АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)

6D073900 – Нефтехимия

Суймбаева Салтанат Маликовна

Гидрогенизационная переработка дистиллятных фракции ожижения угля для получения моторных топлив

Дистилляты, полученные при гидрировании угля, имеют особый состав. Содержат фенолы, азотистые основания, ненасыщенные углеводороды. В связи с этим угольные дистилляты нельзя использовать непосредственно в качестве товарных топлив. Удаление гетероциклических соединений из сырья и эффективной перекиси водорода в процессе ожижения угля, а также для производства моторного топлива, должно осуществляться с использованием процессов гидроочистки, каталитического риформинга и гидрокрекинга.

Диссертационная работа посвящена изучению эффективных процессов гидрирования при гидропереработке угольных дистиллятных продуктов путем удаления кислорода, азота, серы и ненасыщенных соединений из сырья с целью повышения качества и улучшения качества компонентов моторного топлива.

Все исследования проведены впервые, результаты оформлены в виде одной статьи в журналах с ненулевым импакт-фактором по данным информационной базы компаний Thomson Reuters и Скопус (Scopus), девять статей в журналах, рекомендованных ККСОН, а также в виде 10 тезисов в международных, республиканских научно-практических конференций и симпозиумов.

Актуальность темы исследования. Около 90% мировых потенциальных энергоресурсов составляют твердые виды топлива (уголь, сланец, торф, битум), среди которых преобладает уголь. Химически обработанный уголь является основным сырьем для черной и цветной металлургии, жидкий продукт переработки угля (смолы) является источником различных коксохимических продуктов. Уголь является наиболее распространенным видом ископаемого топлива в мире. Это значительно дешевле и имеет явно высокую стоимость энергопотребления при высокой выработке тепла и производстве электроэнергии для производственного процесса.

Поскольку уголь состоит из различных органических элементов, на его основе можно получить электроэнергию, газ и жидкое топливо, химическое сырье, металлургический кокс, активированный уголь, строительные материалы и т.д.

Гидрогенизация угля является одним из способов увеличения выхода моторных топлив. Это показано прим гидроочистке дизельного топлива, которая удовлетворяет стандартным требованиям к моторным топливам, полученным при переработке нефти в присутствии широкопористого алюминиевомолибденового катализатора (АС-24) при исследованиях условий переработки компонентов моторного топлива из продуктов ожижения угля.

В последние годы были введены жесткие условия для моторного топлива в соответствии с европейскими стандартами. Поэтому важно провести процессы в мягком условии. Следует отметить, что угольный дистиллят содержит нестабильный азот, кислотные соединения и углеводороды, которые не полимеризуются, что, в свою очередь, влияет на качество моторного топлива. Поэтому полученный бензин нельзя использовать в качестве моторного топлива, поэтому необходимо провести процесс гидрирование.

Уголь является важным энергоносителем в авангарде будущего, запасы нефти и природного газа которого падают, а играет важную роль в мировой экономике. Благодаря разнообразию органических соединений в угле, на его основе можно получить из электричества, газа и жидкого топлива, химического сырья, металлургического кокса, активированного угля, строительных материалов и многих других.

Учитывая необходимость разработки и внедрения высокоэффективных безотходных технологий, ориентированных на экологические и ресурсосберегающие стандарты, рациональное использование угля в качестве энергии становится проблемой государственного уровня.

Одним из способов увеличения получения моторных топлив является гидрогенизационная обработка угля в присутствии катализатора. Угольные дистилляты содержат значительное количество гетероатомных соединений, ненасыщенных и ароматических углеводородов, которые негативно влияют на качество моторных топлив. Следовательно, моторное топливо не может использоваться непосредственно в качестве товарного топлива, т. е. необходимо проводить процессы гидроочистки.

Профессор Ж.Каирбеков вместе со своими коллегами в течение последних 20 лет занимался интенсивными исследованиями в области гидрирования углеводородного топлива, синтетического топлива и дистиллятов ожиженного угля. Диссертационная работа предназначена для применения компонентов Мо-катализаторов в последующей реакции гидроочистки моторных топлив (бензин, дизельная фракция), полученных гидрированием в присутствии бокситнового катализатора, с целью дальнейшей разработки и оптимизации этих исследований.

Основная проблема заключается в определении кинетической структуры угольных дистиллятов и количества тепловых воздействий и индивидуального химического состава угольных дистиллятов для определения химического состава гетероатомных соединений в процессе гидроочистки продуктов сжижения угля.

Цель диссертационной работы. Разработка эффективных процессов гидрирования для переработки угольных дистиллятов путем удаления

кислорода, азота, серы и ненасыщенных соединений из сырья для повышения качества и улучшения качества компонентов моторного топлива.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

-увеличение выхода жидких продуктов методами предварительной механохимической активированием, γ-облучением, озонированием угля месторождения «Мамыт»;

- определение кинетических и термодинамических параметров процесса гидрирования угля методом равновесного кинетического анализа (РКА);

- определение оптимальных технологических параметров гидроочистки угольных дистиллятов с температурой кипения до 360 ° С в присутствии Мо-содержащих катализаторов;

- исследование состава бензиновых фракций из угольных дистиллятов современными физико-химическими методами, а также определение группового и индивидуального состава углеводородов в гидрогенизате;

- разработка принципиально-технологической схемы производства малосернистого моторного топлива угольных дистиллятов с использованием процессов гидрирования;

- изучить кинетику удаления гетероатомов и ненасыщенных соединений из продуктов сжижения угля и определить величину теплового эффекта, при гидрооблагораживание угольных дистиллятов.

Объекты исследования: уголь месторождения «Мамыт» и угольные дистилляты с температурой кипения до 360 ^{0}С.

Предметы научного исследования.

Ожижение Мамытского угля в присутствии природного боксита в качестве катализатора, гидроочистка угольных дистиллятов с т.кип. до 360 ^{0}С в присутствии Мо-содержащих катализаторов и гидрирование ароматических углеводородов гидроочищенного сырья в присутствии катализатора PdS / Al2O3 (палладий).

Методы исследования.

В работе были использованы следующие методы исследования: ИК-спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, радиационное облучение, ядерномагнитный резонанс, газо-хроматографический анализ, элементный анализ, а также метод нелинейных регрессии в математическом пакете программы Mapl 13.

Источниковедческую базу и материалы исследования составляют 179 источников литературы по озонирование, механоактивация и облучение γ-излучением угля, гидрирования и гидроочистка в присутствии Мо-содержащего катализатора угольных дистиллятов, полученных сжижением угля, а также по другим областям естествознания, касающихся темы данного исследования.

Научная новизна:

В диссертационной работе впервые:

- математической обработкой экспериментальных данных методом нелинейной регрессии показано, что предварительная добавка железосодержащего катализатора модифицированного элементарной серой,

озонирование, активация угля механохимической обработкой и радиационным облучением приводит к изменению парамагнитных характеристик угля, росту концентрации свободных радикалов, что приводит к увеличению выхода жидких продуктов. Сравнительным анализом показана воспроизводимость функции выхода жидких продуктов от двух переменных и экспериментальных данных.

-определены кинетические и термодинамические параметры процесса каталитического гидрирования угля Мамытского месторождения методом равновесного кинетического анализа (РКА);

-показано увеличение выхода бензиновой и дизельной фракций в результате гидроочистки угольных дистиллятов в присутствии 5% Mo / Ni-Re катализатора;

-разработана принципиально-технологическая схема получение малосернистого моторного топлива угольных дистиллятов с использованием процессов гидрирования;

-показано возможность уменьшение количество азотных, кислородных, фенольных соединений в результате процесса гидроочистки угольных дистиллятов с температурой кипения до 360 ° С в присутствии 5% Mo / Ni-Re катализатора;

-предположено, что реакция гидрирования гетеротомных и ненасыщенных соединений угольных дистиллятов с температурой кипения 180-360 °С характеризуются уравнениями первого порядка;

-определен значение теплового эффекта гидроочистки угольных дистиллятов с температурой кипения 180-360 °С.

Теоретическая значимость исследования. Разработаны научные основы комплексной переработки угля Мамытского месторождения, установлены закономерности механизма превращения органической массы угля в процессе каталитической гидрогенизации. Впервые было определено, что реакции гидрирования угольных дистиллятов с температурой кипения 180-360 ° С характеризуется реакцией первого порядка, а тепловой эффект процесса гидроочистки соответствует значениям 200-220 кДж/кг в зависимости от содержания сырья.

Практическая ценность.

Предложены новые пути переработки угля Мамытского месторождения и разработан метод гидрогенизации угля при применении природного боксита в качестве катализатора для получения синтетического жидкого продукта. Разработаны способы повышения реакционной способности угля механическими, радиационными методами воздействия и методом озонолиза. Путем гидропереработки получено высококачественное моторное топливо.

Определены кинетические и термодинамические параметры процесса каталитического гидрирования угля методом равновесного кинетического анализа. Разработан эффективный катализатор 5 % Mo/Ni-Re, позволяющий получить высокий выход жидких продуктов (бензиновой и дизельной фракции) путем гидрогенизации угля и уменьшить количество азотных, кислородных, фенольных соединений. Определены величина теплового

эффекта и последовательность реакции гидрирования гетеротомных и ненасыщенных соединений угольных дистиллятов. Полученные значения теплового эффекта могут быть использованы для оценки химического состава реакций, протекающих при проектировании и гидрогенизации соответствующего технологического аппарата.

Основные положения, выносимые на защиту:

- создание оптимальных условий процесса каталитического гидрирования угля месторождении «Мамыт» при получении жидких продуктов;
- увеличить выхода жидких продуктов методами предварительного озонирования, механизации и облучения угля;
- определение кинетических и термодинамических параметров процесса гидрирования угольных дистиллятов методом равновесного кинетического анализа (РКА);
- условие гидроочистки в присутствии Мо-катализатора, угольных дистиллятов с температурой кипения до 360 °С;
- разработка принципиально-технологической схемы получения компонентов моторного топлива из бурого угля месторождении Мамыт;
- исследование кинетики гетероатомных и ненасыщенных соединений угольных дистиллятов и определение величины теплового эффекта.

Основные итоги диссертационного исследования опубликованы в 20 научных работах, в том числе:

- в одной статье, опубликованной в международном научном журнале, имеющая по данным информационной базы компаний Скопус (Scopus) и Thomson Reuters с ненулевым импакт фактором;
- в девять статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;
- в десять тезисах докладов на зарубежных и республиканских, международных конференциях и симпозиумах;

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа включает в себя введение, три раздела, заключение, а также список использованных источников из 179 наименований. Работа изложена на 123 страницах, содержит 41 рисунков, 42 таблиц.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

Впервые получен новый высокоактивный катализатор на основе боксита модифицированного элементарной серой для процесса гидрогенизации угля Мамытского месторождения, показано возможность увеличение выхода жидких продуктов от 62,5% до 69,6%. Был применен метод нелинейной регрессии для результатов гирогенизационного процесса, установлен взаимосвязь между выходом жидких продуктов, давлением и количеством элементарной серы.

1. Предложен новый подход для получения моторного топлива с использованием методов озонирования, механической и радиационной обработки исходного угля и впервые показано, что:

- в результате озонирования угля увеличивается выход жидких продуктов на 9,6%. Озонирование угля приводит к изменению парамагнитных свойств, увеличению концентрации свободных радикалов, в результате возрастает выход жидких продуктов.
- при механической обработке угля 30 минут выход жидких продуктов достигает максимальное значение (69,2%). Методом нелинейной регрессии установлена функциональная зависимость между временем механоактивации и концентрацией свободных радикалов. По двух аргумента функции определен экстремум.
- при предварительном радиационном облучении угля от 50 кГр до 150 кГр выход жидких продуктов увеличивается от 63,5% до 71,7%. Установлена функциональная зависимость между концентрацией свободных радикалов, времени облучения и выходом жидких продуктов.

2. Определен групповой состав гидрирочищенной бензиновой фракций угля Мамытского месторождения. С помощью метода хроматографическогго анализа определены парафиновые и изопарафиновые углеводороды, ароматические соединения и их производные, олефиновые и нафтеновые углеводороды. А также методами ^{13}C и ^{1}H ЯМР и ИК-спектроскопией определены состав бензиновой фракции.

3. Проведено гидроочистка угольных дистиллятов в присутствии 5% Mo/Ni-Re при давлении водорода 6,0МПа и температуре 400 ^{0}C. Показано что, в составе гидроочищенного продукта содержание фенольных соединений и азотистых соединений уменьшились до 6 раза, а содержание серы уменьшилось до 14 раза, а азота 15 раз.

4. Определены кинетические и термодинамические параметры процесса каталитического гидрирования угля Мамытского месторождения методом равновесного кинетического анализа (РКА).

5. Показано, что реакции гидрирования гетеротомных и ненасыщенных соединений угольных дистиллятов с температурой кипения 180-360 ° С характеризуются уравнениями первого порядка.

6. Рассчитана величина теплового эффекта при гидроочистке угольных дистиллятов с температурой кипения 180-360 ° С, которая соответствует значениям 200-220 кДж / кг в зависимости от содержания сырья.

Оценка полноты решений поставленных задач.

Цели и задачи, поставленные в диссертационной работе, решены полностью:

- предложены новые пути переработки угля;
- изучены физико-химические характеристики угля и угольных дистиллятов с т. кип. до 360 ^{0}C;
- определены индивидуальные и групповые составы бензиновой фракции;

- определены оптимальные условия каталитического гидрогенизации;
- рассчитана величина теплового эффекта гидрогенизации;
- определены кинетические и термодинамические параметры гидрогенизации.

Таким образом, цели диссертационного исследования достигнуты –были разработаны эффективные процессы гидрогенизации угольных дистиллятов для повышения выхода моторных компонентов и улучшения качество компонентов моторного топлива, а также удаление кислородных, азотных, серных и ненасыщенных соединений из угольных дистиллятов.

Оценка технико-экономической эффективности, предложенной в решении диссертационной работы. Решения, предложенные в диссертационной работе, можно отнести к тому, что процессы гидрогенизация угольных дистиллятов различных фракционных составляющих важны для получения малосернистых моторных топлив с высокооктановыми и цетановыми числами в общей схеме промышленного предприятия по производству синтетических жидких топлив. Особая роль заключается в получении моторного топлива с низким содержанием серы. Использование и обоснование новой каталитической системы для получения дизельного топлива с низким содержанием серы из угольных дистиллятов представляет научную и практическую значимость способа переработки продуктов гидрирования угледобычи, не имеющего аналогов с отечественными и зарубежными аналогами. Этим способом можно получить синтетическое дизельное топливо с температурой фильтрации не менее -26 ° С, что соответствует стандарту EN 590 для всего зимнего дизельного топлива, не сдавливая ситуацию.