

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 126 – 134

UDC 665.6+66.097+541.128:665.658.2+665.654.2+665.664.4+661.183.6+66.095.217+
66.095.253.7

L.R.Sassykova^{1,2}, M.K.Kalykberdiyev¹, Zh.T.Basheva¹, A.T.Massenova^{1,2}

¹ JCC «D. V. Sokol'skii Institute of Fuels, Organic Catalysis & Electrochemistry»,

² al-Farabi Kazakh National University

e-mail: larissa.rav@mail.ru

**LIQUID PHASE HYDROGENATION
OF GASOLINE FRACTIONS AT ELEVATED PRESSURE**

Abstract. The purpose of research is the development of catalysts for catalytic liquid-phase hydrogenation of gasoline fractions of Atyrau Refinery LLP (hydrodearomatization) at elevated hydrogen pressure. Selective effective catalysts on the basis of the metals of platinum group supported on various carriers are synthesized. The hydrogenation of two gasoline fractions of Atyrau Refinery LLP: Stable catalysate LH (0.37% benzene), straight-run gasoline AVT (3.18% benzene) is studied. Data on the group composition of the organic substances in gasolines show that after the catalytic hydrogenation the benzene is absent, the content of aromatic compounds decreased from 32.5 to 55.12% (wt.). The content of olefins is reduced from 0.23 to 0.11% (wt.) and paraffins content is decreased from 12.41 to 11.99% (wt), and the amount of isoparaffins increased from 30.08 to 34.09% (wt). naphthene content increased from 2.12 to 10.14% (wt). Octane number of petrol fractions after hydrogenation practically unchanged, while the benzene content decreased from 3.18% (initial sample) to the total absence in the samples. Catalysts were studied by the complex physical and chemical methods.

Keywords: catalysts, hydrogenation, an autoclave, gasoline, aromatic ring.

УДК 665.6+66.097+541.128:665.658.2+665.654.2+665.664.4+661.183.6+66.095.217+
66.095.253.7

Л.Р.Сасыкова^{1,2}, М.К.Калыкбердиев¹, Ж. Т.Башева¹, А.Т.Масенова^{1,2}

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**ЖИДКОФАЗНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ
ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ**

Аннотация. Цель исследования- разработка катализаторов для каталитического жидкофазного гидрирования бензиновых фракций ТОО АНПЗ (гидродеароматизация) при повышенном давлении водорода. Синтезированы селективные эффективные катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенных на различные носители. Изучено гидрирование двух бензиновых фракций ТОО АНПЗ: Стабильный катализат ЛГ (0,37% бензола), прямогонный бензин АВТ (3,18 % бензола). Данные по групповому составу органических веществ в бензинах показывают, что после каталитического гидрирования в бензиновых фракциях бензол отсутствует, содержание ароматических соединений уменьшилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенов увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс). Октановые числа бензиновых фракций после гидрирования практически не изменились, тогда как содержание бензола снизилось от 3,18% (исходный образец) до

полного отсутствия в пробах. Катализаторы изучены комплексом физико-химических методов исследования.

Ключевые слова: катализаторы, гидрирование, автоклав, бензин, ароматическое кольцо.

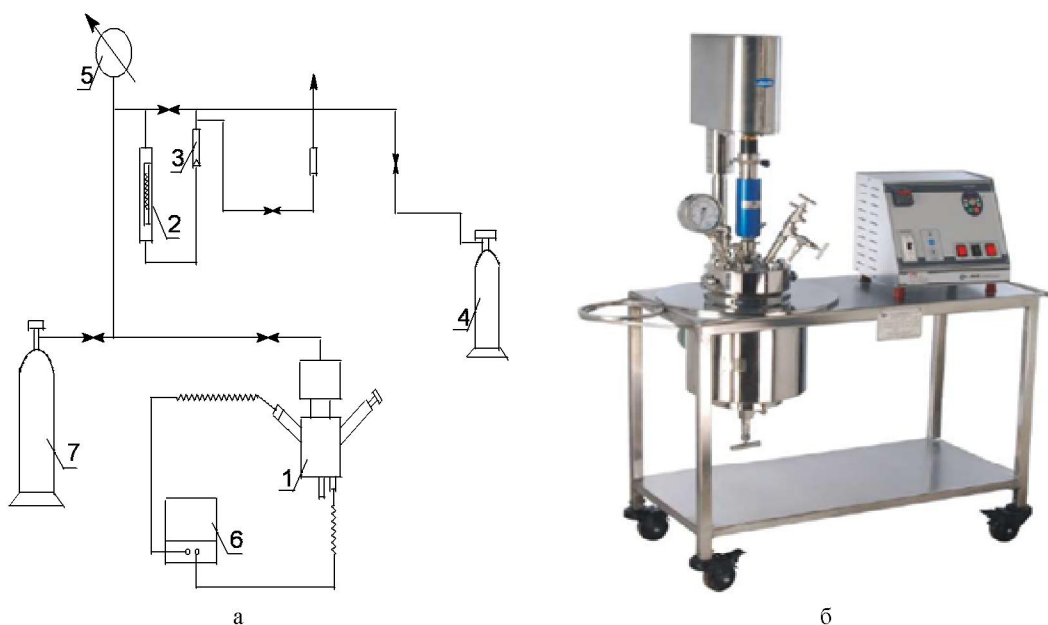
Введение

Бензины являются одним из главных видов горючего для двигателей современной техники, поэтому в настоящее время производство бензинов входит в число основных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. Успешность в развитии этой отрасли в значительной мере определяет стратегический потенциал любой страны [1-6]. Общеизвестно, что экологические нормы по качеству бензинов, и в частности, содержанию ароматических углеводородов в автомобильных бензинах, от года к году ужесточаются [7-11]. В результате каталитического гидрирования прямогонных бензиновых фракций улучшаются эксплуатационные характеристики нефтяных топлив, масел и сырья для нефтехимической переработки [3-6, 12-14]. Таким образом, разработка высокоэффективных катализаторов и исследование каталитического гидрирования (гидродеароматизации), обеспечивающих гидрирование бензола и полициклических ароматических углеводородов в бензиновых фракциях, улучшающие состав и экологические свойства бензинов - это перспективная и актуальная задача.

Целью настоящего исследования являлась разработка катализаторов для проведения процесса, улучшающего эксплуатационные качества бензинов: каталитического жидкофазного гидрирования бензиновых фракций ТОО АНПЗ (гидродеароматизация) при повышенном давлении водорода.

Экспериментальная часть

Жидкофазную гидрогенизацию ароматического кольца в бензиновых фракциях проводили при повышенном давлении водорода на кинетической установке высокого давления (КУВД) (рис.1, а) и в автоклаве - аппарате для проведения процессов при повышенном давлении с нагревом фирмы «Amar Equipment Ltd» (рис.1, б).

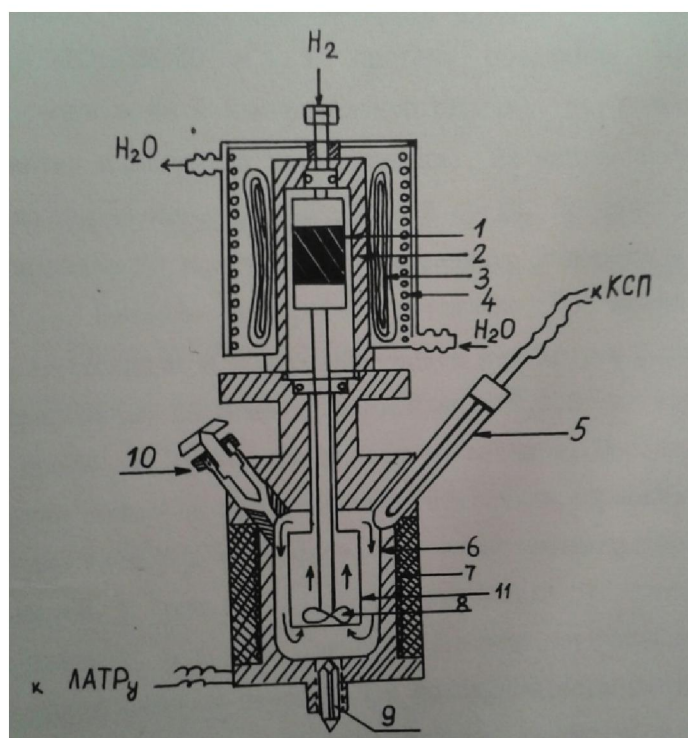


а) Кинетическая установка высокого давления: 1-Усовершенствованный автоклав Вишневого ; 2-измерительная бюретка; 3- уравнильная ёмкость; 4- буферная ёмкость; 5- образцовый манометр; 6- КСП; 7- баллон с водородом;
б) Автоклав для гидрирования при повышенном давлении водорода фирмы Amar Equipment, производство-Индия
Рисунок 1 - Аппаратура для проведения жидкофазной гидрогенизации бензиновых фракций

Основная часть КУВД (рис.1) - усовершенствованный автоклав Вишневого (1) из титана ВТ-3 (общий объем - 60 мл) с герметичным электроприводом, турбинной мешалкой (скорость вращения - 2800 об/мин., интенсивность перемешивания - 40 тыс. Re). Для определения объема водорода, идущего на гидрогенизацию, в системе имеется измерительная бюретка (2). Расчет проводится по изменению столба жидкости (воды), залитой в бюретку и в уравнильный сосуд

(3). Уравнительный сосуд служит в качестве буферной емкости для жидкости при измерениях расхода водорода в ходе гидрирования. Буферная емкость (баллон объемом 5дм³) предназначена для поддержания постоянного гидравлического давления водорода в системе (4). Обогрев автоклава проводится электропечью с помощью хромель-копелевой термопары и КСП (6) для определения и поддержания температуры в системе с точностью до 2°С. Водородный баллон (7) соединен с установкой через вентили тонкой регулировки.

Опыты осуществляли в изобарно-изотермическом режиме по методике [15-18]. Порядок проведения процесса гидрирования был следующий. В автоклав Вишневого через штуцер 10 (рис.2) загружали точно взвешенное на аналитических весах количество катализатора с растворителем. Автоклав закрывали и осуществляли его "промывку" водородом из буферной емкости 3 раза. Затем устанавливали по манометру необходимое давление водорода, включали перемешивающее устройство и насыщали катализатор 30 мин. После этого перемешивание отключали, сбрасывали давление в автоклаве и вводили гидрируемое соединение с растворителем. Далее в системе создавали необходимое давление, температуру, затем после установки уровня воды в измерительной бюретке на нулевой отметке включали перемешивание. За начало реакции принимали начало перемешивания реакционной среды. Процесс гидрирования фиксировали по количеству поглощенного водорода в единицу времени (60 с.). Во время реакции отбирались пробы для хроматографического анализа. По окончании поглощения водорода перемешивание отключали, сбрасывали давление через гидрозатвор в атмосферу, а катализат (конечную пробу) сливали через нижний конусный вентиль и после отфильтровывания от катализатора, анализировали.



1 – ротор, 2 – экранирующая гильза, 3 – статор, 4 – охлаждение статора, 5 – термопара, 6 – корпус реактора, 7 – электрообогрев, 8 – винтовая мешалка, 9 – нижний конусный вентиль, 10 – узел для ввода катализатора, растворителя и гидрируемого соединения, 11 – направляющий стакан

Рисунок 2-Схема усовершенствованного автоклава Вишневого с герметичным электроприводом

Результаты опытов по восстановлению бензиновых фракций оформляли в виде кривых по прямоугольной системе координат, где по оси абсцисс откладывали продолжительность опыта в мин. (τ), по оси ординат-объем поглощенного водорода в см³. Для качественного и количественного анализа исходных соединений и продуктов реакции использовали метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ), йодометрическое титрование и метод анилиновой точки.

Хроматографический анализ исходных соединений и продуктов их превращения проводился на хроматографах: 1) Кристалл 4000 М (Йошкар-Ола, Россия) : капиллярная колонка Zebron ZB-1 (30 ml x 0,53 mm ID x 5,00 μ m, жидкая фаза – 100% диметилсилоксан, газ-носитель-гелий, детектор-пламенно-ионизационный, 2) газо-жидкостной хроматограф «3700»: набивная колонка с неподвижной фазой 15% Карбовакс -1500. ГЖХ анализ бензиновых фракций проводился согласно [19]. Общее время ГЖХ анализа - 90-120 мин. Пробу углеводорода или бензина вводили в хроматограф, каждый получаемый пик идентифицировали путем сравнения его индекса удерживания по таблице или визуально путем сравнения со стандартными хроматограммами. Данный метод позволяет проводить определение индивидуального состава углеводородов при концентрации не менее 0,05% по массе. Углеводородные компоненты, элюирующие после C_{13+} , определяются как одна группа. Применение низкотемпературного термостатирования позволяет осуществлять определение компонентов автомобильных бензинов, включая оксигенаты. Массовую концентрацию каждого углеводородного компонента определяли по нормализованной площади и коэффициентам чувствительности. Пики, проявляющиеся после н-нонана, суммировали и записывали как C_{10} . Ручной отбор проб бензиновых фракций осуществляли по инструкции [20]. После отбора пробы контейнер закупоривали. Образец охлаждали приблизительно до 4°C и поддерживали эту температуру непосредственно до проведения анализа. Переносили аликвоту охлажденного образца в предварительно охлажденную виалу с прокладкой и герметизировали ее. Образец для испытания отбирали шприцем непосредственно из герметично закрытой виалы, используя ручной ввод пробы. Пробу бензина хранили в холодильнике. Определение октанового числа проводилось по моторному и исследовательскому методам.

Катализаторы для гидрирования бензиновых фракций синтезировали путем нанесения соответствующих соединений активных металлов на основе металлов платиновой группы на различные носители (оксид алюминия Al_2O_3 (модификации γ), силикагель (SiO_2), активированный уголь) методом пропитки. Носители были измельчены, отобраны фракции с размером частиц 0,1 и 0,2 мм. Фракции носителей промывали дистиллированной водой при 80°C и сушили при 100°C.

Для проведения стадии пропитки готовили водный 1%-ный раствор с соединением, содержащим активный компонент. Далее прикапывали раствор с активным компонентом с заданной скоростью в определенном температурном режиме при интенсивном перемешивании. Двух-компонентные катализаторы (на основе Pd-Pt, Rh-Pt, Pd-Rh) готовились совместной пропиткой носителя растворами соответствующих соединений. Для этого брались два раствора с активными компонентами, затем проводили прикапывание одновременно из двух капельных воронок при интенсивном перемешивании, и таким образом происходило осаждение носителя. При приготовлении образцов состава Pd-Pt также использовали 2%-ный раствор Na_2CO_3 . Раствор соды добавляли по каплям после стадии пропитки носителя растворами соединений, содержащими активный компонент. Расчет количества воды для приготовления 2%-ного раствора Na_2CO_3 осуществляли с учетом наличия воды в гидрате. Приготовленный раствор соды прикапывали в стакан с носителем и раствором активного компонента до достижения среды раствора pH=8 (контроль по универсальному индикатору).

Катализаторы оставляли на ночь для завершения пропитки носителя. Далее промывали катализаторную массу дистиллированной водой от ионов хлора. Для этой процедуры использовали водоструйный насос, колбу Бунзена и воронку Бюхнера. Окончание промывки катализатора проверяли по качественной реакции с $AgNO_3$ - в случае наличия даже следов хлора смывочный раствор при добавлении $AgNO_3$ окрашивался в белый цвет.

Сушку катализаторов в заданном температурном режиме проводили в сушильном шкафу. Некоторые образцы катализаторов восстанавливали в токе водорода при 200°C в кварцевой печи. Если во время восстановления были замечены даже незначительные количества HCl, повторяли процедуру промывки катализатора от ионов Cl. Приготовленные катализаторы охлаждали до комнатной температуры и помещали в бюксы. Бюксы с катализаторами хранили в эксикаторах.

Перед каждым опытом катализаторы в условиях, необходимых для проведения опыта, в среде растворителя восстанавливали водородом в течение 30 мин.

Реакции проводили с электролитическим водородом из баллона (99,8%), для газофазной хроматографии (ГЖХ) применяли гелий (99,992 %) из баллона. В качестве растворителей использовали изо-пропанол и гексан марки "хч".

Результаты и их обсуждение

В работе изучено гидрирование бензинов двух марок: Стабильный катализат ЛГ, (0,37% бензола), прямогонный бензин АВТ (3,18% бензола) ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Установлено, что на катализаторах состава Rh-Pd и Rh-Pt уже в первые минуты процесса происходит гораздо большее поглощение водорода, чем на катализаторах другого состава. Результаты конечных проб показали, что уменьшилось содержание и бензола, и ароматических соединений (суммарно). Изучено гидрирование бензиновых фракций при различных давлениях водорода на самом активном и стабильном катализатора - Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃. С увеличением давления водорода в интервале 0,5-5,0 МПа время процесса снижается в 2 раза. Бензол с содержанием 0,06% был обнаружен только при давлении 3,0 МПа, при других давлениях водорода бензол в конечной пробе отсутствовал. В результате гидрирования бензиновых фракций содержание ароматических соединений в конечных пробах было в пределах 32,5-34,6%. Порядок реакции по водороду согласно билогарифмической зависимости скорости от давления к моменту поглощения 1 моля водорода близок к 1.

В табл. 1, 2 приведены данные по гидрированию бензиновых фракций на различных катализаторах. Представлены данные по количественному и качественному составу исходных бензиновых фракций и после гидрирования. На рис.3 представлена хроматограмма исходного образца бензина Стабильный катализат ЛГ. На рис.4 показана хроматограмма образца бензина после гидрирования. Видно, что пик бензола отсутствует.

Таблица 1 - Гидрирование бензиновых фракций ТОО АНПЗ на различных катализаторах при P_{H₂} =4,0 МПа, T=25°C в гексане.
V бензиновой фракции=30,0 мл, Vрастворителя=10,0 мл.

№ п/п	Катализатор	Фракция бензина	Содержание компонентов, % масс.			
			бензол		ароматические соединения (суммарно)	
			исходная проба	после гидрирования	исходная проба	после гидрирования
1	2% Rh-Pt/ HY (80)	Стабильный катализат ЛГ	3,18	0,2	55,12	37,2
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,1	9,93	5,25
2	5% Rh-Pt/ Al ₂ O ₃	Стабильный катализат ЛГ	3,18	0,0	55,12	32,8
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,0	9,93	4,8
3	2% Pt/ HZSM-5 (30)	Стабильный катализат ЛГ	3,18	1,2	55,12	42,0
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,0	9,93	5,4
4	2 % Pt/ HZSM-5 (80)	Стабильный катализат ЛГ	3,18	1,0	55,12	40,9
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,05	9,93	5,1
5	0,5% Rh-Pd/ Al ₂ O ₃	Стабильный катализат ЛГ	3,18	1,5	55,12	40,0
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,2	9,93	6,1
6	2% Pd-Cu/C	Стабильный катализат ЛГ	3,18	2,0	55,12	42,0
		Прямогонный бензин АВТ	0,37	0,3	9,93	6,4

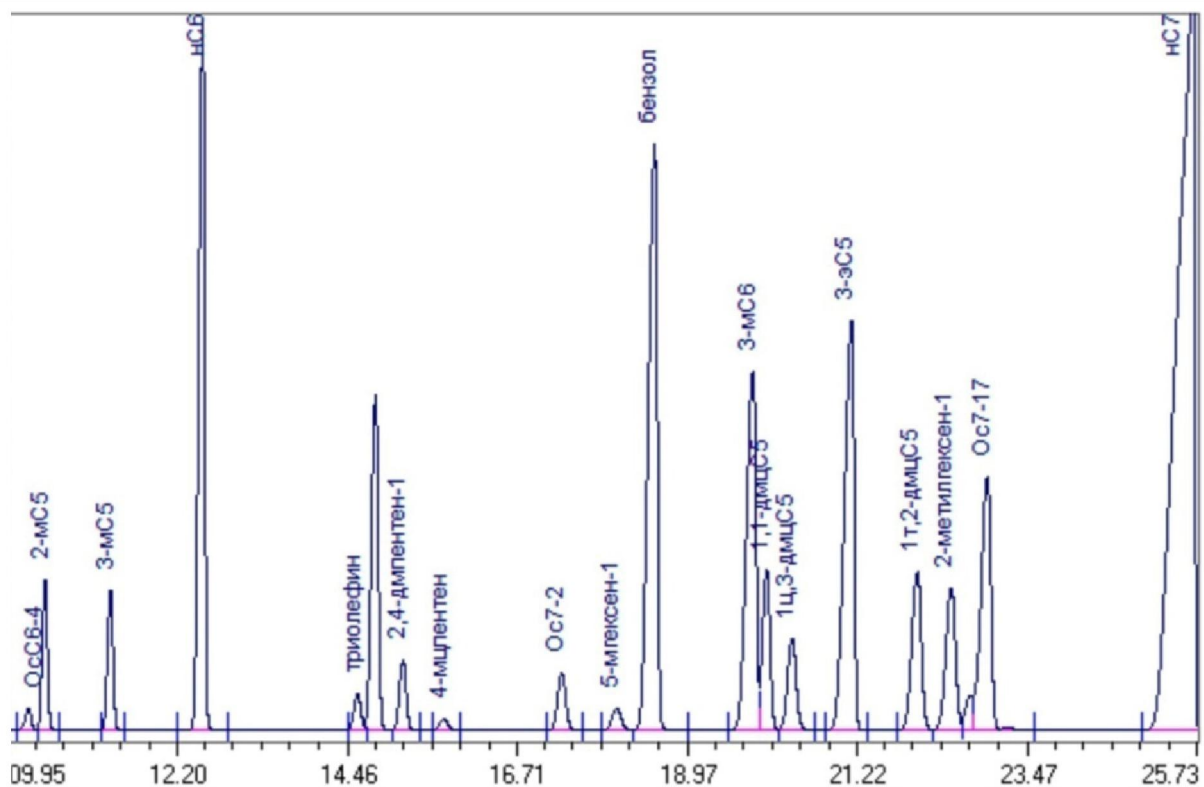


Рисунок 3 – Хроматограмма исходного образца бензина. Стабильный катализат ЛГ

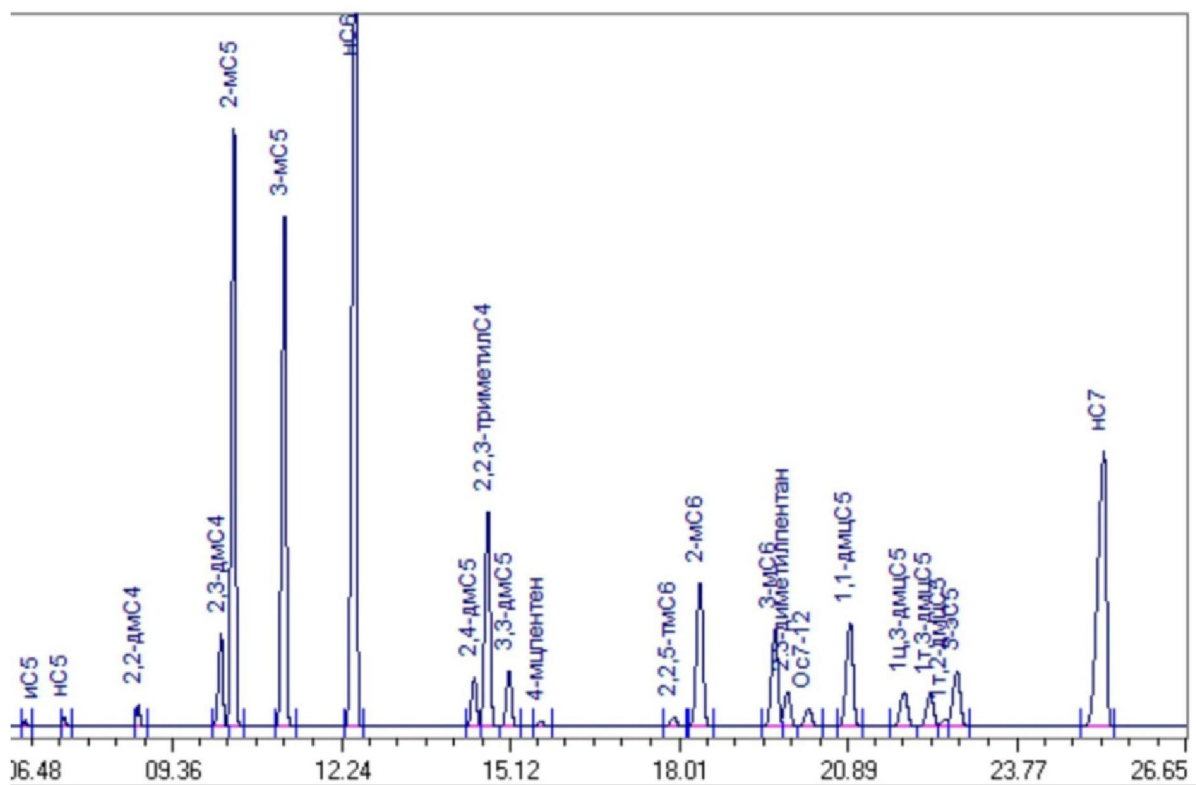


Рисунок 4 – Хроматограмма образца бензина. Стабильный катализат ЛГ после гидрирования

Таблица 2 – Групповой состав углеводородов в бензиновой фракции Стабильный катализат ЛГ до и после гидрирования на 0,5% Rh-Pt/ Al₂O₃

Фракция бензина	Содержание углеводородов, % масс. / % объемн.					
	парафины	изо-парафины	олефины	нафтенy	ароматические соединения(сумм.)	бензол
Стабильный катализат ЛГ (исходный)	12,41/ 14,78	30,08/34,09	0,23/0,25	2,12/2,30	55,12/56,76	3,18/2,78
Стабильный катализат ЛГ (после гидрирования)	11,99/10,55	34,09/37,45	0,11/0,12	10,14/8,21	32,51/33,47	0/0

Данные по групповому составу органических веществ в бензинах показывают, что после каталитического гидрирования бензол отсутствует, содержание ароматических соединений уменьшилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенy увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс).

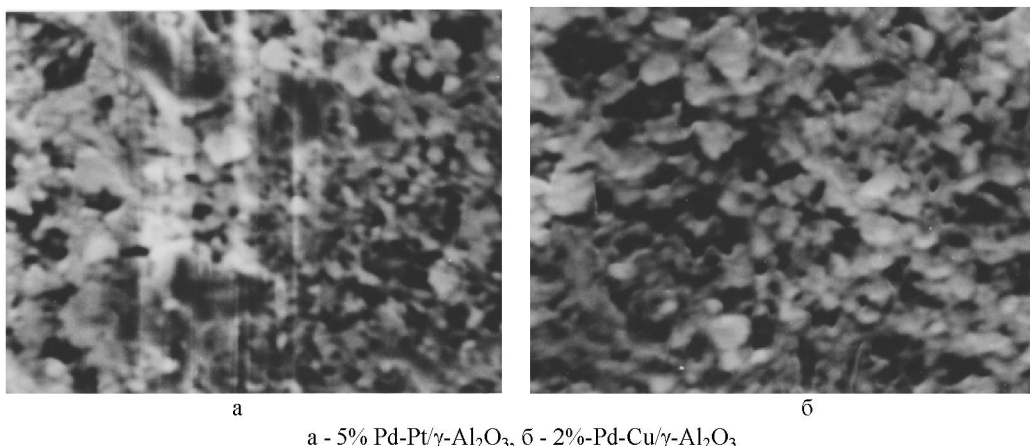
В ТОО «Независимый центр Экспертизы Нефтепродуктов ORGANIC» (Алматы, Казахстан) были определены октановые числа бензиновых фракций до гидрирования и после гидрирования. Октановое число по исследовательскому методу Стабильного катализата и до и после гидрирования не изменилось и равно 94 единицы; октановое число по моторному методу до реакции - 82,6, после реакции -82,7. У фракции прямогонного бензина АВТ октановое число по исследовательскому методу до и после опыта - 60, а по моторному методу - 50. Данные по октановым числам свидетельствуют о том, что процедура гидродеароматизации бензинов не снижает их октанового числа.

Образцы синтезированных катализаторов исследованы комплексом физико-химических методов исследования электронная микроскопия (растровая и проникающая), БЭТ, порометрия. Удельная площадь поверхности разработанных катализаторов на основе различных металлов платиновой группы - в пределах значений 175,0-290,0 м²/г. Добавление второго металла незначительно снижает удельную площадь.

В качестве примера приводим результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии одного из носителей катализаторов Al₂O₃ (рис.5). Данные ЭМ, полученные в работе, показывают, что структура носителя Al₂O₃ состоит из игольчатых кристаллических образований размером 200-300Å, удельной площадью S=117,9 м²/г и размером пор - 400Å. Рисунок 6 показывает ЭМ-снимки некоторых нанесенных на Al₂O₃ катализаторов для гидрирования бензиновых фракций (рис.6).

Рисунок 5-Электронно-микроскопический снимок -γ-Al₂O₃

Результаты анализа и определения физико-химических характеристик катализаторов показывают, что синтезированные катализаторы обладают развитой поверхностью и значительным объемом пор.



а - 5% Pd-Pt/ γ -Al₂O₃, б - 2%-Pd-Cu/ γ -Al₂O₃

Рисунок 6 – Электронно-микроскопические снимки различных нанесенных катализаторов, использованных для гидрирования бензиновых фракций

Выводы

Таким образом, разработаны селективные эффективные катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенных на различные носители. Изучено гидрирование двух бензиновых фракций ТОО АНПЗ: Стабильный катализат ЛГ (0,37% бензола), прямогонный бензин АВТ (3,18% бензола). Данные по групповому составу органических веществ в бензинах показывают, что после каталитического гидрирования в бензиновых фракциях бензол отсутствует, содержание ароматических соединений уменьшилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенов увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс). Октановые числа бензиновых фракций после гидрирования практически не изменились, тогда как содержание бензола снизилось от 3,18% (исходный образец) до полного отсутствия в пробах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Данилов А.М., Емельянов В.Е. Высокооктановый бензин: как сделать? // [http:// www.newchemistry.ru](http://www.newchemistry.ru)
- [2] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Глебов Л.С. Экологический катализ: достижения и перспективы // 17 Менд.съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003:Тезисы докл., Казань:Типогр. «Центр операт.печ.», 2003.-С.469.
- [3] Юркина О.В., Краев Ю.Л. Гидрирование ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов на палладий содержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. -2002. - № 11. – С. 8-11.
- [4] Темкин М.И., Мурзин Д.Ю., Кулькова Н.В. О механизме жидкофазного гидрирования бензольного кольца // Кинетика и катализ.- 1989.- Т.30, № 3.- С. 637-643
- [5] Юркина О.В., Краев Ю.Л., де Векки А.В. Гидродеароматизация керосиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003.- № 1.- С. 24-26.
- [6] Гальперин Л.Б., Федоров А.П., Маслянский Г.Н. и др. Одностадийный процесс гидродеароматизации реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1974 - №11. - С.42.
- [7] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа.-2001.- №1.- С.20-29.
- [8] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [9] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [10] Кароль И.Л., Киселев А.А. Оценка ущерба "здоровью" атмосферы // Природа.- 2003.- №6.- С.18-21.
- [11] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [12] Розовский А.Я., Лин Г.И. Проблемы получения моторных топлив из альтернативного сырья // Изв.РАН, сер.хим.-2004.-№11.-С.2352-2363.
- [13] Bertolacini R.J. Valence state of platinum-alumina catalysts//Nature.-1961.-V.92.-P.1179-1180.
- [14] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation // Appl.Catalysis. A. - 1999. -Vol.185. - P.199-201.
- [15] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts //4-th European Congress on Catalysis. Europacat- IV, Rimini,Italy (Sept.1999). Book of Abstracts, P/028, P.228.
- [16] Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М., Башева Ж.Т., Касенова Д.Ш. Синтез селективных катализаторов гидрирования ароматических углеводородов под давлением // Научно-практическая конференция, посвящ. 50-летию

Нижнекамского нефтехимического института «Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки» 25 апреля 2014г., Сборник трудов. /Нижнекамск. -С. 172-174.

[17] Frolova O.A., Massenova A.T., Sassykova L.R., BashevaZh.T., Baytazin E., Ussenov A. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), 2014, 625-634.

[18] Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т., Жумабай Н.А., Рахметова К.С. Гидрирование ароматического кольца в ароматических нитросоединениях, углеводородах и бензинах // Изв. НАН РК, серия химии и технологии, 2016, 1, 64-72.

[19] ГОСТ Р 52714-2007

[20] АСТМ Д 4057: 95 (2000). Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов.

REFERENCES

[1] Danilov A.M., Emelyanov V.E., High-octane gasoline: how to do? <http://www.newchemistry.ru> (In Russ.).

[2] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. *Environmental catalysis: Achievements and Prospects, 17 Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry*, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. 2003-P.469. (In Russ.).

[3] Yurkina O.V. and Krayev Y.L. Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons of Middle Oil Distillates by Palladium Containing Catalysts, *Refining and Petrochemicals*, 2002, 11, 8-11. (In Russ.).

[4] Temkin M.I., Murzin D.Yu., Kul'kova N.V. About the mechanism of liquid-phase hydrogenation of benzene ring, *Kinetics & Catalysis*, 1989, 30 (3), 637-643. (In Russ.).

[5] Yurkina O.V., Krayev Y.L. and de Vecchi A.V., Hydrodearomatization of Kerosene Fractions, *Refining and Petrochemicals*, 2003, 1, 24-26 (In Russ.).

[6] Galperin L.B., Fedorov A.P., Maslyansky G.N. et al., Single-Stage Process of Hydrodearomatization of Jet Fuels, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1974, 1, 42. (In Russ.).

[7] Inozentsev V.L., *Priroda*, 2001, 1, 20-29 (In Russ.).

[8] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA. (In Eng.)

[9] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS, Astana, 2006 (In Russ.).

[10] Karol' I.L., Kisselev A.A. Assessment of damage to "health" of the atmosphere, *Priroda*, 6, 2003, p.18-21. (In Russ.).

[11] Gryaznov V., Serov Ju., *12th Int. Congress on Catalysis*, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)

[12] Rozovskii A.Y., Lin G.I., *Izv.RAN, ser.khim.*, 2004, 11, 2352-2363. (In Russ.).

[13] Bertolacini R.J., Valence state of platinum-alumina catalysts, *Nature*, 1961, 92, 1179-1180. (In Eng.)

[14] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et., Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation, *Appl.Catalysis, A*, 1999, 185, 199-201. (In Eng.)

[15] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts, *4-th European Congress on Catalysis, Europacat- IV*, Rimini, Italy, 1999, Book of Abstracts, P/028, 228. (In Eng.)

[16] Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Kassenova D.Sh., Synthesis of selective catalysts for hydrogenation of aromatic hydrocarbons under pressure, *Materials of scientific-practical conference, devoted to 50-th anniversary of Nizhnekamskii petrochemical institute "The problems and perspective of development of chemistry, petrochemistry and oil refining"*, 04, 25, 2014, Nizhnekamsk, 172-174. (In Russ.).

[17] Frolova O. A., Massenova A.T., Sassykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), 2014, 625-634. (In Eng.)

[18] Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., BashevaZh.T., Massenova A.T., Zhumabai N.A., Rakhmetova K.S. The hydrogenation of the aromatic ring in the aromatic Nitrocompounds, hydrocarbons and gasolines, *News of National Academy of RK*, series of Chemistry and Technology, 2016, 1, 64-72. (In Russ.).

[19] ГОСТ Р 52714-2007, 2007. (In Russ.).

[20] ASTM D 4057:95, Guide to manual sampling of oil and oil product, 2000. (In Russ.).

Л.Р. Сасыкова^{1,2}, М.К. Калыкбердиев¹, Ж.Т. Башева¹, А.Т. Масенова^{1,2}

¹Д.В.Сокольский атындағы жанар май, органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

БЕНЗИН ФРАКЦИЯЛАРЫН ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА СҰЙЫҚ КҮЙДЕ ГИДРЛЕУ

Аннотация. Жұмыстың мақсаты – «АМӨЗ» ЖПС алынған бензин фракцияларын сутегінің жоғары қысымында сұйық күйде катализдік гидрлеу процесі үшін катализаторлар дайындау. Әр түрлі тасымалдаушыларға отырғызылған платина тобының металдары негізінде жасалған тиімді іріктемелі катализаторлар синтезделді. «АМӨЗ» ЖПС алынған 2 бензин фракциялары гидрлеу процесінде зерттелінді: Стабильді катализат ЛГ (0,37% бензол), тікелей айдалған бензин АВТ (3,18% бензол). Бензин құрамындағы органикалық заттардың топтық құрам мәліметтері бойынша каталитикалық гидрлеу процесінен соң, бензол бензин фракцияларының құрамында толығымен жойылған және ароматты қосылыстар мөлшері 55,12%-тен 32,5%-ке дейін төмендеді. Олефиндер мөлшері 0,23%-тен 0,11%-ке дейін төмендесе, парафиндер мөлшері 12,41% -тен 11,99%-ке дейін төмендеді, ал изопарафиндер мөлшері 30,08%-тен 34,09%-ке дейін өсті. Нафтен көмірсутектер мөлшері 2,12%-тен 10,14%-ке дейін өсті. Гидрлеу процесінен соң бензин фракцияларындағы бензол мөлшерінің толықтай жойылғанына қарамастан, бензин фракцияларының октан саны өзгермеді. Катализаторлар физикалық-химиялық зерттеу әдістер жиынтығы бойынша зерттелінді.

Түйін сөздер: катализаторлар, гидрлеу, автоклав, бензин, ароматтық сақина.