773	-65,0	-65,0	98,0
	380	–	-65,0	-65,0	90,0
	400	0,0683	-65,0	-65,0	86,0
КГО-2	320	0,0652	-62,2	-54,1	100,0
	350	0,0550	-63,8	-51,7	98,0
	380	0,0501	-63,6	-52,8	90,0
	400	0,0429	–	-44,7	88,0
КГО-3	320	–	-53,9	-53,2	100,0
	350	0,0189	-43,4	-42,2	98,0
	380	0,0332	-51,4	-49,6	91,0
	400	0,0336	-53,3	-50,3	87,0

В результате гидропереработки дизельной фракции на катализаторе КГО-1 температура застывания понижается от $-27,0^{\circ}\text{C}$ до $-65,0^{\circ}\text{C}$ после переработки при $350-400^{\circ}\text{C}$. В этих же условиях на катализаторах КГО-2 и КГО-3 температура застывания снижается до $-63,6$ и $-53,5^{\circ}\text{C}$ соответственно. В близких пределах меняется температура помутнения дизельной фракции.

Выход гидрооблагороженного дизельного топлива при 320°C на всех исследованных катализаторах равен 100%. С ростом температуры переработки наблюдается некоторое снижение выхода.

Анализ полученных результатов показывает, что наиболее высокой гидрообессеривающей активностью при переработке как бензиновой, так и дизельной фракции обладает катализатор КГО-3. На катализаторе КГО-2 получен бензин с наиболее высокими октановым числом. Наиболее низкая температура застывания получаемого дизельного топлива характерна для катализатора КГО-1.

Таким образом, разработаны и синтезированы модифицированные цеолитсодержащие катализаторы гидрооблагораживания КГО нефтяных фракций, которые в одну стадию проводят гидроочистку, гидроизомеризацию и гидрокрекинг при переработке бензиновой и дизельной фракций и позволяют получать малосернистый, высокооктановый бензин и с высоким выходом малосернистое низкозастывающее дизельное топливо, соответствующее международным стандартам.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. - М.: Химия, 1987.- 224 с.
- [2] Toru Takatsuka, Shin-ichi Inoue, Yukitaka Wada. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil //Catalysis Today. - 1997. - Vol.39. - P.69-75.
- [3] Озеренко А.А., Заманов В.В. Нано-технология глубокой переработки нефти //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007.- № 3. - С. 28-32.
- [4] Рустанов М.И., Абад-Заде Х.И., Пириев Н.Н., Гадтров Г.Х., Мухтарова Г.С., Ибрагимов Р.Г. Разработка технологии и комплексной схемы для получения экологически чистого бензина и дизельного топлива из казахстанской нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - № 10. - С. 8-13.
- [5] Егоров О.И., Чигаркина О.А., Баймуханов А.С. Нефтегазовый комплекс Казахстана: проблемы развития и эффективного функционирования. - Алматы, 2003. - 536 с.
- [6] Барсуков О.В., Талисман Б.Л., Насиров Р.К. О перспективных катализаторах гидроочистки нефтяных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996, № 9, с.14-21.
- [7] Нефедов Б.К. Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4 // Катализ в промышленности. 2003.№2. С.2027
- [8] Смирнов В.К., Ирисова К.Н, Талисман Е.Л. Новые катализаторы гидрооблагораживания нефтяных фракций и опыт их эксплуатации // Катализ в промышленности. - 2003.-№ 2. - С.30-36.
- [9] Кашин О.Н., Ермоленко А.Д., Фирсова Т.Г., Рудин М.Г. Проблемы производства высококачественных бензинов и дизельных топлив //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. - № 5. - С. 32-38.
- [10] Зуйков А.В., Чернышева Е.А, Хавкин В.А., Особенности гидрирование полициклических ароматических углеводородов в условиях получения низкосернистого дизельного топлива процессом гидроочистки // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2012. - № 5 С. 23-27
- [11] Файрузов Д.Х., Файрузов Р.Х., Ситдикова А.В., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Производства сверхмалосернистого дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - № 6 С. 12-18
- [12] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Жандаров Е.К., Жеделхан М.Ж. Гидро- и безводородное облагораживание прямогонной бензиновой фракции на катализаторе КГИ-12 // Нефтехимия и нефтепереработка. - 2014. - № 10. - С.37-39
- [13] Batailla F., Lemberton J.L. Advantages and Disadvantages of Acidic Solids as Supports of Hydrotreating Catalysts //Abstracts. Europacat-V. -Limerick, 2001.- Book 1. - 10p.
- [14] WangDanhong, QianWeihua, Ishihana Atsushi, Kabe Toshiaki. Elucidation of sulfidation state and hydrodesulfurization mechanism on Mo/TiO₂ catalyst using ³⁵S radioisotope tracer methods //Appl.Catal.A. - 2002. - № 1-2. -P. 191-199
- [15] Bataille F., Lemberton J.-L., Michaud Ph., Perot G., Vrinat M., KasztelanSlavik. Alkyldibenzothiopheneshydrodesulfurization-promotor effect, reactivity and reaction mechanism //J.Catal. - 2000. - Vol.191, № 2. - P.409-442.
- [16] Klicpera T., Zdazil M. Preparation of high-activity MgO-supported Co-Mo and Ni-Mo sulfidehydrodesulfurization catalysts //J.catal. - 2002. - Vol.206, № 2. - P. 314-320.
- [17] Lecrenay E., Sakanishi K., Mochida I. Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and Ni-Mo catalysts: Activity and reaction scheme //J.Catal.Today. - 1997. - Vol.39. - P.13-20
- [18] Looij van F., Laan van der P., Stork W.H.J., DiCamillo D.J., Swain J. Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel //J.Appl.Cat.A: General. - 1998. - Vol.170. - P.1-12.
- [19] Алиев Р.Р., Елишин А.И., Резниченко И.Д. Проблемы и критерии выбора катализаторов для гидроочистки нефтяных фракций //Химия и технология топлив и масел. - 2001. - № 12. - С. 16-18.
- [20] Величкина Л.М., Госсен Л.П. Области применения новых катализаторов ресурсосберегающих и экологически чистых технологий в нефтепереработке и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. - № 3 - С. 31-37.

REFERENCES

- [1] Radchenko B.D., Nefedov B.K., Aliyev P.P. Industrial catalysts of hydrogenationrefining processes. *М.:Химия*, **1987**, S. 227. (in Russ)
- [2] Toru Takatsuka, Shin-ichiInoue, Yukitaka Wada. *Catalysis Today*. -**1997**, 39,69-75 (in Eng).
- [3] Ozerenko A.A., Zamanov V.V. *Neftepererabotkai Neftehimia*.**2007**, 3, 28-32. (in Russ).
- [4] Rustanov M.I., Abad-ZadeX.I., PiriyeV N.N., Gadtrov G.H., Mukhtarova G.S., Ibragimov R.G. *Neftepererabotka i Neftehimia*..**2009**, 10, 8-13. (in Russ).
- [5] Egorov O.I., Chigarkina O.A., Baimukanov A.S. Oil and gas complex of Kazakhstan: problems of development and effective functioning. *Almaty*,**2003**. - 536 p. (in Russ).
- [6] Barsukov O.V., TalismanB.L.,NasirovR.K.*Neftepererabotka i Neftehimia*.,1996,9,14-21. (in Russ).
- [7] NefedovB.K.*CatalizvPromishlennosty*.2003, 2, 20-27. (in Russ).
- [8].SmirnovV.K.,IrisovaK.N.,TalismanE.L.*Cataliz v Promishlennosty*.2003, 2, 30-36. (in Russ).
- [9] Kashin O.N., Ermolenko A.D., Firsova T.G., Rudin M.G.*Neftepererabotka i Neftehimia*. 2005,5, 32-38. (in Russ).
- [10] ZuikovA.V.,ChernyshevE.A.,KhavkinV.A.*Neftepererabotka i Neftehimia*.2012, 5, 23-27. (in Russ).
- [11] FairuzovD.H.,FairuzovA.D.,SitdikovaA.V.,BaulinO.A., RakhimovM.N.*Neftepererabotka i Neftehimia*..2009, 6, 12-18. (in Russ).
- [12] Tuktin B., Shapovalova L.B. Jandarov E.K.*Neftepererabotka i Neftehimia*..-2014,10, 37-39. (in Russ)
- [13] Bataille F., Lemberton J.L. Advantages and Disadvantages of Acidic Solids as Supports of Hydrootreating Catalysts.*Abstracts.Europacat-V*. -Limerick, **2001**, Book 1, 10 (in Eng).
- [14] Wang Danhong, QianWeihua, Ishihana Atsushi, Kabe Toshiaki.*Appl.Catal.A*.**2002**,1-2, 191-199 (in Eng).
- [15] Bataille F., Lemberton J.-L., Michaud Ph., PerotG., Vrinat M., Kasztelan S.. *J.Catal.* **2000**, 191, 2, 409-442 (in Eng).
- [16] Klicpera T., Zdazil M. *J.Catal.* **2002**. 206, 2, 314-320 (in Eng).
- [17] Lecrenay E., Sakanishi K., Mochida I. *J.Catal.Today*.**1997**, 39, 13-20
- [18] Looij van F., Laan van der P., Stork W.H.J., DiCamillo D.J., Swain J. *J.Appl.Cat.A: General*. **1998**. 170, 1-12 (in Eng).
- [19] Aliev R.R., Elishin A.I., Reznichenko I.D. *Himia i tehnologiatopliv i masel*.**2001**, 12, 16-18 (in Russ).
- [20] Velichkina L.M., Gossen L.P. *Neftepererabotka i Neftehimia*.**2005**, 3, 31-37 (in Russ).

**МУНАЙДЫҢ БЕНЗИН ЖӘНЕ ДИЗЕЛЬДІ ФРАКЦИЯСЫН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН
ЦЕОЛИТ ҚҰРАМДЫ КГО КАТАЛИЗАТОРЫНДА ГИДРОТАЗАЛАУ**

Б. Т. Туктин, Е. Қ. Жандаров, Л. Б. Шаповалова

Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: катализатор, гидротазалау, бензин, дизельді отын, күкірт.

Аннотация. Жұмыста ZSM-5, фосфор және сирек кездестетін металдармен модифицирленген жаңа алюмоникель (кобальт) молибденді (КГО) катализаторындағы тура айдалған бензин мен дизельдік фракциясының каталитикалық гидротазалау зерттеулерінің нәтижелері ұсынылған. Тура айдалған бензин мен мұнайдың дизельді фракциясын ағымды кондырғыда, жоғары қысымда катализатордың тұрақты қабатында 320-400⁰С температурада, 3,0-4,0 МПа қысымда шикізаттың берілу жылдамдығы 2 сағ⁻¹-де гидроөңдеу процесі зерттелді. БЭТ әдісі арқылы КГО-1, КГО-2 және КГО-3 катализаторларының меншікті беттік аудандарының шамасы 241,8; 254,8 және 242,0 м²/г-ға тең екені көрсетілді. КГО-1, КГО-2 және КГО-3 катализаторларының саңылаулары 2,0-3,0 нм шамасында өзгеретіндігі анықталды. КГО-2 катализаторынан жоғары октанды бензиналынса, КГО-3 катализаторы өте жоғары гидрокүкіртсіздендіру қабілетіне ие. 400⁰С-та өңделген бензиннің құрамындағы күкірттің мөлшері 0,0005%-ті құрады. КГО-2 мен КГО-3 катализаторларындағы дизель отынының кату температурасы сәйкесінше -63,6 және -53,5⁰С-қа дейін төмендеді. Дизель отынының лайлану температурасы да бір-біріне жақын түрде өзгерді. Алынған нәтижелердің сараптамасы көрсеткендей, КГО-3 катализаторы бензинді және дизельді фракциясын өңдегенде өте жоғары гидрокүкіртсіздендіру белсенділігіне ие екені анықталды.

Поступила 29.07.2015г.

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.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 16.10.2015.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10,25 п.л. Тираж 300. Заказ 5.