

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 46 – 54

UDK 541.128.665

**B.T. Tuktin, E.K Zhandarov, L.B. Shapovalova, A.S. Tenizbaeva**

Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry DV Sokolsky, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [ioce.kz@gmail.com](mailto:ioce.kz@gmail.com)

## THE HYDROPROCESSING OF DIFFERENT OIL FRACTIONS ON MODIFIED ALUMINA CATALYSTS

**Abstract:** This paper presents the results of a study of hydroprocessing gasoline and diesel oil fractions in the group of multicomponent 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<sup>-1</sup>. It was shown that the developed new modified zeolite catalysts of KGO- groups are highly active in the hydrotreating gasolin fractions and diesel fractions. They carry out the different processes (hydrodesulfurization, hydroisomerization, hydrocracking ) simultaneously and allow to obtain low-sulfur, high-octane gasoline and low-sulfur waxy diesel fuel complying with European standards/ Catalyst KGO-6 has most high hydrodesulphurization activity during the processing of the diesel fraction hydrotreating. The residual sulfur content was 0.0536% in the optimum conditions. At the same catalyst obtained diesel fuel with the lowest pour point equal to minus 58,9°C. The KGO-5 catalyst has highest catalyst activity in hydrotreating of gasoline fraction. The characteristics of gasoline after hydrotreating on the catalyst KGO-5 are: a sulfur content is 0.0014% at 350°C, and at 400°C sulfur is not detected. The octane number of gasoline is 83.1. The original gasolin fraction contain 0.037% of sulfur the octane number is 77.7.

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

УДК 541.128.665

**Б. Т. Туктин, Е.К. Жандаров, Л.Б. Шаповалова, А.С. Тенизбаева**

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

E-mail: [ioce.kz@gmail.com](mailto:ioce.kz@gmail.com)

## ГИДРОПЕРЕРАБОТКА РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Аннотация:** В данной работе приведены результаты исследования гидропереработки бензиновой и дизельных фракций нефти на поликомпонентных катализаторах группы КГО. Исследование процессов гидропереработки бензиновой и дизельной фракций нефти проводили в проточной со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400°C, давлении 3,0 -4,0 МПа. Установлено, что разработанные новые модифицированные цеолитсодержащие катализаторы гидропереработки нефтяных фракции группы КГО проявляют высокую активность при переработке бензиновых и дизельных фракций, которые в одну стадию проводят гидроочистку, гидроизомеризацию, гидрокрекинг и позволяют получать малосернистый, высокооктановый бензин и малосернистое низкозастывающее дизельное топливо, соответствующие Евростандартам. Наиболее высокой гидрообессеривающей активностью при переработке дизельной фракции обладает катализатор КГО-6. Остаточное содержание серы в оптимальных условиях гидропереработки составляет 0,0536%. На этом же катализаторе получено малосернистое дизельное топливо с наиболее низкой температурой застывания, равной минус 58,9°C. При гидропереработке бензиновой

фракции наиболее высокой гидрообессеривающая активность характерна для катализатора КГО -5: в бензине, гидрооблагороженном на катализаторе КГО-5 при 350<sup>0</sup>С содержание серы - 0,0014%, а при 400<sup>0</sup>С сера не обнаружена. Октановое число обогороженного бензина равно 83,1 (И.М.) и 68,9 (М.М.). В исходной бензиновой фракции содержание серы — 0,037%, октановое число по исследовательскому методу равно 77,7; октановое число по моторному методу – 58,3.

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

В последнее время, в связи с вовлечением в переработку высокосернистой нефти и углублением ее переработка возросли требования, предъявляемые к катализаторам гидроочистки бензиновых и дизельных фракций нефти. Согласно международным стандартам, требуется существенное ограничение содержания серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов в моторных топливах. Существующие промышленные катализаторы гидропереработки нефтяных фракций в Казахстане и странах СНГ не удовлетворяют возросшим требованиям к качеству моторных топлив. Наблюдается постоянная тенденция ужесточения экологических характеристик автомобильных бензинов. Согласно международным стандартам, требуется существенное ограничение содержания серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов в моторных топливах В нефтеперерабатывающей промышленности для получения высококачественных моторных топлив все более широко применяются процессы гидроочистки и гидроизомеризации [1-14].

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. Создание новых катализаторов и технологий глубокой переработки углеводородного сырья Казахстана является актуальной и важной научно-практической задачей. В Казахстане и других странах СНГ существующие катализаторы и технологии процессов гидропереработки нефтяных фракций не удовлетворяют современным требованиям к качеству выпускаемых моторных топлив. Для улучшения качества бензина и дизельного топлива, удешевления их производства актуальной и приоритетной задачей является создание нового поколения высокоэффективных катализаторов и одностадийных технологий переработки нефтяных фракций [1-22].

В данной работе приведены результаты исследования каталитического гидрооблагораживания прямогонной бензиновой и дизельных фракций на новых алюмоникель(кобальт)молибденовых катализаторах, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и модифицированных добавками цеолита ZSM-5, фосфора и РЗЭ ( катализаторы КГО).

### Экспериментальная часть

Были разработаны и приготовлены новые цеолитсодержащие алюмооксидные катализаторы КГО, модифицированные введением металлов с переменной валентностью и фосфора.

.Катализаторы готовили одновременной пропиткой смеси гидроксида алюминия с высококремнеземным цеолитом HZSM-5 водорастворимыми солями никеля, молибдена, редкоземельного элемента (М), кобальта, а также фосфорной кислотой. После пропитки образцы катализаторов формовали и сушили при 150<sup>0</sup>С в течении 5 часов, далее прокаливали при 550<sup>0</sup>С в течении 5 часов

Активность синтезированных катализаторов изучали в процессах гидропереработки бензиновой и дизельной фракции нефти. Гидропереработку бензиновой и дизельной фракций нефти проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400<sup>0</sup>С, объемной скорости подачи сырья 2 час<sup>-1</sup>, давлении 4,0 МПа. Углеводородный состав продуктов реакции определяли на хроматографах «Хроматэк-Кристалл» и «Хром-5».

Анализ содержания серы в исходном сырье и продуктах проводился в ТОО «Oilsett International» (г. Алматы). Определение температуры застывания и помутнения проводились на приборе ЛАЗ М2.

### Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты, полученные при гидропереработке бензиновой фракции нефти на катализаторе КГО-5 ( $\text{CoO-MoO}_3\text{-M-P-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM}$ ) в интервале 320-400°C. Углеводородный состав исходной бензиновой фракции: содержание парафинов — 33,4 %, изоалканов — 26,3 %, ароматических углеводородов — 5,6 %, нафтенов — 31,0%, олефинов - 3,7%, содержание серы — 0,037%, октановое число по исследовательскому методу равно 77,7; октановое число по моторному методу – 58,3.

Сравнение состава исходного бензина и образующихся продуктов гидропереработки на катализаторе КГО-5 при 350°C показывает, что содержание изоалканов возрастает от 26,3 до 36,3, ароматических углеводородов — от 5,6 до 15,3%. Одновременно происходит снижение количества парафинов от 33,4 до 20,9% и нафтеновых углеводородов от 31,0 до 24,1%. Наблюдается существенное уменьшение содержания серы от 0,037 до 0,0014%. Октановое число по исследовательскому методу бензина на катализаторе КГО-5 повысилось: по исследовательскому методу – от 77,7 до 83,4, по моторному – от 53,8 до 68,1. Выход гидрооблагороженного бензина составил 66,0%.

Таблица 1– Влияние температуры на процесс гидропереработки бензиновой фракции нефти на катализаторе КГО-5 при  $P=4,0\text{МПа}$ ,  $V=2,0\text{ ч}^{-1}$

Основные показатели процесса	Температура, °C			
	320°C	350°C	380°C	400°C
Выход газовой фазы, %	25,0	34,0	42,0	50,0
Выход жидкой фазы, %	75,0	66,0	58,0	50,0
Состав жидкой фазы, %				
Алканы $\text{C}_5\text{-C}_6$	24,9	20,9	24,0	14,4
Изо-алканы	29,9	36,3	34,1	31,1
Олефины	3,4	3,4	3,8	4,0
Ароматические углеводороды	12,1	15,3	18,5	29,8
Нафтеновые углеводороды	29,7	24,1	19,6	20,7
Содержание серы, %	-	0,0014	-	отсутств.
Октановое число по исследовательскому методу	84,6	83,4	83,4	83,1
Октановое число по моторному методу	65,5	68,1	68,6	68,9

С ростом температуры от 350 до 400°C содержание изоалканов снижается от 36,3 до 31,1% (400 °C). Выход нафтеновых углеводородов в этих условиях меняется от 24,3- 20,7%, количество ароматических углеводородов растет от 15,3 до 18,8%. Содержание олефинов в катализате практически не меняется 3,4-4,0%.

Октановое число облагороженного бензина, полученного при 400°C, составляет 83,1 (И.М.) и 68,9 (М.М.). Следует отметить, что в бензине, гидрооблагороженном на катализаторе КГО-5 при 350°C содержание серы - 0,0014%, а при 400°C сера не обнаружена, что свидетельствует о высокой гидрообессеривающей активности этого катализатора.

В таблице 2 представлены результаты, полученные при гидропереработке бензиновой фракции на катализаторе КГО-6, в состав которого введен никель вместо кобальта. Исследования гидропереработки бензиновой фракции нефти с использованием катализатора КГО-6 показали, что с увеличением температуры от 320 до 400°C выход жидкого катализата: меняется от 70,0 до 50,0 %. В отличие от катализатора КГО-5, содержание изо-алканов в продуктах переработки бензиновой фракции нефти на КГО-6 в интервале 320 - 400°C несколько выше, в интервале 320 - 400°C колеблется от 41,9 до 24,6,0%, олефинов – от 8,5 до 6,7%. Наблюдается повышение выхода ароматических углеводородов от 12,6 до 19,6%. а выход нафтеновых углеводородов снижается от 26,5 до 21,8%. Количество олефинов в катализате находится в пределах 3,7-4,2%. Октановое число облагороженного при 400 °C бензина максимально и составляет 83,7 (И.М.) и 69,7 (М.М.).

Таблица 2 – Влияние температуры на процесс гидропереработки бензиновой фракции нефти на катализаторе КГО-6 при P=4,0МПа, V=2,0 ч<sup>-1</sup>

Основные показатели процесса	Температура, °C			
	320°C	350°C	380°C	400°C
Выход газовой фазы,%	30,0	35,0	42,5	50,0
Выход жидкой фазы,%	70,0	65,0	57,5	50,0
Состав жидкой фазы,%				
Алканы C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	18,9	19,6	19,2	19,1
Изо-алканы	38,3	37,8	36,7	35,7
Олефины	3,7	4,2	3,7	3,9
Ароматические углеводороды	12,6	12,6	18,1	19,5
Нафтеновые углеводороды	26,5	25,8	22,3	21,8
Содержание серы,%				
	-	0,0022	-	-
Октановое число по исследовательскому методу	79,6	81,5	82,7	83,7
Октановое число по моторному методу	64,8	65,8	67,4	69,7

При гидропереработке бензиновой фракции в этих условиях содержание серы в конечном продукте снижается с 0,037% (исходный бензин) до 0,0022%.

Исследован процесс гидропереработки бензиновой фракции на катализаторе CoO-WO<sub>3</sub>-M-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM (КГО-7). Из данных таблицы 3, видно, что этот катализатор обладает меньшей крекирующей активности в области 320- 400<sup>0</sup>C (таблица 3) по сравнению с КГО-5 и КГО-6: выход газовой фазы не превышает 16,5- 30,0%. При 400<sup>0</sup>C выход облагороженного бензина равен 70,0%.

Таблица 3 – Влияние температуры на процесс гидропереработки бензиновой фракции нефти на катализаторе КГО-7 при P=4,0МПа, V=2,0 ч<sup>-1</sup>

Основные показатели процесса	Температура, °C			
	320°C	350°C	380°C	400°C
Выход газовой фазы,%	16,5	25,0	27,5	30,0
Выход жидкой фазы,%	83,5	75,0	72,5	70,0
Состав жидкой фазы,%				
Алканы C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	25,4	23,1	23,7	19,3
Изо-алканы	34,4	35,3	34,3	34,5
Олефины	3,9	4,3	4,6	4,8
Ароматические углеводороды	8,9	11,6	12,2	17,4
Нафтеновые углеводороды	27,4	25,7	25,2	24,0
Содержание серы,%				
	-	0,0091		0,0046
Октановое число по исследовательскому методу	79,4	80,3	78,8	79,8
Октановое число по моторному методу	63,0	64,5	63,1	64,5

При гидропереработке бензиновой фракции на катализаторе КГО-7 в интервале температур 320 - 400<sup>0</sup>C максимальное содержание изоалканов в получаемом катализате наблюдается при 350<sup>0</sup>C и равно 35,3%. Следует отметить, количество изо-алканов мало зависит от температуры процесса и равно 34,3-35,8%, что выше, чем в исходной бензиновой фракции. В исследуемом интервале температур количество ароматических углеводородов растет от 8,9 до 17,4%, тогда как выход нафтеновых углеводородов уменьшается от 27,4 до 24,0%. Содержание олефинов незначительно увеличивается по сравнению с исходным – от 3,7 до 4,8%. Выход жидкой фазы с ростом температуры от 320 до 400<sup>0</sup>C уменьшается от 83,5 до 70,0%. Октановое число облагороженного бензина равно 80,9 (И.М.) и 65,6 (М.М.). Содержание серы в катализате с ростом температуры до 350<sup>0</sup>C снизилось по сравнению с исходным от с 0,037 до 0,0091, а при 400<sup>0</sup>C - до 0,0046%.

При гидропереработке бензиновой фракции нефти на катализаторе

$\text{NiO-WO}_3\text{-M-P-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM}$  (КГО-4) с ростом температуры от 320 до 400°C содержание изоалканов растет с 26,3% (исходный), достигая максимального значения 41,9% при 380°C, незначительно снижаясь при 400°C (таблица 4).

Таблица 4 - Влияние температуры на процесс гидропереработки бензиновой фракции нефти на катализаторе КГО-4 при  $P=4,0\text{МПа}$ ,  $V=2,0\text{ ч}^{-1}$

Основные показатели процесса	Температура, °C			
	320°C	350°C	380°C	400°C
Выход газовой фазы, %	36,5	40,0	53,0	50
Выход жидкой фазы, %	63,5	60,0	47,0	50
Состав жидкой фазы, %				
Алканы $\text{C}_5\text{-C}_6$	23,9	10,9	16,6	19,2
Изо-алканы	38,9	40,3	41,9	39,8
Олефины	4,7	5,2	4,4	5,0
Ароматические углеводороды	8,6	19,1	20,2	11,6
Нафтеновые углеводороды	23,9	24,5	16,9	24,4
Содержание серы, %				
Октановое число по исследовательскому методу	82,2	81,8	84,3	81,0
Октановое. число по моторному методу	67,1	66,8	69,9	65,9

В этих условиях выход ароматических углеводородов возрастает до 20,2, % (380°C). Количество олефинов в катализате составляет 4,4-5,0%. Октановое число облагороженного бензина, полученного при 380°C, максимально – 84,3 (И.М.) и 69,9 (М.М.). Выход жидкого катализата – 47,0-63,5%. Содержание серы в катализате после гидропереработки снизилось с 0,037 до 0,0239 %.

Модифицированные цеолитсодержащие катализаторы КГО также были испытаны в процессе гидропереработки дизельных фракций нефти.

Следует отметить, что в связи с ужесточением допустимых норм содержания серы в дизельном топливе основное внимание многих нефтеперерабатывающих заводов сосредоточено на увеличении глубины гидрообессеривания. Для получения малосернистого экологически чистого дизельного топлива разрабатываются технологии и катализаторы глубокого гидрообессеривания для удаления атомов серы, содержащихся в сложных углеводородных молекулах. При переходе на стандарт Евро-5 по содержанию серы от 50 до 10 ppm требуется переработка малореакционноспособных полиалкилдибензотиофенов.

В таблице 5 представлены результаты исследования гидропереработки двух образцов дизельной фракции нефти на катализаторе КГО-5 ( $\text{CoO-MoO}_3\text{-PЗЭ-P-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM}$ ).

Таблица 5- Гидропереработка дизельной фракции нефти на катализаторе КГО -5

Температура процесса, °C	Содержание серы, %	Температура застывания, °C	Температура помутнения, °C	Выход, %
Исходная дизельная фракция ( образец 1) ( образец 2)**	0,560	-18,3	-11,3	-
	0,141	-28,6	27,8	-
320(обр.1)	0,326	-33,8	-28,5	100
350(обр.1)	0,281	-36,1	-32,0	97,5
380(обр.1)	0,266	-37,6	-36,1	95,0
380(обр.2) **	0,0524	-42,5	41,3	97,0
400(обр.1)	0,229	-36,2	-34,6	95,0

Температура застывания образца 1 исходного сырья составляла минус 18,3°C, температура помутнения – минус 11, 3°C, температура помутнения – до минус 11, 3°C, содержание серы -

0,560%. После переработки исходной дизельной фракции при  $T=320-350^{\circ}\text{C}$  температура застывания снизилась до минус 33,8-36,1 $^{\circ}\text{C}$ , температура помутнения – минус 28, 5-32,0 $^{\circ}\text{C}$ , содержание серы – до 0,326-0,281%. Выход облагороженной фракции составляет 97,5-100,0%. Дальнейшее повышение температуры процесса мало влияет на температуры застывания и помутнения. В интервале 320-400 $^{\circ}\text{C}$  температура застывания дизельной фракции (образец 1) после ее гидропереработки на катализаторе снизилась на 15,5-19,3 $^{\circ}\text{C}$  по сравнению с исходным сырьем: от минус 18,3 до минус 33,8-37,6 $^{\circ}\text{C}$ . Температура помутнения в этих условиях меняется от минус 11,3 до минус 28,5 - 36,1 $^{\circ}\text{C}$ . Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет 95,0-100,0% . Содержание серы после гидропереработки дизельной фракции при 380-400 $^{\circ}\text{C}$  на катализаторе КГО-5 понижается от 0,560 до 0,266- 0,229% (таблица 6). Установлено, что повышать температуру выше 400 $^{\circ}\text{C}$  не целесообразно в связи с появлением в продуктах реакции в результате гидрокрекинга легкокипящих углеводородов, что приводит к снижению выхода целевого продукта.

Следует отметить, что при гидропереработке на катализаторе КГО-5 при 380 $^{\circ}\text{C}$  дизельной фракции образца 2, содержащего 0,141 % серы, ее количество понижается до 0,0524%, температуры застывания и помутнения – минус 42, 5-41,3 $^{\circ}\text{C}$ ,

Было проведено испытание катализаторов КГО-7, КГО-4 и КГО -6 при гидропереработке образца 1 дизельной фракции нефти.

При гидропереработке дизельной фракции нефти на катализаторе КГО- 7 ( $\text{CoO-WO}_3\text{-PЗЭ-P-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM}$ ) в интервале 320-400 $^{\circ}\text{C}$  увеличивается степень гидрообессеривания и снижается температура застывания топлива. Так, при содержании серы в исходной дизельной фракции 0,560% в результате гидропереработки ее на катализаторе КГО-7 при 320 $^{\circ}\text{C}$  ее количество уменьшается до 0,337%, а при 400 $^{\circ}\text{C}$  - до 0,313%. В этих условиях температура застывания понижается от минус 17,3 $^{\circ}\text{C}$  до минус 27,9 $^{\circ}\text{C}$ . Температура помутнения получаемого топлива меняется от минус 11,3 до минус 27,9 $^{\circ}\text{C}$ . Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет 93,0-100,0% . (таблица 6).

Таблица 6 - Гидропереработка дизельной фракции нефти на катализаторе КГО-7

Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	Содержание серы, %	Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	Выход, %
Исходная дизельная фракция	0,560	-18,3	-11,3	-
320	0,337	-25,5	-17,9	100
350	-	-30,3	-23,9	100
380	-	-32,9	-27,3	96,0
400	0,313	-37,3	-27,9	93,0

Анализ результатов , полученных при гидропереработке дизельной фракции на катализаторах КГО- 5 и КГО-7 , показывает , что замен молибдена на вольфрам приводит к небольшому снижению температуры застывания дизельного топлива, например, при 400 $^{\circ}\text{C}$  минус 34,6 $^{\circ}\text{C}$  и 37,7 $^{\circ}\text{C}$  соответственно, но снижается степень очистки от серосодержащих соединений: количество остаточной серы равно 0,229 и 0, 313% соответственно (таблицы 5 и 6).

Таблица 7 - Гидропереработка дизельной фракции нефти на катализаторе КГО-4.

Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	Содержание серы, %	Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	Выход, %
Исходная дизельная фракция	0,560	-18,3	-11,3	-
320	-	-30,2	-21,9	100
350	-	-35,1	-25,0	99,6
380	-	-38,1	-27,2	98,5
400	0,102	-38,8	-28,2	96,1

Катализатор КГО-4 ( $\text{NiO-WO}_3\text{-PЗЭ-P-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM}$ ), также испытан в процессе гидропереработки образца-1 дизельной фракции нефти (таблица 7). Температура застывания дизельной фракции после ее гидропереработки на катализаторе КГО-4 при  $400^\circ\text{C}$  снизилась до минус  $38,8^\circ\text{C}$ , тогда как в исходном сырье температура застывания равна минус  $18,3^\circ\text{C}$ .

Температура помутнения в этих условиях меняется от минус  $11,3$  до минус  $28,8^\circ\text{C}$ . Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет  $96,1\text{-}100,0\%$ . При этом содержание серы снижается от  $0,560\%$  в исходной фракции до  $0,102\%$ .

Проведены испытания катализатора КГО-6 в процессе гидропереработки дизельной фракции нефти (таблица 8).

Таблица 8 - Гидропереработка дизельной фракции нефти на катализаторе КГО-6

Температура процесса, $^\circ\text{C}$	Содержание серы, %	Температура застывания, $^\circ\text{C}$	Температура застывания, $^\circ\text{C}$	Выход, %
Исходная дизельная фракция	0,560	-18,3	-11,3	-
320	-	-35,9	-30,7	100
350	-	-51,3	-51,0	92,5
380	-	-54,9	-48,1	91,0
400	0,0536	-58,9	-57,7	90,0

Температура застывания дизельной фракции после ее гидропереработки на катализаторе КГО-6 при  $320^\circ\text{C}$  снизилась от минус  $18,3$  до минус  $35,9^\circ\text{C}$ . При повышении температуры процесса до  $400^\circ\text{C}$  температура застывания снижается до минус  $58,9^\circ\text{C}$ . Температура помутнения в этих условиях падает от минус  $11,3$  до минус  $30,7 - 57,7^\circ\text{C}$ . Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет  $90,0\text{-}100,0\%$ . Содержание серы снижается по сравнению с исходной дизельной фракцией от  $0,560\%$  до  $0,0536\%$ .

Следует отметить, что с утяжелением фракционного состава перерабатываемого сырья увеличивается доля трудноудаляемых сернистых соединений [1,6,7]. Вследствие этого, более высокая активность катализаторов при гидрообессеривании бензиновой фракции по сравнению с дизельной фракцией обусловлена преобладанием меркаптанов, дисульфидов бензиновой фракции нефти, тогда как в дизельной фракции сера, в основном, находится в виде сульфидов, тиофенов и бензотиофенов.

Анализ полученных результатов показывает, что наиболее высокой гидрообессеривающей активностью при переработке дизельной фракции обладает катализатор КГО-6. Остаточное содержание серы в продуктах реакции гидрообессеривания дизельной фракции на этом катализаторе в оптимальных условиях составляет  $0,0536\%$ , что соответствует современным Европейским нормам. На этом же катализаторе получено малосернистое дизельное топливо с наиболее низкой температурой застывания, равной минус  $58,9^\circ\text{C}$ .

При гидропереработке бензиновой фракции наиболее высокой гидрообессеривающей активностью характерна для катализатора КГО-5: в бензине, гидрооблагороженном на катализаторе КГО-5 при  $350^\circ\text{C}$  содержание серы -  $0,0014\%$ , а при  $400^\circ\text{C}$  сера не обнаружена. Октановое число облагороженного бензина равно  $83,1$  (И.М.) и  $68,9$  (М.М.). В исходной бензиновой фракции содержание серы —  $0,037\%$ , октановое число по исследовательскому методу равно  $77,7$ ; октановое число по моторному методу —  $58,3$ .

Таким образом, разработанные новые модифицированные цеолитсодержащие катализаторы гидропереработки нефтяных фракции группы КГО проявляют высокую активность при переработке бензиновых и дизельных фракций, которые в одну стадию проводят гидроочистку, гидроизомеризацию, гидрокрекинг и позволяют получать малосернистый, высокооктановый бензин и малосернистое низкозастывающее дизельное топливо, соответствующие Евростандартам.

#### 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., Баймуканов 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] Нefeldov 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] Кашин О.Н., Ермоленко А.Д. Проблемы производства высококачественных бензинов и дизельных топлив // *Нефтепереработка и нефтехимия*. - 2005. - № 5. - С.32-38.
- [13] Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Современные и перспективные топлива и автомобильные бензины // *Химия и технология топлив и масел*. - 2003. - № 6. - С. 3-6.
- [14] Коновальчиков О.Д., Мелик-Ахназаров Т.Х., Хавкин В.А. и др. Полифункциональные цеолитсодержащие катализаторы для процессов нефтепереработки // *Нефтепереработка и нефтехимия*. - 2000. - № 9. - С.12-16.
- [15] Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова Л.Н., Шарихина М.А., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах // *Нефтехимия*. - 2004. - Т. 44. - № 4. - С. 274-277.
- [16] Барсуков О.В., Талисман Б.Л., Насиров Р.К. О перспективных катализаторах гидроочистки нефтяных фракций // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 1996, № 9, с.14-21.
- [17] 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
- [18] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Жандаров Е.К., Жеделхан М.Ж. Гидро- и безводородное облагораживание прямогонной бензиновой фракции на катализаторе КГЙ-12 // *Нефтехимия и нефтепереработка*. - 2014. - № 10. - С.37-39
- [19] Batailla F., Lemberton J.L. Advantages and Disadvantages of Acidic Solids as Supports of Hydrootreating Catalysts // *Abstracts. Europacat-V. -Limerick*, 2001. - Book 1. - 10 p.
- [20] 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.
- [21] Величина 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.
- [22] Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. - Новосибирск: Наука, 1982.

## REFERENCES

- [1] Radchenko E.D., Nefedov B.K., Aliev R.R. Industrial catalysts gidrogenizotsionnyh oil refining processes. *M. Chemistry*, **1987**. . 224p (in Russ).
- [2] Toru Takatsuka, Shin-ichi Inoue, Yukitaka Wada. *Catalysis Today*. **1997**, 39, 69-75 (in Eng).
- [3] Ozerenko AA, Zamanov V.V. *Refining and Petrochemicals*. 2007, 3, 28-32 (in Russ).
- [4] Rustanov M.I., Abad-zade H.I., Piriev N.N., Gadtrov G.H., Mukhtarov G.S., Ibragimov R.G. *Refining and Petrochemicals*. **2009**, 10, 8-13 (in Russ).
- [5] OI Egorov, OA Chigarkina, Baimukanov AS Oil and gas complex of Kazakhstan: problems of development and effective functioning. *Almaty*, **2003**, 536 (in Russ).
- [6] Barsukov O.V., Talisman B.L., Nasirov R.K. *Refining and Petrochemicals*. **1996**, 9, 14-21 (in Russ).
- [7] Nefedov B.K. *Catalysis in industry*. **2003**, 2, 2027 (in Russ).
- [8] Smirnov V.K., Irisova K.N., Talisman E.L. *Catalysis in industry*. **2003**, 2, 30-36 (in Russ).
- [9] Kashin O.N., Ermolenko A.D., Firsova T.G., Rudin M.G. *Refining and Petrochemicals*. **2005**, 5, 32-38 (in Russ).
- [10] Zuikov A.V., Chernyshev E.A., Khavkin V.A. *Refining and Petrochemicals*. **2012**, 5, 23-27 (in Russ).
- [11] Fairouz D.H., Fairuz A.D., Sitdikova A.V., Baulin O.A., Rahimov M.N. *Refining and Petrochemicals*. **2009**, 6, 12-18 (in Russ).
- [12] Kashin O.N., Ermolenko A.D. // *Refining and Petrochemicals*. **2005**, 5, 32-38 (in Russ).
- [13]. Onoychenko S.N., Yemelyanov V.E., Krylov I.F. *Chemistry and technology of fuels and oils*. **2003**, 6, 3-6 (in Russ).
- [14] Konovalchik O.D., Melik-Ahnazarov T.H., Khavkin V.A. and others. *Refining and Petrochemicals*. **2000**, 9, 12-16 (in Russ).



- [15] Tomina N.N., Pimerzin A.A., Loginova L.N., Sharikhin M.A., Zhilkin E.O., Eremina A.Y. *Petrochemicals*. **2004**, 44, 4,274-277 (in Russ).
- [16] Barsukov O.V., Talisman B.L., Nasirov R.K. *Refining and Petrochemicals*. **1996**, 9, 14-21 (in Russ).
- [17] Fairuz D.H., Fairouz A.D., Sitdikova A.V., Baulin O.A., Rahimov M.N. *Refining and Petrochemicals*. **2009**, 6, 12-18 (in Russ).
- [18] Tuktin B., Shapovalova L.B., Zhandarov E.K., Zhedelhan M.J. *Refining and Petrochemicals*. **2014**, 10, 37-39 (in Russ).
- [19] Batailla F., Lemberston J.L. *Abstracts. Europacat-V. Limerick*, **2001**, Book 1. 10 p (in Eng).
- [20] Aliev R.R., Elishin A.I., Reznichenko I.D. *Chemistry and technology of fuels and oils*. **2001**, 12, 16-18 (in Russ).
- [21] Velichkina L.M., Gossen L.P. *Refining and Petrochemicals*. **2005**, 3, 31-37 (in Russ).
- [22] Jonah K.G. Multifunctional catalysis on zeolites. Novosibirsk: Nauka, **1982**, 234p (in Russ).

**Б. Т. Туктин, Е.К. Жандаров, Л.Б. Шаповалова, А.С.Тенизбаева**

Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты

### **МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ АДЮМОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА МҰНАЙ ФРАКЦИЯЛАРЫН ГИДРОӨНДЕУ**

**Аннотация:** бұл жұмыста мұнайдың бензин және дизель фракцияларын КГО тобындағы поликомпонентті катализаторларда каталитикалық гидроөндеудің зерттеу нәтижелер көрсетілген. Мұнайдың бензин және дизель фракцияларын гидроөндеу процестерін зерттеулер стационарлы катализатор қабаты бар ағымды қондырғыда 320 - 400<sup>0</sup>С температурасында және 3,0 - 4,0 МПа қысымында жүзеге асырылды. Мұнай фракцияларын гидроөндейтін жаңа дайындалған КГО тобындағы цеолитқұрамды катализаторларда бензин және дизель фракцияларын өндегенде бір кезеңде гидротазалау, гидроизомеризация және гидрокрекингілеуді жүргізе отыра жоғары активтілік көрсетіп, Евростандарттарға сәйкес келетін күкірті аз жоғары октанды бензин мен күкірті аз төмен температурада қататын дизель отынын алуға мүмкіндік беретіні анықталған. Дизель отынын өндеуде жоғары гидрокүкіртсіздендіру активтілігіне КГО-6 катализаторы ие. Тиімді жағдайлардағы күкірттің қалған мөлшері - 0,0536% құрады. Осы катализаторда қату температурасы минус 58,9<sup>0</sup>С-қа тең күкірті аз дизель отыны алынды. Бензин фракциясын гидроөндеуде жоғары гидрокүкіртсіздендіру активтілік КГО-5 катализаторына тән: КГО-5 катализаторында гидрожақсартылған бензинде 350<sup>0</sup>С-та күкірт мөлшері - 0,0014%, ал 400<sup>0</sup>С-та катализатта күкірт жоқ. Сапасы жақсартылған бензиннің октандық саны 83,1 (З.Ө.) және 68,9-ға (М.Ө.) тең. Бастапқы бензин фракциясында күкірттің мөлшері – 0,037 %, октан саны зерттеу әдісі бойынша 77,7; октан саны моторлық әдіс бойынша 58,3-ке тең болды.

**Түйін сөздер:** катализатор, гидроөндеу, гидротазалау, бензин, дизель отыны, күкірт.