

ӨОЖ 561.66

Ж.Қ. Қайырбеков, Ж.К. Мылтықбаева, И.М. Джелдыбаева\*  
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.  
\*E-mail: indiko\_87@mail.ru

### Тура айдалған бензин фракциясын Мо, Со-Гумат(Гу)/Ni-қаңқалы катализаторында гидроөңдеу

**Аңдатпа.** Берілген мақалада «Жаңажол» кен орны мұнайының тура айдалған бензин фракциясының жүргізілген гидротазалау процесіне зерттеу нәтижесі берілген. Гидротазалау процесіне алынған қаңқалы никель бетіне отырғызылған кобальт-гумат және молибден-гумат комплексті катализаторларының қасиеттері зерттелініп, олардың электронды-микроскопиялық фотографиялары түсірілді. Бастапқы бензин фракциясымен салыстырғанда 7%Со-Гу/Ni-Re катализаторында күкірт мөлшері 0,25-тен 0,19-ға төмендесе, 2% Со-Гу/Ni-Re гидроөңдеуден кейінгі бензин фракциясында 0,098-ге дейін, ал 5%Мо-Гу/Ni-Re катализаторында бұл көрсеткіш 0,033-ке дейін азайған. Сонымен, тура айдалған бензин фракциясын Ni-қаңқалыға Со, Мо-Гумат отырғызылған комплексті катализаторында гидроөңдеу арқылы күкірт мөлшерін 60-85% төмендету мүмкіндігі көрсетілді.

**Түйін сөздер:** тура айдалған бензин фракциясы, катализатор, кобальт-гумат, молибден-гумат, қаңқалы никель, гидротазалау, октан саны.

### Кіріспе

Мұнай мен мұнай өнімдерін өңдеу кезіндегі жоғары сапалы өнімдер өндірісі газ және мұнай өңдеу зауыттарында каталитикалық технологиялардың қайта құрылуын талап етеді. ТМД және ҚР-да мұнайды өңдеу тереңдігі 60-65%-ды құрайды. Бүкіл әлемдік нарықта мұнайдың қымбаттауымен байланысты мотор отыны өндірісіне көп көңіл бөлінуде. Сондықтан, қазіргі уақытта химиялық өнеркәсіпті энергия тасымалдағышпен, жартылай өнімдермен қамтамасыз ету үшін мұнай мен мұнай өнімдерін өңдеудің жаңа комплексті технологиясын жасау өзекті мәселе болып табылады [1-2].

Табиғи орналасуы бойынша Каспий маңы аумағының кен орнына жататын Жаңажол кен орнының мұнайы құрамындағы күкіртті қосылыстардың жоғары мөлшерімен ерекшеленеді. Каспий маңы аумағының 2000-5500 м тереңдіктегі шөгінді қабатына қатысты Теңіз мұнайы және Карашығанақ, Астрахань, Орынбор газоконденсаттары сияқты Жаңажол кен орны мұнайы және одан алынатын мұнай өнімдері де химиялық құрамы және қасиеті жағынан өзіндік ерекшеліктерге ие бола отырып, өндіру, тасымалдау, өңдеу және қолдану барысында

бірқатар қиыншылықтар туғызады. Жаңажол кен орны мұнайының осындай өзіндік қасиеті құрамындағы күкірттіорганикалық қосылыстардың әртүрлілігімен, әсіресе жоғары мөлшерде меркаптандар мен дисульфидтердің болумен түсіндіріледі. Құрамының мұндай ерекшеліктері Жаңажол кен орны мұнайына физика-химиялық және технологиялық сипаттама беру мақсатында күкіртті қосылыстардың топтық құрамын зерттеп қана қоймай, мұнай компоненттерінің құрылысын терең зерттеуді де талап етеді [3].

Бұл жұмыстың мақсаты мұнайды тікелей айдаудан алынған бензин фракциясының сапасын қаңқалы никель бетіне отырғызылған кобальт-гумат және молибден-гумат комплексі негізіндегі катализаторлар қатысында арттыру болып табылады.

### Эксперименттік бөлім

Жұмыстың зерттеу нысанына Жаңажол кен орыны мұнайынан тура айналып алынған бензин фракциясы алынды. Бензин фракциясының құрамындағы көмірсутектерді тұрақтандыру мақсатында гидротазалау процесі кәдімгі шыны «уткада», атмосфералық қысымда, бөлме температурасында жүргізілді.

Зерттеуге алынған катализаторлар «сіңіру» әдісімен дайындалды. Ni-Al кұйманы сілтісіздендіру әдісі арқылы Ni-қаңқалы катализаторын алдық. Оған бір жағынан 2-7% молибден және 2-7% кобальт ерітінділері мен қоса екінші жағынан гумат ерітіндісін механикалық араластырғыш көмегімен араластыра отырып, 30-90 минут аралығында қондырылды.

Катализатор үлгілері электронды сканирлеуші микроскоптарда Quanta-3D 200i (FEI, США компания) ашық типті Ұлттық нанотехнологиялық лабораторияда зерттелінді және катализаторлардың электронды-микроскопиялық фотографиялары түсірілді

Бастапқы және гидрленген бензин фракцияларының жекелеме көмірсутектік құрамы газды-хроматографиялық анализ арқылы зерттелінді. Гидрогендеу өнімдерін газды – хроматографиялық талдау – фракциялар құрамын анықтау 7% скваланмен толтырылған ұзындығы 50 мм, ішкі диаметрі 0,2 мм тоттанбайтын болаттан тұратын капиллярлы бағаналарда жалынды-иондалатын детектормен ЦВЕТ -530 хро-

мотографында жүргізілді. Газ-тасымалдағыш-аргон 1,0-1,3 мл/мин жылдамдықпен берілді, ағынды бөлгіш 1:20. Бағдарланған температураны арттыру 40-110° С аралығында 2° С/мин жылдамдықпен жүргізілді.

Сұйық өнімдердің құрамындағы қанықпаған көмірсутектірді анықтау мақсатында иодтық сан анықталды. Бензиннің фракциялық құрамын АРН-9 аппаратында оның 10%, 50% және 90% айдау арқылы анықталды [4].

Зерттеуге алынған бензин фракцияларының құрамындағы күкірт мөлшерін анықтау ГОСТ 1437 бойынша ПОСТ-2Мк қондырғысында жүргізілді. Бұл әдіс жану кезінде түзілетін күкіртті газ пероксиді ерітіндісі арқылы байқалатын SO<sub>2</sub>-ні SO<sub>3</sub>-ке тотығуына негізделген.

### Зерттеу нәтижелері

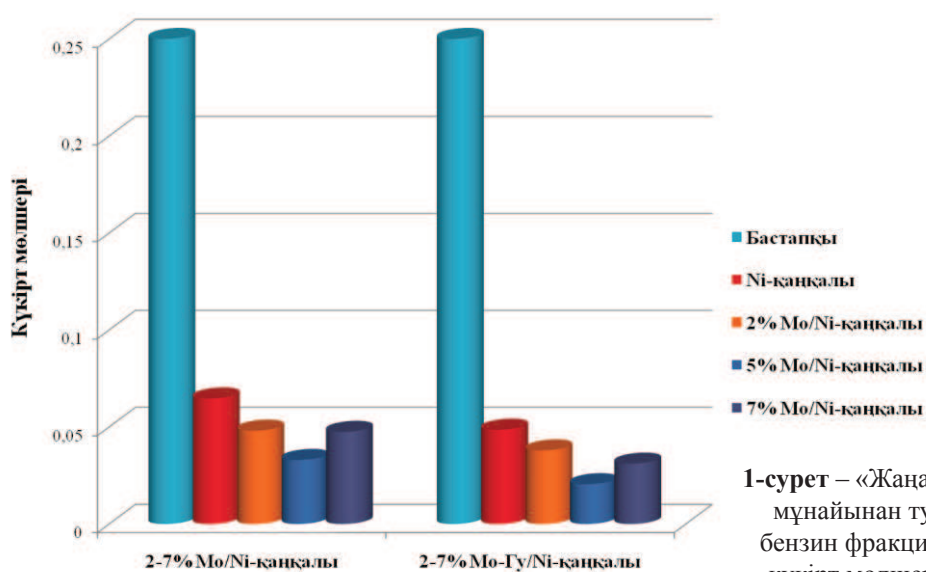
«Жаңажол» кен орны мұнайынан тура айдалған бензин фракциясын 2-5% Со-Гу/Ni-Re және 2-7% Мо-Гу/Ni-Re катализаторларында гидрлеу процесінің нәтижелерін келесі кестеде берілген.

**1-кесте** – Со, Мо-Гу/ Ni-Re катализаторларында «Жаңажол» кен орны мұнайынан тура айдалған бензин фракциясын гидрлеудің сипаттамалары

Катализаторлар	Бензин фракциясы						
Көрсеткіштер	Бастапқы	Ni-қаңқалы	2%Со-Гу/ Ni- Re	7%Со-Гу/ Ni- Re	2% Мо-Гу/Ni- Re	5% Мо-Гу/ Ni- Re	7% Мо/Ni- Re
Сіңірілген сутегі мөлшері, Н <sub>2</sub> , см <sup>3</sup>	-	59,4	44,72	32,8	45,6	53,1	41,8
Тығыздығы, ρ, см <sup>3</sup> /г	0,7262	0,7415	0,7368	0,7470	0,7235	0,7113	0,7308
Сыну көрсеткіші, n <sub>D</sub> <sup>d</sup> <sub>20</sub>	1,4230	1,4250	1,4623	1,4589	1,4226	1,4220	1,4228
Йод саны, I <sub>2</sub> /100г	3,8	3,5	3,0	3,6	3,4	2,9	3,1
Қанықпаған қосылыс, %	1,5	1,4	1,3	1,5	1,3	1,1	1,2
Күкірт мөлшері, %	0,2500	0,0647	0,0980	0,1920	0,0481	0,0330	0,0475
Фракциялық құрамы, °С							
Қайнауың басы, t°	51	55	63	64	58	61	59
10%	76	67	77	79	75	70	68
50%	129	133	123	124	131	148	143
90%	173	178	173	172	179	178	177
Қайнауың соңы, t°	175	180	196	193	181	180	180

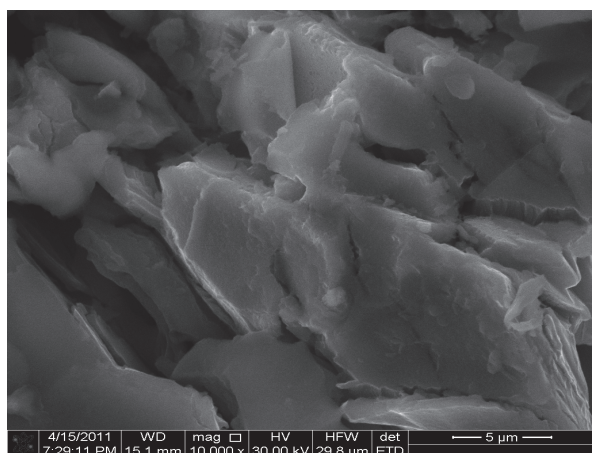
1-кестеден көрінгендей, басқа промоторланған катализаторларға қарағанда 5%Мо-Гу/Ni-Re және 2%Со-Гу/Ni-Re катализаторында гидрленгеннен кейінгі бензин фракцияларының көрсеткіштері жақсы нәтижелер берді. Тура айдалған бензин фракциясын 5%Мо-Гу/Ni-Re катализаторында қатысында гидрлеу процестерінен кейінгі бензин-

нің физикалық сипаттамалары: сыну көрсеткіші 1,4230-дан 1,4220-ға, тығыздығы 0,7262-ден 0,7113-ке, йодтық саны 1,5-тен 1,1-ге және күкірт мөлшері 0,25-тен 0,033-ке төмендегенін көруге болады, ал 7% Со-Гу/Ni-Re катализаторында гидро-өңдеуден кейін 0,192-ге төмендесе, 2% Со-Гу/Ni-Re 0,098-ге дейін төмендегенін көреміз (1-сурет).

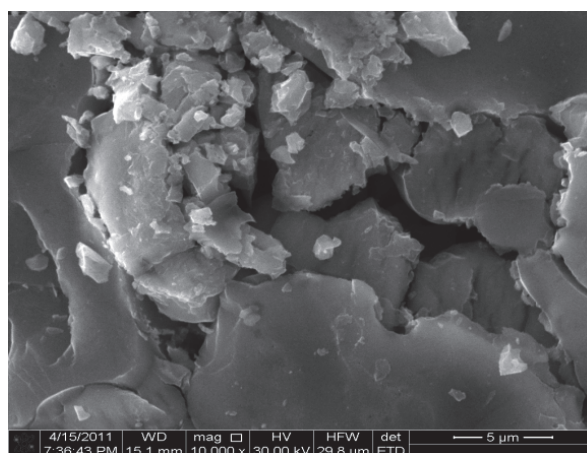


Гидрлеу процесіне қолайлы деп таңдалынған катализаторда жүретін процестерді терең түсіну мақсатында электронды микроскоп

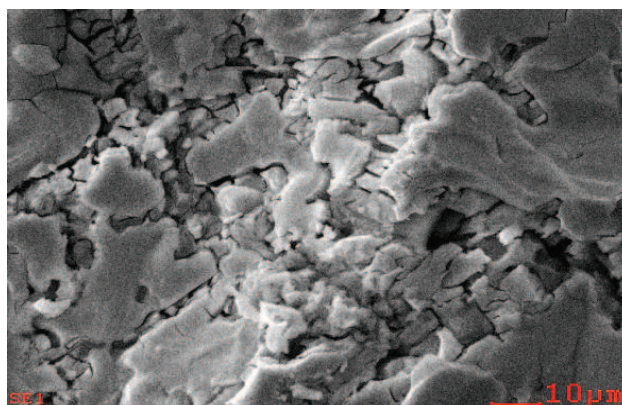
көмегімен катализаторлардың электронды-микроскопиялық фотографиялары түсірілді (2-сурет).



а) Ni-қаңқалы



б) 2%Co-Гу/Ni-Re



в) 5% Mo-Гу/Ni-Re

2-сурет – Катализаторлар үлгілерінің электронды микрофотографиялары

Суреттен көрінгендей, металл тасымалдағыш – қаңқалы никель әр түрлі пішінді агломераттар түрінде көрсетілген. Қаңқалы никель катализаторының бөлшектері бастапқыда ірі болғандығын байқаймыз, ал кейіннен қаңқалы никельдің бетіне сіңіру әдісімен кобальт және молибден комплекстерін отырғызғанда, катализатордың морфологиясы өзгеретінін көруге болады.

5%Mo-Гу/Ni-Re микрофотографиясынан (1в-сурет) Ni - қаңқалы катализаторының бетіне 5%молибден-гумат біркелкі отырғызылатыны байқалады және ол 5мкм өлшемді агломераттар ретінде көрсетілген. Ni-қаңқалының бетіне отырғызылған молибден мен Гумат комплексі толық отырғаны және әр түрлі формадағы ірі және ұсақ кеуекті құрылымды өлшемді бөлшек-

тер түрінде кездеседі. Ал кобальт-гуматын отырғызғаннан кейін тасымалдағыш морфологиясы айтарлықтай өзгереді. Никель қаңқалы катализаторы бетінде гумат пен кобальт комплексінің тығыз жабысқан монокабаты түзіледі [5].

Бұл өз кезегінде, гидротазалау процесінде катализатор активтілігі оң әсер ететіндігін көрсетеді. Мұны топтық анализ көмегімен сұйық өнімдер құрамындағы көмірсутектерді парафинді, ароматты, нафтенді көмірсутектер топтарына біріктіре отырып, жеңіл анықтауға болады. Бірақ бензин фракциясының құрамын топтық анализ көмегімен зерттеу жеткіліксіз. Сондықтан бастапқы және гидротазаланған бензин фракциясының жекелеме көмірсутектік құрамының газды-хроматографиялық анализі [6] жүргізілді.

**2-кесте** – «Жаңажол» кен орны мұнайынан тура айдалып алынған және 2%Co-Гу/Ni- Re катализаторында гидроөңделген бензин фракциясының көмірсутектік-топтық құрамы

Көмірсутектер	Тура айдалған бензин	Гидроөңделген
Парафин	17,243	14,337
Изопарафин	41,952	53,453
Нафтен	25,159	13,352
Ароматты	9,886	14,987
Олефин	5,76	3,871
Октан саны		
Мотор әдісі бойынша	45,6	50,3
Зерттеу әдісі бойынша	51,6	57,061

Анализ нәтижесінде, тура айдалған бензин фракциясының құрамы гидрогендеуден кейін үлкен өзгеріске ұшырайды. Алынған жекелеме көмірсутектік құрамы газды-хроматографиялық анализ нәтижесінде бензин фракциясының құрамында парафиндер мөлшері 17,243%-дан 14,337%-ға кеміген. Оның ішінде бутан екі есеге дейін (0,0059-дан 0,0022-ге), нонан (3,5027-ден 1,4131%-ға дейін), декан мөлшері (2,3124-тен 0,3685-ке) және октан (4,4231-ден 3,4521-ге дейін) төмендеген. Яғни кобальт-гумат комплексті катализаторында гидрокрекинг, изомеризация, циклизация реакциялары жүреді. Гидроөңдеуден кейін бастапқы бензин құрамында кездеспеген 2,2,3-триметилпентан, (0,032%) 2,3,3-триметилпентан (0,3915%), 2,2,3-триметилгексан (1,6059%), 3,3-диметилгептан (1,8540), 2-метил 4-этил гексан (0,8538%), 3-метилоктан (1,4005) және т.б. көмірсутектер пайда болған. Кейбір изопарафиндердің мөлшері – 3,3-диметилпентан

0,1291-ден 1,7659-ға дейін 14 есеге, 3-этилпентан 0,30-ден 3,2887-ге дейін 10 есеге, 2-метилгексан 1,7532-ден 2,5382-ге, 2,5-диметилгексан 0,3783-тен 1,3205-ке 5 есеге дейін артқан. Нафтенді көмірсутектер бастапқы бензинде 25,159% болса, Co-Гу/Ni-қаңқалы катализаторында 13,352%-ды құрайды. Гидроөңдеу процесінде алкилароматты көмірсутектердің дезалкилденуі нәтижесінде ароматты көмірсутектердің мөлшері (9,886-дан 14,987-ге дейін) 1,5 есеге артады [7]. Бастапқы бензиннің октан санымен салыстырғанда мотор әдісі бойынша – 45,6 зерттеу әдісі бойынша – 51,6, ал 2%Co-Гу/Ni-Re катализаторында гидроөңделген бензиннің октан саны сәйкесінше 50,3-ке және 57,1-ге жоғарлайды.

Сонымен тура айдалған бензин фракциясын Ni-қаңқалыға Co, Мо-Гумат отырғызылған комплексті катализаторында гидроөңдеу арқылы күкірт мөлшерін 60-85% төмендету мүмкіндігі көрсетілді.



**Әдебиеттер**

- 1 Азев В.С., Лебедев С.Р., Митусова Т.Н., Емельянов В.Е.. Улучшение качества автомобильных бензинов и дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – №5. – С. 5-8.
- 2 Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 2001. – 123-128 с.
- 3 Дебюишер К., Нокка Ж. Промышленные показатели технологии обессеривания Prime-G<sup>+</sup>™ бензина каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – №9 – С. 3-12.

4 Гард Д., Гивена Е. Поведение катализаторов в процессе гидроочистки продукта процесса «SRC» // Fuel Process Technol. – 1984. – Vol.9. №1. – Р. 29-42.

5 Спенс Дж. Экспериментальная ионная микроскопия высокого разрешения. – М.: Наука, 1986. – 196 с.

6 Мылтыкбаева Ж.К. Қаражыра көмірінен каталитикалық гидрогендеу арқылы мотор отындарын алу технологиясы және алынған сұйық өнімдердің сапасын арттыру // хим. ғылым. дис. – Алматы, 2006. – 118 б.

7 Джелдыбаева И.М. Мотор отынын Ni-Co катализаторында гидрогендеу арқылы сапасын арттыру // маг. дисс. – Алматы, 2011. – 103 б.

Ж.К. Каирбеков, Ж.К. Мылтыкбаева, И.М. Джелдыбаева

**Гидропереработка прямогонных бензиновых фракции на Mo, Co-Гумат/Ni-скелетных катализаторах**

В данной статье приведены результаты гидрирования прямогонных бензиновых фракции из нефти Жанажолского месторождения. Исследованы свойства комплексных нанесенных на никель скелетных кобальт-гумат и молибден-гуматных катализаторов и сняты их электронно-микроскопические фотографии. По сравнению с исходной бензиновой фракцией на 7%Co-Гу/Ni-Re катализаторе количество серы уменьшилось, соответственно, от 0,25 до 0,19, а после гидропереработки бензиновой фракции на 2% Co-Гу/Ni-Re до 0,098. Этот показатель на катализаторе 5%Mo-Гу/Ni-Re понизился до 0,033. Показана возможность уменьшения количества серы до 60-85% путем гидропереработки прямогонных бензиновых фракции в присутствии нанесенных на никель скелетных кобальт-гумат и молибден-гуматных комплексных катализаторов.

**Ключевые слова:** прямогонная бензиновая фракция, катализатор, кобальт-гумат, молибден-гумат, никель скелетный, гидроочистка, октановое число.

Zh. K. Kayrbekov, Zh.K. Myltykbaeva, I.M. Dzheldybaeva

**Hydrotreating the virgin gasoline fraction by Mo, Co-Humate/Ni-skeletal catalysts**

In this article were given results of investigation the process of hydro treating the petrol fuel fraction from oil “Zhana zhol”. Catalytic properties of cobalt-humate and molibden-humate taken as catalysts for hydro treating process were investigated. It’s morphology by scanning electron microscopy were analyzed. In comparison with initial fraction of petrol fuel by catalyst 7%Co-Hu/Ni-Re the amount of sulfur were decreased from 0.25 to 0.19, when by catalyst 2%Co-Hu/Ni-Re it decreased till 0.098 and by catalyst 5%Co-Hu/Ni-Re it decreased till 0.033. Thus, it was revealed that by hydro treating of virgin gasoline under the supported Ni-Co,Mo-Humate complex catalysts the amount of sulfur decreases till 60-85%.

**Keywords:** virgin gasoline fraction, catalyst, cobalt-humate, molybdenum-humate, nickel skeletal, hydroclearing, octane number