

Ж.К.Каирбеков<sup>1</sup>, Ж.К.Мылтыкбаева<sup>2</sup>, Ж.Т.Ешова<sup>2</sup>, Т.М.Әндіжанова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ғылыми-зерттеу институты, Алматы;

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы  
(E-mail: damasma.tolganay@gmail.com)

## Ультрадыбыспен өңделген Ni қаңқалы катализаторында мұнай өнімдерін гидротазалау

Гидротазалау үдерісінде тура айдалған бензин фракциясының құрамындағы күкірт мөлшерін азайтуға Ni қаңқалы катализаторын ультрадыбыспен өңдеу әсері зерттелді. Ультрадыбыс әдісімен гидротазалау үдерісінің катализаторын белсендіру әдісі ұсынылды. Қаңқалы катализаторды ультрадыбысты белсендіру гидротазалау өнімдерінің сапасына әсер еткендігі көрсетілді. Ультрадыбыспен өңделген катализаторды қолданғаннан кейін, бензин фракциясындағы күкірт мөлшері 48 %-ға азайды. Бензин фракциясының эксплуатациялық қасиеттері жақсарғаны байқалды.

*Кілт сөздер:* бензин, ультрадыбыс, гидротазалау, катализатор, күкіртсіздендіру, құйма, гидрлеу, диспергирлеу.

### Кіріспе

Қазіргі таңда мұнай өңдеу саласындағы негізгі міндеттердің бірі оны тереңдетіп өңдеу негізінде пайдалану тиімділігін арттыруға бағытталған жаңа, экологиялық жетілдірілген, энергияны үнемдейтін технологияларды жасау болып табылады. Осындай өзекті мәселелердің бірі — сапасы жоғары, бәсекеге қабілетті мұнай өнімдерін шығару. Себебі алдыңғы қатарлы дамыған мемлекеттерде бензин сапасына қойылатын талаптар күшейтілген нормалар енгізілген. Бұл нормаларға сәйкес бензин құрамындағы күкірт мөлшері 0,001 масс. %-дан аспауы қажет [1–3]. Мұндай заманауи экологиялық талаптарды қанағаттандыратын бензин фракциясын алу технологиясы сапасы төмен мұнай фракцияларын гидротазалауға арналған катализаторларды өндіруді қажет етеді.

Сондықтан дәстүрлі емес әдістерді қолданып, гидротазалауға арналған катализаторларды дайындау технологиясын жасаудың маңызы зор. Мұнай фракцияларын дәстүрлі емес әдістерді қолданып өңдеуге физикалық, атап айтқанда, ультрадыбыспен, лазермен, электрондар шоғырымен әсер ету үдерістері жатады.

Бұл мақалада Павлодар мұнай өңдеу зауытының тура айдалған бензин фракциясын гидротазалауға арналған катализаторды ультрадыбыспен өңдеп, белсенділігін арттыру жолдары зерттелген.

### Зерттеу әдістері

Бензин фракциясының көмірсутекті құрамын, физика-химиялық сипаттамаларын талдау аккредитацияланған, аттестаттаудан өткізілген (аттестат № КЗ.И.02.1572). Жаңа химиялық технологиялар мен ҒЗИ-ның жаңғыш кендер мен оларды өңдеуден алынған өнімдерді кешенді талдау мен зерттеуге арналған сынақ зертханасында жүргізілді.

Тура айдалған бензиннің фракциялық құрамы 2177–99 МемСТ бойынша мұнай фракцияларының құрамын айқындауға арналған АРН-ЛАБ-11 аппаратында анықталды.

Бензин фракциясы құрамындағы күкірт мөлшерін анықтау Спектроскан S аппаратында 51947–2002 МемСТ немесе 4294–98 ASTM сәйкес жүргізілді.

Мұнай өнімдерінің көмірсутектік топтық құрамын анықтау газды хроматография әдісімен «Хроматэк-Кристалл 5000» аппаратында жасалынды.

Ni қаңқалы катализаторды ультрадыбыспен өңдеу УЗВ-3/100-ТНМ-44 ультрадыбысты ваннада 60–150 Гц жиілікте, 25–65 °С температуралар аралығында 30 мин жүргізілді.

Тура айдалған бензин фракциясын гидрлеу үдерісі газометрлік бюреткамен жалғанған, потенциометрлік қондырғымен жабдықталған, қарқынды араластырғышы бар, градиентсіз термостатталған «катализдік үйрек» түріндегі шыны реакторда жүргізілді. Диффузиялық тежелулердің әсерін болдырмау үшін реакторды минутына 300–400 рет қарқынды тербелту жасалынды. Реакция жылдамдығы реактормен жалғанған термостатталған газометрлік бюреткадағы сутек көлемінің өзгеруі бойынша есептелінді.

## Зерттеу нәтижелері мен оларды талдау

Зерттеу нысаны ретінде Павлодар мұнай өңдеу зауытының ЛК6У ЭЛОУ АТ қондырғысынан тура айдалып алынған бензин фракциясы қолданылды. Павлодар мұнай өңдеу зауытының тура айдалған бензин фракциясының негізгі физика-химиялық көрсеткіштері анықталды. Зерттеуге алынған бастапқы бензин фракциясының құрамына жүргізілген талдау нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

1 - кесте

**Павлодар мұнай өңдеу зауытының тура айдалған бензин фракциясының физика-химиялық көрсеткіштері**

Көрсеткіштері	Бастапқы тура айдалған фракция	Нормативтер
20 °C температурадағы тығыздығы, кг/м <sup>3</sup>	831,6	МемСТ 3900–85
20 °C температурадағы кинематикалық тұтқырлығы, м <sup>2</sup> /с	414,5	МемСТ 31391
Жабық тигельдегі тұтану температурасы, °C	81	МемСТ 6356
Күкірт мөлшері, масс. %	0,031	ASTMD 4294–98
Фракциялық құрамы		
Қайнау температурасының басталуы, °C	36	МемСТ 2177–99, ASTM D 86
5 %	75	
10 %	103	
Қайнау температурасының соңы, °C	148,6	

Кестеде көрсетілгендей, рентгенфлюоресцентті әдіспен анықталған күкірт мөлшері бастапқы бензин фракциясында 0,031 масс. % құрайды. Бензин фракциясының қайнау температурасының басталуы — 36 °C, ал соңғы қайнау температурасы 148,6 °C тен.

Қазіргі уақытта дәстүрлі емес әдістерді қолданып, мұнай өңдеуге арналған катализаторды дайындау технологиясын жасау жұмыстарына басты назар аударылған. Мұндай дәстүрлі емес әдістерге физикалық: ультрадыбыспен, лазермен, электрондар шоғырымен әсер ету үдерістері жатады. Бұл әдістерді өңдейтін шикізатқа немесе катализаторға, не болмаса олардың екеуіне қолданып жүргізуге болады.

Катализ саласындағы зерттеулерде ультрадыбыспен әсер ету әр түрлі кезеңдерде қолданылады: катализаторды алу үдерісінде, дайын болған катализаторды өңдеу, құрамында катализатор бар реакциялық қоспаны өңдеу және үдерсіке қолданылып болған катализаторды қайта қалпына келтіру үдерісінде қолдану [4].

Бұл жұмыста белсенділігін арттыру мақсатында дайын катализаторға ультрадыбыспен әсер ету жүргізілді. Гидротазалау катализаторы ретінде Ni–Al–Fe–Cr–Ti (51,1 %; 46,9; 0,075; 0,8593; 0,914 %) құймасынан алынған Ni қаңқалы катализатор алынған. Гетерогенді катализде, мысалы, гидрлеуде, гидрогенолизде никелді катализаторлардың маңызы ерекше. Бұл жұмысқа дейін Ni қаңқалы катализаторлар мұнайдан, көмірден алынған мотор отындарының сапасын жақсарту үшін қолданылған [5].

Бензин фракциясының сапасына ультрадыбыспен өңделген Ni қаңқалы катализатордың әсері гидротазалау үдерісінде зерттелді. Ультрадыбыспен өңделген катализатор қатысында тура айдалған бензин фракциясын гидротазалау бойынша зерттеу нәтижелері 2-кестеде берілген.

2 - кесте

**Бастапқы фракция мен гидрогенизаттың физика-химиялық көрсеткіштері**

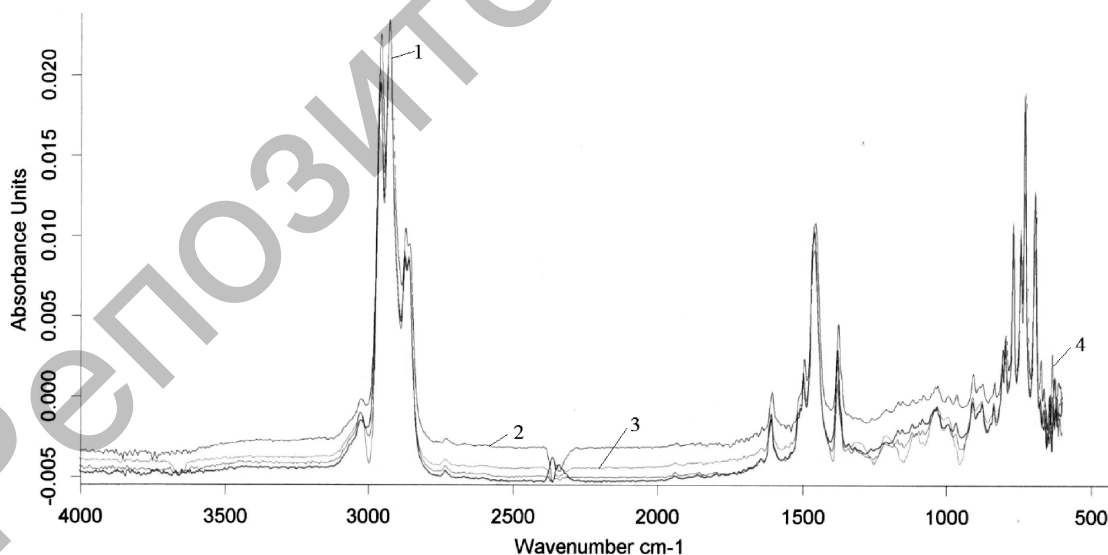
Көрсеткіштері	Бастапқы бензин	Өңделмеген Ni қаңқалы катализатор қатысында	Ультрадыбыспен өңделген Ni қаңқалы катализатор қатысында		
			60 Гц	90 Гц	150 Гц
1	2	3	4	5	6
25 °C температурада					
ρ, кг/м <sup>3</sup>	831,6	641,7	680,2	749,2	779,9
η, м <sup>2</sup> /с	414,5	435,2	431,7	397,2	397,2
S, масс. %	0,031	0,028	0,042	0,039	0,035
Қ.б., °C	32,8	42,7	42,2	40,2	39,1
Қ.с., °C	148,6	152,4	152,0	150,6	146,8

1	2	3	4	5	6
40 °C температурада					
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	831,6	641,7	635,9	720,6	636,3
$\eta$ , м <sup>2</sup> /с	414,5	435,2	432,1	773,6	442,1
S, масс. %	0,031	0,028	0,024	0,015	0,029
Қ.б., °C	32,8	42,7	42,1	42,1	33,5
Қ.с., °C	148,6	152,4	154,3	154,3	155,9
65 °C температурада					
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	831,6	641,7	718,6	618,3	635,9
$\eta$ , м <sup>2</sup> /с	414,5	435,2	438,6	445,5	417,9
S, масс. %	0,031	0,028	0,038	0,031	0,040
Қ.б., °C	32,8	42,7	35,7	38,3	38,1
Қ.с., °C	148,6	152,4	157,1	156,1	154,1

Гидротазалау бойынша жүргізілген зерттеу нәтижелеріне талдау жүргізетін болсақ, тура айдалған бензин фракциясының физика-химиялық көрсеткіштерінің өзгергенін аңғаруға болады. 40 °C температура мен 60 Гц жиілікте өңделген Ni қаңқалы катализатор қатысында гидротазалау жүргізілген бензин фракциясының құрамында күкірт мөлшері бастапқы 0,031 %-дан 0,024 %-ға дейін төмендеген. Бензин фракциясының бастапқы қайнау нүктесі — 42,1 °C, ал соңғы қайнау нүктесінің 154,3 °C температураға дейін жоғарлағанын көруге болады. Ультрадыбыспен өңдеу жиілігін 90 Гц арттырғанда гидрогенизат құрамындағы күкірт мөлшері 0,015 %-ға дейін азайған. Бұл жағдайда да бензин фракциясының бастапқы қайнау нүктесі — 42,1 °C, ал соңғы қайнау нүктесі 154,3 °C температураға дейін көтерілген.

Катализаторды ультрадыбыспен алдын ала өңдеу температурасын — 65 °C, ал жиілікті 150 Гц көтергенде гидрогенизат құрамындағы күкірт мөлшерінің төмендеуіне айтарлықтар әсер етпейтіні байқалды. Күкірт мөлшерін төмендету мақсатында гидротазалау үдерісіне белсенділігін арттыру мақсатында катализаторды алдын ала өңдеудің оңтайлы жағдайлары 40 °C температура мен 60 Гц жиілік болатынын жүргізілген зерттеу нәтижелері айқындады.

Гидротазалау үдерісінде жүретін бензин фракциясы құрамындағы өзгерістерді айқындау мақсатында бастапқы бензин фракциясы мен гидротазалаудан кейін алынған гидрогенизат құрамдары ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттелді (1-сур.).



1 — 60 Гц; 2 — бастапқы бензин; 3 — 150 Гц; 4 — 90 Гц

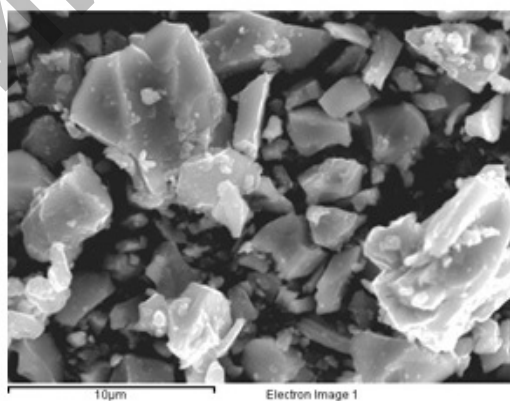
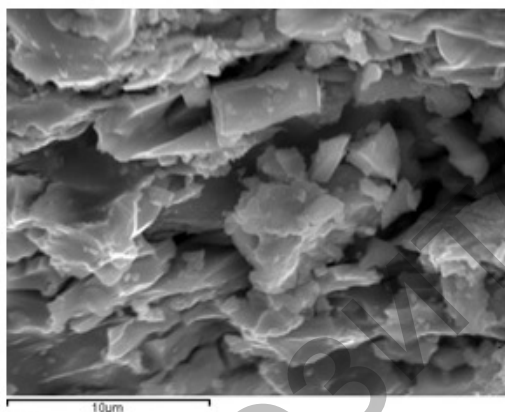
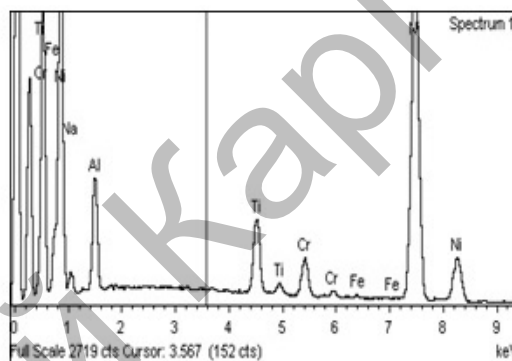
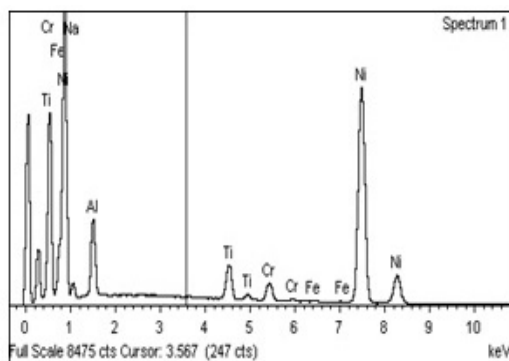
1-сурет. 40 °C температура мен 60, 90, 150 Гц жиіліктерде ультрадыбыспен өңделген катализатор қатысында жүргізілген гидротазалау өнімдерінің ИҚ-спектрлері

Тура айдалған бензин фракциясы спектріндегі жұтылу сызықтарында келесідей топтар: ароматты қосылыстардағы C–H байланысына тән валенттік тербелістер 3025,71 см<sup>-1</sup>, алкандар

құрамындағы  $\text{CH}_3$  топтарына тән жұтылу жолақтары  $2957,9 \text{ см}^{-1}$ , метиленді топтарға тән  $2925,45 \text{ см}^{-1}$ , метилді топтардағы  $\text{C}-\text{H}$  байланысына тән деформацияланған тербелістер  $2872,53 \text{ см}^{-1}$ , диендер  $1606,55 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3$  топтарына тән антисимметриялық тербелістер  $1495,58$  және  $1458,66 \text{ см}^{-1}$ , диметилді топтар  $1378,13 \text{ см}^{-1}$ , кеталдер мен ацеталдер  $1169,89 \text{ см}^{-1}$ , транс-алкендер  $965,46 \text{ см}^{-1}$ , цис-диендердегі ( $=\text{CH}$ ) байланыстарына тән жолақтар  $750-650 \text{ см}^{-1}$  аймағында анықталған (1-сур.).

Гидроотазалаудан кейін бензин фракциясы құрамы айтарлықтай өзгереді. Мысалы,  $965,46 \text{ см}^{-1}$  аймағындағы транс-алкендерге тән жұтылу жолақтары; үшіншілік спирттердегі, кеталдердегі  $\text{C}-\text{O}$  валенттік тербелістеріне тән  $1169,89 \text{ см}^{-1}$ ,  $1155,82 \text{ см}^{-1}$ ,  $1120 \text{ см}^{-1}$  аймақтарындағы жұтылу сызықтары 60 Гц жиілікте ультрадыбыспен өңделген катализатор қатысында гидроотазалаудан кейін алынған өнімде байқалмайды.

Ультрадыбыспен өңдеуге дейінгі және өңдеуден кейінгі катализатор үлгілері электронды микроскопиялық әдіспен зерттелді (2-сур.).



а) ультрадыбысыз

ә) ультрадыбыспен өңделген

2-сурет. Ni қаңқалы катализаторды электронды микроскопиялық зерттеу нәтижелері

Зерттеу нәтижелері ультрадыбыстық өңдеу катализатор құрамында майда бөлшектердің көптігін және біркелкі таралатынын көрсетеді (2-сур.). Ультрадыбыстық өңдеу нәтижесінде катализатор бөлшектері диспергирленіп, гидротазалау үдерісінде фазааралық бет ауданын артып, әсерлесу бетінде химиялық реакциялар қарқынды жүреді. Ал бұл жағдай өз кезегінде бензин фракциясының күкіртсізденуіне ықпал етеді. Ультрадыбыспен өңделген катализатордың сызықтық спектрінде Ni мен Ti үшін рентгендік сәулеленудің қарқындылығы өңделмеген катализаторға қарағанда біршама артатыны байқалады.

Сонымен, тура айдалған бензин фракциясын гидротазалау үдерісінде ультрадыбыспен өңделген Ni қаңқалы катализаторын қолдану күкірт мөлшерін төмендетуге айтарлықтай ықпал ететіні айқындалды.

Гидротазалау үдерісінде катализаторды ультрадыбыспен өңдеудің оңтайлы жағдайлары анықталды. Зерттеу нәтижелері  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  температура мен 90 Гц жиілікте катализаторды ультрадыбыспен өңдеу бензин фракциясы құрамынан күкірт мөлшерін 48 %-ға дейін төмендететінін көрсетті.

## Әдебиеттер тізімі

- 1 Анисимов А.В., Тараканов А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Российский химический журн. — 2008. — Т. LII, № 4. — С. 30.
- 2 Технический регламент Таможенного союза (ТР ТС) 013/2011 о требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту (в ред. решений Совета Евразийской экономической комиссии от 23.06.2014 № 4, от 28.04.2015 № 36).
- 3 Томина Н.Н., Пимерзин А., Моисеев К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Российский химический журн. — 2008. — Том LII, № 4. — С. 41.
- 4 Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. — М.: Химия, 1983. — 185 с.
- 5 Айты Қ., Сүймбаева С.М., Каирбеков Ж.К., Мылтықбаева Ж.К. Модифицирленген никель қаңқалы катализаторында бензин фракциясын гидротазалау // Мир науки. — Алматы, 2010. — С. 107.

Ж.К.Каирбеков, Ж.К.Мылтыкбаева, Ж.Т.Ешова, Т.М.Андижанова

### Гидроочистка нефтепродуктов на Ni скелетном катализаторе, обработанном ультразвуком

Изучено воздействие ультразвуковой обработки Ni скелетного катализатора на снижение содержания серы в прямогонной бензиновой фракции в процессе гидрогенизации. Предложен способ активации катализатора ультразвуком для гидрогенизационного процесса. Было показано, что ультразвуковая активация скелетного катализатора положительно влияет на качество продуктов гидроочистки. После применения катализатора, обработанного ультразвуком, содержание серы в бензиновой фракции снизилось на 48 %. Установлено улучшение эксплуатационных свойств бензиновой фракции.

Zh.K.Kairbekov, Zh.K.Myltykbaeva, Zh.T.Eshova, T.M.Andizhanova

### Hydrotreating process of petroleum products on sonicated skeletal Ni catalyst

An effect of ultrasonic treatment of skeletal Ni catalyst to reduce the sulfur content of straight-run gasoline fraction in the hydrogenation process is studied. It is suggested a method for activation of hydro treating catalyst on the basis of ultrasound. It has been shown that son chemical activation of the skeletal catalyst affects the quality of products hydro treating. After applying ultrasonically treated catalysts, the sulfur content of the gasoline fraction has decreased by 48 %. The improvement of the operating properties of the gasoline fraction is established.

## References

- 1 Anisimov A.V., Tarakanov A.V. *Russian Chemical Journal*, 2008, 52, 4, p. 30.
- 2 *Technical regulations Customs union (TR CU) 013/2011 about the requirements to automobile and aviation gasoline, diesel and marine fuel, jet fuel and heating oil* (in the red. Decisions of the Board of the Eurasian Economic Commission of 23.06.2014 № 4 from 28.04.2015 № 36).
- 3 Tomina N.N., Pimerzin A., Moiseev K. *Russian Chemical Journal*, 2008, 52, 4, p. 41.
- 4 Novitskiy B.G. *The use of acoustic vibrations in chemical-technological processes*, Moscow: Khimiya, 1983, 185 p.
- 5 Aity K., Suimbaeva S.M., Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K. *Mir nauki*, Almaty, 2010, p. 107.