Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

ОӘЖ 544.4:665.73/75 Қолжазба құқығында

СУЙМБАЕВА САЛТАНАТ МАЛИКОВНА

Мотор отындарын алу мақсатында сұйытылған көмір дистилляттарын гидрогенизациялық өңдеу

6D073900 – Мұнайхимия

Философия докторы (PhD)
дәрежесіне іздену үшін дайындалған диссертация

Ғылыми жетекшілері:
химия ғылымдарының докторы,
профессор Қайырбеков Ж.

Гази университетінің
профессоры
Кирали Муртезаоглу
Анкара, Түркия

Қазақстан Республикасы
Алматы 2019

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР 4
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР 5
КІРІСПЕ 6
1 ӘДЕБИ ШОЛУ 9
1.1 Көмірді гидрогенизациялау үдерісінің физика-химиялық негіздері 9
1.2 Гидрогенизациялау үдерісінде органикалық қосылыстар мен көмір дистилляттарын сутегі доноры ретінде қолдану 13
1.3 Сұйыту арқылы алынған көмір дистилляттарын гидрогенизациялық өңдеу 21
1.4 Дизель отынының сапасына қойылатын заманауи талаптар 29
1.4.1 Синтетикалық мотор отындарын алу кезінде қолданылатын технологиялық үдерістері 36
1.4.2 Дизель отынының құрамындағы күкіртті қосылыстарынан құтылу әдістері 41
2 ЭКСПЕРИМЕНТТІ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ 45
2.1. Шикізаттың және катализатордың сипаттамалары 45
2.2. Экспериментті жүргізу әдістемесі және құрал-жабдықтары 45
2.2.1 Гидрогенизациялау үдерісінің сипаттамасы 45
2.2.2 Катализатор дайындау әдістемесі 47
2.3 Көмірді гидрогенизациялаудан алынған өнімдерді анықтаудың физика-химиялық әдістері 47
2.3.1 Газды-хроматографиялық талдау 47
2.3.2 Озонатор құрылымы, жұмыс істеу жағдайы 48
2.3.3 Ядролық магнитті резонанс 48
2.3.4 Электронды парамагнитті резонанс 49
2.3.5 Инфра-қызыл спектроскопия 50
2.3.6 Газдардың тығыздығын пикнометр көмегімен анықтау 50
2.3.7 Йод санын анықтау 51
2.3.8 Күкірт мөлшерін анықтау 52
2.3.9 Тығыздығын пикнометр көмегімен анықтау 53
2.3.10 Сыну көрсеткішін рефрактометр көмегімен анықтау 53
2.3.11 Фракциялық құрамын талдау 55
2.3.12 Элементтік құрамын анықтау 55
2.4. Өлшеулер мен нәтиже қателіктері 56
3. МАМЫТ КЕН ОРНЫНЫҢ КӨМІРІНЕН СҰЙЫҚ ӨНІМ АЛУ 57
3.1. Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялауда модифицирленген теміркұрамды катализаторды қолдану және алдын ала озондау 57
3.2. Мамыт кен орны көмірін каталитикалық гидрогенизациялау үдерісінің тереңдігіне механохимиялық активтендіру мен γ-радиацияның әсері 64
3.3 Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау үдерісінің кинетикасы мен термодинамикасы 70
4 МАМЫТ КЕН ОРНЫ КӨМІР ДИСТИЛЛЯТТАРЫН 78

ГИДРОТАЗАЛАУ ЖӘНЕ ОНЫҢ КИНЕТИКАСЫ МЕН ЖЫЛУ ЭФФЕКТІСІ

4.1.Қайнау температурасы 180 ^{0}С-ге дейінгі бастапқы және гидротазартылған көмір дистилляттарының сипаттамаларын анықтау 78
4.2.Көмір дистилляттарынан алынған бензин фракциясының құрамын ЯМР-әдісімен зерттеу 85
4.3.Қайнау температурасы 180-360 °С болатын бастапқы және гидротазартылған көмір дистилляттарының сипаттамаларын анықтау. 93
4.3.Қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарын гидротазалау реакциясының жылу кинетикасы 97
4.5.Қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарын гидротазалау реакциясының жылу эффектісі 104
ҚОРЫТЫНДЫ 109
ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ 111

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Ұсынылып отырылған диссертациялық жұмыста стандартқа сәйкес келесі сілтемелер қолданылған:

МемСТ 7.1-2003 - Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.

МемСТ 7.32-2001 - Кітапханалық және баспа ісінің ақпараттық стандарттар жүйесі. Ғылыми-зерттеу жұмысының есебі. Рәсімдеудің құрылымы мен ережелері.

МемСТ 7.9-95 - Кітапханалық және баспа ісінің ақпараттық стандарттар жүйесі. Реферат және аңдатпа. Жалпы талаптар.

МемСТ 8.417-81 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Физикалық өлшемдердің бірліктері.

МемСТ 8.315-97 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.

ҚРСТ ИСО/МЭК 17025-2007 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Сынақ және калибрлік зертханалар біліктілігінің жалпы талаптары.

МемСТ 8.563-2009 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері (әдістері).

МемСТ 25336-82 - Зертханалық шыны ыдыс пен құралдар. Типтері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МемСТ 1770-74 - Зертханалық өлшегіш шыны ыдыстар. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, сынауықтар. Жалпы техникалық шарттар.

МемСТ 20292-74 - Сыйымдылығы 100, 200, 500, 1000 мл өлшегіш колбалар. Техникалық шарттар.

МемСТ 2922-91 - Зертханалық шыны ыдыс. Градуирленген пипеткалар.

МемСТ 29252-91 - Зертханалық шыны ыдыс және жабдық. Бюреткалар. Жалпы талаптары.

МемСТ 13646-68 – Дәл өлшеуге арналған шыны сынап термометрлер.

МемСТ 6709-72 - Дистилденген су.

МемСТ 12.1.008-76 – Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

МемСТ 1058-75– Мазут.

МемСТ 1347-2005 – Мұнай. Жалпы техникалық шарттар.

МемСТ 52714-2007 – Автомобильді бензин. Капиллярлы газды хроматография әдісі арқылы жеке және топтық көмірсутектік құрамын анықтау өлшемі.

МемСТ 2177-99 – Мұнай өнімдерінің фракциялық құрамын анықтайтын өлшем.

СТБ 1276-2001 – Іштен жанатын қозғалтқыштарға арналған отынның көрсеткіштерін анықтау әдісі.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТПАЛАР

КОМ – көмірдің органикалық массасы
КОҚ – көмірдің органикалық құрамы
ПТ – пастатүзгіш
Кт – катализатор
КС-көмірсутектер
ПТ – пастатүзгіш
ПОМ-пастаның органикалық массасы
ССӨ – синтетикалық сұйық өнім
ССО – синтетикалық сұйық отын
СӨШ- синтетикалық сұйық шығымы
СӨ – сұйық өнім
АКМ – алюмокобальтмолибден
АНМ – алюмоникельмолибден
Қайн. темп. – қайнау температурасы
Қ.н. – қайнау нүктесі
Қ.б. – қайнаудың басы
Қ.с – қайнаудың соңы
кг – килограмм
г – грамм
мг – милиграмм
мл – миллилитр
т – тонна
нм – нанометр
мкм – микрометр
млн – миллион
с – секунд
мин – минут
сағ – сағат
МПа – мегапаскаль
К – Кельвин
ЭПР – электронды парамагнитті резонанс
ЯМР – ядорлық магнитті резонанс
ИҚ – инфра-қызыл спектроскопия

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс «Мамыт» кен орны көмірінен сұйылту арқылы алынған дистиллят өнімдерді каталитикалық гидрогенизациялау үдерісін зерттеуге арналған.

Тақырыптың өзектілігі.

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.

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.

Жұмыстың 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 нысандары. Жұмыстың зерттеу нысаны ретінде «Мамыт» кен орны көмірі мен сұйылту арқылы алынған қайнау температурасы 360 °С-ге

дейінгі көмір дистилляттары. Зерттеу пәні ретінде көмір дистилляттарын Мо - құрамдас катализатор қатысында гидрогенизациялау үдерісі қарастырылды.

Ғылыми жаңалығы.

- Мамыт кен орны көмірін модифицирленген темір құрамды катализатор қатысында алдын-ала механоактивтендіріп, озондап және радиациялық сәулелендіріп, гидрогенизациялау үдерісін жүргізу нәтижесінде сұйық өнімдер шығымы артатындығы анықталды. Эксперимент нәтижелері бірінші рет сызықты емес регрессия әдісі арқылы математикалық жолмен өңделді;
- 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;
- 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. Жылу эффектісінің алынған мәндері тиісті технологиялық аппараттарды жобалау және гидробайыту кезінде өтетін реакциялардың химизмін бағалау үшін пайдаланылуға болатындығы анықталды.

Жұмыстың басты практикалық маңыздылығы

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.

Қорғауға ұсынылған негізгі мәселелер:

- 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 180-360 °С болатын 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;

Негізгі ғылыми жұмыстармен байланысы: Диссертациялық жұмыс «Жаңа химиялық технология және материалдар» ҒЗИ-ның келесі тақырыптағы № AP05151787 "Гидрогенизациялық үрдістерді қолдана отырып, көмірлі дистилляттардан төменкүкіртті дизель отынын алудың технологиясын жасау" (мемлекеттік тіркеу № 0118 ҚР 00226) жоба жоспарына сәйкес жүргізілді.

Диссертациялық нәтижелерді алуға автордың жеке басының қатысуы: автор ғылыми әдебиеттерді қарастырып, сараптаған және көмірден «жасанды сұйық отын» бөліп алып, жаңа Мо-құрамды катализаторлар катализаторларды синтездеп, каталитикалық активтілігін гидрогенизациялау үдерісінде зерттеген, эксперимент нәтижелерін жинақтау, сараптау, қорытындылауды жүзеге асырды. Орындалған жұмыс нәтижелері республикалық, халықаралық ғылыми-практикалық конференцияларда жарық көрді.

Жұмыстың жарияланымдары: Зерттеу нәтижелері «Фараби әлемі» атты жас студенттер мен ғалымдардың халықаралық конференциясында (Алматы 2017-2019); IV Халықаралық Ресей-Қазақстандық ғылыми-практикалық конференциясында (Алматы, 2018); V Халықаралық Ресей-Қазақстандық ғылыми-практикалық конференциясында (Новосибирск, 2019); VII Халықаралық Ресей-Қазақстандық симпозиум «Кузбасстың көмірхимиясы мен экологиясы» (Кемерово 2018); Химия және химиялық технология бойынша IX халықаралық Бірімжанов съезінде (Алматы, 2016); «Мұнай химиясы және мұнай өңдеудегі экологиялық және ресурс үнемдеу» халықаралық ғылыми-техникалық конференциясында (Салават қ., Ресей, 2017); «Химический журнал» ISSN 1813-1107 журналында (Алматы, №2 (58) 2017; №3 (59) 2017, №4 (60) 2017); «Промышленность Казахстана» ISSN 1608-8425 журналында (Алматы, №2 2017, №1 (102) 2018); Қарағанды университетінің хабаршысы ISSN 2518-718X (Қарағанды №3 (91) 2018); ҚазҰУ хабаршысы ISSN 1563-0331 (Алматы №1 (92) 2019); Scopus базасына кіретін «Химия твердого топлива» ISSN 0023-1177 (Москва №2 2018); «Solid Fuel Chemistry» (IF=0.213) ISSN 0361-5219 (Allerton Press, Inc., № 2(52) 2018) журналдарында баяндалды және талқыланды.

Басылымдар: Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша жалпы 20 жұмыс жарық көрген соның ішінде 10 мақала, 10 баяндама тезистері

Диссертация құрылымы мен көлемі: Диссертациялық жұмыс кіріспеден, үш тараудан, қортындыдан, 179 басылымды қамтитын отандық және шет елдік әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 123 бетте жазылып, 42 кесте мен 41 суретті қамтиды.

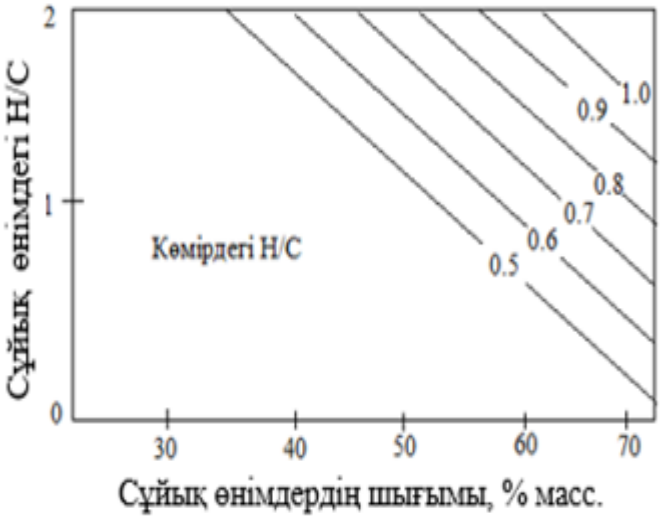
ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Көмірді гидрогенизациялау үдерісінің физика-химиялық негіздері

Газдан алынған сұйық отынды газификациялау мен синтездеуді салыстырғанда көмір пиролизі мен гидрогенизациялау үдеріс кезінде көмір сұйық өнімдерге максималды айналады және сутегіні ұтымды пайдаланылады. Метаморфизм дәрежесі және көмірдің органикалық массасы (КОМ) құрылысының ерекшеліктеріне байланысты өзгеретін көмірдегі H/C атомдық қатынасының шамасы бойынша мұнайдан алынатын мотор отындарындағы H/C мәндерінен төмен. Сондықтан, газ фазасынан молекулалық сутегін пайдаланбай көмірден сұйық отындарды алу, көміртекті массасының елеулі мөлшерінің пайда болуын болжайды (мысалы, жартылай кокс немесе кокс). Бұл кезде сұйық өнімдердің шығымы және H/C қатынасы бастапқы көмірдегі H/C мәндеріне айтарлықтай тәуелді болады:

$$Y = \frac{12}{Z\left(1+\frac{12}{X}\right)-1} \quad (1)$$

мұндағы, X – көмірдегі H/C қатынасы; Y – сұйық өнімдердегі H/C қатынасы; Z – сұйықтың шығымы, массалық үлесі. (1) теңдігінің графикалық шешімі 1-суретте көрсетілген.



Сурет 1 - Көмір мен сұйылту өнімдегі H/C қатынасының өзара байланысы (бастапқы көмірдегі сутегінің толық өзгеруі кезінде) [1]

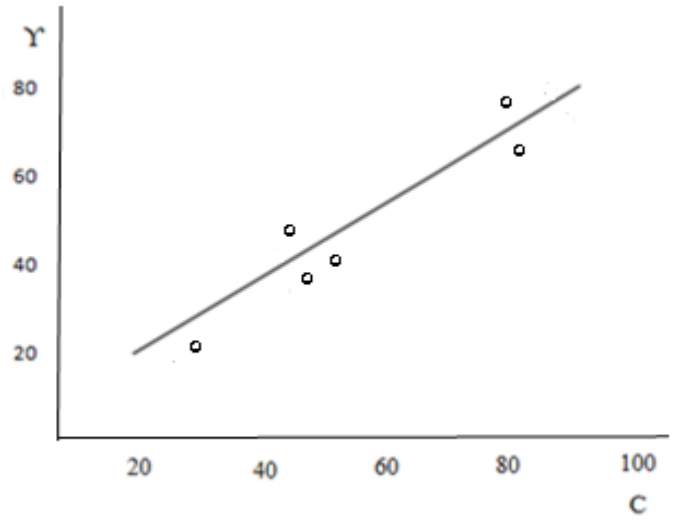
Сонымен қатар, көмірді сұйылту барысында төмен және жоғары қайнайтын фракцияларымен қатар, өңделмеген қалдықтың біршама мөлшері түзіледі.

Үш өлшемді тігілген полимер ретінде КОМ құрылымдық моделіне сәйкес, гидрогенизациялау кезінде негізінен метилендік және эфирлік көпіршелер түріндегі лабильді валентті байланыстардың үзілуі болжанады. Сондықтан,

тиісті радикалдарды рекомбинациялау кезінде пайда болатын байланыстар ұқсас болуы тиіс. Көмірдің моделі өздігінен ассоциацияланған мультимер ретінде негізделуімен жақсы түсіндіріледі. Метаморфизм үдерісінде қалыптасқан донорлық-акцепторлық байланыстар температураның әсерінен активті топтарды босата отырып, әлсірейді немесе бұзылады. Макромолекулалар жылулық қайта бағдарлау нәтижесінде құрылымының бос реакциялық-қабілетті химиялық өзара әсерлесу жағдайы жасалынады.

Тәжірибелік зерттеулер көрсеткендей, [1] жұмыста нәтижелері келтірілген, конденсациялар моно мен полифенолдық қосылыстардан тұратын, бензолда ерімейтін пиридин экстракт фракцияларында неғұрлым жоғары дәрежеде ұшырайды. Осыған байланысты, көмірді сұйылту үдерісінің еріткіштеріне қосымша талап қойылады, ол бөлшектенген өздік ассоциаттың макромолекулаларының конденсациялаудың жанама реакцияларын болдырмау керек.

Көмірді гидрогенизациялау кезінде, әсіресе сутегінің жоғары емес қысымда сутегі доноры – көмірге атомдық сутегін беретін органикалық қосылыстары маңызды рөл атқарады. Ароматты көмірсутектер, әсіресе полициклдік, белгілі бір жағдайда электронға ұқсас, бұл төмен орналасқан еркін молекулалық орбитальдармен байланысты. Бұл электрондық тығыздықта акцепторлар ретінде ароматты қосылыстардың қатысуы донор-акцепторлы өзара әрекеттесуіне әкеледі. Бұдан басқа, sp^2 электрондық конфигурациясы бар көміртегі атомдары протонға жақындайды. Бұл атомдар еркін валенттілік индекстерінің жоғары мәндерімен сипатталады, соның арқасында қанықпаған байланыстар бойынша қосылуы немесе көмір макромолекулаларының еркін радикалдары кешенін құруы мүмкін. Ароматты қосылыстардың барлық қасиеттері олардың қатысуы кезінде көмірдің сұйылту дәрежесі жоғарылайтынын көрсетеді (2-сурет).



Сурет 2 - Көмірдің айналу дәрежесінің (Y, %) еріткіштегі нафталин мен фенантрен гомологының құрамына (С, %) тәуелділігі [1]

Егер сұйық өнімдерді 1,0 сағат бойы 550 °С температурада термиялық еріту кезінде шламның шығымы 43 % болса , онда ароматты қосылыстарды 14 % мөлшерде қосу қатты қалдық түзілуін айтарлықтай төмендетеді: дифенил қатысында 22 % - ға, антраценде 21 % - ға, фенантрен 19 % - ға, нафталин 12 % - ға. Бұл қосылыстарды қолдану тиімділігі олардың электронға ұқсастығын жақындатады.

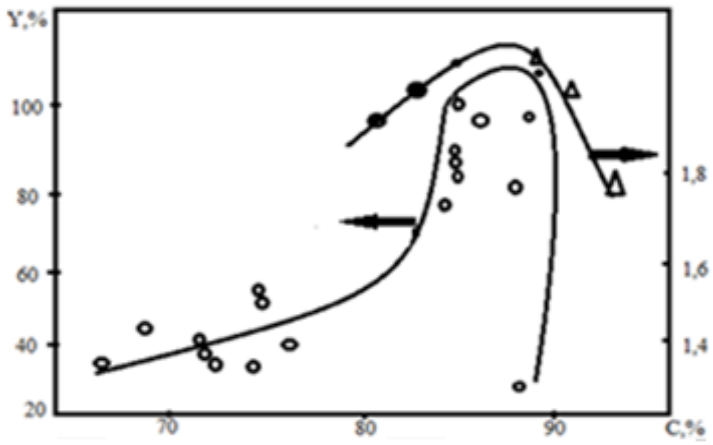
Конденсациялау реакциясы бірінші жақындағанда екінші реттілікпен өтуі тиіс болғандықтан, сұйық өнімдерінің қоспасы еріткішпен сұйылту әсерін ескеру керек. Ароматты қосылыстар (пирен және флуорентен мысалында) [1], көмірді сұйылту кезінде моно - және диметил туынды түзілуімен алкилденеді. Бұл жағдайда көмір құрылымында ароматты көмірсутектердің бүйір алифатикалық орынбасарлардың деструкциясы кезінде пайда болатын метильді радикалдарға ұқсастығы пайда болады. Сонымен, көмірді сұйылту кезінде сутегі доноры ретінде ароматты қосылыстарды қолдану көмірсутегі газдарының шығымының біршама төмендеуіне ықпал етеді.

Ароматты құрылымды молекулалары бар еріткіштердің тағы бір маңызды функциясы оларды сутегі тасымалдаушы ретінде қолдану болып табылады. Н атомын C_{ap} қосу үшін С-Н байланысы немесе сутегі атомы ароматты жүйе жазықтығынан шығуы тиіс. С-Н байланысының деформациялық тербелісі - 800 $см^{-1}$ жиілікке ие, яғни тербелмелі квант 0,1 эВ құрайды.

Больцман Заңы бойынша 450 °С температурада таралуы С-Н байланысының бірінші қозғалған тербеліс деңгейінің 16,1 %, ал екіншісі - 3,3 % қоныстануына сәйкес болады. Сонымен, көмірді сұйылту жағдайында ароматты молекулалардағы сутегі атомы жазықтықтан шығуы әбден мүмкін, яғни жазықтықтан шыққан көміртектің атомына қосымша сутегі атомының қосылуын жеңілдетеді. Донорлық-акцепторлы өзара әсерлесу немесе электронды тікелей басып алу кезінде электрондардың тығыздығының артық болу жағдайында сутегінің қосылуы одан әрі жеңілдетілуі тиіс.

Сонымен қатар, ароматты молекулалардағы аз гидрленген сутегі өте қозғалмалы, бұл қосылыстардың сутегіні тасымалдаушы рөлі ретінде анықтайды. Ароматты қосылыстардың бұл ерекшелігі 3-суретте анық көрінеді, онда 400 °С температурада, 60 минут ішінде пирендегі (сол жақ шкала) әртүрлі көмірдің ерігіштігі бойынша деректер келтірілген [1]. Осы суретте Н. Д. Русьяноваың деректері бойынша құрастырылған, ұзақ толқынды электронды өту энергиясының көмірде көміртегі құрамына тәуелділігі (оң жақ шкала) көрсетілген [2].

Екі қисықтың симбатты сызығы мен гидроароматтық құрылымдарда электрондық қозу энергиясын ароматты қосылыстарын салыстырғанда анағұрлым жоғары және көмірдегі гидроароматты құрылымдар С = 82-87 % көміртектену дәрежесіне тән екенін көрсетеді.



Сурет 3 - Көмірдің айналу дәрежесінің (сол шақ шкала, %) және ұзақ толқынды жұтылу сызығы энергиясының (оң жақ шкала, эВ) көмірдегі көміртек құрамына тәуелділігі

Көмірді сұйылту қарқындылығына ароматты көмірсутектер аз гидрленген түрінде пастатүзгіш құрамында болатын ішінара донор-тасымалдаушы 20-30 % сутегі көп әсер етеді. Реакциялық қоспада бұл қосылыстардың болуы сұйық өнімдерге деструкциялау температурасына дейін қыздыру кезінде көмір мультимерінің ассоциаттарының конденсациялау мен рекомбинациялау реакцияларының жүруін болдырмай, түрлендірудің бастапқы сатыларында көмір заттарына сутегі беруі жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

Донор-тасымалдаушы сутегінің қатысу кезінде реакция механизмі өзгереді, атап айтқанда – көмір оттегісі (20-23 % дейін) негізінен су емес, көміртегі оксидтері түрінде шығарылады, бұл үдерістегі сутегі шығынын айтарлықтай қысқартады.

Көмірді гидрогенизациялау сатылары үшін әртүрлі фракциялық құрамы бар көмір дистилляттарын гидробайыту кезінде көмірмен араластыруға (1:1 арақатынасы) қолданылатын пастатүзгіш құрамына кіретін қосылыстардың құрылымы маңызды рөл атқарады.

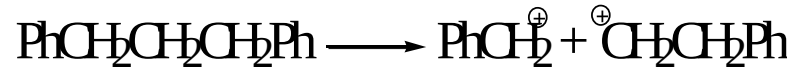
Пастатүзгіш донор-сутектік қасиеттерге ие болуы тиіс және бастапқы сатыда сұйылту кезінде алынатын көмір квазикомпоненттерінің конденсациялаудың қосымша реакцияларында құрамында сутегі компоненттерін тұрақтандыратын ингибиторлардың қасиеттеріне ие қосылыстар болуы қажет. Мұндай қосылыстар табылды және отандық үдерістер үшін ұсынылды [3], олардың қатысуымен көмірдің сұйылту дәрежесі 10-15 % - ға өсті. Сутегінің жоғары қысымда (20-30 МПа) өтетін көмірді гидрогенизациялаудың үдеріс кезінде пастатүзгіш донор-сутектік қасиеттері үрдістің өзінде қалыптасады. Бұл қасиеттерді жоғары емес қысымда (6-10 МПа) көмірді гидрогенизациялау жоғары қайнайтын фракциялары бар (қайнау температурасы 400 °С болатын) қоспадан (70 мас. %) қайтару бөлігінде (30 мас. %) қалыптастыру ұсынылды. Гидротазалау үшін жоғары активті, арнайы дайындалған гетерогенді катализаторлар қолданылады [4].

1.2 Гидрогенизациялау үдерісінде көмір дистилляттарын және органикалық қосылыстарды сутегі доноры ретінде қолдану

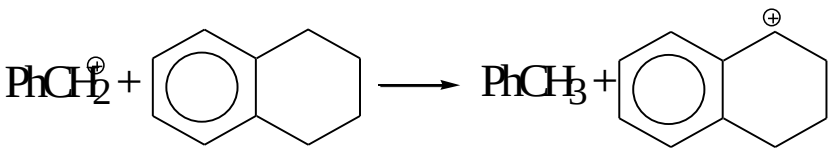
Пастатүзгіш-донорларынан көмір заттарына сутегіні беру реакцияларын оңтайландыру көмірді сұйылту мәселелерінің бірі болып табылады [5]. Термодинамикалық есептеулер мен донорлар молекулаларының сутегімен қанығудың оңтайлы деңгейінің қажеттілігі белгіленген [6]. Анықталған заңдылықтар эксперименттi түрде расталды. Декалин ерітіндісінде (1:1) Кузбасс тас көмірін [7] гидрогенизациялау кезінде (10 МПа, 375 °С, 60 мин.) көмірдің сұйылту дәрежесі 14,5 % құрады, сонымен бірге көмірге атомдық сутегінің 0,1 % - дан кем берілді, сәйкесінше тетралин үшін бұл мәндер 39,0 және 0,7 % құрады. Қайнау температурасы 300 °С болатын және әртүрлі гидрлеу дәрежесі бар көмір дистилляттарының донорлық қабілетін зерттеу көмірді сұйылту өнімдерінінің құрамына қарағанда пастатүзгіш 1,0-1,2 % сутекке артық болуы тиіс екенін көрсетті.

Әр түрлі типті орынбасарларды донор құрылымына енгізу термодинамикалық және кинетикалық сипаттамаларға да әсер етеді. Мәселен [8], тетралинді оның гидрокситуындыларын 1,2,3,4-тетрагидро-5-гидроксинафталинына ауыстыру көмірдің салыстырмалы жағдайында 49 %-дан 85 %-ға дейін айналуын арттырады. Осындай жоғары шығымдар о-гексилфенолды пайдалану кезінде де байқалды.

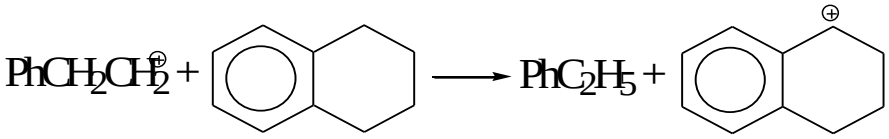
Бір уақытта гидрлейтін және донор-акцепторлы қасиеттері бар гидроароматтық қосылыстар ерекше қызығушылық тудырады. Соңғысы өздігінен ассоциацияланған мультимер тұрақтылығын төмендету және макромолекуланың ассоциаттан шығарылған макромолекулалардың конденсациялау реакцияларын болдырмау үшін қажет. Ал гидрленетін қасиеттер сұйылту механизмінің екі негізгі реакциясын жүзеге асыру үшін пайдаланылады, атап айтқанда: деструкция кезінде байланыстардың үзілген орны бойынша сутекті қосу және сутегін ароматты құрылымдарға енгізу. Осы реакциялардың кезеңдері төменде берілген [8]:



(2)



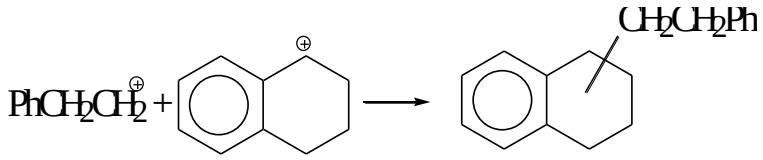
(3)



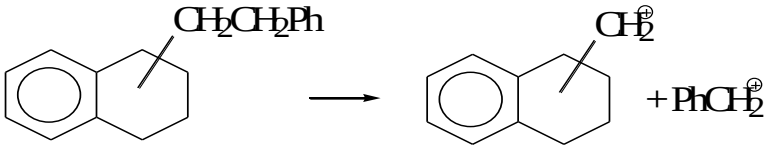
(4)



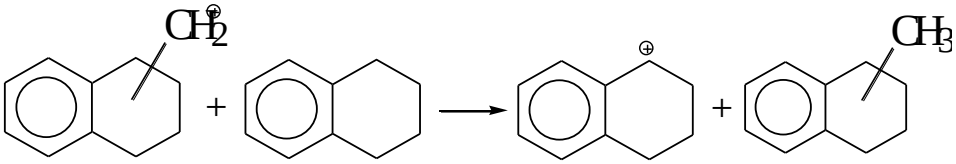
(5)



(6)



(7)



(8)

1,2 және 1,4-дигидронафталиннен фенантренге, антраценге және стильбенге сутегінің берілуінің реакцияларын зерттеулері көрсеткендей, ароматты қосылыстардың гидрленуі бос - радикалды механизм бойынша сатылы өтеді және сутегі мен көміртек атомдарымен донордың молекуласының байланысы маңызды мәнге ие болады.

Қайнау температурасы 190-425 °С болатын көмір дистилляттарын кең кеуекті алюмоникельмолибден катализатор қатысында гидробайыту кезінде гетероатомды қосылыстардың канықпаған және ароматты қосылыстардың гидрогендеу дәрежесіне тетралин концентрациясының әсері зерттелді [9]. Көрсетілгендей, реакциялық қоспаға сутегі донорының 9,5 - 47,5 % мөлшерін қосу қанықпаған қосылыстардың гидрогендеудің дәрежесінің ұлғаюымен жүреді. Ал басқа бір жағдайларда ароматты көмірсутектердің, сондай-ақ құрамында оттегі бар қосылыстар, күкіртқұрамдас қосылыстарды жою дәрежесіне аз әсер етеді және азотқұрамдас қосылыстардың кластарының айналуына іс жүзінде әсер етпейді.

Көмір дистилляттарын сутегінің активті донорымен (тетралин) қоспасында гидротазалау, Н-донорсыз гидротазалаумен салыстырғанда анағұрлым тиімді өтеді. Гетеротомды қосылыстар мен қанықпаған көмірсутектерді бір мезгілде терең жою, сондай-ақ газ түзілуін төмендету және газ фазасынан молекулалық сутегінің шығынын азайту үшін реакциялық қоспадағы тетралин концентрациясы 30 %-дан аспауы мүмкін.

Көмірді сұйылту өнімдерінің гетеротомды қосылыстар, қанықпаған және ароматты қосылыстардың гидрогендеу реакциялары осы қосылыстардың концентрациясы бойынша бірінші ретті қосынды реакцияның сандық тиімді константасымен сипатталады [9]:

$$k_{\Sigma} = \frac{2{,}303}{\tau} \lg\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \qquad (19)$$

мұндағы, α – әртүрлі қосылыстар классының айналу дәрежелері, (массалық үлес); τ – контактының шартты уақыты, с.

Көмірді гидрогенизациялау үдерісінде Н-донорларды қолдану, көмірдегі концентрациясымен салыстырғанда гидрогенизациялау өнімдеріндегі сутегінің құрамын арттыру қажеттілігімен байланысты, ол Н/С атомдық қатынасының мәні бойынша бағалануы мүмкін, Канско-Ачинский бассейнінің қоңыр көмірі үшін ≈ 0,85-ке тең және Кузбасстың газ көмірі үшін ≈ 0,8-ге тең, ал мотор отындары компоненттерінің Н/С параметрі ретінде > 1,8-ді құрайды. Н-донорлар көмір мультимерінің деассоциациясына ықпал етеді, органикалық массаның макромолекуласының сұйық фазасына ауыстырылған деструкция өнімдерін тұрақтандырады және гетероатомды қосылыстарды жою реакциясын қалыптасдырады [10, 11]. Сутегі донорларының реакциялық қабілетін болжау үшін, көмірді сұйылту кезінде өтетін тән реакцияларға арналған термодинамикалық есептер циклі орындалды [12].

Көмірді сұйылту кезінде сутегінің берілу реакцияларында акцепторлардың рөлін көмірдің органикалық массасының құрылымының өздік ассоциаты мен сұйық фазаға өтетін ассоциаттардың компоненттерінің атқарады. Бірінші жағдайда сутегінің тасымалдануы нәтижесінде сутегімен құрылымның "қопсыту" есебінен жартылай қанығуы кезінде молекулааралық байланыстар әлсірейді және бұл сұйылтудың бастапқы кезеңдеріне ықпал етеді. Содан кейін үдеріске ұқсас өтетін деассоциациялаумен бірге неғұрлым терең гидрленумен жүреді. Төмен молекулалы өнімдерді алу, валентті С-С байланысы бойынша деструктивті гидрогендеу, сондай-ақ С-О, С-N, С-S байланыстары бойынша гетероатомдық компоненттер үлесінің және гетероатомдарды жою кезінде байланыс беріктігі әлсірейтін сұйық фазалық ассоциаттардың концентрациясының азаюы жүреді [13].

Термодинамикалық есептеулер үшін авторлар [13], бірқатар метаморфизм көмірінің құрылымы бойынша акцепторлы модельдер таңдалынды, атап айтқанда, 2-4 сақиналар саны бар ароматты көмірсутектер, Ph-M-Ph "Көпір" типті валентті байланысы бар қосылыстар, мұнда М-метилендік, не метилен-оттекті байланыстары, сондай-ақ π- электрондық кернеу тізбегіндегі гетероатомдары бар акцепторлар (пиррол, фуран, тиофен және олардың бензо- және дибензиялық, фенол, анилин т. б.) Донор ретінде ең белсенді қосылыстар - гидротуынды ароматты қосылыстар, сондай-ақ молекулалық сутегі қолданылды. Кванттық-химиялық және кинетикалық әдістемелерді пайдалана отырып, термодинамикалық параметрлерге жүргізілген бағалау және көмірді гидрогенизациялау үдерісі тепе-теңдік сапасы бойынша алынған деректер үшін сутегі донорының жарамдылығын бағалауға мүмкіндік береді.

Жалпы сутегі берудің химиялық реакциясы осылай көрінеді:

$$a_1A + a_2D \rightarrow a_3A(+H) + a_4D(-H), \qquad (10)$$

мұндағы, А – акцептор; D - донор; А (+Н) - ішінара (немесе толық) гидрирленген акцептор; D (-Н) - аз (немесе толық) дегидрирленген донор; a_1,a_2, a_3, a_4 – стехимометрлік акцепторлар.

Реакциядағы энтальпия ΔH_r мен энтропия ΔS_r өзгерісі жылу (ΔQ) мен энтропия (ΔS) компоненттерін ескере отырып, Гесс заңы бойынша анықталған.

Сутегі берілу реакциясы үшін ΔG_r реакциясының изобарлық потенциалы (Гиббс энергиясы) есептелінеді:

$$\Delta G_r=\Delta H_r - T\Delta S_r \quad (11)$$

мұндағы, ΔH және ΔS_r – сәйкесінше, энтальпия мен энтропия өзгерістері.

Бұл кезде реакция тепе-теңдік константасы мынадай формула бойынша анықталды:

$$K_r=\exp(-\Delta G/RT), \quad (12)$$

мұндағы, R-универсалды газды тұрақты; Т – абсолютті температура, К.

Есептеу, идеалды газға жақын стандартты термодинамикалық жағдайлар үшін (температура 25 ^{0}С, қысым 101, 325 кПа) жүргізілді. Термодинамикалық есептеулер нәтижесінде сутегі донорының оңтайлы құрылымының өлшемі табылды [13,14]. [12,14-16] жұмыстарда әртүрлі донорлар мен белгілі бір акцептордың қатысуымен реакция энтальпиясының және жылдамдығының константаларының арасындағы корреляция негізінде С-Н байланыс энергиясын бағалау жүргізіледі. Н-донордың реакциялық қабілетінің индексі ретінде жылдамдық тұрақтылығының мәні қолданылды (1 кесте).

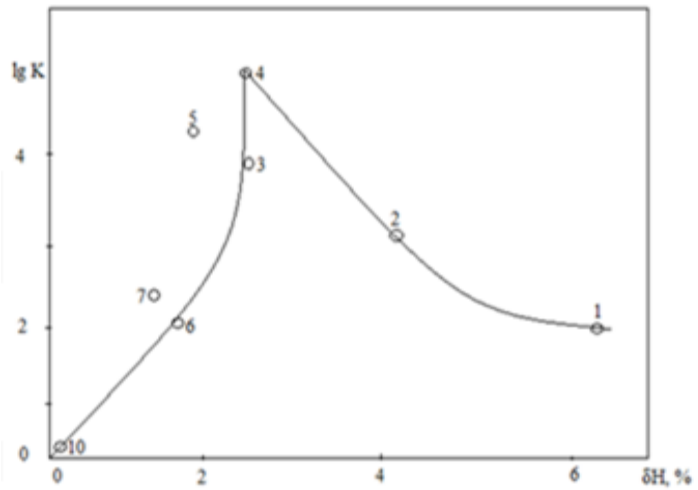
1 - кестеде көрсетілгендей, бұл индекстің мәні донор молекуласындағы сутегінің құрамымен анықталады. Ароматты қосылыстан тиісті гидротуындыға көшу кезінде сутегі құрамының оңтайлы мәні ≈ 1,5 % құрайды (4 сурет).

Сондай-ақ, Н-донор құрылымының оңтайлылығының қосымша критерийі ароматты сутегі H_{ar} болуы мүмкін (1 кесте). H_{ar} > 4,0-4,5 % паста түзгіштің тиімділігі күрт төмендейді.

Кесте 1 - Сутегі донорларының құрамы мен кинетикалық сипаттамалары [12]

Қосылыстар	Сутегі құрамы		δН*, %	Lgk**
	$H_{жал}$	H_{ar}		
Декалин (1)	13,12	0	6,83	1,16
Тетралин (2)	9,15	3,05	2,86	1,89
1,2-дигидронафталин (3)	7,74	4,65	1,45	3,00
1,4-дигидронафталин (4)	7,74	4,65	1,45	4,13
9,10-дигидроантрацен (5)	6,71	4,47	1,05	3,48
9,10-дигидрофенантрен (6)	6,71	4,47	1,05	2,12
4,5-дигидропирен (7)	5,92	4,98	0,95	2,51
Флуорен (8)	6,06	4,85	-	2,84
Толуол (9)	8,75	5,47	-	0,57
Нафталин (10)	6,29	6,29	-	0

*Ароматты көмірсутекке қатысты сутегі құрамының артуы;
**275 ^{0}С температурада трифенилметильді крадикалғы сутегінің бері жылдамдыңының логарифмдік константалары



Сурет 4 - Н-донорлардағы сутегі құрамының ұлғаюының олардың реакциялық қабілеті индексіне әсері (қосылыстардың нөмірлері 1 кестеде) [12]

Модельдік қосылыстар мен реакциялардың термодинамикалық талдауынан туындайтын негізгі заңдылықтар көмірдің реакциялық орталықтарына және сұйылту кезінде өтетін химиялық реакциялардың көпсанына қарамастан көмірді гидрогенизациялаудың жалпы үдерісі үшін де орындалады. Бұл әртүрлі түрдегі реакцияларда (ароматты ядроларды гидрлеу, гетероатомдарды элиминациялау, деструктивті гидрогендеу) Н-донорлар әсерінің симбаттылығымен және әр типті реакциялар үшін кинетикалық және термодинамикалық факторлардың коррелирленуімен байланысты.

[14] жұмыста көрсетілгендей, дигидро -, октагидро-және пергидроантрацен қатарындағы С - Н байланыс беріктігі 327-ден 356-ға дейін және 374 кДж/моль артып, сәйкесінше ол көмірді сұйылтудың жылдамдығының константаның төмендеуіне әкеледі (донордың молекуласының сутегінің біратомына есептегенде) $0,93x10^{-4}$-дан $0,56x10^{-4}$ және $0,25x10^{-4}$ $с^{-1}$-ке дейін. Орынбасарлардың донорлар молекулаларындағы тепе-теңдік тұрақтылығына әсері жөніндегі деректер тиісті орынбасарларды таңдау арқылы гидроарматты Н-донорлардың активтілігін арттыру мүмкіндігін көрсетеді. Мысалы, гидроксильді топты 5 жағдайға енгізу таскөмірді гидрогенизациялау кезінде 1,2,3,4-тетрагидронафталин молекуласы сұйық өнімдердің шығымын 85 % - ға дейін жоғарылатады [3]. H_2 диссоциациясын жеңілдететін жоғары тиімді катализаторларды пайдалану кезінде атомдық сутегінің айтарлықтай активтілігі түрлі көмірді сұйылту жылдамдығының артуына ықпал етеді. Бұл жағдайда каталитикалық сұйылту жылдамдығының тұрақтысы термиялық үдерістің тұрақтылығынан 10-1000 есе артық болуы мүмкін [10].

Термодинамикалық тұрғыдан полициклді қосылыстардағы сутегінің берілу реакциясы салыстырмалы төмен температураларда өте тиімді өтуі мүмкін [17,18]. Осыған байланысты алдағы зерттеулер мен тәжірибелік жұмыстарда төменгі температуралы аймақта қатты отындарды сұйылту үдерісін жүзеге

асырудың техникалық мүмкіндіктерін іздестіру белгілі бір қызығушылық тудырады.

Отандық технологияда және көмірді гидрогенизациялаудың шетелдік үдерісінде сутегінің еріткіш-доноры ретінде алдымен мұнай өнімдері, содан кейін сұйық өнімдердің жиналуына қарай - көмір немесе "жеке" пастатүзгіш пайдаланылады. Канско-Ачинский бассейніндегі Бородино кен орны қоңыр көмірін 10 МПа сутегі қысымда мұнай пастатүзгішпен гидрогенизациялау кезінде (A^d 4,90 %, V^{daf} 48,6 %, C^{daf} 72,37 %, H^{daf} 5,31 %, N^{daf} 0,85 %, S^d_t 0,17 %) нәтижелер алынды, 2 кестеде ұсынылған [19]. Көмірдің 10 МПа қысымда барынша айналуы және сұйық өнімдердің шығымы 420-440 ^{0}C температура аралығында және реакциялану уақыты 15-20 минутта жетеді. Бородино кен орнының көмірін мұнай пастатүзгішпен гидрогендеу кезінде (10 МПа, 420 – 420 ^{0}C, 1,0 % Fe^{3+} + 0,2 % Mo катализаторы) алынған сұйық фазалы гидрогенизаттың қайнау температурасы 320 ^{0}C-қа дейінгі дистиллятты фракциялардың химиялық құрамын зерттеу [20] гидрогенизаттағы осы фракциялардың жиынтық құрамы 44,2 % құрайтынын көрсетті, ішінде қайнау температурасы 180 ^{0}C-қа дейінгі фракциялардың үлесі 18,8 %, ал қайнау температурасы 180-320 ^{0}C болатын фракциялардың үлесі 81,2 % болады.

Кесте 2 - Канско-Ачинский бассейніндегі Бородино кен орны көмірін гидрогенизациялау нәтижелері [19]

Температура, ^{0}C	Автоклавта изотермиялық ұсақтау уақыты, мин.	КОМ айналу тереңдігі, %	Өнімдердің шығуы							
			Газ, % ПОМ	Сутегі шығыны, % ПОМ	Бастапқы КОМ %			КОМ айналу %		
					Преасфальтендер	Асфальтендер	Май+газ+су	Преасфальтендер	Асфальтендер	Май+газ+су
400	0	44,9	3,4	0,4	8,2	7,3	29,4	18,3	16,3	65,4
425	0	59,6	5,7	0,7	14,1	11,2	34,3	23,7	18,8	57,5
450	0	72,6	3,2	1,0	17,9	14,9	39,8	24,7	20,5	54,8
400	10	57,6	4,9	0,6	11,9	9,7	36,0	20,7	16,8	62,5
425	10	77,3	8,4	1,1	20,6	16,3	40,4	26,6	21,1	52,3
450	10	87,5	12,5	1,6	17,2	19,5	50,8	19,7	22,3	58,0
400	20	64,8	5,7	0,8	14,3	11,3	39,2	22,1	17,4	60,5
425	20	90,2	9,7	1,3	17,1	20,4	52,7	19,0	22,6	58,4
450	20	91,2	13,3	1,7	14,6	18,6	58,0	16,0	20,4	63,6

*-қыздыру және изотермиялық ұстамай автоклавта салқындату;
**-ПОМ-пастаның органикалық массасы.

Кесте 3 - Көмірдің сұйық фазалы гидрогенизаты қайнау температурасы 240 ^{0}С дейінгі ароматты көмірсутектердің құрамы [20]

Қайнау температурасы 180 ^{0}С-ге дейінгі қосылыстар	Құрамы, мас.%	Қайнау температурасы 180-240 ^{0}С болатын қосылыстар	Құрамы, мас.%
Бензол	2,9	1,3-Диметил-2-этилбензол	0,3
Толуол	2,9	1,2-Диметил-3-этилбензол	0,6
Этилбензол	2,9	1,2,4,5-Тетраметилбензол	0,9
П-Ксилол	4,3	1,2,3,5-Тетраметилбензол	0,9
М-Ксилол	5,1	1,2,3,4-Тетраметилбензол	0,6
О-Ксилол	4,3	1-Метилиндан	1,3
Н-Пропилбензол	2,8	2-Метилиндан	1,3
1,3,5-триметилбензол	3,5	4-Метилиндан	3,1
1-метил-4-этилбензол	4,3	5-Метилиндан	2,8
1-метил-3-этилбензол	2,3	Нафталин	6,1
1-метил-2-этилбензол	2,3	Сәйкестендірілмеген	34,9
1,2,4- триметилбензол	5,1		
1,2,5- триметилбензол	5,1		
1-метил-4-изопропилбензол	0,8		
1,3-диэтилбензол	3,1		
1-метил-3-н-пропилбензол	2,0		
1,4-диэтилбензол	2,0		
1-метил-4-н-пропилбензол	2,0		
Индан	5,1		
Барлығы	49,7		

Олардың құрамындағы бейтарап майдың мөлшері 89,6 %, фенол - 7,2 %, азотты негіздер - 3,2 % құрайды. Фенолдардың құрамында 11 қосылысы, азот негіздерінің құрамында - пиридин қатарының 16 қосылысы сәйкестендірілген және сандық түрде анықталған. 3-кестеде Бородино кен орны көмірінің сұйық фазалық гидрогенизаты қайнау температурасы 240 ^{0}С-ге дейінгі сәйкестендірілген ароматты көмірсутектердің химиялық құрамы келтірілген. Қайнау температурасы 240-320 ^{0}С болатын фракция метил туынды нафталиннен 51,8 % тұрады.

Жоғарыда аталғандардың негізінде құрамында фенолдардың, азотты негіздердің, сондай-ақ көмірді гидрогенизациялаудың ароматты және нафтендік көмірсутектердің едәуір мөлшері бар сұйық өнімдері өнеркәсіптік ауқымда бағалы химиялық өнімдерді өндірудің перспективті көзі ретінде қарастыруға болады.

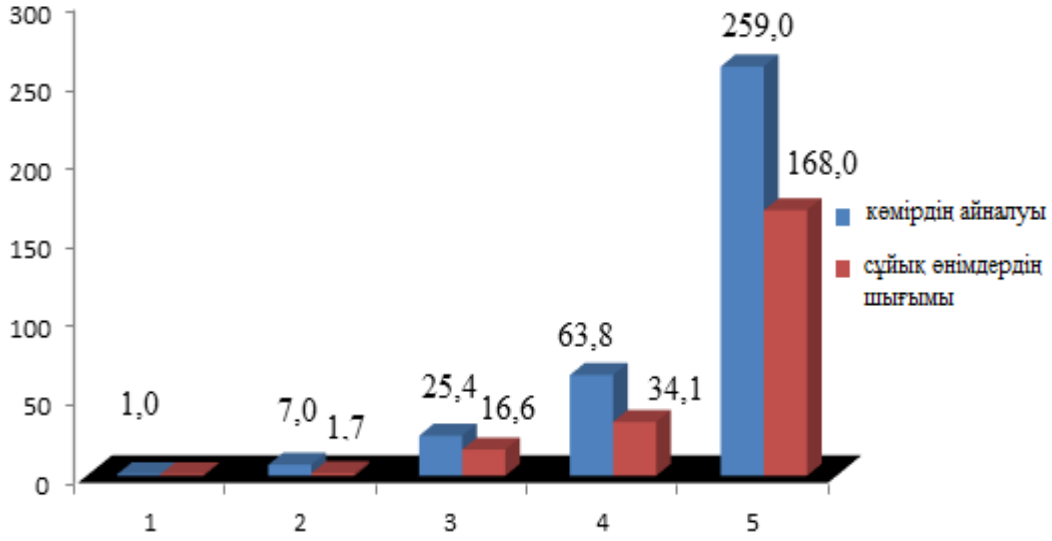
Көмірді гидрогенизациялау кезінде катализатор ұғымы белгісіз, жиі шартты мағынаға ие, себебі бұл үдерісте көптеген химиялық реакциялар (көмір мультимерінің деструкциясы, молкулярлық сутекті активтендіру және т.б.) өтеді, ал катализатор ретінде қолданылатын заттар мен қоспалар қайтымсыз

өзгерістерге ұшырайды. Көмірді гидрогенизациялау катализаторлары көмірдің сұйық (бензолда еритін) өнімдерге айналуының артуына ықпал ететін заттар болып табылады.

Мұндай қосылыстарға валенттілік ауыспалы металдардың оксидтері мен сульфидтері (Mo, W, Co, Sn, Ni, Fe және т.б.), сондай-ақ металға есептегенде 5-10 % - ға дейінгі мөлшерде олардың табиғи түзілімдері мен қалдықтары жатады. Өнеркәсіптік практикада Mo (Германия, 1927 ж.), Sn (Англия, 1936 ж.) қосылыстары қолданылды, алайда оларды регенерациялау әдістерінің болмауы салдарынан құрамында темір бар катализаторларға (күкірт қышқылы темірінің 1,2 %, "қызыл шлам" - глинозем өндірісінің қалдықтары және натрий сульфидінің 0,2 %) көшу жүзеге асырылды. АҚШ-та әзірленген үдерістердегі Mo катализаторының регенерациясының мәселесі шешілмеген (H-Coal, EDS, Dow Chemical Liquefaction). Сондықтан, егер үдерісті сутегі қысымының (10 МПа және одан аз) жоғары болмауы кезінде жүзеге асырса, әлі де, құрамында темір бар каталитикалық жүйелерді іздеуге артықшылық беріледі.

Көмірді гидрогенизациялау кезінде катализ саласындағы негізгі міндет активті қоспаларды немесе олардың комбинацияларын дәстүрлі таңдау ғана емес, көмір мультимерлері ассоциаттарының көлемімен өлшенетін композицияларды қалыптастырудың ғылыми негіздері мен технологиясын жасау; үдерістің басында және қатты көмір заттарының микрожарықтарға айналуына қарай пайда болатын көмір бөлшектерінің бетіне, сондай-ақ көмір мультимерінен пайда болатын ассоциаттар арасындағы кеңістікке жоғары белсенді микрокомпозицияларды пастатүзгішпен көлікті қамтамасыз ету болып табылады. Катализатордың микродобавкаларының әсері "ішінен" оң нәтиже береді, бұл сутегінің жоғары емес қысымда үдерісті тиімді жүзеге асыру үшін кең мүмкіндік ашады. Осы мақсатта бастапқы қосылыстар ретінде шикізатқа еритін молибден нафтенаты, алкилфосфат және молибден сульфонаты, аммоний парамолибдатының су ерітіндісінің эмульсиясы және т.б. пайдаланылады [21, 22].

Жаңа химиялық технология және материалдарды ғылыми зерттеу институты мен Жанғыш қазба институттарының технологиясы бойынша көмірді гидрогенизациялау кезінде құрамында Mo бар катализаторларды қосудың ең тиімді тәсілі пастатүзгіші бар эмульсия түрінде олардың су ерітінділерін қолдануды қалыптастыру болып табылады. Бұл жағдайда реакциялық қоспаны (көмір + паста түзугіш + катализатордың сулы ерітіндісі) қыздыру кезінде катализаторды көмір майлы паста көлемінде біркелкі бөлу, сульфидті туындыларға (MoS_2) сульфидтеу жүргізіледі және гидрогенизациялау үдерісінде пайдалану тиімділігі күрт артады (сурет 5), өйткені түзілетін кластерлік құрылымдардың өлшемдері (5-7 нм) реакциялық көлемде ерітілген молекулалық сутекті активтендіре отырып, оларға бірнеше рет жабылатын көмір ассоциаттарының мөлшерлерінен айтарлықтай аз.



1-өнеркәсіптік Al-Co-Mo катализаторы, ұнтақ; 2-табиғи молибденит, ұнтақ; 3-парамолибдат аммоний + күкірт қышқылы темірі, сіңдіру; 4-парамолибдат аммоний, эмульсия; 5-парамолибдат аммоний, эмульсия + күкірт.

Сурет 5 - Канско-Ачинск бассейнінің көмірін гидрогенизациялау үдерісіндегі катализаторларының құрамындағы молибденнің салыстырмалы активтілігі [23]: 10 МПа, 425 ^{0}С; өнеркәсіптік Al-Co-Mo катализатор

Үдерісті активтендіру үшін (КОМ жоғары айналуына 90 %-дан қол жеткізу) көмірден мөлшері 0,1 % - дан кем Мо қоспаларын жеткілікті түрде қолдану көрсетіледі. Суда еритін Мо-құрамында никель сульфатының каталитикалық жүйесіне жоғары жылдамдықты гидрогенизациялау болу үшін (көмірді қыздыру уақыты 1-2 мин., 425 ^{0}С, 10 МПа, 4,0 % S қосу, мұнай пастатүзгіш) 30 %-дық Мо-ді Ni-ге ауыстыру және салыстырмалы аз уақыты (3-15 мин.) болу қажет. КОМ айналдыру дәрежесі 82,0-87,8 % кезінде алынған сұйық өнімдердің фракциялық құрамын жақсартуға ықпал етеді (төмен молекулярлық дистиллятты өнімдердің шығымы артады) [24].

1.3 Сұйыту арқылы алынған 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 алып тастау 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 [25-27].

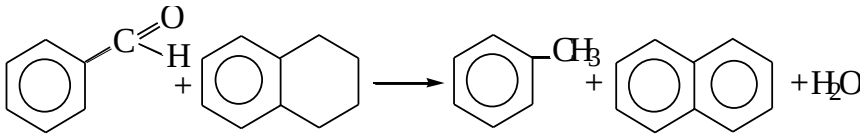
Көмірді сұйылту өнімдерін гидротазалау үдерісінде гетероатомдық қосылыстарды гидрлеудің химизмін анықтау үшін көмір дистилляттарының кинетикалық заңдылықтарын және көмір дистилляттардың жеке химиялық құрамын анықтау бойынша зерттеу жүргізілді.

Көмірді сұйылту өнімдерінің гетероатомды қосылыстарын гидрлеу реакцияларының кинетикалық заңдылықтарын зерттеу қайнау температурасы 180 және 180-360 °С-ге дейінгі көмір дистилляттары үшін жүргізілді, және есептеу әдістемесі екі дистилляттар үшін бірдей болды [28-30].

Қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарының гетероатомды және канықпаған қосылыстарының гидрлену реакциялары гетероциклді қосылыстар мен қанықпаған көмірсутектерге қатысты бірінші ретті теңдеулермен сипатталады деп болжауға болады. Бірінші ретті теңдеу: $lg\, C_{0i}/C_i = 0{,}434K_i + b_i$, мұндағы K_i - i қосылысының гидрлеу реакциясының жылдамдық константасы; b_i - эмпирикалық коэффициент. Эмпирикалық коэффициенттердің физикалық мағынасы лимиттеуші реакциялармен қатар гидротазартудың жылдам ағатын реакцияларының болуымен байланысты. Бұл әсер 400 °С температурада айтарлықтай көрінеді.

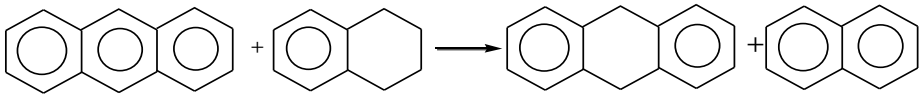
Қайнау температурасы 200-450 °С болатын көмір дистилляттарын гидрогенизациялау (5-10 МПа, 320-400 °С, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 1,0-3,0 сағ$^{-1}$, алюмоникельмолибденді катализатор) жоғары донор-сутектік қасиетке ие еріткіштің құрамында оттегі бар қосылыстар, оның ішінде фенолдар, азотты қосылыстарға қарағанда, сутегімен жоғары дәрежеде әрекеттеседі. Сутегі донорының қайта өңдеу шикізатына, атап айтқанда тетралиннің 30 % - ын қосу, гидротазалау кезінде өтетін гетеротомдық қосылыстарды гидрогенизациялау реакциясын тездетеді [31].

[32] жұмыста тетралиннен бензальдегидке сутегінің берілу кинетикасын зерттеу кезінде әрбір реагенттер бойынша реакцияның бірінші тәртібі байқалады.



(13)

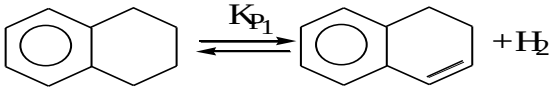
80 °С температурада $SbCl_3$ катализаторының қатысында қоспадағы антрацен мен пентаценді тетралинмен гидрлеу бойынша келтірілген талдау нәтижесі реакция кинетикасының түрі ароматты көмірсутегі бойынша да, сутегі доноры бойынша да бірінші тәртіпті қанағаттандыратынын көрсетеді.



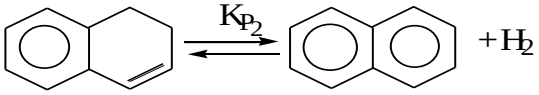
(14)

Тетралиннен сутегінің каталитикалық емес берілуі, әдетте өте баяу өтеді. Мысалы, 400 °С температурада, 24 сағатқа тең шартты байланыс уақыты

кезінде тетралин ортасында фенолдың, крезолдар мен нафтолдардың, сондай-ақ құрамында азоты бар қосылыстардың (анилин, хинолин,карбазол) және күкіртті органикалық гетероциклдердің (бензотиофен, дибензотиофен) түрленуі байқалмайды. Сонымен қатар хинондар (бензо,нафта және антрахинондар) типіндегі оттекқұрамдас қосылыстар, катализаторлар қатысынсыз тиісті фенолдарға дейін гидрленеді, ал стирол мен стильбен сияқты қосылыстарда қанықпаған C=C байланыстарын қанықтырылады. Катализаторлар тетралиннің донорлық-сутекті қасиеттерін активтендіреді, реакциялардың тепе-теңдігін оң жаққа ауыстырады.

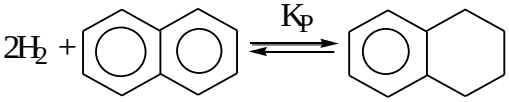


(15)



(16)

Реакция бойынша нафталинді гидрлеудің жиынтық үдерісінің тепе-теңдік константасы түрінде көрсетіледі [32]



(17)

$$lgK_p = -13{,}3689 + 7158{,}47/T\,, \tag{18}$$

мұндағы, T – абсолютті температура, К.

Тетралин мен нафталиннің тепе-теңдік концентрацияларының қатынасы құрайды

$$[C_{10}H_{12}]/[C_{10}H_8] = K_P P_{H_2}^2\,, \tag{19}$$

мұндағы, P_{H_2} - сутектің парциалды қысымы.

Мотор отынын алу мақсатында көмірді сұйылту дистиллятты өнімдерін гидрогенизациялық өңдеу тиімділігі көбінесе қолданылатын катализатордың активтілігімен анықталады. Көптеген басылымдар гидротазалау, гидрокрекинг және каталитикалық риформинг катализаторларының физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге [33] және көмір дистилляттарының әртүрлі фракциялық құрамында әртүрлі кластардағы органикалық қосылыстарды гидрогенизациялау реакцияларының термодинамикасына арналған [34]. Гидрогенизациялау кезінде катализаторлардың активті компоненттерінің термодинамикасы іс жүзінде зерттелмеген [35]. Аммоний парамолибдаты мен темір сульфатының (III) көмірдің минералдық бөлігімен және көмірді сұйылту кезінде газ фазасының компоненттерімен өзара әрекеттесуі өнімдерінің құрамы есептелген. Көміртегі кальций қосылыстарының құрамына байланысты осы каталитикалық

қоспалардың түрленуі оксидті немесе сульфидті формалардың басым пайда болуымен жүретіні анықталды. Көміртегі кальций қосылыстарының жоғары мөлшері кезінде (атомдық қатынасы $Ca_t:S_t>1$ болғанда) CaS-тте күкірттің байланыстырылуы және каталитикалық қоспалар $CaMoO_4$ және FeO-ға айналады. $Ca_t:S_t<1$ жүйеде MoS_2 және FeS сульфидтерінің түзілуі үшін күкірт жеткілікті. Каталитикалық қоспалардың (аммоний парамолибдаты және элементарлық күкірт) түрленуін термодинамикалық талдау нәтижелері негізінде көмірді сұйылту кезінде молибденнің осы жағдайларда ең тұрақты қосылысы MoS_2 болып табылатыны туралы қорытынды жасалды.

Көмір дистилляттарын гидрогенизациялау кезінде катализаторлардың активті компоненттерімен айналуларды зерттеу кезінде көмір дистиллят - катализатор - газ фазасының көп компонентті, химиялық реагентті, гетерогенді жүйесінің құрамын анықтау қажет. Бұл химиялық тепе-теңдік теңдеулері жүйесін шешу негізінде мүмкін. Бұл принцип химиялық термодинамика бағдарламасының негізіне алынған [36], ол көпфазалы жүйелердің құрамын есептеуге мүмкіндік береді.

Жаңа химиялық технология және материалдар ғылыми зерттеу институты және Жанғыш қазба институтында қоспада "меншікті" пастатүзгіш (1:1), яғни 0,2 % Mo^{6+} және 1 % Fe^{3+} катализаторлар қатысында, 10 МПа-ға дейінгі сутегі қысымда, 425-430 °С температурада, 0,8-1,0 $сағ^{-1}$ көлемдік жылдамдықта, сутек құрамды газ (80-85 % H_2) : шикізат арақатынасы; 2000 нл/кг-ға тең кезінде көмірді сұйық фазалық гидрогенизациялау технологиясы әзірленді [37,38]. Үдеріс барысында жоғары октанды автомобиль бензинді, авиакеросинді, дизельді және газтурбиналық отын компоненттерін, сондай-ақ құнды химиялық өнімдерді (C_6-C_8 фенолдары, азотты негіздер, қанықпаған қосылыстар және т.б.) алуға болады. Көмірді сұйық фазалық гидрогенизациялау кезінде алынған қайнау температурасы 400 ^{0}С-ге дейінгі көмір дистилляттары құрамында күкіртті (S=0,4-0,8 %), азотты (N=0,2-0,5 %), оттекті (O=1,5-2,0 %) және қанықпаған (20-25 %) қосылыстардың едәуір мөлшері болады.

Авиакеросин алу үшін қайта өңдеуге түсетін шикізатқа қатаң талабы, гетеротомдық қосылыстардың (1 кг шикізатқа 1-ден 1000 мг-ға дейін күкірт және азот) құрамы бойынша Co (Ni) – Mo катализаторларында жүзеге асыруға болатын алдын ала гидротазартудың бірінші сатысының қажеттілігін анықтайды [38]. Алайда, көмір дистилляттарында азотты, күкіртті және оттекті бар қосылыстардың жоғары болуына байланысты бұл катализаторлар жеткіліксіз тиімді болып табылады немесе ұзақ циклде дезактивтелінеді. Сонымен, көмірді қайта өңдеудің сұйық өнімдерінен гетероатомдарды терең жоюға мүмкіндік беретін жаңа жолдарды іздеу мәселесі туындайды.

Гетероатомдық қосылыстардың көп болуына және көмір дистилляттарындағы металдардың едәуір мөлшеріне байланысты мұнай өңдеу өнеркәсібінде кеңінен қолданылатын белгілі өнеркәсіптік алюмокобальт - және алюмоникельмолибденді гидротазалау катализаторлары тиімді болып табылмайды. Көмір дистилляттарын гидротазалау кезінде осы

катализаторларда ірі көлік кеуектерінің көп (100 нм жоғары) болмауы олардың активтілігінің айтарлықтай төмендеуін тудырады [39,40].

SRC әдісі бойынша өнеркәсіптік катализаторлар қатысында көмірді сұйылту арқылы алынған қайнау температурасы 454 ^{0}С-ге дейінгі көмір дистилляттарының химиялық құрамының өзгеруін зерттей отырып, алюмокобальтмолибденді катализатор қатысында (3 % CoO және 15 % MoO), 400 ^{0}С температурада күкіртті жоюдың ең жоғары деңгейі 98 % - ды, құрамында оттекті қосылыстар - 76 % - ды құраса, азот қосылыстары 62 % - ға жойылады. Гетероатомдық қосылыстарды алюмоникельмолибден катализатор қатысында алюмоникельвольфраммен салыстырғанда жоғары жою дәрежесі көрсетілген.

Жаңа химиялық технология және материалдар ғылыми зерттеу институты мен Жанғыш қазба институтында тек белгілі өнеркәсіптік катализаторлардың ғана емес, сонымен қатар жаңа синтезделген, соның ішінде алюминий тотығының кең кеуекті негізінде көмір дистилляттарын гидротазалау бойынша эксперименттік зерттеулердің айтарлықтай көлемі жинақталған [39-44].

Алюмокобальт және алюмоникельмолибденді катализаторлар – сапалық және сандық құрамы: MoO_3, CoO және NiO құрамы, олардың Al_2O_3-ке жағу шарттары мен реттілігі, тасушының қасиеті, катализаторлық массаны термоөңдеудің технологиялық параметрлеріне тәуелді болатын күрделі көп фазалы жүйелер.

Бұл катализаторлардың құрылымын зерттеуге көптеген жұмыстар арналған, оларда рентгенографиямен, магниттік және адсорбциялық зерттеулермен үйлескен заманауи спектроскопиялық әдістерді (ЭПР, рентгендік, фотоэлектрондық, оптикалық, ИҚ және мессбауэрдік спектроскопия) қолдана отырып, Mo, Co және Ni иондарының арақатынасы, тасымалдаушы мен промоторлардың жеке күкіртті және азотты қосылыстардың, сондай-ақ дистиллятты өнімдерді гидрогенизациялау кезінде катализаторлардың каталитикалық активтілігінің әсері анықталынды.

Катализатор кеуектері радиусының ұлғаюымен оның гидрокүкіртсіздендіру активтілігі жоғарылайды және осы бетті барынша қолжетімді ету үшін, тар (жеткілікті бетті құру үшін) және кең кеуектердің белгілі бір көлемімен гетерогенді катализаторларды қолдану қажеттілігі туралы қорытынды жасаланды [45].

Ауыр дистилятты өнімдерді гидротазалау үшін катализатор бөлшектерінің пішінін таңдай отырып, диффузиялық тежелуді, қысымның ауытқуы бойынша шектеулерді, катализатор кеуектерінің өлшемін, оны реакторға тиеу тәсілін назарға алған жөн.

Алюмоникельмолибден ТК-551 катализаторы қатысында араб мұнайының вакуумдық газойлін гидротазалауды зерттей отырып, Халдор Топсе фирмасы, аталған шарттар мен осы фирма шығаратын катализатор бөлшектерінің түрі арасында байланыс орнатты [46]. Ауыр газойльді күкіртсіздендіру кезінде ТК-551 катализаторының жоғары активтілігі (349 °С, 7 МПа) цилиндрлік және сақиналы пішіндегі бөлшектерді пайдалану кезінде белгіленген.

Мұнайды өңдеуді тереңдету, сондай-ақ тақтатас шайыры мен көмір дистилляттарын гидрогенизациялау міндеттері жаңа тиімді катализаторларды дайындаумен шешілуде. Мұнай өңдеуде күкірттің қалдық құрамы 0,3 мас. %-тан көп емес қайнау температурасы 520-540 °С болатын вакуумдық дистилляттарды гидротазалау, 10-20 % мазут пен вакуумдық дистиллят қоспаларынан күкірттің қалған құрамы мен кокстелуі 0,4 мас. %-тен аспайтын каталитикалық үдерістер дайындалуда.

Ауыр мұнай шикізатын гидротазалаудың шетелдік тәжірибесі бойынша, үдерістің қысымы 12-15 МПа-дан 5 МПа-ға дейін төмендеген кезде, катализатор жұмысының ұзақтығы 3,5 есе азаяды (1 жылдан 300-500 сағатқа дейін) [45].

Көптеген зерттеулер [47-49] өнеркәсіптік алюмокобальт пен алюмоникельмолибденді катализаторлар, қайнау температурасы 300-400 °С болатын көмір дистилляттарын гидрогенизациялау үдерісімен салыстырғанда, қайнау температурасы 425 °С дейінгі кең фракциясы, сонымен қатар ұзақ циклде қайнау температурасы 540 °С дейінгі көмір және мұнай тектес вакуумды дистиляттарды гидрогенизациялау кезінде жеткіліксіз тиімді екенін көрсетті.

Ауыр вакуумдық дистилляттарды гидрогенизациялаудың тиімді катализаторларын жасау үшін фазалық құрамды оңтайландыру және катализаторлар бетінің кеуекті құрылымы мен физика-химиялық қасиеттерін өзгертетін химиялық модификаторларды таңдап, олардың активтендіруге тұрақтылығын арттыру қажет. Бұл бағыттарда КСРО-да және шетелде зерттеулер жүргізіліп жатыр.

Қайнау температурасы 500 °С-ге дейінгі вакуумдық газойльді гидротазалау кезінде ГС-168 Ш өнеркәсіптік катализаторын қолданып, [48] 4-5 МПа қысымда және 360 – 410 °С температурада кокстенуді 65-70 %-ға, күкірттің құрамын 85-94 %-ға, азотты 20-35 %-ға төмендетуге мүмкіндік береді. Өнеркәсіптік алюмокобальтмолибден катализатор қатысында күкірт пен азотты жою дәрежесі айтарлықтай төмен болады.

Қайнау температурасы 400 °С дейінгі көмір дистилляттарын гидротазалау кезінде (8 МПа, 400 °С, көлемдік жылдамдығы 0,5 $сағ^{-1}$) Халдор Топсе (Дания) фирмасының ТК-581 катализаторы активтілігі бойынша отандық алюмоникельмолибденді катализатордан асып түсетіні анықталды [48,49]. Оның қатысында фенолдарды, азотты негіздер мен қанықпаған қосылыстарды жою дәрежесі 100 %, күкіртті - 98,2 %, ароматты көмірсутектерді гидрлеу дәрежесі - 43,3 % құрайды.

Жарияланған мәліметтер көрсеткендей, гидротазалау катализаторларының кеуекті құрылымын жетілдіру бағытында біздің елде де, шетелде де зерттеулер жүргізілуде [50,51]. Қазіргі уақытта жалпы қабылданған көзқарас бойынша, ауыр мұнай шикізатын гидрокүкіртсіздендіру үшін көбіне кең кеуекті катализаторлар қолдану тиімді болып табылады. [52] жұмыста көрсетілгендей, катализатор кеуегінің радиусы ұлғаюымен оның гидрокүкіртсіздендіру қабілеті жоғарылайды және барынша қол жетімді ету үшін жіңішке кеуектер

сериясымен бидисперсті катализаторларды қолдану қажеттілігі туралы қорытынды жасалады. Кейбір зерттеушілер диаметрі 1000 А-ға дейін немесе тіпті 50 000 А-ға дейін ірі кеуектері бар тасымалдағыштарды пайдалануды ұсынады, себебі кең кеуекті аймақтың катализаторының кеуекті құрылымына енгізу диффузиялық асқынуларды азайтады және ауыр шикізаттың катализатордың ішкі бетіне енуіне және оны толық пайдалануға ықпал етеді. Берілген мәлімет бойынша, алюминий тотығы негізіндегі ірі кеуекті алюмокобальтмолибденді катализаторлар көлемі шамамен 0,4 $см^3/г$, 420 °С температурада жіне 10 МПа қысымда мазуттарды гидрокүкіртсіздендіру үдерісінде активтілігі мен тұрақтылығы бойынша өнеркәсіптік байланыстан асып түседі. Ауыр мұнай шикізатын гидрокүкіртсіздендіру үдерісінде гидротазалау катализаторларын дезактивтендіру заңдылықтарын зерттеу нәтижесі [53], кеуектердің өтпелі қимасының 150 А-дан кем радиусы бар біртіндеп тарылуына байланысты екенін көрсетті. Радиусы 1000-нан 10 000 А-ға дейінгі макрокеуектер көлік арналарының рөлін орындайды және аз дәрежеде біте отырып, катализатордың активті орталықтарына әсер ететін заттардың қол жеткізуін қамтамасыз етеді.

Ертеректе орнатылғандай [54], көлемі шамамен 3 есе көп радиусы >1000 А болатын және өнеркәсіптік алюмокобальтмолибдендік катализатормен салыстырғанда 380 °С температура мен 5 МПа қысымда, 1,0 $сағ^{-1}$ шикізат берудің көлемдік жылдамдығы, белсенді компоненттері 2 % -дан кем болатын кең кеуекті алюмокобальтмолибден катализаторы неғұрлым дамыған. Жаңа химиялық технология және материалдар ғылыми зерттеу институты мен Жанғыш қазба институттарының әдістері бойынша осы катализаторлр қатысында көмірдің гидрогенизациялау үдерісінде алынған қайнау температурасы 120-230 °С болатын көмір дистиляттарының құрамынан гетероатомды мен қанықпаған көмірсутектерді жоюдың соңғы дәрежесі бойынша асып түседі [54, 55].

Алайда, болашақта мұнай өндіру және тасымалдау құнын ұлғайту әртүрлі май түрлерін өндірудің шикізат базасын кеңейту үшін қосымша көздерді іздестірудің өзекті міндетін ұсынады.

Қазақстанда Шұбаркөл, Мамыт, Қаражыра, Ой-Қарағай қоңыр көмірлері негізінде синтетикалық сұйық отын мен майларды алудың перспективалық шикізат базасы бар, оларды өндірудің өсу қарқыны үздіксіз өседі. Бұл көмірлердің қорлары және өндірудің төмен құны, құрамында күкірт төмен болуы (0,3 - 0,5 %) және күлділігі (5 - 10 %) көрсетілген мақсат үшін оларды кеңінен қолдануға мүмкіндік береді [56].

Мұнай-газ кен орындарында көмірді гидрогенизациялау үдерісі әзірленді, оның технологиялық сипаттамалары қозғалтқыштарға арналған отын компоненттері ретінде ғана емес, сонымен қатар майлайтын майларды алу үшін құнды шикізат ретінде де қызығушылық танытатын өнімдердің кең түрлері алуға мүмкіндік береді. Гидрогенизациялау кезінде алынған қайнау температурасы 300-500 ^{0}С болатын көмір дистиллятты фракциялар майдың жоғары сапалы базалық компоненттерін алу үшін жоғары температура мен

қысым кезінде активті катализаторлар қатысында гидрогенизациялық өңдеуге ұшырауы мүмкін.

Көмір фракцияларын гидрогендеу әдісімен қайта өңдеу майларды өндіру мақсатында практикалық қолдану тапты және бұл мәселеге елеулі жұмыстар арналған.

Дизельді отын өндірісін арттыру жолдарының бірі оларды көмірді гидрогенизациялық өңдеу өнімдерінен алу болып табылады. Көмір дистилляттары құрамында гетеротомдық қосылыстардың, қанықпаған және ароматты көмірсутектердің едәуір мөлшері бар, бұл көрсеткіштер мотор отындарының сапасына теріс әсер етеді. Кемінде 45 цетанды саны бар дизель отындарының тұрақты компоненттерін алу үшін көмір шикізаттың құрамындағы фенолдарды, азот негіздерін, күкіртті және қанықпаған қосылыстарды, ароматты көмірсутектерді гидрогендеудің жеткілікті жоғары деңгейін қамтамасыз ету қажет.

Аздаған жарияланымдардың ішінен AlNiMo-катализатор (15,9 % MoO_3, 2,7 % NiO) қатысында 413 ^{0}C температурада, 14 МПа қысымда SRC-II үдерісінде пайда болатын 50 % сұйық өнім мен 50 % креозотты майдан құрайтын қоспаны гидротазалау кезінде [57], күкіртсіздендіру дәрежесі 86 % - ды, оттегі және азотты қосылыстарды жою дәрежесі-72 және 63 % - ды құрады. Көмірді қайта өңдеудің барлық сұйық өнімдерін гидротазалаумен қатар [58-59] әдебиетте көмірден алынатын бензинді және дизельді фракцияларды бөлек гидротазалау бойынша мәліметтер бар [57]. Көмірдің сұйық фазалық қайнау температурасы 230-350 ^{0}C болатын фракцияны гидрогенизациялау кезінде 20 МПа қысымда алюмосиликатты тасымалдағыштағы NiMo-катализатордың қатысында, 2 $с^{-1}$ көлемді жылдамдық кокс төмендету үшін үдерісті катализатор қабаты бойынша екі температуралық аймақта (300 және 350 ^{0}C) жүргізді.

45-тен кем емес цетан саны бар дизель отынын алу үшін 410 ^{0}C температурада, 28 МПа қысымда, 1,5 $с^{-1}$ көлемдік жылдамдықта никель катализатор қатысында гидротазартылған шикізаттың ароматты көмірсутектерін гидрлеу немесе 370 ^{0}C температурада, 10-22 МПа қысымда никельвольфрам катализатор қатысында гидротазартылған дистиллятты гидрокрекинглеуді жүзеге асыру қажет екендігі көрсетілген. Каталитикалық крекингтің қайнау температурасы 161-334 ^{0}C болатын жеңіл газойльдің цетандық индексін арттыру үшін активті AlNiMo-катализатор қатысында гидротазалау ұсынылады, ол гетеротомдарды жоюға, сондай - ақ платина катализатор қатысында нафтендегі моноциклді ароматты көмірсутектерді гидрлеуге мүмкіндік береді.

Көмірді сұйылту өнімдерінен дизель отынының компоненттерін алу шарттарын әзірлеуге арналған жұмыста [60] кең кеуекті алюмоникельмолибден (АС-24) катализатор қатысында гидротазалау арқылы мұнайды өңдеу кезінде алынатын дизель отынына стандарт талаптарын қанағаттандыратын дизель отынының компоненттері алынуы мүмкін екендігі көрсетілген. Алайда, үдеріс шикізатты берудің төмен көлемді жылдамдықта

өтеді және мұнайдан алынатын шикізатты гидротазалаумен салыстырғанда сутектің жоғары шығыны мен газтүзілуімен жүреді.

Сутегі донорын, атап айтқанда тетралиннің 30 % қайта өңделетін шикізатқа қосу гетеротомды және қанықпаған қосылыстардың гидрогенизациялау реакцияларын жеделдетуге тиімді әсер етеді [61].

Сутегі донорын пайдалану нәтижесінде, мысалы октагидрофенантрен, SRC-II үдерісінде көмірден алынған бензинді гидротазалау кезінде катализаторда коксалмасу 50 % төмендейді [62].

Жаңа химиялық технология және материалдарды ғылыми зерттеу институты мен Жанғыш қазба институтында көмірді сұйылту өнімдерінен бөлінген әртүрлі фракциялық құрамды дистилляттардың Н-донорлық қасиеттерін зерттеу кешені құрасытырылған [55,63]. ЭПР әдісін қолдана отырып, қайнау температурасы 300-350 ^{0}С болатын гидрогенизациялық фракциясы Н-донорлық қасиеттерге ие екендігі анықталды, көмір дистилляттарын тауарлық дизель отынына гидрогенизациялық өңдеу кезінде сутегі доноры ретінде оны пайдалануға болады [64].

Жетекші елдерде мотор отынына жаңа ерекшеліктер қабылданғандықтан ароматты қосылыстардың ішінде 1,0 % бензол, сондай-ақ 1,5-2,0 % деңгейінде құрамында оттекқұрамдас қосылыстардың құрамы нормаланады. Дизель отынының сапасына көп көңіл бөлінеді. Дизельді қозғалтқыштарда отынның "түтіндік" жануы нәтижесінде пайда болатын түтін мен күйенің бөліктері үлкен қалалар жағдайында адамдардың денсаулығына үлкен зиян келтіреді және атмосферадағы басқа да тұрақты аэрозольдердің пайда болуына ықпал ететіні белгілі [65]. Осы мәселені шешуде мұнай өңдеу кәсіпорындарында мотор отындарын өндірудің технологиялық үдерістерін мақсатты түрде жетілдіру, сондай-ақ гидрогенизациялық үдерістерді қолдана отырып, көмір дистилляттарынан экологиялық таза мотор жанармайын алу маңызды рөл атқаруы мүмкін.

1.4 Дизель отынының сапасына қойылатын заманауи талаптар

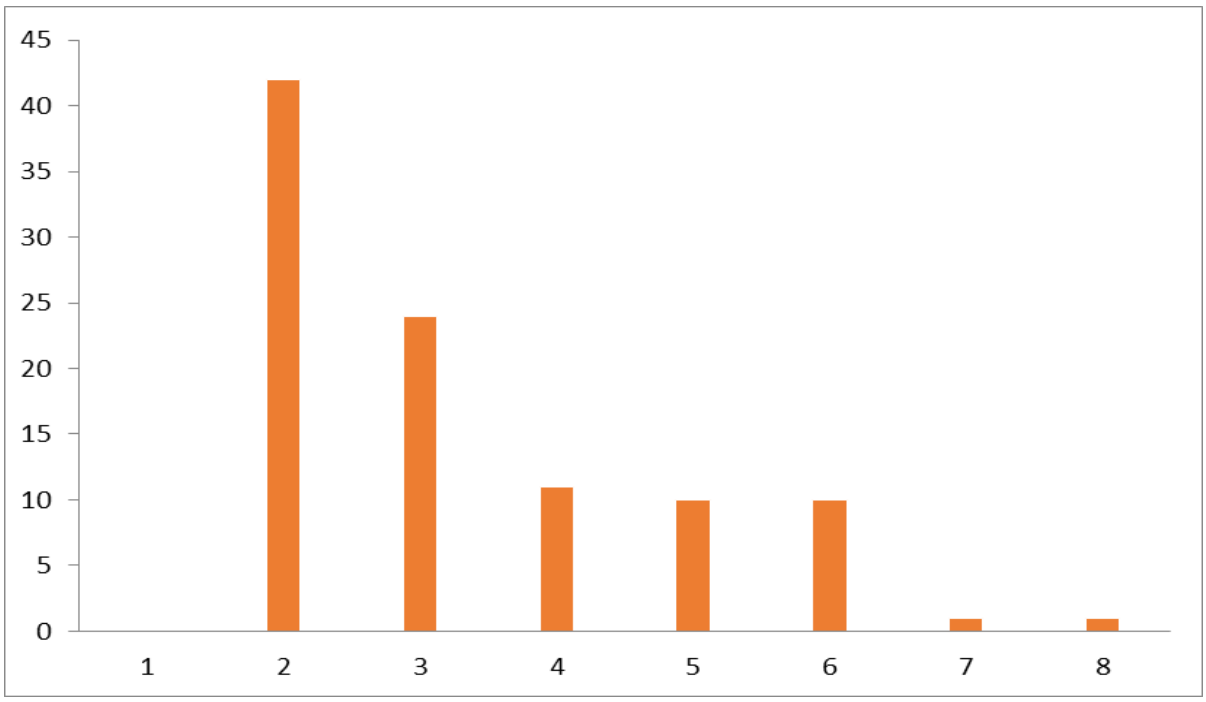
Заман талабына сай қазірге уақытта мұнай және оның өнімдеріне деген қажеттілік артуда. Зерттеулерге сүйенсек, жыл сайынғы сұйық көмірсутектерді әлем деңгейінде пайдалану 1,2 % - ға өссе, 2025 жылға дейін 105 млн. барр./тәулігіне жету мүмкін. Мұнайды ең көп пайдаланатын сала – көлік саласы, себебі ол басты энерго тасымалдағыш (мұнай үлесі – 90 % астам). Көлік пайдаланудың дамуы болып жаткан елдерде, көп мөлшерде сұйық көмірсутектерді қолдануда. Сәйкесінше, көлік санының барынша өсуі мен теңіз, авиа- және теміржол транспорттары да дамиды деп болжануда. Сонымен қатар, дамушы елдерде мұнайға деген сұраныстың артуына өнеркәсіптік сектор ықпал етеді. Қажеттіліктің бірқалыпты көтерілу қарқынына қарамастан, әлемдік энергия тасымалдағыштарды тұтынуда мұнайдың үлесі электроэнергетика секторларында басқа энергия тасымалдағыштармен алмастыру есебінен сатылы түрде төмендетеді [66].

Мұнайды өндірудің ең аз деңгейі кейінгі 10 жылдың тамыз айында көрсеткен болатын, соған байланысты техникалық қызмет көрсетуді өзгертіп, еліміздегі мұнай өндіру 2016 жылдың қыркүйек айында тез жоғарылады. Орнатылған техникалық қызмет түріне байланысты тамыз айында TengizChevroil компаниясы өндіретін мұнайды кен орындарынан жеткізу көрсеткіштері 560 кб/күніне 284 кб/күніне дейін қысқарды. 29-қыркүйекте Kashagan мұнай кен орны консорциумы коммерциялық өндіріске дайындау үдерісінде сорғылау жүйесін тексеруге арналған сынақтың басталғанын жеткізді. Мұнайды өндіру үдерісі бірінші сатыда 75 кб/күніне болу керек, ол 2017 жылы аз мөлшерде арту тиіс. North Caspian Operating Company (NCOC) компаниясының жоба операторы, Kashagan кен орнында өндіру сатысын 180 кб/күніне дейін, ал 2017 жылдың аяғында газды айдау үрдісін оңтайландырып алған соң - 370 кб/күніне жеткізуді жоспарлайтынын хабарлаған [67].

2015 жылғы BP Statistical Review of World Energy (British Petroleum компаниясының әлемдік энергетика статистикасының пайымдауы бойынша Қазақстанда сұйық көмірсутектердің қоры, яғни мұнай, газдыконденсат және басқа газконденсатты сұйықтықтардың (табиғи газдың сұйық фракциялары) мөлшері 3,9 млрд. т (30 млрд. барр.) құрайды. Бұл мөлшер бүкіләлемдік сұйық көмірсутектер қорының 1,8 %-н құрайды, яғни Қазақстанның әлемдегі орны – 12. ТМД елдерінің ішінде Қазақстан Ресейден (жалпы қоры 22,8 %) кейін екінші орынға ие.

Қазақстан Республикасының пайдалы қазбалар қорына сәйкес Мемлекеттік комиссияның жарияланған мәліметтер бойынша, 2015 жылдың 1 қаңтарында сұйық шикізатының (мұнай және газ конденсаты) ресурстық базасы (қорлардың мемлекеттік балансы) 5,18 млрд. т. көрсетті, соның ішінде 4,82 млрд. т – шикі мұнайға тиесілі, ал қалғаны (360 млн. т.) – газконденсат болыа табылады. Ресми мемлекеттік баланс бойынша, мұнай мен газ конденсатының қорлары 252 мұнай кен орындары мен 61 газконденсат кен орнын біріктіргенде, 313 кен орындарында құрайтыны белгілі.

Қазақстанның батыс бөлігінде Мұнай және газконденсаттың жобаланған қорларының шамамен 97 % (Атырау, Батыс Қазақстан және Ақтөбе облыстары, Маңғыстау), бұл шамамен алғанда 70 % ірі бес кен орындарында (Теңіз, Қашаған, Корольдік, Қарашығанақ және Жаңажол) шоғырланған - (сурет 6). Бұлар өндіру мен даярлауды қиындататын, тереңдігі 5 км болатын құрамында көп компоненттен және күкірт мөлшерінің айтарлықтай мөлшері жоғары болатын тұзасты түзілімдерімен тұрады.



1-Каспий теңізі шельфі (12753); 2- Атырау облысы (7187);
3- Маңғыстау облысы (3454); 4-Ақтөбе облысы (3006);
5-Батыс Қазақстан облысы (2951); 6-Қарағанды облысы (358);
7-Қызылорда облысы (345); 8-Жамбыл облысы (16)

Сурет 6 – 2014 жылғы Қазақстан облыстардағы мүмкін болатын сұйық көмірсутектердің қоры (млрд.барр.)

Қазақстан үнемі шикі мұнайдың 80 %-дан астамын экспортқа жіберген. 1992 жыл мен 2014 жылдар арасында шикі мұнайдың көлемдік мөлшерінің экспорты ресейлік мұнайдың 7 млн. т қоспағанда 20,3 млн. т.-н 62,9 млн. т. дейін үш еседей өсті. Қазақстанның негізгі 3 мұнай өңдеу зауыттары кеңес заманында салынғандықтан, тәуелсіз ел болған соң оларды модернизациялау өте шектеулі сипатта болды. Қазақстандағы мұнай өңдеу зауыттары өңдеу тереңдігінің сапасының нашарлығы себебінен олар қалдық мұнай отынын (мазут) көп мөлшерде өндіруде.

Еліміздегі мұнай өңдеу зауыттары қазіргі таңда ішкі сұраныстың тек 78 % ғана қамтамасыз етсе, ал қалған бөлігін 22 % импортталуда [68].

Мұнай өнімдерінің әлемдің деңгейде дамуы, олардың басқа елдермен бәсекеге түсу қабілеттілігінде, яғни– Қазақстанның экономикалық саясатының маңызды артықшылықтарының бірі әрі бірегейі. Қазақстандағы 2010-2014 жылдарға арналған мемлекеттік үдемелі индустриялы-инновациялық дамыту жөніндегі бағдарламасында [69] көрсетілгендей, мұнай-газ саласының басты міндеттерінің бірі - ішкі нарықтағы мұнай өнімдеріне деген қажеттіліктерді қамтамасыз ету болып табылады. Алда тұрған мақсат, мұнайды терең өңдеуді 87-90% ұлғайтумен бірге, отандық мұнай өнімдерінің сапасын халықаралық стандарттарға дейін (Еуро-3 және Еуро – 5) жеткізу болып табылады. Қазақстандық өндірістер барлық талапқа сай келіп, жоғары қуаттылығына ие

болғанына қарамастан, дамыған мұнай өңдеуші кәсіпорындарының ұқсас көрсеткіштерінен едәуір артта қалып келе жатыр [70].

Қазіргі таңда Қазақстанда үш мұнай өңдеу зауыттары жұмыс жасап келеді (кесте 4).

Кесте 4 – Қазақстан мұнай өңдеу зауыттардың 2015 жылғы көрсеткіштері [71-73]

Мұнай өңдеу зауыттары	Өңдеу қуаттылығы, млн.т	Өңдеу көлемі, млн.т	Өңдеу тереңдігі, %	Эксплуатацияға енгізілген жылы
Павлодар МӨЗ	6,0	4,811	72,5	1978
Атырау МӨЗ	4,9	4,868	59,2	1945
Шымкент МӨЗ	5,2	4,493	75	1985

Дамыған елдердің мұнайды өңдеу тереңдігінің дәрежесінен еліміз әлдеқайда төмен. Сонымен, мемлекеттік мұнай өңдеу зауыттарында конверсия көрсеткіші шамамен 68 %-н құрайды. Мысалы, өндірістің технологиялық мүмкіндіктеріне байланысты, АҚШ-та 90 %-ды көрсетсе, Ресей - 57-тен 88 %-ға, Канадада мен Ұлыбритания - 86-90 %, ал Украинада - орташа 76 % [74].

Мұнайды өңдеудің тереңдігінің аз болуына байланысты, бір бөлігі экспортталады, себебі одан әрі терең қайта өңдеуді қажет ететін мазут өндірісінің көлемі өте жоғары, ал мазуттың қалған бөлігін жылу мен электрэнергиясын өндіру үшін электр және жылу станцияларында пайдалынылады. Мұнайхимияда саласында, май және басқада синтетикалық өнімдер алуда кезінде мазут отын маңызды шикізаттың бірі болып табылады [75].

Еліміздегі мұнай өңдеу өндірісінің артықшылықтарының бірі өз ресурстық базасының болуы болып табылады. Қазақстан әлемде өз қоры бойынша 12 орында, соның ішінде өндірілетін қорлардың 21 % Қашаған кен орны құрайды. 2025 жылға дейін жылдық мұнай өндіру көлемін 34 %-ға (92,6 млн. тонна) арттыру жоспарда бар. Бірақ, Қазақстандағы шикі мұнайды өндіру үлесінің ауқымды көлеміне қарамастан, өңделетін шикі мұнайдың үлесі өте аз мөлшерде болып табылады [76]. Келтірілген мәліметтер Қазақстан мұнай өңдеу зауыты мұнайды өңдеудің жалпы көлеміне негізделген.

Еліміздегі автокөліктер санының артуы нәтижесінде автокөлік бензиніне деген сұраныстың жоғарлауына алып келеді. Ал ауыл шаруашылығы мен теміржол саласынының дамуы дизель отынына деген сұранысты жоғарылатады. Жолаушылар және жүк ауатасымалдағыш транспортардың сұранысқа ие болуы салдарынан авиациялық отынға деген қажеттілікті арттырады [77].

Сонымен, экономикалық жағынан және өзекті мәселені шешу кезіндегі басты шешімі ретінде, мұнай кен орындарына жақын жерге шағын зауыттар

салу болып табылады. Дүниежүзілік шағын мұнай өңдеу зауыттарын эксплуатациялау эксперименттері көрсеткендей [78], төмен тонналық өндірісті енгізу шешімі отынға деген ішкі тапшылықты жоюға мүмкіндік беріп отыр. Аз тонналы өндірісті орнату көп тонналы өндіріске қарағанда әлдеқайда тез жүреді және кешеннің құны өндірістің қуаттылығына байланысты орташа 5 млн. долларға тең. Сонымен, кіріс мәні орташа 35 %-ға тең болып, яғни кешенге салынған қаражатты 3 жылда қайтаруға, жаңа жұмыс орындары мен бірталай әлеуметтік мәселелерді шешуге мүмкіндік беретіні анық.

Соңғы 5 жылда дизельді қондырғылы көліктер саны 20 %-ға өскен [79]. Дизель отынына деген сұраныстың осылайша артуы, оның сапасы әр елдің мотор отындарына қойылатын талаптарда көрсетілген көрсеткіштердің қатаң болуымен сипатталады [80,81] (кесте 5). Дизель отынының экологиялық қауіпсіздігіне айтарлықтай назар аударылады.

Дизель отынның экологиялық қасиеттеріне кері ықпалын беретін фактор ретінде күкірт мөлшері болып табылады. Дизль отындардың жану барысында жоғары токсикалогиялық күкірт оксиді SO_x түзіледі. Құрамында 0,2 % масс. күкірті бар дизель отыны Ресейде 70 % астам өндіріледі, шамамен 50-54 млн.т жаққанда атмосфераға 200 мың.т күкірт оксиді тарайды, мөндай жағдай үлкен қалаларда болады [82]. Күкірт қосылыстар дизель қозғалтқыштардан шыққан газдар құрамында да кездеседі.

Кесте 5 – Дизель отындарына арналған мемлекеттік стандарттар мен техникалық регламент

Дизель отынының сипаттамалары	Автомобильді техникаға арналған регламент нормалары			МемСТ Р 52368-2005	Мем СТ 305-82
	Еуро-2	Еуро-3	Еуро-4		
15 °С тығыздығы, кг/м^3	820-860	820-845	820-845	820-845	-
Цетан саны, кем емес	49	51	51	51	45
Фракциялық құрамы: 95 % айдалады, °С, аспайды	360	360	360	360	360
Полициклді ароматты қосылыстар мөлшері % масс., аспайды	-	11	11	11	-
Майлағыш қасиеті, мкм, аспайды	460	460	460	460	-
Күкірт концентрациясы, мг/кг, аспайды	500	350	50	350,50,	10500-200

5-кестеде көрсетілгендей, ГОСТ 305-82 стандартында берілген цетан саны Евро-2 талаптарын толық қанағаттандыра алмайды [83], күкірт концентрациясы бойынша қойылатын шартты жартылай қамтыса,отынның тығыздығы 15 °С температуранының орнына 20 °С температурада анықталады, майлағыш қасиеті мен полициклді ароматты көмірсутектер мөлшері қарастырылмайды. Сонымен бірге, ГОСТ Р 52368-2005 «Автомобильді дизель отыны. Техникалық жағдайлары» стандарты дизель отынның, регламент талаптарына сәйкес келіп, яғни Еуро-3 экологиялық қанағаттандырады.

Канцерогенді заттар полициклді ароматты қосылыстардың және олардың нитротуындылары, N-қосылыстар, сонымен бірге азот оксидтерінің мөлшеріне сәйкес анықталады. Дизель отыны буымен тікелей байланысса қатерлі ісіктің туындау мүмкіншілігі артуы мүмкін. Сол себепті, отын мен атмосфераға шығарылатын газдардағы канцерогенді заттардың мөлшерін барынша төмендету басты өзекті мәселе болып табылады [84].

2010 жылы барлық еуроодақтың дизель көліктері құрамында күкірт мөлшері нөлдік болатын отынға NZSD (near zero sulfur diesel) ауысқан. АҚШ 2006 жылдың ортасынан бері 0,0015 % масс. деңгейде шектеу енгізген болса, бұл елдің мұнай өңдеу 80 % өте аз күкіртті отын ultra low sulfur diesel (ULSD) өндіреді. Азия елдерінде дизель отынының сапасына қойылатын өзінің нормативті актілері бар, яғни бұл құжаттар еуропалықтарға ұқсас [85].

Ресейде дизель отыны күкірт мөлшері 0,2 % масс. МемСТ 305-82 сәйкес және ТУ 38.401.58-296-01 сәйкес өндірілетін аз мөлшерде және негізінен экспортталатын 0,035% масс дизель отыны нормаланады [86]. ТУ 38.1011348-99 сәйкес экологиялық таза дизель отынында ароматты қосылыстардың толық мөлшері ЭТЖД (экологиялық таза жаздық дизель) маркасы үшін 20% масс, ал ЭТҚД (экологиялық таза қыстық дизель) маркасы үшін 10% масс. болады [87] және жалпы күкірт мөлшері 0,05 % масс. жоғары болмау тиіс. Ресейлік мұнай өңдеу зауыттары күкіртсіздендіру деңгейі 0,05 % масс., ал Еуропада 0,035 % масс., Финляндия және Ұлыбритания күкірт мөлшері 0,005 % масс. аспайпайды, ал бұрыннан Швецияда 0,001 % масс. нормативі болып келеді.

Дизель отынын экспортқа шығару үшін ТУ 38.401-58-110-94 регламентіне сәйкес өндіреді (6 кесте). Экспорттық дизель отыны тура айдалған дизель фракцияларын гидротазалау үдерісі арқылы алынады. Отынның сапасын анықтау мақсатында МемСт 305-82 бойынша цетан саны табылады. Сонымен бірге, су мен фильтрлену коэффициенттерінің орнына 10 °С температурада экспресс-әдіспен дизель отынның мөлдірлігі анықталады.

Кесте 6 – Экспорттік дизель отынының сипаттамалары (ТУ 38.401-58-110 – 94)

Дизель отынның сипаттамалары	Марка нормасы	
	ЭТЖД	ЭТҚД
1	2	3
20 ° С тығыздығы, кг/м^3, аспайды	860	845
Фракциялық құрамы:		

6-шы кестенің жалғасы

1	2	3
50 %	280	280
90 %	340	330
96 %	360	360
20 °С температурадағы кинематикалық тұтқырлығы, мм^2/с	3,0-6,0	2,7-6,0
Температуралық көрсеткіштер, °С		
Шектік фильтрлену температурасы, жоғары емес	-5	-25
Жабық тигльдегі жарқылдану температурасы, төмен емес	65	60
Қату температурасы, жоғары емес	-10	-35
Отынның күкірттің массалық үлесі, %, аспайды		
I түрі	0,2	0,2
II түрі	0,3	-
Мыс пластинкасындағы зерттеу	төзімді	
Зольділігі, %-н аспайды	0,01	0,01
Қышқылдығы, мг КОН/100 см^3 отынға, аспайды	3,0	3,0
Түсі, аспайды	2,0	2,0
10 %-дық қалдықтың кокстілігі, %, аспайды	0,2	0,2
Механикалық қоспалардың болуы	Қабылданбайды	
10 °С температурадағы мөлдірлігі	түссіз	
Дизель индекс, кем емес	53	53

Жалпы ароматты көмірсутектердің орнына полиароматтық көмірсутектер (ПАК) EN 590 спецификациясында қолданылады. EN 590 спецификациясында ресейлік ТУ салыстырғанда дизель отынының күкірт мөлшері, ПАК, цетан саны қатаң қарастырылады. 2005 жылдан бері дизельдің цетан саны 55 төмен болмауы қажет. EN 590 спецификациясында «ароматты көмірсутектердің жалпы мөлшері» көрсеткіштермен қоса мынадай көрсеткіштер қарастырады: цетан саны, ПАК және тығыздығы.

Аталған екі құжатта жоғары сапалы күкірт мөлшері 0,005 % масс. Мен ПАК- 2 % масс. болатын дизель отынын өндеуге негізделген. Шикізат құрамында ароматты көмірсутектердің көп мөлшері болғандықтан EN 590 және ТУ 38.1011348-99 стандарттарының барлық көрсеткіштеріне сай отын алу мүмкін емес болды.

Дизель отынының ароматты көмірсутектердің мөлшерін 24 %- дан 5 %-ға төмендеуі, газдардың түтінденуін 1,3 есеге азайтады. Экологиялық тұрғыдан аса қауіпті ПАК болып табылады. Жану камерасында ПАК синтезделуі ароматты көмірсутектердің молекулалық ассоциациялары мен шайырлар негізінде болады. Қозғалтқышта ПАК толық жанбайды және жану камерасының қабырғаларында, поршенде және форсункада шайырлар түрінде қонады [88].

1.4.1 Синтетикалық мотор отындарын алу кезінде қолданылатын технологиялық үдерістері

Кейбір шетелдік зерттеулерде қатты жанғыш қазбалар, яғни көмір, жанғыш тақтатас, торфты синтетикалық сұйық отындарға (ССО), химиялық өнімдерге мына үдерістер арқылы өңдеу жайында бірнеше жұмыстар бар: газификациялау, тікелей гидрогенизациялау, кокстеу, термиялық еріту, пиролиз, гидропиролиз және т.б. [89,90].

Жоғарыда келтірілген үрдістердің кейбіреулері тәжірибелік-өндірістік көлемде, жиырмасыншы ғасырдың 30-50 жж. Ұлыбритания, Германия, Жапония және басқа елдерде қолданысқа енген. Дегенмен, 50-60 жж. бүкіл әлемдік өндіріске қарапайым, әрі арзан мұнайдың келуімен, бұл үдерістер жалғасын таппады. Көмірмен есептегендегі өндірістік қуаттылығы 33 млн т/жыл және мотор отынымен есептегенде 4,5 млн т/жыл болатын ОАР елінде 1983 жылдан бастап Сасол 3 зауыты жұмыс жасайды. Жалпы технология бойынша, Лурги әдісі қолданылады, яғни қысым арқылы көмірді газификациялау, және Фишер-Тропш әдісі арқылы газды өнімді синтездеу.

Фишер-Тропш көмегімен синтезделетін көмір химияда маңызды шикізат болса, ал оның құрылымды олефиндері өндірісте жоғары мәнге ие. Қазіргі таңда Қытай елінде көмірді газификациялау үдерісіне ұшыратып, кейін Фишер-Тропш әдісіарқылы мотор отындарын өндірудің үлкен зауытын пайдалану жоспарлануда [91].

Ресейдің А.Н. Башкиров, С.М. Локтев, Ю.А.Каган және т.б. советтік ғалымдарымен Фишер-Тропш үдеріс пен жоғары, активті катализаторларды өндірудің дамытқан. ИОХ РАН Н.Д. Зелинский атындағы және ИНХС РАН А.В.Топчиев атындағы зерттеу институттарынан Фишер-Тропш әдісінің талғампаздығын және мотор отындарының шығымын жоғарылату үшін кобальт және темір қосылыстары негізінде жаңа каталитикалық жүйелер ұсынылған.

Бүгінде мұнай бағасы құбылмалы болуына және оның қорларының күннен-күнге азаюына, кен орындарын зерттегенде шығынның айтарлықтай жоғары болуы, кейбір Еуропа, Жапония сияқты мемлекеттерге жеткізу экологиялық тұрғыдан зиян болуы, дамыған елдерде көмірді гидрогенизациялаудың үдерісін жақсарту мақсатында көптеген жұмыстар жасалуда.

Көмірді гидрогенизациялаудың зерттеулері Австралия, Ұлыбритания, Германия, Испания, АҚШ, Жапония елдерінде жоғары қарқындылықпен жүргізілуде [92,93]. Гидрогенизациялау уақытында көмірдің негізгі органикалық массасының химизімін анықтаудың дамуына байланысты, синтетикалық отындар мен химиялық өнімдер алудың тиімді жаңалай үдерістерін құруда бастапқы шарттар құрылған (кесте 7).

Табиғи цеолиттер мен модифицирленген түрлері бірнеше химиялық реакцияларды катализдеуге қатысады. Табиғи цеолиттердің бұл жердегі мақсаты, жоғары ион алмасу қабілеті арқылы каталитикалық активтілікті сипаттайтын әртүрлі катионды қосылыстар алуға басты мүмкіндік береді [94-96].

Кесте 7 – Көмірді тікелей сұйылтудың сипаттамалары

Көрсеткіштер	Үдеріс пен технологияға лицензиясы бар елдер					
	АҚШ		Германия	Жапония	Қытай	Ресей
	Axen H- Coal	EDS	DMT-IGOR Process, Ruhrkohle AG, VEBA OEL AG, Saarbergwerke AG	NEDOL-BCL	CCRI (ҚХР) және HTI (А)Ш	ИГИ
Қондырғының қуаттылығы т көмір/тәулік	2,5; 300	0,75; 1,0; 250	0,5;6;200	1,0; 150	4300	0,075; 5-10;75
Үдерістің технологиялық параметрлері						
Қысым, МПа	17,5-21,0	10,5-17,6	31,5	17-19	17,5	6-10
Реакциялasу уақыты, мин	30-60	40	45	60	30-60	30-60
Температура, ^{0}C	450-460	427-460	480	450-462	416	425-430
Сутек шығыны, %	5,0-5,5	4,5	5,8	5,0	4,8-5,5	2,5-3,0
Катализатор	Co-Mo/Al_2O_3 экструдан ттар	-	Fe_2O_3+Na_2S экструдан ттар	Fe-катализатор табиғи пирит	Fe-катализатор GelCat^{TM}	Mo+S эмульсия
Өнімдердің шығымы, масс.%						
Газ+су	23,7	6-10	11,1	10-20	-	13,6
КС газ C_1-C_4	-	-	21,5	-	-	3,0
Бензин	26,0	-	16,0	-	8,6	13,5
Дизель	38,8	34,0	36,0	42,0	31,3	36,5
Қайн.жоғары қалдық	35,2	45-50		30-40	30	41,2

Табиғи клиноптилиолит пен модифицирленген түрлері асыл және ауыспалы металдардың тасымалдағышы болуы мүмкін. Металлоклиноптилолитті катализаторлар изомерлену, алкилдеу, гидрогендеу сияқты реакцияларға пайдалынылады [97-99].

Соңғы жылдары жаңа әдебиеттегі мәліметтер бойынша, зерттеу барысында темір, молибден, кобальт, никель негізіндегі катализаторлар

қолданылып, әртүрлі кен орындарын гидрогендеу үдерісінің технологиясы жасалды. Күкіртпен модифицирленген және металорганикалық қосылыстардан синтезделген аралас түрдегі катализаторлар (Mo, Ni, Mo-W) активті болып табылады. Өндірістік катализаторлардың активтілігіне химиялық, механохимиялық өңделген металлургиялық өндіріс қалдықтары негізіндегі катализаторлар жақын болып есептеледі.

Кен орнына территориялық тұрғыдан жақын маңда орналасқан табиғи қазбаларды жарату, экономикалық тұрғыдан алғанда тиімді. Сондықтан табиғи цеолиттің крекинг, гидрокрекинг, изомеризация үрдістерінде қолданылатынын ескере отырып, оларды көмірді деструктивті гидрогендеу кезінде сынау өндірістік тұрғыдан тиімді.

Көмірді сұйылту арқылы алынған синтетикалық мұнайдың табиғи мұнайдан артықшылығы, өзіне тән химиялық құрамы бар болуында, яғни қанықпаған көмірсутектерден, фенолдар, пиридиндік негіздер, оттек- және күкіртқұрамды қосылыстардан құралған. Сол себепті алынған жартылай өнім уақытқа байланысты тұрақсыз және шайырлы заттар түзеді.

Автобензин (ГОСТ 2084-71), дизель отындар (ГОСТ 305-82), авиациондық керосин ТС-1 мен ракета отындарына (ГОСТ 10227-86 және ГОСТ 16564-71) қойылатын талаптарды қанағаттандырумен қатар сапалы мотор отындарын алу үшін, әртүрлі фракциялық құрамдағы көмір дистилляттарын гидробайыту, яғни гидротазалау, гидрокрекинг, каталитикалық риформинг үдерістерін жүргізу керек.

Өндірістері жоғары дамыған елдерде (АҚШ, Жапония және т.б.) 1993-1995 жж. мотор отындарының құрамында ароматты көмірсутектер (15-20 масс. %) оның ішінде бензол 1,0 масс.%, ал оттек құрамды қосылыстар 1,5-2,0 масс. % дәрежеден аспауы қатты қадағаланды. Ресейде бұндай жұмыстармен Мәскеу қаласындағы Жанғыш қазбалар институты айналысуда [100-101].

Канск-Ачинск бассейінінің Бородин және Березовский кен орындарының қоңыр көмірлерінен синтетикалық сұйық өнім (ССӨ) СТ-5 эксперименттік зауытында өңдеу арқылы алынады. Гидротазалау қайнау температурасы 55-425 ^{0}С; 55-186 ^{0}С; 120-230 ^{0}С; 180-360 ^{0}С; және 350-520 ^{0}С болатын көмір дистилляттары қолданылған.

Құрамында фенол, азотты негіздер, қанықпаған, парафинді-нафтенді және ароматты көмірсутектердің мөлшері 2,3-тен 7,5-ке дейін, 2,2-ден 4,3-ке дейін, 2,0-ден 25,0, 36,0-ден 57,9, 17,2-ден 52,0-ге дейін өзгерген. Төмен күкіртті дизель отындарын алудың сызба-нұсқасын құрастыру үшін көмір дистилляттарының (30-90 мас. %) тетралинмен және “меншікті” сутек доноры болып табылатын (қайнау температурасы 300-330 ^{0}С болатын гидротазаланған фракция, 9% шикізатпен қайнау температурасы 55-455 ^{0}С болатын бастапқы кен фракцияның 70 %-ның қосындысы) қоспасы қолданылған. 8 - кестеде түрлі қосылыстарды гидрлеуде бір гетероатомға қанша моль сутек жұмсалатыны көрсетілген [102].

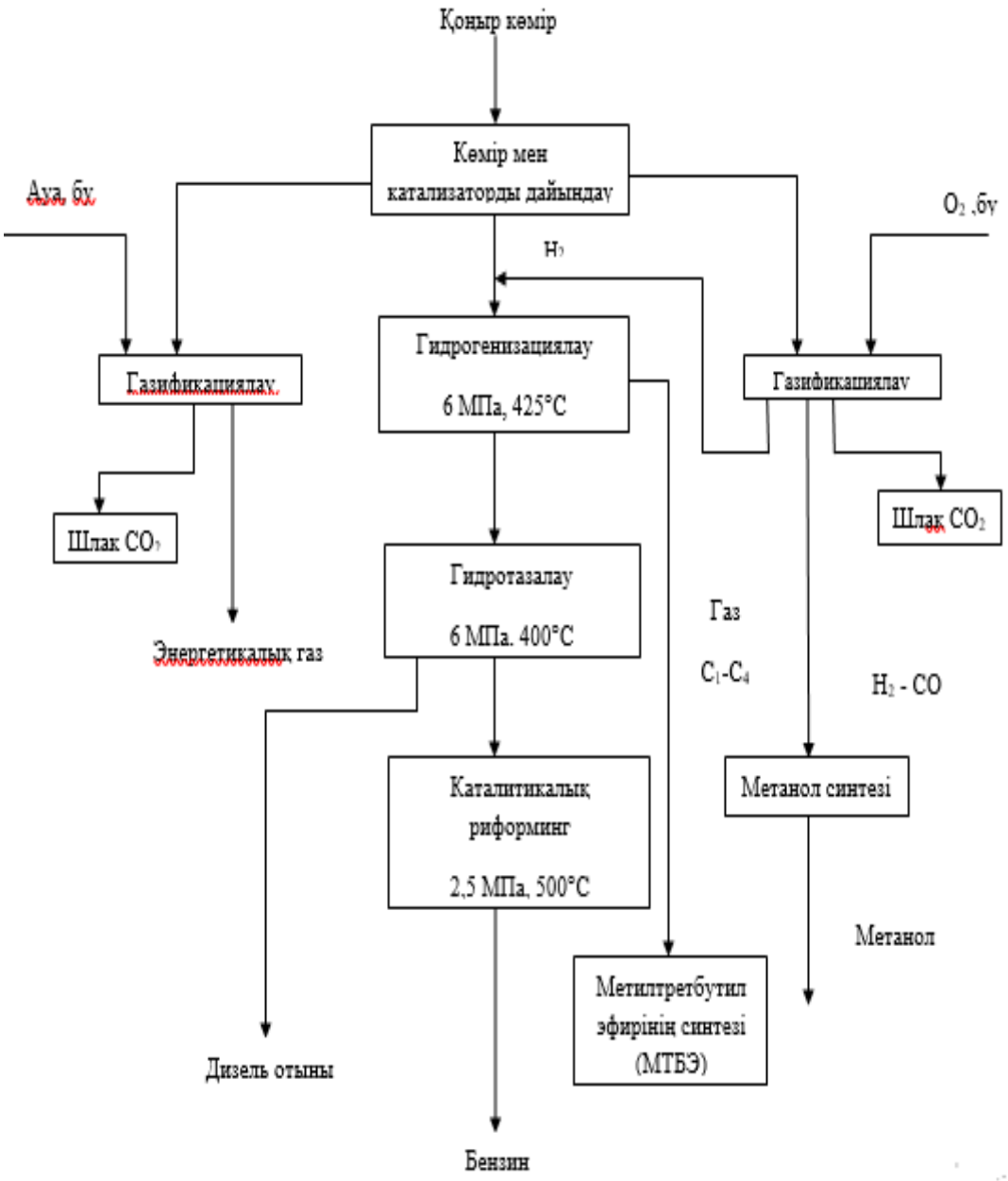
Кесте 8 – Әртүрлі қосылыстарды гидрлеу кезінде бір гетероатомға жұмсалатын сутектің мөлшері

Қосылыстар	Жұмсалатын сутек мөлшері, моль
Дисульфидтер	1,5
Меркаптандар мен элементарлы күкірт	1
Сульфидтер	2
Қаныққан аминдер	1,0
Алкилсульфаттар, сульфоксидтер немесе тиофендер	4,0
Нитрильдер, пирролиндер және т.б	3,0
Пирролидин, пиперидин	2,0
Анилин, пиридин және т.б	5,0
Пиррол, нитропарафиндер	4,0

Ресейдегі 70-90 жылдары Кан-Ачинск, Кузнецк кен орындары мұнаймен салыстырғанда бәсекеге қабілетті болатын, бастапқы щикізаты қоңыр және тас көмірден мотор отындары мен химиялық өнімдерді алудың эксперименттік және құрылымдық жобалау жасаудың зерттеу жұмыстары айтарлықтай түрде дамыды. Көмірді сутектің төмен қысымында (10 МПа, 425-435 ^{0}С, нанокөлемді Мо катализаторы қатысында) гидрогенизациялау арқылы алынған сұйық отын алу өндірісінің технологиясы әзірленіп, СТ-5 тәжірибелік зауытында сыналды [103].

Активтілігі жоғары ұсақ дисперсті Мо тұздарынан тұратын каталитикалық жүйенің, сутек донорларын, көмірді сұйылту кезінде тұрақтандырғыштарды және синтетикалық сұйық өнімдерді гидрогендеуге жаңа гетерогенді катализаторларды қолданғандықтан көмірді терең өңдеу жағдайында төмен қысымды қолдану, гидрогенизацияға көмірді дайындау мен кептірудің жаңа әдістерін қарастыру мүмкін болатын.

Көмірден алынған синтетикалық сұйық отындардың экологиялық түрде жоғарылатудың тағы бір жолы - көмірді газификациялауда метанол өндірісін дайындап, көмірді сұйылтудағы ілеспе газдардан C_4 жоғары октанды оттек құрамды қоспаларды синтездеу, оның ішінде көбіне метилтретбутил эфирі (МТБЭ), оны бензинге қосу Евро-3 және Евро-4 стандартына сай экологиялық таза бензин алуды мүмкін етеді (сурет 7).



Сурет 7 – Көмірді гидрогенизациялау арқылы мотор отындарын алу өндірісінің сызба-нұсқасы [104]

Көмірді гидрогенизациялау арқылы алынған сұйық өнімдерінің құрамында гетероциклді қосылыстармен бірге ароматты көмірсутектерде кездеседі. Егер мұнай өңдеу өндірістерінде қолданылып жүрген катализаторлар қатысында, гидротазалау арқылы гетероциклді қосылыстардан тазалап алып, экологиялық көрсеткіштері жоғары болатын көмірсутекті отын алуға болады [105], ал көптеген еуропалық елдерде енгізілген Евро стандартқа сай ароматтық көмірсутектердің 45-50 %-дан 20 % төмендету үшін көмір дистилляттарын гидрогендеу үдерісінде жаңа каталитикалық жүйе қолдану керек болып табылады. Канск-Ачинск кен орнының қоңыр көмірінен алынған өнімдерді гидрогенизациялау үдерісін зерттеу барысында, көмір дистилляттарынан экологиялық мотор отынын алу үшін, қазіргі кезде қолданылып жүрген Al-Co-

Мо және Al- Ni-Mo катализаторларымен салыстырғанда, 5-6 МПА қысымда шикізатты күкіртсіздендіру 95 % және ароматтық көмірсутектерді гидрлеу 75 % құрайтын вольфрамникельсульфидті катализаторы ең тиімді болып табылады.

Қазіргі уақытта көмірді сұйылтудың жаңа өндірістік технологиясын әзірлеудің басты бағыты өнімдердегі қиын тазаланатын компоненттерді жою жолдарын өңдеу технологиясы бар өндірісті ұйымдастыру, яғни өндіріс экономикалық жағынан тиімді және бүкіл әлемдік жағдайда кірісті қамтамасыз ету қажет. Мұндай көрсеткіштерді қамтамасыз ететін қуаттылығы 500 мың т жылына сұйық отын алуға болады (қоңыр көмір 3,6 млн т жылына немесе таскөмір 1,6 млн т жылына). Сол себепті, мұнай қорының көп болуы мен мұнай өңдеу зауыты өңдеу жүктемелерінің жетіспегендіктен, елдің көмірлі аудандарында көмірлі мұнайдың тоннасы 250-280 доллардан аспайтын қуаттылығы 500 мың т жылына сұйық отын алу қондырғыларын жасаудың ғылыми-техникалық және экономикалық бастамалары бар деп есептеуге болады.

1.4.2 Дизель отынының құрамындағы күкіртті қосылыстардан құтылу әдістері

Кейінгі жылдары бірнеше мемлекеттер дизель отыны ішіндегі күкірт мөлшеріне қатаң талап етуде, яғни Еуропа мемлекеттерінде 350 ppm артық емес; АҚШ – 5-10 ppm, ал Ресейде құрамында күкірт мөлшері 500-2000 ppm болатын дизель отынын шығарады [106, 107].

Күкірттің органикалық қосылыстары бірнеше қасиетке ие болып келеді, тоқталып өтсек, құбырларды коррозияға ұшыратады, отын мен майдың эксплуатациялық сапасын төмендетеді, антидетонаторлардың активтілігі мен отынның тұрақтылығын нашарлатады, шайыр түзілуге деген қасиетті арттырады [108].

Мотор отындарының құрамындағы күкіртті қосылыстарына деген талаптардың сапасының артуы, көмірсутек шикізатын тазалауға және қолданылып келе жатқан күкіртсіздендіру технологиясын одан әрі жақсартуға, үлкен материалдық және энергетикалық шығындарсыз қажетті тиімділікке қол жеткізуді қамтамасыз ете алатын жаңа әдістерді іздеуге талаптандырады [109,110]. Сонымен бірге химико-технологиялық үдерістерде физикалық әдістерді қолданатын акустикалық әдісті технологиялар кіреді [111].

Әртүрлі топтық-құрылымдық құрамдағы мұнаймен зерттеу жүргізу барысында, орташа мұнай фракцияларында күкірттің таралуы, қайнау температурасы жоғарылағанда күкірт мөлшері азаяды, ал кейін жоғарылайтын сипаттамаға ие болады [112,113].

Күкіртті әдетте мұнай және оның фракцияларын өңдеу барысында қолданылып жүрген, жалпы түрде Күкіртті органикалық қосылыс бұзу және отыннан оларды тазартуға байланысты өндірістік әдістер арқылы бұл қосылыстарды мұнай өнімдерінен концентраттар, мұнай сульфоксидтері мен сульфондары түрінде бөліп, оларды әртүрлі өндіріс салаларында кеңінен пайдалануға болады [114].

Жеңіл фракциялар құрамында көбінесе төменмолекулалық күкіртті органикалық қосылыс (күкіртсутек және меркаптандар) кездеседі және оларды қарапайым химиялық әдістермен (сілтілі тазалау) тазалауға болады [115]. Жарты бөлігіндегі ауыр фракцияларда (керосин, дизель және вакуумді газойль) негізінен циклді және полициклді жоғары молекулалық күкіртті қосылыстар болады, және оларды жою терең және қиын тазалау әдістері арқылы жүзеге асады [116].

Мұнай және мұнай дистилляттарын тазалау әдістерін жалпы түрде екі топқа бөлуге болады:

- Күкіртті органикалық қосылыс бұзуға байланысты және отыннан оларды жою әдістері: адсорбенттер мен катализаторлар қатысында мұнай фракцияларын адсорбционды-каталитикалық күкіртсіздендіру және микроорганизмдер көмегімен күкіртсіздендіру.
- Күкіртті органикалық қосылыс селективті арылу әдістері: экстракциялау үдерістері мен тотықтырып десульфирлеу әдістерін қолдану.

Қазіргі кезде өндірісінде мұнай өнімдерін күкіртсіздендірудің негізгі әдістері, C-S- байланыстарының селективті гидрогенолизденуіне негізделген және күкіртсутек пен көмірсутек пайда болуымен жүретін каталитикалық гидротазалау болып есептеледі [117]. Гидротазалау үдерісінің жүру барысына тоқталсақ: алғашында күкіртті органикалық қосылыс құрамды мұнай шикізатының ағынын сутек құрамды газбен араластырады, кейін алынған қоспаны 1-10 МПа қысымда катализатор қатысында 350-415 ^{0}С температураға дейін қыздырады. Кейін гидрогенизатты суытып, бірінші сутек құрамды газды, содан соң конденсирленбеген көмірсутектерді жоғары және төмен қысымды сеператорда бөледі, ары қарай мақсатты өнімдерге ректификациялайды. Каталитикалық гидротазалау күкірт мөлшерін 85-97 % дейін азайтуға мүмкіндік береді.

Күкіртті органикалық қосылыс гидродесульфирлену үдерісінің катализаторлары кобальт, молибден, вольфрам, никель, темір оксидтері мен сульфидтері немесе алюминий оксидтері және олардың қоспалары есептеледі [118].

Жеңіл және орташа дистилляттарды гидротазалау үдерісі басқа әдістермен салыстырғанда тиімді және өндірісте кеңінен қолданылады, тек басты негізгі қиындықтар ауыр фракциялар мен мұнай қалдықтарын гидротазалауда пайда болады. H_2S реакцияланбаған мөлшерінің айтарлықтай көп болуы, ароматты, циклді және полициклді қосылыстарды тазалауға шектеудің болуы, реакция жағдайы қатаң түрде жүруі, қысым мен температураға қатысты отынның жиі ыдырауы, қондырғы бағасының айтарлықтай қымбат болуы гидротазалаудың кемшіліктері болып табылады.

Гидротазалау – гидрокрекинг пен деструктивті гидрогенизациялаумен салыстырғанда неғұрлым тиімді жағдайда жүретін бір сатылы үдеріс. Үдеріс 350-430 °С температуда, 3,0-6,0 МПа қысым жағдайында, сутек құрамды газдың циркуляциясы 100-600 м^3 /м^3 шикізатқа және көлемдік жылдамдығы 3 - 10 сағ$^{-1}$ негізінде алюмокобальтмолибденді немесе алюмоникельмолибденді

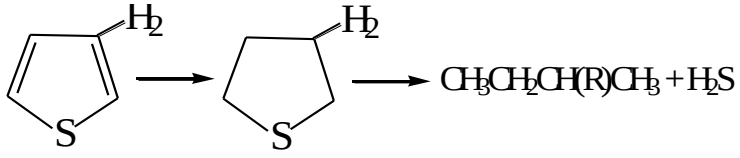
катализаторларды қолдану арқылы жүреді. Гидротазалау үдерісіне (немесе гидробайытуға) біріншілік мұнай өңдеу өнімдері немесе термокаталитикалық үдерістен алынған өнімдер болсын, газдан бастап майлар мен парафиндерге дейінгінің барлығы да, яғни әртүрлі шикізат түсе алады. Осыдан бөлек гидротазалау каталитикалық риформингтен алынған өнімдердің күкіртін азайтуға, күкіртті және жоғары күкіртті мұнайдан реактивті және азкүкіртті дизель отындарын алуға қолданылады. Гидротазалау кезінде күкірторганикалық қосылыстардың және жартылай оттек, азоткұрамды қосылыстардың деструкциясы жүзеге асады және ыдырау өнімдері сутекпен қаныға отырып күкіртсутек, су, аммиак және қаныққан немесе ароматты көмірсутектер түзеді [119].

C–S, C–N және C–O байланыстарының үзілуі және олардың сутекпен қанығуы нәтижесінде гетероатомдардың жоюылады. Сонымен бірге, күкірт, азот және оттек сәйкесінше H_2S, NH_3 және H_2O түрінде бөлінеді, ал алкендер қос байланыс жеріне сутекті қосып алса, полициклді ароматты көмірсутектер жартылай гидрленеді [120].

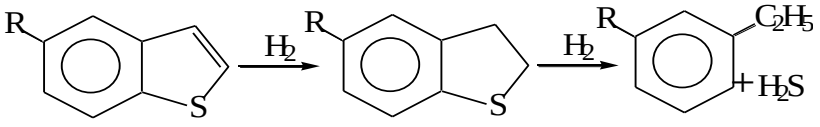
Көмірсутекті емес қосылыстардағы C–S және S–S байланыстарының беріктігі C–C және C–H байланыстарына қарағанда анағұрлым төмен болып келеді, орташа энергия байланыстары сәйкесінше 201, 218, 247 және 365 кДж/моль тең. Дегенмен, гидротазалау үдерісі каталитикалық болғандықтан, байланыстардың беріктігін байланыс үзілуінен кейін түзілетін аралық комплекстердің түзілу энергиясын ойластыра отырып қарастыру қажет.

Мұндай энергия байланысты үзуге жұмсалатын энергияны біршама компенсирлейді. Мысалы, никельде C–S байланыс үзу 20 кДж/моль энергиясы, C–N – 104 кДж/моль, ал C–C –201кДж/моль құрайды. Осымен C–C байланыстарынан өзге C–S байланысының сандық деструкциясы, айтарлықтай шикізаттың деструкциясы болмауы гидротазалау үдерісінің селективтілігін сипаттайды [121].

Тиофен және бензотиофен бірінші тетрагидротиофен туындыларына дейін гидрленсе (20), кейін олар алкандар мен ароматты қосылыстардың алкилтуындыларына айналады (21):

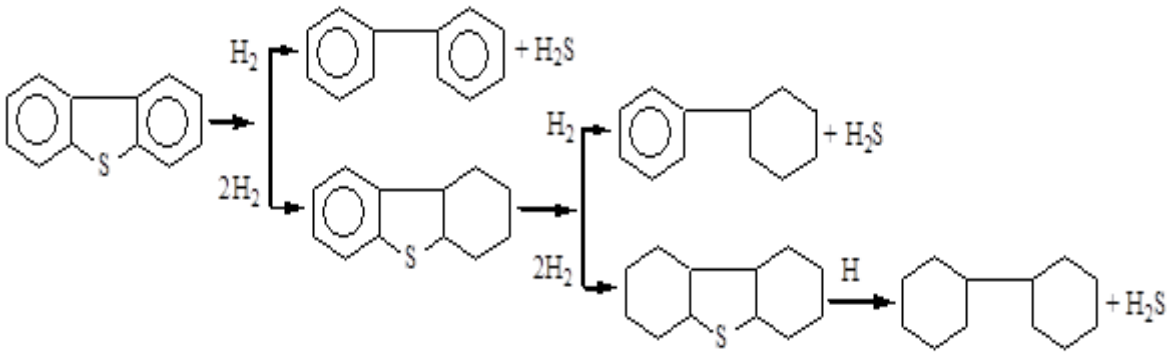


(20)



(21)

Дибензотиофеннің гидрогенолизі сызба-нұсқа бойынша жүреді:



(22)

Дибензотиофеннің гидрогенолизі (22) реакция бойынша алюмокобальтмолибденді катализаторда, ал (23) және (24)-алюмоникельмолибденді катализатор қатысында жүреді. КОҚ гидрлеу механизмі ароматты қосылыстардың туындыларының құрылымына тікелей тәуелді. Оларды гидрлеу жылдамдығы мынадай қатарда өседі: тиофен < тиофан сульфид < дисульфид < меркаптан.

Азот- және оттекорганикалық қосылыстардың гидрленуі туралы деректер көп емес. 9-кестеде азот-, оттек- және күкірторганикалық аналогтардың Ni_2S_3 катализаторын қатысында гидрленуінің мәліметтері берілген [122].

Кесте 9 – Әртүрлі гетероатомды қосылыстардың температураға байланысты айналу дәрежесі

Көмірсутектер	Айналуы, %		
	200^0C	350^0C	400^0C
Тетрагидрофуран	0	25	55
Тиофан	41	100	100
Пиррол	0	0	0
Фуран	0	0	10
Тиофен	0	15	39

Гидрлеу үдерісі кезінде ұқсас құрылымдар тұрақтылығы бойынша мынандай қатарда өседі: күкірторганикалық < оттекорганикалық < азоторганикалық. Күкірторганикалық қосылыстардың молекуласында ароматтық және сақина парафиндердің сақина саны көбейген сайын сәйкесінше олардың гидрогенолизге салыстырмалы тұрақтылығы арта бастайды.

2 ЭКСПЕРИМЕНТТІ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ

2.1 Шикізаттың және катализатордың сипаттамалары

Ғылыми-зерттеу нысаны ретінде Қазақстан Республикасы Ақтөбе облысындағы «Мамыт» кен орны көмірі және көмір дистилляттары алынды.

Деструктивтік гидрогенизациялау кезінде көмірдің пастатүзгіш немесе сутегі донорымен сипатының маңызы үлкен. Бұл үдерісте пастатүзгіш сутегі доноры және еріткіш болады. Еріткіш –сутегі доноры ретінде қайнау температурасы 500°С – дан жоғары болатын «Қаражамбас» мұнайының фракциясы қолданылды [123]. Көмірден «жасанды мұнай» алу үдерісінде пастатүзгіш ретінде мұнайдың ауыр фракциясы алынды. МемСТ 1058-75 сәйкес пастатүзгіш ретінде алынған вакуумды қалдық гудронның тығыздығы, кинетикалық тұтқырлығы мемлекеттік стандартта көрсетілген тиісті шамалардан аспайды. Мұнай өте шайырлы, жоғары күкіртті, жеңіл фракциялар шығымы аздығымен сипатталады [124].

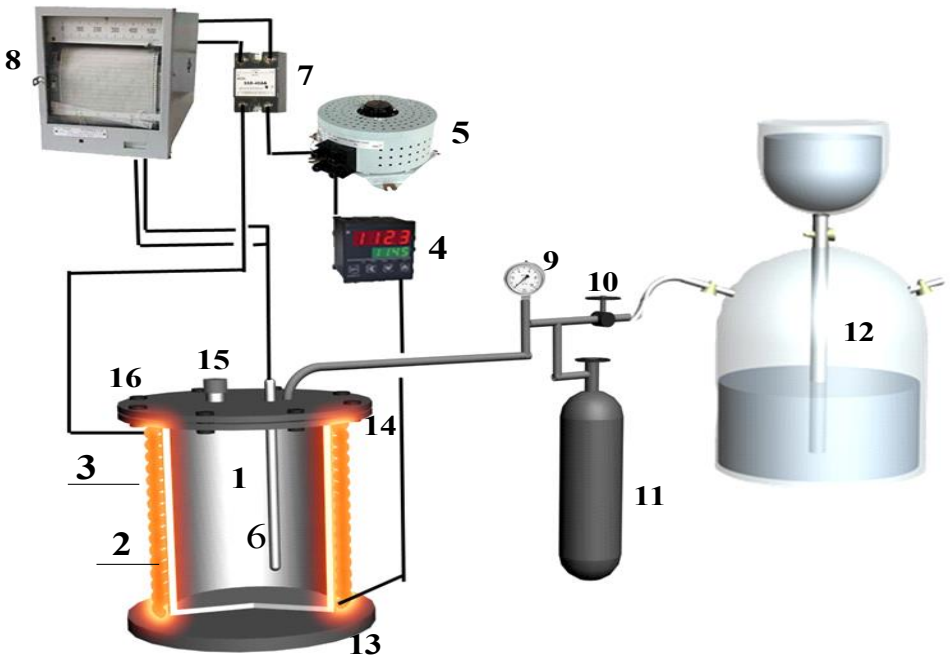
Көмірден алынған дистилляттарды гидрогенизациялау үдерісінде катализаторлар ретінде Торғай кен орнының табиғи бокситтері қолданылды. Катализаторлардың сапалық және сандық құрамы зерттелінді. Катализаторлар < 0,1 мм дейін үгітіліп, бастапқы пастаға қосылып, жақсылып араластырылды [124, 40 б].

2.2 Экспериментті жүргізу әдістемесі мен құрал-жабдықтары

2.2.1 Гидрогенизациялау үдерісінің сипаттамасы [124, 42 б]

Периодты режимде көмірді гидрогенизациялау үдерісі мұнайлы пастатүзгіш және боксит катализаторы қатысында 8-суреттегі жоғары қысымды қондырғыда жүргізілді. Майлы көмір пастасын дайындауға бөлшектерінің өлшемі < 3,4 мкм болатын көмір, ал пастатүзгіш ретінде қайнау температурасы >500 ^{o}С болатын вакуумды қалдық гудрон қолданылады. Тәжірибелер негізінде көмір пастатүзгіш арақатынасының қолайлы мөлшері 1:2 екені анықталды. Модульді қондырғы Жаңа химиялық технологиялар және материалдарды ғылыми зерттеу институтында жасалған [124, 42 б].

Қондырғының басты бөлігі – көлемі 0,25 дм^3 болып келетін, коррозияға төзімді болаттан жасалынған «Үйрек (Утка)» металлдық реакторы болып табылады (1). Реактор тоқты қыздырғыш (3) көмегімен қыздырлады. Тоқ күшін амперметр (4) және трансформатор (5) көмегі арқылы ретке келтіріледі. Реактордың ішкі температурасын хромель-копель термопарасы (6) және де КСП-4 қондырғылары реттейді. КСП-4 көрсететін шкаласы қалайы (505 К), мырыш (700 К), қорғасын (600 К) балқу температураларымен және судың қайнау температурасы (373 К) арқылы калибрленеді. Үдеріс кезінде қысым беру үшін балонда жиналған сутегі немесе техникалық аргон қолданылды. Манометр (9) көмегі арқылы жүйедегі қысым ауытқуы бақыланды [124, 42 б].



1 - реактор; 2 - салма-стакан; 3 - қыздырғыш; 4 - амперметр; 5 - кернеу реттегіші; 6 - термопара (хромель -копель); 7 - реле; 8 - КСП-4; 9 -манометр; 10 - жұқа реттеу вентилі; 11 -инертті газ немесе сутек бар балон; 12 - газометр; 13 - араластырғыш қондырғы; 14 - тығыздатқыш қондырғы; 15 - бекіткіш; 16 – тығыздатқыш болттар [124, 42 б].

Сурет 8 – Көмірді гидрогенизациялауга арналған жоғары қысымдағы қондырғы [124, 42 б]

Гидрогенизат шығымы келесі қатынас бойынша шығырылады:

$$A_{\text{г}}\% = \frac{A_1 \cdot 100}{A_0} \quad (23)$$

мұндағы, A_1 – гидрогенизат массасы, г; A_0 – пастаның органикалық массасы, г [124, 42 б] .

Пастатүзгішті қолдану арқылы көмірді деструктивті гидрогенизациялау үдерісіне әртүрлі факторлардың әсері эксперимент жүзінде анықталды. Сұйық өнімдерді алу үшін көмірді гидрогенизациялаудың қолайлы жағдайлары тәжірибені математикалық жобалау әдісі арқылы табылды [124, 42 б].

Сұйық өнімді (гидрогенизат) ары-қарай 0-320 ^{0}С температура аралығында фракциялар бойынша дистилляцияланды [125, 20 б].

Тәжірибенің басында көмір, пастатүзгіш және катализатор коррозияға төзімді болаттан жасалған стақанға салынып, реактор ішіне енгізілді, герметикалығы тексеріліп, үш мәрте 0,4-0,5 МПа қысымда аргон газымен ауа ығыстырылды, содан кейін қыздырғыш қондырғы және КСП-4 қосылады. 400 ^{0}С температураға келгенде араластырғыш мотор іске қосылды. Манометр көмегімен температураның және сұйылту соңындағы ұшқыш заттар мен газдар

әсерінен қысымның жоғарылауы байқалды. Жасалған жұмыс соңында реакторды қыздыруды тоқтатып, 303-308 К дейін салқындатылды [125, 20 б].

Қысым айырымы бойынша (P-$P_{баст}$) пайда болған газ мөлшері анықталды. Жұқа реттеу вентил көмегімен газ қаныққан тұз ерітіндісі толған газометрде жиналды [125, 20 б].

2.2.2 Катализатор дайындау әдістемесі

Мо-құрамдас катализаторлар Ni-Реней бетіне молибден $(NH_4)_6 \cdot Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ тұздарын сіңіру әдісімен алынды. Қаңқалы никель Ni-Al (1:1) құймасынан қайнаған су моншасының температурасы кезінде 20 % NaOH ерітіндісімен өңделді [154, 115 б].

2.3 Көмірді гидрогенизациялаудан алынған өнімдерді анықтаудың физика-химиялық әдістері

2.3.1 Газды–хроматографиялық талдау [124, 45 б]

МЕМСТ ҚР 52714-2007 және СТБ 1276-2001 талаптарға сай келетін бензиндерге анализ жасайды. Қондырғының көмегімен бензиннің мынадай параметрлерін анықтауға болады: компоненттік және топтық құрамын; орташа молекулалық массасын, тығыздығын, қаныққан бу қысымын, фракциялық құрамын, моторлық және зерттеу әдісі бойынша октан сандарын. Қондырғы мынадай бөлшектерден тұрады (сурет-9) [124, 45 б].

- «Хроматэк-Аналитик» бағдарламасы және принтермен жабдықталған IBMPC жеке компьютер;
- Хроматографиялық қондырғы [124, 45 б]



Сурет 9 – Газды-хроматография қондырғысы [124, 45 б]

Хроматографиялық талдауды жүргізу: компьютер мен хроматографты іске қосу керек; хроматограф «Готовность» режиміне ауысқанда, көлемі 1 мкл

микрошприц немесе автоматты дозатор көмегімен 0,2-0,5 мкл бензин жинап алып, буландырғышқа енгізеді; «Старт» нүктесін басып, хромотограмманы жазып алады [124, 45 б].

Оператор үшін пиктерді идентификациялау аса маңызды және қиын сатысы болып табылады. Пиктерді идентификациялау «Хроматэк-Аналитик» бағдарламасында жүзеге асады [124, 45 б].

2.3.2 Озонатор құрылымы, жұмыс істеу жағдайы [126, 50 б]

Көмірді озондау зертханалық ПВ-5 озонаторында 20 ^{0}С және атмосфералық қысымда, 0,25 және 2,0 мл/мин жылдамдықтармен озонды ауа қоспасын (2,16 % (моль) озон) үздіксіз беретін барботож типті реакторда жүреді. Озонаторда барьерлі типтегі газды разрядта азон алудың дәстүрлі әдісі қолданылады. Озон синтезі кептірілген ауадан қысқа циклді қыздырусыз ауа адсорбциясы арқылы жүреді. Озонаторды салқындату қоршаған ауа арқылы жүреді (сурет-10). [126,51 б]



Сурет 10 – Озонатор қондырғысы [126,51 б]

Озондау келісідей жолмен жүреді: 30 мл шайырды шыны реактор – барботерге құяды. Одан кейін, ауа беретін насосты азонатормен біріктіреді және озонның түзілуін тексереді. Озонның жылдамдығын анықтау үшін, озонаторды газ есептегішке жалғайды және насостан ауаның шығу жылдамдығын қажетті жылдамдыққа жеткенше бақылайды. Одан соң , озонды ауалы қоспаны шикізат арқылы өткізеді. Озондау ұзақтығы 30, 60 және 90 минут құрайды [126,51 б].

2.3.3 Ядорлық магнитті резонанс

Бензин фракциясының спектрлері «Jeol» (Жапония) компаниясының JNN-ECA 400 спектрометрінде анықталды (11 сурет). Спектрометрдің ^{1}Н және ^{13}С

ядроларындағы жұмысшы жиілігі сәйкесінше 400 және 100 МГц. Спектрлерді түсіру бөлме температурасында $CDCl_3$ еріткіші қатысында жүргізілді. Химиялық ығысу қалдық протондардың немесе дейтерирленген хлороформның көміртек атомдары сигналдарымен салыстырмалы түрде өлшенген [127].



Сурет 11 - «Jeol» (Жапония) компаниясының JNN-ECA 400 ЯМР-спектрометрі

2.3.4.Электронды парамагнитті резонанс

Көмір дистилляттарының ЭПР спектрлері ИРЭС-10042М гомодиндік типтегі спектрометрде түсірілген (12 сурет). Талдау және оның интерпретациясы МОН РК (Алматы қ.) жұмыскері Ю.А.Рябикинмен жүргізілді.



Сурет 12 - ИРЭС-10042М гомодиндік типтегі ЭПР спектрометрі

2.3.5. Инфрақызыл-спектроскопиясы

Инфрақызыл спектрлер (ИҚ) инфрақызыл сәулелер үшін мөлдір, яғни сәулені тұтпайтын ас тұзы, калий бромиді сияқты кристалдар оптикалық аспаптары бар спектограф көмегімен жазылды. ИҚ-сәулелерді тіркеу олардың жылу әсеріне негізделіп, термоэлемент пен болометр және өзі жазатын құралдар, қондырғылар көмегімен жүзеге асырылды. VIPTEX 70v күрделі ғылыми зерттеулерді жүргізу мен тәжірибелі өңдеулерді орындауға арналған вакуумды, FT-IR сандық спектрометр болып табылады (13 сурет).

ИҚ-спектрді пайдаланып, құрамы және құрылысы әлі белгісіз кез келген қосылыстарды зерттеп, қандай химиялық элементтерден құралғанын және олардың қалай байланысқанын анықтауға болады. ИҚ-спектр көмегімен тек химиялық ғана емес физикалық зерттеулер де жүргізіледі, бұл әдіс ғылыми лабораториядан өндіріс лабораториясына да енуде.



Сурет 13 - «Bruker» (Жапония) компаниясының Vertex 70v ИҚ-спектрометрі

Спектрометрлерде инфра қызыл сәулеленуді тіркеу үшін температураны жылдам және жоғары дәлдікпен анықтайтын әдістер қолданылды. Көрсетілген жұмысшы спектрометр DLaTGS интегрирлі қуаттағышы бар DigiTect TM детекторымен жабдықталды.

2.3.6. Газдың тығыздығын пикнометр көмегімен анықтау [124, 47 б]

Газдың меншікті салмағын анықтау үшін алдымен бос пикнометрді өлшеп (14 сурет), ашық шүмекпен вакуумды насосқа жалғайды. Пикнометрдегі ауаны ығыстырғаннан кейін шүмекті жабады. Пикнометрді үрлегіштен алып тастайды. Пикнометрді аналитикалық таразыда 0,0001 дәлдікте өлшейді [124, 47 б].

Пикнометрді бюреткамен жалғап, бюреткадан зерттелетін газды қысымды склянка көмегімен пикнометрге екі сосудтағы қысым тең болғанша жіберіледі.

Пикнометр газбен толтырылғаннан кейін оны бюреткадан ажыратып өлшейді [124, 47 б].

Қалыпты жағдайдағы газ көлемі:

$$V_0 = \frac{V \cdot P \cdot 273}{760(273+t)}; \quad (24)$$

мұндағы,V- бюреткадан берілген газ көлемі, см^3; Р-атмосфералық қысым, мм сынап бағанасы; t- температура, ^{0}С.

Газдың тығыздығы:

$$\lambda = \frac{b-a}{V_0}; \quad (25)$$

мұндағы, b- пикнометрдің газбен массасы, г; а-бос пикнометрдің массасы, г [124, 47 б].



Сурет 14 – Газ тығыздығын анықтайтын пикнометр [124, 47 б]

2.3.7. Йодтық санды анықтау [124, 48 б]

Йодтық сан майлар мен шайырлардағы қанықпаған қосылыстардың мөлшерін сипаттайды және олардың сапаларының маңызды көрсеткіші болып табылады. Йодтық сан 100 г берілген затқа қанша грамм галоид (йодқа санағанда) байланыса алатындығын көрсетеді. Йодтық санды анықтау қанықпаған алифатты қосылыстар қос байланыстың үзілу орнына галоид молекуласын оңай қосып алуға негізделген. Сонымен қатар, хлор мен бром біртіндеп орынбасу реакциясына кіріседі, ал йод қосылу реакциясына өте баяу түседі. Сондықтан үлгінің қанықпау дәрежесін анықтау үшін галоидтар қоспасын қолданады (хлор-йод, бром-йод немесе йодты қышқылды) [130, 48 б].

Анықтауды орындау: йодтың спирттегі ерітіндісі сумен әрекеттесіп, йодтық қышқыл түзеді [124, 48 б]:

$$I_2 + H_2O \longrightarrow HIO + HI \quad (26)$$

Йодтық қышқыл бос йодқа қарағанда қанықпаған қышқылдармен тез реакцияға түседі [124, 48 б]:

$$R - CH = CH - R - COOH + 2HIO + C_2H_5OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R - CHI - CHI - R - COOH + CH_3 - COH + 2H_2O \quad (27)$$

Анықталатын үлгіге йодтың спирттегі ерітіндісін артық мөлшерде құйып, крахмал индикаторы қатысында натрий тиосульфат ерітіндісімен титрлейді. Алынған мәліметтерді келесі формула арқылы есептеп, йодтық сан анықталынады:

$$И.С. = \frac{(a-b)\cdot T\cdot 10(}{A}; \quad (28)$$

мұндағы, a-титрлеуге кеткен $Na_2S_2O_3$ ерітіндісінің көлемі, мл; b-сұйық өнімі бар ерітіндіні титрлеуге кеткен $Na_2S_2O_3$ ерітіндісінің көлемі, мл; А-сұйық өнім өлшемесі, г; Т-йод бойынша $Na_2S_2O_3$ титрі, мл [124, 48 б].

2.3.8. Күкірт мөлшерін анықтау [124, 49 б]

Қондырғының жұмыс істеу прицип – анализденетін үлгі қуаттылығы аз рентген трубкаларымен сәулеленеді. Сонымен қатар үлгінің беткі қабатынан екінші сәулелену жүреді, бұл сәулелену арқылы алынған спектралды құрам үлгінің элементтік құрамын көрсетеді (сурет-15) [124, 49 б].



Сурет 15 – Спекторскан «S» анализаторы [124, 49 б]

Жұмыс істеу барысы [124, 49 б]:

1) Тоқ көзін іске қосамыз, фонарь индикатор түсі қызыл болады [124, 49 б];

2) Алдымен бақылаушы үлгіні кюветалық бөлімге саламыз, бақылаушы үлгіні алдын ала ацетонмен сүртіліп, кептірілген кюветаға саламыз. Бақылаушы үлгі рөлін-металл атқарады. Металдың беткі қабатын сыртқа қаратып, үстінен мұқият түрде пленка жабамыз. Кюветаның қондырғыштық және қысқыштық сақиналарын орнатамыз [124, 49 б];

3) Жұмысшы үлгіні енгіземіз. Бұл үлгі ретінде анализаторды калибровака жасау барысында қолданылған ақ май қолданылады. Ақ майды кюветаға

құйып, кювета бетіне пленка жауып, кюветаның қондырғыштық және қысқыштық сақинасын енгіземіз [124, 49 б];

4) Үлгіні енгізу. Үлгінің 5мл алып, алдын ала ацетонмен сүртіліп, кептірілген кюветаға құямыз. Кюветаның бетін жұқа пленкамен мұқият түрде жауып, кюветаның қондырғыштық және қысқыштық сақинасын енгіземіз [124, 49 б];

5) Қажетті үлгіні енгізіп болған соң, «Enter» түймесін басамыз.Осыдан соң қондырғыға орнатылған принтер үлгі құрамындағы күкірт мөлшерін анықтап береді [124, 49 б].

2.3.9. Тығыздығын пикнометр көмегімен анықтау [124, 49 б]

Мұнай және мұнай өнімдерінің тығыздықтарын анықтайтын стандарт температура 20 ^{0}C болып табылады. Ал оның тығыздығын анықтайтын аппарат DenDi (DM-340.1) (сурет-16) деп аталады [124, 49 б].



Сурет 16 – Бензиннің тығыздығын анықтайтын DenDi (DM-340.1) зертханалық аппараты [124, 49 б]

2.3.10. Сыну көрсеткішін рефрактометр көмегімен анықтау [124, 50 б]

Сыну көрсеткіші гидрогенизация процесі өнімдерінің оларға түскен жарық сәулесін сындыру қабілетін сипаттайды (17 сурет). Әрбір мұнай өнімі үшін түскен сәуле бұрышы синусының сәуленің сыну бұрышы синусына қатынасы тұрақты және бұл шама «сыну көрсеткіші» деп аталады. Сыну көрсеткішін анықтау толық ішкі шағылу болған жағдайдағы шегіне жеткен бұрыш құбылысына негізделген. Сыну көрсеткішінің температура мен жарық толқынының ұзындығына тәуелділігі 10-кестеде көрсетілген. Жарық сәулесінің толқын ұзындығы неғұрлым үлкен болса, соғұрлым сыну көрсеткіші аз болады. Мұнай өнімдерінің сыну көрсеткішін 20 ^{0}C температурада натрийдің сары сызықтары үшін анықтап, былай белгілейді [124, 50 б].

Сыну көрсеткішінің температураға тәуелділігі мына формуламен өрнектеледі [124, 50 б].

$$N_D^{20} = n_D^t - \alpha(20-t); \quad (29)$$

мұндағы, n_D^t – тәжірибе температурасы жағдайындағы сыну көрсеткіші; α-1 ^{0}C температурада 0,0004 тең келетін түзету коэффициенті; t – тәжірибе температурасы, ^{0}C [124, 50 б];

Кесте 10 - Рефрактометрияда қолданылатын негізгі жарық көздері [124, 50 б]

Жарық көздері	Спектр сызығы	Сызық түсі	Толқын ұзындығы
Сутегі түтігі	C	Қызыл	656,3
Натрий лампасы	D	Сары	589,3
Сутегі түтігі	F	Көк	486,1
Сутегітүтігі	G	Көк	434,1

Гидрогенизациялау үдерісі өнімінің сыну көрсеткіші температураны жоғарылатқан сайын азаяды. Түзету коэффициентін α 1,5-тен 35 ^{0}C температура аралығында ғана қолдану керек. Сыну көрсеткіші бойынша жеке көмірсутектердің, мұнай фракцияларының көмірсутектік құрамының тазалығын бағалауға болады. Көмірсутектерден сыну көрсеткіші ең төменгі н-алкандар. Фракциялардың фракциялық құрамы ауырлаған сайын сыну көрсеткіші артады. Сыну көрсеткіші n-p-M әдісі бойынша 200-540 ^{0}C температура аралықтарында қайнайтын фракциялардың топтық-құрылымдық құрамын анықтау үшін маңызды шама болып табылады [124, 50 б].



Сурет 17 – Сыну көрсеткішін анықтайтын рефрактометр УРЛ-1 [124, 50 б]

2.3.11. Фракциялық құрамын анықтау [124, 51 б]

Гидрогенизация үдерісі өнімдері үшін фракциялық құрамы анықталады. Ол үшін мұнай өнімдерін айдау әдісімен анықтайды. Берілген мұнай өнімінің 10 %, 50 % және 90 % айдау арқылы фракциялық құрамы анықталады. Сонымен қатар бастапқы қайнау температурасы және соңғы қайнау температурасы анықталады [124, 51 б].

АРН-ЛАБ-11 аппараты мұнай және мұнай өнімдерінің фракциялық құрамын ГОСТ 2177-99, ISO 3405-2007, ASTM D-86 стандарттарына сәйкес анықтау үшін арналған. АРН-ЛАБ-11 аппаратында ГОСТ 2177-99 стандартына сәйкес А және Б әдістері бойынша мұнай өнімдерін айдауға қолайлы. ГОСТ 2177-99 сәйкес мотор отынының фракциялық мөлшерін анықтау үшін үлгінің 100 мл алынды. Температураны реттеу тетігі көмегімен қажет температура тағайындалып, отынның 50 %, 90 %, 95 % айдалу нәтижелері алынды (18-сурет) [124, 51 б].



Сурет 18 – Мұнай мен жарық мұнай өнімдерінің фракциялық құрамын анықтайтын АРН-ЛАБ-11 колба аппараты [124, 51 б]

2.3.12 Элементтік құрамын анықтау [124, 52 б]

Шикізат құрамындағы C, H, N, S элементтері мөлшерін 1150 ^{0}C температурада таза оттегі қатысында оксидтерге тотықтыра отырып, өртеу әдісі арқылы және оны хроматографиялық колоннада бөлу арқылы анықтау қондырғысы (сурет-19). Элементтерді анықтау өнімдер құрамындағы CO_2, N_2, H_2O, SO_2 негізіндегі қосылыстарды өртеу арқылы жүзеге асырылады. Әрбір оксид сигналын тіркеу жылуөткізгіштік детекторында жүреді [124, 52 б].

Анықтау сатылары [124, 52 б]:

1. Үлгіні газтәрізді өнімдерге айналдыру үшін жоғары температуралық өртеу немесе пиролиз.

2. 4 сатылы температуралық бағдарламалау әдісін пайдалап, бір абсорбциялық колоннада өнімдерді жағу және газдарды бөлу [124, 52 б].



Сурет 19 – Элементтік анализатор – Elementar Vario Cube [130, 52 б]

2.4 Өлшемдер мен тәжірибе қателіктері [124, 53 б]

Гидрогендеу әдісімен көмірді сұйылту бойынша жүргізілетін тәжірибелер бірдей жағдайда параллель үш рет орындалды. Мұнда эксперименттердің салыстырмалы қателіктері 2 %-дан аспайды [124, 53 б].

Көмірдің физика-химиялық сипаттамаларын анықтаудағы анализ нәтижелерін салыстырмалы қателігін анықтау ГОСТ-қа сәйкес жүргізілді. Талдау нәтижесі ретінде қатарлас орындалған анықтаулардың нормативті дәлдікке дейін есептелген орташа арифметикалық мәні алынды [124, 53 б].

Қатар жүргізілген анықтаулар арасындағы айырмашылық сенімді ықтималдық деңгей 95 % болғанда, мемлекеттік стандарттар көрсетілген мәндерден артпайды [124, 53 б].

3 МАМЫТ КЕН ОРНЫНЫҢ КӨМІРІНЕН СҰЙЫҚ ӨНІМ АЛУ

3.1. Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялауда модифицирленген темірқұрамды катализаторды қолдану және алдын ала озондау

Көмір сұйық, газ тәрізді және қатты синтетикалық отын өндірістері үшін, сонымен бірге химиялық заттар алу үшін шикізат көзі болып табылады. Мұнай, газ қоры күннен күнге азайып барады, оларды өңдеу және тасымалдау құндары артып келеді. Сондықтан, көмірді синтетикалық сұйық отындарын алу үшін балама шикізат көзі ретінде қолдану өзекті мәселе болып отыр [55-56,126,134].

Гидрогенизациялық өңдеу үдерісінде әртүрлі физика-химиялық әдістерді қолдана отырып, көмірдің реакцияға түсу қабілетін арттыру мен құрылысының арасындағы байланысты анықтау ерекше болып тұр [126].

Бұл мақсатта көмірді алдын ала механохимиялық, радиациялық және озонмен активациялау [126, 128-131], Н-доноры немесе сутегі мөлшері көп органикалық шикізаттар (мұнайдың жоғары температурада қайнайтын фракциялар, синтетикалық полимерлер және т.б.) арзан және дефицит емес темір кенді катализаторларды қолданып, жаңа мүмкіндіктер қарастырылады [126].

Жұмыста бастапқы шикізат ретінде Мамыт кен орнынан алынған көмір пайдаланылды. Көмірдің физика-химиялық және элементтік құрамы анықталды (11-кесте).

Кесте 11 – Мамыт кен орны көмірінің физика-химиялық және элементтік құрамы

Көрсеткіш	Көрсеткіш мәндері
Аналитикалық сынаманың ылғалдылығы W^a, %	3,03
Күлділігі A^{daf}, %	9,31
Ұшқыш заттар V^{daf}, %	34,82
Жалпы көміртегі C^{daf}, %	73,06
Сутегі H^{daf}, %	4,71
Жалпы күкірт S^{daf}, %	0,34
Жалпы оттегі O^{daf} + жалпы азот N^{daf}, %%	21,1
A^x	0,3
Петрографтық құрам, %	
Витринит, Vt	89
Липтенит, L	1
Семивитренит, Sm	2
Фюзенит, F	6
Жарқырау қабілеті, Ro	0,53
H/C	0,9
Ескерту . A^x – көмірдің гидрогенизациялауға жарамдылық көрсеткіші	

Витриниттің жарқырау қабілеті (R_o) 0,53 %-ға тең. Мамыт кен орны көмірінде күлділігінің мөлшерінің (9,31 %) төмен болуы және сутегі (4,71 %) мөлшерінің жоғары болуы гидрогенизациялық өңдеу арқылы сұйық отынға айналдыруға қолайлы шикізат ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Көмірдің химиялық құрамындағы минералдық бөлігінің қосылыстар анықталған (кесте 12) [126].

Кесте 12 – Мамыт кен орны көмірінің минералдық бөлігінің құрамы

Қосылыс	Мөлшері, мас. %	Қосылыс	Мөлшері, мас. %
Al_2O_3	18,4	P_2O_5	0,16
SiO_2	59,9	TiO_2	1,01
CaO	0,9	MgO	1,8
Fe_2O_3	12,3	SO_3	1,8

Гидрогенизациялану үдерісінде пастатүзушгіш ретінде Қаражамбас кен орнының қайнау температурасы жоғары болатын фракция пайдаланылды. Қаражамбас кен орны мұнайының қайнау температурасы 500 °С –тан жоғары болатын фракцияларының сипаттамалары келесідей: тығыздығы 20 °С 943,1 кг/м^3; кокстелуі 7,2 %; кинематикалық тұтқырлығы 30 °С 5,4 Сст; мөлшері, мас.%: С 85,20; Н 11,80; S 2,6; N 0,9; асфальтен 4,9; шайыр 24,2 [123,126].

Құрамында Fe_2O_3 мөлшері әртүрлі болатын, элементтік күкіртпен модифицирленген Торғай кен орны бокситтерінің үлгілері катализаторлар ретінде пайдаланылды. Мамыт көмірін гидрогенизациялау үдерісі 400 °С температурада және 6 МПа сутегі қысымында, ұдайы араластыратын жоғары қысымды лабораториялық қондырғыда жүргізілді. Экспериментте тазалығы 99,98 көл. % болатын электролиттік сутегі пайдаланылды [126].

Гидрогенизациялау үдерісі кезіндегі катализаторлар құрамының әсері

Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау үдерісінің негізгі көрсеткіштерге Fe_2O_3 мөлшерінің әсері бойынша зерттеулер 13-кестеде келтірілген. 13-кестеде келтірілгендей, Fe_2O_3 23,7 % мөлшері болатын боксит № 094 катализаторды пайдаланғанда бокситтің басқа үлгілерімен (59,1-60,3 %) салыстырғанда сұйық өнім шығымы (62,5 %) ең жоғары мәнге ие болды.

Бұл жұмыста боксит № 094 катализатордың каталитикалық активтілігін арттыру мақсатында берілген катализаторды элементтік күкіртпен модифицирлеу әсері зерттелген [126].

Кесте 13 – Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау үдерісінің негізгі көрсеткіштеріне темір кенді катализаторлардың құрамындағы Fe_2O_3 мөлшерінің әсері (400 °С; 6,0 МПа; көмір:пастатүзугіш = 1:2; τ = 15 мин)

Катализатор	Катализатордың құрылымдық формуласы	Fe_2O_3 мөлшері,%	СӨШ*, %	Шлам+ газ +су,%	Шығын, %
1	2	3	4	5	6

13-ші кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
Катализа-торсыз	–	–	58,7	38,5	2,8
Торғай кен орны табиғи бокситтерінің сынама үлгілері					
№ 094	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3	23,7	62,5	29,2	3,3
№ 706	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2	12,5	59,1	35,4	5,5
№ 729	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3	19,7	59,9	33,3	6,8
№ 239	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3	20,0	60,3	34,9	4,8
№ 710	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3	14,7	59,5	36,0	4,5
№ 704	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3	20,2	61,2	33,9	4,9
*СӨШ – сұйық өнім шығымы					

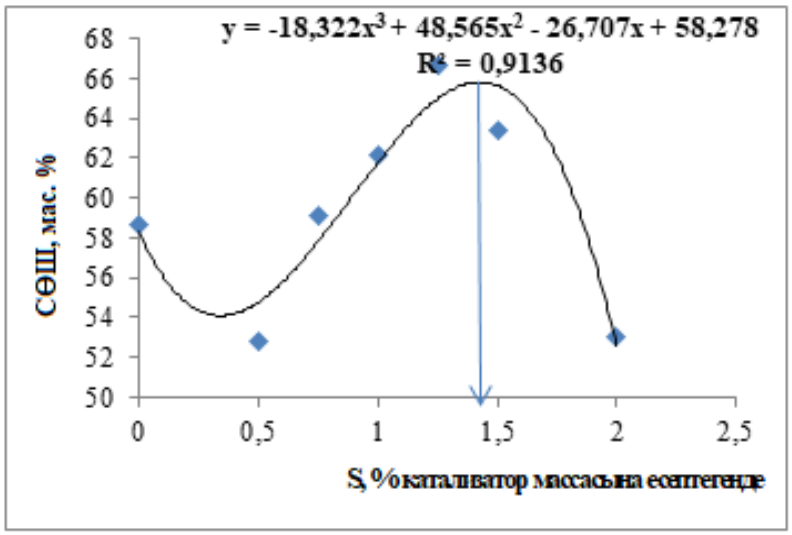
Табиғи боксит катализаторын элементтік күкіртпен модифицирлеу әсері

Элементтік күкірт мөлшерін 0,5-2,0 % реакциялық қоспаға қосқанда, катализатор массасына есептегенде, сұйық өнім шығымы 62,5 %-дан (күкіртсіз) 69,6 %-ға (күкірттің 1,25 % мөлшері кезінде) арттатыны көрінеді (14-кесте) .

Кесте 14 – Мамыт кен орны көмірін элементтік күкіртпен модифицирленген Торғай бокситтің № 94 катализатор қатысында гидрогенизациялау нәтижелері (400 °С; көмір:пастатүзгіш = 1:2; τ = 15 мин)

Катализатор массасына есептегенде күкірт қосу %	$P_{жұм.}$, МПа	$t_{қайн.}$ °С болатын көмір дистилляттардың шығымы, %			Сұйық отындардың шығымы, %	Шлам + газ+су, %	Шығын, %
		180 дейін	180-250	250-320			
-	1,8	13,0	19,3	30,2	62,5	35,8	1,7
0,5	2,3	12,1	16,2	26,5	59,0	37,7	3,3
0,75	2,7	14,3	19,9	28,6	62,8	35,2	2,0
1,0	3,1	14,9	20,2	30,4	65,5	32,0	2,5
1,25	3,5	15,2	20,8	33,6	69,6	27,1	3,3
1,5	3,6	13,7	19,3	29,9	62,9	30,5	6,6
2,0	3,9	11,2	15,0	25,8	52,0	39,5	8,5

20-суреттен көрінгендей, сұйық өнімнің шығымы (СӨШ) концентрацияның 1,25 % -на дейін күкірттің мөлшеріне тәуелді сызықты өсіп, ары қарай күкірттің мөлшері артқанда СӨШ-тың азаюйына әкеледі.



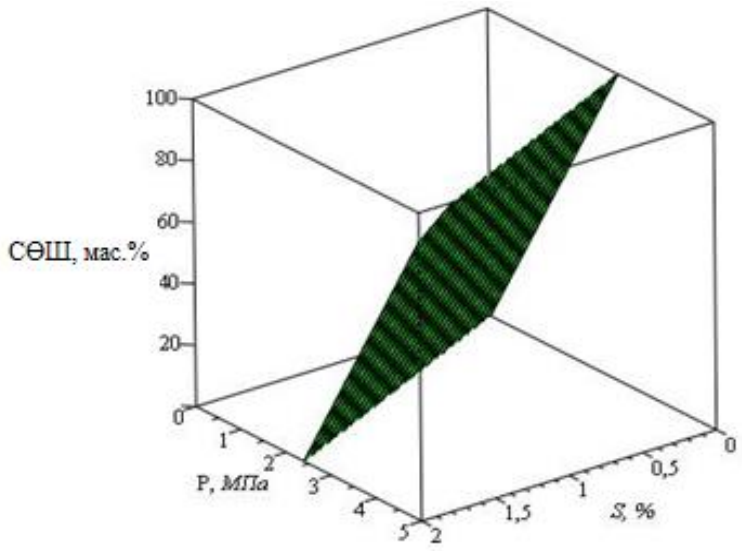
Сурет 20 – Табиғи бокситтің № 94 катализатор қатысында Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялық өңдеуге күкіртті қосу әсері

Темір құрамды катализаторларын элементтік күкіртпен модифицирленгенде каталитикалық активтіліктің жоғарлану себебі ретінде көмірді гидрогенизациялау үдерісінде темір оксидтерінің ұсақ дисперсті пирротинге айналуы болып табылады. Көмірді гидрогенизациялау үдерісінде катализаторға күкірт қосып пайдаланғаннан кейін РФА мәліметтері бойынша катализатордың негізгі кристалдық фазасының құрамында пирротин болатынынын көрсетеді. Сонымен бірге, сутегі қатысында реакциялық ортада күкірт қосылыстардың болуы көмірдің органикалық массасының айналу тереңдігін арттырады. Бұл кезде бір жағынан түзілетін H_2S сутегі тасымалдаушы (молекулярлық сутегі қатысында), екінші жағынан катализатор ретінде пайдаланылатын бастапқы қосылыстардың активтілігіне әсер етеді [126,132].

14-кесте мәліметтері бойынша, көмірді гидрогенизациялау үдерісіндегі сұйық өнім шығымының күкірт х мөлшеріне және үдерістің қысымына у тәуелділігі сызықты емес регрессия әдісімен анықталды:

$$СӨ (x,y) = -41,66565*x+34,72902y+0,0057*x*y \quad (30)$$

21-суретте СӨШ-ның қысымға тәуелділігі экстремалды сипатта болатыны көрінеді, ал 16-кестеде эксперименттік мәліметтерді СӨЖ (х,у) функциясы толықтай көрсетеді.



Сурет 21- Қысым мен күкіртті мөлшерінің сұйық өнім шығымына тәуелділігі

Кесте 15 –Күкірт мөлшері мен гидрогенизациялау қысымына тәуелділігі бойынша сұйық өнім шығымының эксперименттік және есептік салыстырулары (400 °С; көмір:пастатүзгіш = 1:2; τ = 15 мин; табиғи боксит № 094)

Катализатор массасына есептегенде күкірт қосу, %	$P_{жұм.}$, МПа	Сұйық өнім шығымы, %		Δ = (эксп. – есепт.)	100·Δ/эксп., %
		эксперимент	есептеу		
–	1,8	62,5	62,5122	-0,0122	-0,0196
0,50	2,3	59,0	59,0505	-0,0505	-0,0855
0,75	2,7	62,8	62,5306	0,2694	0,4289
1,00	3,1	65,5	66,0119	-0,05119	-0,7816
1,25	3,5	69,6	69,4944	0,1056	0,1518
1,50	3,6	62,9	62,5566	0,3434	0,5459
2,00	3,9	52,0	52,1561	-0,1561	-0,3003

Сонымен, қорытындылай келе Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау үдерісінде темір кенді катализаторлар активтілігінің жоғары болатыны және олардың активтілігінің Fe_2O_3 мөлшеріне тәуелді. Модифицирленбеген катализатор қатысындағы үдеріспен салыстырғанда катализаторды элементтік күкіртпен (0,75-1,25 %) модифицирлеу сұйық өнім шығымын 62,8-69,6 %-ға арттатынын көруге болады.

Мамыт кен орны көмірін алдын ала озондау әсері

Гидрогенизациялау кезінде сұйық өнім шығымына көмір озонолизінің әсерін анықтау үшін ОГВК-01В маркалы озонаторын пайдаланды. Көмірдің озонмен әрекеттесу уақытының әсері мен сұйық өнім шығымына озонды жіберу уақыты анықталды (кесте 16).

Кесте 16 – Мамыт кен орны көмірін алдын ала озондаудаудың гидрогенизациялау үдерісінің негізгі көрсеткіштеріне әсері

Озондау уақыты, мин	$Р_{жұм}$, МПа	Көмір дистилляттарының шығымы %, t қайн.°С			Жалпы сұйық өнім шығымы, %	Шлам +газ +су, %	Шығын, %	БРК*, $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		180 дейін	180-250	250-320				
-	2,8	10,0	18,8	33,7	62,5	33,7	7,6	2,5
15	3,2	9,1	17,9	35,8	64,5	33,1	4,1	2,6
30	3,4	13,1	17,9	34,2	67,2	27,7	7,1	2,7
60	3,5	13,7	18,8	37,6	70,1	28,1	1,8	2,9
90	3,7	12,6	18,2	35,7	66,5	30,5	3,0	2,3
*БРК – бос радикалдар концентрациясы								

Бастапқы көмірмен салыстырғанда көмірді озонмен 0,5л/мин 60 минут өңдегенде сұйық өнім шығымы 8,6 %-ға артты. Озон жіберу жылдамдығын арттырып, озонның көмірмен әрекеттесу уақытын 90 минутқа жеткізгенде сұйық өнім шығымы (66,5 %) болды.

Озондау кезінде екі механизммен химиялық айналулар болуы мүмкін: қанықпаған және ароматты (циклдің ашылуымен) қосылыстарға π-байланыс бойынша озонның қосылуы; әртүрлі оттегі құрамды өнімдердің (карбон қышқылдары, спирттер, альдегитер және т.б.) түзілуімен радикалды типті тотығу реакциялары [126,133].

Эксперименттік мәліметтер анализі көмірді озондау нәтижесінде $О_3$ активтендіру уақытына тәуелділікте бос радикалдар концентрациясы (БРК) артатынын көрсетеді. (сурет 22). 90 минут озонмен көмірді өңдеу кезінде 30-40 минут уақыт ішінде өңделген көмірмен салыстырғанда бос радикалдар концентрациясы азайғаны байқалады. Бұл көмірді озонмен ұзақ уақыт өңдеу нәтижесінде бос радикалдардың рекомбинациясы (қайта топтасуы) жүретінін көрсетеді [126,133].

16-кесте мәліметтері бойынша сұйық өнімнің шығымы көмірді озонмен өңдеу уақытына тәуелдік графигі салынған (21-сурет). СӨШ және БРК арасында сызықты емес тәуелділік анықталған және графигі 22 суретте келтірілген.

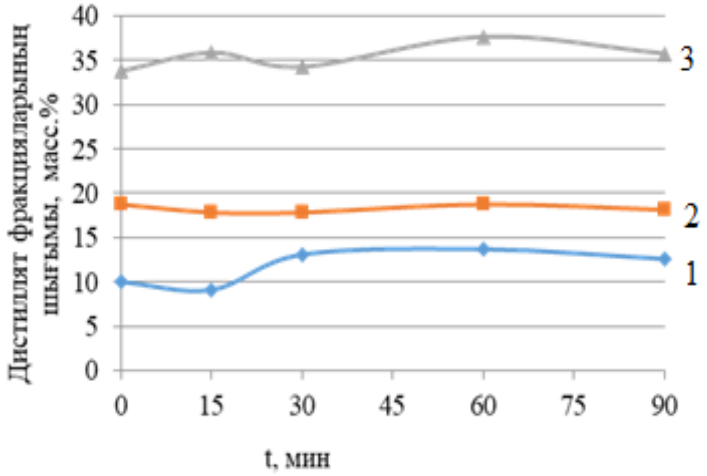
16-кестеге сәйкес, көмірді озонмен өңдеу *(x)* және бос радикалдар концентрациясы (*y)* секілді екі айнымалыдан функция ретінде *G (x,y)* сұйық өнім шығымын қарастыруға болады. 16-кесте мәліметтерін математикалық өңдеу нәтижелерінде *x*-тың *y*-тен тәуелділігі сызықты емес регрессия әдісімен алынды:

$$G(x,y) = 0{,}63004*x+24{,}8*y-0{,}22847*x*y. \quad (31)$$

17-кестеде *G(x,y)* функциясы эксперимент нәтижелерін көрсетеді.

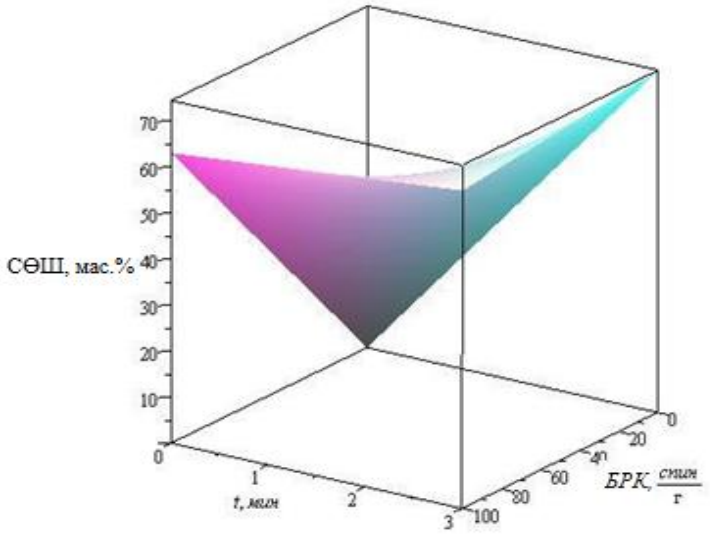
Кесте 17 – Сұйық өнім шығымының көмірді озондау уақытына тәуелділігі бойынша эксперименттік және есептік салыстырулар

Озондау уақыты, мин	Сұйық өнім шығымы, %		Δ = (эксп.– есеп.)	100·Δ/эксп., %
	эксперименттік	есептеу		
Озондаусыз	62,5	62,000	0,5000	0,8000
15	64,5	65,021	-0,521	-0,80775
30	67,2	67,355	-0,155	-0,23065
60	70,1	69,966	0,134	0,19116
90	66,5	66,447	0,053	0,079699



1 – 180 °С-ге дейін; 2 – 180-250 °С; 3 – 250-320 °С

Сурет 22 – Көмірді озонмен өңдеу уақытының әр түрлі қайнау температурасы болтаны көмір дистиллятарының шығымына әсері



Сурет 23 – Гидрогенизациялаудың сұйық өнім шығымына көмірді озондау уақытының және бос радикалдар концентрациясының әсері

Сонымен, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде көмірді алдын ала өңдеудің оң әсері анықталды. Бұл озонмен өңделмеген көмірді пайдаланғанмен салыстырғанда гидрогенизация кезінде сұйық өнім шығымын 8,6 %-ға арттырады. Себебі, бастапқы көмірді озондау кезінде оның парамагнитті сипаттамалары өзгереді, бос радикалдар концентрациясы артады, гидрогенизация кезінде СӨШ артуына әкеледі [133].

3.2 Мамыт кен орны көмірін каталитикалық гидрогенизациялау үдерісінің тереңдігіне механохимиялық активтендіру мен γ-радиацияның әсері

Жіңішкілеп ұсақтау – көмірдің реакцияға түсу қабілетін жоғарлататын әдістерінің бірі. [128] жұмыста гидрогенизациялау үдерісінде көмірді дайындау сатысын оңайландыру және қарқындыландыру, көмір-мұнайлы пастаны дайындау әдісін пайдалану, реакцияға түсу қабілетін арттыру үшін көмірді механохимиялық активациялау ұсынылған. Канск-Ачинск бассейні Бородинский кен орны көмірін гидрогенизаиялау үдерісінің тереңдігіне механохимиялық активтендірудің әсері зерттелген [135]. Мұнда дезинтегратор-активаторында және көмірді вибромельницада механикалық өңдеу гидрогенизациялау үдерісінің оның реакцияға түсу қабілетіне әсер етеді. Мұндай термиялық айырылу көмірдің химиялық активтілігін арттыруына әкеледі. Сонымен көмір ыдырау температурасының 440^0С-тан (бастапқы көмір үшін) 400 ^{0}С-қа (ұсақталған көмір үшін) төмендеуімен сипатталады, яғни ыдырау температурасының интервалы 140-145 ^{0}С-ден 100 ^{0}С-ге дейін азаяды.

Қазіргі кезде химико-физикалық үдерістердің қарқындылығына γ-радиациялық әсерін зерттеуге көп көңіл бөлінеді. Табиғи көмірдің метаморфтық бөлігінің физикалық және химиялық қасиеттерін өзгертуге сәулелену дозасының әсерлерін зерттеу үшін көмір радиолизы бойынша жұмыстар жасалды [136-143].

Газдық және қоңыр көміріне, олардың мұнайдың ауыр қалдықтарымен қоспасына γ-сәулеленудің әсерін зерттеу барысында берілген шикізатты термоөңдеу кезінде және радиацияның төмен дозасында деструктивті үдерістер жүретіні, ал жоғары дозасында поликонденсациялық үдерістер жүретіні анықталды. Қоңыр көмірді радиациялық сәулелендіру оның термиялық әсерге тұрақтылығына және парамагнитті орталықтардың (ПМО) табиғатына әсер етеді. Баяу және шапшың нейтрондармен, γ-квант және электрондармен сәулелендіру кезінде көмірде ПМО-тың түзілу үдерісін зерттеу бойынша мәліметтер берілген [136-138]. Көмірде ПМО концентарциясы нейтрондармен сәулелену нәтижесінде көміртегі мөлшері 89,3% және 90,5 % артады [136]. Көмірді 6,0МэВ энергиясы бар электрондармен сәулелендіру кезінде аз өмір сүретін ПМО түзіледі және сәулелену тоқтаған кезде жоғалып кетеді [136, 6-б]. Тас көмірінің сипаттамалары γ -сәулелену кезде сіңірілген дозаға байланысты болады [135, 19-б]. Кузбасс көмірінің ГВ маркасының құрылымына және қасиеттеріне γ -сәулеленудің әсері зерттелді [138, 13-б]. Көмірдің термиялық

ыдырау кезінде сәулелендіру дозасын арттырғанда қатты қалдық шығымы азайса, сәйкесінше газтәрізді өнімдердің шығымы көбейеді.

Гумусты көмірді иондық сәулелендіру әсері кезінде оның ыдырау температурасы азайып, ұшқыш заттардың мөлшері артып, сәулеленген сынаманың реакциялық қабілеті артады [133].

Мамыт көмірін механохимиялық активтендіру

Гидрогенизациялау үдерісінде пастатүзгіш рөлін Қаражамбас кен орнының қайнау температурасы 500°С-ден жоғары болатын фракциясы пайдаланылды. Катализатор ретінде Торғай кен орнының табиғи бокситі (SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-TiO_2-X, мұндағы, X-бокситті күйдіргенде жоғалтқан массасы) қолданылды: (мас. %): SiO_2 19,8; Al_2O_3 23,9; Fe_2O_3 24.2; TiO_2 0,6; X 31,5 [133].

Көмірді гидрогенизациялау үдерісі 400 °С температурада, 3-5 МПа сутегі қысымында, ұдайы араластыратын жоғары қысымды лабораториялық қондырғыда жүргізілді. Экспериментте тазалығы 99,98 көл. % электролиттік сутегі қолданылды [133].

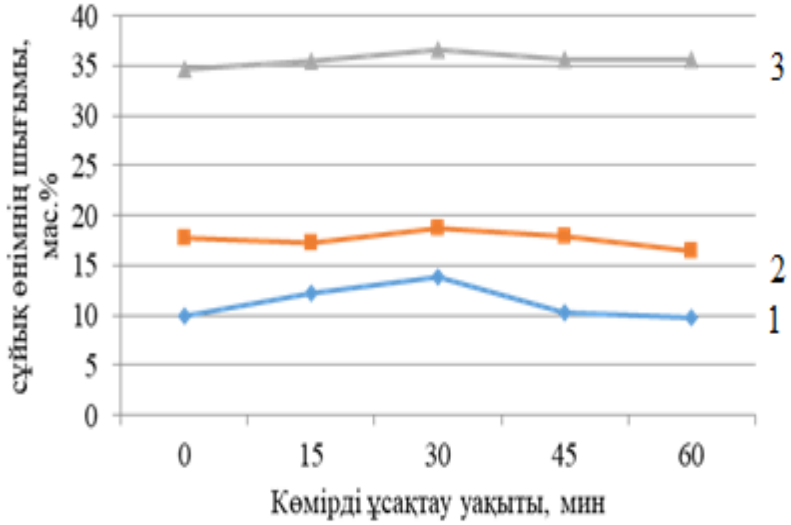
Көмірді Polymix PX-MFC 90 маркалы лабораториялық соғатын диірменде ұнтақтау кезінде уақыт 15 минуттан 60 минутқа артқанда көмірдің 71-73 % ≤ 15 мкм фракциядан тұратыны анықталды. Бұл көмірдің гидрогенизациялау кезінде терең өңделуге әкелетін тұрақты мұнай-көмірлі пастаны алуға мүмкіндік береді [133].

Көмірді Polymix PX-MFC 90 маркалы соғатын диірменде жіңішкелеп ұсақтау оның бастапқы құрылымының өзгеруіне әкеледі, яғни макрокеуектер бұзылып, микро және аралас кеуектер көлемі мен меншікті беті артады. Бұрын ашылмаған кеуектердің есебінен жаңа микросызаттар пайда болуы мен микрокеуектердің көлемі артады. Бастапқы көмірдің микрокеуектерінің көлемі 0,01 $см^3$/г болса, ал 30-минут ұнтақталғаннан соң – 0,08 $см^3$/г, яғни 8 есеге артты. Көмірдің меншікті бет 5,7-ден 30,6 $м^2$/г-ға ұлғайды [133].

Зерттеулер нәтижелері дисперсияланған көмірдің гидрогенизациялау үдерісі кезінде сұйық өнім мен әртүрлі фракциялық құрамды көмір дистилляттарының шығымының артатынын көрсетеді (сурет-24). 30 минут ішінде ұнтақтағалған көмірді гидрогенизациялауда сұйық өнім масималды (62,5 %), бензин (13,9 %) және дизель (18,7 %) фракциялары алынды. Көмірді дисперстеу уақытын 45-60 минутқа арттыру, сәйкесінше сұйық өнім шығымын 63,8-61,9 % азайтады. Көмірді ұзақ уақыт өңдеу кезінде динамикалық тепе-теңдік орнайды, яғни механодеструкциялау есебінен бос радикалдар түзілу жылдамдығы рекомбинация (қайта топтасу) жылдамдығына теңеседі. Мұны бастапқы және дисперстелген көмірдің парамагниттік қасиеттерін электронды парамагнитті резонанс (ЭПР) әдісімен зерттеу нәтижелері дәлелдейді (кесте-18). Бастапқы көмірде бос радикалдар концентрациясы $2,5 \cdot 10^{17}$ спин/г, көмірді 15 мин-$2,7 \cdot 10^{17}$ спин/г дейін артса, ал 30 мин-3,4· спин/г дейін артады. Көмірдің механикалық өңдеу уақытын арттыру бос радикалдар концентрациясы 45 мин $3,1 \cdot 10^{17}$ спин/г, ал 60 мин- $2,9 \cdot 10^{17}$ спин/г төмендейді. Бұл қоңыр көмірді ұзақ уақыт ішінде механикалық өңдеу бос радикалдардың рекомбинациялауына әкелетінін көрсетеді [133].

Кесте 18 – Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау үдерісінің негізгі көрсеткіштеріне механохимиялық өңдеудің әсері (400 °С; көмір:пастатүзуші = 1:1,5; τ = 15 мин; катализатор табиғи боксит)

Ұсақтау уақыты, мин	$Р_{жұм.}$, МПа	Көмір дистилляттарының шығымы %, $t_{қайн.}$ °С			Жалпы сұйық өнім шығымы, %	Шлам + газ + су, %	Шығын, %	БРК*, $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		180 дейін	180-250	250-320				
0	2,8	10,0	17,8	34,7	62,5	33,7	7,6	2,5
15	3,0	12,2	17,2	35,5	64,9	35,0	1,5	2,7
30	3,2	13,9	18,7	36,6	69,2	29,1	1,7	3,4
45	3,3	10,3	17,9	35,6	63,8	33,6	2,6	3,1
60	3,4	9,8	16,4	35,7	61,9	33,7	4,4	2,9
*БРК-бос радикалдар концентрациясы								



1 – 180 °С-ге дейінгі; 2 – 180-250 °С; 3 – 250-320 °С.

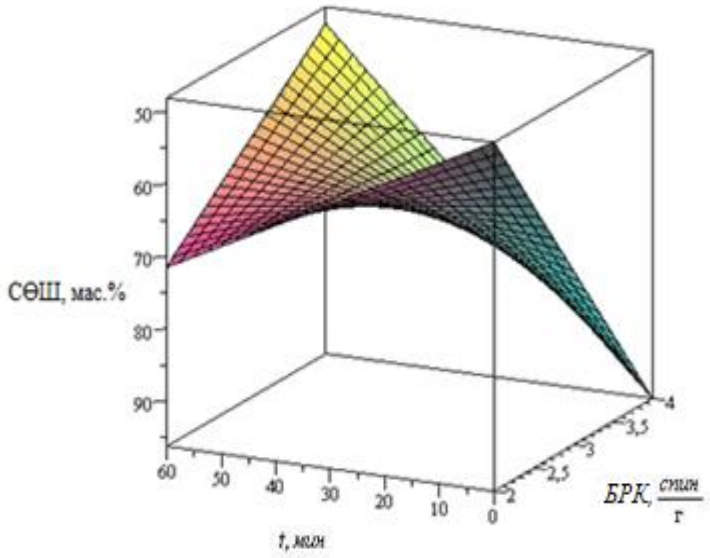
Сурет 24 – Көмірді ұсақтау уақытының әртүрлі қайнау температуралары болатын көмір дистилляттарының шығымына әсері

Механохимиялық өңдеу (*t*) және бос радикалдар концентрациясы (*n*) секілді екі айнымалыдан функция ретінде *G (t, n)* сұйық өнімдерінің шығымын қарастыруға болады. 24-суретте мәліметтерін математикалық өңдеу нәтижелерінде *t*-ның *n*-нен тәуелділігі сызықты емес регрессия әдісімен алынды: $G(t, n) = 1{,}542*t + 24{,}071*n - 0{,}57641*t*n$.

19-кестеде эксперимент нәтижелерін *G(t,n)* функциясы көрсетеді және 25-суретте механоактивтелген көмірді гидрогенизациялау үдерісіндегі сұйық өнім шығымы мен өңдеу уақыты және БРК концентрациясы арасындағы тәуелділік келтірілген [133].

Кесте 19 – Сұйық өнім шығымының көмірді ұнтақтау уақытына тәуелділігі бойынша эксперименттік және есептік салыстырулар

Көмірді ұнтақтау уақыты, мин	Сұйық өнім шығымы, %		Δ = (эксп.– есеп.)	100·Δ/эксп., %
	эксперименттік	есептеу		
0	62,5	62,585	-0,085	-0,13600
15	64,9	64,777	0,123	0,18952
30	69,2	69,306	-0,106	-0,15318
45	63,8	63,601	0,199	0,31191
60	61,9	62,03	-0,13	-0,21002



Сурет 25 – Гидрогенизациялау үдерісінде сұйық өнім шығымына көмірді ұсақтау уақыты(*x*) мен бос радикалдар концентрациясының (*y*) әсері

Сонымен, Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау үдерісіне дайындаған кезде көмірді ұнтақтау аппаратын пайдалануды ұсынады. Көмір-мұнайлы пастаны дайындау кезде көмірді жіңішкелеп ұсақтаумен және оны механикалық активтендірумен бірге жүруі тиімді. Гидрогенизациялау үдерісінің негізгі көрсеткіштеріне көмір-мұнайлы пастаны ұнтақтау аппаратында қайтадан өңдеу әсер етпейді [133].

Көмірді радиациялық сәулелендіру әсері

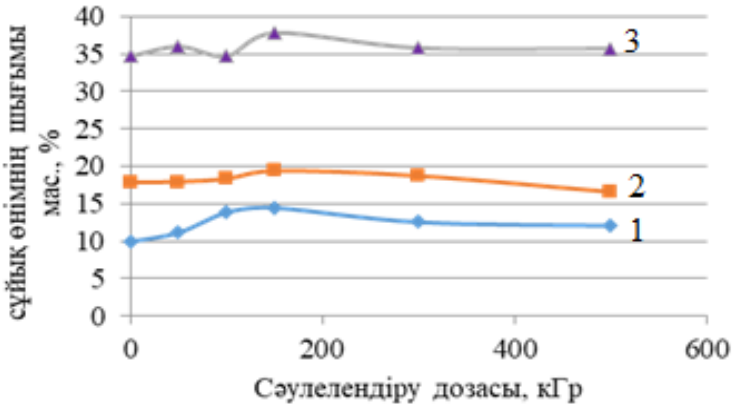
Сутегінің төмен қысымында Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау үдерісінде реакцияға түсу қабілетін арттыру мақсатында ЛУ-6 электрон жылдамдатқышта көмір мен темір құрамды катализаторды электрон ағынында сәулелендіру жүргізілді. Электрон ағынының доза 50 - 500 кГр, ал тығыздығы 2 мкА/см^2 [133].

Көмірді сәулелендіру дозасын 50 кГр-ден 150 кГр-ге дейін жоғарылату гидрогенизациялау үдерісі кезінде сұйық өнім шығымын 62,5%-дан 71,7%-ға арттырды (кесте 20). Бұл сәулеленбеген көмірден алынған сұйық өнім шығымына қарағанда 12,4 9,2%, 30 минут механикалық активтендірілген көмірден алынған СӨШ-нан 1,9 2,5% жоғары (кесте 20, сурет 26).

Кесте 20 – Мамыт кен орны көмірінің гидрогенизациялау үдерісінің негізгі көрсеткіштеріне радиациялық сәулелендірудің әсері (400 °С; көмір:пастатүзуші = 1:1,5; τ = 15 мин; катализатор табиғи боксит)

Көмірді сәуле-лендіру дозасы, кГр	$Р_{жұм.}$, МПа	Көмір дистилляттарының шығымы %, $t_{қайн.}$ °С			Жалпы сұйық өнім шығымы, %	Шлам + газ+су,%	Шығын, %	БРК, $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		180 дейін	180-250	250-320				
0	2,8	10,0	17,8	34,7	62,5	33,7	7,6	2,5
50	3,1	11,2	17,9	36,0	63,5	32,6	3,9	2,6
100	3,2	13,9	18,3	34,7	66,9	25,7	8,1	2,7
150	3,5	14,5	19,4	37,8	71,7	27,0	1,9	2,9
300	3,6	12,6	18,7	35,8	67,1	27,3	5,2	2,6
500	3,7	12,1	16,5	35,7	64,3	26,9	8,8	2,2

Көмірді сәулелендіруді ары қарай 500 кГр-ге дейін арттыру көмірді сұйылту үдерісіне әсер етпейді. 150 кГр жоғары радиация дозасы кезінде көмірдегі қос байланыстар үзіліп, парамагниттік орталықтардың концентарциясының азаюына әкеледі. 150 кГр дозасы кезінде сәулелендіру бүйір тізбектегі химиялық байланыстардың үзілуі мотор отынның керосин-газойль фракцияларының 3-4 %-ға ұлғаюйына әкелуі мүмкін [133].



1 – 180 °С-ге дейінгі; 2 – 180-250 °С; 3 – 250-320 °С

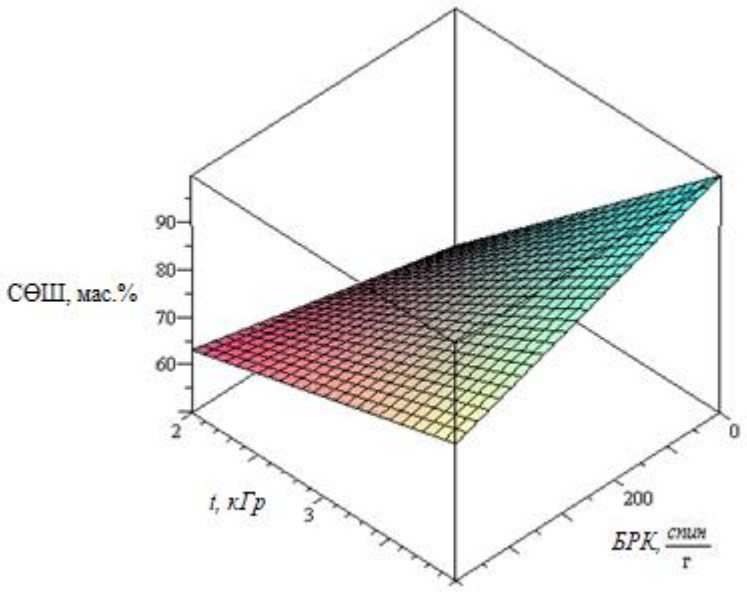
Сурет 26 - Көмірді сәулелендірудің әртүрлі қайнау температуралары болатын көмір дистилляттарының шығымына әсері

Сонымен қатар, 150 кГр сәуелелену дозасы кезінде бос радикалдар концентрациясы көп және $2{,}9 \cdot 10^{17}$ спин/г тең (кесте 20). Көмірді сәулелендіру дозасы (*x)* мен бос радикалдар концентрациясы (*y)* секілді екі айнымалыдан функция ретінде *G (x,y)* сұйық өнім шығымын қарастыруға болады:

$$G(x, y) = 0{,}09479*x+24{,}91*y-0{,}03418*x*y \quad (32)$$

Кесте 21 – Көмірді сәулелендіру дозасына тәуелділігі бойынша сұйық өнім шығымының эксперименттік және есептік салыстырулары

Көмірді сәулелендіру дозасы, мин	Сұйық өнім шығымы, %		Δ = (эксп.– есеп.)	100·Δ/эксп., %
	эксперименттік	есептеу		
0	62,5	62,28	0,22	0,3520
50	65,1	65,07	0,03	0,04608
100	66,9	67,51	-0,61	-0,9118
150	71,7	71,59	0,11	0,1534
300	67,1	66,55	0,55	0,8197
500	64,3	64,60	-0,30	-0,4666



Сурет 27 - Көмір дистилляттарының шығымына көмірді сәулелендіру мен бос радикалдардың концентрациясының әсері

Сонымен, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде, Мамыт көмірін электрон ағынымен сәулелендіру гидрогенизациялау үдерісінде көмірдің реакцияға түсу қабілетін артыратынына, бос радикалдар түзілуіне және Торғай кен орнының табиғи боксит негізіндегі катализатор құрамына кіретін темір қосылыстарының өзгеруіне әкелетінін көрсетті [133].

3.3 Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау үдерісінің кинетикасы мен термодинамикасы

Жабдықтардың жаңа түрлерін қолдануда, конструкциялық материалдарды таңдауда, бастапқы шикізаттың құрамына байланысты үдерістерді жүргізудің оңтайлы технологиялық параметрлерін анықтауда, гидрогенизациялау үдерістерін жетілдіруде көмірдің органикалық массасының айналуының химизмін анықтау қажетті шарт болып табылады.

Көмірді гидрогенизациялық өңдеу үдерістерінің кинетикасы мен термодинамикасын зерттеу әр түрлі факторлардың өзара тәуелділігімен, оның ішінде бастапқы шикізаттың құрамы мен қасиеттерінің айырмашылығымен күрделене түседі [144]. Қазіргі уақытта нәтижелерді түсіндіру қиындығы мен кинетикикалық параметрлерді есептеудің белгісіздігін тудырмас үшін және көмірдің химиялық құрамының күрделілігіне, түзілетін сұйық өнімдердің көп болуына байланысты көмірді гидрогенизациялаудың көптеген кинетикалық сызба-нұсқа әзірленді. Конденсирленген фазада және гетерогенді үдерістерде өтетін күрделі реакциялардың әрбір жеке реакцияның кинетикасын сипаттау іс жүзінде мүмкін емес. Сондықтан, көмірді гидрогенизациялау үдерістерін теориялық анализдеу кезінде оны бірінші ретті реакция ретінде қарастырады.

Гетерогенді үдерістер - олардың кинетикалық және термодинамикалық сипаттамаларын эксперименттті түрде анықтау үшін қиын болып табылады. Әр компоненттің термодинамикалық қасиеттері туралы толық және сенімді ақпаратты талап ететін, соңғы уақытта дамып келе жатқан химиялық тепе-теңдікті компьютерлік модельдеуге көп компонентті жүйелерді қолданады.

Бұл жұмыста компоненттердің қасиеттерін алдын ала білуді қажет етпейтін нақты химиялық үдеріс талданды. Барлық ақпаратттар тепе-теңдікке жақындамай температуралық-уақыттық эксперименттердің бірыңғай сериясынан және эксперименттің басында берілген температураны қатаң сақтамай алынды. Мамыт кен орны қоңыр көмірін гидрогенизациялаудың формальды кинетикасы мен термодинамикасы тепе-теңдік-кинетикалық талдау (ТКТ) әдісін пайдалана отырып, зерттелді.

Химиялық үдерістердің тепе-теңдік-кинетикалық талдауы – химиялық жүйелердің белгілі теп–теңдік кинетикалық бейнелерінің тәуелсіз аналогы. Сондай-ақ кешенді кинетикалық-термодинамикалық ақпаратты алу көзі ретінде ТКТ эксперимент нәтижелерін өңдеудің бірыңғай бағдарламасы болуы мүмкін. Сонымен қатар, сол немесе басқа тәжірибені сандық бағалауға тепе-теңдік-кинетикалық талдау мүмкіндік береді [145].

Реакцияласу уақыты 5-45 минут аралығында, 400-420 °С температурада, сутек пен аргонның жұмыс қысымы 1,8-3,3 МПа кезінде, тұрақты араластыру режимінде лабораториялық жоғарғы қысымы бар ағынды қондырғыда эксперименттер жүргізілді. Пластиналардың айналу жылдамдығы - 1500 айн/мин, 130 °С температурада мұнайлы пастатүзгіш пен көмірдің қоспасына (1:1 мас.), көмірге есептелгенде 5 % катализатор қатысында гомогенизаторда диспергіледі. Бірінші үш экспериментте сутегімен, ал соңғы үш экспериментте аргонмен толтырылған, 70-80 °С-қа дейін қыздырылған 0,25 дм^3 көлемді

араластырғыш құрылғысы бар реакторға көмір-мұнайлы пастаны жүктеді. Жылыту және араластыру құрылғысы 150 °С-ге жеткен кезде реактор іске қосылды. Реактор алмалы-салмалы электр пешімен жылытылды. Температураны ± 2°С дәлдікпен автоматты түрде термопармен өлшеді.

Әдеби деректерді талдай отырып, шикізатта еритін молибден нафтенаттарын, алкилфосфатты және молибден сульфонатын, аммоний парамолибдатының сулы ерітіндісіндегі эмульсиясын және т. б., валенттілігі ауыспалы металдардың оксидтері мен сульфидтерін (Mo,Fe,Co,Ni,W,Sn және т.б.) катализаторлар ретінде қолдану кезінде және сутегі қатысында көмірдің гидрогенизациялау үдерісінің кинетикасының қорытындысы жасалды [146-149]. Катализатор негізінен пастатүзуштің төмендеген Н-донорлық қасиеттерінің қалпына келуіне ықпал етеді, ал көмірді гидрлеу тек қана молекулалық сутекпен емес, сонымен қатар аралық сұйық көмір өнімдерін КОМ-ға көшіру кезінде пайда болған молекуланың сутегіден қозғалуынан жүзеге асады.

22-кестеде сутегі мен аргон қысымда Мамыт кен орны көмірін сұйылту нәтижелері келтірілген. Көмірді сұйылту дәрежесіне молекулалық сутегінің болмауы шамалы әсер ететінін көруге болады. Сутегі қатысында үдерісті жүргізу кезінде сұйық өнімдердің (СҰ) жалпы шығымы 58,4-58,7 %, ал аргон қатысында 56,1-59,3 % құрайды. Сондықтан жалпы реакцияда сутекті жеке компонент ретінде ескермеуге болады, ал КОМ-ның айналу сызба-нұсқасы:

$$\text{КОМ} + \text{ПТ} \longrightarrow \text{СӨ}$$

$$Q_{(к)} + R_{(р)} \longleftrightarrow N_{(р)} \qquad (33)$$

мұндағы, $Q_{(к)}$ – конденсирленген фаза, $R_{(р)}$ – еріткіш концентрациясы (паста- түзгіштің), $N_{(р)}$ – тепе-теңдік шарттағы реакция өнімдерінің концентрациясы.

Кесте 22 - Мамыт кен орны көмірін сұйылту нәтижелері (көмір : пастатүзгіш = 1:1 (мас.); катализатор –5 % көмірге есептегенде табиғи боксит; лабораториялық ағынды қондырғы)

Газды орта	$Т_{тәжірибе}$, °С	Әсерлесу уақыты, мин	$Р_{жұм}$, МПа	Газ түзілуі, мас.%	Сұйық өнімдердің жиынтық шығымы,%
Сутегі	400	15	2,1	1,9	58,7
Сутегі	400	30	2,6	2,8	56,6
Сутегі	420	15	2,5	2,6	58,4
Аргон	400	15	1,8	1,7	59,3
Аргон	400	30	3,3	3,9	56,1
Аргон	420	15	2,4	2,6	58,6

Кері реакцияның әсерін ескере отырып, үдерістің тіркелетін жылдамдығы кинетикалық сатымен шектеледі десек. Сол кезде тұрақты температурада массалар заңына сәйкес, тура және кері реакциялар жылдамдығының айырмасы ретінде кезіндегі жалпы жылдамдық мынадай:

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = F\{k_1[R] - k_2[N]\} = Fk_2\left\{\frac{k_1}{k_2}[R] - [N]\right\}, \quad (34)$$

мұндағы, F – әсерлесу бетінің ауданы; k_1 және k_2 – тура және кері реакциялардың жылдамдық константасы; $[R]$ және $[N]$ – сәйкесінше, еріткіштің (паста түзгіштің) және реакция өнімдерінің концентрациясы; $\frac{\partial C_N}{\partial t}$ - үдерістің жалпы жылдамдығы.

Егер R бастапқы концентрацияны C_0-деп белгілеп, ал N ағымдағы концентрацияны C_N , онда $[R]=C_0 - C_N$, $C_N = C_0 - C_R$ болады, C_R – паста түзгіштің ағымдағы концентрациясы десек, қабылданған белгілерді ескере отырып, (34) тепе-теңдік реакциясының константасының өрнегін былай жазуға болады:

$$K_p = \frac{[N^*]}{[R^*]} = \frac{C_N^*}{C_0 - C_N^*}, \quad (35)$$

мұндағы, C_N^* -әртүрлі температурадағы тепе-теңдік концентрация шамалары. Гульдерберг-Вааге заңын (35),

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} \quad (36)$$

және (36) өрнегін қолдана отырып, (34) теңдігін келесі түрге өзгертуге болады:

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = Fk_2\frac{C_0}{C_0 - C_N^*}(C_N^* - C_N). \quad (37)$$

Көмірді гидрогенизациялау үдерісінің феноменологиялық моделін құрастырған кезде, ал реакция фронты көмірдің әр бөлшектерінің тереңдігіне біркелкі ығыстырылады және конденсацияланған фаза $Q_{(к)}$ барлық бағыттары бойынша біртекті қасиеттерге ие болады. Содан кейін ерітіндіде реакция өнімдерінің концентрациясы артқан сайын r_0 радиусты сфералық бөлшектер үшін әсер ету беті азаяды:

$$F = F_0(1 - \frac{M}{m_0}WC_0)^{2/3} = \frac{3m_0}{r_0\rho}(1 - \frac{M}{m_0WC_N})^{2/3}, \quad (38)$$

мұндағы, m_0 және F_0 – бастапқы үлгінің массасы және беті; p және M - конденсирленген фазаның молекулалық массасы және тығыздығы; W – ерітінді көлемі.

(38) теңдікті (37)-ге енгізу арқылы, айнымалыларды бөліп, берілген гетерогенді изотермиялық үдерістің тепе-теңдік (C_N^*) және кинетикалық (k_2) сипаттамаларды қосып, соңғы дифференциалды теңдеу аламыз:

$$\frac{\partial C_N}{\frac{C_0}{C_0 - C_0^*}(1 - \frac{M}{m_0WC_N})^{\frac{2}{3}}(C_N^* - C_N)} = \frac{3m_0}{r_0\rho}k_2\partial t. \quad (39)$$

Соңғы теңдіктегі $\frac{M}{m_0}W$-ты α-ға, C_N^* -ты b_N-ға, $\frac{3m_0}{r_0\rho}k_2$ -ны q-ға алмастырсақ, ықшамдалған өрнек аламыз:

$$\left(1-\frac{b_N}{c_0}\right)(1-aC_N)^{-\frac{2}{3}}(b_N-C_N)^{-1}\partial C_N = q\partial t. \quad (40)$$

Интегралдаған соң:

$$\left(\frac{b_N}{c_0}-1\right)A^{-2/3}\left[\frac{1}{2}ln\frac{(A^{1/3}+X^{1/3})^2}{(A^{2/3}-(AX)^{1/3}+X^{2/3})}+\sqrt{3arctg}\frac{X^{1/3}\sqrt{3}}{2A^{1/3}-X^{2/3}}\right]=qt+const, \quad (41)$$

мұндағы, $A=(ab_N-1), X=(1-aC_N)$.

(41) өрнектің сол жағын Z деп белгіліп, интегралдау константасын Z_0 десек, тура теңдік аламыз:

$$(Z-Z_0)=qt. \quad (42)$$

Z_0 шаманы эксперимент жүргізудің шеттік шарттарынан анықтауға болады. Мысалы, $t=0$ және $C_N=0$ мәндерінде,

$$Z_0=\left(\frac{b_N}{c_0}-1\right)A^{-\frac{2}{3}}\left[\frac{1}{2}ln\frac{(A^{\frac{1}{3}}+1)^2}{(A^{\frac{2}{3}}-(AX)^{\frac{1}{3}}+1)}+\sqrt{3arctg}\frac{\sqrt{3}}{2A^{\frac{1}{3}}-1}\right]. \quad (43)$$

Қатаң детерминирленген модельдік теңдікті (42) талдай отырып, $(Z-Z_0)-t$ координаттардағы түзу сызық координаттардың басы арқылы өтуі тиіс, яғни ол тәжірибе жүргізу шарттары мен үрдістің сипаты осы тепе-теңдік-кинетикалық үлгіге толық сәйкес келген жағдайда ғана сақталуы мүмкін. Сондықтан, (Δt) еркін мүшені белгісіз шама ретінде түзу сызықты тәуелділікке енгізу орынды:

$$(Z-Z_0)=q(t_э-\Delta t) \text{ немесе } (Z-Z_0)=qt_э+q\Delta t. \quad (44)$$

Осы теңдеу бойынша есеп жүргізу келесідей болады. Әрбір изотерма эксперименталды массивтер $t_э$, C_N жиынтығымен ұсынылады. Оларды ең аз квадраттар әдісі бойынша өңдеу үшін үдеріс ұзақтығының мәні тура қолданылады. (41) және (43) теңдеу бойынша берілген концентрацияны (Z-Z_0) қайта есептейді. Алайда, бұл ретте тепе-теңдік C_N^* концентрациясының нақты мәнін пайдалану қажеттілігі туындайды, іс жүзінде оны анықтау мүмкін емес [150].

Кесте 23 - Мамыт көмірінің гидрогенизациялау үдерісіндегі сұйық өнімнің жалпы шығымы ($Р_{н2}$=2.5 МПа; көмір:пастатүзгіш = 1:1 (мас.); катализатор-5 % көмірге есептегенде табиғи боксит; лабораториялық ағынды қондырғы)

Әсерлесу уақыты, мин	Үдеріс температурасы, °С			
	380	400	420	440
5	11,3	14,1	17,0	27,3
10	18,6	22,5	27,5	35,7
15	19,2	24,8	30,1	37,1
30	24,4	31,4	39,1	43,9
45	27,0	36,1	43,2	45,9

Кез келген берілген дәлдік дәрежесімен эксперименталды деректерді ықтималдық әдіспен детерминирленген тәсілдің ықтималдылықпен үйлесуіне негізделген тепе-теңдік-кинетикалық талдау концепциялары шешуге мүмкіндік

береді. Тікелей эксперимент 23-кестедегі нәтижелерден, яғни корреляция коэффициентінің максимумына сәйкес келетін C_N^* шаманы таңдау, алынған есептік мәндер $(Z\text{-}Z_0)_p$ теңдеудің негізінде табылған корреляция коэффициентінің шамасы бойынша эксперименттік мәндермен $(Z\text{-}Z_0)_э$ салыстырылып қол жеткізіледі:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-1)\sum_{i=1}^{n}\left[(Z-Z_0)_{э_i} - (Z-Z_0)_{P_i}\right]}{(n-k-1)\sum_{i=1}^{n}\left[(Z-Z_0)_{э_i} - (Z-Z_0)_{эср}\right]}}, \quad (45)$$

мұндағы, n - $(Z-Z_0)_Э - t_э$ координатасындағы эксперименттік нүктелердің изотермасының саны; k – әсер етуші факторлардың саны; $(Z-Z_0)Э_{ср}$ берілген изотерманың $(Z\text{-}Z_0)_э$ орташа мәні.

Тепе-теңдік концентрациясының мәні жоғары болғанда бастапқы корреляция коэффициентін төмендетуге дейін есептеулер қайталанады. C_N^* анықталғын шамасын ары қарай есептеулер үшін қолданады. Осылайша, k_2 және K_p мәндерін табады, ал k_1 шамасы (36) теңдеуі бойынша есептеледі.

23-кестеде есептелетін сұйық өнімдердің жалпы шығымы негізінде Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау кинетикасын КОМ-ның конверсия дәрежесі бойынша алынған эксперименттік нәтижелер келтірілген.

Төменгі температурада фазаларды бөлу шекарасы арқылы деструктивті гидрогенизациялау көмір затының диффузиясымен шектелетіні белгілі. [147] жұмыста кинетикалық аймақта белгілі бір жағдайда сутектің қосылуы жүретіндігі дәлелденді. Барлық кинетикалық өлшеулер 420-430 ар/мин араластыру жылдамдығында жүргізілді.

23-кестедегі нәтижелерді ескеріп, Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялаудың ТКТ әдісі арқылы келесідей кинетикалық және термодинамикалық параметрлер анықталды: әр түрлі температураларда әсерлесудің тепе-тең дәрежесі; тура және кері реакциялардың жылдамдығы; көмірді гидрогенизациялаудың тепе-теңдік константасы; тура және кері реакциялардың активтендіру энергиясы; Гиббс еркін энергиясы; гидрогенизациялаудың жылу эффектісі және энтропиясы (24-кесте). Кері реакция (k_2) жылдамдығы төмендегенде температура жоғарлағанда тура реакция (k_1) жылдамдығы артатындығын көруге болады [150,151].

Кесте 24 - Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялаудың кинетикалық және термодинамикалық параметрлері

Көрсеткіш	Температурадағы көрсеткіш мәні,°С			
	380	400	420	440
1	2	3	4	5
C_N, %	27,8	37,3	44,1	46,8
k_1, мин$^{-1}$	$9{,}8\text{x}10^{-3}$	$1{,}07\text{x}10^{-2}$	$1{,}30\text{x}10^{-2}$	$1{,}38\text{x}10^{-2}$
k_2, мин$^{-1}$	$7{,}8\text{x}10^{-3}$	$3{,}6\text{x}10^{-3}$	$1{,}7\text{x}10^{-3}$	$1{,}08\text{x}10^{-3}$
k_p	1,26	2,94	7,54	12,74

24-ші кестенің жалғасы

1	2	3	4	5
E_{a1}, кДж/моль	42-55			
E_{a2}, кДж/моль	(-100)-(-119)			
ΔG,кДж/моль	-1,255	-6,036	-1,644	-15,0902
ΔH, кДж/моль	-153,9			
ΔS кДж/моль	194-230			

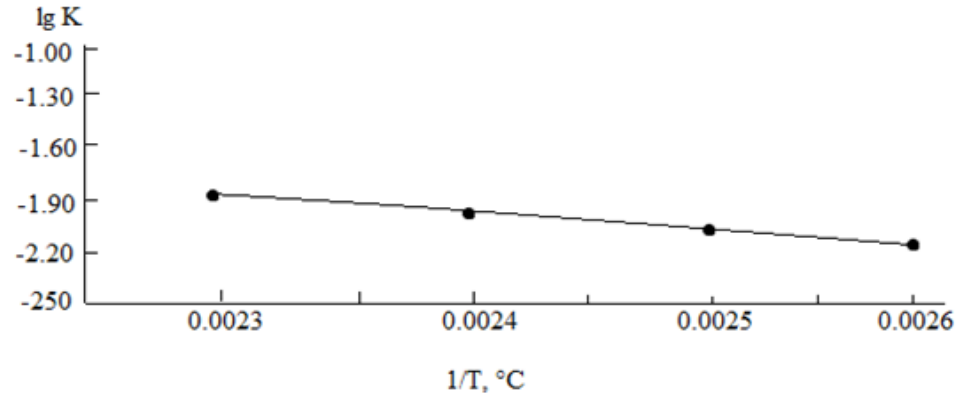
Классикалық химиялық кинетикада бөлшектердің үдемелі қозғалыс импульстері бойынша таралуы Максвелл теңдеуімен сипатталады [153]. Молекулалық әсерлесуді серпімді шарлардың соқтығысу моделі деңгейінде қарастырса, ал еркіндіктің ішкі дәрежелерінің болуы, әдетте бос күйде қарастырылады. Бұл жорамалдар кезінде Аррениустың арақатынасының орындалатынын санауға болады:

$$K = A_0 e^{-E_a/RT}, \quad (46)$$

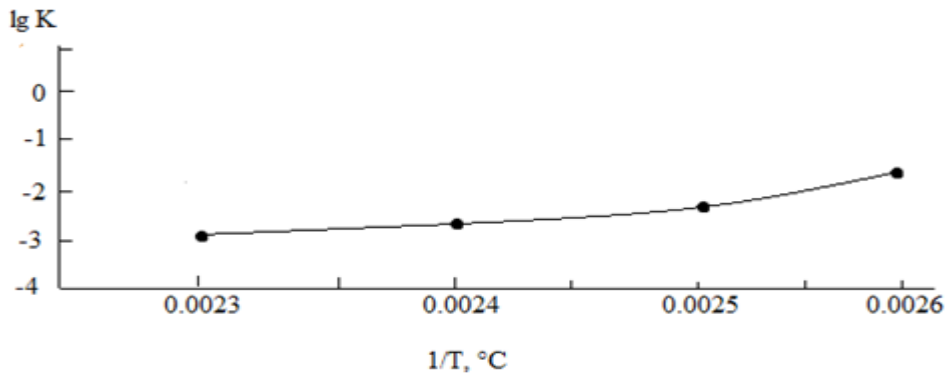
мұндағы, K – жылдамдық константасы, A_0 – экспоненциальды көбейткіш, E_a – активтендіру энергиясы, R – универсалды газ тұрақтысы, T – температура.

Сәйкесінше, *LgK-1/T* координатасында тәуелділік сызықтық.

а)



б)



Сурет 28 - Мамыт кен орнының көмірінің тура (а) және кері (б) реакцияларының гидрогенизациялауға арналған аррениусті тәуелділік

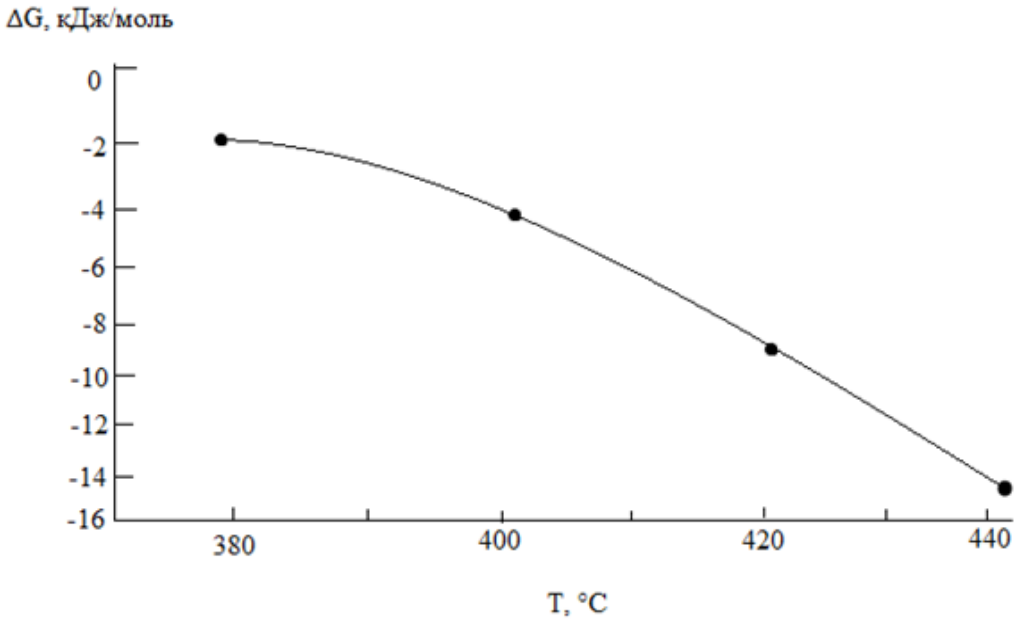
28-суретте Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялаудың тура және кері реакциялары үшін алынған тәуелділіктер келтірілген. Олар іс жүзінде сызықты. Көмірсутектердің айналуының термиялық және каталитикалық реакцияларын зерттеу кезінде үдерісті жүзеге асыру шарттарының реакциялардың жүру бағытына және тепе-теңдікке жеткенде бастапқы шикізаттың айналу дәрежесіне әсер етуі, яғни реакцияның өтуінің термодинамикалық ықтималдығын анықтау туралы мәселе туындайды [150,151].

Үрдістің термодинамикалық ықтималдығы Гиббс энергиясының (ΔG) өзгеруімен анықталады:

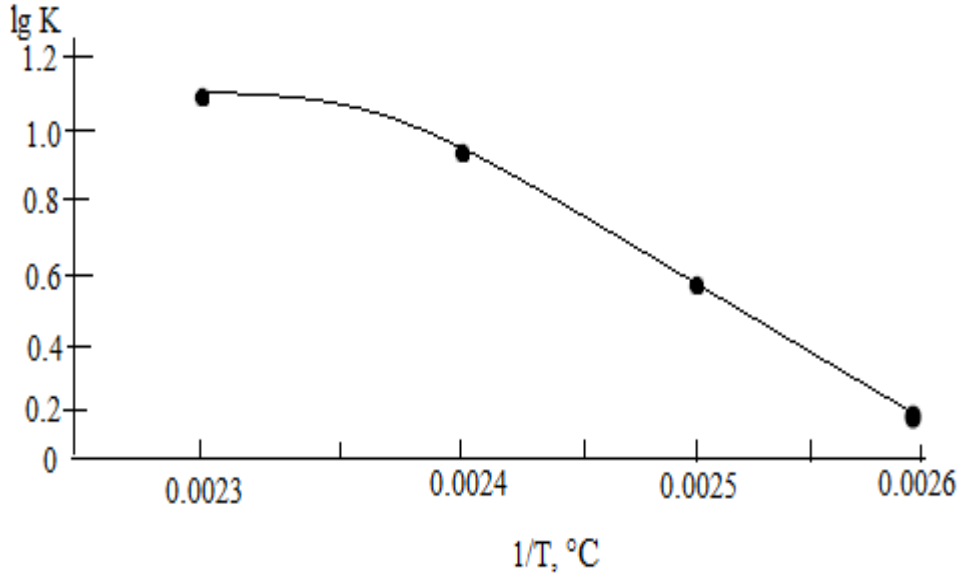
$$-\Delta G = RTlnK_p\,, \tag{47}$$

мұндағы, R - универсал газ тұрақтысы, K_p – тепе-теңдік константасы, T – температура.

24 кестеден көргендей, температура жоғарылаған сайын көмірдің сұйылту ықтималдығы артады. Температураның 362-372 °С төмен мәнінде, ΔG мәні оң болады (сурет 29), яғни көмірді сұйылту үдерісі Т>367 °С жүреді.



Сурет 29 - Гиббс энергиясының гидрогенизациялау температурасына тәуелділігі



Сурет 30 - Жылдамдық тепе-теңдік константасының гидрогенизациялау үдерісінің кері температурасының мәніне тәуелділігі

30 - суретте ұсынылған тік көлбеу бұрышының тангенсі бойынша реакцияның жылу эффектісінің ΔH=-152,9 кДж/моль мәні есептелді. Кейін $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ теңдігі бойынша реакцияның энтропия ΔS өзгерісі есептелді. Ол мән 194-230 Дж/моль*К тең болды.

Сонымен, Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау кезінде жүргізілген эксперименттік нәтижелер және үдерістің кинетикалық және термодинамикалық параметрлерінің орындалған есептері негізінде тепе-тең-кинетикалық талдау әдісі көмірдің органикалық массасының айналуының химизмі туралы кешенді кинетико-термодинамикалық ақпарат алуға мүмкіндік береді [150,151].

4 МАМЫТ КЕН ОРНЫ КӨМІР ДИСТИЛЛЯТТАРЫН ГИДРОТАЗАЛАУ ЖӘНЕ ОНЫҢ КИНЕТИКАСЫ МЕН ЖЫЛУ ЭФФЕКТІСІ

4.1 Қайнау температурасы 180 ^{0}С дейінгі бастапқы және гидротазартылған көмір дистилляттарының сипаттамаларын анықтау

Қатты жанғыш отындар - Қазақстанның халық шаруашылығын органикалық отынмен және химия өнеркәсібінің басқа да салаларын шикізатпен қамтамасыз етуге арналған шикізаттың негізгі көзі.

Қазіргі уақытта бірқатар шет елдерде көмірден синтетикалық сұйық отын алу бойынша тәжірибелі және тәжірибелік-өнеркәсіптік қондырғылар құрылған [152-154]. Көмірді сұйылту өнімдерінен, соның ішінде бензин, дизель отындарының компоненттерін алу мәселелеріне үлкен көңіл бөлінуде [155-157].

Жаңа химиялық технологиялар және материалдарды ғылыми зерттеу институтында [8,9,10] "меншікті" пастатүзгіш пен көмірді (1:1) қоспасын активті катализаторлардың қатысында, 400-420 °С температурада, 6 МПа сутегі қысымында сұйықфазалы гидрогенизациялау технологиясы әзірленді. Үдеріс барысында жоғары октанды автомобиль бензин компонентін, авиакеросин, дизель және газтурбиналық отынды, сондай-ақ құнды химиялық өнімдерді (C_6-C_8 фенолдары, азотты негіздер, қанықпаған қосылыстар және т.б.) алуға болады.

Көмірді сұйық фазалық гидрогенизациялау кезінде алынған қайнау температурасы 400 °С дейінгі көмір дистилляттарының құрамында күкіртті (S=0.4-0,8 %), азотты (N=0,2-0,5 %), оттегі (O=1,5-2 %) және қанықпаған (20-25 %) қосылыстардың едәуір мөлшерлер бар.

Күкіртті, азотты, оттекті және қанықпаған қосылыстардың айтарлықтай мөлшерінің болуына байланысты көмірді гидрогенизациялаудың сұйық өнімдердің дистиллятты фракцияларын тауарлық отын ретінде тікелей қолдануға болмайды. Жоғары октан және цетан сандары бар аз күкіртті тұрақты мотор отынын алу үшін бұл шикізатты гидротазалау үрдістерін қолдана отырып, қайта өңдеу қажет.

Осы жұмыста бензин компоненттерін алу мақсатында қайнау температурасы 360 °С дейінгі «Мамыт» кен орны қоңыр көмірінің сұйық фазалық гидрогенизат фракциясын гидротазалау нәтижелері келтірілген (27 кесте). Бастапқы шикізат ретінде 6,0 МПа қысымда Мамыт қоңыр көмірін гидрогенизациялау кезінде алынған, қайнау температурасы 360 °С дейінгі көмір дистилляттары қолданылды [155-161].

Сутегі қысымында, Mo/Ni-Re катализаторлары қатысында зертханалық ағынды қондырғыда көмір дистилляттарын гидрогенизациялау үдерісі жүргізілді. Алынған нәтижелер 25-кестеде келтірілген.

Кесте 25 – 3-7 % Mo/Ni-Re катализаторлары қатысында қайнау температурасы 360°С-қа дейінгі фракцияларды гидротазалау нәтижелері (Т=400 °С, Р=6,0 МПа)

Көрсеткіштер	Бастапқы шикізат ($t_{қайн.}$360 ^{0}С дейінгі көмір дистиллят-тары)	Катализаторлар			
		3 % Mo/Ni-Re	5 % Mo/Ni-Re	7 % Mo/Ni-Re	Өндірістік катализатор НВС-30
Тығыздығы, г/см^3	0,8903	0,8597	0,8537	0,8591	0,8418
Сыну көрсеткіші, η_D	1,4967	1,4836	1,4793	1,4816	1,4648
Құрамы, %: Фенолды қосылыс Азотты қосылыс	 6,6 3,3	 Кездесп. 0,5	 Кездесп. 0,5	 Кездесп. 0,5	 Іздер Іздер
Элементтік құрамы, %: С Н S N О (әртүрлі)	 85,53 11,62 0,74 0,47 1,98	 87,35 12,55 0,08 0,05 Кездесп.	 87,21 12,71 0,05 0,03 Кездесп.	 87,12 12,73 0,11 0,04 Кездесп.	 87,11 12,78 0,08 0,03 Кездесп.
Фракциялық құрамы, масс. %: 180 ^{0}С-қа дейін 180-250 ^{0}С 250-320 ^{0}С 320-360 ^{0}С	 4,9 8,1 33,2 53,8	 45,3 23,3 18,6 87,2	 53,7 29,8 16,3 95,6	 49,5 17,9 18,5 90,1	 50,8 19,1 17,9 89,9
Шығын	0,5	0,6	0,2	0,3	0,3

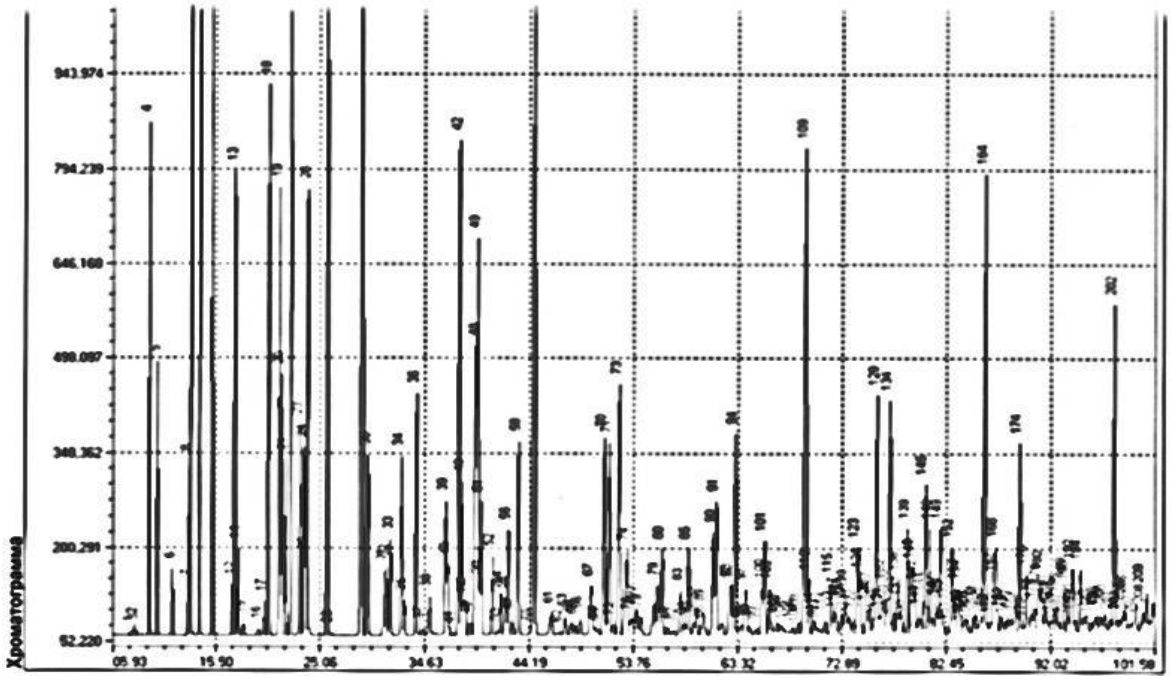
25 – кестеден көрінгендей, бастапқы шикізат құрамында (%): фенолдар-6,6; азотты негіздер - 3,3; күкірт - 0,74 % бар екендігі анықталды.

Зерттеу нәтижесіндеMo/Ni-Re катализаторы 400 °С температурада, 6,0 МПа қысымда гетероатомдық және қанықпаған қосылыстардың гидрогенизациялау реакциясын активтейтінін көрсетті. Бұл кезде гидрогенизаттағы фенолдардың құрамы 6,6 % - дан нөлге дейін азаяды. Гидрогенизаттағы азотты негіздерінің құрамы шикізатпен салыстырғанда 3,3-тен 0,5 % - ға дейін азайса, ал күкірт мөлшері 0,74-тен 0,05 % - ға дейін, азот мөлшері 0,47-тен 0,03 % - ға дейін азаяды. Көмір дистиллятын терең гидротазалау 5 % Mo/Ni-Re катализаторы қатысында жүретіндігі анықталды. НВС-30 өнеркәсіптік катализаторының

қатысында гидрогенизациялаудан кейін фенолды және азотты қосылыстардың іздері қалады. Катализатордың активтілігі сұйық өнімдердің шығымы бойынша анықталды. 5 % Mo/Ni-Fe катализатордың қатысында бензин фракциясының шығымы - 53,7 %, ал дизель фракциясының шығымы - 29,8 % құрады.

Сонымен, нәтижесінде жұмсақ жағдайда қаңқалы никель бетіне отырғызылған Mo катализаторы қатысында Мамыт кен орны көмір дистилляттарынан алынған қайнау температурасы 360 °С-қа дейінгі фракциясын гидрогенизациялау мүмкіндігі көрсетілген [155-161].

Хроматографиялық әдіспен бензин фракциясының (29-сурет) жеке және топтық көмірсутектік құрамы зерттелді. 26-кестеде Мамыт кен орны көмірінен алынған бензин фракциясының жеке көмірсутекті құрамы көрсетілген.



Сурет 31 – Бензин фракциясының хроматограммасы

Кесте 26– Бензинді фракцияның жеке көмірсутектік құрамы

Көмірсутектер атауы	Құрамы, жалпы масс. %	
	Катализаторсыз	5 % Mo/Ni-Re
1	2	3
Н-гексан	0,01	0,01
Н-гептан	1,14	1,01
Н-октан	7,15	6,85
Н-нонан	11,2	10,5
Н-декан	8,6	7,9
3-метилгексан	0,12	0,69
3,3-диметилгексан	0,32	0,78
2,3,4-диметилгексан	0,05	0,25

26-шы кестенің жалғасы

1	2	3
2,3-диметилгексан	0,43	0,52
2-метилгептан	1,33	1,65
4-метилгептан	0,44	0,90
2,2,4,4-тетраметилпентан	0,49	0,56
3-этилгексан	0,24	0,45
2,3,5-триметилгексан	0,07	0,35
2,2,3-триметилгексан	0,12	0,41
2,2,3,4-тетраметилпентан	0,34	0,52
2,4,4-триметилгексан	1,23	1,27
3,5-диметилгептан	0,92	1,25
3-метил-3-этилгексан	1,56	1,78
3,3,4-триметилгексан	0,74	0,97
3,4-диметилгептан	0,44	0,65
3-метил-4-этилгексан	0,59	0,72
2,3,3,4-тетраметилпентан	1,07	1,15
1-метил-4-этилбензол	2,41	2,33
1-метил-2-этилбензол	1,63	1,35
1,3,5-триметилбензол	0,90	0,75
1,3-диметилциклопентан	0,20	0,35
Винилциклопентан	0,12	0,17
1,1,3-триметилциклопентан	0,33	0,42
Метиленциклогексан	0,07	0,23
1,2,4-триметилциклопентан	0,20	0,34
1,2,3-триметилциклопентан	0,15	0,28
Циклогептан	0,34	0,39
1,3-этилметилциклопентан	0,79	0,82
1,2,3-триметилциклопентан	0,85	0,87
1,1-метилэтилциклопентан	1,02	1,07
Бис-1,4-циклогексан	0,51	0,63
Пропилциклопентан	0,19	0,31
1-метил-2-н-пропилциклопентан	0,18	0,22
1-метил-3-н-пропилциклопентан	1,53	1,54
Циклооктан	0,46	0,62
1-н-бутилциклопентан	3,69	3,78
1-метил-3-изопропилциклогексан	1,18	1,25
1-метил-1-н-бутилциклопентан	0,79	0,81
1-метил-3-н-бутилциклопентан	0,56	0,63
1-циклопентенил-3-метилбутан	0,25	0,32
2,3-диметилгептан	1,40	1,45
2,4-диметилгептан	0,48	0,56
4-метилоктан	1,89	1,93

26-шы кестенің жалғасы		
1	2	3
2-метилоктан	2,74	2,85
2,3-диметил-3-этилпентан	0,24	0,32
4-н-пропилгептан	0,71	0,84
2,4,5-триметилгептан	0,50	0,67
2,2-диметилоктан	0,59	0,63
2,3,4,5-тетраметилгексан	1,01	1,05
3,4,4-триметилгептан	0,47	0,51
4-метил-4-этилгептан	0,77	0,78
5-метилнонан	0,12	0,36
3-метилнонан	0,24	0,28
2-метилнонан	1,36	1,41
Триметил-3-этилпентан	0,16	0,21
Триметил-2-этилпентан	0,23	0,29
2,3,4-триметил-3-этилпентан	6,02	6,07
Толуол	1,29	0,91
Этилбензол	3,28	2,50
п-ксилол	1,01	0,81
м-ксилол	4,53	2,89
Гептен-3	0,11	0,02
3-метилгексен-3	0,09	0,01
3-метилгексен-2	0,18	0,09
3,4-диметилгексен-3	1,63	0,96
4,2-метилпропилпентен-1	1,06	0,87
Нонен-4	0,98	0,75
Нонен-2	0,74	0,36
Децен-5	1,41	0,91
Децен-4	0,07	0,03
Децен-2	0,40	0,11
Гептадиен-1,6	0,00	0,3
3-этилциклопентен	0,07	0,28
4-метилциклогексен	0,26	0,31
1,2-диметилциклопентен	0,28	0,33
4-винилциклопентен	0,48	0,67
Циклооктен	0,31	0,58
1-этилциклогексен	0,15	0,36
1-метил-2-н-пропилциклопентен	0,39	0,45
4-метилциклооктен	0,14	0,69
о-ксилол	0,33	0,12
Стирол	2,50	1,05
Бензол	0,49	0,25
1-метил-3-этилбензол	3,47	1,56

Газды-хроматографиялық талдаудың мәліметтері бойынша, көмір дистилляттарын 5 % Mo/Ni-Re катализаторы қатысында гидрогенизациялау нәтижесінде алынған бензин фракциясының құрамында өте күшті өзгерістер байқалды.

Бензин фракциясының хроматограммасын талдау кезінде 5 парафинді, 36 изопарафинді, 11 ароматты, 18 нафтенді, 45 олефинді және 8 циклоолефинді көмірсутектер табылды. Гептан (1,14-тен 1,01 - ға дейін), октан (7,15-тен 6,85 % - ға дейін), нонан (11,2-ден 10,5 % - ға дейін), декан (8,60-дан 7,9 % - ға дейін) санының төмендегенін атап өткен жөн.

Гидротазаланған бензин фракциясында изопарафинді көмірсутектер үлесі айтарлықтай өзгергені байқалды. Егер боксит катализаторы қатысында көмірді сұйылту арқылы алынған бензин фракциясының құрамында изопарафинді көмірсутектердің үлесі 16,5 % болса, онда гидрленген бензинде ол 30,1 % - ды құрады. Алынған нәтижелерге сәйкес (28-кесте) парафинді көмірсутектердің үлесі 35,8 % - дан 20,7 % - ға дейін төмендейді. Кейбір изопарафинді көмірсутектердің құрамы 2-5 есе артты. Mo / Ni-Re катализатордың қатысында 2,4-диметилпентан мөлшері 1,65 %, бастапқы бензинде – 0,027 % құрайды, 3-метилпентанның құрамы гидрлеуден кейін 2,78 %, ал бастапқы бензинде тек 0,76 құрады [155-161].

Егер көмірді сұйылту арқылы алынған бензин құрамында ароматты көмірсутектердің мұлшері 25,0 %-ды құраса, онда 5 % Mo /Ni-Re катализаторында ол 21,8 % - ға дейін азайды. Сонымен қатар, отырғызылған катализатор қатысында гидрогенизат құрамында бензол мөлшері азайды: көмірді гидрогенизациялаудан алынған бензин фракциясының құрамында ол 0,49 % болса, ал Mo/Ni-Re катализаторы қатысында гидрлеу үдерісін жүргізгеннен кейін оның мөлшері 0,25% құрады.

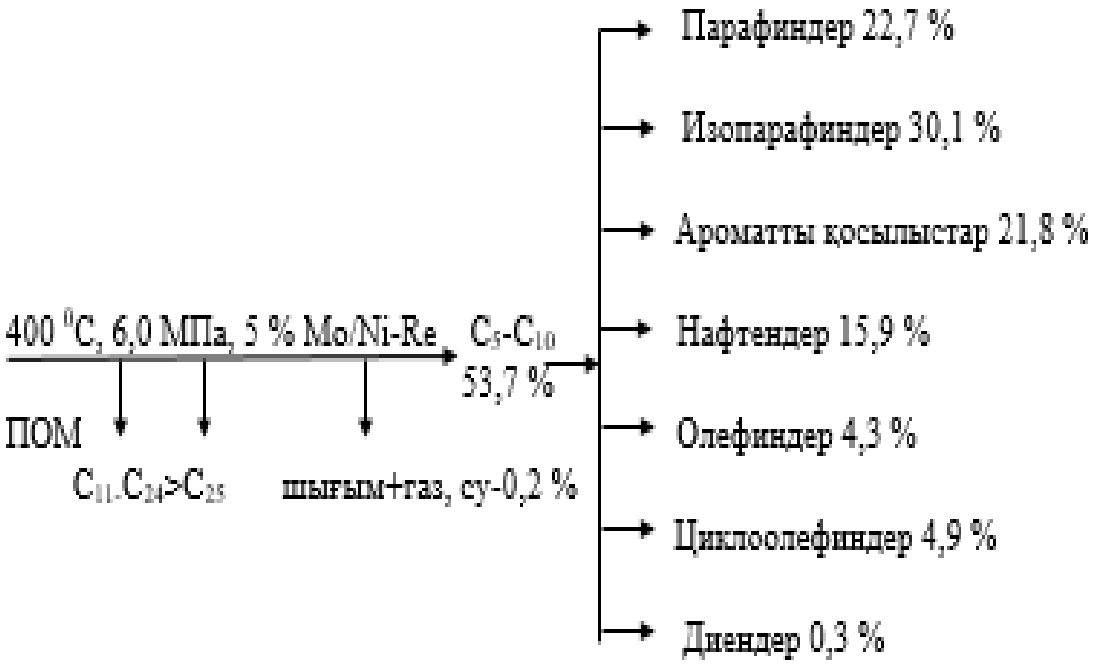
Кесте 27 – Қайнау температурасы 180 °С-қа дейінгі дистиллят фракциясының топтық көмірсутектік құрамы

Көмірсутектер	Катализатор	
	Шикізат	5 % Mo/Ni-Re
Парафиндер	35,8	22,7
Изопарафиндер	16,5	30,1
Ароматты қосылыстар	25,0	21,8
Нафтендер	13,9	15,9
Олефиндер	8,3	4,3
Циклоолефиндер	0,5	4,9
Диендер	-	0,3
Октан саны	69,4	74,7

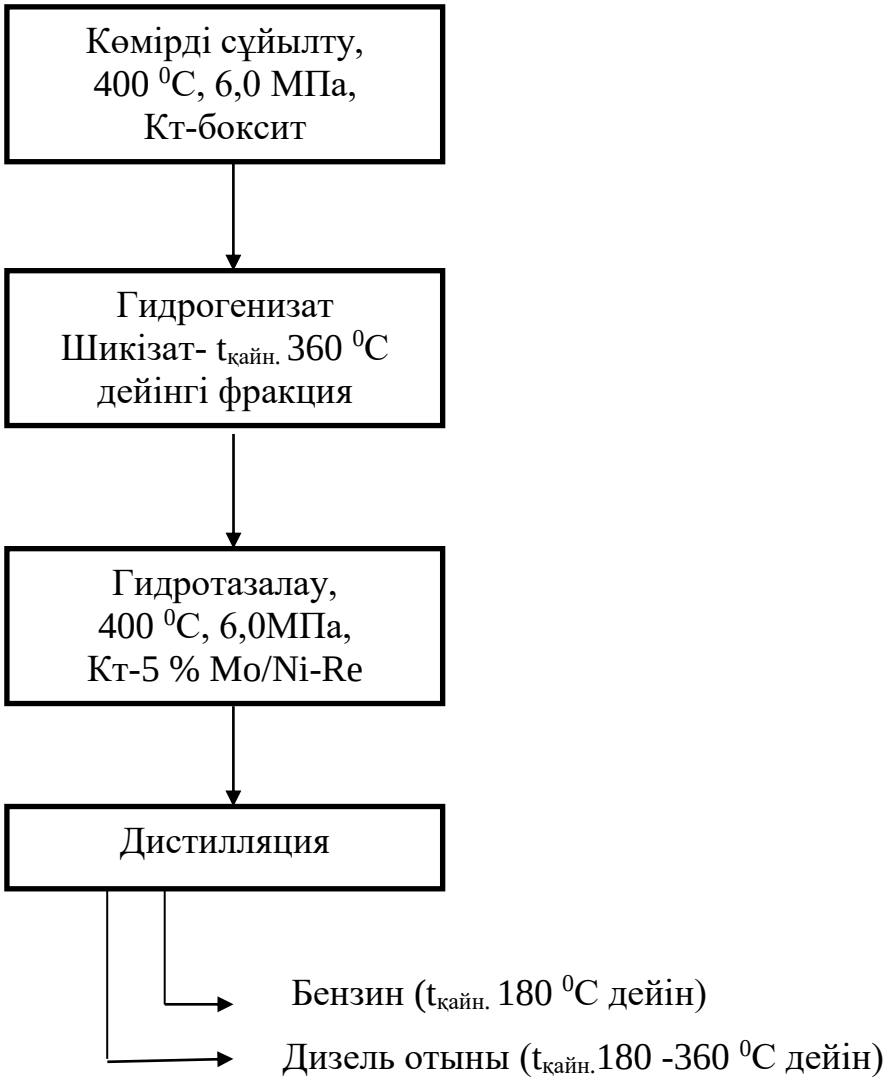
Гидрленген бензинде сонымен қатар олефинді, циклоолефинді және диендік көмірсутектер табылды. Олефинді көмірсутектер саны бастапқы шикізатқа қарағанда 8,3-тен 4,3 % - ға дейін азайды, ал гидрленген бензиндегі циклоолефиндердің үлесі бастапқы бензинге қарағанда басымырақ.

Бастапқы бензиннің (69,4) октандық санымен салыстырғанда 5 %-ға Mo/Ni-Re катализатор қатысында гидрленген бензиннің октандық саны 74,7-ге дейін артты. Алынған деректер мотор отындарының сапасына қойылатын заманауи талаптарды қанағаттандырады.

Алынған нәтижелер негізінде (26, 27-кесте) гидрогенизация үдерісі кезінде сұйытылған көмір дистилляттарын гидрогенизациялау кезінде пастаның өзгеру сызба-нұсқасы мен көмір дистилляттарын гидрогенизациялау арқылы мотор отынының компонеттерін алудың принципиалды сызба-нұсқасы құрастырылды (32,33-сурет).



Сурет 32 - Сұйытылған көмір дистиллят өнімдерін гидрогенизациялау кезінде пастаның өзгеру сызба-нұсқасы



Сурет 33 - Көмір дистилляттарын гидрогенизациялау арқылы мотор отыны компонеттерін алудың принципиалды сызба-нұсқасы

Көмір дистиллятын терең гидротазалау үдерісі 5 % Mo/Ni-Fe катализаторында жүреді. Сұйытылған көмір дистиллят өнімдерін гидрогенизациялау кезінде пастаның өзгеру сызба-нұсқасы жасалынып, көмір дистилляттарын гидрогенизациялау арқылы мотор отынының компонеттерін алудың принципиалды сызба-нұсқасы әзірленді [155-161].

4.2 Көмір дистилляттарынан алынған бензин фракциясының құрамын ЯМР-әдісімен зерттеу

Мамыт кен орны көмірі және одан алынатын синтетикалық өнімдері де химиялық құрамы және қасиеті жағынан өзіндік ерекшеліктерге ие. Сондықтан, өндіру, өңдеу және қолдану барысында бірқатар қиыншылықтар туғызады. Мамыт кен орны көмірінен алынған синтетикалық өнімдердің осындай өзіндік қасиеті құрамындағы күкіртті органикалық қосылыстардың әртүрлігімен, әсіресе жоғары мөлшерде меркаптандар мен дисульфидтердің болуымен ерекшеленеді. Құрамының мұндай ерекшеліктері Мамыт кен орны көмірінен

алынған көмірлі дистилляттарының физика-химиялық және технологиялық сипаттама беру мақсатында күкіртті қосылыстардың топтық құрамын зерттеп қана қоймай, мұнай компоненттерінің құрылысын терең зерттеуді де талап етеді.

Көмір дистилляттарыннан алынған бензин фракциясының және тауарлы отын ретінде қолданылатын бензиннің құрамдары әртүрлі болады. Себебі тауарлы бензин ретінде пайдалануға ұсынуға дейін отын әртүрлі химиялық өзгерістерге ұшырайды [162].

Қайнау температурасы 180-360 °С болатын фракцияны гидрогенизациялау арқылы алынатын қайнау температурасы 180 °С дейінгі өнімдердің сипаттамасы 28-кестеде келтірілген. Берілген өнім өзінің сипаттамалары бойынша жоғары октанды бензиннің компоненті ретінде қолданылуы мүмкін.

Кесте 28 - Қайнау температурасы 180 ^{0}С-қа дейінгі өнімнің сипаттамасы

Көрсеткіштер	Гидротазаланған бензин фракциясы
+20 ^{0}С-дағы тығыздығы, г/см^3	0,7540
Сыну көрсеткіші, η_D	1,4339
Иод саны, г йод/100г	90
Фракциялық құрамы, %: Қайнау басы 10 % 50 % 90 % Қайнау соңы	 61 102 153 180 182
Элементтік құрамы, мас. %: С Н S N О	 81,19 14,54 0,08 0,45 3,74
Топтық көмірсутектік құрамы, мас.%: Ароматты Парафинді+нафтенді	 21,8 78,2
Октан саны: Моторлық әдіс Зерттеулік әдіс	 69,4 72,7

Көмір дистилляттарыннан алынған бензин фракциясының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде тығыздығы 754,0 кг/м^3-ке, сыну көрсеткіші 1,4339-ке, йодтық саны 90,00 г I_2/100 г отынға, фракциялық құрамы: қайнаудың басталуы 61 ^{0}С, 50 %-да 153 ^{0}С, қайнаудың соңы 182 ^{0}С, құрамындағы күкірттің мөлшері 0,08, көміртегі – 81,19, сутегі – 14,54, азот –

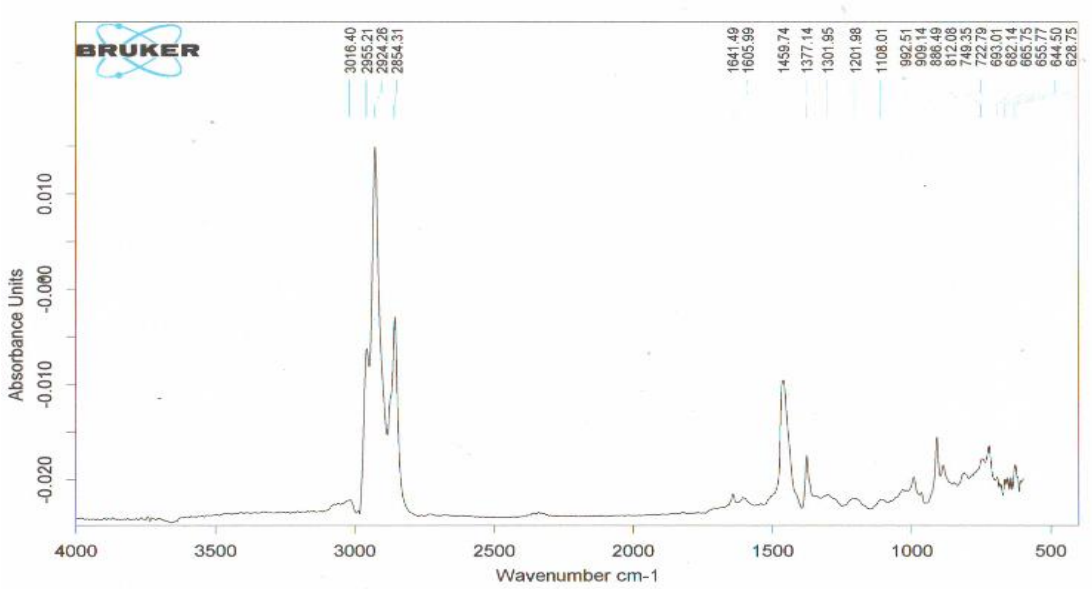
0,45, оттегі – 3,74 масс. % және детонациялық тұрақтылығы, яғни зерттеу әдісі бойынша октан саны 72,7-ге, мотор әдісі бойынша 69,4-ке тең болды. Әдеби мәліметтерде көрсетілгендей [163,164], көмір дистилляттарыннан алынған бензиннің октан саны мотор әдісі бойынша 60–70 аралығында болады. Ал жоғарыда зерттелген көмір дистилляттарыннан алынған бензиннің октан саны осы көрсеткішке сай келеді.

Мамыт кен орны көмір дистиллятарын катализатор қатысында гидрогенизациялау арқылы алынған бензин фракциясы инфрақызыл спектрлік анализбен зерттелді (29-кесте).

29-кесте көрінгендей, бастапқы бензин фракцияларының спектрінде 2962–2955,93 $см^{-1}$ жұтылу жолағында (ν^{as} CH_3) ішкі байланыстағы алкандар, 2880–2871 $см^{-1}$ жұтылу жолақтарында (ν^{δ} CH_3) бензол сақинасындағы – CH_3 алкандарға тән жолақтар, 2860–2856 $см^{-1}$ жұтылу жолақтары аралығындағы (ν^{δ} CH_2) сыртқы байланыстағы алкандар байқалады [127].

Кесте 29– ИҚ-спектрдегі бензин фракциясының негізгі жиіліктері

Тербеліс табиғаты	Интенсивтілігі	Қосылыс типі	Жиілігі, $см^{-1}$
δ CH_3	күшті	Алкандар	2955,93
δ CH_3	орт.,әлс	Алкандар,бензол сақинада–CH_3	2871,76
δ CH_2	орт.	Алкандар	2856,24
δ OH	орт	Спирт, фенол, қышқылдар	1458,53
δ CH_3	әлсіз	Алкандар	1377,98
δ COC	күшті	Эфирлер	–
δ C-O	к., орт.	Спирттер	1023,50
δ =CH	орташа	цис-Диендер	724,06



Сурет 34– Бензин фракциясының инфрақызыл спектрлері

Ал спирт, фенол және қышқылдарға 1420–1377,98 $см^{-1}$ (δон) жұтылу жолақтары, эфирлерге 1150–1068 $см^{-1}$ (ν^{as} сос) ішкі байланыстағы жұтылу жолақтары тән. 750–500 $см^{-1}$ аралығындағы жұтылу жолақтарының (δ=сн) пайда болуынан диендер бар екендігі байқалады.

Әрі қарай бұл жұмыста ^{13}C және ^{1}H ЯМР спектроскопия әдістерімен көмір дистиллятарынан алынған бензин фракциясының құрамына талдау жүргізілді.

Химиялық ығысу қалдық протондардың немесе дейтерирленген хлороформның көміртек атомдары сигналдарымен салыстырмалы түрде өлшенген. Бензин фракциясының протонды спектрлері қоспаның негізгі компоненттері болып табылатын парафинді, нафтенді және ароматты қосылыстардың сигналдарын қамтиды. Сутектің алифатты атомдарының диапазонын (0,5–4,5 миллиондық үлес (м.ү.) 3 негізгі аймаққа бөлу қабылданған (30-кесте). 1 м.ү.-ке дейінгі химиялық ығысулар көбінесе қаныққан көмірсутектердің метильді топ протондарына және ароматты жүйедегі ұзын алкильді орынбасарларға тиесілі [165]. Сонымен қатар, аталған спектрлер бөлігіндегі кейбір нафтенді фрагменттердің СН- және $СН_2$-топтарын резонирлеу болжанады [166].

Парафинді тізбектегі метиленді топтардың көп мөлшерде екендігін 1,04 және 1,44 м.ү. кезіндегі жоғары интенсивті сигналдар көрсетеді. Сонымен қатар, 1-ден 2 м.ү.-ке дейінгі диапазон ароматты ядроға қатысты β-метильді және метиленді топтардың резонансты сызықтарымен сипатталады [167].

2,0–2,25 м.ү. аймақтарына қаныққан циклды және ациклды фрагменттердің СН-топтарының протондарын резонирлеу тән. Ароматты жүйелердің метильді орынбасарларының сигналдарын 2,43 м.ү. жиілікте көрсетеді. Ароматты жүйеге α-жағдайдағы $СН_2$- және СН-топтары протондарының (2,7–4,5 м.ү.) және олефинді фрагменттер протондарының (4,5–6,0 м.ү.) сигналдары байқалмады. Әлсіз алаңдағы (6,90–7,37 м.ү.) сигналдар моноароматты қосылыстардың және конденсирленген ядро протондарына тиесілі [165].

Поли- және гетероциклды ароматты сақиналардың бар екендігін растайтын сигналдар тіркелмеді.

Зерттелінген бензин фракциясының көміртекті спектрінде ұзын алкилді тізбектегі соңғы метильді топтары (14,14 м.ү.) айқындалған, сонымен қатар карбонильді, карбоксильді немесе ароматты фрагменттердегі метильді радикалдары (19,25–20,37 м.ү.) анықталған. Алкильді орынбасарлардың метиленді және метинді топтары 22,93–39,72 м.ү. жиіліктерінде резонирленеді.

Олефинді (δ = 108–118 м.ү.) және O, N гетероядроларының үшіншілік көміртек атомдары (δ = 105–120 м.ү.) анықталмады. 126,14–130,51 м.ү. химиялық ығысуы бар сигналдарды ішкі ароматтық көміртектік атомдарға жатқызуға болады [165-167].

Протонды және көміртекті спектрлердің химиялық ығысу шкаласын бірнеше аса маңызды диапазондарға бөліп көрсетуге болады (31, 32-кесте).

Кесте 30 – Көмір дистиллятарынан гидрогенизациялау арқылы алынған бензин фракциясының ^{1}H химиялық ығысу диапазоны [127,165]

δ(^{1}H), м. ү.	Атомдарды белгілеу	Функционалдық топтары
0,5–1,0	H_{γ}	Қаныққан қосылыстардың CH_3-топтары. Ароматты сақинаға γ- және басқа жағдайлардағы CH_3-топтары .
1,0–2,0	H_{β}	Қаныққан қосылыстардың CH_2- және CH-топтары. Ароматты сақинадағы β-метильді, β- және басқа метиленді және метинді топтарының протондары
2,0–4,0	H_{α}	Гетероатомдарға, карбонильді және ароматты көміртектерге α-жағдайдағы топтар протондары
4,5–6,0	$H_{ол}$	Олефинді топтар
6,0–9,0	$H_{ар}$	Фенолды гидроксилдер, ароматты ядродағы сутек атомдары

Кесте 31 – Бензин фракциясының ^{13}C химиялық ығысу диапазоны [127,164,165]

δ(^{13}C), м. ү.	Атомдарды белгілеу	Функционалдық топтары
7–17	Сп,н	Метиленді топтағы біріншілік көміртекті атомдар
17–25	Сп,и	Ароматты ядромен немесе CH-топпен байланысқан біріншілік көміртекті атомдар.
17–50	Св+ч	Қаныққан қосылыстардың екіншілік және төртіншілік С атомдары
25–65	$С_{т}$	Алифатты CH-топтары.
25–50	$С_{ч}$	Қаныққан қосылыстардың төртіншілік көміртекті атомдары
108–118	$С_{ол}$	Олефинді фрагменттер
110–135	$С_{ат}$	Ароматты жүйелердің үшіншілік С атомдары
130–137	Сач, м	Метилорынбасқан ароматты көміртек атомдары
137–148	Сач,ал	Ароматты ядролардың алкил- және нафтилорынбасқан көміртек атомдары
148-170	Сач,О	Фенолды немесе эфирлі топтармен орынбасқан ароматты көміртекті атомдар
170-200	$С_{к}$	Көміртектің карбонильді атомдары

^{1}H және ^{13}C ядроларындағы көрсетілген спектрлердің аймақтарын интегралдау арқылы (35,36-суреттер) қоспадағы әрбір компоненттің үлесін келесі теңдеуді пайдаланып, есептеп шығаруға болады [127,165]:

$$Н_{жалпы} = Н_{ар} + Н_{ол} + Н_{\alpha} + Н_{\beta} + Н_{\gamma} \quad (48)$$

(^{1}Н сигналының жалпы интегралды интенсивтілігі)

$$Н_{ар} = Н_{ар} / Н_{жалпы} \cdot 100\ \% \quad (49)$$

(ароматты протондардың пайыздық үлесі)

$$Н_{ал} = (Н_{\alpha} + Н_{\beta} + Н_{\gamma}) / Н_{жалпы} \cdot 100\ \% \quad (50)$$

(алифатты протондардың пайыздық үлесі)

$$Н_{\alpha} = Н_{\alpha} / Н_{жалпы} \cdot 100\ \% \quad (51)$$

$$Н_{\beta} = Н_{\beta} / Н_{жалпы} \cdot 100\ \% \quad (52)$$

$$Н_{\gamma} = Н_{\gamma} / Н_{жалпы} \cdot 100\ \% \quad (53)$$

(α-, β- және γ-жағдайдағы протондардың пайыздық үлесі)

$$n_{Н} = (Н_{\alpha} + Н_{\beta} + Н_{\gamma}) / Н_{\alpha} \quad (54)$$

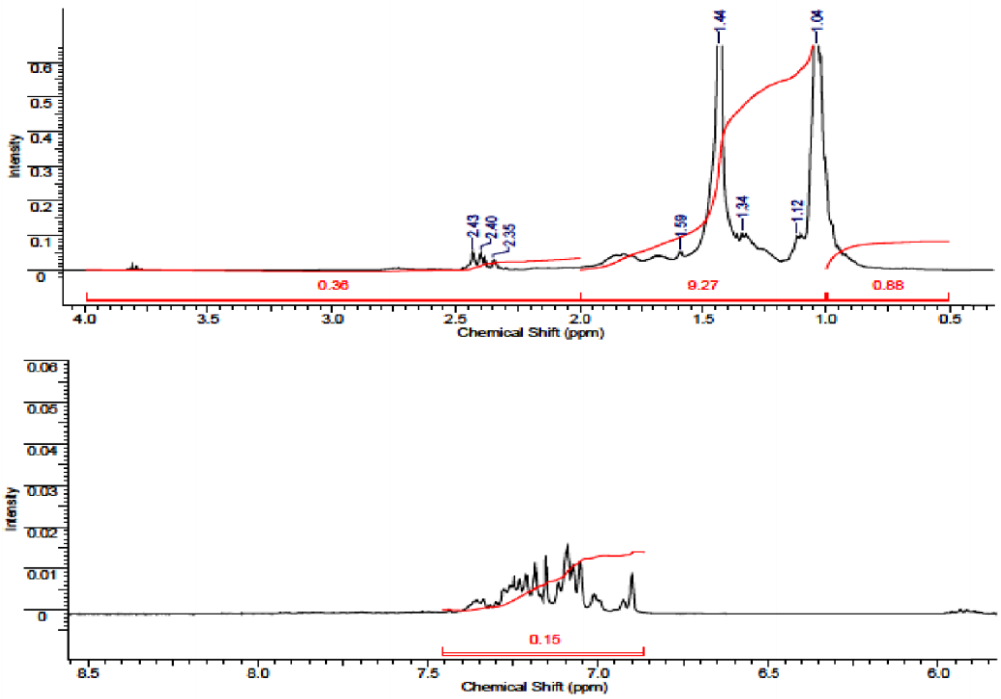
(^{1}Н ЯМР-спектрі бойынша көміртекті тізбектің ұзындығы)

$$С_{ар} = С_{ар} / (С_{ар} + С_{ал}) \cdot 100\ \% \quad (55)$$

(ароматты көміртекті атомдардың пайыздық үлесі)

$$С_{ал} = С_{ал} / (С_{ар} + С_{ал}) \cdot 100\ \% \quad (56)$$

(алифатты көміртекті атомдардың пайыздық үлесі)

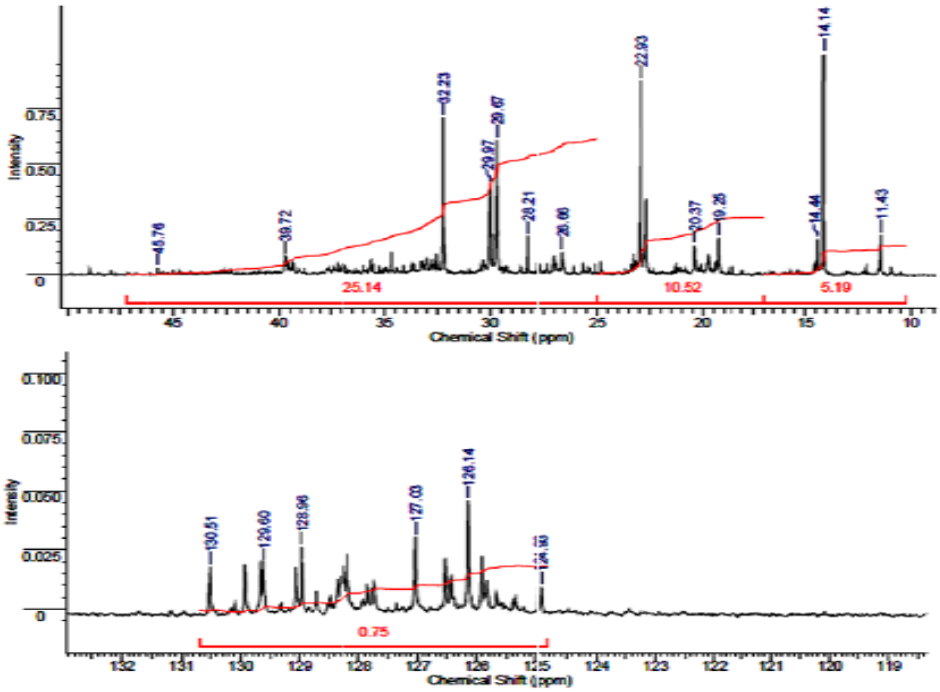


Сурет 35– Бензин фракциясының ^{1}Н ЯМР спектріндегі интегрирленген аймақтары [127]

Өрнектелген теңдеулердің нәтижелері 32-кестеде көрсетілген.

Кесте 32 – Бензин фракциясының фрагменттік құрамы

№	Атомдар түрлері	Мөлшері, %	№	Атомдар түрлері	Мөлшері, %
1	$H_{ар}$	1,41	5	$H_{β}$	86,96
2	$H_{ол}$	0	6	$H_{γ}$	8,26
3	$H_{ал}$	98,59	7	$C_{ар}$	1,80
4	$H_{α}$	3,38	8	$C_{ал}$	98,20



Сурет 36 – Бензин фракциясының ^{13}C ЯМР спектріндегі интегрирленген аймақтары [127]

Г. А. Калабин және басқа ғалымдар [165,167] С атомдарының басқа да топтарының сигналдарын ескере отырып, мұнай және көміртекті өнімдердің фрагментті құрамын анықтау үшін келесі формулаларды ұсынады [127]:

$$C_{ач} = \frac{1{,}02I_{ач} - 0{,}04I_{ат}}{I_{ач} + I_{ат}} C_{ар}; \quad (57)$$

$$C_{ат} = \frac{1{,}04I_{ач} - 0{,}02I_{ат}}{I_{ач} + I_{ат}} C_{ар}; \quad (58)$$

$$C_{м} = \frac{1{,}04I_{м} - 0{,}034I_{в+ч}}{I_{м} + I_{н} + I_{в+ч}} (1 - C_{ар}); \quad (59)$$

$$C_а = \frac{1{,}02I_п - 0{,}006I_{в+ч}}{I_т + I_п + I_{в+ч}}(1 - C_{ар}); \quad (60)$$

$$C_{в+ч} = \frac{1{,}04I_{в+ч} - 0{,}04I_т - 0.02I_п}{I_т + I_п + I_{в+ч}}(1 - C_{ар}); \quad (61)$$

$$C_ч = \frac{1{,}02I_ч(1 - C_{ар})}{I_{ал}} - 0{,}015C_{в+ч}. \quad (62)$$

мұндағы, $I_{ач}$, $I_{ат}$, $I_т$, $I_п$, $I_{в+ч}$ и $I_ч$ – көміртекті спектрдегі сәйкесінше интегралды интенсивтіліктері (32-кесте).

Фрагментер құрамын анықтайтын қателікті есептеу үшін келесі формулаларды пайдаланамыз:

$$\varepsilon(C_{ач}) = \varepsilon(C_{ат}) = 0{,}02C_{ар}; \quad (63)$$

$$\varepsilon(C_т) = 0{,}02C_т + 0{,}016C_{в+ч}; \quad (64)$$

$$\varepsilon(C_п) = 0{,}02C_т + 0{,}004C_{в+ч}; \quad (65)$$

$$\varepsilon(C_{в+ч}) = 0{,}02(1 - C_{ар}); \quad (66)$$

$$\varepsilon(C_ч) = 0{,}01C_{в+ч} \quad (67)$$

^{13}С ЯМР спектрлер мәліметтері туындалған есептеулердің нәтижелері 34-кестеде көрсетілген [127,168,169].

33-кесте – Жеке фракциялар және олардың қосындылары үшін үлгінің фрагменттік құрамы [127]

№	Атомдар типтері	Молярлық үлесі	№	Атомдар типтері	Молярлық үлесі
1	$C_{ач}$	0,0088	4	$C_п$	0,2029
	$\varepsilon(C_{ач})$	0,0004		$\varepsilon(C_п)$	0,0082
2	$C_{ат}$	0,0092	5	Св+ч	0,4591
	$\varepsilon(C_{ат})$	0,0004		ε(Св+ч)	0,0196
3	$C_т$	0,3200	6	$C_ч$	0,0815
	$\varepsilon(C_т)$	0,0137		$\varepsilon(C_ч)$	0,0046

Сонымен, Мамыт кен орны көмір дистилляттарынан алынған бензин фракциясының құрамына заманауи физика-химиялық әдістермен зерттеу жүргізілді.

4.3 Қайнау температурасы 180-360 °С болатын бастапқы және гидротазартылған көмір дистилляттарының сипаттамаларын анықтау

Көмірді гидрогенизациялаудың сұйық өнімдерінің құрамында гетероциклді және қанықпаған қосылыстардан басқа ароматты көмірсутектердің едәуір мөлшері болады. Көмір дистилляттарын кең кеуекті Al-Ni-Mo немесе Al-Co-Mo катализаторлар қатысында гидрогенизациялау Al-Co-Mo және Al-Ni-Mo катализаторларымен салыстырғанда гетероатомдық және қанықпаған қосылыстарды терең жоюды жүзеге асыруға мүмкіндік береді [170]. Шамасы, катализаторлардың құрылымына кең кеуекті аймақты қосу (кеуек радиусы > 100 нм) диффузиялық шектеулерді азайтады және жоғары молекулалы көмір шикізатының катализаторлардың ішкі бетіне енуіне, ары қарай оны толық пайдалануға ықпал етеді.

Г.К.Боресков атындағы катализ институты мен ФМУК Жанғыш қазба институтында жүргізілген эксперименттік зерттеулер [171] АС-24 катализаторының кең кеуекті Al-Ni-Mo қатысында 10 МПа сутегі қысымында, 400 °С температурада және 1.0 $сағ^{-1}$ көлемдік жылдамдықта қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір фракциялары құрамындағы S-, N-, O қоспаларынан шикізатты терең тазарту жүргізілетінін көрсетті. Құрамында азотты қосылыстарын гидротазалау үдерісін тежейді және қиын жойылады. Бұл әртүрлі гетероатомдық қосылыстар (кДж/моль) үшін активтендіру энергиясының шамаларын салыстырғанда айқын көрінеді: N үшін – бұл шама 115; қанықпаған қосылыстар – 54,7; ароматты көмірсутектер-27,2; S – құрамды-24,1; O – құрамды-7,1.

Көрсетілген каталитикалық жүйенің тиімділігін арттыру мақсатында құрамында төмен күкірт болатын дизель отынын алу үшін оның құрамына РК-438 алюмоникельмолибден катализаторы енгізілді. Бұл ұқсас шикізаттан үдерістің температуралық режимін қатаңдатпай құрамында күкірт мөлшері төмен болуы және фильтрлеудің шекті температурасы -38 °С жоғары емес болатын өнім алуға мүмкіндік берді, яғни дизель отынының қысқы түрлері үшін ЕН 590 стандартының талаптарына сәйкес келеді. Құрамында азот бар қосылыстардың конверсиясы 70 % құрайды [172].

Жеке органикалық заттарды гидрлеу үдерістерінде никель қосылыстарының активтілігі жақсы зерттелген. Никельдің беті (Ni-Реней) дамыған жоғары дисперсті металл түрінде қолданғанда жоғары әсерге қол жеткізіледі. Органикалық қосылыстарды гидрлеу үшін никель сульфиді аз дәрежеде қолданылады. NiS формасындағы никельдің қатысында таскөмір шайырынан бөлінген бензолды гидрлеу мысалдары белгілі [173].

Мамыт кен орны көмірінен алынған қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарын гидрогенизациялау үдерісіне 5 % Mo/Ni-Re катализатор қолданылды (34-кесте). Шикізат құрамында фенолдар 8,0%; азот негіздері 1,2%; күкірт 0,65%; қанықпаған көмірсутектер 7,6%; ароматты қосылыстар 36,6 бар екендігі анықталды.

Кесте 34 – 5 % Mo/Ni-Re катализаторы қатысында қайнау температурасы 180-360 ^{0}C болатын көмір дистилляттарын гидрогенизациялау нәтижелері (6 МПа, көлемдік жылдамдық 1,0 сағ$^{-1}$, шикізат берілуі 800 H_2/л) [156,157]

Көрсеткіштер	Шикізат	Температура, ^{0}C				
		320	340	360	400	420
Тығыздығы, г/см^3	0,8316	0,8296	0,8132	0,8103	0,8256	0,8245
Сыну көрсеткіші, n_D	1,4586	1,4476	1,4237	1,4211	1,4365	1,4398
Құрамы, масс. %: Фенолды қосылыстар Азотты негіздер	 8,0 1,2	 1,5 1,0	 1,3 0,8	Кездеспейді		
Топтық көмірсутектік құрамы, мас.% : Қанықпаған Ароматты Парафинді+нафтенді	 7,6 36,6 55,8	 1,7 22,1 76,2	 1,6 20,9 77,5	 0,8 19,1 80,1	 0,3 38,9 60,8	 0,4 36,8 62,8
Элементтік құрамы, мас.%: C H S N O	 85,76 12,07 0,65 1,06 0,56	 86,51 12,88 0,14 0,10 0,37	 86,50 13,02 0,10 0,07 0,31	 86,63 13,23 0,09 0,05 кезд.	 87,21 12,71 0,05 0,03 кезд.	 87,15 12,79 0,07 0,04 кезд.
Цетан саны	40,1	43,4	44,5	45,9	46,5	46,1

Бастапқы шикізат пен гидрогенизаттардағы фенолдар сусыздандырылған өнімде 10 % - дық күйдіргіш натрдың ерітіндісімен, азот негіздері – алдын ала фенолсыз өнімнен 20 % - дық күкірт қышқылының ерітіндісінің экстракциясымен анықталды.

Катализаторлардың активтілігін күкірт-, азот-, құрамында оттегі бар және қанықпаған қосылыстарды жою дәрежесі бойынша бағаланды.

Зерттеу нәтижесінде 5 % Mo/Ni-Re катализаторы 320 °C температурада гетероатомдық және қанықпаған қосылыстардың гидрогенизациялау реакциясын активтейтінін көрсетеді. Гидрогенизаттағы азот негіздерінің мөлшері (%) шикізатпен салыстырғанда 1,2-ден 1,0-ге дейін, фенолдар - 8,0-ден 1,5-ке дейін, қанықпаған - 7,6-дан 1,7-ге дейін, күкірт - 0,65-тен 0,14-ке дейін азаяды. Температураны 360-420 °C-қа дейін арттырған кезде фенолды және азотт қосылыстар жойылып, ал қанықпаған және күкірттің мөлшері тиісінше 0,3 және 0,05 % - ға дейін азайды. Гидрогенизаттағы ароматты көмірсутектердің құрамы шикізатта 36,6-дан 38,9 %-ға дейін ұлғаяды, бұл

көмірсутектердің осы түріне қатысты катализатордың гидризациялаушы активтілігін көрсетеді.

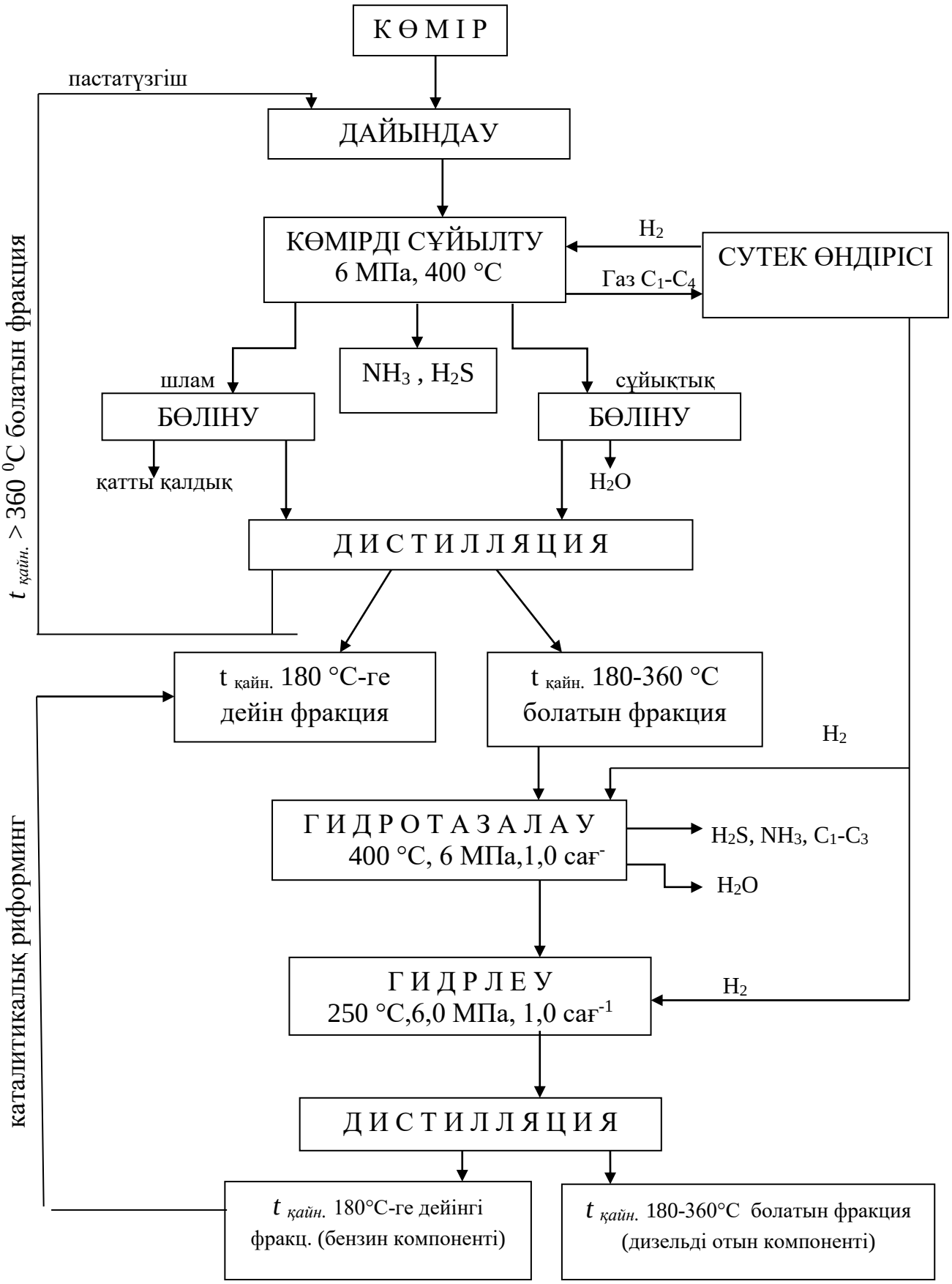
Гидрогенизаттағы ароматты көмірсутектердің мөлшері 19,1 % - дан (360 °С-та) 38,9 % - ға дейін (400 °С-та) және 36,8 % - ға дейін (420 °С-та) артады. Бұл ретте қайнау температурасы 180 °С-қа дейінгі жеңіл фракциялардың түзілуімен крекинг реакциялары орын алады, олардың шығымы 10,3 % (360 °С-та), 25,0 % (400 °С-та) және 24,9 % (420 °С-та) құрайды. Газ тәрізді өнімдердің шығымы айтарлықтай өседі (5,7 %), ал сутегі шығыны 1,8-ден 1,6 мас. % дейін азаяды (35-кесте).

Кесте 35 – 5% Mo/Ni-Re катализаторы қатысында қайнау температурасы 180-360 ^{0}С болатын фракциясын гидрогенизациялау нәтижелері [156,157]

Көрсеткіштер, мас. %	Температура, ^{0}С				
	320	340	360	400	420
$t_{қайн.}$ 180 ^{0}С-қа дейінгі фракцияның шығымы	7,4	8,4	10,3	25,0	24,9
Газ түзілу	2,6	3,1	2,5	3,8	5,7
C_1-C_4	0,6	0,7	1,5	1,7	2,7
Сутек шығыны	1,8	1,7	1,9	1,6	1,8

5 % Mo/Ni-Re катализатор қатысында 400 °С температурада гидротазалау арқылы алынған дизель фракциясының күкірт құрамы (0,05 масс. %), ароматты көмірсутектер (38,9 масс. %) және цетан саны (46,5) бойынша экологиялық таза дизель отынына арналған перспективалы талаптарға сәйкес келеді.

Сонымен, Mo/Ni-Re катализаторың қатысында, 6,0 МПа қысым 320-420 °С температурада, 1,0 сағ$^{-1}$ көлемдік жылдамдықта қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарын гидрогенизациялау үдерісі жүргізілді. Орындалған зерттеу нәтижесінде Мамыт кен орны қоңыр көмірдің сұйықфазалы дистиллятын гидрогенизациялау кезінде шикізаттан күкіртті, азотты, оттекті және қанықпаған қосылыстар азаятындығы анықталды. Гидрогенизаттағы күкірттің қалдық мөлшері - 0,03 %, азот - 0,02 %. Сонымен қатар сутегі қасиеттеріне ие қосылыстардың пайда болуымен конденсирленген ароматты көмірсутектерді гидрленуі жүреді.



Сурет 37 - Көмірден мотор отынын алудың принципиалды-технологиялық сызба-нұсқасы

Алынған мәліметтерге сүйене отырып, тұрақты емес қанықпаған көмірсутектердің 250 °С температурада алдын-ала гидрлеу , 5 % Mo/Ni-Re катализатор (400 °С, 6 МПа, 1,0 сағ$^{-1}$) қатысында гидротазалау, PdS/Al2O3 катализатор (250 °С, 6 МПа, 1,0 сағ$^{-1}$) қатысында гидротазартылған шикізаттың ароматты көмірсутектерін гидрлеу сатыларын қамтитын Мамыт кен орны қоңыр көмірінен мотор отынының компоненттерін алудың принципиалды-технологиялық сызба-нұсқасы ұсынылды (37 сурет).

Көмірден дизель отынының компоненттерін алудың принципиалды-технологиялық сызба-нұсқасы келесі сатылардан тұрады: I. Алдын-ала сатылар. 1. Көмір-қатпарлы паста түріндегі Мамыт кен орнының қоңыр көмірін сұйық фазалық гидрогенизациялау. 2. Көмірдің сұйық фазалық гидрогенизатың қайнау температурасы 180 °С-қа дейінгі, 180-360 ^{0}С болатын және қалдық фракциясын дистилляциялау. II. Негізгі сатылар. 1. Қайнау температурасы 180-360 °С болатын қанықпаған көмірсутек фракцияларын төмен температуралы гидрлеу (250 °С, 6 МПа, 1,0 сағ$^{-1}$). 2. 400 °С, 6 МПа, 1,0 сағ$^{-1}$ кезінде 5 % Mo/Ni-Re –катализатор қатысында гидротазалау. 3. 250 °С, 6 МПа кезінде гидрлеу. 4. Қайнау температурасы 180-қа дейін және 180-360 °С болатын фракцияларға гидрогенизатты дистилляциялау [178].

4.4 Қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистиллятарын гидротазалау реакциясының кинетикасы

Жоғары емес сутегі қысымы кезінде көмірді гидрогенизациялаудың ғылыми негіздерін әзірлеу кезінде көмірді сұйылту өнімдерінен гетероатомды және қанықпаған қосылыстарды жою кинетикасын зерттеу мәселелері маңызды орын алады.

[174] жұмыста көмір дистилляттарынан оттекті, күкірт және азотты қосылыстарды жою кинетикасы бойынша мәліметтер келтірілген. Сонымен қатар, жеке гетероциклді қосылыстарды гидрогенизациялаудың кинетикасын зерттеу бойынша бірқатар жұмыстар жарияланған. Сульфидті алюмокобальтмолибден катализаторларының қатысында тиофен, бензотиофен және олардың алкил туындыларын гидрогенизациялау бірінші ретті реакция бойынша өтеді. Керосиндегі дибензотиофенді гидрогенизациялаудың активтендіру энергиясы 151-159 кДж/моль-ге тең екені көрсетіледі. Тиофенді гидрогенизациялау кезінде [175] аралас тотықты және сульфидті катализаторлардың қатысында активтендіру энергиясы 101-105 кДж/моль-ге тең. Бесмүшелі азот қосылыстарын гидрогенизациялау реакциялары екінші ретті, ал алтымүшелі азот қосылыстарын гидрогенизациялау реакциялары бірінші ретті теңдеулерімен сипатталатыны анықталды.

Жартылай кокстеудегі тас көмірдің, шайырдың қайнау температурасы 200-325 °С болатын дистиллятты фракцияларды автоклавтағы гидрогенизациялау бойынша зерттеулер WS_2 қатысында 10,5 МПа қысымда, 300-500 °С температура аралығында, реакция уақыты 2 сағатқа дейін болғанда азотты және күкіртті азайту бірінші ретті реакция бойынша жүретіндігін көрсетті. Ұқсас нәтижелер сульфидті алюмокобальтмолибден катализатор

қатысында қайнау температурасы 50-400 °С болатын суббитуминозды көмірді сұйылту өнімдерін гидротазалау кезінде алынды [176].

Шикізаттың құрамында тұрақты емес қанықпаған және оттекқұрамды қосылыстардың болуы салдарынан жоғары температура кезінде олардың полимерленуін болдырмау үшін гидротазалау катализатор қабаты бойынша екі температуралық аймақтарда жүргізілді. 360 және 400 °С температура аймағында –гидрогенизациялау азотты, күкіртті және оттекқұрамдас қосылыстардың қанықпаған және ішінара би және трициклді ароматты реакциясының негізгі массасы жүрді [177].

Осыдан кейін қайнау температурасы 180-360 ^{0}С болатын көмір дистилляттарының фенолдар мен азот негіздерінің, қанықпаған және ароматты көмірсутектертік және элементтік құрамдары анықталды. Гидрогенизаттардың сипаттамасы 36-кестеде келтірілген.

Кесте 36 – 5 % Mo/Ni-Re катализатор қатысында қайнау температурасы 180-360 ^{0}С болатын көмір дистилляттарын гидротазалауда технологиялық параметрлердің әсері.

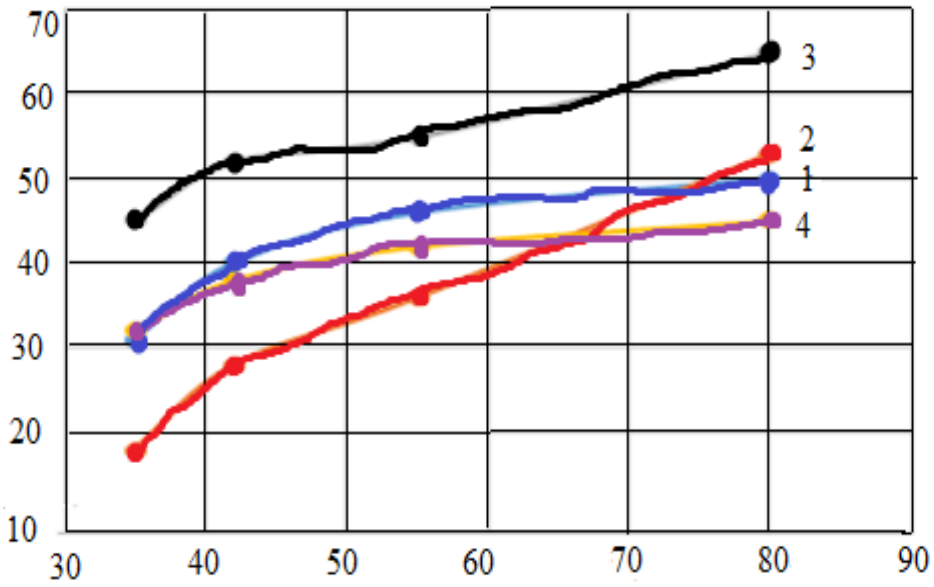
Технологиялық параметрлер				Қосылыстарды жою дәрежесі, %			
Температура, ^{0}С	Қысым, МПа	Көлемдік жылдамдық, сағ$^{-1}$	H_2:шикізат қатынасы, л/л	Күкіртті	Азотты	Оттек құрамды	Қанықпаған
360	5,0	1,0	800	68,7	54,7	53,9	47,5
360	5,0	1,5	800	56,9	37,4	48,5	43,1
360	5,0	2,0	800	51,7	27,5	41,0	40,8
360	5,0	2,5	800	44,5	18,3	31,5	32,7
400	6,0	0,5	800	96,3	91,7	98,1	80,4
400	6,0	1,0	800	98,1	100,0	100,0	99,5
400	6,0	1,5	800	78,9	50,5	69,3	54,5
400	6,0	2,0	800	72,3	28,3	62,4	51,4
400	6,0	2,5	800	70,1	18,7	54,6	48,7
400	7,0	1,0	800	86,9	91,2	92,8	68,7
400	9,0	1,0	800	92,2	98,5	95,4	77,5
400	11,0	1,0	800	94,4	96,1	96,0	82,8

Контактінің шартты уақытын есептеу (τ) мына формула бойынша жүргізілді:

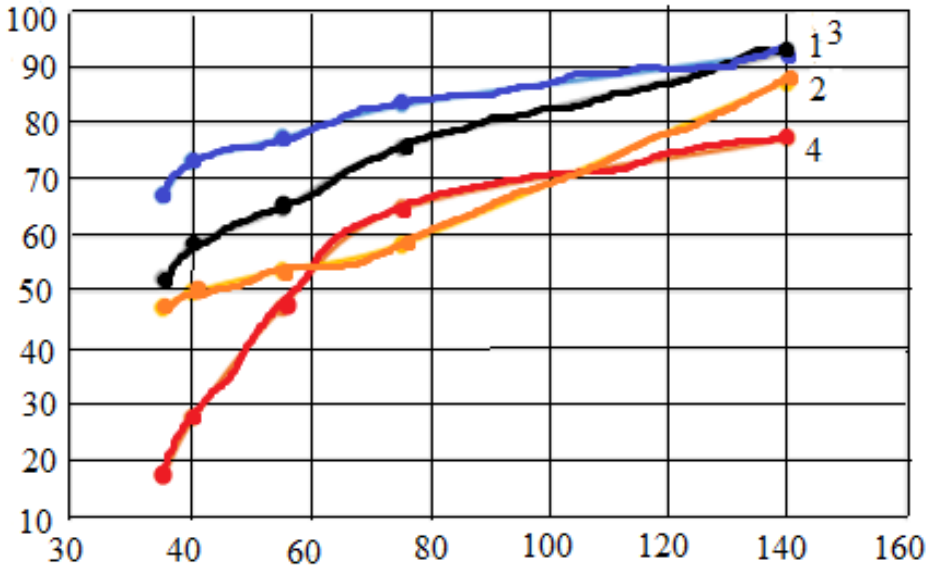
$$\tau = \frac{V_k \cdot 273{,}2P \cdot 3600}{(V_{H_2} + V_c)T} \qquad (68)$$

мұндағы, $V_к$- катализатормен толтырылмаған реакциялық кеңістік көлемі, л; $V_{H2}+V_c$- реакцияға қатысатын шикізат пен сутек көлемі, л; P-жалпы қысым, МПа; T-үдеріс температурасы, К.

а)



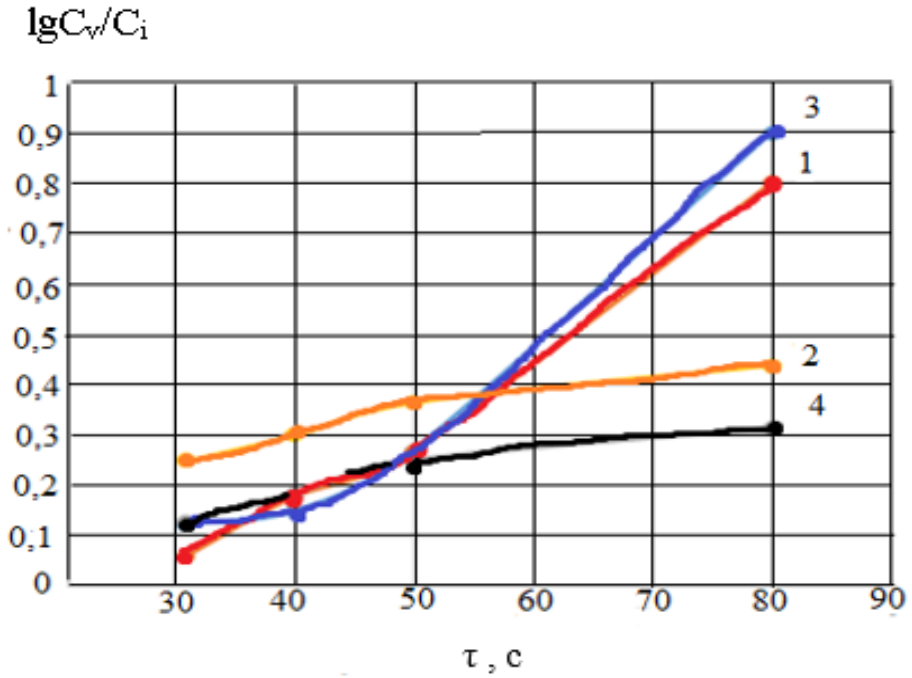
б)



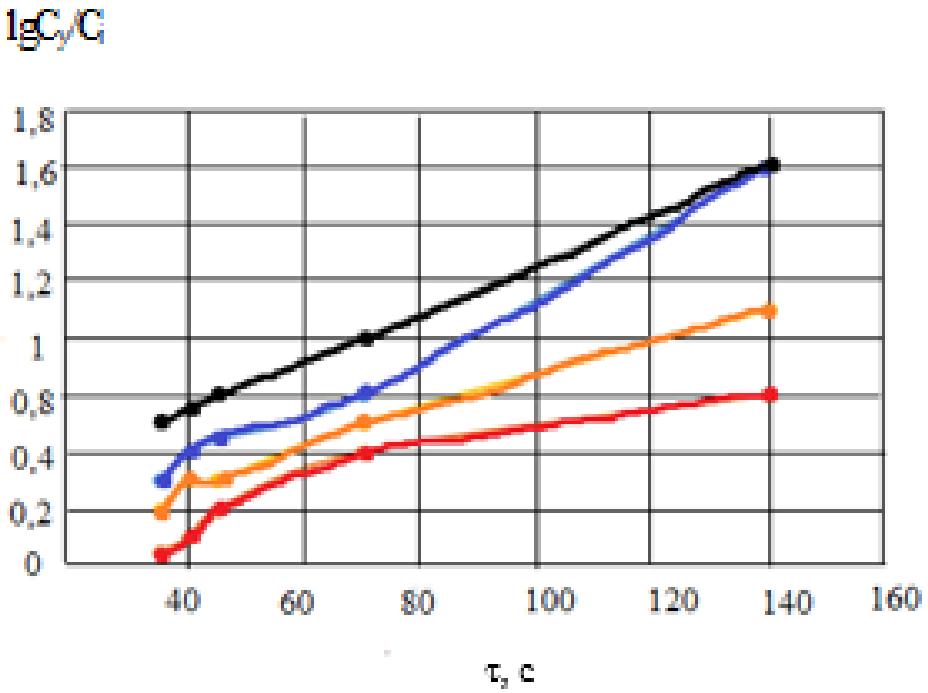
1 – оттекті қосылыстар, 2 – азотты қосылыстар, 3 – күкіртті қосылыстар, 4 – қанықпаған қосылыстар; а – 360 ^{0}С, 6 МПа, шикізаттің берілуі 800 л H_2/л; б – 400 ^{0}С, 6 МПа, шикізаттің берілуі 800 л H_2/л

Сурет-38 - Көмір дистиллятарының гетероатомды және қанықпаған қосылыстарын жою дәрежесіне шартты контакт уақытының әсері

а)



б)



1 – оттекті қосылыстар, 2 – азотты қосылыстар, 3 – күкіртті қосылыстар, 4 – қанықпаған қосылыстар; а – 360 ^{0}С, 6 МПа, шикізаттің берілуі 800 л H_2/л; б – 400 ^{0}С, 6 МПа, шикізаттің берілуі 800 л H_2/л

Сурет-39- Көмір дистиллятарының гетероатомды және қанықпаған қосылыстарын жартылай логарифмді анаморфозмдар

38-суретте 360 және 400 °С температурада, 6 МПа қысымда, 800 л H_2/л шикізатты жіберу кезінде көмір дистилляттарының күкіртті -, оттекті -, азоткұрамды және қанықпаған қосылыстарын гидрогенизациялаудың кинетикалық қисықтары көрсетілген. Алынған деректер гетероатомды және қанықпаған қосылыстардың айналу тереңдігінің едәуір ұлғаюы уақыт 32-ден 80 с-қа дейін, ал температураны 360 және 400 °С артқан сайын өзгертетінін көрсетеді. $\lg\frac{C_{0i}}{C_i}$ координаттарында, τ (мұндағы C_{0i} – шикізаттағы қосылыстардың і-түрінің құрамы, %; C_i- гидротазаланған өнімдердегі құрам) бұл тәуелділіктер сутегінің тұрақты қысымы кезінде сызықтық болып келеді (6 МПа).

Алынған деректер қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарының гетеротомды және қанықпаған қосылыстарын гидрогенизациялау реакциялары гетероциклді қосылыстар мен қанықпаған көмірсутектерге қатысты бірінші ретті теңдеулермен сипатталады деп болжауға мүмкіндік береді.

39-суретте 360 °С температура кезінде азотты, күкіртті және қанықпаған көмірсутектер үшін алынған тәуелділіктер координаттардың басы арқылы өтпейді, соның салдарынан бірінші ретті теңдеу келесі түрге ие болады [177]:

$$\lg\frac{C_{0i}}{C_i} = 0{,}434K_i + b_i \qquad (69)$$

мұндағы, K_i- i қосылысының гидрогенизациялау реакциясының жылдамдық константасы; b_i-эмпирикалық коэффициент.

b_i эмпирикалық коэффициенттерінің физикалық мағынасы лимиттеуші реакциялармен қатар гидротазартудың жылдам жүретін реакцияларының болуымен түсіндіріледі. Бұл әсер 400 °С температурада айтарлықтай көрінеді.

Төмен квадраттар әдісі бойынша [177], ЭВМ-ге есептелген b_i эмпирикалық коэффициенттерінің мәндері және гетероатомдық және қанықпаған қосылыстардың гидрогенизация реакциялар жылдамдығының константасы 37-кестеде келтірілген.

Кесте 37 – Көмір дистилляттарын гидрогенизациялау реакциясының эмпирикалық коэффициенті мен жылдамдық константасы

Қосылыс	Үдеріс температурасы, ^{0}С			
	400		360	
	$K_i \cdot 10^3$	b_i	$K_i \cdot 10^3$	b_i
Оттек құрамды	24,7	0	11,3	0
Азотты	19,5	-0,15	7,7	0
Қанықпаған	8,5	0,13	5,1	0,11
Күкіртті	21,8	0,21	12,2	0

Аррениустағы экспонент алды көбейткіш пен активтендіру энергиясы 38 кестеде келтірілген. 37 және 38-кестелердің нәтижелерін талдау бойынша гидрогенизациялау реакцияларының өту жылдамдығы мынадай қатарда азаяды [177]: күкіртті қосылыстар > оттекті қосылыстары > азотты қосылыстары > қанықпаған көмірсутектер.

Кесте 38 – Гидрогенизация реакциясының активтену энергиясы және экспоненталды көбейткіштері

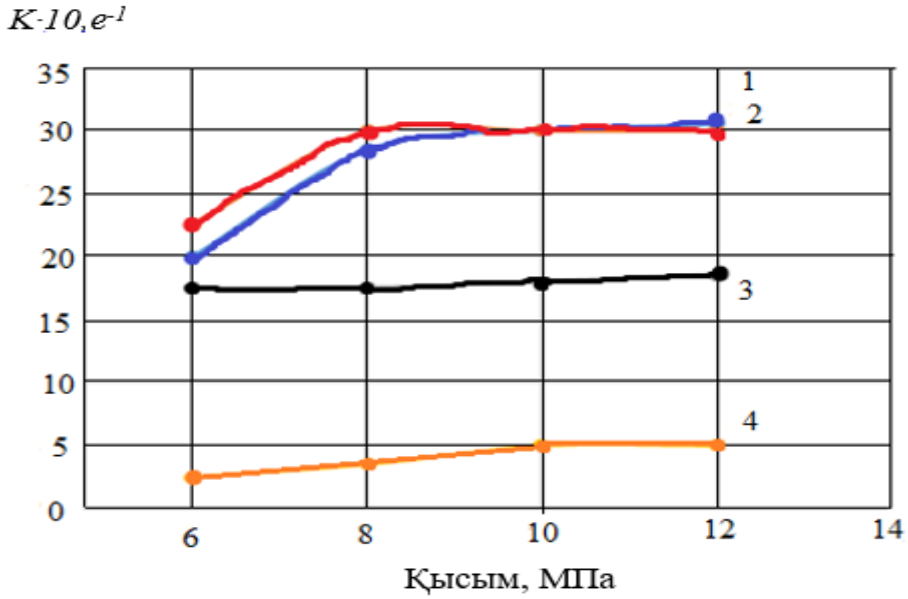
Қосылыстар	Экспонент алды көбейткіш, $с^{-1}$	Активтендіру энергиясы, кДж/моль
Оттек құрамды	$3,934 \cdot 10^3$	68,2
Азоткұрамды	$2,998 \cdot 10^4$	80,0
Қанықпаған	$2,181 \cdot 10^2$	58,5
Күкіртқұрамды	1,641	25,7

Гидротазалау кезінде көмір дистилляттарының гетеротомдық және қанықпаған қосылыстарын гидрогенизациялау жылдамдығына сутегінің қысымы және Н2: шикізат ара қатынасы айтарлықтай әсер етеді.

40-суретте қайнау температурасы 180-360 ^{0}С болатын көмір дистиллятарын 400 °С температурада, 1,0 $сағ^{-1}$ көлемдік жылдамдықта, шикізатты беруі 800 л H_2/л болғанда гидротазалау жылдамдығының константаларына қысымның әсері көрсетілген.

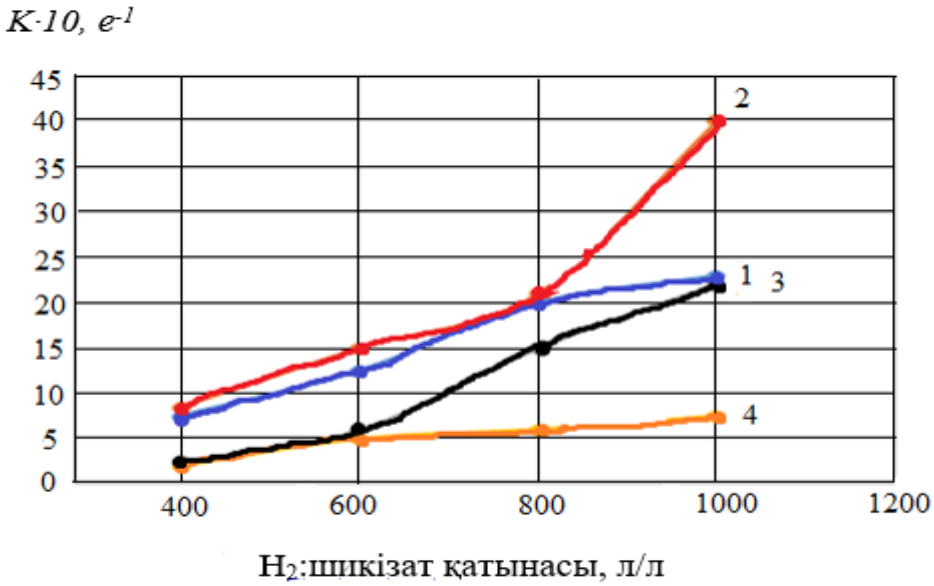
Көмір дистилляттарының гетеротомды және қанықпаған қосылыстарын гидрогенизациялау реакцияларының жылдамдығы қысымды 6-дан 10 МПа-ға дейін жоғарылауымен артады. Қысымды 12 МПа кейін арттыру гидрогенизациялау реакцияларының өту жылдамдығына елеулі әсер етпейді. Қысымның артуы (6-дан 10 МПа-ға дейін) азотты және оттекті қосылыстарды жоюға көп дәрежеде әсер ететінін атап өту қажет.

H_2:шикізат ара-қатынасының 400-ден 1000 л/л дейін артуы (сурет 41) гидрогенизациялау реакциясының жылдамдық константаларының артуына әкеледі.



1 – оттекті қосылыстар, 2 – азотты қосылыстар, 3 – күкіртті қосылыстар, 4 – қанықпаған қосылыстар;

Сурет 40 - Көмір дистиллятарының гетероатомды және қанықпаған қосылыстарын гидрогенизациялау реакцияларының жылдамдық константасына қысымның әсері: (420 ^{0}C, көлемдік жылдамдық 1,0 сағ$^{-1}$, шикізаттің берілуі 800 л H_2/л)



1 – оттектіқосылыстар, 2 – азотты қосылыстар, 3 – күкіртті қосылыстар, 4 – қанықпаған қосылыстар;

Сурет 41 -. Көмір дистиллятарының гетероатомды және қанықпаған қосылыстарын гидрогенизациялау реакцияларының жылдамдық константасына H_2;шикізат қатынасының әсері: (420 ^{0}C, көлемдік жылдамдық 1,0 сағ$^{-1}$, шикізаттің берілуі 800 л H_2/л)

4.5 Қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарын гидротазалау реакциясының жылу эффектісі

Көмір дистилляттарын гидробайыту үдерістерін технологиялық өзгерту кезінде өтетін реакциялардың жылу эффектісінің өлшемі маңызды мәнге ие болады. Әдетте, сутектің жұтылуымен жүретін реакциялар жүрген кезде айтарлықтай жылу мөлшері бөлінеді (реакцияға түскен сутегі ~125,4 кДж/моль) [178].

Қайнау температурасы 180-360 ^{0}С болатын фракцияларын гидротазалау жағдайда гидрлеудің әдеттегі реакцияларының жылу эффектісінің шамасын анықтау үшін сыналатын катализатор қатысында шикізат пен реакция өнімдерінің элементтік құрамы (39 кесте), алдын ала фенолсыздандырылған шикізатты гидротазалау (40 кесте) және материалдық баланс (42 кесте) деректері негізінде мынадай формуламен есептеулер жасалды [178].

$$-\Delta H = Q_s^r - Q_B^r \text{ (кДж/кг)}, \qquad (70)$$

мұндағы, ΔH – өнім түзілуінің жылуы; Q_s^r – элементтердің жану жылуы; Q_B^r – жоғары жылуы. Соңғы және бастапқы өнімдердің пайда болу жылуының айырмашылығы ретінде жылу эффектісі анықталды.

Оңтайлы жағдайда дизель отынының компонентін алу мақсатында, жылу әсерлерін есептеу үшін техникалық шикізатты гидрогенизациялау жүргізілді.

Шикізат пен алынған гидрогенизат сипаттамасы 40-кестеде келтірілген.

Кесте 39 - Қайнау температурасы 180-360 ^{0}С болатын көмір дистилляты мен гидрогенизат сипаттамасы (гидротазалау-400 ^{0}С, 6 МПа, 1,0 сағ$^{-1}$, 800 л/л H_2/ шикізат, 5 % Mo/Ni-Re катализатор; гидрлеу- 250 ^{0}С, 6 МПа, 1,0 сағ$^{-1}$, 1000 л/л H_2/ шикізат, PdS/Al_2O_3 катализатор)

Көрсеткіштер	$t_{қайн.}$ 180-360 ^{0}С болатын дистиллят	Гидрогенизат	
		Гидротазалаудан кейін	Ароматты көмірсутектерді гидрлеуден кейін
1	2	3	4
20 ^{0}С-тағы тығыздығы , г/см^3	0,8316	0,8137	0,8058
Сыну көрсеткіші, n_D^{20}	1,4586	1,4386	1,4296
Құрамы, көлем.%: Фенол қосылыстар Азотты негіздер	 8,0 1,2	 Кездесп. Кездесп.	 Кездесп. Кездесп.
Топтық көмірсутектік құрамы, мас. %: Қанықпаған Ароматты Парафинді+нафтенді	 7,6 36,6 55,8	 1,7 32,2 66,1	 Кездесп. 20,0 79,8

39-шы кестенің жалғасы

1	2	3	4
Элементтік құрамы, мас. %:			
C	85,76	87,09	86,68
H	12,07	12,85	13,28
S	0,65	0,05	0,04
N	1,06	<0,01	Кездесп.
O	0,56	Кездесп.	Кездесп.

39-кестеде алынған гидрогенизат пен шикізаттың сипаттамасы келтірілген. Қайнау температурасы 180-360 ^{0}C көмір дистиллятарын 5 % Mo/Ni-Re катализатор қатысында гидрогенизациялау кезінде фенол және азотты негіздерді гидрлеу шегіне жетіп, күкіртсіздендіру дәрежесі 92,31 %, қанықпаған көмірсутектер 77,63 %-ға жойылып, газ шығымы 2,0 %, сутек шығыны 1,9 % болады. Осылайша, қайнау температурасы 180-360 ^{0}C болатын көмір дистилляттарын 5 % Mo/Ni-Re катализатор қатысында гидротазалау шикізаттың жоғары көлемдік жылдамдықпен (1,0 сағ$^{-1}$) берілуі кезінде гетероатомды және қанықпаған қосылыстарды терең жоюды қамтамасыз етеді.

Егер шикізаттан алдын ала фенолдар мен азотты негіздер жойылса, онда үдерістің көлемдік жылдамдығын 1,0-ден 3,0 сағ$^{-1}$-ге дейін арттыруға болады (кесте 40), бұл ретте ароматты көмірсутектердің гидрлеу дәрежесі 45,47-ден 63,74 % - ға дейін өседі, қанықпаған көмірсутектердің гидрлеу дәрежесі 77,63-тен 67,1 % - ға дейін және күкіртсіздендіру дәрежесі – 92,31-ден 80,82 % - ға дейін азаяды.

Кесте 40 - Қайнау температурасы 180-360 ^{0}C болатын фенолсыздандырылған дистиллятты гидротазалау (гидротазалау-400 ^{0}C, 6 МПа, 1,0 сағ$^{-1}$, H_2/шикізаттің берілуі 800 л /л, 5 % Mo/Ni-Re катализатор)

Көрсеткіштер	Бастапқы шикізат	Көлемдік жылдамдықта алынған гидрогенизат сипаттамасы, сағ$^{-1}$		
		2,0	2,5	3,0
20^{0}C-тағы тығыздығы, г/см^3	0,8237	0,8542	0,8573	0,8580
Сыну көрсеткіші, n_D^{20}	1,4473	1,4783	1,4800	1,4809
Топтық көмірсутектік құрам, мас.:				
Қанықпаған қосылыстар	7,6	1,6	2,3	2,5
Ароматты қосылыстар	36,6	29,5	29,3	29,3
Парафинді+нафтенді қосылыстар	80,8	89,7	88,7	88,5
Элементтік құрамы, мас.%:				
C	87,12	87,24	87,58	87,52
H	12,22	12,68	12,32	12,36
S	0,64	0,08	0,10	0,12
N	0,02	Кездесп.	Кездесп.	Кездесп.

Кесте 41 - Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялау өнімдерінен алынған дизель отын компоненттерінің негізгі физика-химиялық қасиеттері

Көрсеткіштер	Дизельді отын компоненті	
	(Үлгі 1) $t_{қайн.}$ 180-360 ^{0}C фракциясын гидротазалаудан кейін	(Үлгі 2) Ароматты көмірсутектерді гидрлеуден кейін
20 ^{0}C-тағы тығыздығы , г/см^3	0,8143	0,8423
Сыну көрсеткіші, n_D^{20}	1,4383	1,4655
Фракциялық құрамы, ^{0}C Қайнау басы 50 % 90 % Қайнау соңы	 178 275 350 359	 177 260 338 351
Топтық көмірсутектік құрамы, мас.%: Ароматты қосылыстар Парафинді+нафтенді қосылыстар	 33,1 66,9	 21,0 79,0
Иод саны, 100 г отынға г иод	3,7	Кездесп.
Элементтік құрамы, мас. % күкірт азот	 0,05 <0,01	 0,04 Кездесп.
20^{0}C-тағы тұтқырлығы, сСт	5,1	5,0
Қату температурасы, ^{0}C	-29	-35
Лайлану температурасы, ^{0}C	-7	-20
Нақты шайырдың құрамы, 100 мл отынға мг	14,0	5,0
Цетан саны	45	49

Оңтайлы жағдайда алынған гидротазартылған өнімді қайнау температурасы 180 °С және 180-360 °С болатын (тауарлық дизель отынының компоненті) фракцияларын бөле отырып дистилляциялауға ұшырады.

Тауарлық дизель отыны компонентінің сипаттамасы 41-кестеде келтірілген (үлгі 1). 1 үлгінің құрамында 0,05 % күкірт, 0,01 % аз азот бар. 1-үлгі өз көрсеткіштері бойынша ГОСТ 305-82 барлық талаптарына жауап беретін дизель отыны цетан саны 45 болатын «жаздық» маркаға ие.

Жоғары нақты цетан саны бар және қату температурасы өте төмен болатын дизель отын алу үшін гидротазартылған өнімді 250 ^{0}C температурада, 6 МПа қысымда, 1,0 сағ$^{-1}$ көлемдік жылдамдықта, 1000 л H_2/л шикізат берілуімен және PdS/Al_2O_3 катализатор қатысында, ароматты көмірсутектердің құрамын азайту мақсатында қосымша гидрлеуге ұшырату қажет. Алынған

гидрогенизаттың сипаттамасы 40 кестеде келтірілген, ал дизель отынның компоненті (үлгі 2) 41-кестеде, сонымен қатар үлгі 2 өзінің көрсеткіштерімен стандарт бойынша 49 цетандық саны бар «қыстық» дизельді отынға сәйкес келеді.

Қайнау температурасы 180-360 ^{0}С болатын көмір дистиллятынан дизель отын компонентін алудың материалдық балансы 42 кестеде келтірілген.

Кесте 42 - Қайнау температурасы 180-360 ^{0}С болатын көмір дистиллятынан дизельді отын компонентін алудың материалдық балансы

Кіріс,	мас.%	Шығын	мас.%
Гидротазалау			
1. $t_{қайн.}$ 180-360 ^{0}С болатын көмір дистилляты 2. Реакциядағы сутегі	100,0 1,9	1. Гидрогенизат оның ішінде: $t_{қайн.}$ 180^{0}С фракциясы $t_{қайн.}$ 180-360^{0}С фракциясы 2. Газ, оның ішінде: C_1-C_3 H_2S NH_3 3. Су 4. Шығын	97,3 7,8 89,5 2,0 1,0 0,7 0,3 2,2 0,5
Барлығы	101,9		101,9
Гидрлеу			
1. Гидрогенизат 2. Реакциядағы сутегі	97,3 0,4	1. Гидрогенизат 2. Шығын	97,5 0,2
Барлығы	97,7		97,7
Дистилляция			
1.Гидрогенизат	97,5	1. $t_{қайн.}$ 180 ^{0}С фракциясы 2. $t_{қайн.}$ 180-360 ^{0}С фракциясы 3. Шығын	13,9 83,4 0,2
Барлығы	97,5		97,5

Қайнау температурасы 180-360 ^{0}С болатын біріншілік көмір дистиллятарын гидротазалау реакцияларының жылулық эффектісі 200-220 кДж/кг құрайды және ұқсас фракциялық құрамның алдын ала фенолсыздандырылған шикізатын гидротазалау кезінде 41,8 кДж/кг дейін айтарлықтай азаяды, өйткені шикізаттан фенолдарды алып тастау салдарынан сутегі шығыны судың түзілу үдерісінде айтарлықтай төмендейді.

5 % Mo/Ni-Re катализатор қатысында аздаған газдану (3,7 %) және қайнау температурасы 180-360 °С болатын фракцияларының селективті

гидрленуі байқалғанына қарамастан реакцияның жылу эффектісі 200-220 кДж/кг құрайды. Бұл жағдайда реакциялардың жоғары жылу эффектісі 5 % Mo/Ni-Re катализаторы гидрокрекинг реакцияларын активтендірумен қатар ароматты көмірсутектерді гидрлеу реакциясын активтендіреді (олардың гидрогенизат құрамындағы шикізат 65,4 % - бен салыстырғанда 19,6 % - ға дейін азаяды), бұл сутегінің жоғары шығынымен сипатталады.

Сонымен, алынған деректер негізінде қайнау температурасы 180-360°С болатын көмір дистилляттарын гидротазалау кезінде жылу эффектісінің шамасы шикізат құрамына байланысты 200-220 кДж/кг мәндеріне сәйкес келетіні анықталды.

Түрлі фракциялық құрамдағы көмір дистилляттарын гидротазалау үдерісі реакциялардың жылу эффектісінің алынған мәндері тиісті технологиялық аппараттарды жобалау және реакциялық құрылғыларды құрастыру, катализаторлардың каталитикалық активтіліктің сипатына байланысты көмір фракцияларын гидробайыту кезінде өтетін реакциялардың химизмін бағалау үшін, сондай-ақ мақсатты өнімдердің сапасына қойылатын талаптарға байланысты тиімді катализаторды қолдану жөніндегі ұсыныстарды әзірлеу үшін пайдаланылуы мүмкін [178-179].

ҚОРЫТЫНДЫ

1. «Мамыт» кен орны көмірін алдын ала элементтік күкіртпен модифицирленген боксит негізіндегі (23,7 % Fe_2O_3) жаңа жоғары активті катализаторды қосу, озондау, механикалық және радиациялық әдістермен гидроөңдеу арқылы мотор отындарын алудың төмендегідей жаңа қадамдары ұсынылды:

- көмірді 60 минут озондау нәтижесінде сұйық өнім шығымы 9,6 %-ға арттатындығы көрсетілді. Озондау көмірдің парамагниттік сипаттамасын өзгертіп, бос радикалды күй концентрациясын өсіріп, нәтижесінде сұйық өнім шығымы артатындығы анықталды;

- 30 минут механикалық өңделген көмірден алынған сұйық өнімдердің шығымы (69,2 %) максимумды мәнге ие болатындығы анықталды. Түзу сызықты емес регрессия әдісі арқылы механоактивтендіру уақыты, бос радикалдар концентрациясы мен сұйық өнімдердің арасында функционалдық тәуелділігі анықталды.

- алдын-ала 50 кГр-ден 150 кГр-ге дейін радиациялық сәулеленген көмірдің сұйық өнімдер шығымы 62,5 %-дан 71,7 %-ға арттыратыны көрсетілді. Экстремалды қасиетке ие болатын бос радикалдардың концентрациясы, сәулелену мөлшері мен сұйық өнімдердің арасында функционалдық тәуелділік орнатылды.

- тепе-теңдік кинетикалық талдау әдісімен 380-440 ° С температурада көмірді гидрогенизациялау үдерісінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері анықталды. Мамыт кен орны көмірін гидрогенизациялаудан алынған кинетикалық-термодинамикалық моделін қолдану көмірдің органикалық массасының өзгеру химизмін түсінуге мүмкіндік береді.

2. Зерттеу нәтижесінде 5 % Mo/Ni-Re катализатор қатысында, 400°С температурада, 6,0 МПа қысымда қайнау температурасы 360 ^{0} С-ге дейінгі көмір дистилляттарын гидротазалау кезінде гетероатомдық және қанықпаған қосылыстардың терең жойылатындығы анықталды. Бұл кезде шикізатпен салыстырғанда гидрогенизаттағы фенолдардың құрамы 6,6 % - дан нөлге дейін, азот негіздерінің құрамы 3,3 % - дан 0,5 %-ға дейін, күкірт мөлшері 0,74% - дан 0,05 % - ға дейін, азот мөлшері 0,47% - дан 0,03% - ға дейін азаятындығы анықталды.

3. Газдыхроматографиялық талдаудың мәліметтері бойынша, көмір дистилляттарын 5 % Mo/Ni-Re катализатор қатысында гидротазалау нәтижесінде алынған бензин фракциясының құрамында күрделі өзгерістер болатындығы анықталды. Боксит катализаторы қатысында көмірді сұйылту арқылы алынған бензин фракциясымен салыстырғанда гидрленген бензинде изопарафин үлесі 16,5 %-дан 30,1 % - ға жоғарласа, парафин үлесі 35,8%-дан 22,7 % - ға дейін, ароматты қосылыстардың үлесі 25,0%-дан 21,8 % - ға азайса, ал бензиннің октан саны 5 бірлікке артатындығы көрсетілді. Алынған деректер мотор отындарының сапасына қойылатын заманауи талаптарды қанағаттандырады.

4. Мамыт кен орны көмір дистилляттарынан алынған бензин фракциясының құрамына заманауи физика-химиялық әдістермен зерттеу жүргізілді. Инфрақызыл спектрінде біріншілік аминдерге, амидтерге, ішкі және сыртқы байланыстағы алкандарға, бензол сақинасындағы –СН алкандарға тән жұтылу жолақтары айқындалды. ^{13}C және ^{1}H ЯМР спектроскопия әдістерімен зерттеу нәтижесінде бензин фракциясының көміртекті спектрінде ұзын алкильді тізбектегі соңғы метильді топтары, сонымен қатар карбонильді, карбоксильді және ароматты фрагменттердегі метильді радикалдар, алкильді орынбасарлардың метиленді және метинді топтары анықталды. Қоспадағы әрбір компоненттің үлесі есептелініп шығарылды.

5. Алынған мәліметтерге сүйене отырып, тұрақты емес көмірсутектердің алдын-ала гидрлеу , 5 % Mo/Ni-Re катализатор қатысында гидротазалау, PdS/Al_2O_3 катализатор қатысында гидротазартылған шикізаттың ароматты көмірсутектерін гидрлеу сатыларын қамтитын Мамыт кен орны қоңыр көмірінен мотор отынының компоненттерін алудың принципиалды-технологиялық сызба-нұсқа құрастырылды.

6. Көмірді сұйылту өнімдерінен гетероатомды және қанықпаған қосылыстарды жою кинетикасы зерттелінді. Алынған деректер қайнау температурасы 180-360 °С болатын көмір дистилляттарының гетеротомдық және қанықпаған қосылыстарын гидрогенизациялау реакциялары бірінші ретті теңдеулермен сипатталады деп болжауға мүмкіндік берді.

Сутегі:шикізат қатынасының 400-ден 1000 л/л дейін артуы гидрогенизациялау реакциясының жылдамдық константаларының артуына әкелетіндігі көрінді.

7. Алынған деректер негізінде қайнау температурасы 180-360°С болатын көмір дистилляттарын гидротазалау кезінде жылу эффектісінің шамасы шикізат құрамына байланысты 200-220 кДж/кг мәндеріне сәйкес келетіні анықталды. Жылу эффектісінің мәндері тиісті технологиялық аппараттарды жобалау және реакциялық құрылғыларды құрастыру, катализаторлардың каталитикалық активтілігінің сипатына байланысты көмір фракцияларын гидробайыту кезінде өтетін реакциялардың химизмін бағалау үшін пайдаланылуға болатындығы анықталды.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Whitehurst D.D. Organic Chemistry of Coal // Amer.Chem.Soc.-1978.-P.1-35.

2 Попов В.К., Жданов В.С., Русьянова Н.Д. Применение спектроскопии диффузного отражения для получения электронных спектров углей // Химия твердого топлива. – 1981. - №5. –С. 14-20.

3 Гагарин С.Г., Кричко А.А., Галкина А.А. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах // Химия твердого топлива.-1979.-№5.-С.28-32.

4 Гагарин С.Г., Кричко А.А., Малолетнев А.С. и др. Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутствии тетралина // Химия твердого топлива.-1987. №1. -С.61-71.

5 Кричко А.А. Состояние и перспективы производства жидкого топлива из угля.-М.: ЦНИЭИ уголь, 1981.-48 с.

6 Романцова И.И., Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических системах. Влияние степени насыщенности водородом молекул донора // Химия твердого топлива.-1982.-№1.-С.74-79.

7 Кричко А.А. Гидрогенизация твердого топлива // Развитие углехимии за 50 лет: Тр. ИГИ. –М.: Недра. -1984. - С.52-87.

8 Рапопорт И.В. Искусственное жидкое топливо. – 2-е изд.перераб. и доп. – М.: Гостоптехиздат,1955.-546 с.

9 Кричко А.А., Малолетнев А.С., Судакова И.Г. и др. Гидрогенизация дистиллятных продуктов ожижения угля в смеси в донором водорода // Химия твердого топлива.-1989. -№5. -С.39-44.

10 Krichko A.A., Gagarin S.G. New ideas of coal organic matter chemical structure and mechanism of hydrogenation // Fuel. -1990. –vol.69. -№7. –P. 885-891.

11 Кричко А.А., Гагарин С.Г. Успехи химии комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей. –М.: Изд. АН СССР. Черноголовка. Институт химической физики, 1986. –С. 22-31.

12 Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика реакции передачи водорода в полициклических системах и активность доноров водорода при ожижении углей // Российский химический журнал. -1994.-т.XXXVIII. -№ 5. -С.36-72.

13 Krichko A.A., Gagarin S.G. Physical and chemical aspects of donor-acceptor interactions at coal hydrogenation // Proceedings of International Symposium on Clean Coal Technology: Pittsburgh.Intern.Energy Agency, 1983. –P.691-694.

14 Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в полимерных системах. Оптимальная структура Н-донора // Химия твердого топлива. -1991. -№6. –С.102-107.

15 Гагарин С.Г., Гюльмалиев А.М., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах. Ароматические соединения с мостиковыми связами // Химия твердого топлива.- 1990.-№ 6. – С. 28-35.

16 Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах. Реакции с участием органических радикалов // Химия твердого топлива.-1991. -№3. -С.57-62.

17 Кричко А.А., Юлин М.К., Пучков В.А. Гидрогенизация угольных дистиллятов для получения моторного горючего и растворителя – донора водорода // Химия твердого топлива.-1982. -№1. -С.80-85.

18 Романцова И.И., Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических соединения. Пирен // Химия твердого топлива.-1983. -№1. -С.103-110.

19 Таянчин А.С., Макарьев С.С., Кричко А.А. Математическая модель начальной стадии гидрогенизации бурого угля // Химия твердого топлива.-1987. -№1. -С.42-49.

20 Дембовская Е.А., Кричко А.А., Титова Т.А. и др. О химическом составе жидких продуктов гидрогенизации угля // Химия твердого топлива. -1973.- №5. -С.84-90.

21 Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С., и др. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности.-2007. -№2. –С.30-36.

22 Кричко А.А., Озеренко А.А., Малолетнев А.С., Зекель Л.А., Фросин С.Б., Шпирт М.Я. и др. Применение псевдогомогенных катализаторов для глубокой переработки нефтяного и коксохимического сырья // Катализ в промышленности.- 2007.- №3.-С.23-32.

23 Зекель Л.А. Молибденсодержащие каталитические системы для процессов гидрогенизационной переработки углей // Химия твердого топлива. – 2001. - №5.- С.49-56.

24 Шатов С.Н. Гидрогенизация бурого угля Бородинского местрождения Канско-Ачинского бассейна в условиях высокоскоростного нагрева: дисс.....канд.техн.наук.-Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988.- 160 с.

25 Кричко А. А., Юлин М. К., Муселевич Д. Л., Равикович Т. М., Скворцов Д. В. Совместная гидроочистка дистиллярных фракций угольного и нефтяного происхождения // Химия твердого топлива. -1972.- № 6.- С. 70-74.

26 Юлин М.К., Арифулин А.С. // Гидроочистка угольных дистиллятов. Химия твердого топлива. - 1978. -№ 5. -С. 53-55.

27 Лурье М.А., Юлин М.К., Милова Л.П. и др. Гидроочистка продуктов ожижения угля на алюмокобальт-(никель) молибденовых катализаторах // Химия твердого топлива. - 1987. -№ 3. - С. 115-118.

28 Еремина А.О., Юлин М.К., Гагарин С.Г. и др. Кинетика гидрооблагораживания жидких продуктов гидрогенизации угля // Химия твердого топлива.-1986. -№ 2. -С. 89-93.

29 Юлин М.К., Гагарин С.Г. и др. Гидроочистка бензиновых фракций жидкофазного гидрогенизата бурого угля Канско—ачинского бассейна // Химия твердого топлива. - 1988. -№ 5. -С. 66-70.

30 Юлин М.К. Гидрогенизация продуктов ожижения угля для получения донора водорода и компонентов моторных топлив // Химия твердого топлива.-1991. -№ 5. -С. 100-108.

31 Кричко А.А., Малолетнев А.С., Гагарин С.Г., Судакова И.Г., Юлин М.К. Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутствии тетралина //

Переработка углей для получения синтетических топлив: Тр. ИГИ. М.: ИОТТ, 1986. С. 15-25.

32 Гагарин С.Г., Кричко А.А., Малолетнев А.С., Судакова И.Г., Юлин М.К. Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутвии тетералина // Химия твердого топлива.-1987. -№ 1. -С. 61-71.

33 Яшина Т.Н., Кричко А.А., Передерий М.А. и др. Гидрогенизация угля в присутствии катализаторов на углеродном носителе // Химия твердого топлива. - 1984. - № 4. - С. 78-81.

34 Романцова И.И., Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических системах. Пирен. // Химия твердого топлива. 1983. №1. -С. 103-110.

35 Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Самуйлова Л.Н. и др. Термодинамическая оценка поведения каталитических добавок в процессе ожижения угля // Химия твердого топлива. -1982.- № 4.- С. 68-72.

36 А. С. Малолетнев, Л. Н. Лебедева, Б. К.Нефедов, А. А.Кричко. Термодинамика превращений активных компонентов алюмоникельмолибденовых катализаторов в условиях гидрогенизации дистилляттынх продуктов ожижения угля // Химия твердого топлива.-1991. -№ 1. -С. 67.

37 Кричко А.А., Малолетнев А.С., Юлин М.К.,Арифулин А.С., Зайдман Н.М., Милова Л.П. Исследование активности широкопористых Со-Мо-катализаторов в процессе гидроочистки угольных дистиллятов // Химия твердого топлива.-1983. -№ 4. -С. 78-83.

38 Каирбеков Ж.К., Жаксибаев М.Ж., Исмагулов М.У. Состояние и перспективы производства синтетических жидких топлив // Труды Алматинского Высшего технического училища.-Алматы, 1997. -№1. –С. 60-66.

39 Кричко А. А., Малолетнев А. С., Юлин М. К., Арифулин А. С., Зайдман Н. М., Милова Л. П. Исследование активности широкопористых Со-Мо-катализаторов в процессе гидроочистки угольных дистиллятов // Химия твердого топлива.-1983.-№ 4.- С. 78-83.

40 Кричко А. А., Юлин М. К., Малолетнев А. С., Милова Л. П. Испытание активности широкопористых алюмоникельмолибденовых катализаторов процессе гидроочистки угольных дистиллятов // Химия твердого топлива. -1984. -№ 2. -С. 78-84.

41 Романцова И.И., Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических системах. Влияние степени насыщенности водородом молекул донора // Химия твердого топлива.-1982. -№1. -С.74-79.

42 Кричко А. А., Юлин М. К., Малолетнев А. С., Петров Ю. И. Производство моторного топлива из углей Канско-Ачинского бассейна // Химия и технология топлив и масел.-1984.- № 3.- С. 5-8.

43 Еремина А.О., Кричко А.А., Юлин М.К., Малолетнев А.С., Милова Л.П. Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутствии широкопористых катализаторов // Химия твердого топлива. -1985. -№ 4. -С. 63-67.

44 Ж.К.Каирбеков, В.С.Емельянова, К.А.Жубанов, Ж.К.Мылтыкбаева, Б.Б.Байжомартов. Теория и практика переработки угля. -Алматы: Издательство «Білім» , 2013.- 496 с.

45 Krichko A.A. Hydrogenation of brown coals into liquid fuel at not high pressure // 11th International scientific Forum on Energy. Moscow, September 1987.- 18 p.

46 А.А.Кричко, А.С.Малолетнев, О.А.Мау, И.И.Сливинская, А.К.Якобсен, Х. Кристиансен. Каталитическая активность алюмоникельмолибденовых катализаторов при гидрогенизации дистиллятных продуктов ожижения угля // Химия твердого топлива. -1990. -№ 1. -С. 37-43.

47 Нефедов Б.К., Ландау М.В., Коновальчиков Л.Д. Катализаторы гидрогенизационных процессов переработки нефти. Катализаторы гидроочистки и гидрооблагораживания //Химия и технология топлив и масел. - 1988. - № 9. -С. 6-13.

48 Нефедов Б.К., Радченко Е.Д. Новые катализаторы процессов нефтепереработки //Химическая промышленность. -1985. -№ 4.- С. 24-27.

49 Кричко А.А., Малолетнев А.С., Мау О.А. и др. Каталитическая активность алюмоникельмолибденовых катализаторов при гидрогенизации дистиллятных продуктов ожижения угля // Химия твердого топлива. -1990. -№ 1. -С. 37-43.

50 А.А.Кричко, А.С.Малолетнев, О.А.Мау, Р.А.Коняшина, Л.Н.Лебедева. Активность алюмоникельмолибденовых катализаторов при гидрогенизации угольных дистиллятов // Химия твердого топлива. -1990. -№ 6. -С. 64-70.

51 Кричко А.А., Юлин М.К., Малолетнев А.С., Арифулин А.С., Петров Ю.И., Пучков В.А., Титова Т.А. В кн.: О возможности использования твердых горючих ископаемых в качестве дополнительного сырья для химической промышленности. - Сер. Совр.проблемы химии и хим.пром-сти. - М.: НИИТЭХИМ, 1982.- вып. 4 (125)- С. 16-36.

52 Кричко А.А., Юлин М.К.,Малолетнев А.С.,Арифулин А.С., Зайдман Н.М., Милова Л.П. Испытание активности широкопористых алюмоникельмолибденовых катализаторов в процессе гидроочситки угольных дистиллятов // Химия твердого топлива.-1984. -№ 2. -С. 78-84.

53 Хабибулин С.Г., Берг Г.А., Степанова Г.Г., Ярочкин В.Н. В кн.: Гидрообессеривание остаточного нефтяного сырья.- М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.- 67 с.

54 Глузман Л.Д., Эдельман И.И.Лабораторный контроль коксохимического производства. - Изд. 4-е перераб. и доп. -Харьков: Металлургиздат, 1957. -635 с.

55 Ж.К.Каирбеков, М.Т.Токтамысов, Н.Жалгасулы, Ж.Т.Ешова. Комплексная переработка бурых углей Центрального Казахстана: монография.- Алматы: Қазақ Университеті , 2014. - 278 с.

56 Ж.К.Каирбеков, Е.К.Аубакиров, Ж.К.Мылтыкбаева, Н.Т.Смагулова. Комплексная переработка бурых углей Восточного Казахстана: монография .- Алматы: Қазақ Университеті , 2017. – 392 с.

57 Еремина А.О., Кричко А.А., Юлин М.К. Получение дизельного топлива из бурого угля Канско-ачинского бассейна // Химия твердого топлива.-1986. -№ 1. -С. 73-81.

58 De Rosset, Tan Gim, Gatsis J.G. Upgrading primary coal liquids by hydrotreatment. // Refinin. Synth. Crudes Symp., 174th Meet, Chicago, 1977.- Washington: 1979,.- P. 101-119.

59 Che S.C., Qader S.A., Knell E.W. Hydrorefining of flash pyrolysis coal tar. // Refining Synth. Crudes Symp., 174th Meet., Chicago, 1977.- Washington: 1979, P. 159-173.

60 Еремина А. О., Кричко А. А., Юлин М. К. Получение дизельного топлива из бурого угля Канско-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива.- 1986.- № 1.- С. 73-81.

61 Гагарин С. Г., Кричко А. А., Малолетнев А. С. и др. // Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутствии тетралина // Химия твердого топлива.- 1987. -№ 1. -С. 61-74.

62 Galya L., et al. Termal instability of coal-derived naphta // Industr. Eng. Chem. Fundamentals. -1986. -Vol. 25. -No. 1. -P. 129-135.

63 Кричко А. А., Клинкова В. В., МалолетневА. С. и др. // Рудные катализаторы в процессе гидрогенизации бурого угля.Влияние рудных добавок на конверсию угля в тетралине // Химия твердого топлива.- 1988. -№ 3. -С. 65-75.

64 А. А. Кричко, А. С. Малолетнев, И. Г. Судакова, Т. Н. Митусова, И. Я. Пережигина, А. М. Сенекина. Гидрогенизация дистиллятных продуктов ожижения угля в смеси с донором водорода // Химия твердого топлива.- 1989. -№ 5. -С. 39-44.

65 Малолетнев А.С., Мазнева О.А., Кричко А.А. Получение моторных топлив из угольных дистиллятов с применением гидрогенизационных процессов // Химия твердого топлива.-1996. -№ 3. -С. 88-95.

66 Виноградова О.К. Нефть – 2017: Итоги, тенденции, прогнозы // Нефтегазовая вертикаль. - 2018. №4. -С.6-12

67 Андрюшина Екатерина. Анализ нефтегазового сектора Казахстана по итогам 8 месяцев 2017 года. – Алматы, 2018. -С. 55-67

68 Нефть и газ Казахстана. Результаты 2014 года и перспективы развития отрасли в 2015 году // Журнал Rogtec Russian oil and gas technologies

69 Указ Президента Республики Казахстан от 19 марта 2010 года № 958 «О Государственной программе по форсированному индустриально инновационному развитию Республики Казахстан на 2010 – 2014 годы» http://www.government.kz/ru/

70 Рахматуллина Г.Г. Евразийская экономическая интеграция. Научно-аналитический журнал. Развитие рынка нефтепродуктов Казахстана в условиях Таможенного союза. -2010. - №4 (9) ноябрь. -С.5.

71 The state program on industrial development of Kazakhstan for 2015-2019 http://invest.gov.kz/uploads/files/2015/12/03/state-program-of-industrial-innovative-development-of-kazakhstan-for-2015-2019.pdf

72 Проблемы развития мировой энергетики: Опыт для Казахстана. / под общ. Ред. Б. Султанова. –Алматы: КИСИ, 2012. – 228 с.

73 Карабалин У.С. Тукаев А.К. Новые вызовы и перспективы глобального нефтяного рынка // "Нефть и газ". Алматы, - 2016. № 4 (94). - С. 54.

74 Егоров О.И. Выход казахстанской нефти на мировые рынки: проблемы, варианты. // Рыночная экономика Казахстана: проблемы становления и развития. – Алматы, -2001, т.1. – С. 299-306.

75 Ондаш А.О. Роль роста добычи нефти в решении экономических проблем Республики Казахстан // Вестник КазНУ. Нефтегазовая отрасль. - 2011. №4.-С.55

76 Кожевников Н.А., Бекмухамбетова З.А. Еремин Н.А. Цифровое нефтегазовое образование // Вестник КБТУ. – 2017. №4. - С.28.

77 Омаралиев Т.О., Керимбеков С.К., Танашев С.Т. Некоторые проблемы инновационного развития нефтехимической промышленности Казахстана / Казахстанский университет дружбы народов, ЮКГУ им. Ауезова. – Шымкент, - 2006. – 225 с.

78 Байзакова К.И., Болатхан М. Основные подходы к определению понятитя энергетической безопасности и ее характеристик: сходства и различия/ Развитие науки в 21 веке. Мат 19 международной мультинаучн. конф. – Харьков, 2016. – С 127-135.

79 Митусова Т.В., Калинина М.В. Дизельные и биодизельные топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. №10. - С.12-14.

80 Догинов С.А., Капустин В.М., Луговский А.И. и др. Промышленное производство высококачественных дизельных топлив с содержанием серы 0,0035 и 0,05%. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. №11. - С. 57-61.

81 Федоризов И.А., Анисимов В.И., Морошкин Ю.Е. и др. Опыт получения сверхмалосернистых дизельных топлив по стандарту EN 590-2005 в ООО Лукойлнефтепереработка» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №1. - С.10-12.

82 Крылов И.Ф., Емельянов В.Г., Никитина Е.А. и др. Малосернистые дизельные топлива: плюсы и минусы.// Химия и технология топлив и масел. 2005. №6. С.3-6.

83 Халикова Д.А., Меньшикова Т.С. Сравнение ключевых показателей дизельных топлив зарубежного и отечественного производства // Вестник КГТУ.-2012.-№9. –С.226-227.

84 Девинский С.С., Хитроки И.А., Кривошева Д.В. и др. Изменение содержания канцерогенных веществ в дизельных топливах в процессе его обработки по технологии «ДИТО» и последующем хранении // Нефтехимия.2003.т.43.№2. - С.151-157.

85 Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира. Изд. «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. М:2006, -С.280.

86 Технический регламент Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826 ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному

бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

87 Постановление Правительства РФ от 19 июня 2012 г. N 610 "Об утверждении Положения о Министерстве труда и социальной защиты Российской Федерации".

88 Шифлет У.К., Кренцке Л.Д. Совершенствование катализаторов для производства сверхмалосернистых топлив// Нефтегазовые технологии, 2002,

89 №3. - С. 105-106.

90 Ирисов К.Н., Талисман Е.Л., Смирнов В. Проблемы производств малосернистых дизельных топлив.// Химия и технология топлив и масел. 2003. №1-2. - С.21-24.

91 Крылова А.Ю., Козюков Е.А. // Химия тв. топлива. 2007. №6. - С. 16.

92 Proc. 12th Int. Conf. on Coal Science (ICCS'03) //Cairus, Australia.: Elsevier, 2003. –P. 963 .

93 Proc. 27th Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf. "Coal-Energy, Environment and Sustainable Development" // Istanbul, Turkey.: Elsevier, 2010.- 1987 p.

94 Малолетнев А.С., Кричко А.А., Головин Г.С., Пятаев Д. А. Гидрогенизация углей Ерковецкого месторождения с получением жидкого топлива // Химия твердого топлива. -2002.- № 6. -С.40-50.

95 Головин Г.С., Родэ В.В., Малолетнев А.С., Лунин В.В. Уголь-сырье для получения продуктов топливного и химико-технологического назначения// Химия твердого топлива.- 2001.- № 4. -С. 3-29.

96 Цицишвили Г.В. Болгоро-Советский симпозиум // Тезисы докл. «Природные цеолиты». – Кырджали, 1984. – С.70-75.

97 Долиузе А.В. Применение цеолитов в катализе // Тезисы докл. 2-ой Всесоюзной конференции.- М.: Наука, 1981.- С.147-152.

98 Малолетнев А.С. // Химия твердого топлива. 2011. №1. - С.27.

99 Глаголева О.Ф. Технология переработки нефти. Часть первая. Первичная переработка нефти / под ред. В.М.Капустина, Е.А.Чернышева.– М.: Химия, КолосС, 2005.–400 с.

100 Yoneda Minozu. Технология ожижения угля, разработанная в Японии // Synth.Liq.Fuels. Paris. -1985. –Vol.46, №2 - P.105-12.

101 Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева). 1994. т. XXXVIII. №5. С.100.

102 Митусова Т.Н., Сифонина Г.Е., Бирмина Л.В., Брагина Г.А. Ароматические углеводороды дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. №4. - С.15-26.

103 Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. М.: Недра, 1992. 129 с.

104 Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Ро.хим.ж. (Ж. Рос.хим.о-ва им. Д.И.Менделеева).2008. т.LII. №6. - С. 44.

105 Галиев Р.Ф., Хавкин В.А. // 6-й Международный форум «Топливно-энергетический комплекс России». СПб, 11-13 апреля 2006. - С.69.

106 Алиев Р.Р., Елшин А.И., Кукс И.В., Порублев М.А. Отечественные катализаторы гидрогенизационных процессов переработки нефти // Катализ в промышленности. 2003. №6. - С.51-56.

107 Аспель Н.Б., Демкина Г.Г. Гидроочистка моторных топлив. – М. : Химия, 1977 – 158 с.

108 3-rd Europan catalyst technology conference. 26-27 February 2002. The Hilton. Amsterdam. - P.4.

109 Гайле А.А. Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива: монография/ А.А. Гайле, Б.М. Сайфидинов – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2009 -112с

110 Большаков Г. Ф. Сероорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука,1986. -243 с.

111 Капустин, В.М. Новые технологии в российской нефтепереработке и нефтехимии/ В.М. Капустин // Материалы I Санкт-Петербургского форума "Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов",Санкт-Петербург, 24 - 25 сентября 2013 г., с.12.

112 Пат. 2235112 Рос. Федерация, C10G27/10, C10G27/12, C10G29/24. Способ обессеривания светлых нефтяных дистиллятов/ А.М. Мазгаров, А.Ф. Вильданов, А.Ю. Копылов, И.Р. Аслямов. - №2002131649/04, заявл. 25.11.2002; опубл. 27.08.2004.

113 Курочкин А.К. Исследование влияния ультразвука на интенсификацию некоторых нефтетехнологических процессов: Дис. канд. тех. наук. - Уфа;1981.-163 с.

114 Харлампиди Э.Х. Сероорганические соединения нефти, методы очистки и модификации. // Соросовский образовательный журнал.- 2000. -том 6, №7. - С. 45-51.

115 Саматов Р.Р., Шарипов А.Х. Некоторые свойства нефтяных сульфоксидов, применяемых в гидрометаллургии // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001.- №10- С. 30-32.

116 Патент РФ №2171826, МПК 7 C10G25/00 Способ выделения сероорганических соединений нефти из нефтепродуктов./ Кадыров М.У., Крупин СВ., Барабанов В.П. - №2000121281/04; заявл. 09.08.2000; опубл. 10.08.2001.

117 М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов, Ю.П. Скакунов, Г.Б. Оганян, Д.Ф. Асылбаев., Д.А. Баранов. Ультразвуковая активация дизельного топлива в процессе каталитической гидроочистки. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009.-№7.- С. 15-19.

118 Федоризов И.А., Анисимов В.И., Морошкин Ю.Е. и др. Опыт получения сверхмалосернистых дизельных топлив по стандарту EN 590-2005 в ООО«Лукойлнефтепереработка»// Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. -№1. -С.10- 12.

119 Topsoe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating catalysis. Science and technology, Eds J.R. Anderson, M. Boudart, Catalysis - Science and Technology Springer // Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.- Vol.11. –

P.310.

120 Gislason J. Sulfur Removal Technology available for licence // National Petroleum News. -2001. –No 2. -P.61

121 Томина Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций [Электронный ресурс]/ Н. Н. Томина, А. А. Пимерзин, И. К. Моисеев// Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева) – 2008 – т. LII, № 4 – с. 41-52. Режим доступа: http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2008-4/41.pdf

122 Чистяков В.Н., Пиджаков Д.А. Нефтепереработка и нефтехимия, 2004, № 7, с. 7-11.

123 Тимофеев В. С. Принципы технологии основного орга-нического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. – Москва : Химия, 2003. – 536 с.

124 Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. – Алматы: Ғылым, 1995.- Ч.1.-397 с.

125 Джелдыбаева И.М. Көмір және мұнай дистилляттарынан алынған бензин фракцияларын жұмсақ жағдайда Co-Mo/Ni-катализаторында гидроөңдеу: дис.....филос. док (Ph.D.) ғыл. дәр, - Алматы, 2015.-116 бб.

126 Зекель Л.А. Оценка глубины конверсии угля при ожижения с учетом химических превращений каталитических добавок // Проблемы катализа в углехимии. Тезисы докл. – Донецк, 1990. – С. 19-20

127 Сабитова А.Н. Наноқұрылымды катализатор қатысында жоғары молекулалық шикізатты өңдеу: дис.....филос. док (Ph.D.) ғыл. дәр, - Алматы, 2018.-123 бб.

128 Ж.К.Каирбеков, И.М.Джелдыбаева, Т.Сейлханов, Ж.К.Мылтыкбаева, А.Н.Сабитова. Жаңажол кен орны мұнайынан алынған бензин фракциясының құрамы // Қазақстанның химия журналы.-Алматы. - 2016.- №3. Б.11-19.

129 Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993.- 176 с.

130 Ж.К. Каирбеков, А.С. Малолетнев, И.М. Джелдыбаева, А.Н. Сабитова, Э.Т. Ермолдина. Применение модифированных железосодержащих катализаторов и предварительного озонирования угля месторождения Шубарколь при гидрогенизации // Химия твердого топлива.- 2017. - №6. – С.33-37.

131 Малолетнев А.С., Мазнева О.А., Наумов К.И. Механохимическая активация угля ервоского месторождения и его реакционная способность в процессе ожижения // Химия твердого топлива.- 2015. - №6. – С.35.

132 Ж.К.Каирбеков, А.С.Малолетнев, И.М.Джелдыбаева, А.Н.Сабитова, Э.Т.Ермолдина. Применение механохимической активации и гамма-радиации для повышения реакционной способности угля месторождения Шубакроль при гидрогенизации // Химия твердого топлива.- 2018. - №1. – С.22-26.

133 Kairbekov Zh., Dzheldybaeva I.M., Kairbekov A.Zh., Yarkova T.A., Gyul'maliev A.M. Catalytic Hydrogenation of Oi-Karagai Coal // Cokea nd Chemistry. – 2015. – Vol.58. – No 1. – P. 1-8.

134 Каирбеков Ж.К., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М., Муртезаоглу К., Эрмолдина Э.Т. Влияние механохимической активации и ϒ-радиации на глубину каталитической гидрогенизации угля месторождения Мамыт // Вестник КазНУ. -2019. -№1(92)

135 Zh.K. Kairbekov, S.M. Suimbayeva, I.M.Jeldybayeva E.T. Ermoldina, The effect of mechanochemical activation a depth of coal catalytic hydrogenation of deposit Mamyt // 5-ая Международная Российско-казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов » Новосибирск, Россия, 16-23 май 2019.- С.109-111.

136 Хренкова Т.М., Зимина Е.С., Секриеру В.И., кричко И.Б., голденко Н.Л. // Сб. Тр. ИГИ. Получение синтетических топлив из углей. – М.: Изд-во ИОТТ, 1980. – С.6.

137 Скрипченко Г.Б. Закономерности формирования надмолекулярной структуры в процессе метаморфизма углей и технологии получения высокообуглероженных материалов: Дис. ... док. хим. наук. -М.: РХТУ имени Д.И. Менделеева, 1998.- 53 с.

138 Кричко И.Б., Хренкова Т.М., Кирда В.С. Изменение структурных параметров коксового угля под воздействием ɤ - излучения // Химия твердого топлива.- 1984. - №1. – С.18-22.

139 Хренкова Т.М., Лебедев В.в., Голденко Н.л., головина Г.С. Характер изменения свойства углей при размоле // Химия твердого топлива . - 1975.- №1.-С.11-17.

140 Смуткина З.С., Секриеру В.и., Кричко И.б., Скрипченко Г.Б. Влияние ɤ - радиации на термические преобразования углей // Химия твердого топлива.- 1983. - №1. – С.37-41.

141 Шарыпов В.И., Барышников С.В., Чумаков В.Г. , Береговцева Н.г., Моисеева Г.а., Кузнецов Б.Н. Теромокаталитическое растворение lignite в тетралине после уменьшения температуры// Химия твердого топлива. - 1995.- № 6. -С.39.

142 Шарыпов В.И., Барышников С.В., Береговцова Н.Г. , Сворцова Г.П., Павленко Н.И., Кузнецов Б.Н. Низкотемпературное окисление бурого угля и его реакционная способность в процессах терморастворения // Химия твердого топлива. - 1996. -№ 3. -С.134.

143 Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля.- М.: Изд-во МГГУ, 2003. - 556 с.

144 Мустафаев И.И., Меликадзе М.м., Бекиров М.д. Радиационно-термические реакции углерода с водяным паром // Химия твердого топлива.- 1983.- №3. - С. 114-116.

145 Юлин М.К. Математическое моделирование кинетики ожижения бурого угля в присутствии 1,2-диметилциклогексана в изотермических условиях // Химия твердого топлива.- 1991. - №4. -С.104.

146 Малышев В.П., Шкодин В.Г. Равновесно-кинетический анализ химических процессов. Алма-Ата.: Изд-во “Гылым”. 1990. 112 с.

147 Кудрявцева Т.А., Гагарин С.Г., Малолетнев А.С. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1994.т. XXXVIII. №5. С.48.

148 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. Алма-Ата.: Изд-во “Гылым”. 1994.373 с.

149 Бижанов Ф.Б., Сокольский Д.В., Садыков У.А. Анализ гидродинамики каталитической реакции в жидкой фазе в “утке” // В кн.: Окисление и восстановление в жидкой фазе.-Алма-Ата: Наука, 1978.- Т.19. -151 с.

150 Оспанов Х.К. Кинетика гомогенных и гетерогенных химических процессов. -Алматы.: Изд-во КазГУ, 1997. -145 с.

151 Ж.К. Каирбеков, С.М. Суймбаева, И.М.Джелдыбаева, Э.Т.Ермолдина, А.С.Малолетнев, Э.Н.Якупова. Термодинамический и кинтеический анализы гидрогенизации угля Мамытского месторождения// Химия твердого топлива. – 2018.- №2.-С.1-6

152 Zh.Kairbekov, S.M.Suimbaeva, I.M.Dzheldybaeva, E.T.Ermoldina, A.S.Maloletnev, E.N.Yakupova. Thermodynamic and kinetic Analyses of the Hydrogenation of Coal from the Mamytskoe deposit // Solid Fuel Chemistry -Vol. 52, No 2, 2018 - P. 60-65

153 Под общей редакцией В.М.Щадова / Составили: Г.С.Головин, А.С.Малолетнев. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. Каталог-справочник. // М.: НТК «Трек». - 2007. – 292 с.

154 Печуро Н.С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа.// М.: Химия.- 1986.- С. 460-465.

155 Еремина А.О., Кричко А.А., Юлин М.К. Получение дизельного топлива из бурого угля Канско-Ачинского бассейна. // Химия твердого топлива. - 1986. - №1. - С.73 - 81.

156 Ж.К.Каирбеков, С.М.Суймбаева, Э.Ермолдина. Көмірді сұйылту арқылы алынған дистиллятты өнімдерді каталитикалық гидрогендеу // Қазақстанның химия журналы.-Алматы. -2017.- №3. Б.344-349.

157 ZH.K.Kairbekov, S.M.Suimbayeva, E.T.Yermoldina, A.S.Maloletnev, I.M.Dzheldybayeva. Hydrogenation of distillate products from liquefaction of coal from Mamyt deposit // Вестник Карагадинского университета, с 114-119.

158 Ж.Каирбеков, С.Суймбаева, И.Джелдыбаева. Сұйытылған көмір дистилляттарын каталитикалық гидрогендеу // Промышленность Казахстана. - 2018. -№1(102). –С.52-54.

159 Каирбеков Ж.К., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М.,Бегманова Г.Д. Гидрогендеу үрдістерін қолдана отырып, көмір дистилляттарынан мотор отындарын алу // Химический журнал Казахстана.-2017.- №4 (60).- С. 225-230.

160 Каирбеков Ж., Суймбаева С.М., Ермолдина Э.Т. Гидрогенизация продуктов ожижения на Мо-содержащих катализаторах // Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «УГЛЕХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ КУЗБАССА» г. Кемерово.-7-10 октября 2018 г. - С.29.

161 Ж.К. Каирбеков, С.М. Суймбаева, Э.Т. Ермолдина. Гидрогенизация угольных дистиллятов Мамытского месторождения //4-ая Международная Российско-казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» Алматы, Казахстан.-12-13 апреля 2018.-С.144-146.

162 Каирбеков Ж.К., Суймбаева С.М.Схема превращения органической массы угля в процессе гидрогенизации // Химический журнал Казахстана, Алматы, 2017.-№3 (59).-С. 246-251.

163 Рыбак Б.П. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Госнаучн.-техн. издание нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 460 с.

164 Капустин В.М. Проблемы повышения качества российских бензинов // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 2. – С. 13-15.

165 Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 2001. – 188 с.

166 Sadykov B.R., Starikov V.P., Sadykov R.Kh., Kalabin G.A. Determination of the Fractional Composition of Merchantable Oil Using Quantitative 1H NMR Spectra // Petroleum Chemistry. – 2012. – Vol. 52, No 1. – P. 22-27.

167 Клочков В.В., Ефимов С.В., Маргулис Б.Я. Качественный и количественный состав образцов нефти, добытой на различных месторождениях // Записки Казанского университета. – Казань, 2012. – Т. 154, кн. 1. – С. 119-125.

168 Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 408 с.

169 Daniel J. O'Donnell, Stan 0. Sigle, K. Darrell Berlin, Gene P. Sturm, James W. Vogh. Characterization of high-boiling petroleum distillate fractions by proton and 13C nuclear magnetic resonance spectrometry // FUEL. – 1980. – Vol. 59, March. – Doi: 10.1016/0016-2361(80)90161-1.

170 Sandra L. Silva, Artur M.S. Silva, Jorge C. Ribeiro, Fernando G. Martins, Francisco A. Da Silva, Carlos M. Silva. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review // Analytical Chimical Acta 707 (2011) 18–37. – Doi:10.1016/j.aca.2011.09.010.

171 Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки.- М.: Химия, 1997. - 223 с.

172 Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. -М.: Химия, 1992. - 265 с.

173 Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.- М.: Мир, 1969.- 592 с.

174 Машкина А.В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. -Новосибирск:Наука, 1977. -344 с.

175 Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.- М.: высш. Шк., 1962.- 414 с.

176 Еремина А.О., Юлин М.К., Гагарин С.Г. и др. Кинетика гидрооблагораживания жидких продуктов гидрогенизации угля // Химия твердого топлива.-1986. -№ 2. -С. 89-93.

177 С.Г.Гагарин, А.А.Кричко, А.С.Малолетнев, О.А.Мазнева. Кинетические аспекты гидрогенизации угля и продуктов его ожижения // Химия твердого топлива. – 1994.-№6.-С.95-104.

178 Еремина А.О., Кричко А.А., Юлин М.К. Получение дизельного топлива из бурого угля Канско-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива. -1986. – №1. – С.73-81.

179 А.С. Малолетнев, Н.И. Артемова. Получение моторных топлив гидрогенизацией углей Итатского местрождения // Химия твердого топлива. 2010. - №4. – С.44-52.