

ISSN 1991-3494

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Ш Ы С Ы

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА
PUBLISHED SINCE 1944

4

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2016

ШІЛДЕ
ИЮЛЬ
JULY

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:

биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Айтхожина Н.А.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Байпақов К.М.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Байтулин И.О.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Берсімбаев Р.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Газалиев А.М.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Дүйсенбеков З.Д.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Елешев Р.Е.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Қалменов Т.Ш.**; фил. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Нысанбаев А.Н.**; экон. ғ. докторы, проф., ҰҒА академигі **Сатубалдин С.С.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбжанов Х.М.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішев М.Е.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішева З.С.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Абсадықов Б.Н.** (бас редактордың орынбасары); а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баймұқанов Д.А.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Байтанаев Б.А.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Давлетов А.Е.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Қалимолдаев М.Н.**; геогр. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Медеу А.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Огарь Н.П.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Таткеева Г.Г.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Үмбетаев И.**

Р е д а к ц и я к е ñ е с і:

Ресей ҒА академигі **Велихов Е.П.** (Ресей); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Гашимзаде Ф.** (Әзірбайжан); Украинаның ҰҒА академигі **Гончарук В.В.** (Украина); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Джрбашян Р.Т.** (Армения); Ресей ҒА академигі **Лаверов Н.П.** (Ресей); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Москаленко С.** (Молдова); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Рудик В.** (Молдова); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Сагян А.С.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Тодераш И.** (Молдова); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Якубова М.М.** (Тәжікстан); Молдова Республикасының ҰҒА корр. мүшесі **Лупашку Ф.** (Молдова); техн. ғ. докторы, профессор **Абиев Р.Ш.** (Ресей); техн. ғ. докторы, профессор **Аврамов К.В.** (Украина); мед. ғ. докторы, профессор **Юрген Аппель** (Германия); мед. ғ. докторы, профессор **Иозеф Банас** (Польша); техн. ғ. докторы, профессор **Гарабаджиу** (Ресей); доктор PhD, профессор **Ивахненко О.П.** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Изабелла Новак** (Польша); хим. ғ. докторы, профессор **Полещук О.Х.** (Ресей); хим. ғ. докторы, профессор **Поняев А.И.** (Ресей); профессор **Мохд Хасан Селамат** (Малайзия); техн. ғ. докторы, профессор **Хрипунов Г.С.** (Украина)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **Н.А. Айтхожина**; доктор ист. наук, проф., академик НАН РК **К.М. Байпаков**; доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **И.О. Байтулин**; доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **Р.И. Берсимбаев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор с.-х. наук, проф., академик НАН РК **З.Д. Дюсенбеков**; доктор сельскохозяйств. наук, проф., академик НАН РК **Р.Е. Елешев**; доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **Т.Ш. Кальменов**; доктор фил. наук, проф., академик НАН РК **А.Н. Нысанбаев**; доктор экон. наук, проф., академик НАН РК **С.С. Сатубалдин**; доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.М. Абжанов**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Е. Абишев**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **З.С. Абишева**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.Н. Абсадыков** (заместитель главного редактора); доктор с.-х. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Д.А. Баймуканов**; доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.А. Байтанаев**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Е. Давлетов**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Н. Калимолдаев**; доктор геогр. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А. Медеу**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор биол. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Н.П. Огарь**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Г.Г. Таткеева**; доктор сельскохозяйств. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **И. Умбетаев**

Редакционный совет:

академик РАН **Е.П. Велихов** (Россия); академик НАН Азербайджанской Республики **Ф. Гашимзаде** (Азербайджан); академик НАН Украины **В.В. Гончарук** (Украина); академик НАН Республики Армения **Р.Т. Джрбашян** (Армения); академик РАН **Н.П. Лаверов** (Россия); академик НАН Республики Молдова **С. Москаленко** (Молдова); академик НАН Республики Молдова **В. Рудик** (Молдова); академик НАН Республики Армения **А.С. Сагиян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **И. Тодераш** (Молдова); академик НАН Республики Таджикистан **М.М. Якубова** (Таджикистан); член-корреспондент НАН Республики Молдова **Ф. Лупашку** (Молдова); д.т.н., профессор **Р.Ш. Абиев** (Россия); д.т.н., профессор **К.В. Аврамов** (Украина); д.м.н., профессор **Юрген Аппель** (Германия); д.м.н., профессор **Иозеф Банас** (Польша); д.т.н., профессор **А.В. Гарабаджиу** (Россия); доктор PhD, профессор **О.П. Ивахненко** (Великобритания); д.х.н., профессор **Изабелла Новак** (Польша); д.х.н., профессор **О.Х. Полещук** (Россия); д.х.н., профессор **А.И. Поняев** (Россия); профессор **Моход Хасан Селамат** (Малайзия); д.т.н., профессор **Г.С. Хрипунов** (Украина)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан». ISSN 1991-3494

Собственник: РОО «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 №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

N.A. Aitkhozhina, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **K.M. Baipakov**, dr. hist. sc., prof., academician of NAS RK; **I.O. Baitulin**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **R.I. Bersimbayev**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Z.D. Dyusenbekov**, dr. agr. sc., prof., academician of NAS RK; **R.Ye. Yeleshev**, dr. agr. sc., prof., academician of NAS RK; **T.Sh. Kalmenov**, dr. phys. math. sc., prof., academician of NAS RK; **A.N. Nysanbayev**, dr. phil. sc., prof., academician of NAS RK; **S.S. Satubaldin**, dr. econ. sc., prof., academician of NAS RK; **Kh.M. Abzhanov**, dr. hist. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Ye. Abishev**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.S. Abisheva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **B.N. Absadykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK (deputy editor); **D.A. Baimukanov**, dr. agr. sc., prof., corr. member of NAS RK; **B.A. Baytanayev**, dr. hist. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A.Ye. Davletov**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.N. Kalimoldayev**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A. Medeu**, dr. geogr. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **N.P. Ogar**, dr. biol. sc., prof., corr. member of NAS RK; **G.G. Tatkeeva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **I. Umbetayev**, dr. agr. sc., prof., corr. member of NAS RK

Editorial staff:

E.P. Velikhov, RAS academician (Russia); **F. Gashimzade**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **V.V. Goncharuk**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **R.T. Dzhrbashian**, NAS Armenia academician (Armenia); **N.P. Laverov**, RAS academician (Russia); **S.Moskalenko**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Rudic**, NAS Moldova academician (Moldova); **A.S. Sagiyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **I. Toderas**, NAS Moldova academician (Moldova); **M. Yakubova**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **F. Lupaşcu**, NAS Moldova corr. member (Moldova); **R.Sh. Abiyev**, dr.eng.sc., prof. (Russia); **K.V. Avramov**, dr.eng.sc., prof. (Ukraine); **Jürgen Appel**, dr.med.sc., prof. (Germany); **Joseph Banas**, dr.med.sc., prof. (Poland); **A.V. Garabadzhiu**, dr.eng.sc., prof. (Russia); **O.P. Ivakhnenko**, PhD, prof. (UK); **Isabella Nowak**, dr.chem.sc., prof. (Poland); **O.Kh. Poleshchuk**, chem.sc., prof. (Russia); **A.I. Ponyaev**, dr.chem.sc., prof. (Russia); **Mohd Hassan Selamat**, prof. (Malaysia); **G.S. Khripunov**, dr.eng.sc., prof. (Ukraine)

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

ISSN 1991-3494

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 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,

<http://nauka-nanrk.kz/>, <http://bulletin-science.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

**PROCESSING WEIGHTED VACUUM GASOIL CRACKING
AND HCeY CONTAINING CATALYSTS SUPPORTED
ON ALUMINIUM PILLARED MONTMORILLONITE****N. A. Shadin², N. A. Zakarina¹, L. D. Volkova¹**¹JSC «D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan,²Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: nugen_87@mail.ru

Key words: cracking, catalyst, pillaring montmorillonite, vacuum gasoil.

Abstract. The process of vacuum gasoil cracking of Pavlodar and Shymkent Petrochemical Plants over zeolite-free Al(5.0)CaHMM and HCeY zeolite containing catalyst based on Al(5.0)CaHMM was investigated. The process was carried out at 500 and 550°C with feed space velocity 1.2–1.5 h⁻¹. It is found that the highest yield of gasoline occurs on HCeY - zeolite catalyst. The details of the group and the hydrocarbon composition of the initial vacuum gas oil and gasoline cracking were received and discussed.

It is shown that use of HCeY – zeolite catalyst allows to produce the greatest yield of light products. The catalyst without zeolite can be used for production of a gaseous hydrocarbons.. investigated.

We found a correlation the activity of the investigated catalysts with a specific surface area. It is shown that strong acid sites are responsible for the formation of gaseous products.

Improved catalyst strength based on Al(5.0)CaHMM makes it attractive for use in the cracking process.

УДК:541.183.03:665.64.097.3

**ПЕРЕРАБОТКА УТЯЖЕЛЕННЫХ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ
КРЕКИНГОМ НА БЕСЦЕОЛИТНОМ И HCeY-СОДЕРЖАЩЕМ
КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА АЛЮМИНИЕВЫЙ
СТОЛБЧАТЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ****Н. А. Шадин², Н. А. Закарин¹, Л. Д. Волкова¹**¹Институт топлива катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан**Ключевые слова:** крекинг, катализ,-pillарированный монтмориллонит, вакуумный газойль.

Аннотация. Изучен процесс крекинга вакуумных газойлей ПНХЗ и ШНПЗ на бесцеолитном Al(5.0)CaHMM и HCeY – цеолитсодержащем катализаторе на основе Al(5.0)CaHMM. Процесс проводили при 500 и 550°C с объемной скоростью подачи сырья 1,2–1,5 ч⁻¹. Установлено, что наибольший выход бензина наблюдается на HCeY-цеолитном катализаторе. Получены и обсуждены данные группового и углеводородного составов исходных вакуумных газойлей и бензинов крекинга.

Показано, что использование HCeY – цеолитного катализатора позволяет получить наибольший выход светлых продуктов. Бесцеолитный контакт может быть использован для получения газообразных углеводородов.

Найдены корреляции активности исследуемых катализаторов с величиной удельной поверхности. Показано, что за повышенное газообразование отвечают сильные кислотные центры.

Повышенная прочность катализатора на основе Al(5.0)CaHMM делает его привлекательным для использования в процессе крекинга.

Введение. Крекинг тяжелых нефтяных фракций – один из главных процессов в нефтепереработке [1, 2], так как решает две основные задачи: обеспечивает глубину переработки нефти и производство высокооктановых бензинов, дизельных топлив, а также изопарафиновых, олефиновых и других углеводородов, которые имеют спрос в химической и нефтехимической промышленности. Целевым назначением процесса каталитического крекинга является получение высокооктанового бензина а также легкого газойля – компонента дизельного топлива.

В процессе каталитического крекинга протекает большое число различных реакций, среди которых определяющее влияние на результаты процесса оказывают реакции разрыва углерод – углеродной связи, перераспределения водорода, ароматизации, изомеризации, разрыва и перегруппировки углеводородных колец, циклизации, конденсации, дегидрирования, полимеризации олефинов, перемещения двойной связи и перестройки углеродного скелета олефинов [3, 4].

Известно, что постоянно растущий спрос на легкие нефтепродукты обуславливает дальнейшее развитие процессов глубокой переработки высокомолекулярного углеводородного нефтяного сырья. Несмотря на многочисленные работы в этой области, фракции нефти с $T_{кип.} > 520^{\circ}\text{C}$ остаются трудноперерабатываемым сырьем и используются не для увеличения производства моторных топлив, а как котельное топливо или сырье производства битума и кокса. Один из путей решения этой проблемы лежит в создании композитных катализаторов нового поколения [5, 6].

Активность катализаторов крекинга определяется, в первую очередь природой и составом цеолитного компонента, состоящего, главным образом, из цеолита Y в различных катионных формах, включая и ультрастабильную (деалюминированную) форму. Увеличение активности катализатора и повышения октанового числа бензина возможно добиться за счет использования, например, ZSM-5 цеолита [6-8] или введения в состав катализатора цеолитов других типов.

Катализаторы крекинга содержат в своем составе лишь 5–20 мас % цеолита, равномерно распределенного в матрице. Поведение катализаторов обусловлено как свойствами отдельных составляющих (цеолита и компонентов матрицы), так и их влиянием друг на друга. Многокомпонентность применяемых матриц определяется тем, что отдельные ее компоненты часто не способны обеспечить необходимые катализатору свойства [9-11].

В настоящее время в составе матрицы отечественных катализаторов крекинга успешно применяется монтмориллонит (ММ). ММ – слоистый алюмосиликат природного происхождения [12]. Помимо участия в формировании пористой структуры катализатора и первичном крекинге молекул углеводородов сырья, ММ обеспечивает механическую прочность катализатора и отвод тепла от кристаллов цеолита, способствуя сохранению его структуры и каталитической активности. Модифицирование ММ позволяет оптимизировать его свойства для применения в составе катализаторов крекинга.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к пилларированным (или столбчатым) материалам на основе природных слоистых алюмосиликатов, содержащих в межслоевом пространстве наночастицы оксидов переходных металлов [12-15], которые обладают уникальными текстурными и физико-химическими свойствами, такими как развитая удельная поверхность, регулярное распределение микро- и мезопор, термическая стабильность и наличие активных центров различной природы.

В представленном сообщении приведены данные по использованию пилларированного алюминием монтмориллонита в Са – форме Таганского месторождения (Казахстан), как матрицы и связующего HCeY – цеолитного катализатора и самостоятельного катализатора крекинга утяжеленных вакуумных газойлей (ВГ).

Экспериментальная часть

Для получения пилларированного алюминием монтмориллонита СаНММ –Al(5,0)СаНММ использовали известные методики [12, 13, 15]. Число 5,0 в скобках означает концентрацию пиллирующего агента – гидроксокомплекса алюминия, моль Al^{3+} / г СаНММ.

Крекинг проводили на лабораторной установке, соответствующей стандарту [16], со стационарным слоем катализатора при 500 и 550⁰С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Объем загруженного катализатора - 30 см³. В качестве сырья использовали вакуумные газойли нефтехимических

заводов Казахстана Павлодарского нефтехимического завода (ПНХЗ) с концом кипения 576⁰С (ВГ I) и Шымкентского нефтеперерабатывающего завода «ПетроКазахстан Ойл продактс» (ВГ ШНПЗ) с концом кипения 610⁰С (ВГ II). При разгонке выделяли фракции бензина (н.к. – 205⁰С) и легкого газойля (205–350⁰С). «Остаток», включающий тяжелый газойль и непрореагировавшее сырье, фиксировали после разгонки катализата. Содержание кокса определяли гравиметрически. За конверсию принимали суммарное содержание светлых продуктов, газа и кокса. Потери рассчитывали по разнице между 100% и суммой всех определяемых продуктов.

Текстурные характеристики катализаторов определяли по изотермам адсорбции и десорбции азота на приборе «Accusorb», а расчет распределения пор по размерам проводили по программе, предлагаемой фирмой «Micromeritics» (США) для данного прибора. Пробы бензина анализировали методом ГЖХ по ASTM D6729-04 на хроматографе с программой DHA – Win-80. Газ-носитель – гелий. Для анализа продуктов крекинга использовали также хроматограф «Кристаллюкс»-4000М с капиллярной колонкой DB-Petro. Анализ компонентов C₁₄-C₄₀ проводили на хроматографе Perkin Elmer Clarus 500 с ПИД, колонкой PE ELITE VS 2887 (10 м). Газ – носитель – гелий. Октановое число бензина рассчитывали по методике [17].

Данные по углеводородному и фракционному составам исследуемых ВГ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики вакуумных газойлей

ВГ	d, г/см ³	S, мас. %	Фракционный состав, °С					Групповой состав, мас. %			
			н.к.	10%	50%	90%	к.к	1	2	3	4
ПНХЗ	0.93	2.2	324	344	414	482	576	73.4	6.8	0.5	19.0
ШНПЗ	0.88	0.5	309	330	413	482	610	61.5	7.1	1.2	29.7

1 – Парафино-нафthenовые углеводороды, 2 – ароматические УВ, 3 – кислородсодержащие соединения, 4 – смолы и неидентифицированные соединения.

Использованное сырье отличается повышенным содержанием парафино-нафthenовых фракций. Физико-химические характеристики синтезированных катализаторов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики пилларированного Al(5.0)CaНММ монтмориллонита и HCeY-цеолитсодержащего катализатора на его основе

Образец	S _{уд} , м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	R, нм	Относительное содержание пор, %	
				Микропоры < 2 нм	Мезопоры 2–8 нм
AlCaНММ	105.9	0.302	1.0-7.5	10	90
AlCaНММ+ HCeY	172.5	0.161	2.0-8.0	15	85

Из данных таблицы 2 следует, что введение HCeY- цеолита в AlCaНММ -матрицу, приводит к увеличению удельной поверхности от 105.9 до 172.5 м²/г и некоторому уменьшению числа мезопор (от 90 до 85%) и суммарного объема пор (от 0,302 до 0,161 см³/г).

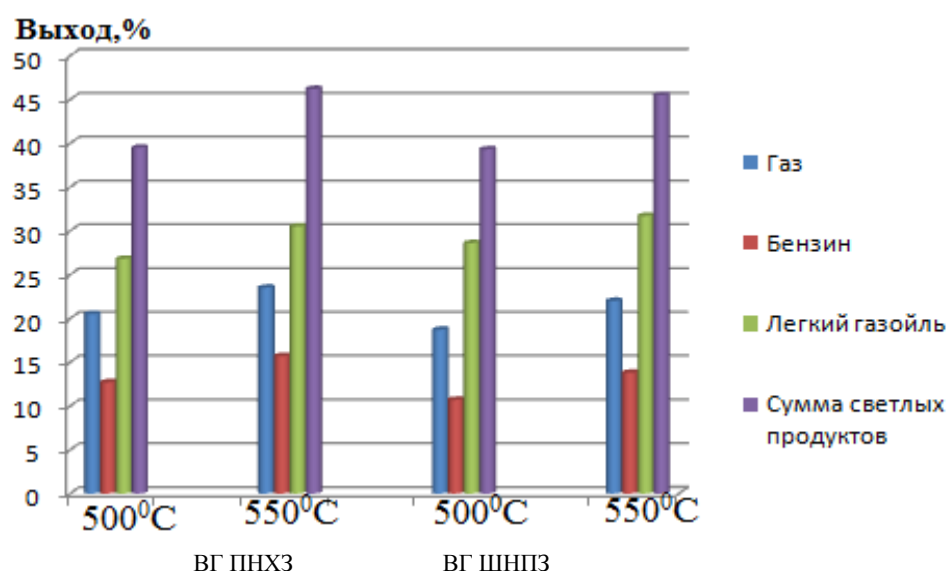
Результаты и их обсуждение

В таблице 3 приведены данные по крекингу ВГ ПНХЗ и ШНПЗ на бесцеолитном Al(5.0)CaНММ катализаторе при 500 и 550⁰С. Выход бензина при 500⁰С невелик и составляет для ВГ ПНХЗ и ШНПЗ 3.4 и 3.6%, соответственно. Повышение температуры до 550⁰С приводит к увеличению выхода бензина до 11.3 и 11.5%. С ростом температуры увеличивается также выход светлых продуктов от 21.5 -30.4 при 500⁰С до 32.7–36.0% при 550⁰С для ВГ ПНХЗ и ШНПЗ, соответственно. Октановое число бензина составляет 81-85 единиц. Процесс крекинга на бесцеолитном Al(5.0)CaНММ – контакте сопровождается газообразованием, особенно значительным при 550⁰С: 38.9% – для ВГ ПНХЗ и 27.8% – для ВГ ШНПЗ, что может быть использовано при целенаправленном получении газов крекинга, являющихся сырьем для нефтехимической промышленности.

Таблица 3 – Материальный баланс крекинга ВГ I и ВГ II на бещеолитном Al(5.0)CaHMM катализаторе при различных температурах

Сырье	ВГ ПНХЗ		ВГ ШНПЗ	
	500 ⁰ С	550 ⁰ С	500 ⁰ С	550 ⁰ С
Выход продуктов, масс. %				
Газ	17.6	38.9	14.0	27.8
Бензин	3.4	11.3	3.6	11.5
Кокс	4.4	3.9	5.6	2.3
Легкий газойль	27.0	21.4	17.9	24.5
Остаток	45.3	23.6	56.9	31.0
Потери	2.3	1.9	2.0	2.0
Конверсия	52.4	75.5	41.1	66.1
Сумма продуктов	100	100	100	100
Сумма светлых продуктов	30.4	32.7	21.5	36.0
Октановое число	85	85	85	85

Введение цеолита в композитный катализатор на основе Al(5.0)CaHMM (рисунок) способствует росту “бензинообразования” и увеличению глубины крекинга. Максимальный выход бензина 15.7% получен при крекинге ВГ ПНХЗ при 550⁰С.



Выход основных продуктов крекинга ВГ ПНХЗ и ШНПЗ на Al(5.0)CaHMM+ HCeY катализаторе при различных температурах

Возрастает в катализате сумма светлых продуктов и конверсия. Если при 550⁰С на бещеолитном контакте сумма светлых продуктов при крекинге ВГ ПНХЗ и ШНПЗ составляет 32.7 и 36%, то на HCeY-содержащем катализаторе 46.2 и 45.5%. Таким образом, использование в процессе крекинга ВГ ПНХЗ – цеолита позволяет получить наибольший выход бензина и светлых продуктов, что связано с высоким диаметром пор Y – цеолита (7.4 Å) и, следовательно, доступностью активных центров этого цеолита для высокомолекулярных компонентов ВГ. Увеличение активности катализатора при введении цеолита напрямую связано, кроме того, с ростом удельной поверхности контактов (таблица 2). Удельная поверхность цеолитного контакта в 1.6 раза больше, чем бещеолитного.

Другой возможной причиной изменения активностей и состава продуктов крекинга ВГ является изменение кислотных характеристик катализаторов. По данным ТПД аммиака, приведенным в работах [18-20], нами составлена таблица кислотностей ряда образцов контактов на основе CaHMM.

Таблица 5 – Кислотности контактов на основе СаНММ

Образец	Содержание к.ц.	Кислотные центры			
		слабые < 200 ⁰ С	средние 200-300 ⁰ С	сильные > 300 ⁰ С	общая кислотность
СаНММ [18]	%	28.8	25.3	45.9	100
	мкмоль NH ₃ /г	49.4	43.4	78.9	171.7
Al(5.0)СаНММ [19]	%	45.8	23.3	31.1	100
	мкмоль NH ₃ /г	60.4	30.7	40.8	131.9
AlСаНММ+ HCeY [20]	%	40.6	29.4	30.	100
	мкмоль NH ₃ /г	65.4	47.4	48.3	161.1

Из анализа данных таблицы 5 следует, что максимальной кислотностью и числом сильных кислотных центров (к.ц) характеризуется СаНММ – образец – 171.7 мкмоль NH₃/г. У пилларированного алюминием контакта Al(5.0)СаНММ суммарная кислотность снижается до 131.9 мкмоль NH₃/г. Большему числу сильных к.ц у Al(5.0)СаНММ контакта отвечает и повышенное при 550⁰С газообразование для ВГ ПНХЗ и ШНПЗ.

В работе был определен также углеводородный состав бензинов крекинга. Для примера в таблице 6 приведен групповой состав бензина, полученного при крекинге ВГ ШНПЗ на Al(5.0)СаНММ+ HCeY – композитном катализаторе.

Таблица 6 – Групповой состав бензина крекинга ВГ ШНПЗ Al(5.0)СаНММ+ HCeY

	Массовая доля, %
н-Алканы	32.1
Изо-алканы	19.6
Олефины	14.4
Нафтены	13.7
Аром. углеводороды	20.2

Как видно из данных таблицы, в бензине довольно много ценных компонентов, повышающих октановое число (19,6%) бензина – изоалканов. На долю ароматических углеводородов приходится 20.2%, из них бензола – 0.3%. Давление насыщенных паров бензина – 25.350 кПа. Плотность бензина – 722.6 кг/м³. Для характеристики бензина крекинга приводим его фракционный состав. Фракционный состав бензина крекинга ВГ ШНПЗ: н.к. – 32.3⁰С; 10% – 68.7⁰С; 50% – 84.7⁰С; 90% – 140.3⁰С; 99.5% – 171.7⁰С. Выше 90% бензина перегоняется при T < 180⁰С.

Фракционный и углеводородный состав продуктов крекинга, количественные выходы целевых продуктов свидетельствуют о том, что синтезированные катализаторы могут быть использованы в крекинге тяжелого нефтяного сырья.

Выводы. Приведенные данные позволяют сделать следующие основные выводы:

1. НРЗЭУ – цеолитный катализатор на основе пилларированного алюминием СаНММ монтмориллонита позволяет получать продукты крекинга с повышенным содержанием светлых продуктов.
2. Бесцеолитный Al(5.0)СаНММ - контакт может быть использован для получения газовой фазы.
3. Показано, что активности катализаторов коррелируют с величиной удельной поверхности
4. За повышенное газообразование в крекинге ВГ на Al(5.0)СаНММ отвечают сильные кислотные центры.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крылов О.В. Изменение в структуре нефтепереработки начале XXI века // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 82-85.
- [2] Нефедов Б.К. Углубленная переработка нефтяных остатков как стратегическое направление развития нефтеперерабатывающей промышленности России в 2010–2020 гг. // Катализ в промышленности. – 2010. – № 4. – С. 39-50.
- [3] Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – С. 672.
- [4] Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – С. 384.
- [5] Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дуплякин В.К. Отечественные микросферические катализаторы крекинга. Опыт разработки и применения // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 37-48.
- [6] Дуплякин В.Л. Модельные и промышленные катализаторы, проблема их конструирование и синтеза // Ж. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, вып. 2. – С. 284-298.
- [7] Горденко В.И., Гурьевских С.Ю., Доронин В.П., Илюшина С.А., Сорокина Т.П. Новая серия отечественных микросферических катализаторов крекинга. Производство и применение в ОАО «Сибнефть-ОНПЗ». // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 8. – С. 20-22.
- [8] Мельников В.Г., Вершинин В.И., Левинбук М.И. Влияние методов введения редкоземельных элементов и платины в катализатор каталитического крекинга на его свойства // Тезисы 3-й Научно-технической конференции, посвященной 70-летию РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России». – 2000, апрель. – С. 296.
- [9] Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Пер. с англ. / Под ред. Х. М. Миначева. – М.: Мир, 1980. – С. 422.
- [10] Раджогопалан К., Хабиб Е.П. Технология производства связующих материалов для цеолитных катализаторов // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1993. – № 8. – С. 81-86.
- [11] Доронин В.П., Сорокина Т.П. Научные основы разработки промышленных катализаторов крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – № 11. – С. 22-25.
- [12] Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. Слоистые силикаты как катализаторы // Усп. химии. – 1988. – Т. 57, вып. 2. – С. 204-227.
- [13] Gil.A., Korili. S.A., Vicente A. Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts // Catalys. Revivis. – 2008. – Vol. 50. – P. 153-226.
- [14] Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., Дашинамжилова Э.Ц. Влияние модифицирования на структурные, кислотные и каталитические свойства слоистого алюмосиликата // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45, № 5. – С. 748-753.
- [15] Н.А. Закарина, Л.Д. Волкова, О.В. Щукина, Ч.Г. Хан. Столбчатый Таганский монтмориллонит в крекинге изопробилбензола // Ж. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, вып. 2. – С. 279-283.
- [16] ОСТ 38.01176-79 Катализаторы крекинга шариковые – 1979-01-01. XI М: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР: Изд-во стандартов, 1979.
- [17] Колесников С.И., Колесников И.М., Кильянов М.Ю. Крекинг на цеолиталюмосиликатных катализаторах // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 6. – С. 41-44.
- [18] Малимбаева М.М. Pt- и Pd-катализаторы на пилларированном цирконием Таганском монтмориллоните в реакции изомеризации n-гексана: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Алматы, 2010. – С. 25.
- [19] Корнаухова Н.А. Гидроконверсия n-гексана на высокодисперсных цеолитсодержащих и бесцеолитных никелевых катализаторах: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Алматы, 2008. – С. 24.
- [20] Айтуганова Ш.Ж. Крекинг фракций нефти на композитных катализаторах, содержащих столбчатые глины: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Алматы, 2010. – С. 26.

REFERENCES

- [1] Krylov O.V. *Kataliz v promyshlennosti*. **2003**, 2, 82-85. (in Russ).
- [2] Nefedov B.K. *Kataliz v promyshlennosti*. **2010**, 4, 39-50. (in Russ).
- [3] Ahmetov S.A. The technology of deep processing of oil and gas. *Ufa: Gilem*, 2002, 672p. (in Russ).
- [4] Kaminskij Eh.F., Havkin V.A. *Glubokaya Deep processing of oil : the technological and environmental aspects. Tekhnika*, **2001**, 384 p. (in Russ).
- [5] Doronin V.P., Sorokina T.P., Duplyakin V.K. *Kataliz v promyshlennosti*. **2003**, 2, 37-48. (in Russ).
- [6] Duplyakin V.L. *Zh.prikl.himii*. **1997**. 70, 2. 284-298. (in Russ).
- [7] Gordenko V.I., Gur'evskih S.Yu., Doronin V.P., Ilyushina S.A., Sorokina T.P. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. **2005**, 8, 20-22. (in Russ).

- [8] Mel'nikov V.G., Vershinin V.I., Levinbuk M.I. Abstracts of the 3rd Scientific and Technical Conference dedicated to the 70th anniversary of the Russian State University of Oil and Gas . I.M. Gubkin , «Actual problems of the state and development of oil and gas complex» **2000**, 296. (in Russ).
- [9] Rabo Dzh. Chemistry of Zeolites and Catalysis on Zeolites: *Mir*, 1980, 422 p. (in Russ).
- [10] Radzhogopalan K., Habib E.P, *Neft', gaz i neftekhimii za rubezhom*, **1993**, 8, 81-86. (in Russ).
- [11] Doronin V.P., Sorokina T.P, *Neftepererabotka i neftekhimiya*. **2000**, 11, 22-25. (in Russ).
- [12] Rozengart M.I., V'yunova G.M., Isagulyanc G.V, *Usp. Himii*. **1988**, 57, 2, 204-227. (in Russ).
- [13] Gil.A., Korili. S.A., Vicente A, *Catalys.Reviws*. **2008**, 50,153-226. (in Russ).
- [14] Hanhasaeva S.C., Badmaeva S.V., Dashinamzhilova Eh.C, *Kinetika i kataliz.* - **2004**, 45, 5, 748-753. (in Russ).
- [15] Zakarina N.A., Volkova L.D., Shukina O.V., Han Ch.G. *Zh. prikl. himii*. **2005**, 78, 2, 279-283. (in Russ).
- [16] OST 38 - 01161-79 "The ball cracking catalysts" *Test methods*. M: The Ministry of Oil Refining and Petrochemical Industry of the USSR: Publishing House of Standards, 1979-01-01. (in Russ).
- [17] Kolesnikov S.I., Kolesnikov I.M., Kilyanov M.Yu. *Himiya i tekhnologiya topliv i masel*. **2003**, 6, 41-44. (in Russ).
- [18] Malimbaeva M.M. Avtoreferat dis. kand.him.nauk Almaty: **2010**, 25 p. (in Russ).
- [19] Kornauhova N.A. Avtoreferat dis. kand.him.nauk Almaty: **2008**, 24 p. (in Russ).
- [20] Ajtuganova Sh.Zh. Avtoreferat dis. kand.him.nauk Almaty: **2010**, 26 p. (in Russ).

**АЛЮМИНИЙМЕН ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН КАТПАРЛЫ МОНТМОРИЛЛОНИТ
ЕНГІЗІЛГЕН ЦЕОЛИТСІЗ ЖӘНЕ HCeY – БАР КАТАЛИЗАТОРЛАР АРҚЫЛЫ
АУЫР ВАКУУМДЫ ГАЗОЙЛДЕРДІ КРЕКИНГТЕ ҚАЙТА ӨНДЕУ**

Н. А. Шадин², Л. Д. Волкова¹, Н. А. Закарина¹

¹«Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
²Қазақ–Британ техникалық университет, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: крекинг, катализатор, пилларирленген монтмориллонит, вакуумдык газойль.

Аннотация. Al(5.0)CaHMM негізіндегі цеолитсіз Al(5.0)CaHMM мен HCeY – цеолитті катализаторлары қатысында ПМХЗ вакуумды газойлі және мұнай крекинг үрдісінде зерттелінде. Үрдіс 500, 550⁰С температурада және 1,2–1,5 сағ⁻¹ жылдамдығында жүргізілді. HCeY-цеолитті катализаторында жанармай шығымы жоғары екені көрсетілді. Крекингте алынған жанармай мен вакуумды газойлдің көмірсітек құрамы және топтың құрамы алынды және талқыланды.

HCeY – цеолитті катализаторында жанармай шығымы жоғары екені көрсетілді. Крекингте алынған жанармай мен вакуумды газойлдің көмірсутек, топтық құрамы алынды және талқыланды.

HCeY – цеолитті катализаторын қолдану барысында жарық өнімдердің шығымы әлдеқайда жоғары екені көрсетілді. Цеолитсіз катализатор газ фазасын алу үшін қолданылуы мүмкін. Зерттелінетін катализатордың активтілігі мен беттік керілу мәні арасындағы байланыс келтірілді. Газдың көп бөлінгендігін күшті қышқылдық орталықтардан көруге болады.

Al(5.0)CaHMM негізіндегі катализаторының жоғары беріктігіне байланысты крекинг үрдісінде қолдануға болады.

Поступила 21.06.2016 г.

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.bulletin-science.kz/index.php/ru/>

Редакторы *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 07.07.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
17,4 п.л. Тираж 2000. Заказ 4.