

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.27.06.2017.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

**ИСАЕВА НУРХОН ФАРХАТОВНА**

**НЕФТНИНГ МОЙЛИ ФРАКЦИЯЛАРИНИ  
ГИДРОТОЗАЛАШ ЖАРАЁНИ УЧУН ЯНГИ УЧ МЕТАЛЛИ  
КАТАЛИЗАТОРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.08 - Нефть ва газ кимёси ва технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент-2018**

**Фалсафа (PhD) доктори диссертацияси автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)**

|   |    |
|---|----|
| Исаева Нурхон Фархатовна<br>Нефтнинг мойли фракцияларини гидротозалаш жараёни учун<br>янги уч металл каталлизаторини ишлаб чиқиш..... | 3  |
| Исаева Нурхон Фархатовна<br>Разработка нового триметаллического катализатора<br>для процесса гидроочистки масляных фракций нефти..... | 21 |
| Isaeva Nurkhon Farkhatovna<br>Development of new trimetal catalyst for process of oils hydrofining .....                              | 39 |
| Эълон қилинган ишлар рўйхати<br>Список опубликованных работ<br>List of published works.....   | 42 |

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.27.06.2017.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

**ИСАЕВА НУРХОН ФАРХАТОВНА**

**НЕФТНИНГ МОЙЛИ ФРАКЦИЯЛАРИНИ  
ГИДРОТОЗАЛАШ ЖАРАЁНИ УЧУН ЯНГИ УЧ МЕТАЛЛИ  
КАТАЛИЗАТОРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.08 - Нефть ва газ кимёси ва технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2018**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.2.PhD/Г250 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз) Илмий кенгаш веб-саҳифада ([www.tkti.uz](http://www.tkti.uz)) ва «ZiyoNET» ахборот тармоғида ([www.ziyounet.uz](http://www.ziyounet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Юнусов Мирахмад Пулатович**  
техника фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

**Икрамов Абдувахаб**  
техника фанлари доктори, профессор

**Хамидов Басит Набиевич**  
техника фанлари доктори, профессор

**Етакчи ташкилот:**

Ўзбекистон нефть-газ саноати илмий-тадқиқот ва лойиҳалаш институти

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.27.06.2017.Т.04.01 рақамли Илмий кенгашнинг «\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2018 йил соат \_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил:100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871) 244-79-20, факс: (99871) 244-79-17, e-mail: [tkti\\_info@edu.uz](mailto:tkti_info@edu.uz). (Тошкент кимё-технология институти Маъмурий биноси, 2-қават, анжуманлар зали)

Докторлик диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (\_\_\_ - рақам билан рўйхатга олинган).

(Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871) 244-79-20).

Диссертация автореферати 2018 йил «\_\_\_»\_\_\_\_\_ куни тарқатилди.  
(2018 йил «\_\_»\_\_\_\_\_ даги \_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**С.М. Туробжонов**  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси т.ф.д., профессор

**А.С. Ибодуллаев**  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби т.ф.д., профессор

**Г. Рахмонбердиев**  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси к.ф.д., профессор

## КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Ҳозирги кунда, дунё миқёсида «нефтни қайта ишлаш ҳажми йилига 4,2 млрд. тоннадан ортиқни ташкил қилиб, умумий ҳажмидан 46% гидротозалаш жараёнига тўғри келади»<sup>1</sup> ва шунга кўра жаҳонда гидротозалаш катализаторларига бўлган талаб йилдан йилга ошиб бормоқда. Шу борада нефтни гидротозалаш жараёни учун юқори фаолиққа эга бўлган кобальт-никель-молибден катализаторларини олишнинг технологик жараёнларини ишлаб чиқиш, олинган катализаторларни эксплуатацион кўрсаткичларининг илмий асосларини тадқиқ қилиш энг долзарб муаммолардан бири ҳисобланади.

Бугунги кунда жаҳонда нефтни қайта ишлаш саноатида маҳсулот сифатини яхшилаш ва турларини кенгайтиришга эътибор қаратилган. Нефть маҳсулотларини сифат кўрсаткичларини яхшилаш асосан гидротозалаш жараёнида амалга оширилиб, ушбу жараёнда ишлатиладиган катализаторларни юқори эксплуатацион кўрсаткичларга эга турларини ишлаб чиқиш, янги таркиби ва технологияларини яратиш йўналишида илмий ишлар олиб борилмоқда.

Охириги йилларда Республикамизда нефтни қайта ишлаш саноати бир қатор корхоналарида технологик жараёнларни такомиллаштириш, янги маҳсулотлар ишлаб чиқариш ва қурилмаларни реконструкциялаш бўйича маълум ютуқларга эришилди. Шу билан бир вақтда ишлатиладиган чет эл катализаторларини маҳаллийлаштириш, уларни янги таркибли, самарали ва маҳаллий хомашёлар асосида олиш муаммоси хал қилишга етарли эътибор қаратилмаган. Бу тўғрида Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегиясида «маҳаллий хомашё ва иккиламчи ресурслардан импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар олиш технологияларини яратиш»<sup>2</sup> вазифалари белгилаб берилган. Шу борада, мамлакатимизда нефтни мойли фракцияларини гидротозалаш жараёни учун янги, маҳаллий катализаторларни ишлаб чиқариш технологияларини яратишга йўналтирилган илмий тадқиқотлар муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2016 йил 26 декабрдаги ПҚ-2698-сон «2017-2019 йилларда тайёр маҳсулотлар, бутловчи буюмлар ва материаллар ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштириш дастури янада кучайтириш тўғрисида»ги, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистонни ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2017 йил 6 апрелдаги ПФ-4891-сон «Товарлар (ишлар, хизматлар) ҳажми ва таркибини танқидий таҳлил қилиш, импорт ўрнини босадиган ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни чуқурлаштириш тўғрисида»ги қарори ва фармонлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

<sup>1</sup> <https://ru.m.wikipedia.org.>

**Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишини устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммони ўрганилганлик даражаси.** Дунёда нефть фракциялари гидротозалаш катализаторларини ишлаб чиқариш технологияларини жадаллаштириш бўйича А.Н. Старцев, Б.К. Нефедов, Л.О. Коган, Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин, А.В. Пашигрева, О.В. Климов, В.Г. Сидельковская, Ю.В. Еремина, С.А. Сурин, Р.Р. Алиев, Г.Д. Чукин, С. Bianchini, Н. Topsoe, Р.Хьюз, L. Zhou, L. Kaluza, L.M.Zdrazi, А.С. Султанов, М.П. Юнусов, С.М.Туробжонов, Ш.М. Сайдахмедов ва бошқа олимлар илмий ишлар олиб боришган.

Олиб борилган илмий-тадқиқот ишлари натижасида бензин, дизель фракцияларини гидротозалаш ва ҳимоя қатлам катализаторлари олиш усуллари яратилиб, иқтисодий ва юқори эксплуатацион хоссали фаол катализаторларнинг олиш технологиялари амалиётга жорий этилган. Гидрожараёнлар катализаторларини ўзаксиз ишлаб чиқариш ва катализаторларни дисперслиги ва компонентлар концентрацияси микдорини ошириш ҳисобига юқори фаолликни намоен қиладиган самарадор катализаторларни ишлаб чиқаришга тавсия этилган.

Шу билан бирга, каталитик фаол структуралари шаклланган катализаторларни мақсадли ишлаб чиқаришнинг самарали технологияларини яратиш бўйича, унинг фаол компонентлари эритмаларини тайёрлаш учун жадаллаштирилган усуллар, яъни технологик, амалий, экологик ва иқтисодий жиҳатларини ўрганиш ҳамда хомашёни тежаш ва энергия тежамкор технологияларни жорий этиш орқали харажатлар камайишига ва самарали катализаторларни яратилиши борасида илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим ва муассасанинг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институтининг 6461-978-160-сон «Мой фракцияларини гидротозалаш катализаторлари ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқиш ва маҳсулот ишлаб чиқарилишини йўлга қўйиш» (2014-2015йй.), А-12-011-сон «Ўтувчан металллар хелат комплекслари асосида мой фракцияларини наноструктурали гидротозалаш катализаторлари технологиясини яратиш» (2015-2016йй.) инновацион лойиҳалари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади:** нефтнинг мой фракцияларини гидротозалаш жараёни учун, янги кобальтннкельмолибден катализатори таркиби ва ишлаб чиқариш технологиясини яратишдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

катализатор ўзагини олиш учун қўлланиладиган хомашёлар ва маҳсулотларни физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш;

мақбул текстура хусусиятларига эга бўлган катализатор ўзагини яратиш; катализаторларни мақсадли синтези ва уларга фаол компонентларни киритиш, таркиби ва тузилишини мақбуллаштириш шароитларини аниқлаш; ишлаб чиқилган катализатор намуналарини каталитик фаоллигини аниқлаш;

уч металли кобальт-никель-молибден катализаторини ишлаб-чиқаришнинг мақбул технологиясини яратиш.

**Тадқиқотнинг объекти** синтез қилинган ҳар хил турдаги нефть мойларини гидротозалаш катализаторлари ва ташувчилари ҳамда, қайта ишланган нефть мойлари намуналари.

**Тадқиқотнинг предмети** Фарғона нефтни қайта ишлаш заводининг III-фракцияли вакуум дистилляти, асфальтсизлангандирилган қолдиғи ва мой гидрогенизатларининг сифат кўрсаткичлари.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертация ишида хомашёларни тадқиқот этишда давлат стандартидан ўтган бир неча таҳлил усулларида, бундан ташқари электрон-зонд ва рентгенфазали таҳлилар, термография, фотоколориметрия ва бошқа бир қанча таҳлил усулларида кенг фойдаланилди. Шунингдек синтез қилинган гидротозалаш катализаторлари намуналарининг каталитик фаоллигини юқори босимли OL-105/2 (Венгрия) тажриба қурилмасида ўрганилди. Гидрогенизатлардаги олтингугурт миқдорини аниқлаш давлат стандарти (1437-75 ГОСТ) бўйича амалга оширилди.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

нефть мойларини гидротозалаш учун кичик кристалли алюминий гидроксиди ва дағал дисперсли фаоллаштирилган алюминий оксиди асосидаги биғовак структурали катализатор ўзаги олинган;

катализатор тайёрлаш жараёнида ўзак юзасига гидратланган никель ва кобальт молибдатларини киритишнинг мақбул шароитлари ва фаол системаларни парчаланишини бартараф қилиш шароитлари аниқланган;

эритмада аралаш ностехиоетрик кобальт-никель-молибден бирикмалари ҳосил бўлиши кўрсатилган ва улардаги «мураккаб» олтингугурт бирикмаларини гидрирлаш ва гидродесульфидлаш фаоллиги аниқланган;

нефть мойларини гидротозалаш жараёни учун олинган алюмокаолинборат ўзаги асосидаги уч металли кобальт-никель-молибден катализаторини олиш технологияси ишлаб чиқилган;

**Тадқиқотнинг амалий натижалари:**

махаллий хомашёлар асосида мақбул текстура хусусиятларига эга бўлган катализатор ўзаги яратилган;

янги катализаторларни мақсадли синтези, улар фаол компонентларини киритиш, таркиби ва тузилишини мақбуллаштириш шароитлари кўрсатиб берилган;

уч металли кобальт-никель-молибден катализаторларини ишлаб чиқариш технологияси ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги.** Диссертация ишида синтез қилинган катализаторларнинг физик-кимёвий хоссалари, таркиби, тузилиши ва фаоллиги замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари: ИК-спектроскопия, дифференциал термик таҳлил, рентгенофаз, элемент ва электронмикроскопик таҳлиллари билан ўрганилган ва яратилган технология ишлаб чиқаришга қўлланилганлиги билан асосланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти, мой фракциясидаги «мураккаб» олтингугурт бирикмаларини гидротозалаш жараёнлари учун, паст босимда гидрирлаш функцияси юқори бўлган катализаторини тайёрлаш технологиясини яратишнинг илмий асосини кўрсатиб бериш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти маҳаллий хомашёлар ва маҳсулотлар асосида сифатли, импорт ўрнини босадиган ва рақобатбардош маҳсулот ишлаб чиқаришни таъминлайдиган, янги кобальт-никель-молибден катализаторни олиш технологиясини ишлаб чиқишга хизмат қилишдан иборатдир.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Мой фракцияларини гидротозалаш жараёни учун яратилган янги уч металл катализатор олиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

нефтнинг мойли фракцияларини гидротозалаш жараёни учун катализатор таркиби ва олиш технологиясига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг патенти олинган (№ IAP 05423, 2017). Натижада нефть фракцияларини гидротозалаш катализаторларини маҳаллий хомашёлар асосида олиш имконини берган;

нефтнинг мой фракциясини гидротозалаш кобальт-никель-молибден АКНМ-3/5 катализаторини ишлаб чиқиш бўйича техник шарт «Ўзстандарт» агентлиги томонидан тасдиқланган (Tsh 19.03-009:2008). Натижада нефть фракцияларининг гидротозалаш катализаторларини ишлаб чиқаришга имкон берган;

яратилган катализатор таркиби ва олиш технологияси «Фарғона НҚИЗ» МЧЖда ишлаб чиқаришга жорий қилинган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2018 йилнинг 2 февралдаги 02/12.1-17-сон маълумотномаси). Натижада ҳориждан олиб келинаётган нефть мойларининг гидротозалаш катализаторларини маҳаллийлаштириш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Тадқиқот натижалари 4 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий конференцияларида маъруза кўринишида баён этилган ҳамда муҳокомадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 27та илмий иш чоп этилган. Олий Аттестация комиссиясини диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия



этилган илмий нашрларда 7 та мақола, жумладан бтаси республика ва 1таси хорижий журналларда нашр этилган. Иш натижаси бўйича 1та Ўзбекистон Республикасининг патенти олинган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, бешта асосий боб, хулоса, фойдаланган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 120 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган. Тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Нефть фракцияларини гидротозалаш катализаторлари»** деб номланган биринчи боби адабий шарҳлардан иборат бўлиб, бунда ҳозирги вақтда катализаторлар бўйича илмий-техник таҳлил ва патент маълумотлари, нефтни қайта ишлаш саноатида истиқболли гидрогенизация жараёнлари, база мойларининг сифатини яхшилаш масалалари ва мойларни гидротозалаш катализаторларини тайёрлашнинг асосий усуллари ва технологиялари келтирилган. Каталитик фаол структураларни шаклланишига турли факторларни таъсири, сульфидланган катализаторларни, нефть мойларини олтингугурт бирикмаларидан тозалаш жараёнидаги реакцион хоссалари ўрганилган. Кўриб чиқилган илмий ишларга танқидий ёндашиш асосида бажарилиши мўлжалланган тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари белгилаб олинган.

Диссертациянинг **«Тадқиқотнинг объекти, уларнинг физик кимёвий хоссалари ва ўрганиш усуллари»** деб номланган иккинчи бобида катализаторларнинг тадқиқот усуллари, шимдириладиган эритмалар, гидрогенизатлар характеристикалари батафсил келтирилган. Асосий эътибор, фойдаланиладиган хомашё сифатини баҳолашга қаратилган. Ангрен каолинининг фракцион таркиби, алюминийнинг саноат гидроксидларини кристаллик даражаси, ҳамда уларнинг сифатини баҳолашнинг экспресс усули ишлаб чиқилган.

Катализаторлар ва унинг ўзаклари бўйича тадқиқот ишлари ўтказилиб, қуйидаги асосий кўрсаткичлар аниқланган: парчаланиш, эзилиш ва ишқаланиш бўйича механик мустаҳкамлиги, азот бўйича солиштира юзаси, ғоваклилик структураси (бензол буғларини адсорбцияси, симоб порометрия, ҳамда смоласимон-асфальтен моддалари адсорбцияси бўйича).

Физик-кимёвий таҳлилларни бажариш учун қуйидаги асбоблардан фойдаланилган: рентгенофаза таҳлили - «Дрон 1-УМ»; спектрофотометр «Hitachi-330» (Япония  $10\text{--}45\text{ см}^{-1}$ ); «Specord 75 IR» (Германия) ( $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  диапазонлар); электрон микроскоп, дериватограф «Paulik-Paulik-Erday» (Венгрия) қиздириш тезлиги  $10\text{ К/мин}$ , InVia Raman спектрометр «Renishaw», (Великобритания), Фурье-спектрометр (Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR Spectrometer). Гидрогенизат таркибидаги олтингугурт бирикмаларини миқдорини тезлаштирилган усулда аниқланган (ГОСТ 1437-75). Ушбу усул, ҳаво оқимида ўлчанган нефть маҳсулоти ёндирилганда, ҳосил бўлган олтингугурт оксидларини водород пероксиди ва олтингугурт кислотаси эритмасида тутиб, кейин натрий ишқори билан титрлашга асосланган. Синтез қилинган намуналар фаоллиги юқори босим қурилмасида OL-105/2 (Венгрия, катализаторни жойлаш ҳажми  $100\text{ см}^3$ ) тадқиқ қилинган.

Диссертациянинг «**Катализатор ўзаги синтези технологиясини ишлаб чиқиш**» деб номланган учинчи бобида вакуумли дистиллятлар ва деасфальтланган нефть қолдиқларини гидротозалаш катализаторлар ўзаклари тайёрлашнинг турли хил аспектлари, айнан керак бўлган механик мустаҳкамлиги ва оптимал ғовак тизими инобатга олган ҳолда, ўрганилган.

Катализатор ўзагини икки ғоваклигини олиш мақсад қилинган, юқори ҳароратда ( $350^{\circ}\text{C}$ ) қайнайдиغان олтингугурт бирикмаларини (молекулалар ўлчами  $>20\text{Å}$ ) катализатор фаол марказларига етиши мақсадида  $30\text{--}50\text{ нм}$  ўлчамдаги катта ғоваклар ва бир вақтда  $12\text{--}16\%$  фаол компонентларни шимдириш учун зарур бўлган -  $10\text{ нм}$  дан кичик бўлган мезоғоваклар ҳосил қилишга эришиш мақсад қилиб олинган.

Ғоваклилик характеристикаларини ҳосил қилиш ҳар-хил технологик усуллар ёрдамида ўрганилиб, асосий эътибор алюмооксидли тизимларни текстурасига қаратилган. Олинган натижалар 1-жадвалда келтирилган. Жадвалда келтирилган кўрсаткичларидан кўриниб турибдики, кристаллик даражаси ҳар-хил бўлган алюминий гидроксидининг намуналари комбинацияси, қониқарли механик мустаҳкамлик сақланган ҳолда, катта ғоваклар миқдорини, икки баробардан ортиқ кўпайтириш имконини берган. Катта кристалли гидроксидни ГОА-К аммиак билан ишлов бериб ғоваклари радиуслари  $7\text{--}10\text{ нм}$  ва  $50\text{--}170\text{ нм}$  бўлган, ҳамда катта ғоваклари радиуси  $220\text{--}450\text{ нм}$ ли, фаоллашган алюминий гидроксиди АГОА-К ҳосил қилинган. Ушбу гидроксидни қиздирилганда, кенг ғовакли фаоллаштирилган алюминий оксиди – АОА ҳосил бўлади.

Гидротозалаш катализатори учун танланган энг яхши 9-ўзак, ГОА-М маркали майда кристалли гидроксидни олдиндан азот кислотаси билан пептизация қилиниб, катта ғовакли алюминий гидрат оксидини (АГОА-К) аммиак билан фаоллаштирилиб, сўнг қурилган, дағал дисперсли ( $0,1\text{--}0,06\text{ мм}$ ) алюминий оксидини (АОА)  $10\%$  ни ва бойитилган каолинни  $10\%$  ни қўшиш натижасида олинган. Ўзакни тайёрлаш жараёнида ГОА-М заррачалари юзасида алюминий гидроксонитратлари ва

гидроксоборатларидан иборат бўлган гел, алюминий оксидини катта ғоваклар заррачаларини мустаҳкам ёпиштиради. Улар 30-50 нм радиусли қисман майда дисперс фаза билан тўлган, катта ғовакларнинг иккиламчи ғоваклар тизимини яратади.

**1-жадвал**

**Катализатор ўзаги намуналарининг (АКФ-78 каолин 10% ва бор 2,5% ) физик-кимёвий хоссалари**

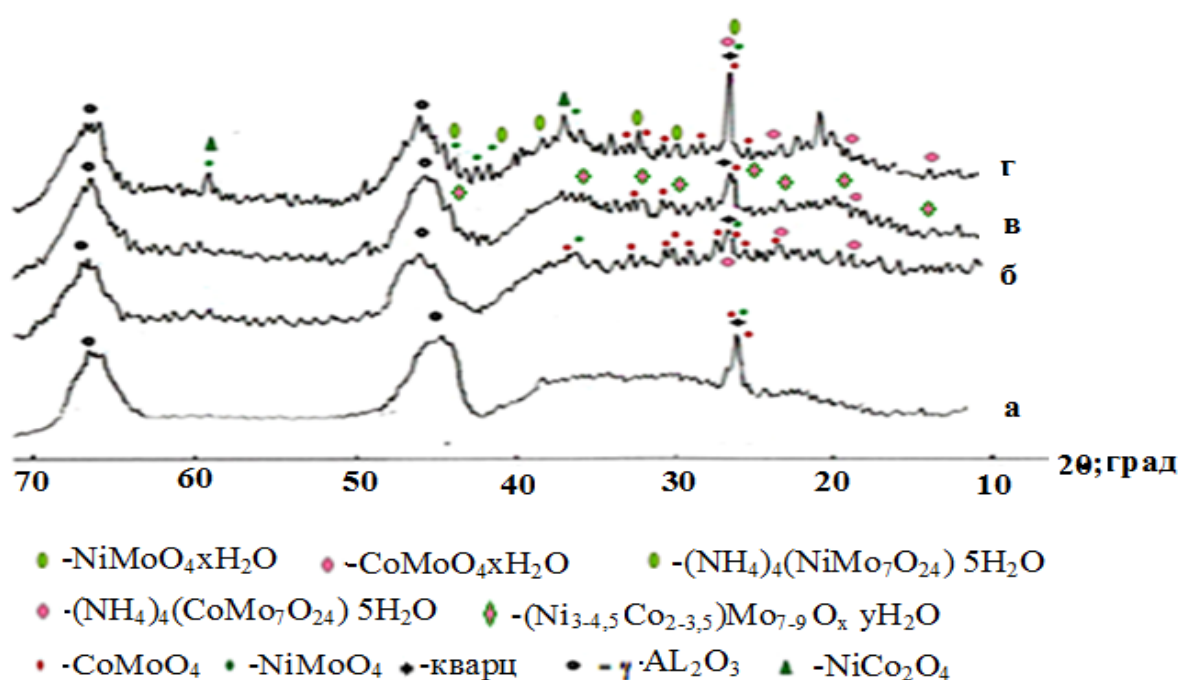
| №  | Ташувчи компонентлари       | Модификатор | Пептизация, моль $\text{HNO}_3$ /моль $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Механик мустаҳкамлик |                   |                        | Ғоваклик структураси            |                               |                         |
|----|-----------------------------|-------------|---|----------------------|-------------------|------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
|    |                             |             |   | Эзилиши, кг/гран     | Парчааниши, кг/мм | Ишқаланиши, 15 минут % | Умумий ҳажм, см <sup>3</sup> /г | Ғовакнинг эффектив радиуси, Å | Катта ғоваклар қисми, % |
| 1  | ГОА-М                       |             | 0,012   | 1,9                  | 2,32              | 10,82                  | 0,76                            | 4,2                           | 3,2                     |
| 2  | ГОА-М                       | ПВА         | 0,051   | 2,9                  | 3,78              | 8,23                   | 0,44                            | 3,8                           | 7,8                     |
| 3  | ГОА-М (АКНМ-4/16)           | К-9         | 0,061   | 2,1                  | 2,80              | 8,11                   | 0,47                            | 3,9                           | 4,9                     |
| 4  | ГОА-М                       | ПЭПА        | 0,052   | 2,2                  | 2,72              | 8,13                   | 0,50                            | 3,5                           | 4,4                     |
| 5  | ГОА-М+ГОА-К(37,5%)          | ПВА         | 0,052   | 2,1                  | 2,13              | 9,36                   | 0,90                            | 4,8                           | 8,3                     |
| 6  | ГОА-М+ГОА-К (37,5%)         | ПЭПА        | 0,050   | 1,8                  | 1,61              | 10,05                  | 0,83                            | 4,6                           | 8,4                     |
| 7  | ГОА-М+ГОА-К (37,5%)         | К-9         | 0,030   | 2,2                  | 2,10              | 9,52                   | 0,73                            | 4,9                           | 8,7                     |
| 8  | ГОА-М+АГОА-К (37,5%)        | К-9         | 0,020   | 2,1                  | 2,44              | 8,88                   | 0,67                            | 5,3                           | 18,9                    |
| 9  | ГОА-М + фракция АОА-К (10%) | ПЭПА        | 0,008   | 3,1                  | 3,14              | 9,63                   | 0,70                            | 6,4                           | 31,7                    |
| 10 | ГОА-М+АОА-М (10%)           | -           | 0,009   | 3,0                  | 2,93              | 9,82                   | 0,68                            | 6,2                           | 20,3                    |
| 11 | АГОА-М+ГОА-К (37,5%)        | -           | 0,012   | 2,8                  | 3,12              | 8,01                   | 0,72                            | 4,2                           | 13,8                    |
| 12 | ГОА-М+ АГОА-К (37,5%)       | -           | 0,014   | 3,0                  | 3,15              | 9,06                   | 0,68                            | 6,1                           | 14,6                    |

ГОА-К – катта кристалли  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – (кристаллари 200-1000Å булган-бемит ва оз микдорда байерит-кристаллари 250 Å ва гиббсит кристаллари 280-300 Å булган аралашмаси), ГОА-М – майда кристалли  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – (кристаллининг катталиги 60Å дан кичкина- псевдобемит ва кристаллининг катталиги 100-250 Å -бемит аралашмаси), АГОА-К –катта кристалли  $\text{Al}(\text{OH})_3$  -(аммиак билан фаоллаштирилган 250°C да курилган), АГОА-М-майда кристалли  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -(аммиак билан фаоллаштирилган, 550-600°C да қиздирилган); ПВА – поливинилацетат, К-9 – полиэлектролит (нитрон толаси ишлаб чиқариш чiqиндиси); ПЭПА-полиэтиленполиамин, АОА-К- алюминий оксиди (550-600°Cда қиздирилган АГОА-К), АОА-М- алюминий оксиди (550-600°Cда қиздирилган АГОА-М).

Гранулаларни полиэтиленполиамин (ПЭПА) модификатор эритмасига шимдириш натижасида, гранула юзасида интермицелляр суюкликни алмашиши ҳисобига, ғоваклар ўлчамини янада йириклашишига олиб келиши аниқланган. Бу ҳолда ташувчининг катта ғовакларини улуши 31,7% гача етади. Ўтказилган илмий-тадқиқотлар натижасида нефть мойларини гидротозалаш

катализаторлари учун барча физик-кимёвий хоссалари кўрсаткичлари бўйича макбул ўзак сифатида 9 - намуна танлаб олинган.

Диссертациянинг «Уч метали катализатор синтези технологияси тадқиқоти» деб номланган тўртинчи бобида, молибденни ҳар хил структурадаги гетерополи бирикмаларидан фойдаланиш ва олинган ўзаклар юзасига шимдириш усуллари оптималлаштириш асосида катализатор тайёрлаш технологиясини ишлаб чиқиш, шу билан бир қаторда кўп компонентли каталитик тизимларнинг фазовий таркиби ва текстурасини ўрганишга бағишланган (1-расм).



а-бир босқичли (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>; pH=2-3)

б-икки босқичли (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; pH=2-3)

в- бир босқичли (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; pH=2-3)

г- бир босқичли (NH<sub>4</sub>OH; pH=10)

**1-расм. АКНМ катализаторлар намуналарини дифрактограммалари.**

Ўзак юзасида, дастлаб аммоний парамолибдати (ПМА) шимдирилганда, етарли миқдорда, юза билан мустаҳкам боғланган, изоляцияланган Mo<sup>6+</sup><sub>td</sub> дан ташқари, сувда эрийдиган аммоний изо-полимолибдат Mo<sup>6+</sup><sub>oh</sub> шаклдаги молибден ва [Si(Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)] ҳосил бўлиши физик-кимёвий усуллар комплекси ёрдамида аниқланган.

Ундан сунг фосфор кислотаси иштирокисиз, никель ёки кобальт нитратлари шимдирилганда, уларнинг алюминий изополимолибдатлар билан таъсирлашуви, ҳамда ўзак билан кучсиз боғланган ва сув билан экстракцияланадиган никельмолибдат ёки кобальтмолибдат структуралари шаклланиши кузатилган. Уч метали кобальтмолибден

катализаторининг электрон спектрларида тетраэдрик координацияли кобальт ионларининг интенсив чизиқлари билан қисман ёпилган никель ионларининг тетраэдрик ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) ва октаэдрик ( $\text{NiMoO}_4$ ) координацияларига тегишли ютилиш чизиқлари аниқ кўринган. Дифрактограммада эса, АКМ, АНМ - намуналарида бўлмаган кучсиз рефлекслар пайдо бўлганлигини кузатиш мумкин (1-расм). Фосфор ва лимон кислоталари билан барқарорлаштирилган кислотали комплекс эритмалари тайёрлаш жараёнида, молибдат-ионларининг полимеризация даражаси ортади. Олинган эритмани сувсизлантириш натижасида, дифрактограммада аниқ кўринадиган куйидаги асосий фазалар кристалланади:  $\text{CoMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_{1-3}\text{Mo}_{4-2}\text{O}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoMoO}_4 \cdot 0,9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $x \cdot \text{NiOMoO}_3 \cdot y (\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ва бошқалар. Шуни алоҳида таъкидлаш лозимки, рефлекслар гетерополикислоталарнинг аммонийли тузлари ҳисобига  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{CoMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ва  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  юзага келади. Бу каби тузларнинг ўзак юзасидаги адсорбцияси, гидроксил гуруҳларини водород ионини гетерополикислоталарнинг анионлари билан алмашилиши орқали содир бўлади ва катализаторлар юзасида ҳарорат  $420^\circ\text{C}$  гача бўлганда сақланади. Эритмада фосфат кислотасини миқдорини камайтириш мақсадида, унинг бир қисмини лимон кислотасига алмаштирилди. Олинган бирикмаларни қиздириш ҳисобига никель ва кобальт ионлари билан кимёвий боғланган, молибдат ионларининг юқори даражали полимерланган дисперс структуралари шаклланди.

Шундай қилиб, фосфат ва лимон кислотасининг роли, бир босқичли шимдиришда кўп компонентли эритманинг барқарорлиги билан чегараланиб қолмайди, балки, ҳосил бўлган  $\text{Mo}^{6+}_{\text{oh}}$  полианион барқарор юза кластерларининг миқдорини ортишига ҳам олиб келади. Маълумки, айнан сув-аммиакли эритмаси билан экстракция қилинадиган никельмолибдат структуралар, катализаторларнинг сульфидлаш ва фаоллаштириш жараёнида гидродесульфидлаш реакциялари каталитик марказларини, яъни анионлар вакансиясини пайдо бўлишига олиб келади.

Электрон, КР спектроскопия ва рентгенофаза анализи, ҳамда кучсиз, нисбатан кучли боғланган фаол металлларни структураларини селектив экстракцияси услублари ёрдамида катализаторларни бир босқичли шимдириш натижасида, куйидагиларни ҳосил бўлиши исботланди:

гидриллаш реакцияларида актив бўлган Mo-Ni-Co структураларининг максимал миқдорини ҳосил бўлиши (сув билан экстрагирланувчи);

ўзак юзаси билан кимёвий боғланган гидродесульфидлаш реакцияларида фаол бўлган молибдат структураларининг катта миқдорини ҳосил бўлиши (сув-аммиакли эритма билан экстрагирланувчи);

гидротозалаш жараёнида кам фаол бўлган Mo-Ni-Co шпинелли структураларини минимал миқдорда ҳосил бўлиши.

Сув билан ажратиладиган ўзак юзасига кучсиз боғланган структуралар формуласи  $(\text{Ni}_{3-4,5}\text{Co}_{2-3,5})\text{Mo}_{7-9}\text{O}_x\text{H}_2\text{O}$  ва таркибида  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  и  $\text{MoO}_4^{2+}$

ионларини сақлайди. Сув-амиакли эритмаси билан ажратиладиган ўзак юзасига нисбатан кучли боғланган структуралар формуласи ( $Ni_{0,8-1}Co_{3-4}Mo_4O_xH_2O$ ) ва таркибида  $MoO_4^{2+}$  ионини сақлайди.

## 2-жадвал

**Фаол компонентларнинг катализатор юзаси билан боғланиш кучига ўзакни таъсири.  $MoO_3$  (12-12,5%)  $CoO$ (2,5-2,6%)  $NiO$ (1,4-1,5%) бир мартали шимдириш билан олинган  $Mo$ ,  $Co$  и  $Ni$  бирикмаларининг экстрактив ажралиш натижалари**

| Эритма таркиби (нитрат никеля – Ni; нитрат кобальта – Co; пара-молибдат аммония – Mo; фосфор кислотаси – P; лимон кислотаси – cit) | Қиздириш ҳарорати, °C | Кетма кет экстракцияланган элементлар миқдори $H_2O$ и $NH_4OH$ , % |      |      |                                  |      |      |
|--|-----------------------|---|------|------|----------------------------------|------|------|
|  |                       | Сувли экстракциядан кейин   |      |      | Сув-аммиакли экстракциядан кейин |      |      |
|  |                       | Mo  | Ni   | Co   | Mo                               | Ni   | Co   |
| Mo-Ni-Co-P- $H_2O$ /№3 АКНМ 4/16   | 550                   | 10,9  | 7,34 | 18,0 | 37,8                             | 0,23 | 0,72 |
| Mo-Ni-Co-P- $H_2O$ /№5 (АКНМ)  | 550                   | 12,8  | 10,2 | 21,4 | 33,4                             | 0,32 | 0,75 |
| Mo-Ni-Co-P- $H_2O$ /№7 (АКНМ 4/11)   | 550                   | 14,6  | 40,2 | 23,7 | 29,2                             | 0,07 | 0,63 |
| Mo-Ni-Co-P- $H_2O$ /№9 (АКНМ 3/5)  | 550                   | 19,3  | 50,3 | 30,6 | 25,6                             | 0,03 | 0,72 |
| Mo-Ni-Co-P- $H_2O$ /№3 (АКНМ 4/16)   | 400                   | 20,5  | 52,4 | 34,4 | 25,8                             | 0,02 | 0,60 |
| Mo-Ni-Co-P- $H_2O$ /№9 (АКНМ 3/5)  | 150                   | 23,8  | 52,6 | 34,9 | 26,0                             | 0,06 | 0,65 |
| Mo-Ni-Co-P-cit - $H_2O$ /№9 (АКНМ-3/5)   | 400                   | 24,3  | 53,8 | 35,2 | 26,3                             | 0,11 | 0,17 |
| Mo-Ni-Co-P-cit - $H_2O$ /№9(АКНМ 3/5)  | 150                   | 26,8  | 54,2 | 36,9 | 26,7                             | 0,15 | 0,23 |
| Mo-Ni-Co-P-cit- $H_2O$ /№9; (АКНМ 2/9)<br>$MoO_3$ (17,5%) $CoO$ (4,19%) $NiO$ (1,7%)   | 400                   | 40,6  | 62,3 | 68,2 | 14,9                             | 12,9 | 1,20 |

Олинган натижалардан (2-жадвал) кўриниб турибдики, бир босқичли шимдириш усулда олинган катализаторларни юзаси билан фаол компонентларни боғланиш кучи - ўзак таркиби, стабилизатор тури ва қиздириш ҳароратига боғлиқдир. Бир хил қиздириш ҳарорати ва эритма таркибида кўпроқ сув-амиакли эритмаси билан ажратиладиган ўзак юзасига нисбатан кучли боғланган структуралар, асосан кичик ғовакли ўзакларда №3, №5 ва №7 ларда ҳосил бўлиши кузатилди. Катта ғовакли ўзакда №9 сув билан ажратиладиган ўзак юзасига кучсиз боғланган структуралар кўпроқ ҳосил бўлиши кузатилди. Эритмани фосфат ва лимон кислоталари билан барқарорлаштириш ва катализаторни қиздириш ҳароратни пасайтириш, ўзак юзасида кучсиз боғланган структураларни миқдорини оширади.

Шундай қилиб, гидриланиш реакцияларида фаол бўлган структураларга эга уч металл катализаторларни тайёрлашни мақбул варианты, бу уч металл эритмани бир босқичда шимдириш усули деб аниқланди. Бундай усулни технологияси содда бўлиб, фосфор ва лимон кислоталари билан барқарорлаштириш жараёнида синтезнинг гидроксимёвий

босқичида уч металлы бирикмаларини керакли нисбатда ҳосил бўлишини таъминлайди.

Диссертациянинг «Ишлаб чиқилган катализаторларнинг каталитик хусусиятларини баҳолаш» деб номланган бешинчи бобида истиқболли катализаторлар намуналарининг каталитик хоссаларини тадқиқот натижалари келтирилган. Катализатор намуналарининг олтингугуртсизланиш хусусиятларини бирламчи баҳолаш ишлари, водороднинг босими юқори бўлмаган микрокаталитик қурилмада олиб борилган (3-жадвал).

### 3-жадвал

#### Катализатор намуналарининг микрокаталитик қурилмасида тиофен, диоктилдисульфид конверсияси натижалари

(водород босими - 0,001 МПа, водород: хомашё = 20:1, ҳажмий тезлик 0,5 соат - 1, катализатор навескаси - 1гр, фракция 0,63-1,0 мм.)

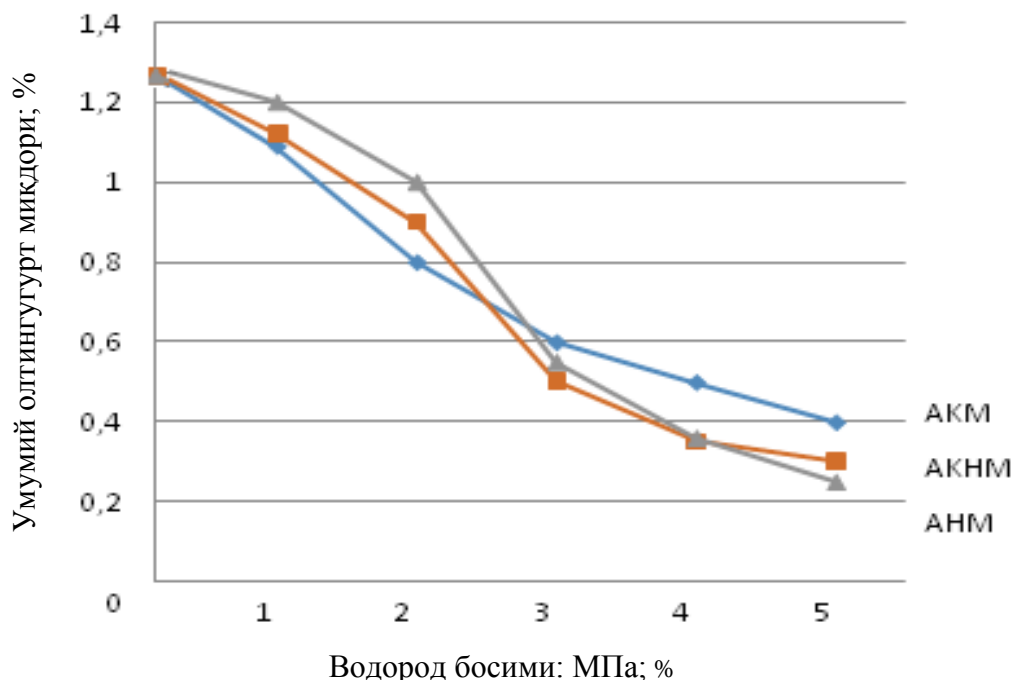
| Катализатор  | Микдори, %       |      |      | Конверсия, % (300°С) |                       | Маҳсулот таркиби (300°С, %)     |                                      |                                |                                 |                                      |                                 |
|--------------|------------------|------|------|----------------------|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
|              | MoO <sub>3</sub> | CoO  | NiO  | Тиофен               | Диоктилди-<br>сульфид | Тиофен                          |                                      |                                | Диоктил-<br>дисульфид           |                                      |                                 |
|              |                  |      |      |                      |                       | ΣC <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> | H-<br>C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> | ΣC <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> | H-<br>C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | ΣC <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> |
| АКНМ-3/5     | 11,91            | 2,51 | 1,50 | 21,9                 | 43,5                  | 0,8                             | 29,7                                 | 49,3                           | 2,2                             | 51,2                                 | 28,7                            |
| АКНМ-3/5*    | 10,56            | 2,05 | 1,38 | 18,1                 | 34,2                  | 0,8                             | 21,8                                 | 57,6                           | 1,9                             | 38,2                                 | 41,9                            |
| АКНМ-3/5**   | 6,44             | 1,86 | 1,30 | 4,2                  | 10,4                  | 0,5                             | 7,27                                 | 71,7                           | 0,8                             | 12,9                                 | 67,0                            |
| АНМ-2/3      | 16,2             | 0    | 5,01 | 27,8                 | 56,6                  | 1,3                             | 97,8                                 | 2,2                            | 3,4                             | 65,2                                 | 3,8                             |
| АНМ          | 11,5             | 0    | 2,73 | 20,2                 | 42,2                  | 0,6                             | 24,5                                 | 51,2                           | 2,3                             | 44,6                                 | 27,2                            |
| АКМ          | 11,8             | 3,97 | 0    | 22,0                 | 43,3                  | 0,4                             | 29,8                                 | 48,5                           | 2,8                             | 51,6                                 | 28,2                            |
| АКМ (саноат) | 12,0             | 3,93 | 0    | 21,2                 | 43,4                  | 0,9                             | 29,1                                 | 49,1                           | 2,3                             | 51,6                                 | 28,9                            |

\*сувли экстракциядан сўнг, \*\*сув-аммиакли экстракциядан сўнг.

Катализаторларнинг фаоллиги ва танловчанлиги гидрогенолизга енгил ва қийин чидаш берадиган олтингугурт бирикмаларини моделлаштирувчи диоктилдисульфид, тиофен бирикмаларни ўзгариш реакциялари орқали таққосланган. Катализатор намуналари гидрирлаш фаоллиги тўйинмаган маҳсулотлар йиғиндисини тўйинганларга нисбатан таҳлил қилиш орқали аниқланди. Бу кўрсаткич асосан катализаторнинг сувда эрийдиган молибден, кобальт ва никель структураларини микдорига боғлиқ.

3-жадвалда келтирилган натижалар асосида, ишлаб чиқилган уч металлы кобальт-никель-молибден АКНМ 3/5 катализатори, таҳлил қилинган бошқа аналогларга нисбатан, диоктилдисульфид, тиофен олтингугуртли бирикмаларни ўзгариш реакцияларида олтингугуртсизланиш фаоллиги нисбатан юқорилиги исботланди.

Ишлаб чиқилган катализаторларнинг фаоллигини синаш учун микрокаталитик қурилмада модель бирикмалар ўзгариши бўйича аниқланган қонуният, юқори босимли синов қурилмасида реал саноат нефть мойлари ва модель фракцияларида аниқлаш бўйича ўтказилган тадқиқот натижаларида ўз исботини топган (2-расм).



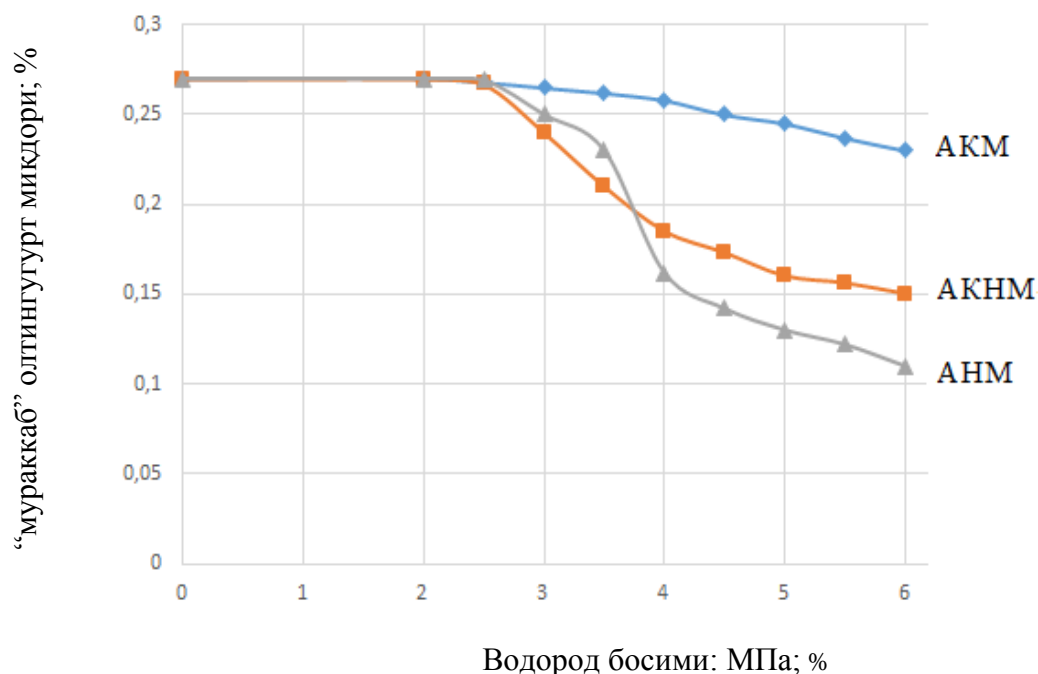
**2-расм. Турли катализаторларда асфальтсизланган қолдиқ таркибидаги умумий олтингугурт миқдорининг гидротозалаш жараёнида камайишини водород босимига боғлиқлиги.**

2-расмдаги келтирилган натижалар, водороднинг юқори бўлмаган босими шароитида (2,0МПа) кобальтмолибден катализатори олтингугуртсизланиш фаоллиги юқорилигини намойиш қилади. Босим 2,5 МПа гача кўтарилганда, бу кўрсаткич АКНМ ва АКМ намуналарида тенглашади. 300-340°С ҳарорат оралиғида, 3,0-4,0 МПа босимларда АКНМ-3/5 катализаторини фаоллиги куйидаги асосий кўрсаткичлар бўйича (қовушқоқлик индекси, ранги, олтингугурт ва азот миқдори) юқорилиги кўрсатилган. Тозалаш жараёнида мойлар ранги 2,0-2,5 ЦНТ бирлиги оралиғида бўлганлиги, олтингугурт миқдори эса 0,91 дан 0,20-0,32 масс % гача камайганлигини кузатиш мумкин.

Газ фазасини таҳлили шуни кўрсатдики, маҳсулотлар таркибида водород сульфиддан ташқари, барча текширилган намуналарда 0,2 хажм % дан кўп бўлмаган енгил углеводородлар, асосан пентанлар мавжудлиги аниқланган, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> қатори углеводородлар учрамайди. Унда енгил углеводородлар борлиги аниқланмаган. Ўрганилаётган кобальтنيкельмолибден катализатор намунасида реактордан чиқаётган, водородли газлар таркибида углеводородларнинг миқдори кўпайиши кузатилмаган, лекин кобальтмолибден намуналари билан таққосланганда,



азот бирикмаларини концентрацияси, аммиакни ортиши исботланган. Бу эса, жараён давомида, крекинг жараёнининг йўқлигидан ва ишлаб чиқилган кобальт-никель-молибден катализаторини гидродеазотловчи фаоллигини ортганлигидан далолат беради.



**3-расм. Таркибида 0,27 % қийин тозаланадиган олтингугурт бирикмаларини сақлаган гидрогенизатни, қайта гидротозалаш жараёнида «мураккаб» олтингугуртни концентрациясини камайишини водород босимига боғлиқлиги.**

Бизга маълумки, олтингугурт бирикмалари ҳар хил турларининг реакция хусусиятлари турлича, шунинг учун хомашё порцияларини гидротозалаш циклини ўтказилганидан сўнг, енгил олтингугурт бирикмаларнинг миқдори деярли қолмайди. Шуларни инобатга олган ҳолда, тиофенли, бензотиофенли и дибензотиофенли модель хомашёси деб, кобальт-молибден катализатори билан водород босими 3,0 МПа гидротозаланган олтингугурт миқдори 0,6 % ли мой фракциясини ва «мураккаб» олтингугуртли модель хомашё деб эса, 6,0-6,5 МПа босимда тозаланган, олтингугурт миқдори 0,27% ни ташкил қилган мой фракциясини олдик.

«Мураккаб» олтингугуртли бирикмаларни гидродесульфурлаш реакцияси жараёнида, катализаторларнинг фаоллигининг босимига боғлиқлик натижалари 3-расмда келтирилган. Паст босимларда (2,5-3,5 МПа) уч металл катализаторни умумий ва «мураккаб» олтингугурт бирикмаларини олтингугуртсизлантириш бўйича фаоллиги кобальт-молибден ва никель-молибден катализаторларига нисбатан юқорилиги

2 ва 3-расмларда кўрсатилган. Юқори босимда (>4,0 МПа) вазият бироз ўзгаради, яъни асосан «мураккаб» олтингугурт бирикмаларини парчаланиши ҳисобига никельмолибден катализатори нисбатан юқори фаолликни намоён қилади.

4-жадвал натижаларидан кўришиб турибдики, икки ғовакли ўзакда (№9) олинган АКНМ–3/5 кобальт-никельмолибден катализатори, бошқа аналогларига, шу жумладан АКНМ-4/11 (майда ғовак негизли №3) нисбатан юқори фаоллик ва барқарорликка эга. Янада қийинроқ шароитда, (яъни водород босими 5,0 МПа, ҳарорат 380°С ва хомашёдаги олтингугурт миқдори 1,5%) синалганда эса, АКНМ – 3/5 кобальт-никельмолибден катализатори термодезактивацияга нисбатан юқори мустаҳкамликни намоён қилди.

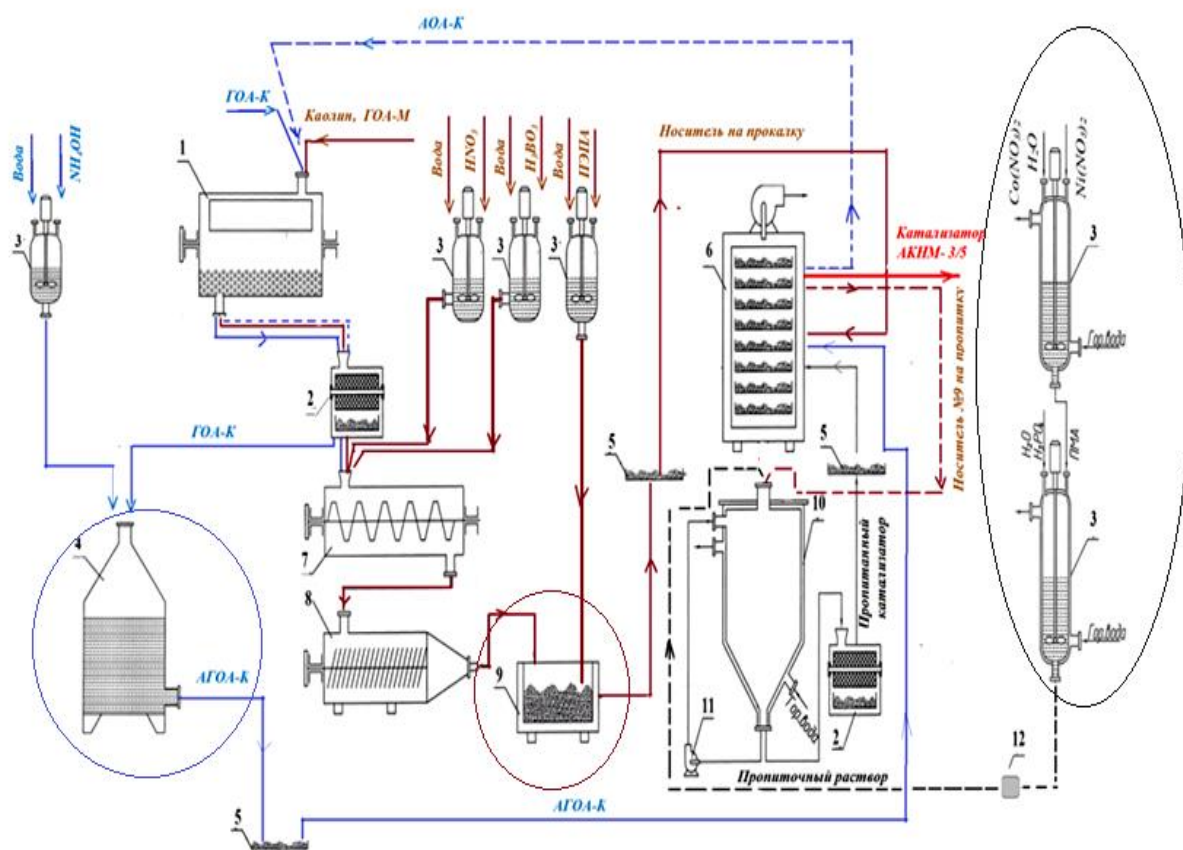
#### 4-жадвал

### Катализаторларни, база мойлари ишлаб-чиқариш хомашёси гидротозалаш жарёнида текшириш натижалари ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ , $G = 1,0 \text{ соат}^{-1}$ , $P = 3,0 \text{ МПа}$ )

| Кўрсаткичлар  | Хом-ашё | АКМ<br>ГО-70<br>саноат<br>MoO <sub>3</sub> -14<br>CoO-4,0 | АНМ<br>(9-ташувчи)<br>MoO <sub>3</sub> -11,91<br>NiO-3,92 | АКМ<br>(9-ташувчи)<br>MoO <sub>3</sub> -11,8<br>CoO-3,97 | АКНМ-4/16<br>(3-ташувчи)<br>MoO <sub>3</sub> -11,91<br>CoO-2,51<br>NiO-1,50 | АКНМ -3/5<br>(9-ташувчи)<br>MoO <sub>3</sub> -11,91<br>CoO-2,51<br>NiO-1,50 |
|---|---------|---|---|--|---|---|
| Деасфальтланган қолдиқ (даст./қаттиқ шароитда 1000 соатдан кейинги) |         |   |   |  |   |   |
| Ранги; ЦНТ бирлиги.   | >8,0    | 5,2/5,2   | 5,3/5,3   | 5,3/5,3  | 5,2/5,2   | 5,2/5,2   |
| Умумий олтингугурт миқдори; %                                       | 1,30    | 0,56/<br>0,57   | 0,58/<br>0,59   | 0,54/<br>0,55  | 0,52/<br>0,52   | 0,50/<br>0,50   |
| 40°С да қовушқоқлиги; сСт   | 305,6   | 303,5/<br>303,6   | 315,0/<br>315,0   | 280,0/<br>280,0  | 280,0/<br>280,0   | 312,2/<br>312,2   |
| 100°С да қовушқоқлиги; сСт  | 22,5    | 21,64/<br>21,65   | 22,9/<br>22,8   | 21,0/<br>21,0  | 21,0/<br>21,0   | 22,3/<br>22,3   |
| Қовушқоқлик индекси   | 91,0    | 85,0/<br>85,0   | 90,0/<br>90,2   | 87,2/<br>87,2  | 88,7/<br>88,7   | 90,0/<br>90,0   |
| 200°С да зичлиги, г/см <sup>3</sup>                                 | 0,9003  | 0,9227/<br>0,9229   | 0,9109/<br>0,9108   | 0,9207/<br>0,9207  | 0,9209/<br>0,9209   | 0,9217/<br>0,9217   |
| Музлаш ҳарорати, °С да  | -14     | -15/-15   | -14/-14   | -14/-14  | -15/-15   | -16/-16   |
| III фракцияли вакуум дистилляти                                     |         |   |   |  |   |   |
| Ранги; ЦНТ бирлиги.   | 5,5     | 2,1   | 2,5   | 2,5  | 2,5   | 2,0   |
| Умумий олтингугурт миқдори; %                                       | 0,91    | 0,22  | 0,32  | 0,26   | 0,24  | 0,20  |
| 100°С да қовушқоқлиги; сСт  | 6,97    | 8,0   | 6,8   | 6,8  | 7,0   | 6,8   |
| Қовушқоқлик индекси   | 94,5    | 97,6  | 96,5  | 96,5   | 98,5  | 98,2  |
| Музлаш ҳарорати, °С да  | -17     | -18   | -16   | -16  | -18   | -19   |

Пилот қурилмасида 1000 соатлик ишлаш даврида, жараённи барча кўрсаткичлари барқарор ва синтез қилинган кобальтнικельмолибден катализаторини фаоллиги ўзгаришсиз қолган.

ЎзКФТИ катализатор ишлаб чиқариш бўлимида мой фракцияларини гидротозаловчи, янги уч метали кобальтнικельмолибден АКНМ–3/5 катализаторини ишлаб чиқариш технологик линияси ўрнатилган ва унинг технологик схемаси 4-расмда келтирилган. АКНМ-3/5 уч метали катализаторининг ишлаб чиқариш технологияси, айнан шу технологик қурилмада мувофиқлаштирилган ва нефть мойларини гидротозалаш катализатори ишлаб чиқариш технологик регламенти ва технологик шарти ишлаб чиқилган. Олинган катализатор Фарғона нефтни қайта ишлаш заводининг Г-24 қурилмаси реакторига юкланган.



1-тегирмон, 2-элак, 3-эритма учун идиш, 4-етилтиргич, 5-противень, 6-рафли ўчок, 7-аралаштиргич, 8-экструдер, 9-модификатор идиши, 10-шимдириш идиши, 11-насос, 12-рН-метр.

**4-расм. Мойни гидротозалаш АКНМ катализатори ишлаб чиқариш технологик схемаси** (айлана шакл ичига олинган қисмлар – тадқиқотчи томонидан тавсия этилган).

## ХУЛОСАЛАР

1. Гидротозалаш катализатори ўзаги компоненти - катта кристалли алюминий гидроксидини термохимёвий фаоллаштириш жараёнининг принципи тавсия этилган.
2. Катализатор ўзагининг ғовакли структураларини шаклланишини майда кристалли алюминий гидроксидни азот ва бор кислоталарини сувли эритмалари билан пептизациялаш ва унга бойитилган Ангрен каолини ва фаоллаштирилган дағал кристалли алюминий оксидини қўшиш орқали мувофиқлаштириш усули ишлаб чиқилган.
3. Мезо - (7-10 нм) ва транспорт ғовакларига эга бўлган биғовакли алюминий каолинборат катализатор ўзаги олиш учун, майда кристалли алюминий гидроксиди, бойитилган Ангрен каолини ва фаоллаштирилган дағал кристалли алюминий оксиди аралашмаси нисбатини мақбул диапазони аниқланган.
4. Янги уч металли катализаторини бир марталик шимдириш усули билан синтез қилишнинг гидрохимёвий босқичида, Co-Ni-Mo бирикмаларининг ностехиоетрик аралашмаси ҳосил бўлиши кўрсатилган.
5. Паст босим ва ҳарорат шароитларида «мураккаб» олтингугуртни парчалашда, нисбатан юқори гидрирловчи ва десульфидловчи фаолликни намоён қиладиган, Co-Ni-Mo бирикмаларининг ностехиоетрик аралашмалари роли аниқланган.
6. Маҳаллий хомашёлар ва маҳсулотлар асосида нефть мойларини гидротозалаш учун уч металли кобальтникеьмолибден катализаторини олиш технологияси ишлаб чиқилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
ДОКТОРА НАУК DSc. 27.06.2017.Т.04.01ПРИ ТАШКЕНТСКОМ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

---

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**ИСАЕВА НУРХОН ФАРХАТОВНА**

**РАЗРАБОТКА НОВОГО ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА  
ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ МАСЛЯНЫХ  
ФРАКЦИЙ НЕФТИ**

**02.00.08 - Химия и технология нефти и газа**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент-2018**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.2.PhD/Т250.**

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации написан на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу ([www.tkti.uz](http://www.tkti.uz)) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)).

**Научный  
руководитель:**

**Юнусов Мирахмад Пулатович**  
доктор технических наук, профессор

**Официальные  
оппоненты:**

**Икрамов Абдувахаб**  
доктор технических наук, профессор

**Хамидов Басит Набиевич**  
доктор технических наук, профессор

**Ведущая организация:**

Узбекский научно-исследовательский и проектный институт нефтяной и газовой промышленности

Защита диссертации состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 года в «\_\_» часов на заседании Научного совета DSc.2017.Т.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте. (Адрес: 100011, г.Ташкент, Шайхонтаурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.:(99871) 244-79-21, факс: (99871) 244-79-17, e-mail: [tkti\\_info@edu.uz](mailto:tkti_info@edu.uz).)

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за № \_\_\_\_, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (Адрес: 100011, г.Ташкент, Шайхонтаурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.:(99871) 244-79-20).

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 года.  
(реестр протокола рассылки № \_\_ от «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018г.)

**С.М.Туробжонов**

Председатель научного совета по  
присуждению учёных степеней,  
д.т.н., профессор

**А.С. Ибодуллаев**

Ученый секретарь научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

**Г.Рахмонбердиев**

Председатель научного семинара при научном  
совете по присуждению учёных степеней,  
д.х.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире на сегодняшний день, объём перерабатываемой нефти составляет более 4,2 млрд. т. в год. Из них на «объём процессов гидроочистки приходится 46% от общего объёма переработки нефти»<sup>1</sup>, соответственно потребность в катализаторах гидроочистки в мире из года в год растёт. В связи с этим, одной из самых актуальных проблем является разработка технологии получения новых, более эффективных кобальт-никель-молибденовых катализаторов для процесса гидроочистки нефтепродуктов и исследование их эксплуатационных показателей.

В настоящее время, основной задачей, поставленной перед нефтеперерабатывающей промышленностью, является удовлетворение потребности в нефтепродуктах, расширение их ассортимента и улучшение их качества. Улучшение показателей нефтепродуктов в основном осуществляется с помощью процесса гидроочистки, поэтому проводятся научные работы, направленные на разработку новых технологий получения катализаторов гидрообессеривания.

За последнее время нефтеперерабатывающими предприятиями нашей Республики достигнуты определенные успехи в усовершенствовании технологических процессов, реконструкции установок и производстве новых видов продукции. В то же время проблеме локализации при разработке новых эффективных катализаторов на основе местного сырья не уделялось достаточного внимания. В документах по стратегии действий дальнейшего развития Республики Узбекистан отражена одна из задач – «Создание технологий для импортозамещающей продукции из местного сырья и вторичных ресурсов»<sup>2</sup>. Организация производства отечественного катализатора гидроочистки позволит заменить импортный катализатор и сэкономить значительные валютные средства. В связи с этим настоящая работа, направленная на разработку новой отечественной технологии производства катализатора гидроочистки масел, является весьма актуальной.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан: УП-2698 от 26 декабря 2016 года «О дальнейшем укреплении Программы локализации производства готовой продукции, комплектующих и материалов на 2017-2019 годы», УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действия по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах», УП-4891 от 6 апреля 2017 года «Критический анализ производства и состава товаров (работ, услуг), углубление локализации производств направленных на импортозамещение», а также в других нормативных документах, принятых в данной сфере.

<sup>1</sup> <https://ru.m.wikipedia.org>.

<sup>2</sup> <https://strategy.regulation.gov.uz.document.1>

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** Научными исследованиями по разработке технологии получения катализаторов для гидроочистки нефтяных фракций занимались такие ученые как Старцев А.Н., Нефедов Б.К., Коган Л.О., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Пашигрева А.В., Климов О.В., Сидельковская В.Г., Еремина Ю.В., Сурин С.А., Алиев Р.Р., Чукин Г.Д., Bianchini С., Topsoe Н., Хьюз Р, Zhou L., Kaluza L., Zdrazi L.M., Султанов А.С., Юнусов М.П., Туробжонов С.М., Сайдахмедов Ш.М. и другие.

Ими были разработаны теоретические основы синтеза катализаторов гидроочистки бензинов, дизельных топлив, масел и защитных слоев для этих процессов. Даны рекомендации по внедрению современных технологий для производства активных катализаторов с высокими экономическими и технологическими свойствами. В частности, рекомендованы к производству новое направления синтеза катализаторов гидропроцессов без носителя, проявляющие повышенную активность из-за высокой дисперсности и концентрации активных компонентов катализатора.

Вместе с тем, ведутся научные исследования по изучению формирования активных структур катализатора, с учетом специфики перерабатываемого сырья, а также по разработке высокоэффективных технологий по приготовлению эффективных катализаторов гидроочистки нефтепродуктов, при низких энергетических затратах и потерях сырья.

**Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ.** Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ Узбекского научно-исследовательского химико-фармацевтического института: №6461-978-160 «Разработка технологии и организация производства катализатора для процесса гидроочистки масляных фракций (2014-2015гг.), А-12-011 «Разработка технологии наноструктурированного катализатора гидроочистки масляных фракций на основе хелатных комплексов переходных металлов» (2015-2016гг.).

**Целью исследования** является разработка способа и технологии приготовления нового, более эффективного кобальтнικельмолибденового катализатора гидроочистки масел.

**Задачи исследования:**

определение физико-химических характеристик используемого сырья для производства носителя катализатора;

разработка носителя, имеющего оптимальные текстурные характеристики для данного процесса;



целенаправленный синтез и оптимизация условий нанесения активных компонентов, состав и строение которых обуславливают свойства получаемого катализатора;

определение каталитической активности серии разработанных катализаторов;

разработка технологии производства оптимального триметаллического катализатора, технической документации на производство катализатора (технологического регламента и технических условий) и наработка опытной партии.

**Объектами исследования** являются различные образцы синтезированных носителей и катализаторов гидроочистки масел.

**Предметом исследования** являются образцы III-го вакуумного дистиллята, деасфальтизованного остатка Ферганского НПЗ и гидрогенизатов масел, полученные с использованием различных образцов катализаторов.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использованы различные гостированные методы анализа использованного сырья (III и остаточная фракция масел Ферганского НПЗ и полученных базовых масел), а также методы электронно-зондового и рентгенофазового анализов, термография, фотоколориметрия и др. Каталитическую активность синтезированных образцов катализаторов изучали на пилотной установке высокого давления OL-105/2 (Венгрия). Содержание серы в гидрогенизатах определяли по ГОСТ 1437-75.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

разработан способ получения носителя на основе мелкокристаллического гидроксида алюминия и грубодисперсного активированного оксида алюминия с оптимальной для гидроочистки масел бипористой структурой;

комплексом физико-химических методов исследования, доказано образование смешанных нестехиометрических Co-Ni-Mo соединений на гидрохимической стадии синтеза триметаллического катализатора методом однократной пропитки;

выявлена роль смешанных нестехиометрических Co-Ni-Mo соединений как оксидных предшественников сульфидных фаз, проявляющих повышенную гидрирующую и десульфидирующую активность по отношению к «трудной сере» в мягких условиях гидроочистки;

разработана технология получения триметаллического кобальт-никель-молибденового катализатора гидроочистки масел на алюмокаолинборатном носителе, сочетающего в себе положительные свойства и кобальт-молибденового и никель-молибденового катализаторов.

### **Практические результаты исследования:**

изучены основы формирования оптимального, модифицированного носителя для триметаллического катализатора гидроочистки масел;

показан целенаправленный синтез нового катализатора гидроочистки масел, изучены способы введения активных компонентов, определены условия оптимизации состава и строения.

разработана технология приготовления триметаллического кобальтнικельмолибденового катализатора гидроочистки масел.

**Достоверность результатов исследования** определяется использованием комплекса современных физико-химических методов: ИК спектроскопии, ДТА, рентгенофазового, элементного и электронно-микроскопического анализов. Экспериментальные данные получены на микрокаталитической и пилотной установках, моделирующих параметры процессов гидроочистки масляных фракций в широких пределах, на воспроизведении экспериментальных данных и внедрением разработанной технологии в производство.

### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования определяется разработкой научных основ повышения гидрирующей функции катализатора в мягких условиях, по отношению к трудно удаляемым сернистым соединениям масляных фракций.

Практическая значимость результатов исследований заключается в разработке технологии производства более эффективного, импортозамещающего кобальтнικельмолибденового катализатора гидроочистки масел, с использованием местного сырья и промышленной продукции предприятий Узбекистана.

**Внедрение результатов исследования.** При разработке технологии получения нового катализатора для процесса гидроочистки масляных фракций нефти получены следующие важные результаты:

на разработанный катализатор гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления, получен патент Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№ IAP 05423). В результате данный способ приготовления катализатора, дает возможность организовать производство на основе местного сырья, катализаторов гидроочистки нефтяных фракций;

разработан технический стандарт (Tsh 19.03-009:2008) на производство кобальтнικельмолибденового катализатора гидроочистки масел АКНМ-3/5 и утверждён агенством «Узстандарт». Технический стандарт позволяет получить катализатор на основе местного сырья;

разработанный катализатор внедрён на производстве гидроочистки масел Ферганского НПЗ (письмо № 02/12.1-172 от 2 февраля 2018 года АО «Узбекнефтегаз»). Полученные результаты дают возможность локализации

производства импортных катализаторов гидроочистки нефтяных масел на нефтеперерабатывающих заводах.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты исследования доложены и обсуждены на 4 международных и 5 республиканских научных конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликованы всего 27 научных работ. Из них 7 научных статей, в том числе 6 в республиканских и 1 в зарубежном журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций. Получен патент на изобретение Республики Узбекистан.

**Структура и объем диссертации.** Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем основного текстового материала составляет 120 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Излагается научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, а также сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации, названной **«Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций»** представлен обзор литературных материалов, где приведен анализ научно-технической и патентной информации по катализаторам, перспективам гидрогенизационных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности, рассмотрены пути улучшения качества базовых масел и основные характеристики носителей катализаторов гидроочистки масел, а также основные методы и технологии приготовления катализаторов. Рассмотрены влияние различных факторов на формирование каталитически активных структур, реакционная способность сульфидированных катализаторов в превращении типичных сернистых соединений масел. Сделаны выводы по изученным материалам и определены цели, задачи работы по оптимальному варианту получения необходимого катализатора.

Во второй главе диссертации, названной **«Объекты, их физико-химические свойства и методы исследования»** приведены характеристики методов исследования катализаторов, пропиточных растворов, гидрогенизаторов. Особое внимание уделено оценке качества используемого сырья. Изучен фракционный состав Ангренских каолинов, фазовый состав и

степень кристалличности промышленных гидроксидов алюминия длительного хранения, а также разработана методика экспресс оценки их качества.

При исследовании носителей и катализаторов определяли следующие параметры: механическую прочность на раскол, раздавливание и истирание; удельную поверхность по азоту; пористую структуру по адсорбции паров бензола, ртутной порометрией, а также по адсорбции смолисто-асфальтовых веществ.

Для физико-химического анализа применяли приборы: дифрактометр, «Дрон 1-УМ»; спектрофотометр «Hitachi-330» (Япония) в области  $10\text{--}45\text{ см}^{-1}$ ; «Specord 75 IR» (Германия) в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ; электронный микроскоп, дериватограф «Paulik-Paulik-Erday» (Венгрия) со скоростью нагрева  $10\text{ К/мин.}$ , InVia Raman спектрометр (Великобритания), Фурье-спектрометр Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR Spectrometer. Содержание сернистых соединений в гидрогенизате определяли ускоренным методом (ГОСТ1437-75). Сущность метода заключается в сжигании навески нефтепродукта в струе воздуха, улавливании образующихся сернистого и серного ангидридов раствором перекиси водорода с серной кислотой и титровании раствором едкого натра. Активность синтезированных образцов катализаторов изучали на проточной установке высокого давления OL-105/2 (Венгрия), с объёмом загружаемого катализатора  $100\text{ см}^3$ .

В третьей главе диссертации, названной **«Разработка технологии синтеза носителей»** рассмотрены различные аспекты приготовления носителей для катализатора гидроочистки вакуумных дистиллятов и деасфальтизированных нефтяных остатков, сочетающих необходимую для современных реакторов - механическую прочность и развитую систему пор.

Поставлена цель получить носитель с порами  $30\div 50\text{ нм}$ , обеспечивающих доступ высококипящих сернистых соединений (размерами молекул  $>20\text{ \AA}$ ) к активным центрам и мезопорами менее  $10\text{ нм}$ , необходимых для нанесения  $12\text{--}16\%$  активных компонентов однократной пропиткой.

Регулирование пористых характеристик осуществляли с помощью ряда технологических приемов, целенаправленно воздействующих на текстуру алюмооксидных систем. Из таблицы 1 видно, что сочетание разнородных по степени кристалличности гидроксидов алюминия: мелкокристаллического (ГОА-М) и крупнокристаллического (ГОА-К) позволило более чем в два раза увеличить долю крупных пор, при удовлетворительной механической прочности (носитель №5). Обработкой ГОА-К аммиаком получен активированный гидроксид алюминия АГОА-К имеющий набор пор с радиусами  $7\text{--}10\text{ нм}$ ,  $50\text{--}170\text{ нм}$  и более крупные поры  $220\text{--}450\text{ нм}$ . При его прокаливании формируется широкопористый активированный оксид алюминия - АОА.

Наиболее перспективный носитель №9 для катализатора гидроочистки получен введением  $10\%$  грубодисперсной фракции -  $(0,1\text{--}0,06\text{ мм})$  АОА и

10% обогащенного каолина в ГОА-М, предварительно пептизированный смесью азотной и борной кислот. В процессе приготовления носителя на поверхности частиц ГОА-М образуется гель из гидроксонитратов и гидроксоборатов алюминия. Гель прочно склеивает крупные пористые частицы оксида алюминия, создавая вторичную систему крупных пор, частично заполненных мелкодисперсной фазой, с максимумом на кривых распределения пор по радиусам при 30-50 нм. Частичная замена интермицеллярной жидкости, путем окунания сформованных гранул в раствор текстурного модификатора – полиэтиленполиамина (ПЭПА), приводит к дальнейшему увеличению размера пор на поверхности гранул.

**Таблица 1**

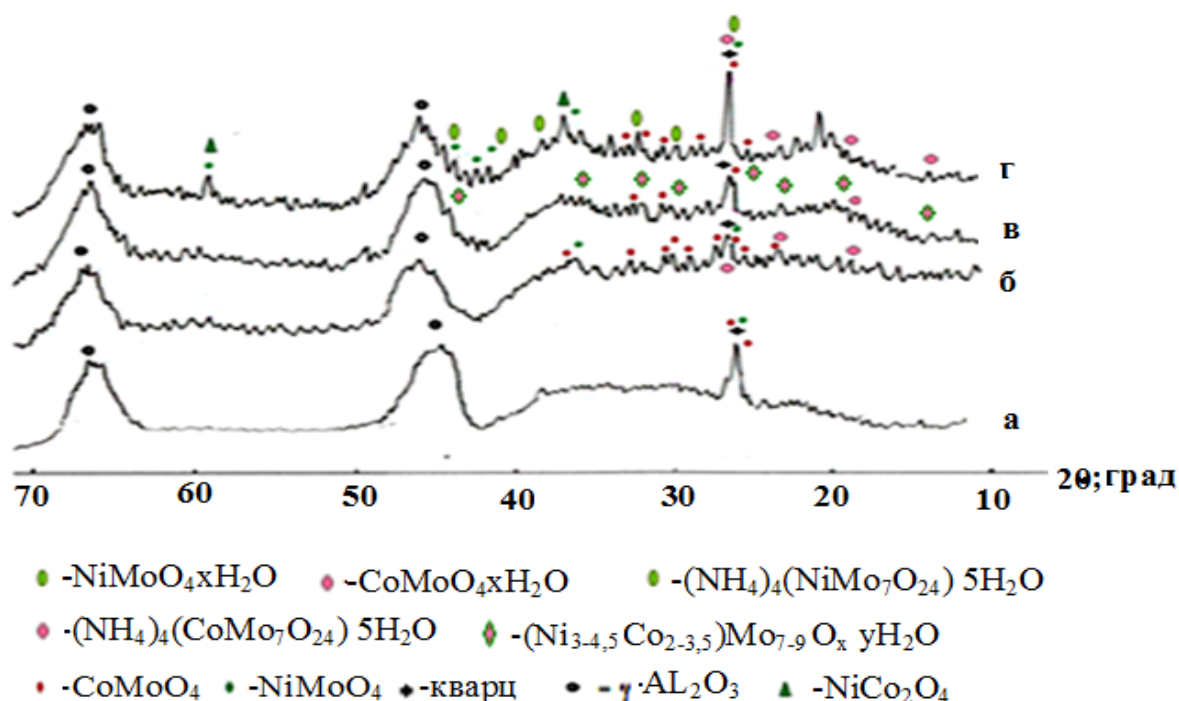
**Физико-химические характеристики образцов носителей с фиксированным содержанием каолина АКФ-78 (10 %) и бора (2,5 %)**

| №  | Компоненты носителя    | Модификатор | Пептизация, моль $\text{HNO}_3$ /моль $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Механическая прочность |               |                           | Пористая структура                  |                           |                     |
|----|------------------------|-------------|---|------------------------|---------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|---------------------|
|    |                        |             |   | Раздавливание, кг/гран | Раскол, кг/мм | Истираемость за 15 мин, % | Общий объем, $\text{см}^3/\text{г}$ | Эффективный радиус пор, Å | Доля крупных пор, % |
| 1  | ГОА-М                  |             | 0,012   | 1,9                    | 2,32          | 10,82                     | 0,76                                | 4,2                       | 3,2                 |
| 2  | ГОА-М                  | ПВА         | 0,051   | 2,9                    | 3,78          | 8,23                      | 0,44                                | 3,8                       | 7,8                 |
| 3  | ГОА-М                  | К-9         | 0,061   | 2,1                    | 2,80          | 8,11                      | 0,47                                | 3,9                       | 4,9                 |
| 4  | ГОА-М                  | ПЭПА        | 0,052   | 2,2                    | 2,72          | 8,13                      | 0,50                                | 3,5                       | 4,4                 |
| 5  | ГОА-М+ГОА-К(37,5%)     | ПВА         | 0,052   | 2,1                    | 2,13          | 9,36                      | 0,90                                | 4,8                       | 8,3                 |
| 6  | ГОА-М +ГОА-К (37,5%)   | ПЭПА        | 0,050   | 1,8                    | 1,61          | 10,05                     | 0,83                                | 4,6                       | 8,4                 |
| 7  | ГОА-М +ГОА-К (37,5%)   | К-9         | 0,030   | 2,2                    | 2,10          | 9,52                      | 0,73                                | 4,9                       | 8,7                 |
| 8  | ГОА-М +АГОА-К(37,5%)   | К-9         | 0,020   | 2,1                    | 2,44          | 8,88                      | 0,67                                | 5,3                       | 18,9                |
| 9  | ГОА-М + фр.АОА-К(10%)  | ПЭПА        | 0,008   | 3,1                    | 3,14          | 9,63                      | 0,70                                | 6,4                       | 31,7                |
| 10 | ГОА-М +АОА-М (10%)     | -           | 0,009   | 3,0                    | 2,93          | 9,82                      | 0,68                                | 6,2                       | 20,3                |
| 11 | АГОА-М + ГОА-К (37,5%) | -           | 0,012   | 2,8                    | 3,12          | 8,01                      | 0,72                                | 4,2                       | 13,8                |
| 12 | ГОА-М+ АГОА-К (37,5%)  | -           | 0,014   | 3,0                    | 3,15          | 9,06                      | 0,68                                | 6,1                       | 14,6                |

Обозначения в таблице: ГОА-К – крупнокристаллический  $\text{Al}(\text{OH})_3$ - (бемит с размерами кристаллов 200-1000Å с примесью байерита 250Å и гиббсита 280-3000Å), ГОА-М - мелкокристаллический  $\text{Al}(\text{OH})_3$ - (псевдобемита с размерами кристаллов менее 60Å и бемита 100-250Å), АГОА-К-крупно кристаллический  $\text{Al}(\text{OH})_3$ (активированный аммиаком высушенный при 250°C), АГОА-М-мелко кристаллический  $\text{Al}(\text{OH})_3$ (активированный аммиаком прокаленный при 550-600°C); ПВА-поливинилацетат, К-9-полиэлектролит (отход производства волокна нитрон), ПЭПА-полиэтиленполиамин, АОА-К-оксид алюминия (полученный прокаливанием АГОА-К активированного аммиаком), АОА-М-оксид алюминия (полученный прокаливанием АГОА-М при 550-600°C с активированного аммиаком).

В этом случае доля крупных пор оптимального носителя №9 составляет 31,7%. Носитель №9 по всем физико-химическим характеристикам соответствует требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов гидроочистки масел.

Четвертая глава диссертации озаглавленная «Исследование технологии синтеза триметаллического катализатора» посвящена разработке технологии приготовления катализатора на основе полученных носителей, оптимизации способов введения активных металлов, в том числе с образованием гетерополисоединений молибдена, а также исследованию фазового состава и текстуры многокомпонентных каталитических систем, полученных разными способами (рис. 1).



а - однократная пропитка (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> при pH=2-3)

б - двукратная пропитка (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при pH=2-3)

в - однократная пропитка (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при pH=2-3)

г - однократная пропитка (NH<sub>4</sub>OH при pH=10)

**Рис 1. Дифрактограммы прокаленных АКНМ катализаторов.**

Комплексом физико-химических методов установлено, что при предварительном нанесении молибдена из водного раствора парамолибдата аммония (ПМА) на синтезированные носители образуется достаточно большое количество водно-экстрагируемого молибдена в виде изо-

полимолибдатов алюминия ( $\text{Mo}^{6+}_{\text{Oh}}$ ), помимо прочно связанных с поверхностью изолированных анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $\text{Mo}^{6+}_{\text{Td}}$ ), а также  $[\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]$ .

При последующем нанесении нитратов никеля и/или кобальта, в отсутствие фосфорной кислоты, предпочтительнее протекает их взаимодействие с поверхностными изо-полимолибдатами алюминия и формированием никельмолибдатных и/или кобальтмолибдатных структур, слабо связанных с носителем. В процессе приготовления кислотных комплексных растворов, стабилизированных фосфорной кислотой, возрастает степень полимеризации молибдат-ионов, образующих сложную смесь продуктов взаимодействия с нитратами никеля и кобальта, включая OH группы, катионы аммония и нитрат-анионы. При удалении воды из полученного раствора кристаллизуются следующие фазы:  $\text{CoMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_{1-3}\text{Mo}_{4-2}\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoMoO}_4 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$ ,  $x \cdot \text{NiOMoO}_3 \cdot y(\text{H}_2\text{O})$ , и  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , отчетливо проявляющиеся в дифрактограммах. Следует особо отметить наличие рефлексов от аммонийных солей гетерополикислот  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{CoMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Адсорбция подобных солей на носителе сопровождается обменом водорода поверхностных гидроксильных групп на анионы гетерополикислот, которые стабилизируются поверхностью и присутствуют в катализаторах до температуры  $420^\circ\text{C}$ . Чтобы уменьшить количество вводимого фосфора в катализаторах, часть фосфорной кислоты в совместных растворах заменяли на лимонную кислоту. При термообработке полученных соединений, формируются дисперсные структуры с высокой степенью полимеризации молибдат-ионов, химически связанных с ионами никеля и кобальта.

Установлено, что роль фосфорной и лимонной кислот не ограничивается лишь стабилизацией многокомпонентного раствора для одностадийной пропитки, но и существенно увеличивает количество полианионных скоплений, образующих устойчивые поверхностные кластеры с  $\text{Mo}^{6+}_{\text{Oh}}$ , в которые внедрены ионы  $\text{Al}^{3+}$  носителя. Согласно современным исследованиям, именно экстрагируемые водно-аммиачным раствором никелькобальтмолибдатные структуры, при сульфидировании и активации катализатора, ответственны за возникновение вакансий анионов-каталитических центров реакций гидродесульфирования.

Методами электронной и КР спектроскопии, рентгенофазового анализа, путем селективной экстракции слабо- и прочно связанных структур активных металлов доказано, что при однократной пропитке (таблица 2) образуется:

максимальное количество Co-Ni-Mo структур, потенциально активных в реакциях гидрирования (экстрагируются водой);

одновременно, также большое количество молибдатных структур химически связанных с поверхностью носителя, активных в гидродесульфировании (экстрагируются водно-аммиачным раствором);

минимальное количество объемных шпинельных структур Co,Ni и Mo, мало активных в процессе гидроочистки.

Состав слабосвязанных структур, извлекаемых водой, соответствует формуле  $(Ni_{3-4,5}Co_{2-3,5})Mo_{7-9}O_xH_2O$  и содержит ионы молибдена  $Mo_7O_{24}^{6-}$  и  $MoO_4^{2+}$ . Состав более прочно связанных с носителем структур, извлекаемых водно-аммиачным раствором, соответствует формуле  $(Ni_{0,8-1}Co_{3-4})Mo_4O_xH_2O$  и содержит ионы молибдена  $MoO_4^{2+}$ .

Из данных таблицы 2 следует, что на силу связи активных компонентов с поверхностью катализаторов, полученных однократной пропиткой влияют состав носителя, тип стабилизатора и температура прокалики. При одинаковой температуре прокаливания и составе пропиточного раствора количество молибдатных структур, извлекаемых водным раствором аммиака больше на сравнительно мелкопористых носителях №3, №5 и №7. В катализаторах на основе крупнопористого носителя №9 возрастает доля молибдатных структур с ионами кобальта и молибдена, извлекаемых водой. Относительное количество слабосвязанных структур переходных металлов, извлекаемых водой, возрастает при стабилизации пропиточного раствора смесью фосфорной и лимонной кислот, а также с уменьшением температуры прокаливания катализатора.

**Таблица 2**

**Влияние носителя на силу связи активных компонентов с поверхностью катализаторов: MoO<sub>3</sub> (12-12,5%) CoO (2,5-2,6%) NiO (1,4-1,5%), полученных однократной пропиткой, по результатам селективной экстракции соединений Mo, Co и Ni**

| Состав пропиточных растворов (нитрат никеля – Ni; нитрат кобальта – Co; пара-молибдат аммония – Mo; фосфорная кислота – P; лимонная кислота – cit) при различных способах нанесения активных металлов на носители | Температура Прокалики, °С | Количество элементов последовательно экстрагированных H <sub>2</sub> O и NH <sub>4</sub> OH, % |      |      |  |      |      |
|---|---------------------------|--|------|------|--|------|------|
|   |                           | Водой (сравнительно слабо связанные)   |      |      | Водным раствором аммиака (сравнительно прочно связанные) |      |      |
|   |                           | Mo   | Ni   | Co   | Mo   | Ni   | Co   |
| Mo-Ni-Co-P-H <sub>2</sub> O/№3 АКНМ 4/16  | 550                       | 10,9   | 7,34 | 18,0 | 37,8   | 0,23 | 0,72 |
| Mo-Ni-Co-P-H <sub>2</sub> O/№5 (АКНМ)   | 550                       | 12,8   | 10,2 | 21,4 | 33,4   | 0,32 | 0,75 |
| Mo-Ni-Co-P-H <sub>2</sub> O/№7 (АКНМ 4/11)  | 550                       | 14,6   | 40,2 | 23,7 | 29,2   | 0,07 | 0,63 |
| Mo-Ni-Co-P-H <sub>2</sub> O/№9 (АКНМ 3/5)   | 550                       | 19,3   | 50,3 | 30,6 | 25,6   | 0,03 | 0,72 |
| Mo-Ni-Co-P-H <sub>2</sub> O/№3 (АКНМ 4/16)  | 400                       | 20,5   | 52,4 | 34,4 | 25,8   | 0,02 | 0,60 |
| Mo-Ni-Co-P-H <sub>2</sub> O/№9(АКНМ 3/5)  | 150                       | 23,8   | 52,6 | 34,9 | 26,0   | 0,06 | 0,65 |
| Mo-Ni-Co-P-cit -H <sub>2</sub> O/№9 (АКНМ-3/5)  | 400                       | 24,3   | 53,8 | 35,2 | 26,3   | 0,11 | 0,17 |
| Mo-Ni-Co-P-cit -H <sub>2</sub> O /№9(АКНМ 3/5)  | 150                       | 26,8   | 54,2 | 36,9 | 26,7   | 0,15 | 0,23 |
| Mo-Ni-Co-P-cit-H <sub>2</sub> O/№9; (АКНМ-2/9) MoO <sub>3</sub> (17,5%) CoO (4,19%) NiO (1,7%)  | 400                       | 40,6   | 62,3 | 68,2 | 14,9   | 12,9 | 1,20 |



Таким образом, установлено, что оптимальным вариантом приготовления триметаллического катализатора с повышенным содержанием структур, активных в реакциях гидрирования, является однократная пропитка совместным триметаллическим раствором. Этот способ технологически прост, а стабилизация фосфорной и лимонной кислотами обеспечивает формирование триметаллических соединений в нужном соотношении еще на гидрохимической стадии синтеза.

В пятой главе, озаглавленной «Оценка каталитических свойств триметаллического катализатора на разработанных носителях», изложены результаты изучения каталитических свойств наиболее перспективных образцов катализаторов. Первичная оценка гидрообессеривающих свойств произведена на проточной микрокаталитической установке, при небольшом избыточном давлении водорода (таблица 3).

**Таблица 3**

**Результаты испытания образцов катализаторов в конверсии тиофена, диоктилдисульфида на микрокаталитической установке**

(давление водорода - 0,001 МПа, водород:сырье = 20:1, объемная скорость 0,5 час<sup>-1</sup>, навеска катализатора – 1г, фракция 0,63-1,0 мм)

| Катализатор | Содержание, %    |      |      | Конверсия, % (300°С) |                  | Состав продуктов превращения при 300°С, % |                                  |                                |                                 |                                  |                                 |
|-------------|------------------|------|------|----------------------|------------------|---|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
|             | MoO <sub>3</sub> | CoO  | NiO  | Тиофен               | Диоктилдисульфид | Тиофен                                    |                                  |                                | Диоктилдисульфид                |                                  |                                 |
|             |                  |      |      |                      |                  | ΣC <sub>2</sub> +C <sub>3</sub>           | n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> | ΣC <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> | n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | ΣC <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> |
| АКНМ-3/5    | 11,91            | 2,51 | 1,50 | 21,9                 | 43,5             | 0,8                                       | 29,7                             | 49,3                           | 2,2                             | 51,2                             | 28,7                            |
| АКНМ-3/5*   | 10,56            | 2,05 | 1,38 | 18,1                 | 34,2             | 0,8                                       | 21,8                             | 57,6                           | 1,9                             | 38,2                             | 41,9                            |
| АКНМ-3/5**  | 6,44             | 1,86 | 1,30 | 4,2                  | 10,4             | 0,5                                       | 7,27                             | 71,7                           | 0,8                             | 12,9                             | 67,0                            |
| АНМ-2/3     | 16,2             | 0    | 5,01 | 27,8                 | 56,6             | 1,3                                       | 97,8                             | 2,2                            | 3,4                             | 65,2                             | 3,8                             |
| АНМ         | 11,5             | 0    | 2,73 | 20,2                 | 42,2             | 0,6                                       | 24,5                             | 51,2                           | 2,3                             | 44,6                             | 27,2                            |
| АКМ         | 11,8             | 3,97 | 0    | 22,0                 | 43,3             | 0,4                                       | 29,8                             | 48,5                           | 2,8                             | 51,6                             | 28,2                            |
| АКМ (пром)  | 12,0             | 3,93 | 0    | 21,2                 | 43,4             | 0,9                                       | 29,1                             | 49,1                           | 2,3                             | 51,6                             | 28,9                            |

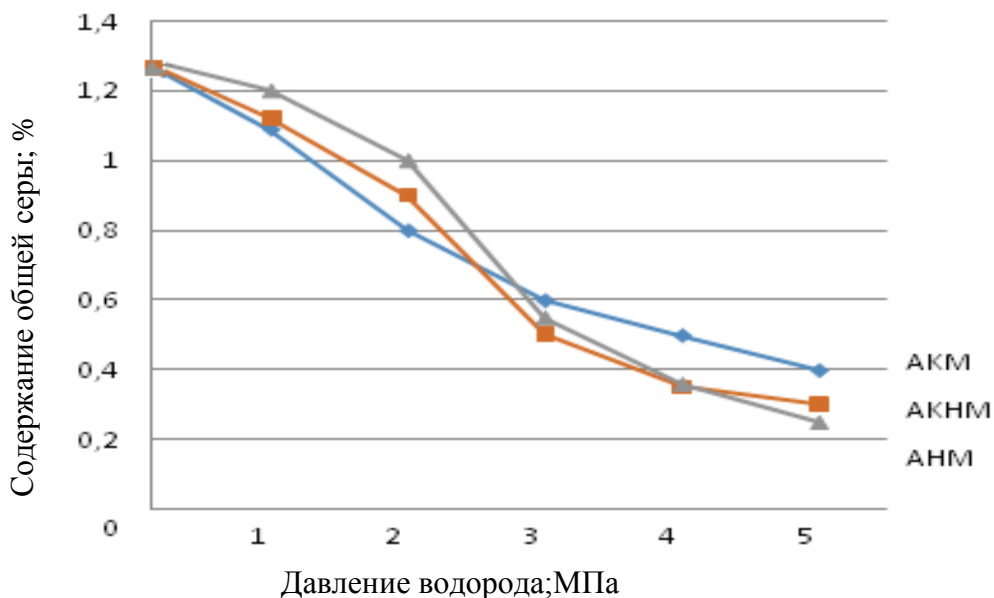
\*после водной экстракции, \*\* после водно-аммиачной экстракции

Сопоставлены каталитическая активность и селективность катализаторов в реакциях превращения диоктилдисульфида и тиофена, моделирующих легкие и сравнительно трудно десульфируемые сернистые соединения. О гидрирующей активности в процессе превращения сернистых

соединений судили по отношению суммы непредельных продуктов реакции гидрогенолиза к предельным, то есть бутану или октану. Эта величина в большей степени коррелирует с количеством водорастворимых структур молибдена, кобальта и никеля.

Полученные результаты, таблицы 3 доказывают, что разработанный триметаллический кобальт-никель-молибденовый катализатор АКНМ 3/5 в реакциях превращения диоктилдисульфида и тиофена, моделирующих легкие и сравнительно трудно десульфируемые сернистые соединения, проявляет более высокую активность, чем другие исследуемые катализаторы аналогичного состава.

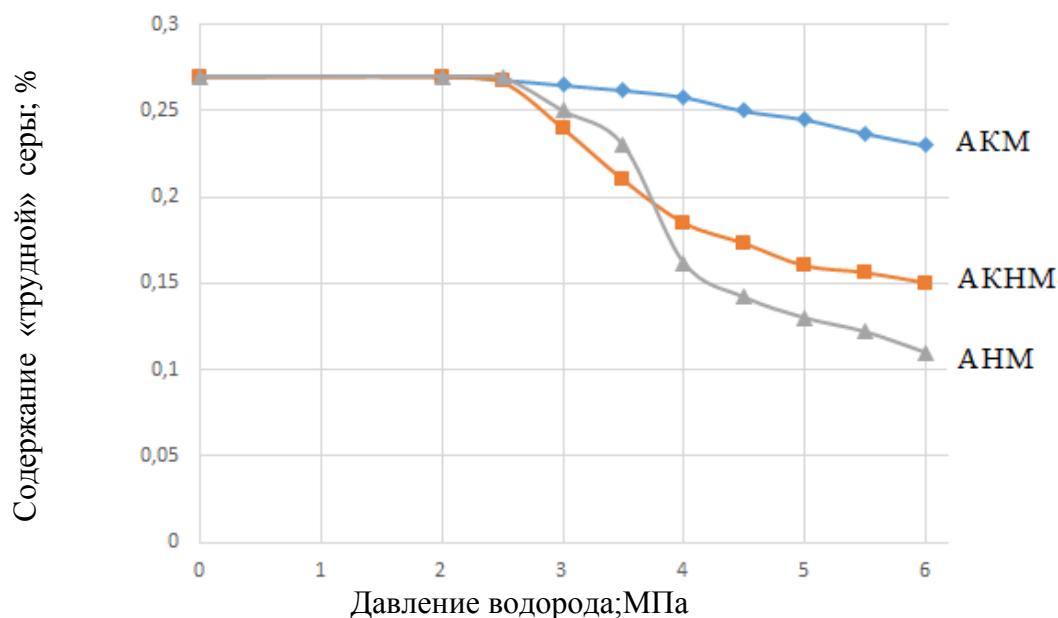
Закономерности, выявленные на микрокаталитической установке в процессе превращения модельных веществ, подтвердились при исследовании активности разработанных катализаторов на пилотной установке высокого давления в процессе гидроочистки реальных масляных и модельных фракциях (рис.2). Данные рисунка 2 демонстрируют, что при условии сравнительно невысоких давлений водорода (2МПа) и температур, гидрообессеривающая активность выше на алюмокобальтмолибденовых катализаторах, как промышленных, так и синтезированных. При повышении давления до 2,5МПа этот показатель выравнивается для АКНМ и АКМ образцов, а при давлении 3,0-4,0 МПа в интервале температур 300-340°С активность образца АКНМ-3/5 весьма существенно превышает уровень гидроочистки по основным параметрам: индексу вязкости, цветности, содержанию серы и азота. Цветность при очистке средне вязких масел находилась в пределах 2,0-2,5 ед. ЦНТ, а содержание серы снижалось с 0,91 до 0,20-0,32 масс %.



**Рис. 2. Зависимость снижения концентрации общей серы от давления водорода в процессе гидроочистки деасфальтизированного остатка на различных катализаторах.**

Анализ газовой фазы выявил, что в продуктах реакции, помимо сероводорода, на всех исследованных образцах обнаруживается не более 0,2 об.% легких углеводородов, в основном пентаны, а углеводороды  $C_1-C_4$  отсутствуют. То есть, в процессе гидроочистки на катализаторе АКНМ-3/5 не наблюдается увеличения содержания углеводородов в водородсодержащем газе на выходе из реактора, но отмечена сравнительно повышенная концентрация аммиака, как продукта гидрогенолиза азотистых соединений, по сравнению, с кобальтмолибденовым катализатором. Это свидетельствует об отсутствии в ходе процесса нежелательных процессов крекинга парафиновых углеводородов и повышенной гидродеазотирующей активности разработанного катализатора.

Известно, что реакционная способность разных классов сернистых соединений различна, поэтому после проведения цикла гидроочистки порции сырья содержание легко десульфируемых соединений уменьшается почти до нуля. Следовательно, масляная фракция, очищенная при давлении 3,0 МПа на кобальтмолибденовом катализаторе до содержания 0,6 % серы может считаться модельным сырьем с тиофеновыми, бензотиофеновыми и дибензотиофеновыми соединениями, а очищенная при давлении 6,0-6,5 МПа до содержания серы 0,27 % – преимущественно «трудной серы». Результаты исследования зависимости активности катализаторов в реакции гидродесульфирования «трудной» серы (производные бензотиофена и дибензотиофена) от давления процесса представлены на рис. 3.



**Рис. 3. Зависимость снижения концентрации «трудной» серы от давления водорода в процессе повторной гидроочистки гидрогенизата, содержащего 0,27 % трудно удаляемых сернистых соединений.**

Как видно из рисунков 2 и 3, при низких давлениях (2,5-3,5 МПа) активность триметаллического кобальтнικельмолибденового катализатора в удалении как общей, так и трудной серы несколько выше по сравнению с кобальтмолибденовым и никельмолибденовым катализаторами. При давлении водорода выше 4,0 МПа картина несколько меняется, сравнительно высокую активность проявляет никельмолибденовый катализатор в основном за счет удаления «трудной» сероорганики.

**Таблица 4**

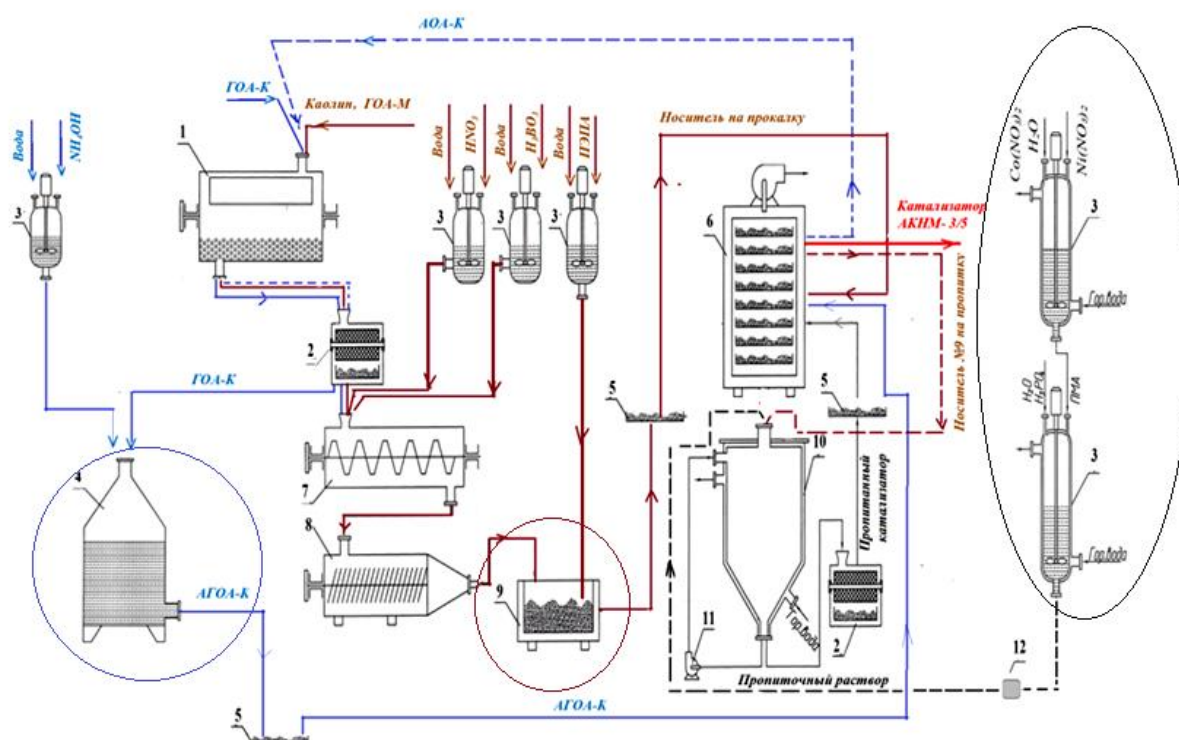
**Результаты испытания катализаторов в процессе гидроочистки сырья для производства базовых масел**  
( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $G = 1,0 \text{ час}^{-1}$ ,  $P = 3,0 \text{ МПа}$ )

| Показатели   | Исход. масло | АКМ ГО-70 пром. MoO <sub>3</sub> -14 CoO-4,0 | АНМ (носитель-9) MoO <sub>3</sub> -11,91 NiO-3,92 | АКМ (носитель-9) MoO <sub>3</sub> -11,8 CoO-3,97 | АКНМ-4/16 (носитель-3) MoO <sub>3</sub> -11,91 CoO-2,51 NiO-1,50 | АКНМ-3/5 (носитель-9) MoO <sub>3</sub> -11,91 CoO-2,51 NiO-1,50 |
|--|--------------|--|---|--|--|---|
| Деасфальтизированный остаток (исх./после 1000 ч. в жестких условиях) |              |  |   |  |  |   |
| Цвет,; ед. ЦНТ   | >8,0         | 5,2/5,2                                      | 5,3/5,3   | 5,3/5,3  | 5,2/5,2  | 5,2/5,2   |
| Содержание общей серы; %   | 1,30         | 0,56/<br>0,57                                | 0,58/<br>0,59                                     | 0,54/<br>0,55                                    | 0,52/<br>0,52  | 0,50/<br>0,50   |
| Вязкость при 40°C; сСт   | 305,6        | 303,5/<br>303,6                              | 315,0/<br>315,0                                   | 280,0/<br>280,0                                  | 280,0/<br>280,0  | 312,2/<br>312,2   |
| Вязкость при 100°C; сСт  | 22,5         | 21,64/<br>21,65                              | 22,9/<br>22,8                                     | 21,0/<br>21,0                                    | 21,0/<br>21,0  | 22,3/<br>22,3   |
| Индекс вязкости  | 91,0         | 85,0/85,0                                    | 90,0/90,2   | 87,2/87,2  | 88,7/88,7  | 90,0/90,0   |
| Плотность при 200С, г/см <sup>3</sup>                                | 0,9003       | 0,9227/<br>0,9229                            | 0,9109/<br>0,9108                                 | 0,9207/<br>0,9207                                | 0,9209/<br>0,9209  | 0,9217/<br>0,9217   |
| Температура застывания, °С   | -14          | -15/-15                                      | -14/-14   | -14/-14  | -15/-15  | -16/-16   |
| III фракция вакуумного дистиллята                                    |              |  |   |  |  |   |
| Цвет,; ед. ЦНТ   | 5,5          | 2,1  | 2,5   | 2,5  | 2,5  | 2,0   |
| Содержание общей серы; %   | 0,91         | 0,22   | 0,32  | 0,26   | 0,24   | 0,20  |
| Вязкость при 100°C; сСт  | 6,97         | 8,0  | 6,8   | 6,8  | 7,0  | 6,8   |
| Индекс вязкости  | 94,5         | 97,6   | 96,5  | 96,5   | 98,5   | 98,2  |
| Температура застывания, °С   | -17          | -18  | -16   | -16  | -18  | -19   |

Результаты исследования активности образцов катализаторов в процессе гидроочистки промышленного сырья на проточной установке высокого давления представлены в табл. 4. Из таблицы 4 видно что, образец кобальтнικельмолибденового катализатора АКНМ-3/5 на разработанном бипористом носителе №9 проявил сравнительно высокую активность и

стабильность по сравнению с промышленным кобальтмолибденовым катализатором (АКМ) и разработанными кобальтмолибденовым и никельмолибденовым катализаторами (АКМ, АНМ) на носителе №9, а также кобальтникельмолибденовым катализатором (АКНМ-4/16) на мелкопористом носителе №3. При более жёстких условиях (давлении 5 МПа и температуре 380°С) на сырье с содержанием серы 1,5 % кобальтникельмолибденовый катализатор АКНМ-3/5 проявил максимальную термическую устойчивость к дезактивации.

Длительные испытания загрузок катализаторов при варьировании параметров процесса показали, что в течение 1000 часов испытания перепад давления в установке остался без изменений при стабильной активности.



1-шаровая мельница, 2-сито, 3-ёмкость для приготовления растворов, 4-вызреватель, 5-противень, 6-полочная печь, 7-смеситель, 8-экструдер, 9-ёмкость для текстурного модификатора, 10-пропитыватель, 11-насос, 12-рН-метр.

**Рис. 4. Технологическая схема производства кобальтникельмолибденового катализатора гидроочистки масел (обведенные кругами узлы - дополнительно внесены диссертантом).**

На катализаторном участке УзКФИТИ смонтирована технологическая линия производства разработанного нового триметаллического кобальтникельмолибденового катализатора гидроочистки масел АКНМ-3/5, технологическая схема которой представлена на рис. 4. На данной установке отработана технология производства оптимального триметаллического

кобальтннкельмолибденового катализатора и на основании полученных результатов разработана необходимая научно-техническая документация для производства разработанного нового отечественного катализатора гидроочистки масел АКНМ-3/5 (технологический регламент и стандарт организации). Нароботана опытная партия катализатора гидроочистки масляного дистиллята, которая загружена в промышленный реактор установки Г-24 Ферганского НПЗ.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. На основании исследованных закономерностей образования пористой структуры носителя катализатора, предложен принцип термохимической активации крупнокристаллического гидроксида алюминия, компонента носителя катализатора гидроочистки.
2. Разработан способ регулирования текстуры носителей катализаторов, предусматривающий пептизацию мелкокристаллического гидроксида алюминия водным раствором азотной и борной кислот, с последующим введением обогащенного Ангренского каолина и грубодисперсной фракции активированного оксида алюминия.
3. Выявлен оптимальный количественный диапазон отношения тонкодисперсных фракций мелкокристаллического гидроксида алюминия и каолина к грубодисперсной фракции активированного оксида алюминия необходимый для получения носителя с бимодальным распределением мезопор 7-10 нм и транспортных пор.
4. Показано образование смешанных нестехиометрических Со-Ni-Mo соединений на гидрoхимической стадии синтеза триметаллического катализатора методом однократной пропитки.
5. Выявлена роль смешанных нестехиометрических Со-Ni-Mo соединений как оксидных предшественников сульфидных фаз, проявляющих повышенную гидрирующую и десульфидирующую активность по отношению к «трудной сере» в мягких условиях гидроочистки.
6. Разработана технология получения триметаллического кобальтннкельмолибденового катализатора на основе местного сырья.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING  
SCIENTIFIC DEGREES DSc.27.06.2017.T.04.01 AT  
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

---

**TASHKENT CHEMICALTECHNOLOGICAL INSTITUTE**

**ISAEVA NURKHON FARXATOVNA**

**DEVELOPMENT OF NEW TRIMETAL CATALYST FOR PROCESS OF  
OILS' HYDROFINING**

**02.00.08 – Chemistry and technology of oil and gas**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)  
ON TECHNICAL SCIENCES**

**Tashkent – 2018**

**The dissertation subject of Doctor of Philosophy (PhD) is registered at the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2017.2.PhD/T250**

Dissertation was carried out at the Tashkent Chemical-Technological Institute.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online (www.tkti.uz) and on the website of «Ziyonet» information-educational portal (www.ziyonet.uz).

**Scientific supervisor:** **Yunusov Mirakhmad Pulatovich**  
Doctor of Technical Sciences, Professor

**Official opponents:** **Ikramov Abduvakhab**  
Doctor of Technical Sciences, Professor

**Hamidov Basit Nabievich**  
Doctor of Technical Sciences, Professor

**Leading organization:** Uzbek Research and Project Institute of  
Oil and Gas Industry

The defense of the dissertation will take place on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 in «\_\_\_» o'clock at the meeting of Scientific Council DSc.27.06.2017.T.04.01 at the Tashkent Chemical-Technological Institute Address: 100011, Tashkent, Shayhontohur region, A.Navoi street 32. Tel.: (99871) 244-79-20, Fax: ((99871) 244-79-17. e-mail:tkti\_info@edu.uz.).

The dissertation has been reviewed at the Informational Resource Centre of Tashkent Chemical-Technological Institute under №\_\_\_ (Address: 100011, Tashkent, A.Navoi street, 32, Administrative Building of the Tashkent Chemical Technological Institute, tel.: (99871) 244-79-20.).

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 year Protocol at the register № \_\_\_\_\_ dated «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 year

**S.M.Turobjonov**  
Chairman of the Scientific Council for  
awarding of the scientific degrees,  
Doctor of Technical Sciences, Professor

**A.S.Ibodullayev**  
Scientific Secretary of the Scientific Council  
for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Technical Sciences

**G.Rahmonberdiev**  
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific  
Council for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor



## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of the research** is to develop a method and technology for the preparation of a new, more efficient cobalt-nickel-molybdenum catalyst for the oil hydrofining.

**The objects of the research** are various samples of synthesized supporters and hydrofining catalysts for oils.

**The scientific novelty of the research** is as follows:

a method for obtaining a supporter based on fine crystalline aluminum hydroxide and coarsely dispersed activated alumina with an optimum biporous structure for oil hydro treatment;

by a complex of physicochemical research methods, it was proven that the formation of mixed non-stoichiometric Co-Ni-Mo compounds at the hydro chemical stage of the synthesis of a trimetallic catalyst by the single dip method;

the role of mixed non-stoichiometric Co-Ni-Mo compounds as oxide precursors of sulphide phases showing increased hydrogenating and desulfurizing activity with respect to "hard sulfur" under mild hydrofining conditions;

has been developed the technology of obtaining trimetallic cobalt-nickel molybdenum catalyst for the hydrofining of oil on analumina-kaolin-borate supporter combining the positive properties of both cobalt-molybdenum and nickel-molybdenum catalysts.

### **Implementation of the research results.**

The patent of the Agency for Intellectual Property of the Republic of Uzbekistan (No. IAP05423) was obtained for the developed catalyst of the hydroprocessing of petroleum fractions and the method of its preparation. This method gives the opportunity to organize the production of more efficient hydrofining catalysts for the oil fractions based on local raw materials;

Has been developed the technical documentation for the production of a new cobalt-nickel-molybdenum hydrofining catalyst for oils AKNM-3/5, technical standard (Tsh 19.03-009:2008) and technological regulations. The technical standard allows to obtain a catalyst based on local raw materials and products;

The developed catalyst was introduced to the oil hydro treatment process of Fergana Refinery. (The letter of Uzbekneftegaz JSC No. 02/12.1-172, February 2, 2018). The obtained results make it possible to localize the production of imported catalysts for the oil hydrofining in oil refineries.

**The structure and volume of the thesis.** The thesis consists of an introduction, four chapters, conclusion, bibliography and applications. The volume of the thesis is 120 pages.

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of publications

### I-бўлим (I часть; I part)

1. Исаева Н.Ф. Изучение оксидных предшественников активных структур в Al–Ni–Mo, Al–Co–Mo и Al–Co–Ni–Mo // Узбекский химический журнал, 2011,- спец выпуск. – С.126-128. (02.00.00; №6).

2. Исаева Н.Ф., Юнусов М.П., Молодоженюк Т.Б., Тоштемиров Б.В., Насуллаев Х.А. Новый нанесённый триметаллический катализатор гидрооблагораживания масляных фракций нефти // Узбекский журнал нефти и газа, 2011, – № 2. – С. 39–40.(02.00.00; №7).

3. Насуллаев Х.А., Эгамбердиев А.П., Файзиев Ж.Б., Исаева Н.Ф. Изучение кислотно–основных свойств в процессе синтеза алюмокаолиновых носителей // Вестник НУУз., 2010, – № 4.– С. 107–109.(02.00.00; №12).

4. Исаева Н.Ф., Джалалова Ш.Б. Технология приготовления носителей на основе гидрооксида алюминия различного срока хранения // Узбекский журнал нефти и газа, 2012, – № 1, – С. 27-30.(02.00.00; №7).

5. Исаева Н.Ф., Насуллаев Х.А., Усманов Р.М., Худойбердиева У., Абдурахимов М.У. Синтез носителей для катализаторов гидропроцессов // Вестник НУУз. – Ташкент, 2012. – №3/1. – С. 136-139.(02.00.00; №12).

6. Джалалова Ш.Б., Исаева Н.Ф., Насуллаев Х.А., Абдурахимов М.У. Исследование процессов, протекающих при синтезе катализатора АКНМ-3/5 на примере модельных систем // Вестник НУУз., 2012, – №3/1. – С. 192-195.(02.00.00; №12).

7. Джалалова Ш.Б., Исаева Н.Ф., Насуллаев Х.А., Молодоженюк Т.Б., Гулямов Ш.Т., Юнусов М.П. Влияние способа нанесения активных компонентов на распределение гидрирующих металлов в катализаторах гидроочистки // Журнал химическая промышленность. – Санкт–Петербург, 2013. – № 3. – С. 141–150.(02.00.00; №21).

8. Катализатор гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления. Ўзбекистон Республикаси патенти №IAP05423. (01.06.2017г.) М.П. Юнусов, Ш.Б. Джалалова, Т.Б. Молодоженюк, Н.Ф. Исаева, Е.И. Мирзаева, Ш.Т. Гуломов, Х.М. Махкамов, Р. Бахрамов, Х.А. Насуллаев.

### II-бўлим (II часть; II part)

9. Isaeva N.F The innovative synthesis trimetallic oil hydrotreating catalysts // Innovation for sustainability-harmonizing science, technology and economic development with human and natural environment. «Proceedings of the uzbek-japan symposium on ecotechnologies». 14 may 2016 – Tashkent // С. 48-53.

10. Исаева Н.Ф. Разработка нового катализатора гидрообессеривания нефтяных масляных фракций // II Международная научно-техническая

конференция «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов» 19-20 октября 2017г. – Бухара, 2017г.-С. 188-190.

11. Исаева Н.Ф. Фазовый состав носителей и триметаллических катализаторов синтезированных с участием хелатных комплексов переходных металлов // Материалы Республиканской научно-технической конференции «Переработка нефти и газа, альтернативное топливо». 24-25 ноября 2016г. – Ташкент, 2016г.

12. Исаева Н.Ф. Влияние лимонной кислоты на свойства катализаторов гидроочистки масляных фракций. Материалы Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки и инновационные технологии её обучения» (С участием зарубежных учёных). 30-31 марта 2016г. – Ташкент, 2016. -С. 103-104.

13. Yunusov M.P., Saidaxmedov Sh.M., Djalalova Sh.B., Nasullaev Kh.A., Gulyamov Sh.T., Isaeva N.F., Mirzaeva E.I. Synthesis and research of Co - Ni-Mo catalysts of oil fractions hydroprocessing // Catalysis for sustainable energy. Poland. 2015.- № 2. - P. 43-56.

14. Исаева Н.Ф. Термографическое исследование синтеза триметаллических катализаторов гидроочистки масел // Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности: Сборник трудов научно-технической конференции. 22 ноября 2012- Ташкент, 2012г.- С.122-123.

15. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Мирзаева Е.И., Гуломов Ш.Т., Насуллаев Х.А.Исаева Н.Ф., Юнусов Анализ опыта промышленной эксплуатации многослойных каталитических систем // «Росскатализ 2014» II Российский конгресс по катализу. Сборник тезисов. 2 том. 2 - 5 октября 2014г. Самара. - Новосибирск, 2014г. С.314.

16. Yunusov M.P., Molodojenyuk T.B., Djalalova Sh.B., Isaeva N.F., Nasullaev Kh.A., Gulyamov Sh.T., Mirzaeva E.I.. Multilayer catalytic systems as one of the ways to increase efficiency of fuel and oil hydrofining // 21th European Congress on catalysis “20 years of European Catalysis... and beyond” 1 - 6 september 2013, Lyon, France.

17. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Исаева Н.Ф., Разработка и внедрение многослойных катализаторных характеристик топлив и масел // Международная конференция «каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» 14 - 16 октября, 2013. - Ташкент. Тезисы докладов Новосибирск – 2013г. - С. 11-12.

18. Юнусов М.П. Джалалова Ш.Б., Исаева Н.Ф., Махкамов Х.М. Проблемы синтезаносителей для титан содержащих катализаторов гидроочистки методом молекулярного наслаивания // Симпозиум «Современные проблемы нанокатализа» 24 - 28 сентября, 2012. - Ужгород - 2012. – С.75 - 76.

19. Юнусов М.П., Исаева Н.Ф., Тешабаев З.А., Мусаева Г.Х., Абдурахимов М.У., Балаев В. Многослойные катализаторные системы один из путей повышения эффективности производства масел // Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами: Материалы Республиканской научно-технической конференции. 20–21 мая 2011. – Карши, 2011. – С. 65–67.

20. Исаева Н.Ф., Юнусов М.П., Тешабаев З.А. Влияние способа и условий формирования кобальт-никель-молибденового катализатора гидроочистки масел // РОСКАТАЛИЗ: Материалы Российского конгресса по катализу. 3–7 октября 2011. Москва.– Новосибирск, 2011. Т. II. – С. 46.

21. Исаева Н.Ф., Мирзаева Е., Пайзиев Ж., Насуллаев Х., Абдурахимов М.У. Влияние способа приготовления на пористые характеристики носителей для форконтатов и катализаторов гидроочистки масел // Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами: Материалы Республиканской научно-технической конференции. 20–21 мая 2011. –Карши, 2011. – С.74–75.

22. Yunusov M.P., Djalalova Sh.B., Isaeva N.F., Molodjonyuk T.B., Teshabaev Z.A. Working out of Catalyst Systems for Hydrodesulphurization of Oil Fractions in Uzbekistan // Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки: Материалы Азербайджано – Российского симпозиума. 28 – 30 сентября 2010. – Баку 2010.– С. 71–72.

23. Юнусов М.П., Исаева Н.Ф., Аманов Н.Г., Молодоженюк Т.Б. Синтез и свойства элементов многослойных каталитических систем для реакторов гидроочистки // Евразийский симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии: Тез. докл. 26–28 мая 2010. – Алмата, 2010. – С. 40.

24. Исаева Н.Ф., Юнусов М.П. Разработка эффективного катализатора гидрооблагораживания масел // Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности: Материалы Республиканской научно-технической конференции. 28 – 29 октября 2010. – Кунград, 2010. – С. 12–13.

22. Гулямов Ш.Т., Эгамбердиев А., Яхяева Р., Исаева Н.Ф. Синтез носителей для катализаторов гидроочистки масляных дистиллятов // Умидли кимёгарлар – 2010: Труды научно-технической конференции молодых ученых: докторантов, аспирантов, научных сотрудников и студентов бакалавриата и магистратуры. 6–9 апреля 2010. –Ташкент, 2010. Т.1. – С.122 – 123.

23. Исаева Н.Ф., Аманов Н.Г., Молодоженюк Т.Б., Юнусов М.П. Исследование влияния условий приготовления катализаторов корочного типа на толщину корки // Технологии переработки местного сырья и продуктов: Материалы Республиканской научно-технической конференции. 22–23 октября 2009. – Ташкент, 2009. – С. 110–111.

24. Исаева Н.Ф., Джалалова Ш.Б., Тешабаев З.А., Юнусов М.П. Синтез образцов носителей катализаторов гидроочистки масел с использованием

местной минеральной добавки // Актуальные проблемы переработки нефти и газа Узбекистана: Материалы Республиканской научно–технической конференции. 7-8 октября 2009. – Бухара, 2009. – С. 195–197.

Автореферат «Кимё ва Кимёвий технологияси» журнали таҳририяида таҳрир қилинди.

Бичими 60x841/16. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.  
Шартли босма табағи: 11,25. Адади 100. Буюртма № 32.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.  
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.