АҢДАТПА

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу диссертациясы

6D073900 – Мұнайхимия

Суймбаева Салтанат Маликовна

Мотор отындарын алу мақсатында сұйытылған көмір дистилляттарын гидрогенизациялық өңдеу

Көмірді гидрогенизациялау кезінде алынған дистилляттар ерекше құрамға ие болады. Оның құрамында фенолдар, азотты негіздер, қанықпаған көмірсутектер болады. Осыған байланысты көмір дистилляттары тауарлық отын ретінде тікелей қолданыла алмайды. Шикізаттан гетероциклді қосылыстарды терең жою және бір мезгілде көмірді сұйылту үдерісінде қолданылатын сутегінің тиімді донорын алу, сондай-ақ мотор отынын алу үшін мұндай шикізатты гидротазалау, каталитикалық риформинг, гидрокрекинг үдерістерді қолдана отырып, қайта өңдеуге ұшырату қажет.

Диссертациялық жұмыс мотор отын компоненттерінің шығымын арттыру және сапасын жақсарту үшін шикізаттан оттегі-, азот-, күкіртқұрамдас және қанықпаған қосылыстарды жоя отырып, көмірді сұйылту дистиллятты өнімдерін өңдеудің тиімді гидрогенизациялық үдерістерін зерттеуге арналған.

Барлық зерттеу жұмыстары алғаш рет өткізілген, нәтижелері Скопус(Scopus) және Thomson Reuters компанияларының ақпараттық базасы мәліметі бойынша нөлдік емес импакт – факторға ие журналда 1 мақала ретінде, БҒСБК ұсынған журналдарда 9 мақала ретінде, сонымен қатар 10 баяндама халықаралық, республикалық ғылыми-практикалық конференциялар мен симпозиумның жинақтарында жарияланған.

Зерттеу жұмысы тақырыбының өзектілігі. Әлемдік потенциалдық 90 %-ға жуық энергия тасымалдаушы органикалық қорларын қатты жанғыштар (көмірлер, тақтатастар, шымтезек, битумды жыныстар) құрайды, олардың ішінде тас көмір басым болып табылады. Көмірді қайта өңдеуде химиялық жолмен алынатын – кокс қара және түсті металлургия үшін негізгі шикізат болып табылады, көмірді қайта өңдеудегі сұйық өнім (смолалар) – әртүрлі коксохимиялық өнімнің қайнар көзі болып табылады. Көмір – әлемдегі қазылып алынатын отынның ең кең тараған түрі. Ол айтарлықтай арзан және өндірістік үрдіс үшін жылудың жоғары температуралық өндірісі және электр көзін өңдіру кезінде пайдалы энергия шығысының таза жоғары мәніне ие.

Көмір әр түрлі органикалық элементтерден құралғандықтан оның негізінде электр энергиясын, газтәрізді және сұйық отын, химиялық шикізат, металлургиялық кокс, белсендірілген көмір, құрылыс материалдарын және де тағы басқа заттарды алуға болады.

Көмірді гидрогенизациялық өңдеу мотор отынының өндірісін арттыру жолының бірі болып табылады. Көмірді сұйылту өнімдерінен мотор отыны

компоненттерін алудағы өңдеу шарттарын зерттеуге арналған жұмыстарда кең кеуекті алюмоникельмолибденді катализатор (АС-24) қатысында мұнайды өңдеу кезінде алынатын мотор отынының стандарт талаптарын қанағаттандыратын дизель отынын гидротазалау арқылы алуға болатындығы көрсетілген.

Соңғы жылдары еуропалық стандарттарға сәйкес тауарлы мотор отындарына қатаң шарттар қойылған. Сондықтан, үрдістің жұмсақ жағдайда өту жолдарын қарастыру үлкен мағына береді. Айта кетсек, көмір дистиллятында тұрақсыз азот, қышқылқұрамды қосылыстар және де полимерленуге бейім қанықпаған көмірсутектер сақталады, бұл өз кезегінде мотор отындарының сапасына әсер етеді. Сондықтан алынған бензинді тікелей мотор отыны ретінде қолдануға болмайды, яғни оған алдымен гидрлеу үрдісін жүргізу қажет.

Отын-энергетикалық ресурстарға тапшылықтың артуы жағдайында, ал мұнай мен табиғи газ қорының құлдырауы жақын болғандықтан келер болашақтың басты энергия тасымалдаушысы ретінде көмір әлемдік экономикада маңызды рөлді иеленеді. Көмір құрамындағы органикалық элементтердің көптүрлілігіне байланысты оның негізінде электроэнергия, газтәрізді және сұйық отын, химиялық шикізат, металлургиялық кокс, белсендірілген көмір, құрылыс материалдары мен көптеген басқа заттарды алуға болады.

Экологиялық және ресурс үнемдеу нормаларын сақтауға бағытталған жоғары эффективті қалдықсыз технологияларды құру мен өндіріске енгізу қажеттілігінің артуын ескерсек, онда көмірді энерготасымалдағыш ретінде рационалды пайдалану мәселелері шешім табуды талап ететін мемлекет деңгейіндегі мәселеге айналып отыр.

Мотор отындарының өндірісін арттыру жолдарының бірі көмірді катализатор қатысында гидрогенизациялық өңдеу болып табылады. Көмір дистилляттарының құрамында мотор отынының сапасына кері әсер ететін гетероатомды қосылыстар, қанықпаған және ароматты көмірсутектердің біршама мөлшері бар. Сондықтан алынған мотор отынын тауарлы отын ретінде тікелей қоданууға болмайды, яғни гидротазалау үдерістерін жүргізу керек.

Профессор Ж.Қайырбеков өз әріптестерімен бірге соңғы 20-жылда көмірден синтетикалық отындар жіне сұйытылған көмір дистилляттарын гидрогенизациялау, гидротазалау реакциялары саласында қарқынды зерттеулер жүргізген. Диссертациялық жұмыс осы зерттеулерді әрі қарай дамыту және оңтайландыру мақсатымен көмірден боксит катализаторы қатысында гидрогендеу арқылы алынған мотор отындарын (бензин, дизель фракциясы) әрі қарай гидротазалау реакциясында Мо-құрамдас катализаторларын қолдануға арналған.

Көмірді сұйылту өнімдерін гидротазалау үдерісінде гетероатомдық қосылыстарды гидрлеудің химизмін анықтау үшін көмір дистилляттарының кинетикалық заңдылықтарын және жылу эффектісінің шамасы мен көмір

дистилляттардың жеке химиялық құрамын анықтау негізгі мәселе болып табылады.

Диссертациялық жұмыс мақсаты. Мотор отын компоненттерінің шығымын арттыру және сапасын жақсарту үшін шикізаттан оттегі-, азот-, күкіртқұрамдас және қанықпаған қосылыстарды жоя отырып, көмірді сұйылту дистиллятты өнімдерін өңдеудің тиімді гидрогенизациялық үдерістерін әзірлеу.

Көрсетілген мақсатқа қол жеткізу үшін келесі міндеттерді шешу қарастырылды:

- «Мамыт» кен орны көмірін алдын ала механохимиялық активтендіру, γ-сәулелендіру, озондау әдістері арқылы сұйық өнім шығымын арттыру;
- тепе-теңдік кинетикалық талдау әдісімен (ТКТ) көмірді гидрогенизациялау үдерісінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлерін анықтау;
- Мо-құрамдас катализатор қатысында қайнау температурасы 360°С дейінгі көмір дистиллятын гидротазалаудың оңтайлы технологиялық параметрін анықтау;
- көмір дистилляттарынан алынған бензин фракциясының құрамын заманауи физика-химиялық әдістермен зерттеу, сонымен бірге гидрогенизаттың топтық және жеке көмірсутектік құрамын анықтау;
- гидрогенизациялық үдерістерді қолдану арқылы көмір дистилляттарын төменкүкіртті мотор отынын алу принципиалды технологиялық сызба-нұсқасын құрастыру;
- көмір дистиллятарын гидробайыту кезінде көмірді сұйылту өнімдерінен гетероатомды және қанықпаған қосылыстарды жою кинетикасын зерттеу және жылу эффектісінің шамасын анықтау.

Зерттеу нысаны: «Мамыт» кен орны көмірі мен сұйылту арқылы алынған қайнау температурасы 360 °С-ге дейінгі көмір дистилляттары.

Ғылыми зерттеу тақырыбы: боксит катализатор қатысында сұйылту, көмірден сұйылту арқылы алынған көмір дистилляттарын Мо-құрамдас катализатор қатысында гидрогенизациялау және гидротазалау, PdS/Al_2O_3 (палладий) катализатор қатысында гидротазартылған шикізаттың ароматты көмірсутектерін гидрлеу.

Зерттеу әдістері. Диссертациялық тақырып бойынша зерттеу жұмысын жүргізу барысында келесідей зерттеу және синтездеу әдістері қолданылған: инфрақызыл спектроскопия, электрондық парамагнитті спектроскопия, ядролық-магниттік спектроскопия, газды хроматография, элементтік анализ, Maple 13 программасында математикалық сызықты емес регрессия әдісі.

Зерттеу деректанулық база және материалдары көмірді озондау, механоактивтендіру және γ-радиациялық сәулелендіру үдерістеріне, көмірден сұйылту арқылы алынған көмір дистилляттарын Мо-құрамдас катализатор қатысында гидрогенизациялау және гидротазалау реакцияларының болжамды механизмдеріне, сонымен қатар аталмыш зерттеу жұмысына қатысты өзге де жаратылыстану саласы бойынша 179 әдебиет көздерін құрайды.

Ғылыми жаңалығы:

Алғаш рет диссертациялық жұмыста:

- тәжірибелік мәліметтерді сызықтық емес регрессия әдісімен математикалық өңдеу арқылы элементтік күкіртпен модификацияланған темір бар катализаторды алдын-ала қосу, механикалық-химиялық өңдеу және радиациялық сәуле арқылы көмірді активтендіру көмірдің парамагниттік сипаттамаларының өзгеруіне, бос радикалдар концентрациясының жоғарылауына әкеледі, бұл сұйық өнімнің шығымдылығын арттырады. Салыстырмалы талдау екі ауыспалы және тәжірибелік мәліметтерден сұйық өнімдердің шығымы функциясының репродуктивтілігін көрсетеді.
- тепе-теңдік кинетикалық талдау әдісімен (ТКТ) Мамыт кен орны көмірін каталитикалық гидрогенизациялау үдерісінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері анықталды;
- сұйытылған көмір дистилляттарын 5 % Mo/Ni-Re катализаторы қатысында гидротазалау нәтижесінде бензин және дизель фракцияларының шығымы артатындығы анықталды;
- гидрлеу үдерісін қолдана отырып, аз күкіртті мотор отынын алудың принципиалды-технологиялық сызба-нұсқасын құрастыру;
- сұйылту арқылы алынған қайнау температурасы 360 °С-ге дейінгі көмір дистилляттарын 5 % Mo/Ni-Re катализаторы қатысында гидротазалау үдерісі нәтижесінде азотты, оттекті, фенолды қоспалардың мөлшері азаятындығы анықталды;
- қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарының гетеротомдық және қанықпаған қосылыстарын гидрогенизациялау реакциялары бірінші ретті теңдеулермен сипатталатындығы болжанды;
- қайнау температурасы 180-360°С болатын көмір дистилляттарын гидротазалау кезінде жылу эффектісінің шамасы шикізат құрамына байланысты 200-220 кДж/кг мәндеріне сәйкес келетіні анықталды.

Зерттеудің теориялық маңыздылығы: Мамыт кен орны көмірін кешенді өңдеудің ғылыми негіздері әзірленіп, каталитикалық гидрогенизациялау үдерісінде көмірдің органикалық массаның айналу механизмнің заңдылығы құрылды. Алғаш рет қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарын гидрогенизациялау реакциясының бірінші реттілігімен сипалатандығы және гидротазалау кезінде жылу эффектісінің шамасы шикізат құрамына байланысты 200-220 кДж/кг мәндеріне сәйкес келетіні анықталды.

Практикалық құндылығы. Мамыт кен орны көмірін өңдеудің жаңа жолодары ұсынылды және синтетикалық сұйық өнімін алу үшін боксит катализатор қатысында гидрогенизациялаудың әдісі құрастырылды. Механоактивтендіру, озондау және радиациялық сәулелендіру әдістермен көмірдің реакциялық қабілеттілігі арттыратын жолдары қарастырылды. Гидроөңдеу әдісімен жоғары сапалы мотор отындары алынды. Көмірді каталитикалық гидрогендеу үдерісінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері тепе-теңдік кинетикалық талдау әдісі арқылы анықталды. Мамыт кен орны көмір дистилляттарын 5 % Mo/Ni-Re катализаторы

қатысында гидротазалау нәтижесінде бензин және дизель фракцияларының шығымы артатындығы және нәтижесінде азотты, оттекті, фенолды қоспалардың мөлшері азаятындығы анықталды. Көмір дистилляттарының гетеротомдық және қанықпаған қосылыстарын гидрогенизациялау реакцияларының жылу эффектісінің шамасы мен реттілігі анықталды. Алынған жылу эффектісінің шамасы технологиялық аппаратқа сәйкес келетін гидрогенизациялау және проектілеу кезінде өтетін реакциялардағы химиялық құрамын бағалау үшін қолданылады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі жағдайлар:

- сұйық өнімдер алуда «Мамыт» кен орны көмірін каталитикалық гидрогенизациялау үдерісінің оңтайлы жағдайларын жасау;
- көмірді алдын-ала озондау, механоактивтендіру және сәулелендіру әдістері арқылы сұйық өнімдердің шығымын арттыру;
- тепе-теңдік кинетикалық талдау әдісімен (ТКТ) көмірді гидрогенизациялау үдерісінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері анықтау;
- қайнау температурасы 360 °С дейінгі көмір дистилляттарын Мо-құрамдас катализатор қатысында гидротазалау жолдары;
- мамыт кен орны қоңыр көмірінен мотор отынының компоненттерін алудың принципиалды - технологиялық сызба-нұсқасын құрастыру;
- көмірді сұйылту өнімдерінен гетероатомды және қанықпаған қосылыстарды жою кинетикасын зерттеу және жылу эффектісінің шамасын анықтау;

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 20 ғылыми жұмыста жарияланды, оның ішінде:

- Скопус (Scopus) және Thomson Reuters компаниялары ақпараттық базасы мәліметтеріне сәйкес нөлдік емес импакт – факторға ие халықаралық ғылыми журналда жарияланған 1 мақалада;
- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда жарияланған 10 мақалада;
- шетелдік және республикалық халықаралық конференцияларда баяндалған он тезистерде;

Диссертацияның құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, үш тараудан, қорытындыдан, 179 басылымды қамтитын отандық және шетелдік әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 123 бетте жазылып, 42 кесте, 41 сурет қамтиды.

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша төмендегідей қорытынды жасауға болады:

Мамыт кен орны көмірді гидрогенизациялау процесі үшін алғаш рет элементарлы күкіртпен модифицирленген боксит негізіндегі жаңа белсенді катализатор алынды және сұйық өнімнің шығымы 62,5% -дан 69,6% -ға дейін арттыру мүмкіндігі көрсетілді. Гирогендеу процесінің нәтижелеріне сызықтық емес регрессия әдісі қолданылды, сұйық өнімдердің шығымы, қысым және элементі күкірт мөлшері арасындағы байланыс орнатылды.

1. Көмірді озондау, механикалық және радиациялық өңдеу әдістерін қолдана отырып, мотор отынын өндіруге жаңа тәсіл ұсынылады және ол алғаш рет көрсетілген:

- көмірді озондау нәтижесінде сұйық өнімдердің шығымы 9,6% -ға артады. Көмірдің озонденуы парамагниттік қасиеттердің өзгеруіне, бос радикалдар концентрациясының жоғарылауына әкеледі, нәтижесінде сұйық өнімдердің шығымы артады
- көмірді механикалық өңдеу кезінде 30 минут ішінде сұйық өнімнің шығымдылығы максималды мәнге жетеді (69,2%). Сызықтық емес регрессия әдісін қолдана отырып, механикалық активтену уақыты мен бос радикалдар концентрациясы арасында функционалдық байланыс орнатылды. Экстремум функцияның екі дәлелімен анықталды.
- көмірдің алдын-ала радиациялық әсерінен 50 кГр-ден 150 кГр-ге дейін артқанда сұйық өнімнің шығымы 63,5% -дан 71,7% -ға дейін артады. Бос радикалдар концентрациясы, әсер ету уақыты және сұйық өнімдердің шығымдылығы арасындағы функционалды байланыс орнатылды.

2. Алғаш рет тепе-теңдік кинетикалық талдау әдісімен (ТКТ) Мамыт кен орны көмірін каталитикалық гидрогенизациялау үдерісінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері анықталды;

3. Алғаш рет сұйытылған көмір дистилляттарын 5 % Mo/Ni-Re катализаторы қатысында гидротазалау нәтижесінде бензин және дизель фракцияларының шығымы артатындығы анықталды;

4. Алғаш рет сұйылту арқылы алынған қайнау температурасы 360 °С-ге дейінгі көмір дистилляттарын 5 % Mo/Ni-Re катализаторы қатысында гидротазалау үдерісі нәтижесінде азотты, оттекті, фенолды қоспалардың мөлшері азаятындығы анықталды;

5. Алғаш рет қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарының гетеротомдық және қанықпаған қосылыстарын гидрогенизациялау реакциялары бірінші ретті теңдеулермен сипатталатындығы болжанды;

6. Алғаш рет қайнау температурасы 180-360°С болатын көмір дистилляттарын гидротазалау кезінде жылу эффектісінің шамасы шикізат құрамына байланысты 200-220 кДж/кг мәндеріне сәйкес келетіні анықталды.

Міндеттерді шешудің толықтығын бағалау. Аталмыш диссертациялық жұмыста алға қойылған мақсатқа жету үшін қойылған міндеттер толыққанды орындалған.

- көмірді өңдеудің жаңа жолдары ұсынылды;
- көмір және қ. темп. 360 ^{0}С-ге дейінгі көмір дистилляттарының физика-химиялық қасиеттері анықталды;
- бензин фракциясының жеке және топтық көмірсутектік құрамы анықталды;
- каталитикалық гидрогенизациялаудың оңтайлы жағдайлары анықталды;
- гидрогенизациялаудың жылу эффектісінің шамасы анықталды;

- гидроегенизациялаудың кинетикалық және термодинамикалық параметрлері анықталды.

Сонымен, диссертациялық жұмыс мақсаты орындалған - мотор отын компоненттерінің шығымын арттыру және сапасын жақсарту үшін шикізаттан оттегі-, азот-, күкіртқұрамдас және қанықпаған қосылыстарды жоя отырып, көмірді сұйылту дистиллятты өнімдерін өңдеудің тиімді гидрогенизациялық үдерістері әзірленді.

Диссертациялық жұмыс ұсынған шешімнің техникалық – экономикалық тиімділігін бағалау. Келтірілген диссертациялық жұмыс аясында ұсынылған шешімдер практикалық тұрғыдан маңызға ие синтетикалық сұйық отынды алу өндірістік кәсіпорынның жалпы сызба-нұсқасында жоғары октанды және цетанды сандарымен төменкүкіртті моторлы жанғыш отынды алу үшін әртүрлі фракциялық құрамды көмір дистилляттарын гидробайыту үдерістері маңызды болып табылатынын тұжырымдауға болады. Ерекше рөл ретінде сутегінің төмен қысымында сапалы төмен ароматты көмірсутегі бар төменкүкіртті мотор отынын алу болып табылады. Отандық және шетелдік ұқсас аналогы жоқ ұсынылып отырған Мамыт кен орынның көмірін гидрогенизациялау өнімдерінің қайта өңдеу әдісінің ғылыми және практикалық маңыздылығы көмір дистиллятарынан құрамында ультратөмен күкірті бар дизель отынын алу үшін жаңа каталитикалық жүйені қолдану және негіздеу. Бұл әдіс арқылы гидробайыту процесін жағдайды қатаңдандырмай барлық қыстық дизель отынының ЕН 590 стандарт талабына сәйкес келетін құрамында күкірті < 0,035% болатын, фильтрлеу температурасы –26°С аспайтын тауарлы синтетикалық дизель отынын алуға болады.