

6D073900 – Мұнай химиясы бойынша

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін  
дайындалған диссертациялық жұмысқа

## АҢДАТПА

**Өтеулі Шынар Әбутәліпқызы**

### **Мұнайдың ауыр қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендіру арқылы кокс алу**

**Тақырыптың өзектілігі.** Мұнайды қайта өңдеуді тереңдетудің негізгі жолы барған сайын қиындай түсетін және сапасы нашарлап бара жатқан мұнай қалдықтарын өңдеу болып табылады. Мұнайды терең және қалдықсыз өңдеуге арналған шешілмейтін технологиялық тосқауыл - жабдықтарды коррозияға ұшырататын катализаторлар үшін улы болып табылатын мұнай мен мұнай қалдықтарындағы металл мен күкірт бар қосылыстардың мөлшерінің жоғарылауымен байланысты мәселе. Катализаторды қолдану арқылы осындай қалдықтарды өңдеу соңғысының тез кокстелуіне, олардың жоғары тұтынылуына және өңдеу құнының, сондай-ақ, сәйкесінше дайын өнімнің күрт өсуіне әкеледі.

Қазіргі уақытта елдің отын балансындағы үлкен үлес салмағы- қайта өңдеу қалдықтарынан мұнай коксын алу көзі болып табылатын күкіртті және көп күкіртті мұнай болып отыр. Күкіртті кокс таскөмір шихтасына сульфирленген қоспа ретінде дербес қолданыс табатынына қарамастан, құрамында 1,5 мас.% - дан кем күкірт бар кокс ең құнды болып есептеледі. Кокстегі күкірт мөлшерін төмендетудің стандартты әдісі қыздыру әдісі - болып табылады. Мұнай коксын өндіруші мұнай өңдеу зауыттарының көпшілігінде жеткілікті шыңдау қуаты жоқ және құрамында күкіртті көп коксты төмен бағамен сатуға мәжбүр. Бұл құрамында 2% - дан көп күкіртті бар кокстың электрод және алюминий өнеркәсібі үшін жарамсыз болуына байланысты. Құрамында күкірт көп коксты отын ретінде жағу экологияға зиян келтіреді.

Осыған байланысты құрамында металл мен күкіртті бар қосылыстарды алып тастау арқылы ауыр мұнай қалдықтарын өңдеудің жаңа технологияларын жасау мұнай өнеркәсібінің өзекті ғылыми мәселесі болып табылады.

Сонымен қатар, қазіргі уақытта Қазақстан Республикасында күкірт пен металдың мөлшері бір пайыздан аспайтын мұнай коксы өндірілмейді. Ине коксіне қажеттілік жылына 250 мың тоннаны құрайды.

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты** адсорбенттерді пайдалана отырып күкірт және металлорганикалық қосылыстардың мөлшерін төмендету үшін Павлодар мұнай химия зауытының гудронын

металсыздандыру, күкіртсіздендіру және кокстеу тәсілдерін әзірлеу болып табылады.

**Диссертациялық жұмыстың міндеттері.** Қойылған мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** шешілді:

- зерттеу нысаны болып табылатын Павлодар мұнайхимия зауытының бастапқы гудроны мен цеолиттің физика-химиялық қасиеттерін және құрамын зерттеу;

- ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру мен күкіртсіздендіру үшін зертханалық қондырғыны құрастыру және дайындау;

- ванадий, титан, көміртек және табиғи минералдардың нанокұрылымданған қосылыстарымен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттерді дайындау және олардың қасиеттерін анықтау;

- гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесі үшін дайындалған адсорбенттерді сынақтан өткізу және процестің оңтайлы режимдерін анықтау;

- гудронның ванадий және күкіртті қосылыстарын металсыздандыру мен күкіртсіздендіру процесіне дейін және одан кейін бөлу сонымен қатар, олардың құрылымын анықтау;

- алдын ала металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды кокстеуді жүргізіп, кокстың физика-химиялық қасиеттерін анықтау;

- ПМХЗ гудронын металсыздандыру, күкіртсіздендіру және кокстеу процестері үшін практикалық ұсынымдар беру.

**Зерттеу әдістері.** Диссертацияның тақырыбы бойынша ғылыми зерттеулер жүргізу үшін келесі заманауи зертханалық құралдар мен жабдықтар пайдаланылды: электртозаңдатушы бар оң ионды Bruker Apex-Ultra FT- ICR MS ионды-циклотронды-резонансты масс-спектрометр, энергодисперсиялық флуоресцентті Xenometrix x-Calibur рентген спектрометрі, микротолқынды плазмасы бар атомды-эмиссиялық 4200 MP-AEG Agilent Technologies спектрометрі, Oxford Instruments фирмасының Inca Energy энергодисперсиялық спектрометрі, Q-1000/D дериватографы, Bruker Optics фирмасының «VERTEX 70» ИҚ-спектрометрі, Specord 210 pubs спектрофотометрі, жалынды-ионизациялық детекторы бар «Цвет-500» хроматографы, 3H-2000PS1 автоматты анализаторы, SEM FEI Quanta 3D 200i электронды микроскопы.

**Зерттеу нысаны** - түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттер және Батыс Сібір мұнайының қоспасын "Павлодар мұнайхимия зауыты" ЖШС-де өңдеуден қалған баяу кокстеу қондырғысының шикізаты болып табылатын ауыр мұнай қалдығы – гудрон.

**Зерттеу пәні** әзірленген адсорбенттерді қолдана отырып ауыр мұнай қалдығы - ПМХЗ гудронын кокстеу, күкіртсіздендіру және металсыздандыру болып табылады.

**Қорғауға ұсынылған негізгі жағдайлар:**

- ванадий оксидінің ксерогелімен түрлендірілген, цеолит негізіндегі адсорбентті қолдана отырып, Павлодар мұнайхимия зауытының гудронын

термоадсорбциялық тәсілмен металсыздандырудың және күкіртсіздендірудің жоғары дәрежесі;

-титан қосылыстарымен, нанокөміртеппен және табиғи минералдармен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттермен гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру дәрежесі;

-Павлодар мұнайхимия зауытының гудронын металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесі кезінде ванадий және күкіртті қосылыстарды оқшаулау және құрылымын белгілеу;

- алдын ала термоадсорбциялық әдіспен металсыздандыру және күкіртсіздендіруді жүргізу арқылы ПМХЗ гудронынан мұнай коксын алу тәсілін әзірлеу.

**Диссертациялық жұмысты орындау барысында мынадай тұжырымдар алынды:**

1. Ванадий оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізінде адсорбенттер дайындалды және олардың құрамы, құрылымы және физика-химиялық сипаттамалары анықталды. Құрамында ванадий оксидінің ксерогелі бар цеолитті адсорбенттің қатысуымен "ПМХЗ" ЖШС гудронын металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінің оңтайлы технологиялық параметрлері белгіленді: температура 340 °С, қысым 1 атм, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 1 сағ<sup>-1</sup>. Процесс нәтижесінде ванадий, никель және темірді бөліп алу дәрежесі сәйкесінше 90, 70 және 60 % -ды құрады, ал күкірт мөлшері 1,97-ден 1,36 % -ға дейін азайды.

2. Титан қосылыстары, нанокөміртеппен және серпентин, волластонит, каолин сазы сияқты табиғи минералдармен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттерде гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру тәсілі сыналды. Сынақ нәтижелері гудроннан 84-87 % ванадий мен никельді бөліп алу мүмкіндігін көрсетті, күкіртсіздендіру дәрежесі 37 % -ды құрады. Гудрон құрамындағы металдардың мөлшерін төмендету үшін 350° С температурада 3 сағат бойы кокс пен каолин сазында термоадсорбциялық өңдеу, ал күкірттің мөлшерін төмендету үшін 350° С температурада волластонит және кокстен тұратын цеолитпен термоадсорбциялық өңдеу ұсынылды.

3. Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесіне дейін және одан кейінгі гудронның құрамындағы ванадий және күкіртті бар органикалық қосылыстардың құрамы мен құрылымы анықталды. Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіруден кейін этиопорфириндердің құрамы C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>VO дейін және филлопорфириндердің құрамы C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>VO дейін өзгеретіні анықталды.

4. "ПМХЗ" ЖШС металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды 490-510 °С температурада кокстеу жүргізілді, процестің ұзақтығы 8 сағат. Кокстеу нәтижесінде кокстың шығымы 34,4% және бензин фракциясына дейін артады, ал кокс дистиллятының шығымы төмендейді.

5. Алдын ала металсыздандыру және күкіртсіздендіруден кейінгі гудроннан алынған кокс ұшпа заттардың массалық үлесі (6 %), күлділігі (0,25 %), күкірт (1,45 %) және металдар мөлшері (0,008 % V, 0,0014 % Ni, 0,0011 % Fe) бойынша жақсартылған көрсеткіштерге ие болды. Көрсетілген

мәліметтер бойынша кокс үлгісі бірінші сұрыптағы КЗА кокс маркасына қойылатын талаптарға сәйкес келді.

6. ПМХЗ –ның технологиялық сызбанұсқасына енгізу үшін ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру, күкіртсіздендіру және кокстеу процестерінің практикалық ұсынымдары берілді. Құрамында металдар мен күкірт аз кокс өндіру үшін ванадий оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолиттің қатысуында 3 сағат 340-400°C температурада гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесін, 8 сағат ішінде 500 °C температурада гудронды кокстеу процесін қамтитын технологиялық сызбанұсқасы әзірленді.

#### **Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу:**

- ванадий оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбентті пайдалана отырып, ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандырудың жаңа тәсілі әзірленді және Павлодар мұнай-химия зауытының (ПМХЗ) гудронын 90% дәрежесімен металсыздандыру жүргізілді;

- титан қосылыстарымен, нанокөміртеппен және табиғи минералдармен түрлендірілген цеолит негізіндегі жаңа адсорбенттер дайындалды және олардың ПМХЗ гудронын металсыздандыру және күкіртсіздендіру дәрежесі анықталды;

- алғаш рет ПМХЗ гудронынан ванадий және күкіртті қосылыстары бөлініп алынды және олардың металсыздандыру мен күкіртсіздендіру процесіндегі құрылымы масс-спектрометрия әдісімен анықталды;

- алдын ала термоадсорбциялық әдіспен металсыздандыру және күкіртсіздендіру жүргізу арқылы ПМХЗ гудронынан мұнай коксын алудың жаңа әдісі әзірленді.

**Зерттеудің теориялық және практикалық құндылығы** -алынған нәтижелер негізінде мұнайдың ауыр қалдықтарын металсыздандырудың және мұнай коксын өндірудің жаңа әдістері ұсынылған. Әзірленген әдістер гудрон құрамындағы металдар мен күкіртті қосылыстарын азайту және мұнай коксының жұмыс сипаттамаларын жақсарту үшін қолданылуы мүмкін. Жұмыстың теориялық маңыздылығы металсыздандыру мен күкірттен тазартуға дейін және одан кейін ПМХЗ гудронының құрамында ванадий мен күкірті бар қосылыстардың құрылымы туралы жаңа мәліметтер алуында.

**Жұмыстың ғылыми даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі:** Жұмыс ҚР БҒМ 2018-2020 жылдарға арналған іргелі және қолданбалы ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру бағдарламасы бойынша № AP05130830 "Ауыр мұнай қалдықтарын кокс алына өтетін металсыздандыру және күкіртсіздендіру технологиясын әзірлеу" жобасы аясында орындалды.

#### **Докторанттың жарияланымдар дайындауға қосқан жеке үлесі:**

1.«Petroleum Science and Technology» журналында «Demetallization and desulfurization of heavy oil residues by adsorbents» мақаласы: адсорбенттерді дайындау мен түрлендіру, металсыздандыру мен күкірттен тазарту бойынша эксперименттер, нәтижелерді талдау және өңдеу.

2. Studia UBB Chemia журналында «Demetallization of heavy vacuum residuum by titanium-vanadium zeolite adsorbents» мақаласы: түрлендірілген адсорбенттермен ПМХЗ гудронын металсыздандыру мен күкіртсіздендіру бойынша эксперименттік мәліметтер алу, нәтижелерді талдау және өңдеу.

3.«Periodica Polytechnica Chemical Engineering» журналындағы «Characterization of Vanadium and Sulfur Containing Compounds of Kazakhstan Petroleum Vacuum Residuum» мақаласы: әдебиет көздеріне шолу мен талдау дайындау, Қытай мұнай университетіндегі талдау нәтижелерін алу және өңдеу.

4. «Промышленность Казахстана» журналындағы «Разработка химических адсорбентов для деметаллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков» мақаласы: адсорбенттерді дайындау мен оларды түрлендіру, әзірленген адсорбенттермен гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру.

5. «Нефть и газ» журналындағы «Нанокompозит для деметаллизации тяжелого углеводородного сырья» мақаласы: шикізат пен өнімдердің құрамы мен қасиеттерін талдау, нәтижелерді өңдеу және жалпылау.

6. «Горение и плазмохимия» журналындағы «Термоадсорбционное облагораживание тяжелых нефтяных остатков», «Деметаллизация и деасфальтизация тяжелого нефтяного сырья», «Получение кокса из тяжелых нефтяных остатков» мақалалары: әдебиет көздеріне шолу жасау, кокстеу бойынша эксперименттер жүргізу, нәтижелерді талдау және өңдеу.

7. «Способ деметаллизации нефтяного сырья» және «Способ получения кокса» патенттері бойынша: аналогтары мен прототипін іздеу және талдау, эксперименттік мәліметтерді алу.

8. Ғылыми конференциялар мен симпозиумдар баяндамаларының материалдары: эксперименттік мәліметтер мен талдау нәтижелерін сипаттау мен ұсыну.

**Жарияланымдар.** Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша жалпы 18 жұмыс жарық көрді, оның ішінде 3 мақала Web of Science немесе Scopus мәліметтер базасында индекстелетін халықаралық басылымдарда, 5 мақала ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда және конференция материалдарында 8 баяндама шықты. Ауыр мұнай қалдықтарынан кокс алу және металсыздандыру бойынша 2 патент алынды.

**Диссертацияның құрылымы мен көлемі.** Диссертация кіріспеден, 6 бөлімнен, қорытындыдан және қосымшадан тұрады. Жұмыстың көлемі 118 баспа бетінен, оның ішінде 25 кесте, 29 сурет келтірілген. Пайдаланылған әдебиеттердің тізімі 129 дереккөзден тұрады.