

АННОТАЦИЯ

Диссертации на соискание степени
доктора философии (PhD) 6D073900 –Нефтехимия

ОТЕУЛИ ШЫНАР АБУТАЛИПОВНА

Деметаллизация и обессеривание тяжелых нефтяных остатков с получением кокса

Актуальность темы. Основной путь углубления переработки нефти – это переработка нефтяных остатков, которые становятся всё тяжелее и качество которых ухудшается. Непреодолимым технологическим барьером для глубокой и безостаточной переработки нефти являются проблемы, связанные с повышенным содержанием в нефтях и нефтяных остатках металло- и серосодержащих соединений, являющихся ядами для катализаторов, корродирующие оборудование. Переработка этих остатков с применением катализаторов приводит к быстрому закоксуыванию последних, их большому расходу и резкому повышению стоимости переработки и, соответственно, готовой продукции.

В настоящее время все больший удельный вес в топливном балансе страны занимают сернистые и высокосернистые нефти, остатки переработки которых являются источником получения нефтяного кокса. Несмотря на то, что сернистый кокс находит самостоятельное применение в качестве сульфорирующей добавки к каменноугольной шихте, наиболее ценным является кокс с содержанием серы менее 1,5 мас. %. Стандартным методом снижения содержания серы в коксе является метод прокалики. Большинство нефтеперерабатывающих заводов - производителей нефтяного кокса не имеют достаточных прокалочных мощностей и вынуждены продавать кокс с высоким содержанием серы по низким ценам. Это связано с тем, что основная масса кокса с содержанием серы от 2 % не пригодна для электродной и малопригодна для алюминиевой отрасли. Сжигание коксов с высоким содержанием серы в качестве топлив наносит ущерб экологии.

В связи с этим, разработка новых технологий переработки тяжелых нефтяных остатков с извлечением металло- и серосодержащих соединений является актуальной научной проблемой нефтяной отрасли.

Кроме того, на данный момент в Республике Казахстан не производится нефтяной кокс с низким содержанием серы и металлов. Потребность в игольчатых коксах составляет 250 тыс. т в год.

Целью исследований является разработка способов деметаллизации, обессеривания и коксования гудрона Павлодарского нефтехимического завода с использованием адсорбентов для снижения содержания серо- и металлоорганических соединений.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- исследование состава, физико-химических свойств объектов исследования - исходного гудрона Павлодарского нефтехимического завода (ПНХЗ) и цеолита;
- изготовление и монтаж лабораторной установки деме­таллизации и обес­серивания тяжелых нефтяных остатков;
- приготовление адсорбентов на основе цеолита, модифицированного наноструктурированными соединениями ванадия, титана, углерода и природными минералами и определение их характеристик;
- испытание приготовленных адсорбентов для процесса деме­таллизации и обес­серивания гудрона и установление оптимальных режимов процесса;
- выделение ванадий- и серосодержащих соединений гудрона до и после процесса деме­таллизации и обес­серивания и установление их структуры;
- проведение коксования гудрона после предварительной деме­таллизации и обес­серивания и определение физико-химических характеристик кокса;
- выдача практических рекомендаций для процессов деме­таллизации, обес­серивания и коксования гудрона ПНХЗ.

Методы исследования. Для проведения исследований по теме диссертации использованы следующие современные приборы и оборудование: ионно-циклотронный резонансный масс-спектрометр с положительным ионным электрораспылением Bruker Apex-Ultra FT-ICR MS, энергодисперсионный флуоресцентный рентгеновский спектрометр Xenometrix X-Calibur, атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой 4200 MP-AES Agilent Technologies, энергодисперсионный спектрометр Inca Energy фирмы Oxford Instruments, дериватограф Q-1000/D, ИК-спектрометр «VERTEX 70» фирмы Bruker Optics, спектрофотометр Specord 210 pubs, хроматограф «Цвет-500» с пламенно-ионизационным детектором, автоматический анализатор ЗН-2000PS1, электронный микроскоп SEM FEI Quanta 3D 200i.O

Объектом исследований являются тяжелый нефтяной остаток от переработки смеси Западносибирских нефтей на ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» - гудрон как сырье установки замедленного коксования и адсорбенты на основе модифицированного цеолита.

Предметом исследований являются процессы деме­таллизации, обес­серивания и коксования тяжелого нефтяного остатка – гудрона ПНХЗ с использованием разработанных адсорбентов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- высокая степень деме­таллизации и обес­серивания гудрона ПНХЗ термоадсорбционным способом с использованием адсорбента на основе цеолита, модифицированного ксерогелем оксида ванадия;
- степень деме­таллизации и обес­серивания гудрона адсорбентами на основе цеолита, модифицированного соединениями титана, наноуглеродом и природными минералами;
- выделение и установление структуры ванадий- и серосодержащих соединений гудрона ПНХЗ в процессе деме­таллизации и обес­серивания;

- разработка способа получения нефтяного кокса из гудрона ПНХЗ с предварительной деметаллизацией и обессериванием термоадсорбционным способом.

Основные результаты исследования:

1. Приготовлены адсорбенты на основе цеолита, модифицированного ксерогелем оксида ванадия и установлены состав, структура и физико-химические характеристики. Установлены оптимальные технологические параметры процесса деметаллизации и обессеривания гудрона ТОО «ПНХЗ» в присутствии цеолитного адсорбента, содержащего ксерогель оксида ванадия: температура 340 °С, давление 1 атм, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹. В результате процесса степень извлечения ванадия, никеля и железа составила 90, 70 и 60 % соответственно, а содержание серы снизилось с 1,97 до 1,36 %.

2. Проведены испытания способа деметаллизации и обессеривания гудрона на адсорбентах на основе цеолитного носителя, модифицированного соединениями титана, наноуглерода и природными минералами, как серпентин, волластонит, каолиновой глины. Результаты испытаний показали возможность извлечения 84-87 % ванадия и никеля из гудрона, степень обессеривания составила 37 %. Для снижения содержания металлов в составе гудрона рекомендуется термоадсорбционная обработка на каолиновой глине с коксом при температуре 350°С в течение 3-х часов, для снижения содержания серы – термоадсорбционная обработка на цеолите с волластонитом и коксом при температуре 350 °С в течение 3-х часов.

3. Выделены и установлены состав и структура ванадий- и серосодержащих органических соединений в составе гудрона до и после процесса деметаллизации и обессеривания гудрона. Определено, что после деметаллизации и обессеривания гудрона происходит изменение состава этиопорфиринов до C₂₉H₃₁N₄VO и филлопорфиринов до состава C₃₁H₃₃N₄VO.

4. Проведено коксование деметаллизированного и обессеренного гудрона ТОО «ПНХЗ» при температуре 490-510°С, продолжительности процесса 8 ч. В результате коксования повышается выход кокса до 34,4 % и бензиновых фракций, уменьшается выход коксового дистиллята.

5. Кокс, полученный из гудрона после предварительной деметаллизации и обессеривания, имеет более улучшенные показатели по массовой доле летучих веществ (6 %), зольности (0,25 %), содержанию серы (1,45 %) и металлов (0,008% V, 0,0014 % Ni, 0,0011 % Fe). По указанным показателям образец кокса соответствует требованиям на марку кокса КЗА, сорт первый.

6. Выданы практические рекомендации процессов деметаллизации, обессеривания и коксования тяжелых нефтяных остатков для внедрения в технологическую схему ПНХЗ. Для производства кокса с низким содержанием металлов и серы разработана технологическая схема, включающая проведение процесса деметаллизации и обессеривания гудрона при 340-400°С в течение 3 часов в присутствии цеолита, модифицированного

ксерогелью оксида ванадия, процесса коксования гудрона при 500°C в течение 8 часов.

Обоснование новизны и важности полученных результатов:

- разработан новый способ деме­таллизации тяжелых нефтяных остатков с использованием адсорбента на основе цеолита, модифицированного ксерогелем оксида ванадия со степенью деме­таллизации гудрона ПНХЗ 90 %;

- приготовлены новые адсорбенты на основе цеолита, модифицированного соединениями титана, наноуглеродом и природными минералами и определены их степень деме­таллизации и обессеривания гудрона ПНХЗ;

- впервые выделены ванадий- и серосодержащие соединения гудрона ПНХЗ и методом масс-спектрометрии установлены их структура в процессе деме­таллизации и обессеривания;

- разработан новый способ получения нефтяного кокса из гудрона ПНХЗ с предварительной деме­таллизацией и обессериванием термоадсорбционным способом.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что на основании полученных результатов предложены новые способы деме­таллизации тяжелых нефтяных остатков и получения нефтяного кокса. Разработанные способы можно использовать для снижения количества серо- и метал­лосодержащих соединений гудрона и улучшения эксплуатационных характеристик нефтяного кокса. Теоретическая значимость работы заключается в получении новых данных по структуре ванадий- и серосодержащих соединений в составе гудрона ПНХЗ до и после деме­таллизации и обессеривания.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Работа выполнена в рамках проекта: № AP05130830 «Разработка технологии деме­таллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков для производства кокса» по программе МОН РК на грантовое финансирование фундаментальных и прикладных научных исследований на 2018-2020 гг.

Публикации. Опубликованы 18 публикаций, из них 3 статьи в международных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science или Scopus, 5 статей в республиканских журналах из Перечня рекомендованных изданий, получены 2 патента на способ деме­таллизации и получения кокса из тяжелых нефтяных остатков, 8 докладов в материалах конференций.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикаций:

1. Статья «Demetallization and desulfurization of heavy oil residues by adsorbents» в журнале «Petroleum Science and Technology»: приготовление и модифицирование сорбентов, проведение экспериментов по деме­таллизации и обессериванию, анализ и обработка полученных результатов.

2. Статья «Demetallization of heavy vacuum residuum by titanium-vanadium zeolite adsorbents» в журнале «Studia UBB Chemia»: получение

экспериментальных данных по деметаллизации и обессериванию гудрона ПНХЗ модифицированными сорбентами, анализ и обработка результатов.

3. Статья «Characterization of Vanadium and Sulfur Containing Compounds of Kazakhstan Petroleum Vacuum Residuum» в журнале «Periodica Polytechnica Chemical Engineering»: подготовка обзора и анализ литературных источников, получение и обработка результатов анализов в Китайском нефтяном университете.

4. Статья «Разработка химических адсорбентов для деметаллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков» в журнале «Промышленность Казахстана»: подготовка и модифицирование сорбентов, деметаллизация и обессеривание гудрона разработанными сорбентами.

5. Статья «Нанокompозит для деметаллизации тяжелого углеводородного сырья» в журнале «Нефть и газ»: анализ состава и свойств сырья и продуктов, обработка и обобщение полученных результатов.

6. Статьи «Термоадсорбционное облагораживание тяжелых нефтяных остатков», «Деметаллизация и деасфальтизация тяжелого нефтяного сырья», «Получение кокса из тяжелых нефтяных остатков» в журнале «Горение и плазмохимия»: обзор литературных источников, проведение экспериментов по коксованию, анализ и обработка результатов.

7. Патенты на «Способ деметаллизации нефтяного сырья» и «Способ получения кокса»: поиск и анализ аналогов и прототипа, получение экспериментальных данных.

8. Материалы докладов научных конференций и симпозиумов: описание и представление экспериментальных данных и результатов анализов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и приложений. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц, 29 рисунков. Список использованных источников включает 129 наименований.