

Әл - Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 665.666

Қолжазба құқығында

ӨТЕУЛІ ШЫНАР ӘБУТӘЛІПҚЫЗЫ

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

6D073900 – Мұнай химиясы

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін
дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілері:

х.ғ.д., профессор

Оңғарбаев Е.К.

Қытай Мұнай Университетінің

Профессоры, PhD

Quan Shi,

Қытай, Бейжің

Қазақстан Республикасы

Алматы, 2021

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕР ЖӘНЕ ҚЫСҚАРТУЛАР	5
КІРІСПЕ	6
1 ӘДЕБИЕТТЕРДІ ШОЛУ	13
1.1 Ауыр мұнай және мұнай қалдықтарын терең өңдеудің қазіргі жай-күйі және болашақтағы бағыты	13
1.2 Мұнай және мұнай өнімдеріндегі металлорганикалық қосылыстар	13
1.3 Ауыр мұнай шикізатын металсыздандыру әдістері	16
1.4 Мұнай қалдықтарын металсыздандырудың термоадсорбциялық әдістері	21
1.5 Ауыр мұнай қалдықтарын күкіртсіздендіру әдістері	29
1.6 Ауыр мұнай қалдықтарын кокстеу	32
1.7 Зерттеу міндеттерін белгілеу	39
2 ЭКСПЕРИМЕНТТІ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ	41
2.1 Зерттеу нысаны	41
2.2 Ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесін жүргізу әдістемесі	41
2.3 Ауыр мұнай қалдықтарын кокстеуді жүргізу әдістемесі	43
2.4 Адсорбенттерді дайындау әдістемесі	45
2.5 Ауыр мұнай қалдықтарының топтық құрамын анықтау әдістемесі	46
2.6 Металлпорфириндер мен құрамында күкірті бар қосылыстарды бөлу және талдау әдістемесі	47
2.7 Шикізат пен өңдеу өнімдерін талдау әдістемелері	49
3 АУЫР МҰНАЙ ҚАЛДЫҒЫН МЕТАЛСЫЗДАНДЫРУ ЖӘНЕ КҮКІРТСІЗДЕНДІРУ	51
3.1 Гудронды цеолитпен металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері	51
3.2 Ванадий оксидімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттердің құрамы, құрылымы және қасиеттері	52
3.3 Ванадий (V) оксиді ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбентпен гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері	56
3.4 Ванадий (V) оксидінің ксерогелімен және титан қосылыстарымен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттермен гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері	66
3.5 Ванадий (V) оксидінің ксерогелі және нанокөміртекпен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттермен гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері	71
3.6 Табиғи адсорбенттермен гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері	75
4 «ПАВЛОДАР МҰНАЙ ХИМИЯСЫ ЗАУЫТЫ» ЖШС ГУДРОНЫНАН КОКС АЛУ	79
4.1 Металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды	79

	кокстеуді жүргізу	
4.2	Кокстың физика-химиялық сипаттамаларын және күкірт пен металдардың мөлшерін анықтау нәтижелері	80
5	ГУДРОННЫҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ ВАНАДИЙ ЖӘНЕ КҮКІРТІ БАР ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ҚҰРАМЫ МЕН ҚҰРЫЛЫМЫ	88
5.1	Гудрондағы ванадилпорфириндердің құрамы мен құрылымы	88
5.2	Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінің газ тәрізді және күкіртті өнімдерінің құрамын зерттеу	95
6	АУЫР МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН МЕТАЛСЫЗДАНДЫРУ, КҮКІРТСІЗДЕНДІРУ ЖӘНЕ КОКСТЕУ ПРОЦЕСТЕРІНЕ ҰСЫНЫМДАР	БЕРУ 98
	ҚОРЫТЫНДЫ	105
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	107
	ҚОСЫМША А Жарияланған жұмыстар тізімі	

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Ұсынылып отырған диссертациялық жұмыста стандартқа сәйкес келесі сілтемелер пайдаланылды:

МемСТ 7.12-93-Ақпарат, кітапхана және баспа стандарттары жүйесі. Библиографиялық жазба. Орыс тіліндегі сөздердің қысқаруы. Жалпы талаптар мен ережелер.

МемСТ 15.011-2005-Патенттік зерттеулер. Өткізудің мазмұны мен тәртібі.

МемСТ 15.01-82-Өнімді әзірлеу және өндіріске қою жүйесі. Патенттік зерттеулер жүргізу тәртібі.

МемСТ 8.417-81-Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Физикалық шамалардың бірліктері.

МемСТ Р 50-54-52-88-Рентгендік дифрактометрия.

МемСТ 21006-75-Электрондық және растрлік микроскопия.

МемСТ 8.326 – 89 ГСИ-өлшеу құралдарын метрологиялық аттестаттау.

МемСТ 8. 315-97-Загтар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері.

МемСТ Р 54291-2010 "Өңделмеген мұнай. Қайнау температурасы бойынша компоненттердің таралуын анықтаудың газохроматографиялық әдісі»

ASTM D5307-97(2007) "Газды хроматография әдісімен мұнайдың қайнау температурасы бойынша таралуын анықтаудың стандартты әдісі".

МемСТ 2177-99 (ИСО 3405-88) "Мұнай өнімдері. Фракциялық құрамды анықтау әдістері".

МемСТ 26132-84-Мұнай және пек кокстары. Микроқұрылымды бағалау әдісі.

МемСТ 4204-77-Реактивтер. Күкірт қышқылы. Техникалық шарттар.

МемСТ 6709-72-Тазартылған су. Техникалық шарттар.

МемСТ 3760-79-Аммиак. Техникалық шарттар.

МемСТ 83-79-Реактивтер. Ванадий оксиді. Техникалық шарттар.

МемСТ 4233-77-Реактивтер. Хлорлы Натрий. Техникалық шарттар.

МемСТ 177-88 - Сутегі асқын тотығы. Техникалық шарттар.

МемСТ 10364-90. ҚР СТ 1356-2005 Ванадийді анықтау.

ҚР СТ ИСО 11047-2008 Никельді анықтау.

ҚР СТ ИСО 11047-2008 Темірді анықтау.

МемСТ Р 51947-2002 Күкіртті анықтау.

АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕУЛЕР ЖӘНЕ ҚЫСҚАРТУЛАР

Осы диссертацияда тиісті анықтамалары, белгілеулері және қысқартулары бар мынадай терминдер қолданылады:

МӨЗ – мұнай өңдеу зауыты

БКҚ – баяу кокстеу қондырғысы

ПМХЗ - Павлодар мұнай химия зауыты

ЖЭС - жылу электр станциясы

АКШ - ауыр көмірсутекті шикізат

ТЖМ - тұтқырлығы жоғары мұнай

ТБ – табиғи битум

ОЗ - органикалық зат

КЗ - көміртекті зат

МДЖ-мұнайдың дисперсті жүйесі

ШАЗ - шайырлы-асфальтенді заттар

ШАК - шайырлы-асфальтенді компоненттер

АМҚ - ауыр мұнай қалдығы

ТАМ – термиялық асфальтсыздандыру-металсыздандыру

ТКК - термоконтактлік кокстеу

АС - алюмосиликат

АМК - алюмосиликатты түрлендірілген катализатор

СЖЭ - сирек жер элементтері

ДТҚ - дифференциалды термоаналитикалық қисық

ТПҚ - термогравиметриялық қисық

ДТПҚ - дифференциалды термогравиметриялық қисық

ТТП - тотығу-тотықсыздану потенциалы

МК - металсыздандыру және күкіртсіздендіру

Қ:С - қатты фазаның сұйық фазаға қатынасы

САРЕХ-күрделі шығындар

ОРЕХ-пайдалану шығындары

КІРІСПЕ

Ғылыми немесе ғылыми-техникалық мәселенің қазіргі заманғы жағдайын бағалау. Әлемнің көптеген мұнай өндіретін өңірлерінде, соның ішінде Қазақстанда да мұнайдың «жеңіл» және «орташа» деп аталатын қорларының азаюынан өңдеудің дәстүрлі емес және салыстырмалы түрде жаңа көмірсутек шикізат көздері болып табылатын тұтқырлығы жоғары ауыр мұнай мен табиғи битумдарды сонымен қатар, мұнайды терең өңдеу технологияларын дамытудың қажет екендігіне көз жеткізуде.

Отандық МӨЗ-де мұнай өңдеуді тереңдетудің негізгі жолы – өңдеу процестері экономикалық және техникалық тұрғыдан күрделі болып келетін ауыр қалдықтарды өңдеу болып табылады.

Мұнай шикізатын өңдеу тереңдігін технологиялық тұрғыдан 98-100 % -ға дейін жеткізу ауыр мұнай және газды конденсат қалдықтарын әртүрлі тереңдетілген катализдік процестермен (катализдік крекинг, гидрокрекинг, гидроконверсия және т.б.) екіншілік өңдеу арқылы жүзеге асырылуы мүмкін. Алайда бұл процестерде қолданылатын катализаторлар мұнай шикізатының құрамында болатын катализдік уларға – металлорганикалық, күкіртті, азотты, шайырлы-асфальтенді және басқа да қосылыстарға сезімтал болғандықтан, газ бен кокстың көп мөлшерде түзілуіне әкеледі, алынатын өнімнің жалпы көлемін азайтады, тауарлы мұнай өнімдерінің сапасын төмендетеді, жемірілу салдарынан жабдықты істен шығарады. Сондықтан мұнай мен оның жекелеген фракцияларын металдар мен күкірттің микроқоспаларынан тазарту мұнай өңдеу мен өндіруде өзекті болып табылады.

Ауыр мұнайдың және мұнай қалдықтарының құрамында ванадий, никель, темір және басқа да металдар мен күкірттің айтарлықтай мөлшері кездеседі. Ванадий мұнайдың құрамында металлорганикалық қосылыстар түрінде болады, ал мұнайды өңдеу кезінде оның негізгі мөлшері ауыр фракцияларда – мазутта, гудронда, битумда шоғырланады [1].

Ауыр мұнай қалдықтарын өңдеудің екі негізгі әдісі бар: біріншісі – мақсатты өнімдерді алу үшін тікелей катализдік немесе термиялық өңдеу; екіншісі – алдымен металсыздандырып, содан кейін оларды одан әрі өңдейді.

Құрамында металдар мен асфальтендердің мөлшері жоғары болатын мұнай шикізатын деструкциялық және сольвентті-адсорбциялық процестерде өңдеуге болады. Нәтижесінде көптеген металдар мен асфальтендер асфальт, кокс, крекинг қалдықтары сияқты қалдық өнімдерге ауысады, ал қалған бөлігі катализдік крекинг пен гидрокрекингтің шикізаты болып табылады.

Жақсартушы процестерге термоадсорбциялық (немесе термоконтакті-адсорбциялық) әдіспен асфальтсыздандыру мен металсыздандыру да жатады. Бұл процестерде көмірсутек қалдықтарын жақсарту көмірсутектерді және гетероатомды қосылыстарды термодеструкциялық түрлендіру және адсорбенттердің бетінде металл, күкіртті және азотты органикалық қосылыстардың адсорбциялануы арқылы жүзеге асырылады [2-5].

Гудрондарды терең өңдеу процестерінде құрамында сирек және сирек жер металдары бар адсорбциялық-катализдік материалдар кеңінен қолданылады [6-8]. Ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру процестері, ең алдымен, катализдік деструктивті-крекингті және адсорбциялық функциялардың үйлесімін көрсететін бифункционалды сипаттағы жаңа және цеолит материалдарды дамытумен байланысты.

Көмірсутектердің түрлену реакцияларында цеолиттерді әртүрлі металдармен түрлендіру арқылы катализдік және адсорбциялық әсерінің тиімділігін арттыруға бағытталған зерттеулер ерекше қызығушылық тудырады, олардың промоторлық әсері бөлшектерінің мөлшері бірнеше ондаған нанометрлерге ие материалдарды пайдалану кезінде күшейеді [9]. Анықталған нақты өлшемдегі кеуектері мен арналары бар қатты цеолиттер белгіленген қасиеттері бар нанобөлшектерді тұрақтандыруға ыңғайлы матрицалар болып табылады.

Соңғы жылдары мұнай шикізатынан аз күкіртті кокс алу үшін баяу кокстеу қондырғысының көмегімен жүргізілген көптеген зерттеулер күкірт пен ванадийдің аз өндірілуіне және процестерді жүзеге асырудың күрделілігіне байланысты тиімді нәтижелер берген жоқ. Сондықтан осы бағытта ғылыми зерттеулерді жүргізу өзекті болып қала береді.

Тақырыпты әзірлеуге арналған негіздеме және бастапқы деректер. Қазіргі таңда мұнай-газ кешенінде жаңа ғылымды қажет ететін технологияларды енгізу және жоғары сапалы дайын өнім өндірудің стратегиялық міндеттері тұр.

Осыған байланысты, диссертациялық жұмыстың тақырыбы БКҚ-да мұнай шикізатын металсыздандыру және күкіртсіздендіру технологиясын әзірлеумен байланысты өзекті болып табылады және Қазақстан Республикасының индустрияландыру бағдарламасын іске асыру бағыттарына сәйкес келеді.

Қазіргі уақытта тұтқырлығы жоғары, көп күкіртті, құрамында металды қосылыстары көп мұнайды терең өңдеудің тиімді тәсілі әзірленбеген. Күрделі мұнай шикізатынан металдар мен күкіртті бөліп шығару үшін *3d* элементтерінің оксидтерімен түрлендірілген нанокұрылымды жаңа химиялық адсорбенттерді дайындауға байланысты жаңа тәсілдер мен техникалық шешімдердің қолданылуы мүмкін болады [10,11].

Диссертациялық жұмыста ванадий ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбентті синтездеу мүмкіндігі қарастырылған. Термоадсорбция процесінде алюмосиликаттардың құрылымына ванадий оксидінің нанобөлшектерін енгізу олардың адсорбциялық белсенділігін едәуір арттыруға мүмкіндік береді және бұл олардың металсыздандыру мен күкіртсіздендіру реакцияларында одан әрі пайдаланудың келешегі бар екеніне дәлел болады.

Аталған ғылыми-зерттеу жұмысын жүргізу қажеттілігіне негіздеме.

Диссертациялық жұмыстың негізгі бағыты мұнай-газ және мұнай химиясы салаларындағы стратегиялық мақсаттарды жүзеге асыруға, соның ішінде, тауарлы өнімдерді алу мақсатында мұнайдың ауыр қалдықтарын өңдеу мәселелерін шешуге бағытталған.

Жаңа МӨЗ-дерді жетілдіру мен жобалау аясында мұнай шикізатын өңдеудің қазіргі процестеріне уытты қоспалардан, бірінші кезекте, күкірт пен металдардан тазартуға байланысты жаңа техникалық шешімдерді енгізу қажет.

Гудронды терең химиялық өңдеудің кең таралған процестері [12]: баяу кокстеу, мұнай коксын өндіруге арналған; термоконтактті кокстеу, жанама түрде ұнтақты кокс (құны төмен болатын энергетикалық отын ретінде пайдаланылады) алуға арналған; ұнтақ түріндегі коксты бу-оттеппен (ауамен) газдандыруға арналған біріктірілген процесс, мұнай қалдықтарын алдын ала асфальтсыздандыру мен металсыздандырғаннан кейін оларды катализдік крекинг немесе гидрокрекинг процестері. Қазіргі уақытта пайдаланылып жүрген құрамындағы металдың мөлшері жоғары ауыр мұнай қалдықтарын өңдеудің бірде-бір процесі абсолютті басымдыққа ие емес, себебі олар бастапқы шикізаттың құрамына тәуелді.

Сондықтан, кокстеу – әр түрлі маркалы мұнай коксын алу үшін қалдық шикізаттан мақсатты бағалы өнім алуға мүмкін болатын мұнай өңдеудің негізгі процесі болып табылады [13].

Баяу кокстеуден басқа, жоғарыда аталған процестер жақын болашаққа арналған Қазақстан Республикасының мұнай өңдеуді дамытудың мемлекеттік бағдарламаларында қарастырылмаған. Кейбір сарапшылардың бағалауы бойынша алдағы жылдары инелі кокстың құны мен оған деген сұраныс өсуі мүмкін.

Жалпы алғанда, қолдану саласына байланысты белгілі бір қасиетке ие мұнай кокстарын алу мүмкіндігі кокс түзілу механизмдерін білумен тығыз байланысты. Осы уақытқа дейін бұл саладағы барлық белгілі тәжірибелік мәліметтерді сипаттайтын жалпы механизм ұсынылмаған.

Жоғарыда баяндалған мәселелерге байланысты, Қазақстан үшін өте өзекті болып табылатын БКҚ шикізатынан металдар мен күкіртті неғұрлым толық азайтуға мүмкіндік беретін, мұнай қалдықтарын қайта өңдеудің арзан және тиімді процестерін еліміздің МӨЗ-дерінде енгізуге және дамытуға бағытталған ғылыми зерттеулер жүргізу қажет.

Әзірлеменің жоспарланып отырған ғылыми-техникалық деңгейі туралы патенттік зерттеулер және олардың қорытындылары туралы мәліметтер. Жұмысты орындау кезінде ғылыми-техникалық және патенттік әдебиеттерге ақпараттық шолу жасалды, нәтижесінде ванадий мен никельдің мөлшері жоғары ауыр көмірсутекті шикізатын мұнай өңдеу процесінде осы металдардың жиналуының салдарынан кеуектің кеңістігінің бітелуі және катализатордың құрылымының бұзылуы нәтижесінде катализаторлардың қайтымсыз активсізденуімен байланысты күрделі мәселелер туындайтыны анықталды. Патенттік әдебиеттерде нанокұрылымды ванадий оксидімен түрлендірілген химиялық адсорбенттерді пайдалану туралы деректер табылмағанын атап өту қажет.

Диссертацияның метрологиялық қамтамасыз етілуі. Зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында метрологиялық қамтамасыз ету Қазақстан Республикасының Мемлекеттік стандарт органдары тексерген

сертификатталған әдістемелерді, өлшеу құралдарын, жабдықтар мен аспаптарды пайдалана отырып орындалған талдаулар қазіргі заманғы физика-химиялық әдістерінің қолданылуымен қамтылды.

Тақырыптың өзектілігі. Мұнай коксы - алюминий электролизерлерінің анодтарын өндіруге арналған негізгі шикізат көзі болып табылады. Кокстың сапасы көптеген жағдайда, алюминий өндірісінің технологиясын, экологиясын және экономикасын анықтайды. Алюминий өндірушілердің көзқарасы бойынша кокс келесі қасиеттерге ие болуы керек: катализдік қоспаларының болмауы және құрамында күл аз мөлшерде болуы керек, оттегі мен CO_2 -ге төзімділігі жоғары, кеуектілігі мен меншікті электр кедергісі төмен, өңдеуге болатын механикалық беріктігі және микроқұрылымы жақсы болуы керек. Көрсеткіштердің бұл жиынтығы бастапқы мұнайдың сапасына және оны өңдеу жағдайларына байланысты болады. Мұнай коксының сапасын біржақты анықтайтын жалғыз нақты көрсеткіш жоқ. Бірақ коксқа қойылатын негізгі технологиялық және экологиялық талап – кокстың құрамындағы күкірттің мөлшерінің аз болуы.

Қазіргі уақытта алюминий өндірісінің тиімділігін айтарлықтай төмендететін болғандықтан, мұнай коксының құрамындағы күкіртті 1-ден 3 % - ға дейін азайту қажет. Коксты өңделмеген мұнай мен екіншілік мұнай өнімдерін өңдеу қалдықтарынан өндіреді. Технологиялық ерекшеліктеріне байланысты мұнай коксының сапасы мен микроқұрылымы шикізаттың табиғатына байланысты болады және оның құрамында көміртек пен сутектен басқа гетероатомдар: күкірт, оттегі, азот және аз мөлшерде – ванадий, никель, кобальт, темір, молибден, титан және т. б. металдар кездеседі.

Наноқұрылымданған адсорбенттің қатысуымен БКҚ-да біріншілік шикізатты (гудрон) алдын ала металсыздандыру мен күкіртсіздендіруді жүзеге асыру катализаторлар мен сутектің шығындарын азайтуға мүмкіндік береді; мұнай шикізатынан 70 % - ға жуық металдар мен асфальтенді компоненттерді БКҚ-ға дейін бөліп алу; кокстеу газойльдерінің шығымын ұлғайтады және өндірілетін кокстың сапасын арттырады.

Сондықтан ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендіру, кокстеу шикізатын (гудронды) зерттеу, мамандандырылған жабдықтарды жетілдіру, сондай-ақ басқа да белгіленген сападағы мұнай коксын (құрамында металдары мен күкірті аз) өндірудің энергиялық тұрғыдан тиімді технологиясын жасау мәселелері туралы сұрақтар өзекті болып табылады.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы:

- ванадий оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбент алынды, оның құрамы мен құрылымы және физика-химиялық сипаттамалары анықталды;

- 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, нанокөміртекпен 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.

Басқа ғылыми-зерттеу жұмыстармен байланысы. 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.

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.

Зерттеу нысаны - түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттер және Батыс Сібір мұнайының қоспасын өңдейтін "Павлодар мұнайхимия зауыты" ЖШС 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.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттерді шешу қажет:

- 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 нанокұрылымданған қосылыстарымен және табиғи минералдармен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттерді дайындау және олардың сипаттамаларын 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 бөліп алу және 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.

Ғылыми зерттеудің методологиялық базасы. Диссертацияның тақырыбы бойынша ғылыми зерттеулер жүргізу үшін келесі заманауи зертханалық құралдар мен жабдықтар пайдаланылды: оң ионды электртозандатушы бар 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, ЗН-2000PS1 автоматты анализаторы, SEM FEI Quanta 3D 200i электронды микроскопы.

Қорғауға ұсынылған негізгі тұжырымдар:

- ванадий оксидінің ксерогелімен түрлендірілген, цеолит негізіндегі адсорбентті қолдана отырып, Павлодар мұнайхимия зауытының гудронын термоадсорбциялық тәсілмен металсыздандырудың және күкіртсіздендірудің жоғары дәрежесі;

- табиғи минералдармен, нанокөміртеппен және титан қосылыстарымен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттердің ПМХЗ гудронын металсыздандыру және күкіртсіздендіру дәрежесі;

- металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінде ПМХЗ гудронының ванадий және күкіртті қосылыстарын бөлу және масс-спектрометрия әдісімен құрылымын анықтау;

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

Жұмыстың практикалық маңыздылығы – алынған нәтижелер негізінде ауыр мұнай қалдықтарынан мұнай коксын алу мен металсыздандырудың жаңа тәсілдері ұсынылды. Әзірленген әдістерді гудронның күкіртті және металды қосылыстарының мөлшерін азайту үшін, сондай-ақ мұнай коксының эксплуатациялық сипаттамаларын жақсарту үшін қолдануға болады.

Диссертациялық нәтижелерді алуға автордың жеке басының қатысуы зерттеу мақсаттарын қоюдан, отандық және шетелдік ғылыми -техникалық әдебиеттерді қарастырудан және талдаудан, адсорбенттерді дайындау мен түрлендіру бойынша эксперименттік зерттеулер кешенін орындаудан, гудронды металсыздандыру мен күкірттен тазартудан тұрады. Өңделген адсорбенттер, шикізат пен өнімдердің құрамы мен қасиеттеріне талдау жасау, алынған нәтижелерді өңдеу және қорытындылау.

Басылымдар. 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 сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған

журналдарда және конференция материалдарында 8 баяндама жарияланды. Ауыр мұнай қалдықтарынан кокс алу және металсыздандыру бойынша 2 патент алынды.

Жұмыстың жарияланымдары. Диссертацияның негізгі нәтижелері келесі конференциялар мен симпозиумдарда баяндалып, талқыланды: «Органикалық химияның заманауи мәселелері және оларды шешу жолдары» атты республикалық ғылыми-тәжірибелік конференция (Көкшетау, 2018 ж.), Халықаралық «Функционалды материалдардың химиялық технологиясы» атты Ресей-Қазақстан ғылыми-практикалық конференция (Алматы, 2018 ж.), X Халықаралық «Көміртекті және наноэнергетикалық материалдардың физикасы мен химиясы» симпозиумы (Алматы, 2018 ж.); XI Халықаралық «Жану және плазмохимия» симпозиумы (Алматы, 2019 ж.); "Жер қойнауын пайдаланудың ресурстық-репродукциялық, аз қалдықты және табиғатты қорғау технологиялары" атты XVII Халықаралық ғылыми-практикалық конференция (Ақтау, 2018 ж.), «Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары» атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференция (Алматы, 2018 ж.); V Халықаралық «Функционалды материалдардың химиялық технологиясы» атты Ресей -Қазақстан ғылыми-практикалық конференция (Новосібір, 2019 ж.), және сонымен қатар, Химия және химиялық технология бойынша X Халықаралық Бірімжанов съезі (Алматы, 2019 ж.).

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.

1 ӘДЕБИЕТТЕРДІ ШОЛУ

1.1 Ауыр мұнай және мұнай қалдықтарын терең өндеудің қазіргі жай-күйі және болашақтағы бағыты

Мұнай геологиялық формацияда кез келген түрде және жаста (докембрийден төрттік кезеңге дейін) кездеседі. Заманауи бағалау көрсеткіштері бойынша жеңіл мұнайдың сенімді қалдық қорлары алдағы 50 жыл ішінде таусылуы мүмкін. Бүкіл әлемде өндіруге және өңдеуге ыңғайлы мұнай қорлары игерілу шыңына жетті және құлдырау кезеңіне аяқ басты, алдағы уақытта мұнай бассейндерінің тек аз ғана бөлігінің келешегі бар. Алайда, бүкіл әлемдегі әртүрлі кен орындарында ауыр мұнайдың едәуір қоры бар. Әлемде 810 миллиард тоннадан астам көлемді барланған қорларды тұтқырлығы жоғары (ауыр және аса ауыр) мұнайлар табиғи битумдар, мальталар, асфальттар, асфальтиттер, битумды құмдар құрайды, бұл көлемі жөнінен салыстырғанда жеңіл және орташа мұнайдың табиғи қорларынан асып түсуі мүмкін.

Ауыр мұнайдың әлемдік қоры бойынша Канада көш бастап тұр, екінші орында – Венесуэла, ал үшінші орында – Ресей тұр және дәл осы елдер ауыр мұнай шикізатын өндіру және өңдеу мәселелеріне қызығушылық танытқан алғашқылардың бірі болып табылады [14- 18].

Қазақстан аумағында тұтқырлығы жоғары мұнай және табиғи битумның (ТЖМ және ТБ) кен орындары көп мөлшерде кездеседі, дегенмен оларды өндіру қиын санатқа жатады. Анағұрлым ең ірі мұнай-газ кен орындары Қаражанбас, Солтүстік Бозашы, Қаламқас болып табылады, олардан алынатын жалпы қалдықтардың қорлары шамамен 160 млн т. құрайды [14].

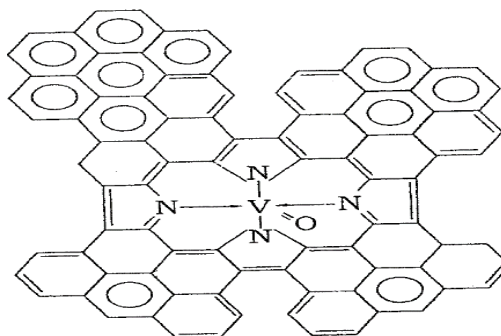
Мұнай өңдеу саласын дамыту жоспарындағы маңызды басымдықтардың бірі – бұл мұнай өңдеу тереңдігін арттыру. Ауыр мұнай шикізатын өңдеуді тереңдету, ұтымды және үнемді пайдалану мәселесін шешу үшін қолданыстағы мұнай өңдеу технологияларына өзгеріс енгізу қажет. Классикалық және дәстүрлі емес әдістерді біріктіру арқылы ауыр мұнай мен мұнай қалдықтарын өңдеу тереңдігін арттыруға күш салудың әлдеқайда болашағы бар және диссертациялық жұмыстың идеясы да осыған бағытталған.

1.2 Мұнай және мұнай өнімдеріндегі металлоорганикалық қосылыстар

Барлық мұнайдың құрамына кіретін негізгі элементтермен (C, H, S, N, O) қатар, құрамында аз мөлшерде (10^{-7} - 10^{-2} мас. %) басқа да микроэлементтер кездеседі. Қазіргі уақытқа дейін мұнайдан 50-ден астам микроэлементтер табылған: Fe, Ni, V, Al, Na, Ca, Cu, Mg, Mn, Ba, Si, Cr, Sn, Pb, K, Mo, Sr, Co, Be, Li, Ru, Ag, Bi, Ti, Cd, U, La, Ce, Nd, Th, Au, Sb, As, Zn, P, Cl, Br, I және т.б [19].

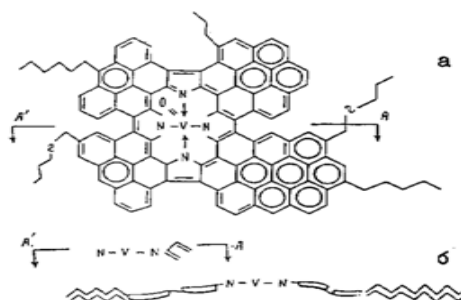
Мұнайдағы микроэлементтер келесі түрде кездеседі деп есептеледі: элементоорганикалық қосылыстар, металл тұздары, полилигандты (полидентантты) кешендер, ароматты ядросы бар π -кешендер, молекулаішілік (хелатты) кешендер. Соңғы айтылғандарға мысал ретінде металлпорфириндерді жатқызуға болады. Олар ванадилпорфиринді кешен түрінде (1-сурет) мұнайдың

құрамында кездеседі, ал кейбір мұнайдың құрамында олар мүлде кездеспейді. Сонымен қатар, олар құрылымы жағынан мұнайдың металды қосылыстарының ішінде ең көп зерттелген түрі болып саналады.

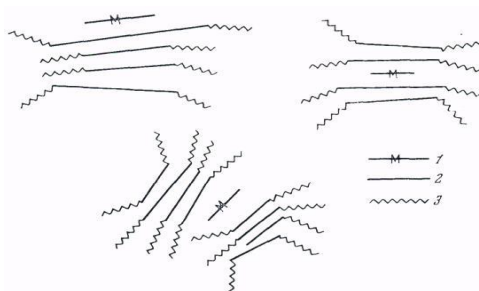


Сурет 1 – Мұнайдағы ванадил порфиринді кешендердің құрылымы [1]

Құрылымдық ұйымдағы порфиринтекес ванадийлі кешендердің екі түрі болатындығы белгілі [1]. Бір жағдайда кешендер қабаттардың ішкі қуыстарына енеді (2-сурет), ал екіншісінде – агрегаттардың қабаттарының арасында орналасады (3-сурет).



Сурет 2 – Асфальтен молекулаларының сызбанұсқалық (И.А. Посадов бойынша) көрінісі (а) және А-А қимасы түрінде (б) [19]

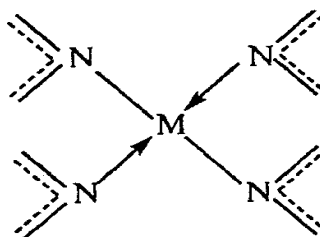


1 - металлпорфиринді кешен; 2 – конденсацияланған ароматты жүйе; 3 – шекті тізбектер [19]

Сурет 3 – Асфальтендердің блок молекулаларының (мицеллалармен) металлпорфиринді кешенді қосылыстармен гипотетикалық сызбанұсқасы

Мұнайдың порфиринді қосылыстары бес түрге жататын гомологтардың өте күрделі қоспасы екендігі жүргізілген көптеген зерттеулердің негізінде [20, 21] көрсетілген. Әр қатардағы жеке гомологтардың шегі алкил тізбектерінің бүйіріндегі метилен топтарының (CH₂) санымен ерекшеленеді. Бірінші қатардағы гомологтардың молекулалық массасы М, 375+14n өрнегіне бағынады, мұндағы 375 – этио-типті қарапайым ванадилпорфириннің массасы, ал n – метилен топтарының саны.

Мұнайдағы металдардың негізгі көзі мұнай түзуші организмдер және сондай-ақ адсорбцияланған немесе кейіннен енген (тау жыныстарының жылжуы немесе сулардың ағуы кезінде) микроэлементтер болуы мүмкін. Сонымен қатар, белгілі бір элементтердің құрамдарының арасында сызықтық байланыс болады. Мысалы, ванадийдің концентрациясы неғұрлым көп болса, күкірттің мөлшері соғұрлым жоғары, ал никельдің мөлшері азоттан біршама көп болады, жалпы алғанда, негізінен лиганд атомының мөлшері барлығынан да көп болады. Мұнайдағы металдардың бір бөлігі R-COOM немесе хелат кешені сияқты органикалық қышқыл тұздары түрінде болады, онда металл атомы порфирин циклінің координациялық орталығында немесе конденсацияланған ароматты фрагменттерінде де орналасады (4-сурет):



Сурет 4 – Порфириндердің координациялық көрінісі

Металдың негізгі бөлігі күрделі полидентатты кешендер түрінде болады, олардың көпшілігі M⁺A⁻ ерітінділері қатысында немесе мұнаймен тікелей байланыста болатын тау жыныстарының бетінде болатын металдармен иондық алмасуға (MA)_x түседі.

Мұнайдың металдық компоненттері мұнай кендеріндегі және оның өнімдеріндегі ванадий секілді элементтің құрамын салыстыруға болатындығы анықталған кезден бастап өзекті зерттеу тақырыбына айналды. Мысалы, ванадийдің концентрациясы мұнайдағы гудрон мен мазутта, пайыздың оннан бір бөлігіне жетуі мүмкін. Әдетте, металдармен байытылған мұнай ретінде құрамында V және Ni-дің орташа мөлшері 10⁻² % -ға жететін кен орнының мұнайы саналады. Құрамында ванадийдің мөлшері өте көп кездесетін мұнайға Венесуэла мұнайы жатады, онда бұл металдың концентрациясы 1,38·10⁻² % жетуі (тұзсыздандырылған мұнайда) мүмкін.

Барлық металл элементтері (Na, Ca, Al, V, Ni қоспағанда) мұнайдың жоғары температурасында қайнағанда қалдық фракциялары біркелкі түрде "шайылып" кетеді. Өңделмеген мұнайды айдаудан кейін алынатын ауыр мұнай қалдықтарында ванадийдің басым бөлігі (98%-ға дейін) шоғырланады.

Экстракция және адсорбциялық-экстракциялық бөліну кезінде ванадий мен никельдің ең көп концентрациясы бензолды еріткіштермен алынған ароматты фрагменттермен байытылған фракцияларға тән екені анықталды.

Мұнай құрамындағы ванадий мен никельдің қатынасында белгілі бір заңдылық бар; бір қызығы, бұл қатынас үнемі тұрақты болып табылады және мұнайдың жалпы қабылданған көрсеткіштерінің бірі болып саналады. Көне мұнайдан жас мұнайға дейін V/Ni қатынасының мөлшерінің төмендеу процесі және осы көрсеткіштің шекаралық мәні (палеозой және мезокайнозой мұнайлары арасында) бірлікке тең және жаһандық таралымға ие. Ванадий мен никель кешендері барлық қышқылды, негізді және бейтарап фракциялардың құрамында кездеседі және олар молекулалық массаларының кең таралу аймағымен сипатталады. Порфирин емес қосылыстардың модельдері ЭПР,- УК - және масс-спектрометрия мәліметтеріне, хроматографиялық және спектроскопиялық зерттеу әдістерінен алынған мәліметтерге негізделіп болжам жасалды.

Қазіргі уақытта ванадийі бар мұнай қосылыстарына басты назардың аударылу себебі, балама (мұнай) шикізатынан тек ванадийді алу мәселесімен ғана емес, сонымен қатар бұл металл мен оның қосылыстарының мұнай өңдеу құралдары мен мұнайды жағу қондырғыларына зиян келтіретіндігімен, мұнай өңдеу катализаторларының істен шығуымен турбореактивті, дизельді, газ турбиналық және қазандық қондырғылардың қызмет ету мерзімін қысқартумен байланысты. Бұл жағдайда пайда болған ванадийдің бейорганикалық қосылыстары (натрий ванадаттары) жоғары температурада беттердің коррозияға ұшырауына алып келеді және күлдің қарқынды түрде бөлінуінің негізгі себептерінің бірі болып табылады. Ванадийдің органикалық қосылыстары дайын мұнай өнімдерінің пайдалану өнімділігін төмендетеді, ал мұнай құрамындағы ванадилпорфириндер мұнайлы эмульсиялардың негізгі тұрақтандырғыштары болып табылады және бұл олардың ыдырауын қиындатады.

Порфиринді емес кешендермен қоршалған мұнайлы ванадий күкіртпен ішінара байланыста болады, сондықтан мазутты жағу кезінде атмосфераға ванадий V_2O_5 оксидімен бірге күкірт оксидтерінің SO_2 және SO_3 едәуір мөлшері бөлінеді. Сондықтан автобензин жанған кезде шығатын газдардан бөлінетін қорғасын оксидтерінен PbO және PbO_2 қоршаған ортаны қорғау сияқты, мұнай өнімдерінен де ванадийді бөліп алу өте маңызды болып табылады.

1.3 Ауыр мұнай шикізатын металсыздандыру әдістері

Мұнай шикізатынан элементтердің айтарлықтай көлемін алуға мүмкін болатындықтан металсыздандыру процестері маңызды болып табылады. Қазіргі уақытта мұнайдың тек органикалық компоненттерін ғана түрлендіретін процесс деп қарастыруға болатын мұнайды өндеудің әдістері іс жүзінде жүргізілмейді. Сондықтан мұнайдан металл компоненттерін алудың жаңа технологиялары заманауи мұнай химия өндірісінің маңызды экологиялық тұрғыдан таза бағыттарының бірі болып отыр.

Қазіргі уақытта өңделмеген мұнайдан металдарды алудың негізгі технологиялары физикалық және химиялық әдістермен жүзеге асады. Физикалық әдістер негізінен дистилляция немесе еріткішпен бөліп алу жолы болып табылатын асфальтсыздандырумен байланысты. Ауыр мұнай қалдықтарын өңдеудің сольвентті-адсорбциялық процестерінде белгілі бір немесе басқа микроэлементтердің негізгі бөлігін қамтитын компоненттерді жеке фазаға деструкциялық емес бөлу арқылы жүзеге асырады. Ауыр мұнай қалдықтарын тазарту мен өңдеудің деструкциялық емес процестері арасында ең көп таралғаны - сольвентті асфальтсыздандыру процесі. Бұл процестің нәтижесінде жеңіл көмірсутекті еріткіштердің әсерінен шайырлы-асфальтенді заттар мен металлоорганикалық қосылыстар бөлінеді, шикізаттың тұрақтылығы мен сапасы едәуір нашарлайды.

Шетелде мұнай өңдеу өнеркәсібінде қалдықтарды асфальтсыздандырудың экстракциялық процестерінің арасында кеңінен таралған "Kerr-McGee" фирмасы әзірлеген ROSE (Residual Oil Supercritical Extraction) процесін атап өткен жөн, бұл процесс бойынша қалдықтарды асфальтсыздандыру жоғары сыни жағдайларда алифатты еріткіштердің қатысында жүргізіледі. Металдардан жұтандатылған деасфальтизат катализдік крекинг немесе гидрокрекинг шикізаты ретінде қолданылады. Мұнайды металсыздандырудың осы технологиясы шетелдік МӨЗ-де 16 қондырғыда өнімділігі тәулігіне 750-ден 7950 м³-ге дейін болатын енгізуді жүзеге асыру басталды. Франция мұнай институты "Асваль" фирмасымен бірлесіп, жартылай өнеркәсіптік ауқымда (өнімділігі 32000 т/жыл) іске асырылған "Сольваль" процесін жариялаған болатын.

Асфальтсыздандырудың әртүрлі экстракциялық әдістерінің нұсқалары [22] жұмыста жинақталған. Осы процес бойынша жасалған жұмыс [23] үлкен қызығушылық тудырады. Жасалынатын техникалық шешімдердің бірегейлігі мұнай өңдеудегі көп сатылы экстракция процесінің ерекшеліктерін - мұнайды бейорганикалық қышқылдардың ерітінділерімен (немесе буларымен) байланыстыру болып табылады, бұл бейорганикалық компоненттердің таралу коэффициенттерінің өзгеруі арқылы оларды мұнайдан (органикалық фазадан) физика-химиялық қасиеттерін және өңдеуге түсетін мұнайдың құрылымдық құрамын өзгертпестен басқа фазаға бөлуге мүмкіндік береді.

Қайнау температурасы 300 °С-тан жоғары мұнай фракцияларының құрамында 90-60 көл. % пирролидон- 2 және 10-40 көл. % С₁-С₃ спирттерінің көлемдік қоспасымен жүзеге асырылды. Бұл жағдайда [24] авторлардың пікірінше металдардың мөлшері, атап айтқанда ванадий 10-15 есе азаяды.

Алайда, сольвентті процестер гудрондарға қарағанда одан да ауыр асфальт қалдықтарының пайда болуына әкеледі, сонымен қатар олар энергия сыйымдылығының жоғары болуымен, жоғары эксплуатациялық және күрделі шығындармен сипатталады.

Химиялық әдістерге гидрогенизацияға, висбрекинг пен кокстеуге қатысты термиялық процестер, сондай-ақ металсыздандырудың кешентүзуші агенттерін қолдану да жатады. Металсыздандырудың химиялық әдістері мұнай

компоненттеріндегі органикалық матрицаларындағы металдық байланысты бұзуды немесе мұнайдың металды компоненттерін басқа химиялық түрге ауыстыруды қамтиды, бұл олардың мұнайлы ортада ерігіштігінің төмендеуіне әкеледі. Мұнай мен мұнай өнімдерін металсыздандырудың жоғары деңгейіне оларды қышқылдармен өңдеу арқылы қол жеткізуге болады. Ең жиі қолданылатын қышқылдарға: күкірт қышқылы, түрлі сульфоқышқылдар (метансульфоқышқылы, п-толуолсульфоқышқылы, сульфобензой қышқылы, сульфосалицил қышқылы, сульфонил қышқылы), сутегі қатысындағы фторсутек қышқылы, полифосфорлы және фосфорлы қышқыл, гидроксикарбон қышқылдары жатады. Мұнайдың құрамындағы металдарды азайту үшін тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыш агенттер қолданылады [25].

Мұнайдың металды компоненттері кейбір химиялық қосылыстармен әрекеттескенде көмірсутекті ортада ерімейтін өнімдер түзеді.

Chamorro және бірлескен авторлар [26] микротолқынды қыздыру арқылы металдар мен күкіртті көміртекті материалдарға бөліп алуды зерттеді, микротолқынды сәулелену кезінде 15 минуттың ішінде қышқылды ерітіндіні қолдана отырып, Ni мен V бөліп алу дәрежесі сәйкесінше, 80 және 99 % -ға жеткен.

Вен және басқалары [27] судың қатысында металсыздандырушы агент ретінде натрий диметилкарбонатын қолдана отырып, Иран мен Шенгидің өңделмеген мұнайынан Ni мен V тазарту үшін микротолқынды қыздыруды пайдаланған. Техника-экономикалық негіздемеде температура 80-90 °C аралығында, микротолқынды әсер етудің қуаттылығы 100-800 Вт, өңдеу уақыты 5-60 минутты құрағанда жою дәрежесі Ni үшін 45-49 %, ал V үшін 70-87 % -ға дейін жететіні сипатталған.

Катионды крахмалдар (CS), карбоксиметилхитозан (КТ) және Шифф хитозаны негіздері секілді органикалық металсыздандырғыш агенттер микротолқынды әсер ету жағдайларында өздерінің тиімділігінің жоғары екендігін дәлелдеді. Орынбасу дәрежесі әр түрлі катионды крахмалдардың қатары еритін крахмалдың NaOH-пен және төрттік аммоний тұзынан тұратын этерификатор агентімен реакцияға түсіп, синтезделді. Катиондардың орынбасу дәрежесі неғұрлым жоғары болса, ауыр металдардың оң иондарының электростатикалық адсорбциясының әсері соғұрлым жоғары болады. Карбоксиметилхитозанды (СТ-50) металсыздандырушы агент ретінде қолданған кезде Ni және V-ді жою тиімділігі жұмсақ өңдеу жағдайларында сәйкесінше 69,8 % және, 93,7 % -ға жетті. Микротолқындар молекулалық қозғалысты күшейтеді деп есептелді. Органикалық қосылыстардың құрылымы Ni және V-ден босап, олар СТ-50-ге адсорбцияланады, амин- ($-NH_2$) және карбон ($-COOH$) топтарымен реакцияға түседі [28-30].

Микротолқынды сәулеленудің көмегімен металсыздандыру әдісі Ni мен V-ды жоюдың әсерін көрсеткенмен, анағұрлым төмен термиялық тиімділігі мен конверсияның жылдамдығы анықталды, сонымен қатар микротолқынды сәулеленудің механизмі әлі күнге дейін толық зерттелмеген [31].

Мұнай өнімдерін металсыздандырудың химиялық әдістерінің біріне ион алмасу хроматографиясы жатады. Мұнайдан немесе мұнай өнімдерінен металдарды жою үшін шикізат катион алмасушы материалдармен байланысқа түседі. КУ-1 катионитін қолданған кезде күл мен ванадийдің мөлшері 2,5 есе азаятындығы көрсетілген. Кейбір жағдайларда ванадийдің экстракциялану деңгейі 90%-ға дейін жеткен.

Құрамында металдың мөлшері жоғары болатын ауыр мұнай шикізатын катализдік емес және катализдік деструкциялық процестерде өңдеуге болады. Қазіргі таңда әлемдегі ауыр мұнай қалдықтарының жартысынан көбі (~57 %) катализдік емес деструкциялық процестердің көмегімен өңделеді, олардың ішінде висбрекинг, кокстеу және газдандыру кеңінен қолданылады. Термодеструкциялық процестерде негізінен шикізат молекулаларының ыдырау реакциялары (крекинг), сондай-ақ жоғары молекулалы тығыздалған өнімдерді қалыптастыру үшін циклдену және конденсация реакциялары қолданылады.

Жоғары сапалы мотор отынына деген сұраныс пен бағаның өсуіне, экологиялық нормалардың қатаңдауы және мұнайдың қазандық отындарына сұраныстың төмендеуіне байланысты катализдік деструкциялық процестерге, атап айтқанда катализдік крекинг пен гидрокрекингке көбірек көңіл бөлінуде, ауыр мұнай қалдықтарын өңдеу процестерінің арасында олардың үлесі шамамен 27%-ды құрайды және олар тұрақты түрде өсуде.

Соңғы уақыттарда гидропирилиз, гидрококстеу, гидровисбрекинг, донорлы-сольвентті крекинг сияқты термиялық және катализдік деп аталатын гидротермиялық процестердің арасында аралық типті процестердің даму бағыты байқалуда, алайда олар конверсия тереңдігімен шектелген, бірақ оларда ауыр мұнай қалдықтарындағы металдардың құрамына қатысты шектеулер болмайды [32-35].

Термиялық крекинг және висбрекинг процестері үшін (бұл процестер тек ауыр мұнай қалдықтарын, сондай-ақ металсыздандыру мен күкіртсіздендіру процесін өңдеуге арналған) конверсия тереңдігінің шектеулі болуы және алынатын өнімдердің сапасының төмендігі – басты кемшілік болып табылады.

Гидрогенизация процесінің негізі мұнайды немесе оның фракцияларын сутегі қатысында, қысыммен катализаторларды гидрожақсарту нәтижесінде металдардың 70 %-дан астамы тұндырылады. Шын мәнінде, бұл мұнай шикізатын металсыздандырудың адсорбциялық-катализдік процестерінің бір түрі, себебі мұнайдағы металды қосылыстардың бұзылуы катализаторда босатылған металдардың кейінгі адсорбциясымен бірге жүреді. Гидрогенизация әдістерінің адсорбциялық-катализдік әдістермен салыстырғандағы айрықша ерекшелігі – металдардың мұнай компоненттерінің органикалық матрицасымен байланысын бұзу негізінен мұнайдың құрамындағы металдармен байланысқан гетероатомдардың (N,S,O) көміртек атомдарымен байланысын гидрогенолиздеу арқылы жүзеге асырылады.

Әлемдік тәжірибеде мұнайдың қалдық өнімдерін металсыздандыру және күкіртсіздендіру немесе гидрореформуляциялаудың келесі процестері кеңінен таралған:

- гидротазалау RCD Unionfining (UOP LLC), RDS/VRDS/OCR (Chevron Lummus Global LLC), Hyvahl (Axens) [36,37]. Процесс сапалы қазандық отынын алу мақсатында құрамындағы күкіртті, азотты, асфальтендерді, металл қосылыстарымен қатар шикізаттың қалған қалдықтарының мөлшерін азайтып, оларды одан әрі гидрокрекинг, кокстеу мен катализдік крекингте өңдеуге арналған;

- гидровисбрекинг-акваконверсия [38]. Intever SA және UOP компаниялары әзірлеген бұл технология висбрекинг жағдайында шикізатқа сумен (бумен) бірге асыл емес металдар негізіндегі екі катализатордың композициясын енгізу есебінен сутекті судан алуға мүмкіндік береді. Акваконверсия процесінде шикізаттың өте жоғары конверсиясы кезінде қазандық отындарының анағұрлым ауыр компоненттерінің тұтқырлығының едәуір мөлшерде төмендеуін қамтамасыз етеді;

- гидрокрекинг (HC) (Hydrocarbon Technologies), LC-Fining (Chevron Lummus Global LLC), H-Oil (IFP) [39,40]. Жоғары сапалы дистилляттар мен тазартылған аз күкіртті қазандық отынын алу мақсатында аспалы катализаторы бар реакторлардағы қалдық шикізаттарын катализдік гидрокрекингілеуге және күкіртсіздендіруге арналған.

Металсыздандыру бойынша қондырғылардың өнеркәсіптік тәжірибесі Канадада іске қосылған [41]. Гидрокатализдік металсыздандыру мұнай өнімдерінің эксплуатациялық қасиеттеріне теріс әсер ететін басқа гетероатомдарды бастапқы шикізаттан шығарумен қатар жүреді. Мұнай қалдықтарынан 60-80% ванадий мен никельді бөліп алуға және күкірт мөлшерін 30 % -ға азайтуға мүмкіндік беретін стационарлы катализаторларда сутектің қатысында жүретін металсыздандыру процесі [42] жұмыста сипатталған. Металсыздандыру үшін металл бойынша жоғары адсорбциялық сыйымдылықты (кемінде 30-40 %) қамтамасыз ететін, құрылымды және құны төмен болатын катализаторлар қолданылады.

Күкіртсіздендірудің әсерін жоғарылату үшін процесс 2-3 сатыда жүзеге асырылады. Бірінші сатыда металдармен улануға төзімділігі жоғары және салыстырмалы түрде күкіртсіздендіру қабілеті жақсы катализаторлар, ал екінші сатыда – күкіртсіздендіру қабілеті жоғары катализаторлар қолданылады. Металсыздандырудың жалпы жиынтық дәрежесі 90 %, күкіртсіздендірудікі 75-80 % болады.

Катализдік және гидрокатализдік процестер үшін дистиллятты өнімдер мен газдардың шығымының сапасы анағұрлым жоғары параметрлермен сипатталады. Алайда, сутек пен катализаторлардың көп мөлшерде тұтынылуына байланысты олар үшін күрделі және эксплуатациялық шығындар да өте маңызды. Сонымен қатар, олар салыстырмалы түрде шикізаттан күкіртті, металдарды және коксті қолайлы өңдеу тұрғысынан бейімделген, бұл процестерде ауыр мұнай қалдықтарын әртүрлі процестермен алдын-ала металсыздандырғаннан кейін ғана өңдеуге болады.

Бірқатар компаниялар (JetShear - Fractal Systems, PetroSonic - Sonic Technology, Sonocracking – SulphCo, Genoil процесі) мұнайдың сапасын

жақсартудың басқа дәстүрлі емес (акустикалық, микротолқынды, энергияны үнемдейтін төмен температуралы радиациялық крекинг технологиялары және т.б.) әдістерін әзірлеуде. Дегенмен, бұл әдістердің іргелі және теориялық негіздері жеткіліксіз болғандықтан, сипаттамалары бойынша термокатализдік крекинг технологияларынан едәуір төмен болып саналады.

Мұнайды жақсарту процестерінде инновациялық бағыт болып табылатын тұтқырлығы жоғары мұнайды (ТЖМ) өңдеудің радиациялық технологиясы екі негізгі нұсқада болады: төмен температуралы радиациялық крекинг (70-200 °С) [43] және радиациялық-термиялық крекинг (350-420 °С) [44]. Төмен температуралы радиациялық крекинг ең жоғары энергия үнемдеуді қамтамасыз етеді және іс жүзінде қалдықсыз технология болып табылады. Өңдеудің тікелей өнімі ішінара тазартылған мұнай (яғни, құрамында жеңіл фракциялары көп, бірақ ауыр қалдығы бар мұнайлар) болып табылады. Толығымен тазартылған мұнай (ауыр қалдықсыз) немесе тауарлық мұнай өнімдері базалық өнімді айдау арқылы алынуы мүмкін.

Радиациялық-термиялық крекинг біршама көп энергияны қажет етеді және жанама өнімдердің (газдар мен кокстелетін қалдықтардың) пайда болуы бірге жүреді. Алайда, технологияның бұл нұсқасының негізгі артықшылығы - бір сатылы процесте жоғары сапалы синтетикалық мұнай алу мүмкіндігінің болуы.

Мұнайдан металдарды тазартудың электрохимиялық әдістерін әзірлеуді, өңделмеген мұнайды немесе оның фракцияларын асфальтсыздандыру және металсыздандыру әдісін дәстүрлі емес деп атап өтуге болады [45]. Мұнайдың тұтқырлығын азайту үшін оны еріткішпен сұйылтудың, оларды мұнай ағынында пайдалану үшін тазартудың мүмкін еместігі, қолданылатын реагенттерді қосымша тазарту немесе оларды кәдеге жаратудың қажеттілігі осы әдістердің кемшілігі болып табылады [46].

Мұнайды өңдеу процестері бір-бірінен ұзақтығымен, реакцияның жүру шарттары бойынша ерекшеленеді, ал әртүрлі кен орындарындағы мұнайлардағы микроэлементтердің мөлшерінің өзі өте кең ауқымда өзгеріп отырады. Сондықтан, ұқсас әдістермен алынған мұнай өңдеудің соңғы өнімдері құрамы жағынан әртүрлі болады және олардың химиялық құрылымын анықтау үшін терең зерттеулерді қажет етеді.

1.4 Мұнай қалдықтарын металсыздандырудың термоадсорбциялық әдістері

Мұнайдан металды және шайырлы-асфальтенді компоненттерді бөліп алудың өнеркәсіптік ауқымда кеңінен қолданылатын нұсқаларының бірі - адсорбциялық әдістер шайырлы-асфальтенді компоненттердің (ШАК) жоғары адсорбциялық қабілетіне және соңғы өнімдегі ауыр металдардың негізгі үлесінің азаюына негізделген. Бұл әдістер екі нұсқада жүзеге асырылады:

- таза адсорбциялық, бұл әдісте бастапқы мұнайдың құрамындағы ШАК өзгеріске ұшырамай адсорбцияланады. Адсорбенттер ретінде ұнтақталған және түйіршектелген қатты материалдар: табиғи сазбалшықтар, техникалық көміртек

(күйе), аэрогель, металлургия өнеркәсібінің қалдықтары, никель, темір немесе ренийдің кобальті және т.б. адсорбенттер қолданылады;

- бастапқы шикізатты термиялық (жеңіл термиялық крекинг) өңдеудің үйлесімділігі, металды қосылыстардың тиісті адсорбенттермен ыдырауы немесе түрленуі арқылы жүреді.

Термоадсорбциялық тазарту процестерінде сольвентті асфальтсыздандыру процесінде түзілетін қиын кәдеге жаратылатын асфальтит болмайды [47].

Мұнай өндеуде көмірсутек қалдықтарын термоадсорбциялық тазартудың төрт негізгі процесі қолданылады: АҚШ-та жасалынған ART (Asphalt Residual Treating – қалдықтарды асфальтсыздандыру) және 3D (дискриминациялық деструктивті дистилляция) және Ресейде жасалынған АКТ (адсорбциялық - контакті тазалау) және ЭТКК (экспресс-термоконтакті крекинг) [48]. ART және АКТ процестері лифт-реакторлық типті адсорберлер, ал 3D және ЭТКК процестері - адсорбер реакторлар ретінде, шикізаттың адсорбентпен ультрақысқа жанасу уақыты бар процестер болып табылады.

Өнеркәсіпте игерілген осы түрдің алғашқы процестерінің бірі - ART процесі (Asphalt Residual Treating; қалдықтарды асфальтсыздандыру), бұл шикізаттың ішінара булану процестерінің және адсорбенттің сұйытылған қабатындағы декарбонизациялану мен металсыздандырудың үйлесімі арқылы жүзеге асады.

Бұл процесті жүзеге асыру үшін қуаттылығы жылына 2,5 млн. т құрайтын өнеркәсіптік қондырғы 1983 жылы АҚШ-та пайдалануға берілді. ART технологиясының процесі көбінесе лифт-реакторлы катализдік крекинг технологиясын еске түсіреді, бірақ адсорбент регенерациясының түгін газдарын күкірт оксидтерінен тазартатын қосымша блогы бар. Процесс 0,1-0,2 МПа қысымда және 450-550°C температура аралығында жүреді. Шикізат лифт-реакторда буланып минималды конверсияға ұшырайды, бұл өз кезегінде сұйық өнімдердегі сутегі атомдарының сақталуына мүмкіндік береді. Шикізаттың термолабильді шайырлы-асфальтенді бөлігі ішінара термиялық ыдыраумен адсорбцияланады. Көмірсутектерді буландырғаннан кейін адсорбент кокс шөгінділерін күйдіру арқылы қайта қалпына келеді және лифт-реакторға қайтарылады, онда шикізат пен адсорбенттің жанасу уақыты катализдік крекинг қондырғыларындағы шикізат пен катализатордың жанасу уақытына карағанда біршама аз болады.

Адсорбенттің құрамындағы ванадий мен никельдің мөлшері 30 г/кг жетеді. Пайдаланылған адсорбент қоқысқа тасталады, бірақ қажет болған жағдайда және экономикалық тұрғыдан тиімді болса, ванадий мен никельді алу үшін де қолдануға болады. Адсорбент ретінде асфальтендер мен металдарға ұқсастығы жақын меншікті беті төмен (шамамен 15 м²/г) болатын каолин негізіндегі микросфералық инертті «Арткат» сауда атауы бар адсорбент қолданылады [49]. Бұл адсорбенттің бағасының жоғары екендігін айта кету керек және сонымен қатар, жұмыс кезінде процесс тек жоғары температурада жүретіндіктен, көп мөлшерде кокс шөгінділерінің түзілуіне байланысты адсорбент жойылып кетеді. ART қондырғысын пайдалану тәжірибесі, мысалы, ауыр араб мұнайының мазутын өңдеу кезінде жеңіл және ауыр газойльдардың жиынтық

шығымы шамамен 70 %-ды, көмірсутекті газдардікі C_3-C_4 – 3-8 %-ды, бензиндікі -13-17% -ды, кокстікі - 10-12% -ды құрайтынын көрсетті. Жалпы күкіртті жою дәрежесі 30-50%-ға, ал азотты қосылыстарды 35-50% -ға органометалды қосылыстарды 95% - ға дейін жоюға болады екен. Шикізаттың кокстелуі 65-75 %-ға дейін төмендейді. Тазарту процесін жүзеге асыру нәтижесінде жеңіл және ауыр газойльдердің металсыздандырылған және асфальтсыздандырылған қоспасы катализдік крекингтің жоғары сапалы шикізаты болып табылады және ондағы бензиннің шығымы 42 мас. %-дан асады.

АКТ (адсорбциялық -контактілі тазалау) процесі Ресейде, Жалпыодақтық (Жалпыресейлік) мұнай өңдейтін ғылыми-зерттеу институтында 1980-1990 жылдары жасалған болатын. Техникалық және құрылғылық рәсімделуіне және тиімділігі бойынша АРТ процесіне ұқсас болып келеді. Ал адсорбент ретінде табиғи ұсақ түйірлі каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) қолданылады, ол өзінің сипаттамалары бойынша жалған сұйық қабаты бар крекинг катализаторларына жақын, бірақ катализдік белсенділігі мен меншікті беті төмен және кокс пен металдарға ұқсастығы жоғары болып келеді. Шикізатты жеткізудің жалпы жылдамдығы 20 сағ^{-1} құрайды, жанасу уақыты 0,5 с және реактордағы температура $520 \text{ }^\circ\text{C}$ болған кезде процесс жүзеге асырылады. Қатты ұсақ түйіршікті адсорбент реактор мен регенератордың арасында айналады. Реакторда адсорбент пен қатты бөлшектер байланысқан кезде шикізаттың жеңіл компоненттері буланып, құрамында металдар, күкірт және азоты бар шайырлы-асфальтенді заттар осы бөлшектердің бетіне түседі. Шикізаттың жоғары молекулалық компоненттерінің кейбір бөлігі жеңіл өнімдер мен коксті түзу үшін крекингке ұшырайды. Кокстелген адсорбент реактордың десорбция аймағында буланып, тотықтырғыш регенерацияға ұшырайды және регенераторға қарай тасымалданады.

Қазіргі таңда мұнай мен мұнай өнімдерінен асыл, түсті және сирек кездесетін металдарды ілеспе өндіру үшін болашақта қолданысқа ие болатын иониттер жасау қызығушылық тудыруда. Металл иондарына қатысты жаңа ионит редоксының сорбциялық қабілетіне зерттеу жүргізу мұнайдан ванадий алудың инновациялық әдісін жасауға мүмкіндік береді [50].

Бейорганикалық сорбциялық материалдар арасында цеолиттер практикада кеңінен қолданылады. Термиялық және радиациялық тұрақтылық, жоғары селективтілік, жақсы сорбциялық қасиеттер көрсететін және оларды түйіршік түрінде алуға мүмкін болатын мұндай материалдарды қолдану өте тиімді болып келеді. Алайда алюмосиликаттар қышқылдық және негіздік ортада бұзылатындықтан және химиялық тұрақтылығы төмен болғандықтан, олардың жұмыс істеу ұзақтығы мен қолданылу аймағы анағұрлым айтарлықтай қысқарады. Сондықтан ион алмасушы материалдардың жаңа түрлерін іздеу бойынша зерттеу жүргізу өте өзекті болып отыр.

Қазіргі заманғы әдебиеттерге талдау жүргізгенде [51-55] цеолит негізіндегі материалдарға металл нанобөлшектерін енгізу арқылы көптеген зерттеулер жүргізілген және олардың катализдік жүйелердің қолданылу саласына арналған

жарияланымдар санының едәуір қарқынды өскені көрсетілген. Наножүйелердің беттік энергиясының жоғары болуы оларды көптеген катализдік өндірістерде қолдануға мүмкіндік береді, өйткені бұл қасиет технологиялық процестерді дәстүрлі түрде қабылданған жағдайға карағанда карапайым түрде жүргізуге мүмкіндік береді. Ванадий және титан оксидтері негізінде жасалған наноматериалдар химия мен технологияда кеңінен қолдануға мүмкіндік беретін ерекше қасиеттерге ие.

Әдетте ванадий-титан катализаторларын дайындау кезінде ванадийдің бастапқы қосылысы ретінде суда еритін белгілі ванадий қосылыстары қолданылады, бірақ көбінесе ванадий пентаоксидін қымыздық қышқылында немесе күкірт қышқылды ванадилде еріту арқылы дайындалған ванадил оксалаты пайдаланылады. Титанның бастапқы қосылысы ретінде негізінен анатаз құрылымы бар титан диоксиді қолданылады. Кейбір жағдайларда рутил құрылымы бар титан диоксидін қолдану ұсынылады, элементтер тағы да суда еритін қосылыстардың негізінде енгізіледі.

Осы тұрғыдан алғанда, нано- және микрокеукті құрылымы бар гетероқаңқалы қосылыстар, атап айтқанда, көптеген табиғи негізді титансиликаттар және олардың синтетикалық аналогтары ерекше қызығушылық тудырады. Әдеби деректерге [56] талдау жүргізгенде гетероқаңқалы нанокеукті құрылымы бар титансиликаттардың бірнеше кластары бар екені көрсетілген. Олардың ерекше қасиеттері ион алмасушы функционалды топтарының болуына және белгілі бір иондар мен молекулаларға селективті түрде ықпал ететін кристалл торларының геометриялық параметрлерінің болуына негізделген. Химиялық тұрақтылығының жоғары болуы мұндай материалдарды қарқынды ағындарды атап айтқанда, белсенділігі жоғары сұйық радиоактивті қалдықтарды (СРҚ) тазарту үшін пайдалануға мүмкіндік береді.

Ең көп зерттелген және қолданылу аймағы да кең ETS типті синтетикалық титансиликаттар болып табылады. Сонымен, ETS-4 типті титансиликаттар өзін газдарды (сутегі, оттегі, азот, метан және т.б.) бөлуге арналған тиімді молекулалық елеуіш ретінде және бірвалентті катиондарға Cs, Rb, Tl, Ag карағанда белсенді катион алмастырғыш ретінде көрсетті. ETS-4-тің түрлендірілген түрі болып табылатын ETS-10 титансиликатының қаңқалары одан да кең кеуктерге ие, бұл оны салыстырмалы түрде "қаңаң" жағдайларда жүргізілетін бір, екі типті, үш валентті катиондарды сорбциялау процестерінде қолдануға мүмкіндік беретініне негізделген. Оптикалық инертті SiO₂ ортада ETS-10-ның құрамында титаноксидті полиэдрлер тізбегі болады, бұл оның сызықты емес оптикалық қасиеттерінің пайда болуына әкеледі. ETS-10-ның тотығу-тотықсыздану қасиеттері Ti бөлшегінің Na көмегімен Ti-ға дейін тотықсыздануына негізделген, бұл оны электроникада қолдануға мүмкіндік береді.

Титан атомдары құрамының, локализациясының және координациялық күйінің әртүрлі болуынан MSM-41 типті титанды кремнийлі мезокеукті материалдарды зерттеуге ғалымдар басты назарын аударуда [57, 58].

Титан атомы біркелкі таралып, беттік қабаты жетілген және салыстырмалы түрде кең (3-4 нм) кеуегі бар реттелген алтыбұрышты кеңістікті ұйымда органикалық қосылыстар пероксидті тотықтырғыштармен реакцияға түскенде Ti-MCM-41 катализдік белсенділік көрсетеді [59-61]. Алайда, Ti-MCM-41 зерттеу барысында олардың кішкентай органикалық молекулаларда (мысалы, этилен, пропилен немесе кротил спирті сияқты) тотығу реакцияларының белсенділігі титанды цеолиттерге қарағанда төмен екендігі анықталды. Бір жағынан қарағанда, цеолиттердің кеуегінің диаметрінің кішкентай болуына байланысты «жұмыс істемейді» немесе конденсацияланған ароматты қосылыстар секілді көлемді органикалық молекулалардың тотығуы кезінде гетерогенді катализаторлар сияқты тиімділігі төмен болады. Сонымен қатар, цеолит бөлшектерінің ішіне/сыртына қарай молекулалары мен реакция өнімдерінің диффузиялану жылдамдығының төмен болуы және реакция өнімдерінің цеолиттің микрокеуектерін бұғаттауы мүмкін екендігі негізгі шектеулер болып табылады. Ti-MCM-41-тің катализдік белсенділігін арттыруға мүмкін болатын жолдарының бірі цеолит бөлшектерін (құрылым фрагменттерін) қамтитын гибриді (композициялық) материалдарды жасау арқылы олардың беттік құрылымын дамытып, микро- және мезокеуектерді біріктіру керек. Бұл жағдайда MSM-41 мезокеуектері тасымалдаушы кеуек ретінде қызмет етеді, ал катализдік түрлену цеолиттің нанобөлшектерінде жүреді. Мұндай материалдарды жасау кезінде бірнеше принциптік тәсілдер болуы мүмкін. Олардың бірі - детемплантталған мезокеукті материалдардың қабырғаларын цеолиттеу болып табылады. Бұл ретте цеолиттік синтезде пайдаланылатын темплаттардың сілтілігінің жоғары болуы салдарынан мезокеукті материалдардың кремнийлі немесе титан-кремнийлі қаңқасы ішінара біртіндеп еруі және ерітілген заттардың цеолит бөлшектері түрінде қайта шөгуі мүмкін. Осы әдіспен цеолиттеу үшін ең қолайлы нысан SBA-15 типті материалдар болып табылады [62]. MCM-41-де мезокеуектердің қабырғалары тым жұқа болатындықтан цеолиттеудің қатаң жағдайларына төтеп бере алмайды және мезофазаның толық жойылуына әкеледі [63-65]. Сондықтан MCM-41 типті композитті микромезокеукті материалдарды алу үшін мысалы, темплатты синтез процесінде MCM-41 құрылымына TS-1 зольдерінің нанобөлшектерін агрегациялау арқылы болашақта басқа әдіс қолданылуы мүмкін [66].

Титан диоксиді (TiO_2) тотығу-тотықсыздану процестерінің катализаторлары үшін анағұрлым қызығушылық тудырған тасымалдағыштардың бірі болып табылады, себебі басқа минералды төсеніштерден (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO және т.б.) айырмашылығы, егер тотықсыздандырғыш ортада қыздырылса, ол салыстырмалы түрде төмен температурада (470-570 K) оңай қалпына келеді ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$) және бұл енгізілетін компоненттердің қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді [67-69]. Титан диоксиді үшін үш тұрақты полиморфты кристалды түрленулер бар: рутил, анатаз және брукит, олардың біріншісі термодинамикалық тұрғыдан ең

тұрақтысы (әдетте анатаз бен брукиттің рутил фазасына ауысуы 650-900 °C аралығында жүзеге асырылады) болып келеді [70, 71].

Катализде титан диоксиді басты жағдайда анатаз немесе рутил (кейде) түрінде қолданылады. Ванадий-титанды жүйелер көмірсутектердің парциалды тотығуы және газ қоспаларынан азот оксидтерін жою секілді өнеркәсіптік маңызды процестерде катализаторлар ретінде кеңінен қолданылады. Сондықтан V_2O_5/TiO_2 жүйелерінің құрылымы мен қасиеттерін зерттеуге әртүрлі зерттеу әдістері қолданылып, көптеген жұмыстар жүргізілген.

[72] жұмыста молекулалық-дисперсиялы дизайн (МДД) әдісі арқылы мезокеуекті титан оксидіне V_2O_5 енгізу арқылы алынған ванадийтитанды оксидті катализаторының қасиеттері зерттелген. Мезокеуекті TiO_2 EISA (буланудан туындаған өзіндік жинақталу) әдісімен синтезделіп, содан кейін термиялық тұрақтылықты арттыру мақсатында аммиакпен өңделген. Нәтижесінде алынған мезокеуекті титан оксиді жоғары тұрақтылықты және жоғары меншікті беттік ауданды ($\sim 350 \text{ м}^2/\text{г}$) көрсетті. Ванадий оксиді ванадил ацетилацетонаты кешенін қолдана отырып МДД әдісімен енгізілді, ол тоқпен ауа ағымында бақыланған 300°C температурада кептірілгеннен кейін VO_x -қа айналған. Титан оксидінің микроқұрылымының және кеуектілігінің сипаттамалары V-дің ең жоғарғы құрамында (0,4 ммоль/г) да сақталады және бұл -196°C кезінде N_2 сорбциясының өлшемдерімен расталған. КШ-спектроскопиясынан алынған деректер зерттелетін V-құрамды катализаторларда оқшауланған ванадий кешендерінің болуын көрсетеді, ал УК және көрінетін аудандардағы диффузиялық шағылысу спектрлері V_2O_5 концентрациясының жоғарылауымен ванадий полимерлі қосылыстарының үлесінің артуын көрсетеді.

Салех және басқа да авторлар [73] V_2O_5 -тің TiO_2 -нің (анатаздың) бетімен $110-750^\circ\text{C}$ аралығында әрекеттесуін зерттеген. V_2O_5/TiO_2 (анатаз) жүйесі лазерлі КШ-спектроскопия, ИКФП-спектроскопиясы, рентгендік дифракция, термогравиметриялық талдау және БЭТ өлшеу әдістерімен зерттеліп, сипатталған. Ванадийдің мөлшері жоғары болатын үлгілерде V_2O_5/TiO_2 (анатаз) жүйесінің күйі қыздыру температурасына қатты тәуелді екендігі көрсетілген. Енгізілген ванадий-оксидті фазаның морфологиясы да қыздыру температурасына тәуелді болады. Төмен температурада ($110-200^\circ\text{C}$) бастапқы ванадий тұзын қыздырғанда, ванадий ванадил оксалаты түрінде болады. Температураны $350-575^\circ\text{C}$ аралығына көтергенде ванадий оксиді титаноксидті тасымалдаушының бетін толығымен жабады және V_2O_5 кристаллиттері оксидтіванадийлі қосылыстардың монокабаты түрінде болады. Қыздыру температурасы $\geq 575^\circ\text{C}$ болған жағдайда, қолданылатын тотықтырғыш фаза TiO_2 (анатаз) тасымалдағышымен әрекеттесіп, қатты ерітінді $V_xTi_{1-x}O_2$ (рутил) түзеді және сонымен қатар, ванадийдің бір бөлігі титаноксидті тасымалдағыштың бетінде оксидті ванадилді қосылыстардың толық емес монокабаты түрінде болады.

Авторлар [74] енгізілетін ванадий оксидінің тасымалдағышпен әрекеттесу процесі кезінде $V_xTi_{1-x}O_2$ (рутил) фазасының түзілуі үшін V_2O_5 құрамында

кристаллиттердің болуының маңызды екенін атап өтті. Сонымен қатар, V_2O_5/TiO_2 (анатаз) үшін ДТРСРП-спектроскопиясынан алынған мәліметтер әртүрлі температурада кептірілген үлгілерде $VxTi_{1-x}O_2$ (рутил) фазасы түзілмес бұрын ванадийоксидті қосылыстардың бетіндегі моноқабатта алдымен кристалды V_2O_5 түзілетіндігін көрсетеді. Дель Арко және басқалары [75] TiO_2 -не (анатазға) енгізілген ванадий (V) және молибден (VI) оксидтерінің беттік қасиеттерін және 773K температурада белсенді компоненттерді енгізерден бұрын және одан кейінгі осы үлгілердің кеуектілігіне термиялық өндеудің әсерін зерттеді. Егер бастапқы тасымалдағыш ретінде MoO_3/TiO_2 үлгілерін қыздыру процесінде меншікті беттің біртіндеп төмендеуі байқалса, бірақ MoO_3 кеуектің құрылымына әсер етпеген болса, онда TiO_2 -ге V_2O_5 енгізу кезінде кеуекті құрылымның бұзылуына және меншікті беттің күрт төмендеуіне әкелді, бұл тасымалдағыштың алдын-ала термиялық өндеудің өтуіне байланысты емес екенін көрсетеді. Сонымен қатар, екі жағдайда да рутилдену (яғни, анатаздың рутилге айналуы) байқалмады. Бұл нәтижелер ванадий пентаоксиді титан оксидіне енгізілген кезде V_2O_5 көлемдік фазасының топталуымен, ал молибден (VI) оксидін қолданған кезде оксидантты тасымалдағыштардың бетінде жұқа MoO_3 қабықшаларының пайда болатындығымен түсіндіріледі. Екі оксид те (V_2O_5 және MoO_3) қабатты құрылымға ие болғанымен, MoO_6 октаэдрлері VO_6 октаэдрлерімен салыстырғанда аз бұрмаланған болып келеді, MoO_3/TiO_2 (анатаз)–катализаторларына қарағанда, V_2O_5/TiO_2 (анатаз) үлгілерінің айырмашылығы беттік қабатын сипаттауға арналған эпитаксиалды модельді қолдануға болмайды. MoO_3/TiO_2 (анатаз) – катализаторларының бетіндегі MoO_3 қабатының эпитаксиалды өсуінің жеңілдігі (100) және (010) MoO_3 жазықтықтары (100) және (010) анатаздың тиісті жазықтықтарына оңай "бекітілуі" мүмкін. Бұл V_2O_5/TiO_2 (анатаздың) үлгісінің жағдайында мүмкін емес болғандықтан, ванадий (V) оксидінің қолданылатын фазасының өсуі V_2O_5 аралшықтарының (алайда, тасымалдағыштың бетінің бір бөлігі жабылмаған күйінде қалады) пайда болуына әкеледі. Сонымен қатар, бұл V_2O_5 кристаллиттерінің өсуі біркелкі емес жағдайда өтетіндіктен TiO_2 бөлшектерін біріктіруі мүмкін және олардың кеуекті құрылымның бірігуіне немесе бұзылуына әсер етуі мүмкін. Керісінше, TiO_2 кристаллиттерінің бетінде эпитаксиалды түрде өсетін MoO_3 жағдайында бөлшектерінің арасындағы саңылаулар бұзылмайды және MoO_3/TiO_2 үлгілерінің меншікті бетінің күрт төмендеуі болмайды.

Николь және оның әріптестері [76] титан диоксидінің бетіне иммобилизацияланған V_2O_5 моноқабаттары мен полиқабаттарының құрылымын зерттеу үшін модельдік жүйені ұсынды. Жүйе ретінде алюминий нитридін тақтайшасы алынып, оған 200 нанометрлі болатын алтын қабатын себеді; алтын қабатының үстін қосымша 5 нанометрлі титан қабатымен қаптайды, ол бөлме температурасындағы ауада TiO_2 -ге оңай айналады. Ванадий (V) оксиді титан оксидінің бетіне ванадил үш-изо-пропоксидінің кешенін енгізу арқылы (нәтижесінде, соңғы TiO_2 гидроксил топтарының беттік реакциясы) жүргізіледі, содан кейін жүйені ауада 300°C температурада қыздыру арқылы

қолданады. РФЭС, CO_2 және оттектің адсорбцияланған термодесорбциясы әдістерінің көмегімен бір және төрт ретті имплантацияланған $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ үлгілерінде төрт түрлі құрылымды анықтады. Бір ретті имплантацияланған үлгі негізінен дисперстілігі жоғары V^{4+} иондарының толық емес (тасымалдағыштың бетін жартылай жабады) біртекті емес моноқабаттан және титан оксидінің бетімен тығыз байланысқан тотығу күйі жоғары болатын ванадий оксиді фазасының агломераттарының аз мөлшерінен тұрады. Сіндіру мөлшерінің артуы TiO_2 бетін V^{4+} иондарымен қаптау деңгейінің жоғарылауына және әсіресе ванадий оксиді фазасының агломераттарының өсуіне әкеледі. Жоғары деңгейде көрсететін микроскоптың көмегімен бұл агломераттардың мейлінше ретсіздендірілгендігін және олардың белгілі тәртібі жоқ екендігі анықталды. Ванадий иондарының тотығу күйі моноқабаттардан полиқабаттарға ауысқан кезде жоғарылайды, жоғары дисперсті ванадий оксиді $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ бір ретті сіндірілген үлгідегі оттегі алмасуы әлдеқайда жеңіл, ал CO_2 қиынырақ адсорбцияланады, төрт ретті сіндірілген үлгідегі ванадий оксидінің агломераттары үлкенірек болады.

Адсорбент ретінде сұйық мұнай өнімдерін алу үшін синтетикалық материал қолданылады, оның негізін реакциялық массаға суспензияланған түрде енгізілетін $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, гидроксилапатит құрайды [77]. Ауыр мұнай шикізатын металсыздандыру адсорбенттің қатысуымен жүреді және процесс $200\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ температурада жүзеге асырылады. Бұл өнертабыс мұнай өңдеудің әртүрлі процестері үшін тазартылған шикізатты алу мақсатында мұнай қалдықтарын қайта өңдеу тәсілдеріне және реакция массасына ұнтақ түрінде енгізілген адсорбентті пайдалану арқылы өнеркәсіптік қызығушылық тудыруы мүмкін ауыр металдарды бөлу мен шоғырландыру тәсілдеріне жатады. Шешілетін техникалық міндетке ауыр мұнай шикізатын адсорбциялық металсыздандыру процестері үшін байланыс материалдарының тиімділігін арттыру, арзандату және ассортиментін кеңейту жатады.

Қойылған міндеттер жоғары температурада адсорбенттің қатысуымен ауыр мұнай шикізатын металсыздандыру арқылы сұйық мұнай өнімдерін алу тәсілімен шешіледі, ал адсорбент ретінде реакциялық массаға суспензияланған түрде енгізілетін $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, құрамды синтетикалық гидроксилапатит пайдаланылады және процесс $200\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ температурада жүргізіледі.

Гидроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ шикізат молекулаларымен ең үлкен жанасу бетін қамтамасыз ету үшін ұсақ дисперсті күйде мұнай шикізатына енгізіледі. Нәтижесінде, біріншіден, ауыр металдарды жоюдың жоғары деңгейіне қол жеткізіледі. Екіншіден, байланыс материалының суспензияланған формасы ұқсас технологияларда жиі кездесетін түйіршікті затпен салыстырғанда тиімді болғандықтан, металсыздандырудың ұқсас деңгейіне жету үшін суспензияланған сорбенттің аз шығыны қажет. Адсорбенттің мұнай қалдықтарымен байланысы $200\text{-ден } 250\text{ }^\circ\text{C}$ -қа дейінгі температура аралығында жүреді, яғни энергия шығыны аз болады. Қоршаған ортаны қорғау жөніндегі талаптардың күшеюі пайдаланылған сорбентті ұтымды кәдеге жарату мәселелерін шешуді көздейді. Пайдаланылған адсорбент металдарды бөліп

алынғаннан кейін асфальтобетонды қоспаларды өндіру процесінде толтырғыш түрінде шикізат тотығын катализдейтін қоспа ретінде жойылуы мүмкін. Ұсынылған байланыс материалы синтетикалық, бірақ оны синтездеу технологиясы қатты немесе сұйық қалдықтардың пайда болуымен байланысты емес және өте қарапайым, сонымен қатар, қол жетімді реагенттерді қолдануға негізделген.

Сонымен, қазіргі уақытта қолданылатын құрамында металдар мен күкірттің мөлшері жоғары болатын ауыр мұнай қалдықтарын өңдеу процестерінің абсолютті артықшылықтары жоқ, себебі оларды шикізаттың құрамынан бөліп алу қиынға соғады және нақты жағдайларға, ең алдымен экономикалық жағдайларға байланысты тиімсіз болып келеді. Бастапқы мұнай шикізатының компонентті құрамының күрделілігі мұнай мен мұнай өнімдерін металсыздандыру мен күкіртсіздендірудің қандай да бір әдісін таңдауға әсер етеді, бұл осы процестерді отандық кәсіпорындарда енгізу мәселелерінің негізгі себептерінің бірі болып табылады.

Адсорбенттердің қатысуымен ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендірудің термоадсорбциялық процестерін қолдану - мұнай өңдеу саласын дамытуды қажет етеді және келешегі бар бағыт болып табылады. Олар көмірсутек шикізатын қалдықсыз және экологиялық қауіпсіз өңдеу арқылы сапасы жоғары отын алуға мүмкіндік жасайды, ал бұл өз кезегінде мұнай өңдеу зауыттарындағы көмірсутек шикізаттарын қайта өңдеу тереңдігін 100% -ға дейін жеткізуге мүмкіндік береді.

1.5 Ауыр мұнай қалдықтарын күкіртсіздендіру әдістері

Көмірсутек шикізатының әлемдік қорындағы күкіртті және көп күкіртті мұнайдың едәуір көлемінің болуы, құрамындағы күкірт мөлшерінің белгіленген шектен аспауы өңделген мұнай өнімдерінің тұтынуының тұрақты өсуі, мұнайды бірінші және екінші реттік өңдеу өнімдеріндегі күкірттің жалпы мөлшерін төмендетудің, сондай-ақ оны өңдеуге дайындау кезеңінде жаңа экономикалық тиімді технологияларын іздеу өзекті міндеттердің бірі болып табылады. Күкіртті қосылыстар мұнай өнімдерінің көптеген тасымалдау қасиеттеріне теріс әсер етеді: автомобиль бензиндерінің тұрақтылығы төмендейді, қоспаларға сезімтал болады, күйе түзілу қабілеті жоғарылайды және жемірілуге ұшырайды. Сонымен қатар, күкіртті қосылыстар көптеген мұнай өңдеу процестері үшін белсенді катализдік улар болып табылады және олардың ұзақ әсер етуімен катализаторлардың улануы қайтымсыз сипатқа ие болады.

Бұл мұнай өнімдерінің құрамындағы күкіртті органикалық қосылыстардың мөлшерін төмендету арқылы өнімнің сапасын арттыру үшін жаңа физика-химиялық әдістерін дайындаудың қажет екенін көрсетеді.

Сұйық отынның құрамынан органикалық күкіртті қосылыстарды бөліп шығарудың бірқатар әдістері бар: демеркаптанизация, биодесульфуризация, гидротазалау, экстракциялық және адсорбциялық әдістер, тотықтырып күкіртсіздендіру әдістері [78]. Демеркаптанизация құрамында меркаптаны бар

шикізатты сілтілі ортада тазартады. Меркаптандар - сілтілік ерітінділермен экстракциялау арқылы шикізаттан оңай бөлініп алынатын, ары қарай сілті ерітіндісінің регенерациясы кезінде дисульфидтерге дейін атмосфералық оттегімен тотығатын, реакциялық қабілеті жоғары мұнайдың күкіртті қосылыстары болып табылады. Жеңіл мұнай өнімдері мен фракциялары үшін әзірленген «Мерокс» процесі жиі қолданылады. Бұл процесс меркаптандардан керосиндерді, бензиндерді және газдарды тазартуға арналған.

Мұнайдың микробты күкіртсізденуі күкірттің органикалық қосылыстарының аэробты және анаэробты түрленуін қамтиды, бұл нәтижесінде оңай жойылатын суда еритін өнімдердің пайда болуына әкеледі. Сонымен қатар, бұл жағдайдың басты шарты – мұнайдың басқа компоненттерін өзгеріске ұшыратпай, тек күкіртті ғана талғамды жою керек.

Мұнай фракцияларынан күкірт қосылыстарын еріткіштермен экстракциялау арқылы алу – оларды күкіртсіздендіру тәсілдерінің бірі. Экстрагенттер ретінде күкірт қышқылы, әлсіз негізді күкіртті қосылыстар түзетін кешендер, фенол, фурфурол, диэтиленгликоль, сұйық күкіртті ангидрид, сульфолан, фторсутек қолданылады. Күкіртті қосылыстардың экстракциялану дәрежесі көп жағдайда олардың табиғатымен анықталады. Барлық экстрагенттердің әсері экстрагенттің полярлы молекулалары мен органикалық күкірт қосылыстарының әлсіз диполь-дипольді өзара әрекеттесуіне негізделген.

Гидрогенизациялық процестер – бұл күкіртсіздендіру, гидроазотсыздандыру, гидрометалсыздандыру секілді мұнай өңдеудің катализдік процестерінің жиынтығы болып табылады. Күкіртсіздендіру дегеніміз - бензиннен, керосиннен, дизель отынынан және мұнай майларынан күкіртті тазартудың өнеркәсіптік әдісі. Шикізат, мысалы, мұнай қалдықтары сутегі қатысында жоғары температура мен қысым кезінде катализатормен байланысқа түседі. Органикалық күкірт күкіртсутекке, азотты қосылыстар аммиакқа айналады, ал металдар катализаторларда (әдетте сульфидтер түрінде) адсорбцияланады.

Күкіртті органикалық қосылыстардың реакциялық қабілеті олардың құрылымына тәуелді болады. Мұнайдың төмен температурада қайнайтын фракцияларының құрамында негізінен алифатты күкіртті қосылыстар: меркаптандар, сульфидтер, дисульфидтер болады. Күкіртсіздендіруді жүргізгенде олар сутегімен оңай қанығады және мұнай отындарынан толығымен жойылуы мүмкін. Катализдік крекингтің мазуты, тікелей айдалған мазут және т.б. жоғары температурада қайнайтын фракциялардың құрамында негізінен тиофендер, бензотиофендер мен олардың туындылары болады. Күкіртсіздендіру кезінде мұнайдың тиофенді компоненттерін шикізаттан бөліп алу қиын жағдайда жүреді. Ең ауыр мұнай қалдықтарында негізінен алкилденген бензотиофендер, дибензотиофендер және алкилденген дибензотиофендер болады, сондай-ақ гидрокүкіртсіздендіру реакцияларында полиароматтық сульфокосылыстар ең қиын бөлініп алынатын қосылыстар болып табылады.

Күкіртті гетероатомды қосылыстардың реакциялық қабілеттері келесі ретте төмендейді: тиофен > алкилтиофен > бензотиофен > алкилбензотиофен > дибензотиофен > 4 және 6 реттіліктерінде орынбаспаған алкилдибензотиофен > 4 және 6 реттіліктерінде орынбасқан алкилдибензотиофен.

Бүгінгі күнге дейін гидропроцестер мұнай шикізатын күкіртсіздендірудің негізгі өнеркәсіптік әдісі болғанына қарамастан, олардың келесідей бірқатар кемшіліктері бар: бұл төтенше жағдай болып табылады, процесті жүргізу құны жоғары, күкірттің мөлшеріне байланысты барлық қатаң экологиялық шарттарды орындау мүмкін емес.

Тотықтырып күкіртсіздендіру күкіртті қосылыстардың функционалды топтарын түрлендіруге негізделген және көмірсутектерден тотыққан мұнай қосылыстарын бөлу процесінің қарапайымдылығына байланысты мұнай өңдеуде күкіртті қосылыстарды жою үшін бұрыннан қолданылады. Күкіртті қосылыстарды тотықтырудың алғашқы белгілі әдісі - күкіртқышқылды тазарту әдісі болып табылады. Концентрлі күкірт қышқылы күшті тотықтырғыш болғандықтан, меркаптандарды дисульфидтерге, сульфидтерді сульфоксидтерге, тиофандар мен тиофендерді сульфооксидтерге дейін тотықтырады. Тотықтыру әдісінің келешегі түзілетін сульфоксидтер мен сульфондардың практикалық қолданылу мүмкіндігімен байланысты [79, 80].

Жоғарыдағы сипатталған әдістердің негізгі кемшіліктері: шикізатты пайдалану коэффициентінің төмендігі, құрылғылардың өнімділігінің аз болуы және оларды ірі ауқымды өндірістер үшін іске асыру кезінде тиімді болмауы.

Практикада экстракциялық әдістермен қатар, әсіресе зертханалық жағдайда күкіртті қосылыстарды бөліп алудың сорбциялық әдістері кеңінен қолданылады. Адсорбенттер ретінде силикагельдер, алюминий оксиді, сазды минералдар қолданылады. Күкіртті органикалық қосылыстардың адсорбциялық белсенділігі келесі ретте жоғарылайды: тиофендер > алифатты меркаптандар > алифатты дисульфидтер > ароматты және циклі тиолдар > ароматты дисульфидтер > алифатты және циклі сульфидтер.

Цеолитті қолданып адсорбция әдісімен отыннан күкірттің алифатты және ароматты қосылыстарын жою [81] жұмыста қарастырылған. Цеолиттердің адсорбциялық қабілеті мен селективтілігін арттыру үшін ион алмасу немесе сіндіру әдістері арқылы Fe^{2+} , K^+ , Ag^+ , Cu^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ce^{4+} және Pd^{2+} сияқты әртүрлі металл иондарымен түрлендірілуі мүмкін. Негізінен, Ce^{4+} және Pd^{2+} ароматты қосылыстардың, оттекті отын қоспаларының және азот қосылыстарының қатысында күкірт қосылыстарына байланысты селективтілікті көрсетеді. Адсорбциялық күкіртсізденудің үш түрі, соның ішінде реакциялық адсорбция, селективті адсорбция және π -комплекс түзу күкірт қосылыстарын жою үшін цеолит ретінде қолданылады. Адсорбциялық күкіртсіздендіру процесінде цеолиттердің термиялық және сольвентті регенерациясы толық сипатталған. Цеолиттегі күкірт қосылыстарының адсорбциялық әдістері, металл катиондарының заряды, цеолиттің құрылымдық қасиеттері, цеолиттің құрылымындағы белсенді орталықтардың саны,

цеолиттердің қышқылдық қасиеттері, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ қатынасы және кеуектің көлемі күкірт қосылыстарының адсорбциялануына айтарлықтай әсер етеді.

Энергияны тұтыну мен құнының төмен болуына байланысты цеолиттерді сорбент ретінде пайдалану арқылы күкіртті жою үшін күкіртсіздендіру әдісі тиімді болып табылатындығы [82] жұмыста атап өтілген. Алайда цеолиттердің микрокеуектеріндегі құрылымдарындағы диффузиялық шектеулер, әсіресе отынның құрамындағы күкірттің отқа төзімді қосылыстарының болуы олардың адсорбциялық қабілеттерін төмендетуі мүмкін. Мақалада металл-алмастырушы мезокеуекті Y-цеолиттерін қолдана отырып, отынды адсорбциялық күкіртсіздендіру әдісі қарастырылған. Алынған нәтижелер мезокеуекті Y диффузиялық шектеулерді төмендететінін және дибензотиофен сияқты жоғары кинетикалық диаметрі бар күкірт қосылыстарын жою үшін тиімді екенін көрсетті. Металдар күкірт қосылыстарына қарағанда селективтілікті едәуір мөлшерде арттыруына әсер етеді. Тәжірибеден алынған нәтижелерге сәйкес цеолиттердегі тиофен молекулаларының адсорбция тенденциясы тиофен < бензотиофен < дибензотиофен қатарында артады.

Сонымен қатар, [83] мақалада тиофен, бензотиофен және декагидронафталиндегі дибензотиофен секілді күкірт қосылыстарын жоюға арналған адсорбциялық күкіртсіздендірудің модельдері де зерттелген. Белсендірілген көмірді қолдана отырып, нафтен майларын күкіртсіздендіру бойынша тәжірибелер әртүрлі температурада жүргізілген. Синтетикалық нафтен майындағы су, карбазол, нафталин және фенол 100 °C температурада күкіртсізденудің тиімділігіне күшті кедергі тигізеді. Температураны 150 °C-қа дейін көтергенде нафтен майларын күкіртсіздендіру кезінде адсорбенттің өнімділігі едәуір артады. Адсорбенттердің адсорбциялық сыйымдылығы декагидронафталиндегі тиофен, бензотиофен және дибензотиофен үшін $1,6 \cdot 10^{-2}$, $2,0 \cdot 10^{-2}$ және сәйкесінше $1,9 \cdot 10^{-2}$ кг/кг мөндеріне жеткен.

Сульфидтердің ацилдеуші күкіртсіздендіру процесінде түзілген Льюис қышқылдарымен адсорбциялық жойылуына ықпал ететіндіктен, [84] жұмыстың авторлары ацилдеу реакциясын тиофендердің негізділігі мен полярлығын жоғарылату үшін қолданған. Процестің өнімділігі 303K-де катализатор ретінде AlCl_3 қолдана отырып, ауыр крекинг майы мен жеңіл майға арналған алты ацилденуші реагенттермен бағаланды. Алынған нәтижелер ацилденген реактивтер тиофендерді жоюда тиімді екенін, бірақ жеңіл майдағы меркаптандар мен тиоэфирлерді кетіруде тиімділігі аз екенін көрсетті. Құрамында ацетилбромиді - AlCl_3 бар ауыр крекинг майларындағы күкіртті жою дәрежесі 0,5 сағаттан кейін 90,9 % -ға дейін жеткен. Ілеспе олефиндер мен ароматты қосылыстар майлардың қасиеттеріне әсер етіп, агенттердің жұмысын сәл бәсеңдетуі мүмкін.

1.6 Ауыр мұнай қалдықтарын кокстеу

Мұнай коксы – термиялық деструкция кезінде мұнайдың құрамындағы көмірсутектердің толық түрленуі нәтижесінде түзілетін соңғы өнім болып табылатын жоғары сапалы көміртекті материал. Қазіргі таңда мұнай коксына

деген сұраныс үздіксіз өсуде. Бұл жоғары легирленген болаттар, түсті металдар, электр энергиясы, сондай-ақ реактивті техника, аппараттық құралдар және т. б. өндірісінің тез дамуымен түсіндіріледі.

Мұнай коксы физика-механикалық және физика-химиялық қасиеттерінің үйлесуіне байланысты түсті металлургияда алюминий өндірісінде, ал коррозияға төзімді жабдықты өндіруге арналған құрылымдық материал ретінде, цемент өндірісінде қолданылады [85]. Шамамен алынатын кокстың үштен бір бөлігі отын ретінде қолданылады.

Мұнай кокстарын жіктеу пайдаланылатын шикізаттың қасиеттеріне және кокстың алыну тәсіліне байланысты жүзеге асырылады [86].

Кокстегі күкірттің мөлшері оның кокстеу шикізатындағы құрамына сызықты түрде байланысты. Күкірттің мөлшері аз кокстарды гидрокшаулануға ұшыраған және аз күкіртті мұнай қалдықтарынан алынады. Әдетте, кокстегі күкірттің мөлшері оның кокстеу шикізатындағы мөлшерінен үлкен болады.

Кокстеу процесі – қосымша дистиллят өнімдерін өндіруді (кокспен бірге) қамтамасыз ететін мұнайды терең өңдеуге арналған маңызды және тиімді процестердің бірі болып табылады. Бұл процестің негізгі мақсаты металлургия үшін ірі-бөлікті мұнай коксын өндіру болып табылады.

Көміртектің артық мөлшерін жоюға негізделген гудронды терең химиялық өңдеу процестерінің ішінде әлемдік практикада кокстеудің келесі түрлері кеңінен таралған:

- баяу кокстеу - қара және түсті металлургияға арналған графиттелген электродтарды, анодтарды жасау үшін қолданылатын, сондай-ақ мотор отындары мен көмірсутек газдарының сапасы төмен дистиллятты фракцияларын алу үшін пайдаланылатын мұнай коксын өндіруге арналған;

- термоконтатты кокстеу (ТКК) - дистилляттық фракциялар, газдар және құндылығы төмен энергетикалық отын ретінде пайдаланылатын қосымша ұнтақ түрінде кокс алынатын, қайнау қабатында жүретін үздіксіз кокстеу процесі (шетелде – флюид-крекинг деп аталады);

- ТКК-мен үйлестірілген процесс ("Флексикокинг" процесі), яғни синтез-газ дистилляттарынан басқа, бу-оттеппен (ауамен) газдандыру арқылы ұнтақ түріндегі кокс алу процесі;

- мұнай қалдықтарын алдын ала асфальтсыздандыру мен металсыздандырудан кейінгі катализдік крекинг немесе гидрокрекинг процестері.

Қыздырылмайтын камераларда ауыр мұнай қалдықтарынан кокс алуды баяу кокстеу деп атайды. Процестің «баяу» кокстеу деп аталу себебі, шикізат алдымен пештерде тез қызады және қыздырылмаған қуыс камерасына қайта жіберіледі, онда ол біртіндеп коксқа айналады. Шикізат алдымен 490-510 °С-қа дейін қызады, содан кейін қыздырылмаған, оқшауланған кокс камераларына жіберіледі, онда шикізатпен бірге келетін жылу есебінен кокстеу жүреді. Мұнайдан алынатын кокстармен қатар, кокстеу кезінде газ, бензин және керосин-газойль фракциялары да алынады. Кокстелудің бензиндері қанықпаған көмірсутектерге (60 %-ға дейін) бай болады [87-88].

Мұнайдың кокстары мен дистиллят өнімдерін алу мақсатында мұнай өңдеуді тереңдету арқылы ауыр мұнай қалдықтарын баяу кокстеу процесі мұнай өңдеудің ең тиімді және арзан процестерінің бірі болып табылады. Мұнай коксын өндіру [89] деректері бойынша 2012 жылы: әлемде – 60 млн.т, АҚШ-та – 36 млн. т құраған. Әлемде кокстеу қуаты бойынша жетекші орынды АҚШ-тан басқа Қытай (15,4 млн. т), Венесуэла (8,8 млн. т) және Германия (5,7 млн. т) алады.

Шетелдегі баяу кокстеу процесінің негізгі мақсаты олардан кейін мотор отындарын алу үшін дистилляттарды максималды өндіру болып табылады, ал алынатын отын коксы жанама өнім ретінде қарастырылады және қазіргі барлық заманауи шетелдік баяу кокстеу технологиялары оның шығымын төмендетуге бағытталған [90]. Дегенмен, үнемі жаңа қондырғыларды жасау және қолданыстағы қондырғыларды қайта құру арқылы мұнай коксының әлемдік нарығы үнемі өсуде, мысалы: 1996 жылы - 35 млн т., 2000 жылы – 48 млн т., 2004 жылы – 60 млн т., 2010 жылы - 80 млн т. кокс өндірілген, ал жасалған болжамдар бойынша алдағы жылдары оның өндірісі жылына 100 млн т-дан асуы мүмкін. Шетелде белгілі бір мақсатта қолдану үшін алюминий және электрод өнеркәсібінде өндірілген кокстың тек ~ 25 % пайдаланылады және уақыт өте келе бұл мөлшердің өзгермеуі де мүмкін деп болжануда. Баяу кокстеу процесінің көпшілікке белгілі болуы - бұл процесте мұнай коксын алумен қатар, оны мотор отындарын өндіруде кеңінен қолдануды қамтамасыз ететін келесідей бірқатар технологиялардың жүзеге асырылатындығымен байланысты:

- мұнай қалдықтарын тиімділігі жоғары термоасфальтсыздандыру;
- бірінші және екінші текті ароматтылығы жоғары өңделмеген мұнай қалдықтарын металсыздандыру.

Кокстелген шикізаттың құрамындағы күкірттің мөлшері қалдық алынған бастапқы мұнайдың табиғатына байланысты болады. Қалдықтарды кокстеу барысында күкіртті қосылыстардың басым бөлігі коксте жинақталады. Кокстің құрамында күкірттің мөлшерінің жоғары болуы олардың сапасының нашар болуына әсер етеді және бұйымдарды өндіру мен термоөңдеу кезінде олардың жарылып кетуіне әсер етуі және өндірістік үй-жайлар мен қоршаған ортаның газбен ластануын тудыруы мүмкін [91].

Кокс өндірісі келесі ерекшеліктерімен сипатталады: кәсіпорындарда кокстелетін шикізаттың ауыр болуы байқалады, екіншілік катализдік процесс өнімдерін сату нарығы пайда болады [92]. Осыған байланысты, мұнай химиясы процестерінің қалдықтарын қолдану арқылы күкірті аз кокс шикізатын дайындау, күкірттің мөлшері аз тікелей айдалған мазуттан кокс өндіруді ұйымдастыру ұсынылған.

Асфальтендер мен силикагельді шайырлардың едәуір мөлшері бар мұнай гудронын кокстеу арқылы мұнай коксының максималды мөлшерін алуға болатындығы жасалған зерттеулердің нәтижесінде [93] анықталды. Сонымен қатар, қысым мен қайта өңдеу коэффициентінің жоғарылауы және кокстеу температурасын шамамен 480 °С-та ұстап тұру кокстың шығымының артуына

әсер етеді. Күкірттің мөлшерін азайту үшін парафинді шикізатты пайдалану ұсынылған. Баяулатылған кокстеу мен гидрокрекинг процестерінің біріктірілген өңдеу сызбанұсқасы – анағұрлым ұтымды нұсқа ретінде қарастырылады.

Мұнай қалдықтарын гидрокүкіртсіздендіруде қолданылатын технологиялар, соның ішінде тікелей айдалған мазутты вакуумдық айдаумен вакуумдық тізбекті гидротазарту немесе гидротазалау арқылы қалдық алу, содан кейін кокстеу процесі үшін қажет термиялық крекинг арқылы күкірттің мөлшері аз крекинг қалдықтарын алу - шикізат дайындаудың негізгі әдістері болып табылады. [94]. Ұсынылып отырған технология шикізатты дайындауда шығымның жоғары болуымен және гидротазарту технологиясының жетілдірілмегендігіне байланысты өнеркәсіпте қолданыс таппады.

Нәтижесінде шикізаттың құрамындағы күкірті бар қосылыстардың мөлшерін азайту, кокстағы металдар мен күкірттің мөлшерін төмендету үшін алдын ала гидрокүкіртсіздендіру процесін әзірлеу ұсынылған. Гидрокүкіртсіздендірілген мазуттан кокстеу арқылы мұнай коксын алу әдісі белгілі [95]. Алайда, қалдықтарды гидрокүкіртсіздендіру күрделі және қымбат болып табылады, себебі бұл процесс жоғары қысымда жұмыс істейтін жабдықты қолдануды қажет етеді.

Кокстеу процесі реакторда сутегі қатысында бір бағытта жүретін және күкіртті ауыр мұнай өнімдерін кокстеу температурасына дейін қыздыратын баяу кокстеу қондырғысында өнімдер өндірудің тәсілі белгілі. Бұл тәсіл алынатын өнімдердің (бензиннің, кокстің, жеңіл және ауыр газойльдің) құрамындағы күкірттің мөлшерін азайтуға бағытталған [96]. Реагент ретінде сутекті қолдану баяу кокстеу қондырғысының жұмыс істеуі кезінде жарылыс пен өртке қауіпті болуы - аталған тәсілдің кемшілігі болып табылады.

Мұнай өңдеуде ауыр мұнай қалдықтарының қоспасын, атап айтқанда дистиллятты крекинг-қалдығы мен гудронның қоспасын баяу кокстеу камерасына жіберіп, содан алынған өнімді 490-550 °С температурада және 8-24 сағат аралығында, 5 МПа дейінгі қысымда сутегімен өңдеудің нәтижесінде мұнай коксын алу да белгілі әдістердің [97] бірі болып табылады. Бірақ бұл әдістің қолданысқа енбеуі, яғни басты кемшілігі қолданылатын сутегі құнының қымбат болуы.

Шикізатты дайындаудың басқа әдістері, мысалы, сілтімен жуу әдісі, коксты күкіртсіздендірудің термиялық және термохимиялық әдістері үлкен энергия сыйымдылығымен өлшенеді, кокста сілтілік немесе сілтілік жер металдарының көптеген қоспаларының түзілуіне әкеледі немесе оларды қосымша тереңірек талдау жүргізуді қажет етеді [98].

Бастапқы шикізатты қыздырып, оны өңдейтін, кейіннен екіншілік шикізатты кокстеу үшін алдын ала термополиконденсацияланатын, одан кейін кокстеудің булы-газ өнімдерін бөлетін мұнай қалдықтарын кокстеудің тәсілі әзірленген [99]. Қыздырудан кейінгі біріншілік шикізатты өңдеу жеңіл фракцияларды бөлумен, яғни кокстеудің ауыр мұнай фракцияларының булы-газ өнімдерін абсорбциялау тәсілі арқылы жүзеге асырылады, ал түзілген екіншілік

шикізат кокстеу температурасына дейін қыздырылады, жылу тасымалдағышы бар қоспада алдын ала термиялық поликонденсацияға ұшырайды және жеке реактордың ректификациялық бағанында текше қалдықтар айдалады, содан кейін 0,5-1,5 МПа қысымда кокстеу процесі іске асырылады. Әдісті жүзеге асыру барысында біріншілік шикізаттан түзілетін кокстың мөлшері 41 %-ды құраған. Бұл әдістің күрделілігі, кокстың сапасы бойынша стандартты көрсеткіштерінің болмауы, абсорбция мен кокстеудің 1,5 МПа-ға дейінгі қысым кезінде жүргізілуі ең басты кемшілігі болып табылады.

Гудронды басқа мұнай химиясы (дистиллятты крекинг-қалдықтар, катализдік крекингтік газойльдар, мұнай пиролизінің өнімдері және май өндірісінің экстракттары) мен мұнай өңдеу өнімдерімен біріктіру мұнай коксының сапасын жақсартудың белгілі әдісі болып табылады. Бұл әдістің принципі шикізатты күкірті аз қоспалармен сұйылтуға негізделген.

Мұнай коксын алу әдістерінде белсендіруші қоспа ретінде 1-10 мас. % мөлшерінде мұнай битумды жыныстардың органикалық бөлігі [100], 1-30 % мөлшерінде тас көмір шайыры мен пиролиз шайырының 1:1 қатынасындағы қоспасы [101], 5-10 мас. % ауыр шайыр пиролизі мен 5-15 мас. % катализдік крекингтің ауыр газойлінің қоспасы [102, 103], 5-10 мас. % майды талғамды тазарту сығындысының және 5-10 мас. % ауыр пиролиз шайырының [104] қоспасы, алдын ала 200-300 °С-қа дейін қыздырылған 10-25 % сұйық кокстеу өнімдерінің гидротазаланған бензин фракциясы [105], 30 %-дан кем емес мөлшерде асфальт немесе катализдік крекингтің ауыр газойлі [106] ұсынылған.

Төрт немесе бес компонентті қоспаларды біріктіріп қолдану шығымды 26-29 %-ға дейін сақтай отырып, кокстегі қоспалардың құрамын 10-20% төмендететінін жасалған жұмыс [107] нәтижелері көрсетті. Баяу кокс қондырғысының өнімділігі мен пешті жөндеудің аралық жүрісін арттыру үшін пештегі шикізатты 480-500 °С температураға дейін қыздыруды және көмірсутекті сұйылтқышы бар паста тәріздес қоспа түрінде 15 % -дан аспайтын мөлшерде СаО немесе Са(ОН)₂ немесе СаСО₃ қоспаларын енгізуді қамтитын кокс алу әдісі ұсынылған [108]. Сонымен қатар, кальцийдің күкіртке қатты ұқсастығының нәтижесінде органикалық тектес күкірт бейорганикалық түрге ауысады.

Қаражанбас кен орнындағы мұнайдың 30 % және Беке мен Мұнайлы Моланың табиғи битумдарының 35 % қоспасынан кокс алу мүмкіндігі [109] мақалада зерттелген. Бұл қоспалардың барлығы технологиялық тұрғыдан күрделі шикізат болып табылады. Олар шайырлы-асфальтенді заттардың жоғары концентрациясына, жоғары кокстелуге, күкірттің, азоттың, ауыр металдардың мөлшерінің жоғары болуына байланысты физикалық молекулааралық өзара әрекеттесуге айқын бейімділігімен ерекшеленеді [110]. Сонымен қатар, бұл – тұтқырлығы жоғары бос дисперсті жүйелер болып табылады. Мұның бәрі осындай жүйелерді өңдеуге және бастапқы шикізат ретінде пайдалану үшін араластыру мәселесін шешуде ғылыми көзқарасты қажет етеді. Фазаларға бөлінуге, жылыту құрылғыларының құбырларында кокстың көп мөлшерде түзілуіне, катализаторлардың кокстелуіне және

улануына төзімді тұрақты композициялар құру маңызды мәселе болып табылады. Ароматты көмірсутектердің аталған концентраттарының ресурстары шектеулі болғандықтан, кокстың сапасы мен шығымын жақсарту үшін басқа мүмкіндіктерді қарастыруды қажет етеді.

Осылайша, кокстың, оның ішінде күкірттің мөлшері жоғары шикізаттан алынған кокстың сапасын жақсартатын жаңа арзан технологияны әзірлеу қажет. Берілген қасиеттері мен нақтыланған кристалды құрылымы бар коксты алу кезінде бастапқы шикізаттың құрамы мен қасиеттерінің ерекшеліктерін ғана емес, сонымен қатар полициклді құрылымдарда ароматты сақиналардың тұрақты орналасуын, гетероатомдардың болмауын және салыстырмалы түрде кокстелу деңгейінің төмен болуын ескеру қажет.

Кокстелу процесінде бірге және бір мезетте крекингтің эндотермиялық реакциясы да, экзотермиялық синтез реакциясы да сонымен қатар, жылу әсері төмен болатын ішінара изомерлену реакциясы да жүреді. Бұған кокстеу өнімдерінде үнемі төмен молекулалықтан ең жоғары молекулаға ие болатын көмірсутектердің болуымен, яғни: сутегіден кокстың құрғақ газдарына дейін кездесетіндігі дәлел болады.

Баяулатылған кокстелу сияқты термодеструкциялық процестерде сұйық фазалы термолиз орын алады. Мұнай шикізатының сұйық фазалы термолизінің негізгі заңдылықтары келесідей:

а) Сұйық фазадағы мұнай шикізатының термолизі тығыздалған аралық өнімдерді тұтыну мен қалыптастыру тізбекті немесе параллель-тізбекті кезеңдері келесі сызба бойынша өтеді: жеңіл майлар – полициклді арендер – шайырлар – асфальтендер – карбендер – карбоидтер – кокс. Сонымен қатар, түзілетін тығыздалған өнімдермен салыстырғанда әр кезеңде газдар мен төмен молекулалық сұйық өнімдер пайда болады;

б) Термолиз процесі барысында топтық компоненттер фазалық өзгерістерге ұшырайды; осылайша, термодеструкция процестерінің жүзеге асырылуы кезінде кокстелетін жүйеде кокстің түзілуімен қатар бірнеше фазалық түрленулер жүзеге асырылады: біріншісі – ерітіндіден асфальтен фазаларының бөлінуі және түзілуімен, ал келесісі – кейіннен карбоидтар мен коксқа айналатын карбендердің пайда болуы және тұнуымен байланысты.

в) Термодеструкциялық түрлендірулердің қарқындылығына асфальтендердің "шекті" концентрациясының мәнін анықтайтын дисперсиялық ортаның ерігіштігі айтарлықтай әсер етеді.

Қанықпаған көмірсутектер жоғары температура кезінде әр түрлі өзгерістерге ұшырайды. Олар бір-бірімен әрекеттесіп, полимерлер түзеді, олар кейіннен шайырларға, асфальтендерге және карбоидтерге айналады, төмен молекулаларға ыдырайды, ал олар өз кезегінде ыдырау немесе қосылу реакцияларына (полимерлену конденсациясы) түседі. Қанықпаған көмірсутектер 500°C температурада тұйықталу реакцияларына ұшырап, полициклді нафтен көмірсутектерін түзуі мүмкін.

Ауыр мұнай шикізатының термолизі - параллельді және параллельді-тізбектелген реакциялар мен фазалық өзгерістердің жиынтығы болып

табылатын күрделі физика-химиялық процесс. Кокстелу процесі нәтижесінде кокс түзетін конденсация процестері мен бастапқы шикізатқа қарғанда молекулалық салмағы аз көмірсутектер пайда болатын крекинг процестері жүретін радикалды тізбекті механизмге ие. Шикізаттың құрамында кездесетін көмірсутектердің химиялық түрленуі анағұрлым күрделі және әр түрлі болады. Оларды екі негізгі топқа бөлуге болады:

- ыдырау реакциялары, нәтижесінде бастапқы шикізаттың молекулалары одан да кіші молекулаларға бөлінеді;

- полимерлену және тығыздалу реакциясы, біріншілік ыдырау кезінде түзілген шикізат молекулалары басқа құрылымның жаңа молекулаларымен қосылады.

Алынған аралық асфальтендер табиғи асфальтендерден айтарлықтай ерекшеленеді, атап айтқанда олардың молекулалық салмағы едәуір төмен, ароматты құрылымдардың конденсациялану дәрежесі жоғары болады, қалыпты алкандарда ерімтал және қос байланыстардың болуымен сипатталады.

Кокстарда металдарды байыту үшін кокстеудің бірнеше түрлерінің тиімділігіне салыстырмалы талдау [111] жұмыста келтірілген.

Мұнай конверсиясын жоғарылату үшін ауыр қалдық шикізатының атап айтқанда, кокстеудің қайта өңдеуде қолдану үлесі басым болып табылады. Қазіргі уақытта бүкіл әлемде бұл процеске үлкен мән беріліп отыр, себебі дистилляттардың максималды мөлшерін алу үшін және мотор отындарын одан әрі өндіруде ауыр қалдықтарды кәдеге жарату, сондай-ақ әртүрлі салаларда пайдалану үшін белгіленген сападағы коксты алудың қажеттілігі туындауда. Соңғы бес жылдың ішінде кокстеу қондырғыларының әлемдік қуаты тәулігіне 2-ден 13 миллион баррельге дейін өсті. Мұнай коксын сату көлемі бойынша 2011 жылға дейін АҚШ көш бастап тұрды. Кейіннен Қытай бірінші орынға шықты. Мұнай коксының басқа ірі өндіруші елдеріне Венесуэла, Үндістан, Бразилия және Канада жатады. BusinesStat болжамына сәйкес 2018 жылы әлемде мұнай коксын сату жылына 180 млн т-ға жетеді [112].

Мұнай өңдеу өндірісі дамыған елдерде кокстеудің қуаттылығы катализдік крекинг және гидрокрекингтің қуаттарымен теңдестірілген, бұл мұнайды іс жүзінде жеткілікті деңгейде өңдеуді қамтамасыз етеді және шикі мұнайды едәуір үнемдеуге мүмкіндік береді.

Әлемде төмен сұрыпты мұнай кокстары отын ретінде кеңінен қолданылады. Ұнтақ түріндегі мұнай коксы отын ретінде, атап айтқанда цемент өнеркәсібінде қолданылады. Соңғы жылдары шетелде жылу энергиясын өндіру үшін айналмалы қайнайтын қабаты бар қазандықтарда коксты жағу белсенді қолдануда, алайда Ресейде отын коксы бұл мақсатта қолданылмайды, себебі ол кокстеу процесінің дамуын тежейді.

Кокстеу процесі көптеген салаларда сұранысқа ие болатын құнды өнім – коксты алу ғана емес, сонымен қатар бұл процестің мотор отындарын өндіруде, МӨЗ-дің экологиялық және санитарлық жағдайын жақсарту үшін кеңінен қолдануды қамтамасыз ететін бірқатар технологияларды жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Кокстеу процесі МӨЗ-де қуатты "санитар" болып табылады.

Пайда болатын мұнай қойыртпақтары мен басқа да қалдықтар баяу кокстеу қондырғыларында өңделіп, нәтижесінде отын коксы алынады. Мұнай коксы энергетикалық отын ретінде пайдаланылса, қоршаған ортаның ластануы бірден күрт төмендейді.

Кокстеу әдісін (технологиясын) таңдаған кезде процестің мақсатын анықтап алу қажет. Егер кокс мақсатты өнім болып табылса, онда периодтық немесе баяулатылған (жартылай үздіксіз) кокстеу таңдалады. Қазіргі уақытта көптеген елдерде баяулатылған кокстеудың жақсы зерттелген технологиясы қолданылады, себебі бұл металлургия үшін қажет ірі кесектелген тоннажды кокс өндірісінің негізгі процесі болып табылады. Бұл технологияда шикізаттың сапасына басты назар аударылады. Мұндай өндіріске ең қолайлы шикізат болып екінші ретті түзілген қалдықтар (дистиллятты крекинг-қалдық, катализдік крекингтің ауыр газойлі, пиролиз шайыры) қолданылады. Шикізат ретінде тікелей айдалған вакуумдық қалдықты (гудронды) пайдаланған кезде аз күкіртті мұнай қалдықтарының артықшылығы басым болып табылады. Баяу кокстеу технологиясын қолдану мұнай өңдеуді тереңдету мәселесін шешуге көмектеседі, себебі, ол мотор отындарының компоненттерін алуға (оларды тазартқаннан кейін) мүмкіндік беріп қана қоймай, сонымен қатар катализдік крекинг және гидрокрекинг сияқты процестердің шикізат ресурстарын толықтырады.

Мұнайды терең қалдықсыз өңдеуді қамтамасыз ету үшін металл мөлшері шектеулі катализатордың бірнеше түрін қолдана отырып мұнай қалдықтарын тікелей гидрокүкіртсіздендіру қажет немесе алдын ала металсыздандыру және гудронмен асфальтсыздандыру арқылы катализдік өңдеу керек. Процесте катализатор ретінде металдық сыйымдылығы жоғары болатын гидрлеуші металдармен түрлендірілген алюминий оксиді (катализатор «кірпі» түріндегі кеуектері бар кедір-бұдырлы беткейге ие) қолданылады [113].

1.7 Зерттеу міндеттерін белгілеу

Әдеби деректерге жүргізілген талдау ауыр мұнай қалдықтарын өңдеу процестеріндегі жаңа технологиялық әдістерде айтарлықтай "серпіліс" болғанын көрсетті. Мұның іске асырылуы нанотехнологияны қолдану арқылы жүзеге асырылуы мүмкін және бірқатар жаңа өндірістік процестерді, материалдар мен құрылғыларды жасауға мүмкіндік береді. Қазіргі уақытта әлемдік мұнай өңдеу өндірісінде көп күкіртті мұнайды өңдеу бойынша техникалық жеткілікті, алайда олардың көпшілігі елеулі күрделі салымдарды талап етеді.

Процесті қарқындалу үшін мұнай шикізатын физика-химиялық әдістердің көпшілігін қолдана отырып белсендіру қажет. Мұнай қалдықтарының көпшілігінде катализаторларда кокстың қарқынды пайда болуы және олардың улануына ықпал ететін шайырлы-асфальтты заттардың, металлоорганикалық қосылыстардың мөлшерінің айтарлықтай мөлшерде болуы шикізатты алдын-ала металсыздандыруды қажет етеді. Сондықтан бүгінгі таңда көптеген зерттеушілердің басты назары баяу кокстеу сияқты үлкен көлемде жұмыс істеп

тұрған процестердің тиімділігін арттыру мақсатында жаңа әдістерді іздеуге бағытталған.

Сонымен, әртүрлі химиялық қоспаларды қолдану молекулааралық өзара әрекеттесу тұрғысынан шикізаттың ерекшеліктерін ескеруге және сол арқылы жүйеде химиялық өзгерістердің жылдамдығы мен бағытына әсер етуге мүмкіндік береді. Кеуекті-түтікке енгізілген матрицалар мен анизотропты бөлшектер негізінде жасалған байланыс материалдары немесе нанокөміртектер БКҚ шикізаттарын, сондай-ақ мұнайлы ағынды суларды тазарту кезінде пайдалану тұрғысынан болашағы бар болып табылады. Осыған байланысты 3d элементтерінің оксидтеріне негізделген нанокұрылымдар, атап айтқанда ванадий ксерогелі үлкен қызығушылық тудыруда. Ксерогельдерді алудың белгілі әдістерінің ішінде түзілетін материалдың морфологиясын бақылауға мүмкіндік беретін, жүру жағдайын басқаруға болатын және синтездеудің технологиялық сызбасының қарапайымдылығымен сипатталатын золь-гель процесі ұсынылған.

Баяу кокстеу процесі мұнай өңдеу саласында маңызды рөл атқарады және аталған процесс әртүрлі шикізат түрлерін яғни, ауыр қалдықтарды қайта өңдеу арқылы жоғары сапалы кокс пен катализдік процестердің шикізаты сияқты құнды өнімдерге айналдыруға мүмкіндік береді. Адсорбциялық байланыстырғыш материалдарды пайдалана отырып, гидроокшаулануға немесе металсыздандыруға ұшыраған мұнай қалдықтарынан аз күкіртті кокс (инелі) алынады. Осы жұмыста қойылған міндеттер БКҚ гудронын түрлендірілген адсорбенттердің қатысында металсыздандыру мен күкіртсіздендіру технологиясының шарттарына сәйкес келеді.

2 ЭКСПЕРИМЕНТТИ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ

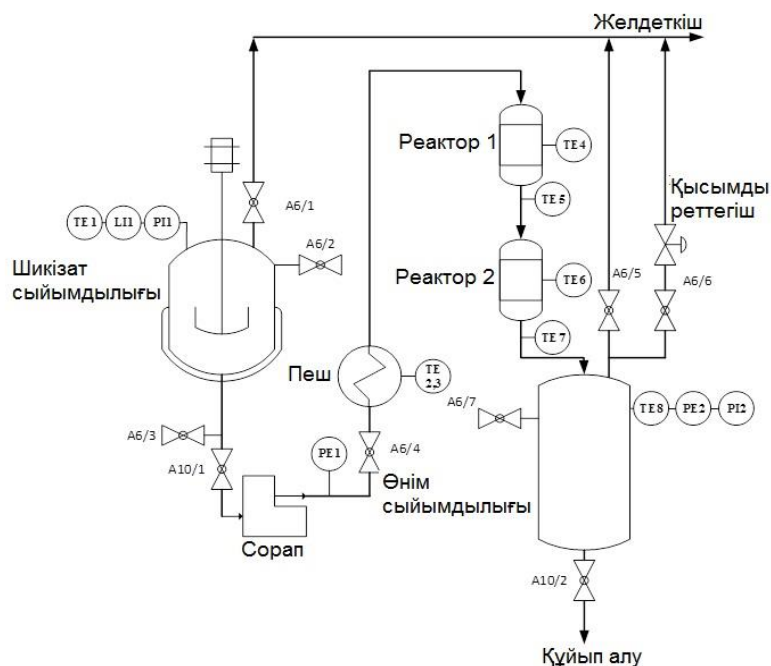
2.1 Зерттеу нысаны

Зерттеу нысаны ретінде - "Павлодар мұнай химия зауыты" ЖШС ауыр мұнай қалдықтарын қайта өңдеу кешенінің баяу кокстеу қондырғысының (БКК) шикізаты болып табылатын гудрон қолданылды. Оның сипаттамалары:

- сыртқы түрі – тұтқыр қозғалғыштығы аз сұйықтық.
- судың массалық үлесі – 0,1 мас. % -ға дейін.
- ванадийдің мөлшері мен массалық үлесі – 178,8-200,1 мг/кг; 0,049-0,054 %.
- никельдің мөлшері мен массалық үлесі – 64-67,0 мг/кг; 0,0049-0,0058 %.
- темірдің мөлшері мен массалық үлесі – 20,0 мг/кг; 0,0033 %.
- күкірттің массалық үлесі – 1,72-2,7 %.
- күлділігі – 0,02 мас. %.
- кокстелуі – 14 мас. %.
- 20 °С-тағы тығыздығы – 981,0 кг/м³.
- қайнауың басталу температурасы – 380 °С.

2.2 Ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесін жүргізу әдістемесі

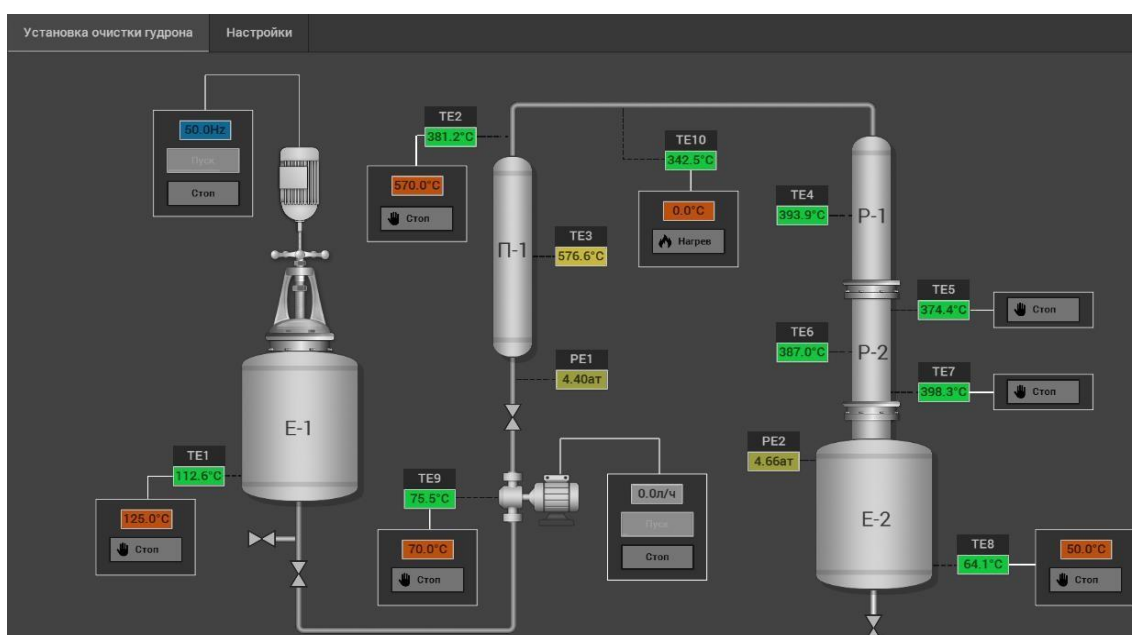
Мұнай шикізатын металсыздандыру және күкіртсіздендірудің зертханалық қондырғысының аппаратуралық-технологиялық сызбанұсқасы 5-суретте көрсетілген.



Сурет 5 - Ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендіру қондырғысының аппаратуралық-технологиялық сызбанұсқасы

Қондырғы шикізат шығынының белгіленген мәндері (1-ден 5 л/сағ дейін) және шартты-үздіксіз режимде тазарту реакторларындағы температура (300-ден 380°С дейін) кезінде (шикізат сыйымдылығын тиеу көлемін ескере отырып) шикізатты тазартуға арналған зерттеулерді жүргізуге мүмкіндік береді. Қондырғы бірыңғай модульден тұрады, оның ішінде негізгі технологиялық жабдық басқару жүйесінің компоненттерімен бірге орнатылады. Қондырғы модулі номиналды көлемі 10 л шикізат сыйымдылығын, араластыру құрылғысын, айдау сорғысын, қыздыру пешін, екі секциялы (металсыздандыру және күкіртсіздендіру) 1 л номиналды көлемі бар реакторды, көлемі 10 л өнім резервуарын және басқару пультін қамтиды. Қондырғының жабдығы оттегіні барынша жою үшін алдын ала азотпен үрленеді. Гудрон құйма мойыны деңгейді бақылай отырып, шикізат сыйымдылығына құйылады, онда пешке жіберер алдында алдын-ала дайындықтан өтеді.

Оператордың басқаруымен автоматтандырылған жұмыс орнында SCADA бағдарламасы іске қосылады (6-сурет). SCADA-да оператор жүйенің жұмысын және сенсорлардың көрсеткіштерін тексереді. Ақаулар болмаған жағдайда, оператор шикізат ыдысындағы талап етілетін гудрон температурасының мәнін белгілейді. Оператор жылыту тізбектеріне электр қуатын беруге рұқсат ететін команда береді.



Сурет 6 - SCADA автоматтандырылған операторлық бағдарламасы

Шикізатты дайындаумен қатар пешті, реакторды және өнім сыйымдылығын алдын ала қыздыру жүргізіледі. Қажетті температураға дейін қыздырылған гудрон әрқайсысы номиналды көлемі 0,5 л реактордың екі секциясынан өтеді. Реактор бастапқы кезеңде бірінші секцияда металсыздандыратын адсорбенттің көмегімен ауыр металдарды жою, ал келесі кезеңде екінші секцияда – күкіртсіздендіруді жүзеге асырылатындай етіп құрастырылады. Күкіртсіздендіретін адсорбенттің бұзылуының алдын алу және

ұзақ уақыт бойы оның функцияларының тұрақтылығын қамтамасыз ету мақсатында екі реакторды әрбір процесс үшін жеке рет-ретімен пайдалануға болады. Реактордың конструкциясында экструдирленген адсорбентке арналған ең аз геометриялық өлшемі 2 мм тірек торы, сондай-ақ, басқасынан бөлек әрбір реакторда адсорбентті ауыстыру мүмкіндігі көзделген.

Металсыздандыру процесі 300-380 °С кезінде ыстық ауыр қалдықты (гудронды) адсорбентпен екі секциялы құбыр түріндегі реактордағы қысқа мерзімді жанасудан тұрады. Шикізаттың ыстық адсорбентпен жанасуы нәтижесінде су буымен бірге газ бұру желісіне тасымалданатын көмірсутек булары пайда болады. Құбырдың бірінші секциясынан өту кезінде әртүрлі реакциялар өтеді: жеңіл конверсия, металсыздандыру және ішінара күкіртсіздендіру.

Реактордан гудрон өнім сыйымдылығына төгіледі. Сынақ аяқталғаннан кейін қондырғының жұмысын: қыздыруды, гудрон беруді және т.б. тоқтатады. Адсорбентті ауыстыру үшін реактордың өзін босатады, орнына адсорбенттің жаңа бөлігін салады. Іріленген зертханалық қондырғыда гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінде мынадай технологиялық режимдер пысықталды: реактордағы температура 300-ден 380 °С-қа дейін, өңдеу ұзақтығы 0,5-тен 3 сағ-қа дейін, шикізат шығыны 1-ден 5 л/сағ-қа дейін, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 1-3 сағ⁻¹.

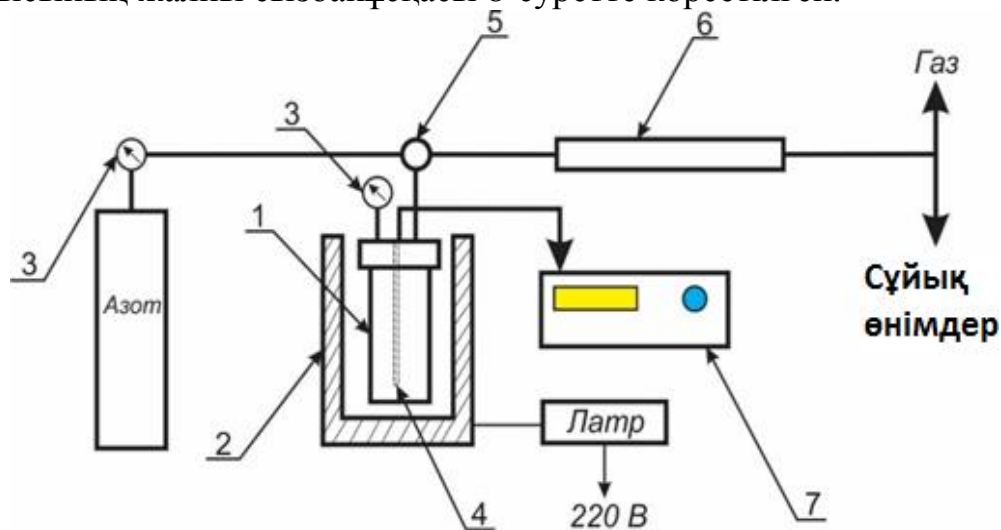
Ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандырудың және күкіртсіздендірудің ірілендірілген зертханалық қондырғысының фотосуреті 7-суретте көрсетілген.



Сурет 7- Ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендірудің ірілендірілген зертханалық қондырғысы

2.3 Ауыр мұнай қалдықтарын кокстеуді жүргізу әдістемесі

Мерзімді кокстеудің зертханалық қондырғысы ауыр мұнай қалдықтарын баяу кокстеу процесін жүргізуге арналған. Кокстеу зертханалық қондырғысының жалпы сызбанұсқасы 8-суретте көрсетілген.



- 1- кокстеу реакторы; 2 - электр пеші; 3 - манометр; 4 - терможұп; 5 - реттеуші бұранда; 6 - кері тоңазытқыш; 7 - термореттегіш

Сурет 8 – Ауыр мұнай қалдықтарын кокстеуге арналған қондырғы сызбанұсқасы

Адсорбциялық әдіспен металсыздандыру және күкіртсіздендіру жүргізілгеннен кейін реакторға гудрон үлгісі жүктеледі. Реактордың жоғарғы қақпағы жабылғаннан кейін және ол қондырғыда өз орнына орнатылғаннан кейін пневматикалық сынақ жүргізу арқылы герметикалығы тексеріледі. Ол үшін кокстеу газдарын шығару жүйесі ажыратылады және азот баллонының шлангісі коннектор орнына бекітіледі. Реттеуші бұрандамен 5 жұмыс қысымынан 1,5 есе асатын қысым орнатылады. Бұранда жабылады және жүйенің герметикалығына 5 минут бойы сынақ жүргізіледі. Қондырғының герметикалығын тексеру үшін бұранда және дәнекерленген қосылыстар сабынды ерітіндімен жуылады. Герметикалықты тексергеннен кейін бұранданы ашып, реактордан қысымды түсіреді. Анықталған ақаулар жойылады. Содан кейін реакторға қысым қайта орнатылады. Қысым орнағаннан кейін 5 бұранда жабылады, газдар мен кокстеудің сұйық өнімдерін шығару жүйесі ажыратқыш орнына қосылады. Реактордағы температура минутына 2°C жылдамдықпен көтеріледі. Кокстеу уақыты деп кокстеу реакторының жұмыс температурасын белгілеуден бастап кокстеудің соңына дейінгі уақыт есептеледі. Қысым 3 манометрмен өлшенеді. Реактордағы қажетті қысымға жеткеннен кейін, қысымды реттеу реактордағы қажетті қысымды жоғарылататын булар мен газдарды шығаруға арналған 5 бұранданы баяу ашып, жүргізіледі. Реактордан ыстық булар мен газдар 6 тоңазытқышқа өтеді, булардың бір бөлігі салқындатылып, конденсацияланып, сепараторға жиналатын кокстеу

дистиллятына өтеді. Салқындағаннан кейін кокстеу газдары газометрге, содан кейін зертханалық қондырғыдан сору желдету жүйесіне жіберіледі. Кокстеу реакторының газдары мен буларын сепаратордан шығару кокстеу аяқталғанға дейін бір сағат бұрын жүзеге асырылады. Қысымды түсіру бұранда арқылы баяу жүргізіледі. Процесс аяқталғаннан кейін қондырғыдағы барлық электр құралдарын сөндіреді, тоңазытқыштарға су беруді жабады. Содан кейін реактор табиғи желдету арқылы салқындатылады. Реактор салқындағаннан кейін алынған коксты шығару арқылы оны жинап алады.

Эксперимент үшін кокстеу процесін жүргізу кезінде зертханалық қондырғының әдеби мәліметтерден алынған келесі жұмыс технологиялық параметрлері таңдалды: процесс температурасы – 490-510 °С; кокстеу уақыты - 8 сағат.

2.4 Адсорбенттерді дайындау әдістемесі

Жұмыс барысында адсорбенттердің сыналатын үлгілерін дайындау үшін негіз ретінде Новосибирск химиялық концентраттар зауытының КН-4 цеолиттік тасымалдаушысы қолданылды, ол адсорбент массасының дамыған құрылымын қалыптастыруға, яғни кеуектердің ұлғаюына ықпал ететін синтезделген ванадий (V) оксидінің ксерогелі, титан қосылыстары және нанокөміртекпен түрлендірілді.

Таза аммоний метаванадатын алу үшін NH_4VO_3 өнеркәсіптік қосылысты қайта кристалдау процесі жүргізілді. Бұл үшін 100 г техникалық аммоний метаванадаты 3 л дистильденген суға механикалық араластырғышта 80°C температурада және процестің ұзақтығы 40 мин шамасында тұрақты араластыру кезінде ерітілді. Аммоний метаванадатының қайта кристалдануы 15 °С температурада 12 - 15 сағат бойы салқындатылған ерітіндіден және орта рН 8,0-8,5 жүйеге 30% аммиак ерітіндісін қосу жолымен жүзеге асырылды.

Қайта кристалданған аммоний метаванадатын сүзіп, бөлме температурасында 48 сағат бойы кептіруге ұшырады. Таза аммоний метаванадатының құрамы: 99,6 % NH_4VO_3 , 0,08 % Si, 0,06 % Fe, 0,02 % S, 0,02 % P, 0,03 % Al, 0,1 % Cl, 0,01 % As.

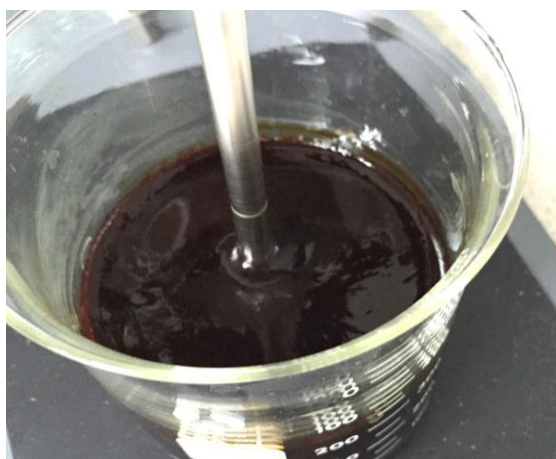
NH_4VO_3 термиялық ыдырауы 550 °С температурада келесі реакцияға сәйкес жүргізілді:



Ванадиді бар гель дайындалған ванадий пентаоксидінің рентгенфазалық талдауы оның құрамына 98 % V_2O_5 және 2 % ванадий оксиді (IV) VO_2 кіретінін көрсетті. Бұдан әрі алынған ванадий пентаоксидінің 5 г ұнтағы 670 °С температурада муфельді пеште алунд тигельде балқытылды. Содан кейін 850 °С температураға дейін 30 мин бойы қыздырып, пештен алып, оны 400 мл көлемінде тазартылған суы бар стаканға бірден енгізді. Бұл ретте біртекті ерітінді қоңыр түске ие болды, ал ортаның рН мәні 2-ге жетті.

Ванадий бар гелді синтездеу мақсатында темплат ретінде аммиак ерітіндісі пайдаланылды, ол ванадий-оттегі $[(VO_2)_x(OH)_y \cdot nNH_3]^{y-x}$ қаңқасы бар аммиак кешенін құруға қатыса отырып, наноматериалдың дамыған құрылымын қалыптастыруға ықпал етеді. Жүйенің жанасуының барлық беті бойынша жүзеге асырылатын жаңа дамыған құрылымдық морфологияның генерациясы атомдық-молекулалық деңгейде болғандықтан, ванадийі бар ерітіндіге темплат қосу қарқынды механикалық активтендіру кезінде (кемінде 600 айн/мин) жүргізу қажет.

Құрамында ванадийі бар ерітіндіге ± 22 °С температурада 0,2-0,4 мл 30 % аммиак ерітіндісі қосылды. Әрбір 10 мин сайын ортаның рН өлшеп, ванадий концентрациясын анықтау үшін зерттелетін ерітіндінің аликвотын іріктеп алды. рН ортасы 3,4 жеткен кезде ерітінді гелге өтетін ванадий мен аммиак ерітіндісі қосылған зольдің пайда болуымен баяу қоюлана бастады (9-сурет). Ванадий ерітінділері (С (V₂O₅) = 20 г/л) және 30 % аммиак ерітіндісі 50÷1,5-2,0 көлемдерінің арақатынасын пайдалану неғұрлым оңтайлы болып табылады. Алынған өнім 72 сағат ішінде "ескіру" процесіне ұшыратылады.



Сурет 9 – Ванадий (V) оксидінің ксерогелі

Алынған гел суспензия дайындау үшін қолданылады және бұл массаны тасымалдағыш (цеолит) сіңіреді. Содан кейін цеолитті массаны бекіту ретінде алюминий оксонитратының қатысуымен 1 % көлемінде ванадий бар гелмен сіңдірілді, қайта кептірілді және соңғы кезеңде алынған қоспаны муфель пешінде 500 °С температурада 2 сағат бойы ауа атмосферасында қыздырылды. Сондай-ақ, жұмыста табиғи минералдар негізіндегі адсорбенттер: серпентин, волластонит және каолин сазы пайдаланылды.

Ванадий-титан жүйелерін дайындау үшін суда еритін титан қосылыстары: Өскемен титан-магний комбинатынан алынған титан оксисульфаты TiOSO₄, титан хлориді TiCl₄ алынды. Құрамында титан қосылыстары бар адсорбент суда еріген титан тұздарын цеолитке сіңдіру арқылы дайындалды, ал титан оксиді TiO₂ механикалық араластыру бойынша цеолитке енгізілді. Алынған масса 2 сағат 250 °С температурада кептіріліп, кейін 2 сағат 500°С-та муфель пешінде қыздырылды.

2.5 Ауыр мұнай қалдықтарының топтық құрамын анықтау әдістемесі

Гудронның топтық құрамын, яғни майлардың, шайырлардың және асфальтендердің мөлшерін анықтау келесі түрде жүргізілді. Асфальтендерді тұндыру үшін сыйымдылығы 250 см³ жалпақ типті колба зертханалық таразыларда өлшенеді, колбаның ішіне шамамен 1 г гудрон үлгісі шпательмен салынып, қайтадан өлшенеді. Содан кейін гудроны бар колбаға 40 мл гексан құйылады, алынған қоспаны 1 сағат ішінде магниттік араластырғышта араластырады және колбаны қараңғы жерде 12-16 сағатқа қалдырады. Асфальтеннің тұндырылған бөлшектері қағаз сүзгісімен сүзіледі. Гександағы мальтеннің ерітіндісі болып табылатын сүзінді түбі дөңгелек колбаға жиналады. Мальтендерді бөлу үшін хроматографиялық шыны бағана (20×500 мм) – 3 сағат ішінде 450 °С температурада алдын-ала қыздырылған бейтарап алюминий оксиді-адсорбентпен толтырылады. Бағана штативке бекітіліп, адсорбентті алдын-ала ылғалдандыру үшін оған гексан (шамамен 50 мл) құйылады. Ары қарай мальтеннің ерітіндісі бағанаға құйылады және фракциялар әртүрлі еріткіштермен дәйекті түрде алынады.

Әр фракция алдын-ала өлшенген колбаға жиналады, содан кейін еріткіш айналмалы буландырғыштың көмегімен тұрақты массаға шығарылады. Фракциялары бар колбаны таразыда өлшейді және олардың құрамын алынған мұнай үлгісіне байланысты келесі формуламен есептейді:

$$X = A \cdot 100 / B \quad (2)$$

мұндағы: X - мұнайдағы фракцияның пайыздық құрамы, %; A - фракцияның массасы, г; B – гудрон үлгісі, г.

2.6 Металлпорфириндер мен құрамында күкірті бар қосылыстарды бөлу және талдау әдістемесі

Металлпорфириндер оң ионды электр тозаңдануы (ESI) (FT-ICR MS) бар ион-циклотронды резонанстық масс-спектрометрия арқылы талданды. FT-ICR MS - бұл петропорфириндерді сипаттауға арналған ақпараттық әдіс. Оң ионды FT-ICR MS асфальтендердегі ванадилпорфириндердің құрылымының әртүрлілігін сипаттау үшін қолданылады. Асфальтендер сығындылардан петролей эфирінде тұндыру тәсілі арқылы жиналды, содан кейін сүзгіден өткізілді. Асфальтенді концентраттар петролей эфирінің көмегімен (40-70°С-тағы фракция): 30 есе арақатынаста экстракциялық аппаратта (немесе Эрленмейер колбасында) тұндырылды.

Асфальтендер еріткіштің үш-төрт үлесімен еріткіштің асфальтенмен 1:4 арақатынасында рет-ретімен экстракцияланады, көмірсутектерді кетіру үшін экстракт 4-5 рет гексанмен немесе n-гептанмен шайылады және хлороформмен сұйылтылады, содан кейін еріткішті ыдырату үшін сумен (немесе аммиакты сумен) жуылады. Бөлгіш воронкамен хлороформның қалдығын бөліп алады, ал сулы ерітінді хлороформмен 2-3 рет экстракцияланады. Нәтижесінде бағаналы хроматографияда тазартылған ванадил кешендері спиртте (қыздыру кезінде) ерітіліп, қайта кристалданады. Салқындаған кезде қара күлгін ине тәрізді кристалдар түзіледі.

Асфальтеннің 10 мг үлгісі 1 мл толуолмен араластырылды. Осы ерітіндінің 20 мкл үлгісі 1:3 толуол:метанол ара-қатынасында сұйылтылды. Пайдаланылған толуол мен метанол екі рет тазартылған және болат шыны тығындары бар шыны бөтелкелерде сақталған реагенттердің аналитикалық класынан болды. Шыны ыдыс 10 мкл Гамильтон шприцтеріне арналған болат поршеньдерді қоспағанда, еріткішті өңдеу және тасымалдау үшін пайдаланылды. Асфальтен үлгісі 9,4 Т өткізгіш магниті бар Bruker Apex-Ultra - (ESI) (FT-ICR MS) көмегімен талданды. Үлгі ерітіндісі шприц сорғысын қолдана отырып, Apollo II 180 мкл/ сағ электр тозаңдануы арқылы иондану көзіне енгізілді. HCOONH_4 ерітіндіге оң ионмен ESI-де төмен полюсті қосылыстардың реакциясын күшейту үшін иондаушы промотор ретінде қосылды.

Оң ионмен жұмыс істеу шарттары бүріккіштің кернеуі -4,5 кВ, капиллярлық бағанның алдыңғы кернеуі -5,0 кВ және соңғы кернеуі 310 В болды. Иондар 2,0 В тұрақты ток кернеуі және 500 Vpp жиілік амплитудасы бар гексаполда 0,001 с-та жинақталады. Q1 үшін оңтайландырылған масса 300 Da болды. Qh-Interface гексаполдары 5 МГц және 800 Vp RF амплитудасымен жұмыс істеді, ондағы иондар 1,2 с ішінде жиналды. Беру оптикасын электростатикалық фокустау арқылы иондарды ICR ұяшығына тасымалдау үшін кідіріс 1,3 мс-қа анықталды. ICR 13,84 дБ әлсіреген кезде 193-1000 Da массалық диапазонда жұмыс істеді. FT-ICR деректері 4М-де шамамен 2.936 с өтпелі уақытпен алынды, нәтижесінде M/z 500-де шамамен 450,000 ажыратымдылық пайда болды.

Масс-спектрлік шыңдар 7 шыңы бар Agilent "Tuning Mix" ацетонитрилінің стандартты ерітіндісін пайдалана отырып, массасы бойынша калибрленді. Жалпы жағдайда, сыртқы калибрлеу арқылы 1 ppm өлшеу дәлдігіне қол жеткізуге болады. Bruker Da молекулалық формула құралы негізгі гомологиялық серияны анықтауға көмектесті. Содан кейін ванадийлі порфириндердің анықталған қатарларын қолдана отырып, ішкі калибрлеу жүргізілді. Орташа алғанда, ішкі массалық калибрлеу кезінде ~0.4 ppm өлшеу дәлдігіне қол жеткізуге болады. Басқа жерде сипатталған ішкі бағдарламалық жасақтаманы қолдана отырып, базалық шудың стандартты ауытқуынан 5 есе асатын салыстырмалы қозғалғыштығы бар шыңдар жиналды және олар талданды. Әр түрлі көрсеткіштері бар DBE мәндері мен көміртегі атомдарының нөмірлері, олардың изотоптарымен бірге гетероатомдардың әртүрлі кластарын топтастыру үшін $\pm 0,001$ Kendrick mass defect (KMD) арқылы дәлдікпен іздеу жүргізілді [114].

Тиофендік және сульфидтік күкіртті гудроннан іріктеп бөлу метилдеу және диметилдеу әдісі арқылы жүргізілді.

Бұрандалы қақпағы бар құтыда алдын ала өлшеніп алынған гудрон массасы салынады, ол 10 мл DCM (дихлорметан) ерітіліп, содан кейін AgBF_4 және CH_3I қосылады. Күміс йодиді (AgI) тұнбасы бірден пайда болады, алынған қоспаны араластырып, қараңғы бөлмеде бөлме температурасында 24 сағатқа қалдырады. Уақыты келген кезде тұнбаны DCM (дихлорметан) жуып, Na_2SO_4

араластырып, кепкенге дейін буландырады, алынған массаға 7-азаиндол қосып, тағы да бір күнге қалдырылады. Келесі күні қоспа н-гексанмен жуылып, центрифуга арқылы бөліп алынады. Оған диметиламинопиридин қосып, бір күн 100°C темір ыдыста сақтайды. Диметилденген қоспадан күкіртті қосылыстар, тиофендер бөлініп алынды. Күкірт фракциялары күкіртті хемиллюминесценциялаушы детектормен қосылған газ хроматографиясымен сипатталды және квадрупольды масс-спектрометрия (MS), және жоғары ажыратымдылықтағы Фурье түрлендіретін иондық циклотрондық резонанс масс-спектрометрия (FT-ICR MS) әдісімен жоғары тазалықтағы тиофенді және сульфидті қосылыстарды іріктеп алу үшін тиімді болды [115].

2.7 Шикізат пен қайта өңдеу өнімдерін талдау әдістемелері

Металдар гудронды өңдеу өнімдерінде шоғырланғандықтан, металсыздандыру дәрежесі бастапқы және соңғы өнімдердегі металдардың мөлшерімен бағаланады. Гудрон құрамындағы металдардың мөлшері атомдық-абсорбциялық әдіспен және индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометрия (ICP-MS), Xenometrix x-Calibur энергодисперсиялық флуоресценттік рентген спектрометрімен анықталды.

Кокс үлгілеріндегі металдардың (ванадий, никель, темір) мөлшері МемСТ 34242-2017 бойынша, сәйкесінше 4200 MP-AES Agilent Technologies типті микротолқынды плазмасы бар атом-эмиссиялық спектрометрияға индуктивті-байланысқан плазмалық атом-эмиссиялық спектрометрия әдісімен анықталған. Гудрон мен кокс үлгілеріндегі күкірттің мөлшері МемСТ 8606-2015 бойынша "Минералды қатты отын. Жалпы күкіртті анықтау. Эшка Әдісі" әдісімен анықталды.

Адсорбент үлгілерінің элементтік құрамы Oxford Instruments (Англия) фирмасының Inca Energy энергодисперсиялық спектрометрін пайдалана отырып, Superprobe 733 маркалы электронды-зондты микроталдағышқа 25 кВ үдеткіш кернеу мен 25 нА зонд тогында анықталды.

Термиялық талдау F. Paulik, J. Paulik және L. Erdey жүйесінің Q-1000/D дериватографында жүргізілді. Бұл әдіс құрылғының қыздырудан туындауы мүмкін заттың термохимиялық және физикалық параметрлерінің өзгеруін тіркеуге негізделген. Сынаманың термохимиялық жай-күйі мынадай қисықтармен сипатталады: T (температуралық), DT (дифференциалды термоаналитикалық), TG (термогравиметриялық) және DTG (дифференциалды термогравиметриялық). Ұсынылған қисықтардың соңғысы TG функциясының туындысы болып табылады.

Түсірілім ауа ортасында 20-1000 °C температура аралығында жүргізілді. Қыздыру режимі – динамикалық ($dT/dt = 10$ град/мин), үлгі ретінде анықтамалық зат болып табылатын 200 мг қыздырылған Al_2O_3 алынды. Ұнтақталған сынаманың заттық құрамын анықтау термиялық қисықтардың морфологиясы, сондай-ақ, эндо- және экзотермиялық әсерлер қарқындылығының сандық мәндері бойынша олармен жанасқан TG-

сызықтардың термогравиметриялық көрсеткіштерін пайдалана отырып жүргізілді.

ИҚ-спектроскопиялық талдау үшін жұмыста Bruker Optics фирмасының "VERTEX 70" моделіндегі ИҚ-спектрометр қолданылды. Түрлі сынамалар үшін арнайы түсіру режимдері және тиісті қосымшалар пайдаланылды:

- бастапқы ванадий пентаоксиді үшін 200 мг CsI және 2 мг сынамадан алынған зерттеуге әзірленген зат $4000-250\text{ см}^{-1}$ спектрлік диапазоны пайдаланылды; эксперимент үшін қосымша – Avatar Diffuse Reflectance;

- жаңа гель үшін KRS-5 терезелеріндегі капиллярлық қабаттан $4000-400\text{ см}^{-1}$ спектрлік диапазон қолданылды; эксперимент үшін қосымша- Transmission E. S. P;

- ескі гель үшін 200 мг CsI және 10 мг сынамадан алынған $4000-250\text{ см}^{-1}$ спектрлік диапазон қолданылды; экспериментке арналған қосымша– Avatar Diffuse Reflectance;

- ксерогель бөлшектерін сіңірудің электрондық жұтылу спектрлері Specord 210 pubs (Германия) спектрофотометрінде бөлме температурасында түсірілді. Толқын санын анықтау дәлдігі 5 см^{-1} , жұтылу 0,00005 бірлікті құрады.

- зондтық микроскопия әдісімен үлгілерді зерттеу атомдық қуат режимінде МТ - MDT ntegra Prima құрылғысында жүргізілді.

- рентгендік фазалық талдау X ' Pert MPD PRO (PANalytical) дифрактометрінде жүргізілді.

- гудрон мен оны қайта өңдеу өнімдерінің фракциялық құрамы жалынды-ионизациялық детекторы бар "Цвет-500" хроматографында анықталды. Көмірсутектерді талдау үшін $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ -пен толтырылған ұзындығы 3 м, диаметрі 4 мм шыны бағана қолданылды $T_{\text{дет}} = 170^\circ\text{C}$, $T_{\text{бул}} = 170^\circ\text{C}$, $T_{\text{кол}} = 130^\circ\text{C}$. Құрамында оттегі бар қосылыстарды талдау үшін – 15% ПЭГ-300/ПС-1-ге ұқсас бағана ($T_{\text{дет}} = 170^\circ\text{C}$, $T_{\text{бул}} = 170^\circ\text{C}$, $T_{\text{кол}} = 130^\circ\text{C}$) қолданылды, тасымалдаушы газдың жылдамдығы (Ar) -30 мл/мин, H_2 жылдамдығы – 40 мл/мин, ауа жылдамдығы – 400 мл/мин.

- меншікті бет, меншікті көлем және кеуек мөлшері 3Н-2000 PS1 автоматты анализаторымен анықталды. Меншікті бетті анықтау бір нүктелі және көп нүктелі БЭТ әдісімен, сондай-ақ Ленгмюр әдісімен жүргізіледі. Құрылғы кеуек тесігінің мөлшерін 0,35-тен 500 нм-ге дейін анықтауға мүмкіндік береді, ол үшін өлшемі 0,35-2 нм болатын микрокеуекті талдау, 2-ден 50 нм-ге дейінгі мезокеуекті талдау және өлшемі 50-ден 500 нм-ге дейінгі макрокеуекті талдау жүргізілді.

Электронды микроскопиялық суреттер SEM Fei Quanta 3D 200i сканерлік электронды микроскопта түсірілді.

Кокс үлгілеріндегі ұшпа заттардың массалық үлесі МемСТ Р 55660-2013 бойынша, күлділігі – МемСТ 11022-95 бойынша, жалпы ылғалдылықтың массалық үлесі МемСТ 27588-91 бойынша анықталды.

3 АУЫР МҰНАЙ ҚАЛДЫҒЫН МЕТАЛСЫЗДАНДЫРУ ЖӘНЕ КҮКІРТСІЗДЕНДІРУ

3.1 Гудронды цеолитпен металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері

Зерттеудің бастапқы кезеңінде цеолиттің адсорбент ретінде металсыздандыру және күкіртсіздендіру қабілеті зерттелді. Бастапқы шикізат ретінде "Павлодар мұнай химия зауыты" ЖШС баяу кокстеу қондырғысының шикізаты - гудрон таңдалды.

Ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендіру жұмысында адсорбенттер тасымалдаушысы ретінде КН-4 цеолиті пайдаланылды, ол мынадай көрсеткіштерге ие: меншікті беті 329 м²/г, механикалық беріктігі 5,9 МПа, түйіршіктерінің диаметрі 3,1-4,0 мм, Al₂O₃ -тің массалық үлесі – 10,13 %. Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінің нәтижелері (320-дан 380°С- қа дейінгі температурада) 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1 – Гудронды цеолитпен металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері

Шикізат және адсорбенттің түрі	Т, °С	Металдардың мөлшері, %		
		V, мг/кг	Ni, мг/кг	S, %
Гудрон	-	200,1	64,0	1,97
Цеолитпен металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудрон	320	139,1	41,9	1,95
	340	136,1	38,9	1,93
	360	120,3	36,4	1,90
	380	133,7	39,8	1,92

Гудронды цеолит негізінде адсорбентпен металсыздандыру бойынша жүргізілген тәжірибенің нәтижелері ванадийді азайту металсыздандырудың ең жоғары дәрежесіне - 39,9 %, никельді азайту - 43,1 %; ал күкіртсіздендіру дәрежесі - 3,5 %-ға жететіндігін көрсетті. Металсыздандандудың және күкіртсіздену дәрежесінің ең жоғары мәндері 360 °С температурада байқалды.

Цеолиттің металсыздандыру қабілеті гудрондағы жоғары молекулалық гетероатомды қосылыстардың бөлінуімен және коксогендердің нашар еріткіштері болып табылатын жеңіл және орташа қайнайтын парафиндердің түзілуімен байланысты.

Металсыздандыру және күкіртсіздендіру дәрежесін арттыру үшін бұдан әрі реакцияға түсуге қабілетті адсорбенттерді алу мақсатында сирек және сирек жер металдарының оксидтері немесе көміртектің нанокұрылымды материалдарымен түрлендірілді.

Бұл материалдардың құрамында металдармен комплекстер түзуге бейім реакциялық топтар бар.

3.2 Ванадий (V) оксидімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттердің құрамы, құрылымы және қасиеттері

Қазіргі кезде сирек және сирек жер металдары бар адсорбциялық-катализдік материалдар мұнайды өңдеу процесінде кең қолданылады. Сирек металдардың нанокосылыстарымен түрлендірілген табиғи цеолиттер ерекше қызығушылық тудырады, олар нано - және микрокеуекті құрылымы бар гетерокаркасты қосылыстар болып табылады. Наноаморфты фаза цеолит бөлшектерімен бекітіліп, онымен белсенді кристалды фаза түзеді.

Тура айдалатын бензин фракцияларын жақсарту және метанды тотықтырмайтын конверсиялау процестерін зерттеу кезінде әртүрлі металдардың наноөлшемді ұнтақтарымен түрлендірілген цеолиттер қолданылды. Сонымен қатар олардың дәстүрлі әдістермен дайындалған катализдік жүйелермен салыстырғанда белсенділігі мен селективтілігі анықталды. Ауыр мұнайдың крекингі кезінде наноұнтақ қосылған цеолитті пайдалану наноөлшемді қоспаларсыз цеолитті қолданумен салыстырғанда жеңіл фракциялардың шығымын жоғарылатуға мүмкіндік береді, бұл ретте алынатын мұнай өнімдерінің сапалық көрсеткіштері жақсарады.

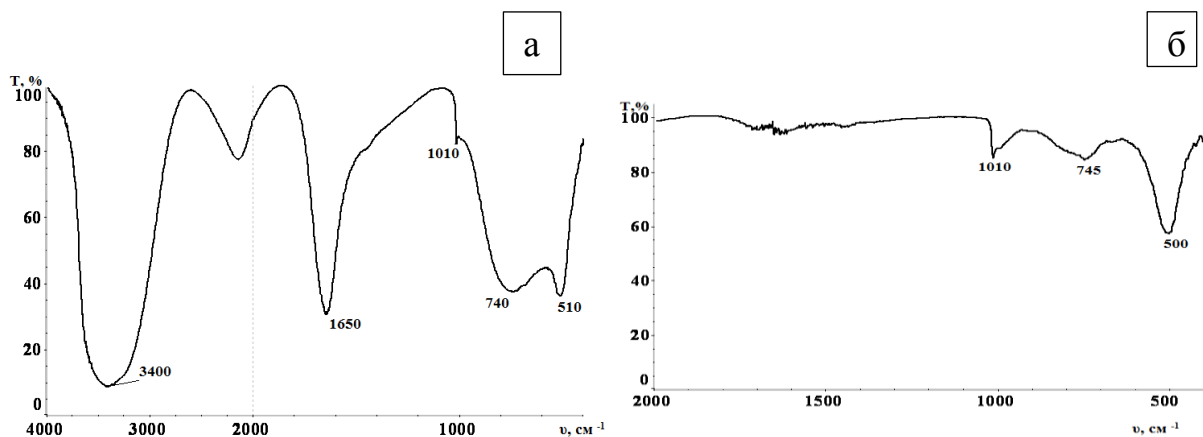
Сорбциялық қабілетін жақсарту үшін цеолит ванадий (V) оксидінің ксерогелімен түрлендірілді, бұл адсорбциялық-катализдік массаның дамыған құрылымын қалыптастыруға, яғни кеуектілігін арттыруға ықпал етеді. Ванадий пентаоксидінің ксерогелі күрделі кристалды құрылымға ие және көптеген жеке агрегаттардың жиынтығы болып табылады. Ванадий (V) оксидінің ксерогелі негізіндегі интеркаляциялық қосылыстар бастапқы ванадий-оттегі матрицасының да, енгізілген заттардың да қасиеттерін көрсетеді. Мұндай қосылыстарға тән ерекшелік – қабаттардың квазібіртексті өлшемді құрылымы және олардың турбостраттық реттелуі. Бұл құрылымға катиондарды ғана емес, сонымен қатар органикалық қосылыстардың молекулаларын да жеңіл енгізуге болады.

Золь-гель әдісі - бұл материалдарды алу әдісі, ол гельге, яғни сұйық дисперсиялық ортадан тұратын коллоидтық жүйеге, кеңістіктік торға бекітілген, дисперстік фазаның қосылатын бөлшектерімен түзілген. Бұл өнімдердің жалпы белгілері - синтездің әртүрлі кезеңдерінде (реакция ұзақтығы, температура, концентрация және реагенттердің химиялық құрамының өзгеруіне байланысты) құрылымдық элементтердің наноөлшемдерін және нақты меншікті бетінің айтарлықтай жоғары мәндерін сақтап қалу (жүздеген м²/г) қабілеті.

Синтезделген ванадий ксерогелінің құрамы мен құрылымын анықтау мақсатында оған әртүрлі әдістермен физика-химиялық талдаулар жүргізілді.

Энергодисперсиялық элементтік анализ әдісімен зерттеу нәтижелері ванадий пентаоксиді ксерогелінің құрамында: V – 35,3%; O – 52,4%; H – 10,8%; C – 1,5% бар екенін анықтауға мүмкіндік берді.

Ванадий оксиді гелінің ИҚ спектрінде (10 – сурет) молекулалық судың тербелісі кезінде валенттік $\nu(\text{OH}) - 3400 \text{ см}^{-1}$, деформациялық $\delta(\text{OH}) - 1650 \text{ см}^{-1}$ және вибрациялық $\nu_L(\text{H}_2\text{O}) - 740 \text{ см}^{-1}$ жұтылу жолақтары байқалады. Жұтылу жолағы толқын саны 1010 см^{-1} болғанда, $\text{V}=\text{O}$ тобының валенттік тербелістерінің байқалу диапазонына енеді.

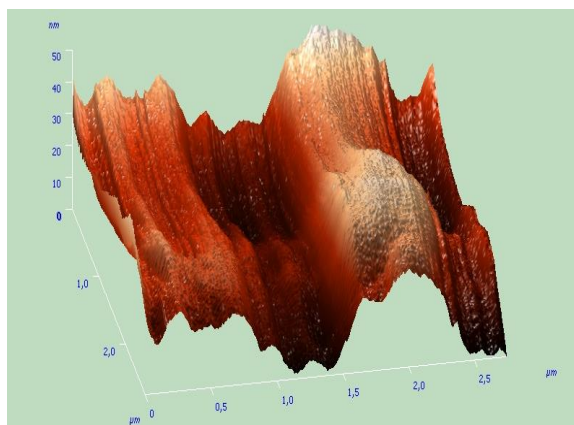


а - жаңа дайындалған гелдің спектрі; б - су спектрін алып тастағаннан кейінгі жаңадан дайындалған гелдің спектрі

Сурет 10 – Ванадий оксиді ксерогелінің ИҚ спектрі

Судың вибрациялық тербелістерінің кең сіңіру жолағының фоннда сипаттамалық тербелістердің көрінісі аймағында $[\text{V}_2\text{O}_8]_{2-\infty}$ толқын саны 510 см^{-1} болатын максималды қарқынды жұтылу жолағы байқалады. Су спектрін алып тастағаннан кейінгі жаңадан дайындалған гелдің ИҚ спектріндегі (сурет 10б) $\text{V}-\text{O}$ топтарының валенттік тербелістері 745 см^{-1} және $[\text{V}_2\text{O}_8]_{2-\infty}$ 500 см^{-1} мәнінде пайда болатыны анықталды.

Ванадий ксерогелінің қабатты құрылымының пайда болуы зондтық микроскопия әдісімен расталды (11-сурет).



Сурет 11 - Ванадий ксерогелінің әр түрлі нүктелерінің бетінің 3D кескіні

Суреттен көріп отырғанымыздай, нанокұрылымды ксерогель қабатты пішінге ие. Лентаны құрайтын орторомбты сілтемелер бір жалпы жазықтықта орналаспайды, бірақ амплитудасы $2,8\text{\AA}$ болатын рельефтік құрылым құрайды. Қабаттың ара қашықтығы (d) шамамен 150-200 нм- ді құрайды.

Цеолитті түрлендіруге арналған ванадий (V) оксидінің синтезделген гелі ванадий-оттегі шеңберімен кеңістіктік дамыған құрылымға ие. Алынған нәтижелер қарапайым және күрделі ванадий оксидтерінің нанокұрылымдарын қалыптастырудың келесі моделін ұсынуға мүмкіндік береді. Гельдің құрылымын V-O тізбектерінен және су молекулаларынан жасалған талшықтар құрайды. Талшықтар-ұзындығы 100-600 нм және ені 25 нм-ге дейінгі жалпақ ленталардан құралған. Олардың лента жазықтығындағы құрылымы орторомб V_2O_5 -ке ұқсас.

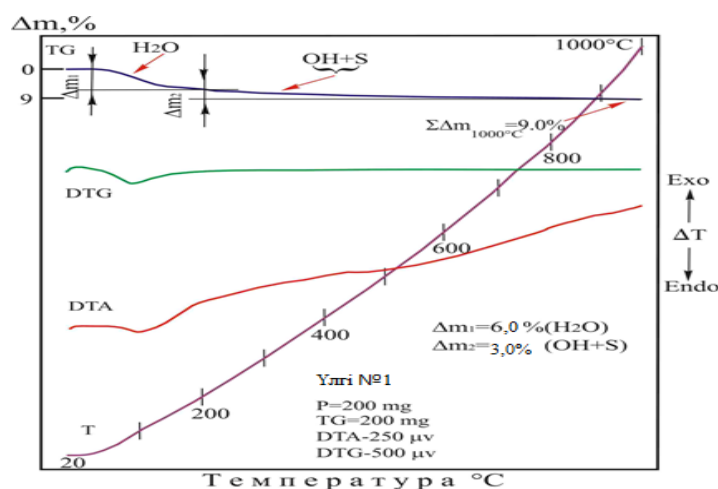
Түтіктердің пайда болуына аммиак ерітіндісін енгізген кезде гельдердің (ксерогельдер) құрылымындағы қабат аралықтарының артуы ықпал етеді. Бұл жағдайда V-O қабаттары арасындағы өзара әрекеттесу төмендейді. Гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ қышқылдар класына жатады (рН 2.3-2.4) және гидролитикалық механизм бойынша аммиак ерітіндісімен өзара әрекеттескенде рН мәні 3,6-3,8 дейін жоғарылайды. V-O қабаттарының бұралу факторы V-O қабаттарының бұралуына әкелетін әртүрлі валенттілік пен әртүрлі мөлшердегі ванадий иондарының анизотропты таралуы болуы мүмкін. V-O қабаттарының бұралуының басталуы зарядтардың қайта бөлінуіне, наноматериалдардың пайда болуына және тұрақтануына әкеледі. Нанокұрылымдарды қалыптастырудың осындай механизмімен V-O қабаттарының тиімді бұралуы жүреді. Қабыршақтардың бетінде мөлшері бойынша ванадий (V) оксиді гелінің «ленталарына» ұқсас ішінара реттелген ұзартылған, жоғары анизотропты бөлшектер табылды. V_2O_5 гель нанолентасы, жоғарыда айтылғандай, орташа диаметрі 25-40 нм, ал ұзындығы 600 нм-ге дейін жетеді. Мұндай ленталар көбінесе сплиттер түзіп, бір-бірімен агрегат жасайды.

Осылайша, физикалық және химиялық талдау әдістері синтезделген ванадий ксерогелінің жоғары дамыған наноөлшемді қабатты құрылымға ие екендігін көрсетеді, бұл оны әртүрлі композиттер, сорбенттер мен катализаторлар және басқа да материалдар алу үшін нанотехнологияда қолдануға үлкен мүмкіндіктер береді.

Зертханалық сынақтар жағдайында адсорбент әсерінің тиімділігі дериватографты пайдалана отырып, термиялық талдау әдісімен бағаланды. Алынған үлгілердің термиялық әрекетін анықтау, қолданылатын жабдықтың мүмкіндіктері аясында, үлгілердің термиялық белсенді компоненттерінің құрамын анықтауға және үлгілердің құрамының өзгеру динамикасын анықтауға мүмкіндік береді.

Ванадий (V) оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолит үлгісін динамикалық қыздыру барлық зерттелетін температура диапазонында су молекулаларының байланысының үзілуі және олардың жүйеден тыс шығарылуынан туындаған бір ғана айқын реакцияны анықтады. Бұл реакция

DTA -қисықтағы эндотермиялық әсердің температуралық орналасуына сәйкес 20-200 °С аралығында жүреді (12-сурет).



Сурет 12 - Ванадий (V) оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолиттің дериватограммасы

Дегидратация 200 °С -қа жеткенде үлгінің 6 % салмағын жоғалтумен бірге жүреді (1-кесте). 300°C-қа дейін гигроскопиялық, ішінара кристалгидраттарының құрамына кіретін су және кейбір оксидті қосылыстар алынады. Қабаттар арасындағы байланыс кристалданған судан ОН-топтарға өтеді.

Сонымен қатар, 80, 277 және 355 °С температураларда фазалық ауысулар байқалады, бұл $V_2O_5 \cdot nH_2O$ түзілуімен, сондай-ақ стехиометриялық емес ванадий қосылыстарына байланысты болуы мүмкін. Дифференциалды термиялық қисықтың (DTA) бірінші туындысының және жазықтықаралық қашықтықтардың тұрақтануын тіркейтін рентгендік фазалық талдаудың нәтижелері 150 °С кезінде $V_2O_5 \cdot nH_2O$ кристалдану процесін растайды. 200-1000 °С аралығында термогравиметриялық қисық гидроксидті су сынамаcы компоненттерінің әлсіз айқын шығарылуынан (~1,5 %) және сульфатты құраушылардан әлсіз байланысқан күкірт оксидтерінің шығарылуынан туындаған салмақтың бірқалыпты кемуін (бар болғаны 3 % - ға) тіркеді.

Кесте 1 – Ванадий (V) оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолиттің термогравиметриялық көрсеткіштері

Масса жоғалту жүйелілігі	Масса жоғалту, %	Ұшпа компоненттер	Ыдырау температураларының аралығы, °С
Δm_1	6,0	H ₂ O	20-200
Δm_2	3,0	ОН+S	200-1000
$\Sigma \Delta m_{1000^\circ C}$	9,0	H ₂ O+ОН+S	20-1000

Әдебиеттерден мазут немесе гудрон құрамындағы никель, ванадий және басқа да ауыр металл қосылыстары жоғары қайнау температурасы бар фракцияларда болатындығы және олардың молекулаларының мөлшері күкірті бар қосылыстарға қарағанда үлкен екендігі белгілі. Мұндай қосылыстардың молекулаларының орташа массасының айырмашылығын қолдану арқылы адсорбенттердің кеуектерінің орташа диаметрінің өзгеруі күкірт пен металдардан тазарту кезінде реакцияға қабілеттілігін реттеу мүмкіндігін қамтамасыз етеді. Кеуектерінің өлшемі кіші адсорбентте орташа молекулалық массасы жеткілікті үлкен ауыр металл қосылыстары активтілік нүктесіне жете алмайды, бұл күкіртсіздену реакциясы үшін қолайлы жағдай туғызады. Кеуектердің орташа диаметрінің үлкеюі ауыр металдар қосылыстарын саңылаулардағы белсенділік нүктесіне оңай жетуіне мүмкіндік береді, бұл металсыздандыру реакциясының өтуін жеңілдетеді. Негізінен металсыздандыруға арналған адсорбентті қолданғанда кеуектің орташа өлшемі ұлғаяды, ал күкірттен тазарту үшін кеуек өлшемі азаяды. Осындай адсорбенттерді біріктіру кезінде реактордың жоғарғы бөлігіне жоғары металсыздандыру қасиеттері бар адсорбент (яғни кең кеуекті), ал төменгі бөлігіне күкірттен тазарту қасиеті жоғары адсорбент (яғни, ұсақ саңылаулы) орналастырылады.

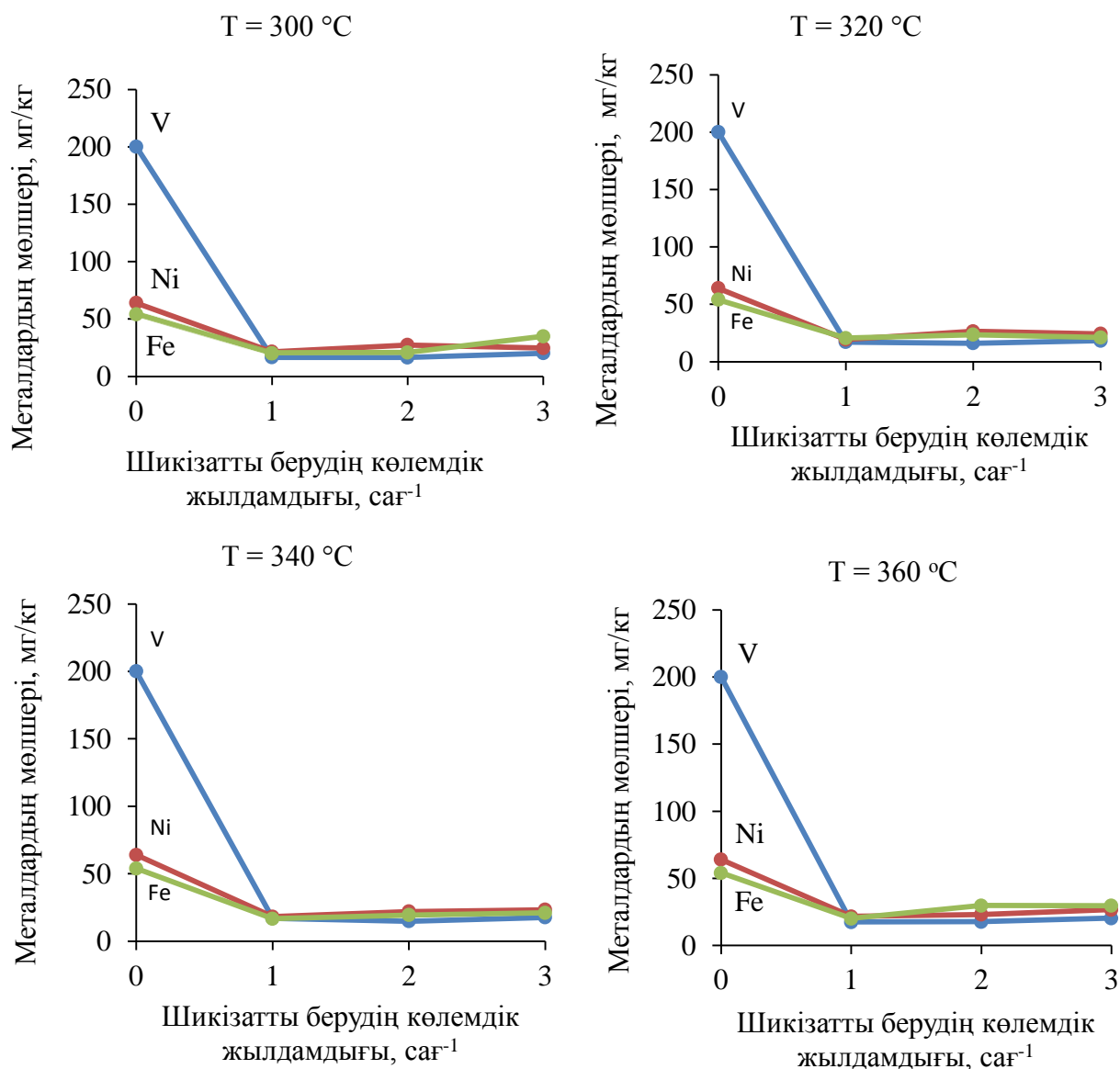
3.3 Ванадий (V) оксиді ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбентпен гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері

Жоғарыда келтірілген мәліметтер негізінде ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесін жүргізу үшін адсорбент ретінде ванадий (V) оксиді ксерогелімен түрлендірілген цеолит таңдалды. Металсыздандыру және күкірттен тазарту процесі золь-гель синтезімен алынған ванадий пентаоксиді ксерогелі бар цеолит адсорбентінің қатысуымен жүргізілді. Мұнай дисперсиялық жүйенің жалпы құрылымының сызбанұсқасына және шайырлы-асфальтенді компоненттердің бір-біріне өзара ауысуына сәйкес гудрондағы термиялық асфальтсыздандыру және металсыздандыру поцестерінде молекулааралық құрылымдардың (құрамында металл, күкірті бар мұнай кешендері) бұзылуы, кейіннен оларды адсорбенттерде адсорбциялау орын алады деп болжауға болады. Павлодар мұнай химия зауытының баяу кокстеу қондырғысының шикізаты - гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінде ірілендірілген зертханалық қондырғыда мынадай технологиялық режимдер іске асырылды:

- реактордағы температура-300, 320, 340, 360°C;
- процестің ұзақтығы - 3 сағатқа дейін;
- шикізаттың шығыны-1-5 л/сағ;
- шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы - 1-3 сағ⁻¹.

Процестің оңтайлы технологиялық параметрлерін анықтау үшін бастапқы гудрон және оны өңдеу өнімдері металдар мен күкірттің мөлшеріне талданды.

Гудрондағы металдар мөлшерінің әртүрлі температураларда шикізатты берудің көлемдік жылдамдығына тәуелділігі 13-суретте көрсетілген.

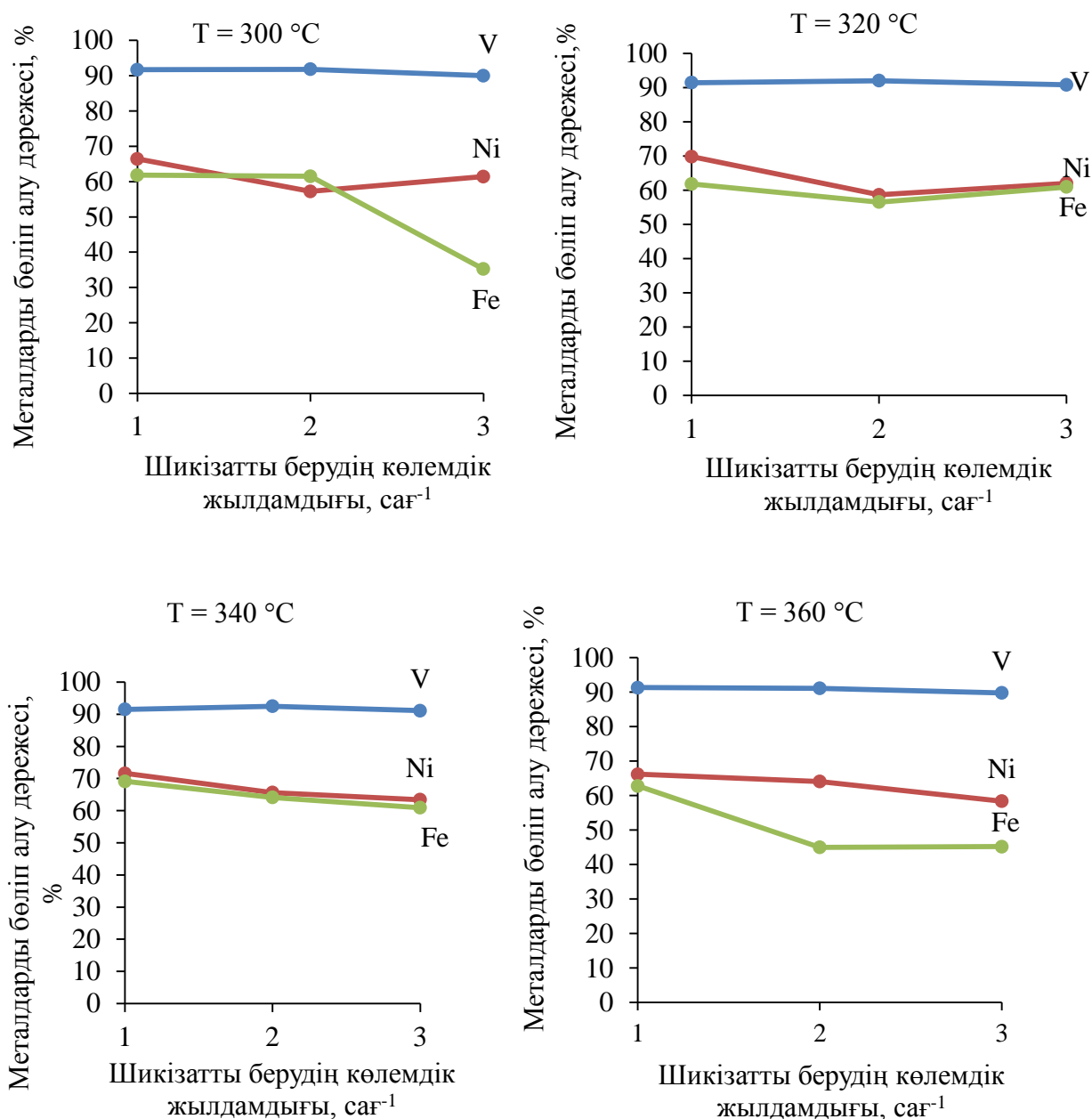


Сурет 13 - Гудрондағы металдар мөлшерінің шикізатты берудің көлемдік жылдамдығына тәуелділігі

13-суретте көрсетілгендей, процестің барлық сыналған температураларында шикізат құрамында металл мөлшерінің төмендеуі байқалады, бұл ретте ванадий мөлшерінің күрт азаюы байқалады. Шикізатты берудің көлемдік жылдамдығының 1-ден 3 сағ⁻¹-ге дейін ұлғаюы өңдеуден кейін гудрондағы металдардың қалдық мөлшерінің елеусіз артуына алып келеді.

Шикізатты берудің оңтайлы көлемдік жылдамдығын металдарды бөліп алу дәрежесінің көрсетілген параметрге тәуелділігіне байланысты анықтауға болады.

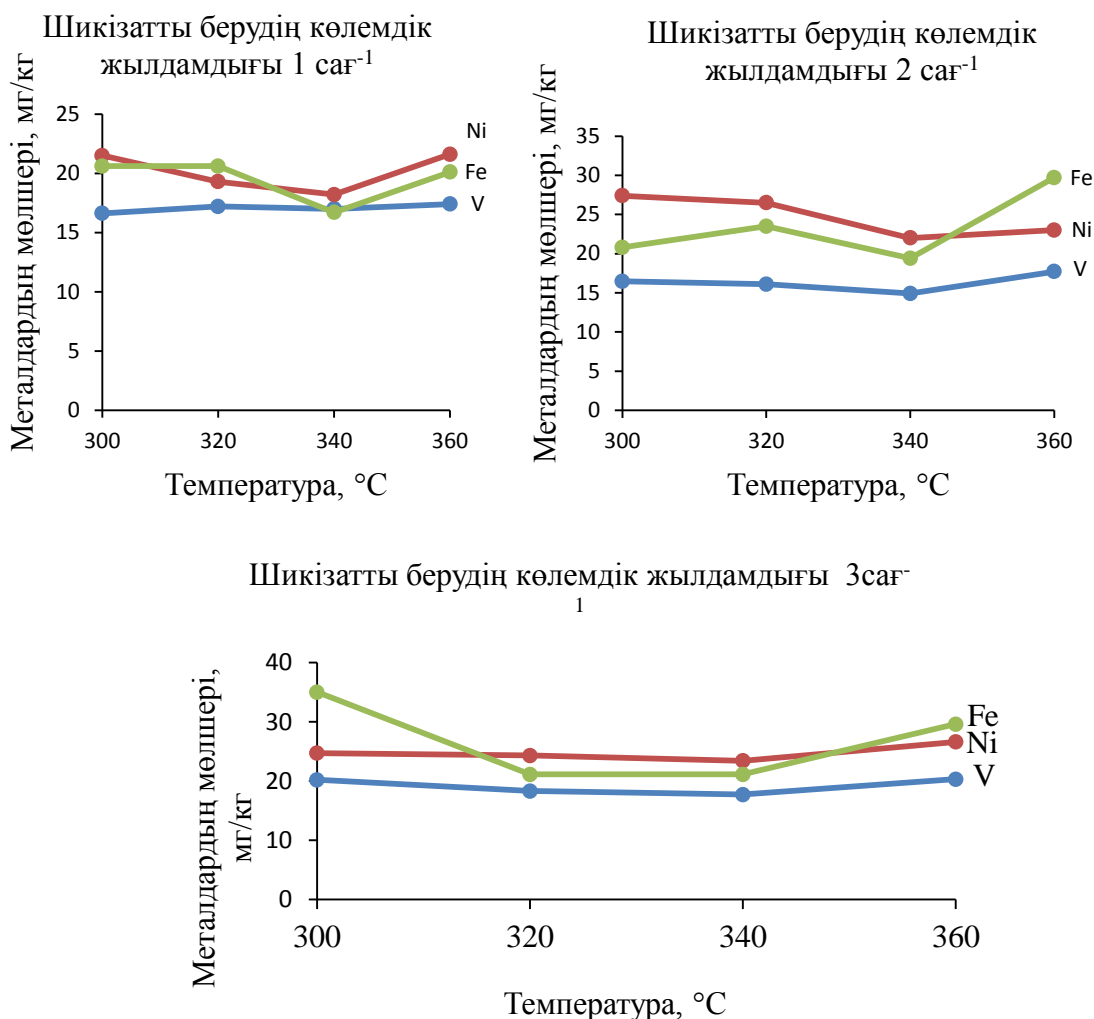
Металдарды бөліп алу дәрежесінің шикізатты берудің көлемдік жылдамдығына тәуелділігі 14-суретте келтірілген.



Сурет 14 - Металдарды бөліп алу дәрежесінің шикізатты берудің көлемдік жылдамдығына тәуелділіктері

14-суретте көрсетілгендей, шикізат берудің көлемдік жылдамдығы 1-ден 3 саḡ⁻¹-ге дейін ұлғаюымен металдарды бөліп алу дәрежесінің азаюы байқалады. Ванадийді бөліп алған жағдайда, оның гудронды өңдеу өнімдеріндегі мөлшері шикізат берудің көлемдік жылдамдығына айтарлықтай байланысты емес. Никель және темір жағдайында - шикізатты берудің оңтайлы көлемді жылдамдығы 1 саḡ⁻¹ болып табылады.

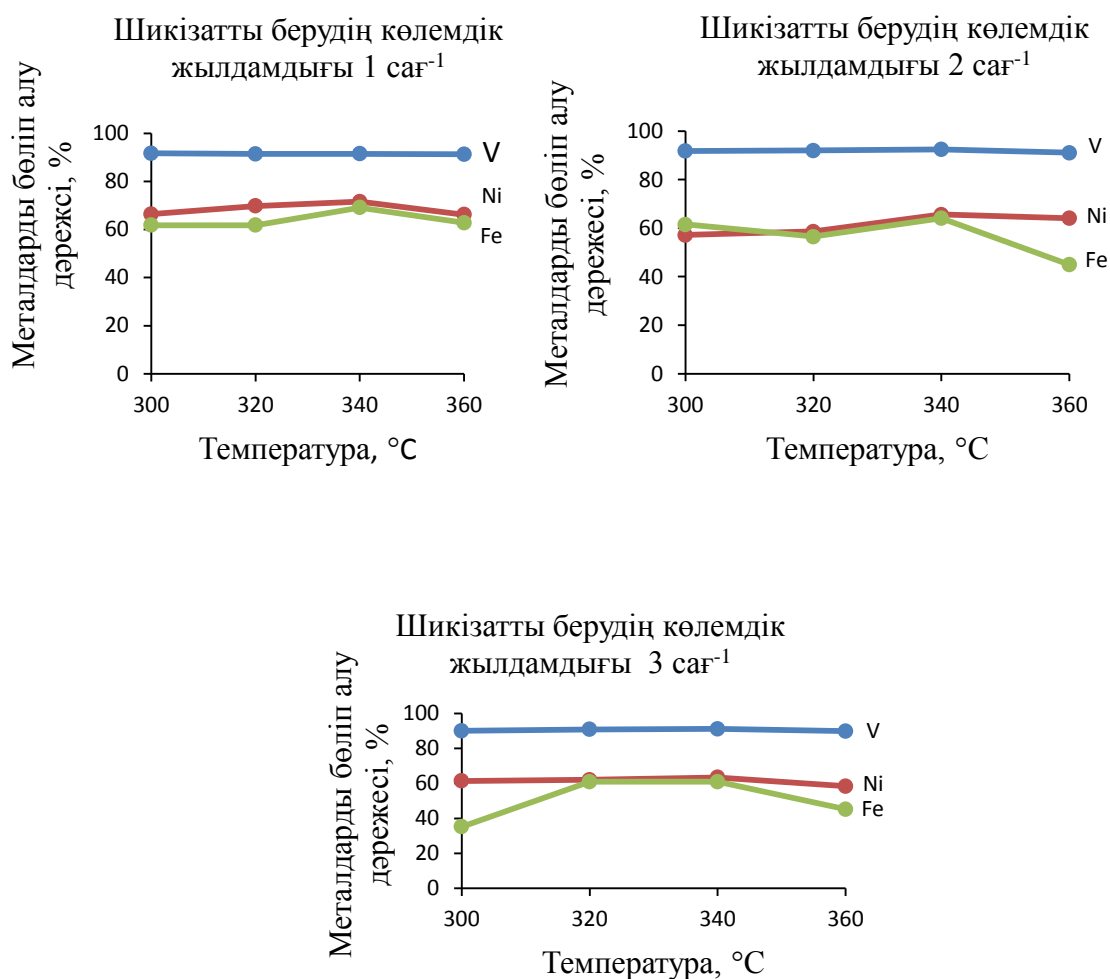
15-суретте гудрондағы металдар мөлшерінің шикізатты беру жылдамдығының әртүрлі шамасында металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінің температурасына тәуелділігі көрсетілген.



Сурет 15 -Гудрондағы металл мөлшерінің металсыздандыру процесінің температурасына тәуелділігі

Металл мөлшерінің қисықтар бойынша өзгерістері аз шамада байқалады. Бұрын айтылғандай, ванадий мөлшерінің өзгеруі никель және темір мөлшерінің өзгеру жағдайымен салыстырғанда айтарлықтай өзгеріске ұшырамағанын байқауға болады.

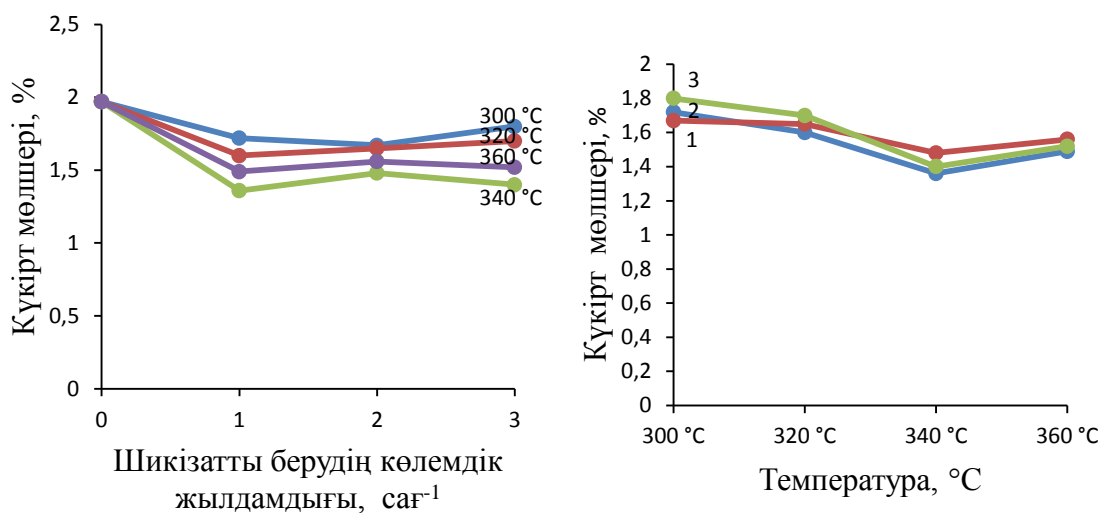
Металдарды бөліп алу дәрежесінің процесс температурасына тәуелділігі 16-суретте көрсетілген.



Сурет 16 - Металдарды бөліп алу дәрежесінің процестің температурасына тәуелділігі

Металдарды бөліп алу дәрежесінің процесс температурасына тәуелділігі (16-сурет) гудронды металсыздандыру процесінен кейінгі металдардың мөлшері бойынша деректерді растайды. Гудроннан ванадийді бөліп алу дәрежесінің процестің температурасына тәуелділігі аз. Металсыздандыру температурасына байланысты никель мен темірді бөліп алу дәрежесі ең көп өзгеріспен өтеді, бұл процестің оңтайлы температурасын анықтауға мүмкіндік береді. Қисықтар көрсеткендей, процестің оңтайлы температурасы 340 °C болып табылады, онда металдарды бөліп алу дәрежесі ең жоғары мәнге ие.

Гудрондағы күкірт мөлшерінің шикізат берудің көлемдік жылдамдығына және процестің температурасына тәуелділігі 17-суретте келтірілген.



Сурет 17 – Гудрондағы күкірт мөлшерінің шикізатты берудің көлемдік жылдамдығына және процестің температурасына тәуелділігі

Суретте көрсетілгендей, гудронды күкіртсіздендіру процесінің нәтижесінде күкірт мөлшері төмендейді. Металсыздандыру процесі жағдайындағы сияқты, шикізатты берудің оңтайлы жылдамдығы 1 са^г⁻¹, процестің оңтайлы температурасы – 340 °С болып табылады, яғни гудронда күкірттің ең аз мөлшері байқалады.

Бастапқы гудрон және оны өңдеуден кейінгі құрамындағы металдар мен күкірттің мөлшеріне химиялық талдаудың нәтижелері 2-кестеде көрсетілген.

Кесте 2 - Металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесіне дейінгі және одан кейінгі гудрондағы металдар мен күкірттің мөлшері

Шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы, сағ ⁻¹	Металдардың мөлшері, мг/кг			Күкірттің мөлшері, %	Металдарды бөліп алу дәрежесі, %		
	V	Ni	Fe		V	Ni	Fe
Гудрон	200,1	64,0	54,0	1,97	-	-	-
T = 300 °C							
1	16,62	21,5	20,6	1,72	91,7	66,4	61,8
2	16,46	27,4	20,8	1,67	91,8	57,2	61,5
3	20,2	24,7	35,0	1,8	90,0	61,4	35,2
T = 320 °C							
1	17,2	19,3	20,6	1,6	91,4	69,8	61,8
2	16,1	26,5	23,5	1,65	92,0	58,6	56,5
3	18,3	24,3	21,1	1,7	90,8	62,0	60,9
T = 340 °C							
1	17,0	18,2	16,7	1,36	91,5	71,6	69,1
2	14,9	22,0	19,4	1,48	92,5	65,6	64,1
3	17,69	23,4	21,1	1,4	91,1	63,4	60,9
T = 360 °C							
1	17,4	21,6	20,1	1,49	91,3	66,2	62,8
2	17,7	23,0	29,7	1,56	91,1	64,1	45,0
3	20,3	26,6	29,6	1,52	89,8	58,4	45,2

Кестелік мәліметтерден көрініп тұрғандай, ванадийді бөліп алу дәрежесі 90-92% құрайды. Никель мен темірді бөліп алу дәрежесінің ванадийден айырмашылығы кең диапозонда өзгереді: никель үшін 57,2-ден 71,6 % -ға дейін, темір үшін - 35,2-ден 69,1 % -ға дейін өзгереді. Металдарды бөліп алудың максималды дәрежесі 340 °C температурада және шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 1 сағат⁻¹ кезінде байқалады. Күкіртсіздендіруден кейін гудрон құрамындағы күкірт мөлшері 1,97-ден 1,36 % -ға дейін төмендейді, бұл да 340 °C температурада байқалады. Жалпы алғанда, құрамында ванадий пентаоксиді бар цеолитті адсорбенттің қатысуымен жүргізілген металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінен кейінгі гудронды талдау нәтижелері температураның әртүрлі мәндері және шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы кезінде ванадий, никель және темірді бөліп алу дәрежесі сәйкесінше, орташа алғанда, 90, 70 және 60 % -ды құрайтынын, ал күкірт мөлшері 1,97-ден 1,36 % -ға азайғанын көрсетті.

Осылайша, ванадий (V) оксидімен түрлендірілген цеолитті адсорбенттің қатысуымен «Павлодар мұнайхимия зауыты» ЖШС алынған гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесі жүргізілді. Ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінің оңтайлы

технологиялық параметрлері: температура -340 °С, қысым – 1 атм, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 1 сағ⁻¹, процестің ұзақтығы 3 сағат болатындығы анықталды. Процесс нәтижесінде ванадий, никель және темірді бөліп алу деңгейі сәйкесінше 90, 70 және 60 % құрады, ал күкірт мөлшері 1,97-ден 1,36 % - ға дейін төмендеді.

Әртүрлі температурада металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесі кезіндегі гудронның материалдық балансы мен фракциялық құрамы 3-кестеде көрсетілген.

Кесте 3 - Металсыздандыруға және күкіртсіздендіруге дейінгі және одан кейінгі процестің материалдық балансы және гудронның фракциялық құрамы

Үлгілер	Т, °С	Шығым, мас. %						
		газ	кокс	сұйық дист.	Сұйық дистиллят фракциялары, °С			
					<180	200-350	350-500	>500
Гудрон	350	8,0	10,5	81,5	5,0	28,0	29,5	19,0
Металсыздан дырудан және күкіртсізденд енділгеннен кейінгі гудрон	300	11,0	7,5	81,5	13,5	27,5	32,2	8,3
	320	10,5	6,7	82,8	17,5	27,4	31,3	6,6
	340	10,1	8,5	81,4	22,5	24,8	18,2	15,9
	360	12,1	8,1	79,8	20,6	25,6	19,7	13,9

Кестедегі алынған мәліметтерден көріп отырғанымыздай, адсорбентпен металсыздандырылғанда газдың шығымы 8,0-ден 12,1 %-ға дейін артады, ал кокстың шығымы 10,5-тен 6,7 %-ға дейін төмендейді, сұйық дистилляттың шығуы шамамен 81 мас. % деңгейінде қалады. Бұл ретте 340 °С температурада металсыздандыру және күкіртсіздендіруден кейін гудронның құрамында 180 °С-қа дейін қайнайтын фракцияның шығымы 5-тен 22,5 %-ға дейін көбейеді. Алынған нәтижелер адсорбенттің сұйық дистилляттың сапалық фракциялық құрамына жағымды әсер ететінін растайды.

Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесіне дейін және одан кейінгі адсорбенттің элементтік құрамы 4-кестеде берілген.

Кесте 4 - Гудронды металсыздандыруға және күкіртсіздендіруге дейінгі және одан кейінгі адсорбенттердің элементтік құрамы

Үлгі	Элементтердің мөлшері, сал %							
	C	O	Al	Si	S	Ca	V	Fe
Бастапқы адсорбент	-	47,49	7,37	43,16	0,01	0,13	0,59	0,13
Процестен кейінгі адсорбент	11,43	48,04	6,89	32,37	0,51	-	1,07	0,20

4-кестеде көрсетілгендей, гудронды өндегеннен кейін адсорбенттің құрамында ванадий мөлшері 0,59-дан 1,07 % - ға дейін, темір - 0,13-тен 0,20 % - ға дейін және күкірт 0,01-ден 0,51% - ға дейін артады, бұл оның металдар мен күкіртке қатысты жоғары адсорбциялық қабілетін растайды [116-118].

Ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру процесінің жақсы нәтижелері, ең алдымен, цеолиттің ванадий пентаоксидімен түрлендірілгендігімен байланысты, бұл оның негізгі қасиеттерін сонымен қатар түрлендірілген цеолиттің изомерлену мен крекинг процестеріне белсенділігін арттырады. Құрамында ванадий оксиді бар цеолит тасымалдаушысы жоғары молекулалық қосылыстарды – шайырлар мен асфальтендерді іс жүзінде маңызды төмен молекулалық қосылыстарға – майларға тиімді айналдыруға мүмкіндік береді. Цеолитке ванадий пентаоксидінің қосылуы жоғары молекулалық көмірсутектердің бөліну процесінің күшеюіне әкеледі, ал кокстеуге әкелетін поликонденсация реакциясының жылдамдығы баяулайды.

Көмірсутектердің ыдырауы мен конденсациясының термиялық процестері түбегейлі тізбекті екендігі белгілі. Жоғары температурада нанобөлшектермен түрлендірілген цеолитті жүйеде органоминералды радикалдар түзіледі (VO^{2+} наноқұрылымның тұрақты радикалдары өзара әрекеттеседі, оларға барлық радикалды орталықтардың 50%-дан астамы келеді). Бұл радикалдар айтарлықтай реакцияға қабілетті қасиеттерге ие және «ұқсастық» қағидаты бойынша мұнайдың органометалды - ванадий-порфиринді қосылыстарын байланыстырады, яғни олар гетеропішінді құрылымдар түзіп, өзіне ұқсас түрін тартады, содан кейін адсорбенттің бетіне сіңеді. Мұнай компоненттерінің цеолиттік массаның органоминералды құрылымымен күрделі химиялық өзара әрекеттесуі нәтижесінде металсыздандыру дәрежесі 90 %-ға жетеді. Екінші жағынан, жоғары металсыздандыру қабілеті Льюис қышқылдар орталығының концентрациясының күрт артуымен байланысты, оған түрлендіргіш металдар, атап айтқанда түрлендірілген адсорбенттегі ванадий оксиді жатады.

Адсорбенттің әртүрлі химиялық түрлендіргіштерін қолдану шикізаттың сипаттамаларын молекулааралық өзара әрекеттесу тұрғысынан ескеруге мүмкіндік береді және сол арқылы жүйеде химиялық түрленулердің жылдамдығы мен бағытына әсер етеді. Ауыр мұнай қалдықтарын

металсыздандыру механизмі бойынша гудронның шайырлы-асфальтенді заттары, органометалдың, күкірт- және азотты қосылыстары изомерлі гомологтарға, аз молекулалық массасы бар қосылыстары мен қаңқалы құрылымдарға (крекинг реакцияларының нәтижесінде) айналады, сондай-ақ цеолит бетінде кейіннен адсорбциямен жойылады деп болжауға болады.

Сонымен қатар, сирек металдардың наноқосылыстарымен түрлендірілген цеолиттің ерекше қасиеттері ион алмасу функционалды топтарының болуымен және мұнай қалдықтарын сорбциялық тазарту кезінде белгілі бір иондар мен молекулаларға селективтілікке ықпал ететін кристалл торының геометриялық параметрлерімен байланысты.

Алынған нәтижелер мен әдеби деректерді талдау кейбір ұсыныстар жасауға мүмкіндік береді. Көмірсутектердің ыдырауы мен конденсациясының термиялық процестері тізбекті сипатқа ие болғандықтан, 30-90 минут ішінде гудронды термиялық өңдеудің алғашқы кезеңінде түрлендіргішті жою кезінде пайда болған радикалдар мен топтар парамагниттік орталықтардың жоғары концентрациясымен сипатталады және көмірсутектерді жою өнімдерімен белсенді әрекеттеседі. Сонымен қатар, барлық радикалды орталықтардың 50 % -дан астамын құрайтын AgO' типті тұрақты радикалдар парамагнетизмге айтарлықтай үлес қосады. Олар гудрон компоненттерінің бір жағынан сұйық және газ тәрізді өнімдерге неғұрлым қарқынды айналуына, екінші жағынан, гудронның органометалдық компоненттерін кокс түрінде байланыстыратын тығыздау өнімдерінің (вакуумдық қалдық, кокс) пайда болуына ықпал етеді. Сонымен қатар гудронды деструкциялау кезінде пайда болатын және елеулі кешен құраушы қабілеті бар "органоминералды" радикалдар шикізаттың құрамында ванадий бар компоненттерін байланыстыруға өз үлесін қосады. Құрамында металдары бар асфальтен-шайырлы заттарды хемосорбциялау және олардың кейінгі конденсациясы нәтижесінде соңғысының бетіне түсу жылдамдығы айтарлықтай артады. Болжам бойынша сутекті қысыммен гудронды өңдеу кезінде алынған мәліметтермен расталады және металсыздандыру процесінің мүмкін механизмдерінің бірі - «крекинг механизмімен» түсіндіреді. Цеолиттердің сорбциялық қасиеттерінің әртүрлілігі, ең алдымен, кристалды пішіндердің бірнеше түрлерінің бар екендігімен және реттелетін ион алмасу әдістерімен пішіндердің құрылымдық ерекшеліктерін өзгертуге болатындығымен түсіндіріледі. Цеолитке матрицаның тұрақтандыратын әсерінің себептерінің бірі - катиондардың жылжуында. Ванадий катиондары цеолит пен матрица арасында жоғары температурада өңдеу кезінде біркелкі бөлінеді. Жоғары температурада өңдеу кезінде ванадий катиондары цеолит компонентінен матрицаға ауысады, ал ванадий катиондары мөлшерінің азаюы цеолит құрылымының тұрақтылығын арттыруға ықпал етеді, бұл өз кезегінде таза цеолитпен салыстырғанда түрлендірілген цеолит бар адсорбенттердің белсенділігін арттырады.

3.4 Ванадий (V) оксидінің ксерогелімен және титан қосылыстарымен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттермен гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері

Қазіргі уақытта адсорбциялық-каталитикалық жүйелерде қолдану үшін металл нанобөлшектерді енгізу арқылы цеолиттерді түрлендіруге арналған зерттеулердің өсуі байқалады. Наножүйелердің беттік энергиясының көп болуы оларды көптеген салаларда қолдану үшін ерекше тартымды етеді, өйткені бұл қасиет технологиялық процестерді дәстүрлі жүргізуге қарағанда жұмсақ жағдайда жүргізуге мүмкіндік береді. Ванадий мен титан қосылыстарына негізделген наноматериалдар ерекше қасиеттерге ие, бұл оларды химия мен технологияда келешекте кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. Көмірсутектердің парциалды тотығуы және газ қоспаларынан азот оксидтерін бөліп алу сияқты өнеркәсіптік маңызды процестердің катализаторлары ретінде ванадий-титан жүйелері кеңінен қолданылады.

Сирек металдардың нанокұрылымды қосылыстарымен түрлендірілген цеолитті адсорбенттер цеолиттің кристалдық торына енгізілген және алюмосиликатты матрицаның құрылымында химиялық байланыстар арқылы берік сақталатын белсенді гетероэлементтер есебінен қазіргі уақытта пайдаланылатын адсорбенттерге қарағанда бірқатар артықшылықтарға ие. Әдетте ванадий-титан жүйелерін дайындау кезінде кез-келген белгілі суда еритін ванадий қосылыстары ванадийдің бастапқы қосылысы ретінде қолданылады, бірақ көбінесе ванадий пентаоксидін қымыздық қышқылында немесе ванадий сульфатында еріту арқылы дайындалған ванадил оксалаты қолданылады. Титанның бастапқы қосылысы ретінде негізінен анатаз құрылымы бар титан диоксиді қолданылады. Кейбір жағдайларда рутил құрылымы бар титан диоксидін қолдану ұсынылады, элементтер суда еритін қосылыстардан да енгізіледі.

Түрлендіргіштерді дайындау үшін золь-гель әдісімен нанокұрылымды V_2O_5 оксидінің және титан қосылыстарының синтезі қолданылды, тасымалдаушы ретінде КН-4 маркалы цеолит пайдаланылды. Тасымалдаушыдағы белсенді компоненттің мөлшері 1 мас. %. Титан қосылыстары ретінде титан оксисульфаты $TiOSO_4$, титан хлориді $TiCl_4$ және титан оксиді TiO_2 таңдалды. Цеолитті түрлендіру, 1 % ванадий оксидінің, 1% титан қосылыстарын сіңдіру арқылы жүзеге асырылды. Сіңіргеннен кейін алынған қоспа 2 сағат бойы $500\text{ }^\circ\text{C}$ температурада ауа атмосферасындағы муфель пешінде күйдірілді.

Золь-гель әдісімен алынған титан қосылыстары мен ванадий (V) оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттердің негізгі физика-химиялық сипаттамалары 5-кестеде берілген.

Кесте 5 - Адсорбенттердің физика-химиялық сипаттамалары

Адсорбенттер	Меншікті беті, м ² /г	Кеуектердің меншікті көлемі, см ³ /г	Кеуектердің орташа өлшемі, нм
Бастапқы КН-4 цеолиті	329,0	0,173	1,713
1 % V ₂ O ₅ ксерогелімен түрлендірілген цеолит	376,5	0,161	1,714
1 % TiOSO ₄ және 1 % V ₂ O ₅ -пен түрлендірілген цеолит	336,6	0,144	1,713
1 % TiCl ₄ және 1 % V ₂ O ₅ -пен түрлендірілген цеолит	312,6	0,134	1,714

5-кестеден көріп отырғанымыздай, цеолитті ванадий (V) оксидінің ксерогелімен түрлендіру кезінде меншікті беті 329-дан 376,5 м²/г-ға дейін ұлғаяды, бірақ бұл ретте кеуектердің меншікті көлемі 0,173-тен 0,161 см³/г-ға дейін азаяды, кеуектердің орташа өлшемі аздап ұлғаяды. Цеолитті титан оксисульфатымен 1 % мөлшерде түрлендіру тасымалдағыштың меншікті бетін 329-дан 336,6 м²/г дейін арттырады, бұл ретте кеуектердің меншікті көлемі де азаяды, кеуектердің орташа өлшемі өзгеріссіз қалады. 1 % TiCl₄ және 1 % V₂O₅ –пен түрлендірілген цеолиттің бастапқы цеолитпен салыстырғанда меншікті беттік ауданы мен кеуектің үлестік көлемінің төмен мәндері байқалды. Адсорбенттің кеуекті құрылымы ондағы ауыр металдардың көлемін анықтайды. Ауыр металдардың адсорбентте шамадан тыс көп жиналуы кеуектердің бітелуіне, функцияларына едәуір зиян келтіреді және оларды сақтау мүмкін еместігіне әкеліп соқтырады. Демек, металсыздандыру және күкірттен тазарту процесін оңтайландыру үшін күкірттен тазартатын адсорбенттің кеуектерінің орташа диаметрі кіші және жинақталған ауыр металдардың үлкен көлеміне тұрақты болуы керек.

Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінде 1% титан оксисульфатымен және 1% ванадий оксидімен түрлендірілген цеолитті адсорбентті 320-дан 360°С-қа дейінгі температурада сынау нәтижелері 6-кестеде көрсетілген.

Кесте 6 - 1% TiOSO₄ және 1% V₂O₅ -пен түрлендірілген цеолит қатысында гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері

Үлгі	S, %	V, %	Ni, %	Fe, %
Гудрон	1,72	0,054	0,0058	0,0033
320°С-та металсыздандырылған гудрон	1,46	0,020	0,0023	0,0030
340°С -та металсыздандырылған гудрон	1,28	0,017	0,0022	0,0027
360°С-та металсыздандырылған гудрон	1,49	0,017	0,0023	0,0031

Кестедегі келтірілген мәліметтерден көрініп отырғанымыздай, гудрон құрамындағы күкірттің мөлшері 340°C температурада 1,72-ден 1,28% -ға дейін төмендейді, бұл күкірттен тазарту дәрежесін 25,6%-ға дейін жеткізеді. Металдардың мөлшері барлық температурада - ванадий 0,054-тен 0,017 %-ға дейін, никель 0,0058-ден 0,0022 % -ға дейін, темір 0,0033-тен 0,0027% -ға дейін аздап төмендейді .

320 және 360 °С температурада 1% титан хлоридімен және 1% ванадий оксидімен түрлендірілген цеолитті адсорбент қатысында металсыздандыруды жүргізгеннен кейін гудронның элементтік құрамын анықтау нәтижелері 7-кестеде келтірілген.

Кесте 7 -Үлгілердің элементтік құрамын талдау нәтижелері

Үлгілер	N, %	C, %	H, %	S, %
Гудрон	0,51	87,04	11,512	1,720
320 °С –та металсыздандырылған гудрон	0,47	86,35	11,387	1,213
360 °С-та металсыздандырылған гудрон (1 сағат)	0,43	86,67	11,433	1,373
360 °С-та металсыздандырылған гудрон (2 сағат)	0,48	89,96	11,113	0,987
1 % TiCl ₄ и 1 % V ₂ O ₅ -пен түрлендірілген цеолит	-	0,46	0,346	-
Металсыздандырудан кейінгі 1 % TiCl ₄ және 1 % V ₂ O ₅ -пен түрлендірілген цеолит	0,06	18,95	2,555	0,008

Кестеден көріп отырғанымыздай, металсыздандырудан кейін гудронның құрамында азот, көміртек және сутек мөлшері азаяды. Күкірт мөлшерінің азаюы металсыздандырудан кейін 2 сағат ішінде 360 °С температурада байқалады. Бұл ретте күкірт мөлшері 1,72-ден 0,98 %-ға дейін азаяды. Өңдеуден кейінгі адсорбенттің құрамындағы көміртектің мөлшері 18,5% -ға, сутек 2,2 % - ға және күкірт 0,008 %-ға артады, бұл оның күкіртсіздендіретін адсорбциялық қабілетін растайды.

Ал, 8-кестеде 320-дан 360 °С-ке дейінгі температура аралығында 2 % V₂O₅ және 10 % TiO₂ -мен түрлендірілген цеолитті адсорбент қатысында гудронды металсыздандыру нәтижелері берілген.

Кесте 8 – 2 % V₂O₅ және 10 % TiO₂–мен түрлендірілген цеолит қатысындағы гудронды металсыздандыру нәтижелері

Үлгілер	V, мг/кг	Ni, мг/кг	Fe, мг/кг	Cu, мг/кг	Mn, мг/кг
Гудрон	178,7	67,00	20,63	4,856	0,2669
320 °С-та металсыздандырылған гудрон	134,9	46,65	19,81	4,01	0,2269
340 °С-та металсыздандырылған гудрон	115,2	39,83	12,94	2,122	0,1416
360 °С-та металсыздандырылған гудрон	134,4	46,94	17,15	3,49	0,2229

Кестелік мәліметтерден көріп отырғанымыздай, 340 °С кезінде өндеуден кейін гудрон құрамында металдардың мөлшерінің ең көп азауы байқалады, сонымен бірге ванадийді бөліп алу дәрежесі 35,5 %, никель - 40,5 %, темір - 37,3 %, мыс - 56,3 %, марганец - 46,9 % құрады.

Топтық құрамды анықтау нәтижелеріне сәйкес (9-кесте) бастапқы гудронның негізгі құрам бөліктері ароматты көмірсутектер (45,7 %), шайырлар (20,5 %) және асфальтендер (27,2 %) болып табылады.

Кесте 9 – 2 % V₂O₅ және 10 % TiO₂ -мен түрлендірілген цеолит қатысында металсыздандыруға дейін және одан кейінгі «ПМХЗ» ЖШС гудронының топтық құрамы

Үлгі, сынау температурасы	Қаныққан көмірсутектер, %	Ароматты көмірсутектер, %	Шайырлар, %	Асфальтенде р, %
Гудрон	6,6	45,7	20,5	27,2
Гудрон, 320°С	7,2	47,4	19,9	25,5
Гудрон, 340°С	9,1	51,7	19,5	19,7
Гудрон, 360°С	8,8	50,4	20,4	20,4

Металсыздандырудан кейін асфальтендер мөлшерінің 7,5%-ға азаюы, шайырлар мөлшерінің шамалы өзгеруі, сонымен қатар қаныққан және ароматты көмірсутектер мөлшерінің көбеюі байқалады. Гудронның шайырлы-асфальтенді бөлігі ішінара термиялық деструкциясы бар адсорбентте сіңіріледі. Компоненттер мөлшерінің барынша көп өзгерісі 340 °С температурада адсорбентпен металсыздандыру кезінде байқалады.

Дайындалған адсорбенттердің сынауға дейінгі және одан кейінгі элементтік құрамы 10-кестеде келтірілген.

Кесте 10 - Адсорбенттердің элементтік құрамы

Элементтер	Бастапқы цеолит, %	1% V ₂ O ₅ цеолит, %	2% V ₂ O ₅ және 10% TiO ₂ цеолит, %	Процестен кейінгі 2 % V ₂ O ₅ және 10 % TiO ₂ цеолит, %
O	52,289	51,983	51,314	52,375
Si	40,514	39,229	37,485	39,857
Al	6,667	7,290	5,938	6,407
Zr	0,305	0,580	0,438	0,406
Fe	0,092	0,119	0,076	0,101
Na	0,032	0,034	0,437	0,048
Nb	0,025	0,081	0,035	0,034
Mg	0,020	0,028	-	0,023
Hf	0,020	0,030	0,024	0,022
Cl	0,017	0,030	-	0,027
S	0,007	0,045	0,003	0,685
Cr	0,006	-	-	-
Ni	0,006	0,010	0,005	0,003
Cu	-	0,005	0,003	0,003
Ir	-	0,003	0,003	0,003
Sr	-	0,003	0,002	-
Zn	-	0,002	0,002	0,002
Bi	-	0,001	-	-
As	-	0,001	0,001	-
Pb	-	0,000	0,000	-
V	-	0,595	1,915	-
Ti	-	-	2,108	0,002

Бастапқы цеолиттің құрамында оттегі, кремний, алюминий мөлшері басым. 1 % ванадий (V) оксидімен түрлендірілген кезде оттегі мен кремнийдің мөлшері аздап азаяды, ванадийдің мөлшері 0,595 % -ды құрайды. Одан әрі 10 % титан оксидімен түрлендіру кезінде оттегінің, кремнийдің және алюминийдің мөлшері азаяды, ванадийдің мөлшері 1,915 %, титан - 2,108 % құрайды. Металсыздандырудан кейінгі адсорбенттің элементтік құрамы темір мөлшерінің 32,3 % -ға, күкірт - 0,003-тен 0,685 % -ға дейін көбейгенін көрсетті. Алайда, бұл жағдайда никель, ванадий және титан мөлшерінің азаюы байқалады.

Металсыздандыру процесінен кейінгі адсорбенттердің физика-химиялық қасиеттері 11-кестеде көрсетілген. Кестелік мәндер көрсеткендей, металсыздандыру процесінен кейін тексерілген адсорбенттердің меншікті бетінің ауданы 0,742-1,377 м² /г дейін азаяды, бұл кеуектерде адсорбцияланған металл және күкірт қосылыстарымен толтырылғандығын көрсетеді. Сонымен бірге кеуектердің нақты көлемімен орташа мөлшері анықталмады.

Кесте 11 – Металсыздандыру процесінен кейінгі адсорбенттердің физика-химиялық қасиеттері

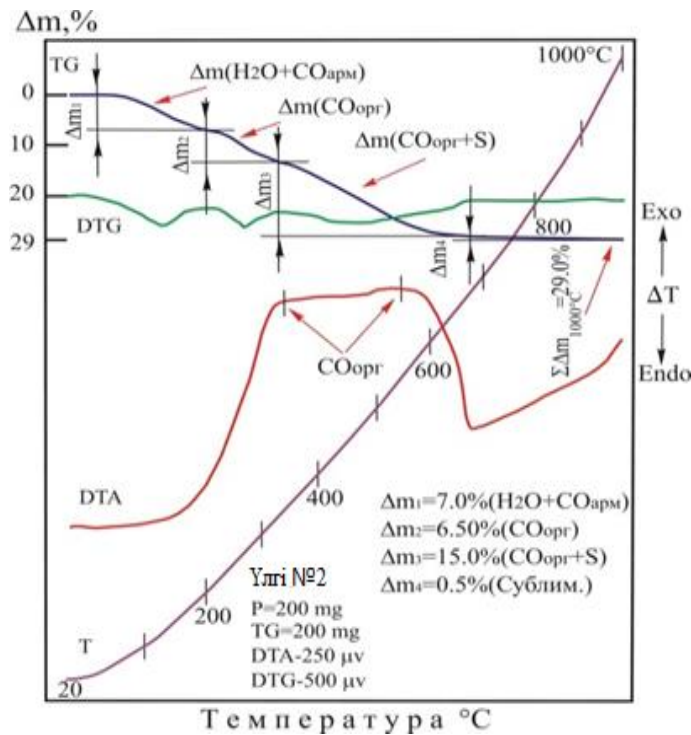
Адсорбенттер	Меншікті беті, м ² /г
1 % TiOSO ₄ және 1 % V ₂ O ₅ түрлендірілген цеолит	0,742
1 % TiCl ₄ және 1 % V ₂ O ₅ түрлендірілген цеолит	0,760
2 % TiO ₂ және 1 % V ₂ O ₅ түрлендірілген цеолит	1,377

Сыналған адсорбенттердің адсорбциялық қабілеті ванадий (V) оксиді ксерогелінің қабатты құрылымы ванадийді төрт және алты валентті иондарға алмастырған кезде сақталатындығымен түсіндіріледі. Титан оксидімен түрлендірілген кезде Na_xV_{2-y}Ti_yO_{5±δ}·nH₂O интеркаляциялық қосылыстары түзіледі. Титанның аз мөлшеріндегі қоспалары да тұздардың полимерленуіне және тұрақты гельдер алуға ықпал ететіні анықталды. Осындай күрделі ванадий және титан оксидтері негізіндегі интеркаляциялық қосылыстар үлкен интеркаляциялық сыйымдылықпен және жылу тұрақтылығымен сипатталады [119-121].

3.5 Ванадий (V) оксидінің ксерогелі және нанокөміртекпен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттермен гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері

Адсорбенттердің металсыздандыру және күкіртсіздендіруші белсенділігін арттыру үшін одан әрі эксперименттер ванадий (V) оксиді ксерогелі және нанокөміртекпен түрлендірілген цеолитті адсорбент қатысуымен жүргізілді. Адсорбенттердің сорбциялық сипаттамаларын жақсарту үшін, қара тақтатастың құрамында көміртегі бар фазасынан синтезделген нанокөміртекпен және ванадий оксиді ксерогелімен түрлендірілген цеолитті механикалық араластыру арқылы сіңдірілген адсорбент дайындалды. Сіңдіру процесі КМ-1 діріл диірменінде 4 сағат бойы жүргізілді, содан кейін алынған қоспа муфельді пеште 500°C температурада 2 сағат ішінде күйдірілді. Сіңіру қасиеті бар көміртек нанобөлшектері бар бұл адсорбент күкіртсіздендіру процесін күшейтуге арналған.

Температураны 20-дан 1000 °C-қа дейін жоғарылату жағдайында ванадий (V) оксиді ксерогелімен және нанокөміртекпен түрлендірілген цеолит сынамасын динамикалық қыздыру сынамада ұшпа қосылыстардың біртіндеп атмосфераға бөлінуіне байланысты бірқатар көріністер тудырды (18-сурет).



Сурет 18 - Ванадий оксиді және нанокөміртектен түрлендірілген цеолиттің дериватограммасы

Сыналатын заттың компоненттерінің бұзылуы нәтижесінде масса жоғалтудың төрт кезеңінде 20-200, 200-325, 325-680 және 680-1000°C аралықтарында жазылған ТГ термогравиметриялық қисығында байқалатын - сәйкесінше 7,0; 6,5; 15,0 және 0,5%, жүйеден судың, күкірттің бөлінуіне, сондай-ақ сынамада бар нанокөміртектің жануына байланысты түсіндіріледі. Масса жоғалтудың соңғы кезеңі (0,5%) күйдірілген өнімнің сублимациясы салдарынан пайда болды. Дифференциалды термогравиметрия (ДТГ) мәліметтері бойынша ыдырау реакциясы мен үлгіні газсыздандырудың даму қарқындылығы жоғары емес. Оны осы қисықта салмақ жоғалтудың үш негізгі сатысына сәйкес келетін әлсіз шыңдардың болуы дәлелдейді. Осы сызықтардың термогравиметриялық сипаттамасынан айырмашылығы ~ 200-680 °C аралығындағы ДТА-қисығы қуатты экзотермиялық көріністі анық тіркейді, бұл оның температурасымен осы температура аясында көрінетін басқа жылу эффектілерін жасырады. Бұл реакция көміртек оксидінің CO₂ деңгейіне атмосфералық оттегімен тотығуынан болады. Органикалық заттардың жануы жүретін температура шегінде термогравиметриялық сызық үлгі массасының кемуінің екі кезеңінің дамуын тіркейді. Олардың бірі (200-325 °C аралығында) көміртектің тек бір бөлігінің жануына байланысты, ал екінші кезеңі (325-680 °C) көміртектің қалған бөлігінің тотығуынан болады. Органикалық бөліктің жануының соңғы кезеңі күкірттің жүйеден бөлінуімен бірге жүреді (12-кесте).

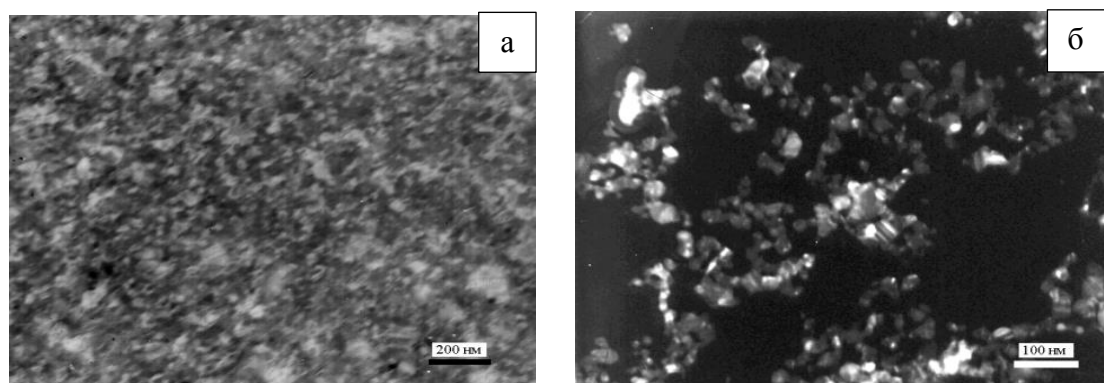
Кесте 12 - Ванадий (V) оксидінің ксерогелімен және нанокөміртеппен түрлендірілген цеолиттің термогравиметриялық көрсеткіштері

Масса жоғалту	Масса жоғалту мөлшері, %	Ұшпа компоненттер	Ыдырау температураларының аралығы, °С
Δm_1	7,0	$H_2O + CO_{атм}$	20-200
Δm_2	6,5	$CO_{орг}$	200-325
Δm_3	15,0	$CO_{орг} + S$	325-680
Δm_4	9,0	$H_2O + CO_{орг} + S$	680-1000
$\Sigma \Delta m_{1000^\circ C}$	37,5		20-1000

Температуралық аралық 20-1000 °С болған кездегі термогравиметриялық мәліметтерден белгілі болғандай, адсорбент үлгілерін термиялық талдау кезінде күкірт атомы әртүрлі функционалды күйде болатын көміртек-күкірттің әлсіз байланыстарының үзілуіне байланысты шайырлар мен асфальтендердің жойылуы орын алады. 180-250 °С диапазонында сульфидті күкірттің шағын ұзындықтағы парафинді тармақталмаған тізбектермен байланысы үзіледі, 300-450 °С температура аймағында сульфидті күкірттің ұзын және/немесе тармақталған алкилді тізбектермен байланысы бұзылады, ал 450-500 °С кезінде тиацикланды байланыстар бұзылады. Бұл жағдайда түрлендірілген адсорбент пен нанокөміртекті материал құрамының құрылымы қарастырылып отырған температура аралығында тұрақты болып қалады.

Сорбенттің морфологиясы мен құрылымы және алынған деректердің түрлендіру жағдайларымен корреляциясы зерттелді.

Көміртекті түрлендіргіш жоғары дисперстілігімен және құрылыммен сипатталады. Табиғи көміртекті тақтатасты 100 °С температурада қыздырғанда 0,5 % -дан аспайтын қыздыру кезіндегі шығындар, меншікті шартты беті 12-14 м²/г, сулы сығындысының рН (суспензия) 7,0 шегінде болды. Көміртекті композиттердің микроқұрылымын электронды микроскопиялық зерттеу (19-сурет) олардың күрделі көп деңгейлі құрылымға ие екендігін көрсетті.



Сурет 19 - Ванадий (а) оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбент және нанокөміртектің (б) микрофотографиясы

Суреттен олардың морфологиялық құрылымының типтік супрамолекулалық фрагменті - өлшемі 20-дан 100 нм-ге дейінгі бастапқы кластерлік агрегаттарға біріктірілген сфералық сегменттер, кішігірім нанобөлшектер, кремний оксидімен химиялық инертті матрицаға салынғанын көруге болады. Нанокөміртекті сорбент SiO_2 агрегаттарымен көміртек аллотроптарының қоспасы екендігі анықталды: өте жоғары дисперсті кристалды және аморфты фаза, мөлшері мен формасы бар аморфты көміртек, наноөлшемді фазадан тұрады.

Ванадий (V) оксидімен және нанокөміртекпен түрлендірілген цеолит қатысында гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері 13-кестеде көрсетілген.

Кесте 13 – Ванадий (V) оксидімен және нанокөміртекпен түрлендірілген цеолит қатысында гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері

Шикізат және адсорбент түрі	T, °C	Элементтердің мөлшері		
		V, мг/кг	Ni, мг/кг	S, %
Гудрон	-	178,7	67,0	2,7
1% V_2O_5 және 1% нанокөміртекпен түрлендірілген цеолитпен металсыздандырылған гудрон	320	39,1	28,4	2,6
	350	36,1	11,9	2,1
	360	28,4	8,8	1,7
	380	33,7	9,8	2,0

Түрлендірілген цеолитті сынау металдар мен күкірт мөлшерінің төмендеуіне әкелетінін 13-кестеде келтірілген мәліметтерден көруге болады. Ванадий (V) оксидімен және нанокөміртекпен түрлендірілген цеолитті сынау кезінде гудрондағы ванадийдің мөлшері 178,7 -ден 28,4 мг/кг-ға дейін, никельдің мөлшері -67,0-ден 8,8 мг/кг-ға дейін, күкірттің мөлшері - 2,7-ден 1,7 % - ға дейін төмендейді. Металдар мен күкіртті бөліп алудың ең жоғары дәрежесі 350-360 °C температурада нанокөміртекпен түрлендірілген цеолитті сынау кезінде байқалады. Түрлендірілген адсорбент үшін оңтайлы температура 360°C болып табылатыны анықталды. Жалпы алғанда, құрамында ванадий оксиді мен нанокөміртек бар цеолитті адсорбенттің қатысуымен жүргізілген металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінен кейінгі гудронның құрамын талдағанда, нәтижесінде ванадий мен никельді бөліп алу дәрежесі орта есеппен 84-88% - ды құрайтынын көрсетті [122-123].

Егер түрлендірілген нанокұрылымды адсорбенттерде өлшемі 1-ден 100 нм-ге дейінгі нанобөлшектер болса, онда мұндай наноадсорбенттің тиімділігі бірнеше есе артады. Бұл нанобөлшектерден тұратын белсенді беттің ұлғаюымен ғана емес, сонымен қатар нанобөлшекте оның бетін құрайтын атомдардың едәуір бөлігі олардың ең жоғары белсенділігін көрсететін төмен үйлестірілген күйде болатындығына байланысты.

Осылайша, түрлендірілген адсорбенттерде гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесін сынау нәтижелері 84-87% ванадий мен никельді бөліп алу мүмкіндігін көрсетті, күкіртсіздендіру дәрежесі 37 % - ды құрады.

3.6 Табиғи адсорбенттермен гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері

Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру бойынша одан әрі зерттеулер түрлендірілген минералды негіздері бар адсорбенттерде жүргізілді. Адсорбенттердің минералды негізі ретінде серпентин жынысы, волластонит және каолин саздары таңдалды. Металдар мен күкіртті бөліп алу дәрежесін арттыру үшін металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесі салыстырмалы түрде жоғарырақ температурада жүргізілді.

Ақтөбе облысының Кемпірсай массивінің серпентин жынысының сынамасы Дон тау-кен байыту комбинатынан алынды және 2-10 см өлшемді кесек материал түрінде болды, шикізаттың орташа сынамасының химиялық құрамы, мас. % : SiO_2 – 34,8; MgO – 39,0; Al_2O_3 – 0,9; Fe_2O_3 – 7,3; Cr_2O_3 – 1,5; CaO – 0,8; қалғаны - 15,7. Жыныстың беріктігін арттыру үшін оны 0,074 см-ге дейін ұсақтау жүргізілді, содан кейін 2 сағат аралығында 1200-1250°C температурада күйдірілді.

Серпентин негізіндегі адсорбенттерді гудронмен сынау кезінде Қаражанбас кен орнының мұнайы да қолданылды. Металсыздандыру процесі 350-400°C температурада, 3 сағат бойы жүргізілді. Сынақ нәтижелері 14-кестеде көрсетілген.

Кесте 14 - Серпентин негізіндегі адсорбенттерде гудрон мен мұнайды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері

Шикізат	Т, °С	τ, сағат	Гудрондағы элементтердің мөлшері, %			
			S	V	Ni	Fe
Гудрон	-	-	1,72	0,054	0,0058	0,0033
Өңдеуден кейінгі гудрон (күйдірілмеген серпентин)	350	3	1,70	0,046	0,0051	0,0033
	400	3	1,68	0,054	0,0058	0,0031
Өңдеуден кейінгі гудрон (күйдірілген серпентин)	350	3	1,68	0,053	0,0058	0,0031
Мұнай	-	-	2,80	0,140	0,0070	0,0210
Өңдеуден кейінгі мұнай	350	3	2,80	0,013	0,0054	0,0032

14 - кестеден гудрондағы металдар мен күкірттің мөлшері процестен кейін аздап азайғанын байқауға болады: ванадий мөлшері 0,054 -тен 0,046 % -ға дейін, никель - 0,0058 -ден 0,0051 % -ға дейін, темір - 0,0033-тен 0,0031 % -ға дейін, күкірт - 1,72-ден 1,68 % -ға дейін азайған. Мұнайды металсыздандыру

нәтижесінде ванадий мөлшерінің 0,14 -тен 0,013 % -ға дейін, темір -0,021-ден 0,0032% -ға дейін және никель - 0,007-ден 0,0054 % - ға дейін азаюы байқалады. Алайда күкірттің мөлшері өзгеріссіз қалды.

Серпентин адсорбенттерінде гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру дәрежесінің төмен мәндеріне байланысты одан әрі тәжірибелер түрлендірілген цеолит және каолин сазы бар адсорбенттерде жүргізілді.

Гудронды металсыздандыру процесінде қондырғының төменгі реакторы 250 °С температурада 2 сағат бойы белсендірілген цеолитпен толтырылды, жоғарғы реактор волластонит және кокс қосылысымен толтырылды. Процестің температурасы 350°С, ал процесс уақыты 0,5-тен 3,0 сағатқа дейін болды. Әр түрлі адсорбенттердегі гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері 15-кестеде көрсетілген.

Кесте 15 - Әртүрлі адсорбенттердегі гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру нәтижелері

Шикізат	Т, °С	т,сағат	Гудрондағы элементтер мөлшері, %			
			S	V	Fe	Ni
Гудрон	-	-	2,73	0,049	0,0033	0,0049
Цеолит, волластонит және кокс негізіндегі адсорбент						
Өндеуден кейінгі гудрон	350	0,5	2,46	0,049	0,0020	0,0049
		1,0	2,24	0,012	0,0012	0,0008
		1,5	1,80	0,015	0,0014	0,0012
		2,0	2,09	0,0095	0,0007	0,0008
		2,5	2,07	0,024	0,0005	0,0019
		3,0	1,65	0,024	0,0033	0,0023
Кокспен түрлендірілген каолин сазы негізіндегі адсорбент						
Өндеуден кейінгі гудрон	350	1	2,58	0,033	0,0033	0,0031
		2	2,39	0,034	0,0010	0,0031
		2,5	2,61	0,039	0,0011	0,0035
		3	2,39	0,020	0,0007	0,0021
		4	2,53	0,0027	0,0006	0,0026

Гудронды металсыздандыру мен күкіртсіздендіру нәтижелерін 15-кестеден көруге болады. Металдардың максималды азаюы процестің 2 сағатында байқалады: ванадий - 0,049-дан 0,0095 %-ға дейін, темір - 0,0033-тен 0,0007 % -ға дейін, никель - 0,0049-дан 0,0008 %-ға дейін азаяды. Сонымен бірге күкірттің мөлшері 2,73-тен 2,09%-ға дейін азаяды. Күкірт мөлшерінің максималды төмендеуі процестің 3 сағатында байқалады - күкірт мөлшері 2,73-тен 1,65% -ға дейін төмендейді [124].

Көмірсутек қалдықтарын термоадсорбциялық жақсартудың өнеркәсіптік процестері: ART (Asphalt Residual Treating) және АКО (адсорбциялық-контактілі тазарту) каолин сазы негізінде адсорбенттермен 450-520 °С жоғары температурада және 0,1-0,2 МПа қысымда жүргізіледі. Сондықтан адсорбент негізі ретінде каолин сазы да таңдалды, бірақ процесс салыстырмалы түрде төмен температурада жүргізілді [125].

Адсорбент ретінде 50% кокспен түрлендірілген каолин сазымен жүргізілген сынақтар оң нәтиже берді. Процесс температурасы 350°С, уақыты 1-4 сағатты құрады. Кестелік мәліметтерден көрініп тұрғандай, гудрондағы металдар мөлшері 350°С температурада 4 сағат жүргізгенде максималды түрде азаяды. Бұл жағдайда ванадийдің мөлшері 0,049-ден 0,0027 % -ға дейін, темір - 0,0033 -тен 0,0006 % -ға дейін, никель 0,0049-дан 0,0026 % -ға дейін азаяды. Цеолит және волластонитпен салыстырғанда күкірттің мөлшері аз шамаға - 2,73-тен 2,39 % -ға дейін ғана азайды.

Жалпы жұмыста барлық сыналған адсорбенттерде гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру дәрежелері 16-кестеде салыстырылған.

Кесте 16 - Әртүрлі адсорбенттерде гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру дәрежесі

Адсорбент	Күкіртсіздендіру дәрежесі, %	Металсыздандыру дәрежесі, %		
		V	Ni	Fe
Цеолит	3,4	39,9	43,1	-
1 % TiOSO ₄ және 1 % V ₂ O ₅ -пен түрлендірілген цеолит	25,6	68,5	62,1	18,2
2 % V ₂ O ₅ и 10 % TiO ₂ -мен түрлендірілген цеолит	-	35,5	40,5	37,3
1% V ₂ O ₅ - пен түрлендірілген цеолит	31,0	90,0	70,0	60,0
1% V ₂ O ₅ және 1% нанокөміртекпен түрлендірілген цеолит	37,0	84,1	86,9	-
Серпентин	2,3	14,8	12,1	6,1
Волластонит және кокспен араластырылған цеолит	39,6	80,6	83,7	78,8
Каолин сазы және кокс	12,4	94,5	57,1	81,8

Кестеде келтірілген мәліметтерден байқағанымыздай, цеолит, волластонит және кокс негізіндегі адсорбент күкіртсізденудің ең жоғары дәрежесін көрсетеді – 39,6 %, бұл ретте металсыздандыру дәрежесі 78-83 % құрайды. Каолин сазы мен кокс негізіндегі адсорбент ванадий бойынша

металсыздандырудың ең жоғары дәрежесін көрсетті - 94,5 %, темір – 81,8 %, алайда бұл ретте күкіртсіздену дәрежесі 12,4 % - ды құрайды.

Осылайша, зерттеудің осы кезеңінде гудронның құрамындағы металдардың мөлшерін азайту үшін 350 °С температурада 4 сағат бойы кокс пен түрлендірілген каолин сазында термоадсорбциялық өңдеу, күкірттің мөлшерін азайту үшін - 350° С температурада волластонит және кокс қатысындағы цеолитте термоадсорбциялық өңдеу ұсынылады. Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процестерін бірге жоғары дәрежеде жүргізу үшін 1 % ванадий (V) оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолит ұсынылады, бұл кезде металсыздандыру дәрежесі 60-90%, күкіртсіздендіру дәрежесі 31% -ды құрайды.

4 «ПАВЛОДАР МҰНАЙ ХИМИЯСЫ ЗАУЫТЫ» ЖШС ГУДРОНЫНАН КОКС АЛУ

4.1 Металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды кокстеуді жүргізу

Жұмыстың келесі бөлімінде металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронға кокстеу процесі жүргізілді. Ванадий (V) оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолит қатысында алдын ала металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды кокстеу кезінде алынған өнімдердің шығымы 17-кестеде келтірілген.

Кесте 17 - Бастапқы және алдын ала металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды кокстеу нәтижесінде өнімдердің шығымы

Шикізат атаулары	Шикізат өнімділігі, мас. %			
	газ және шығындар	бензин	кокс дистилляты	кокс
Алдын ала өңделмеген гудрон	9,5	7,5	68,0	18,9
320 °С температурада 2,5 сағат металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудрон	10,0	12,0	56,0	22,0
320°С температурада 3 сағат металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудрон	11,0	16,0	49,0	24,0
340°С температурада 2,5 сағат металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудрон	13,2	6,8	49,0	31,0
340°С температурада 3 сағат металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудрон	11,0	7,0	47,0	34,4

Кестеден көріп отырғанымыздай, кокстың шығымы алдын-ала өңделмеген гудроннан алынғанда 18,9 мас. % болды, ал алдын ала металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды кокстеу нәтижесінде кокстың шығымының жоғарылауы байқалады. Металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінің температурасы мен уақытының артуымен кокстың шығымы біртіндеп 2 есеге жуық артады. Максималды шығымы 34,4 мас. % болатын кокс 340°С температурада 3 сағат ішінде металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды кокстеу кезінде алынды. Алдын ала өңделмеген гудронды кокстеу кезінде газ тәрізді өнімдердің шығымы 9,5 % -ды құрады, алдын ала металсыздандырылған және күкіртсіздендіруден кейін гудронды кокстеу кезінде газ шығымы 10-13,2%-ға дейін аздап көбейеді. 320 °С температурада 3 сағат ішінде алдын ала өңделген гудронды кокстеу кезінде

бензин фракциясының шығымы 2 есе 16 мас.%-ға дейін өсті, ал гудронды кокстеу кезінде түзілетін бензин фракциясының шығымы 7,5 мас.%-ды құрады. Металсыздандырудан және күкіртсіздендіруден кейін гудронның кокстелуі нәтижесінде алынған кокс дистиллятының шығымы 68-ден 47-49% -ға дейін азайғандығы байқалады.

Мұнай қалдықтарын термиялық өңдеу процесінде кокстың пайда болуы сатылы құрылымдау арқылы жүретіні белгілі, нәтижесінде шикізаттың сұйық дистиллятының кокстың қатты фазасына фазалық ауысуы жүреді. Кокстеу процесінде құрылымға жауапты асфальтендер деп атауға болады. Құрылымы бойынша асфальтендерді үш түрге жатқызуға болады: а) ядросы конденсацияланған ароматты және алифатты сақиналардан тұратын "континент" типі; б) полициклді бөліктері алифатты тізбектермен байланысқан "архипелаг" немесе "розари" типі, в) молекуласы ароматты циклдардан (7-ден аспайтын) және қысқа алкилді орынбасарлардан тұратын "арал" типі. "Континент" типті молекулалар қатты құрылымға ие және ерігіштігі төмен. Олар құрылымы өте икемді "архипелаг" типті молекулалардан айырмашылығы, әртүрлі конформацияларда болуы мүмкін, молекулалар оңай сольваттанады және ериді.

Металлсыздандыру мен күкірттен тазарту процесінде адсорбент кеуектерінде металдар мен күкірттің одан әрі адсорбциялануымен металдардың порфиринді және порфиринді емес қосылыстары бар әр түрлі молекулааралық асфальтенді құрылымдардың бұзылуы орын алады. Кокстың пайда болуы асфальтендердің белгілі бір концентрациясына жеткенде басталады. Металлсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінде порфирин және күкірті бар қосылыстар құрылымынан оқшаулау немесе бос радикалдардың спин-спиндік өзара әрекеттесуіне байланысты радикалдану жүреді. Асфальтенді ассоциацияланған ядролардың түзілуі және концентрациясының жоғарылауы молекулалық кристалдану механизмімен жүреді.

Осылайша, 490-510°C температурада "Павлодар мұнай химия зауыты" ЖШС металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды кокстеу жүргізілді, процестің ұзақтығы 8 сағат, гудронды кокстеу процесінің эксперименттік нәтижелері шикізатты алдын ала металсыздандыру және күкіртсіздендіру арқылы процесті жүргізудің тиімділігін көрсетті. Сонымен қатар, кокстеу нәтижесінде кокс пен бензин фракцияларының шығымы артады, кокс дистиллятының шығымы азаяды.

4.2 Кокстың физика - химиялық сипаттамаларын және күкірт пен металдардың мөлшерін анықтау нәтижелері

Гудроннан алынған кокс үлгілерінің физика - химиялық сипаттамалары және күкірт пен металдардың мөлшері анықталды.

Жақсартылған физика-химиялық сипаттамалары бар кокс алу үшін алдын ала әртүрлі адсорбенттермен 350°C температурада және 3 сағат бойы металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесін жүргізгеннен кейінгі алынған гудронды кокстеу процесі жүргізілді.

18-кестеде алдын-ала өңделмеген және әртүрлі адсорбенттер мен процестің шарттарын қолдана отырып, металсыздандырудан кейін гудроннан алынған кокстың шығымы мен физика-химиялық сипаттамаларының мәні келтірілген. Кестеден көріп отырғанымыздай, алдын-ала өңделмеген гудроннан алынған кокстың шығымы 18,9% -ды құрады және жалпы ылғалдылықтың массалық үлесі 2,9 %, күлділігі 0,5 %, кокстағы ұшпа заттардың массалық үлесінің жоғары мәнімен сипатталады. 350°C температурада цеолитпен 3 сағат бойы металсыздандырылғаннан кейінгі гудроннан алынған кокстың жалпы ылғалдылықтың массалық үлесі 1,0 % -ға дейін айтарлықтай төмендейді, ұшпа заттардың массалық үлесі және күлділігі сәйкесінше 7,8 және 0,4 % -ға дейін азаяды. Кокстың шығымы 27,0 % -ға дейін көбейеді. Адсорбент ретінде 1% ванадий оксиді ксерогелімен түрлендірілген цеолитті қолданған кезде алынған кокстың жалпы ылғалдылығы аз - 1,1 % массалық үлесімен сипатталады, ұшпа заттардың массалық үлесі де 6,0 % -ға дейін төмендейді, ал күлділігі 0,25 %-ды құрайды. Кокстың шығымы максималды 34,4 %-ды құрады.

Гудронды металсыздандыру үшін адсорбент ретінде серпентинді пайдалану жалпы ылғалдылық пен ұшпа заттардың массалық үлесі төмен көрсеткіштері бар кокс алуға мүмкіндік берді, алайда күлділігі 0,45 % -ды құрады. Волластонит негізіндегі адсорбентпен металсыздандырылған гудроннан алынған кокстің жалпы ылғалдығы 2,3 % және күлділігі 0,6 % жоғары массалық үлесімен сипатталатын кокстың пайда болуына әкелді, бұл ретте кокстың шығымы 12,0 % -ға дейін азайды. Волластонитті серпентинмен түрлендіру кокстың жалпы ылғалдылығы мен күлділіктің массалық үлесінің төмендеуіне, кокстың шығымының артуына әкелді, алайда ұшпа заттардың массалық үлесі 8,3 % -ға дейін өсті.

Кесте 18 – 350°C кезінде 3 сағат бойы түрлі адсорбенттермен металсыздандырылғаннан кейінгі гудроннан алынған кокстың шығымы және физика-химиялық сипаттамалары

Кокс алу шикізаты	Кокстың физика-химиялық сипаттамалары			
	Жалпы ылғалдылықтың массалық үлесі, %	Ұшпа заттардың массалық үлесі, %	Күлділік, %	Шығымы, %
Алдын ала өңделмеген гудрон	2,9	7,9	0,5	18,9
Цеолит адсорбенті қатысында металсыздандырылған гудрон	1,0	7,8	0,4	27,0
V ₂ O ₅ ксерогелімен түрлендірілген адсорбент қатысында металсыздандырылған гудрон	1,1	6,0	0,25	34,4
Серпентин қатысында адсорбентпен металсыздандырылған гудрон	1,4	4,6	0,45	32,0
Волластонит қатысында металсыздандырылған гудрон	2,3	5,7	0,6	12,0
Волластонит және серпентин қатысында металсыздандырылған гудрон	1,3	8,3	0,3	23,2
Каолин сазы қатысында металсыздандырылған гудрон	2,0	7,2	0,4	32,0
МемСТ 22898-78 талаптары	3,0-тен аспау керек	9,0-дан аспау керек	0,6-дан аспау керек	-

Каолин сазының қатысуында металсыздандырылған гудроннан алынған кокстың шығымы 32 %, жалпы ылғалдылықтың массалық үлесі 2,0 %, ұшпа заттардың массалық үлесі 7,2%, ал күлділігі 0,4 %-ды құрайды.

Кестеде келтірілген кокс үлгілерінің ішінде алдын-ала ванадий (V) оксиді ксерогелімен түрлендірілген цеолитпен металсыздандырылған гудроннан алынған кокс анағұрлым жетілдірілген физика-химиялық сипаттамаларға ие болды. Кокс үлгісі негізгі физика-химиялық параметрлері бойынша МемСТ 22898-78 талаптарына сәйкес келеді және кокстың шығымы 34,4 % -ды құрайды.

Осылайша, әртүрлі адсорбенттердің қатысында және әртүрлі жағдайларда Павлодар мұнай химия зауытының гудронын металсыздандыру және күкіртсіздендіру термоадсорбциялық процесі жүргізілді. Алдын ала

металсыздандыру және күкіртсіздендіру жүргізілгеннен кейін гудронды кокстеу процесі жүргізілді. Жақсартылған физика-химиялық сипаттамалары бар кокс металсыздандырудың ең жоғары дәрежесін көрсеткен ванадий пентаоксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолитпен термоадсорбциялық өңдеуден кейін гудроннан алынды. Ары қарай кокс үлгілері металдар мен күкірттің мөлшерін анықтау үшін талданды.

Металдар мен күкірттің мөлшерін анықтау үшін кокс үлгілерін талдау нәтижелері 19 - кестеде көрсетілген.

Кесте 19 - 350°C температурада 3 сағат бойы әртүрлі адсорбенттермен металсыздандырудан кейінгі гудроннан алынған кокс үлгілеріндегі металдар мен күкірттің мөлшері

Үлгі	Элемент мөлшері, %			
	Ванадий	Никель	Темір	Күкірт
Гудрон	0,054	0,0058	0,0033	2,7
Алдын ала өңделмеген гудроннан алынған кокс	0,031	0,0022	0,0030	2,5
Цеолитпен металсыздандырылғаннан кейінгі гудроннан алынған кокс	0,019	0,0016	0,0025	1,87
V ₂ O ₅ ксерогелімен түрлендірілген цеолитпен металсыздандырылған гудроннан алынған кокс	0,008	0,0014	0,0011	1,45
Волластонит қатысында металсыздандырылған гудроннан алынған кокс	0,021	0,0022	0,0024	2,14
Волластонит және серпентинмен металсыздандырылған гудроннан алынған кокс	0,011	0,0021	0,0027	2,44
Каолин сазымен металсыздандырылған гудроннан алынған кокс	0,011	0,0020	0,0025	2,34
МемСТ 22898-78 талаптары	0,015-тен көп емес, %	-	0,08-тен көп емес, %	1,5 % - тен көп емес, %

Алдын ала өңделмеген гудроннан алынған кокстың құрамында ванадийдің мөлшері 0,031%, ол МемСт талаптарына сәйкес келмейді, талаптар бойынша оның мәні 0,015 %-дан аспауы тиіс. Цеолитпен металсыздандырылған гудронды кокстеу өнімі ванадийдің аз мөлшерімен сипатталады, оның мәні 0,019 %-ды құрайды. Ванадий (V) оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолит қатысында металсыздандыруды жүргізу кокстегі ванадий мөлшерінің

0,008 %-ға дейін айтарлықтай азаюына әкелді. Табиғи минералдарды – волластонит, серпентин және каолин сазын металсыздандыру процесінде адсорбенттер ретінде қолданғанда, кокс құрамындағы ванадий мөлшерінің азаюына әкелді, бірақ оның мәні ванадий оксидімен түрлендірілген цеолитті қолданғанға қарағанда жоғары болды.

Кокс үлгілеріндегі никельдің мөлшері оның гудрондағы мөлшерімен салыстырғанда азаяды, бұл ретте оның ең төменгі мәні 0,0014 % ванадий пентаоксидімен түрлендірілген цеолитпен алдын ала өңдеуден кейін гудроннан алынған кокстың құрамында байқалады.

Кокстегі темірдің мөлшері 0,003 %-ды құрайды, өйткені гудронның өзінде оның мөлшері тек 0,0033 % болды. Темірдің мөлшері бойынша кокстың барлық үлгілері стандарттың оның мәніне қойылатын талаптарын қанағаттандырады.

Алдын-ала өңдеуден кейінгі гудронның кокстелуі кокс сынамаларында күкірттің азаюына әкелді. Күкірттің ең төменгі мөлшері - 1,45 %, ванадий (V) оксиді ксерогелімен түрлендірілген цеолитпен металсыздандырудан және күкіртсіздендіруден кейінгі гудроннан алынған кокстың құрамында байқалды. Цеолиттің өзін және басқа да табиғи минералдарды қолдану кокстағы күкірттің мөлшерін оның гудрон құрамындағы бастапқы мәнімен салыстырғанда 1,87-2,44 % -ға дейін азайтуға мүмкіндік берді.

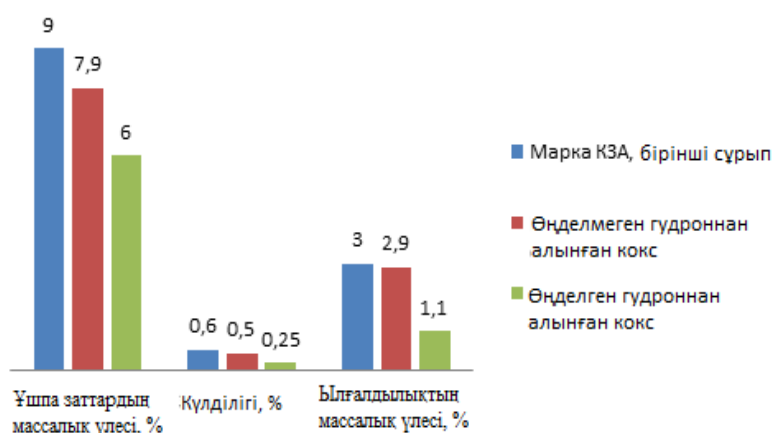
Алдын-ала өңделмеген және алдын-ала ванадий (V) оксидімен түрлендірілген цеолит қатысында металсыздандыру және гудронды 350 °C температурада күкіртсіздендіру арқылы алынған кокс үлгілерінің физика-химиялық параметрлері 20-кестеде көрсетілген.

Кесте 20 - Гудроннан алынған кокстың физика-химиялық сипаттамалары

Кокс сапасының көрсеткіштері	ҚҚА маркасы МЕМСТ 22898-78 бойынша бірінші сұрып	Бастапқы гудроннан алынған кокс	Алдын ала металсыздандырылған гудроннан алынған кокс
Ұшпа заттардың массалық үлесі, %	9,0 -дан көп емес	7,9	6,0
Күлділігі %	0,6 –дан көп емес	0,5	0,25
Жалпы ылғалдылықтың массалық үлесі, мас. %	3,0 –тен көп емес	2,9	1,1
Күкірттің массалық үлесі, %	1,5 –тен көп емес	2,5	1,45
Металдардың массалық үлесі, %, ванадий никель темір	0,015-тен көп емес нормаланбайды. 0,08 –ден көп емес	0,031 0,0022 0,0030	0,008 0,0014 0,0011

Көрсеткіштер МемСТ 22898-78 сәйкес кокстың жекелеген маркалары үшін стандарт талаптарымен салыстырылды. Кестеден көріп отырғанымыздай, алдын-ала металсыздандырылмаған және күкіртсіздендірісіз алынған кокс үлгісімен салыстырғанда, алдын-ала металсыздандыру және күкіртсіздендіру арқылы алынған кокс көрсеткіштерінің жақсаруымен сипатталады, атап айтқанда, ұшпа заттардың массалық үлесі және күлділігі азаяды.

20-суретте алдын-ала металдан және күкірттен тазартылған гудроннан алынған кокстың физика-химиялық сипаттамаларының жақсарғандығы диаграмма түрінде айқынырақ көрсетілген.

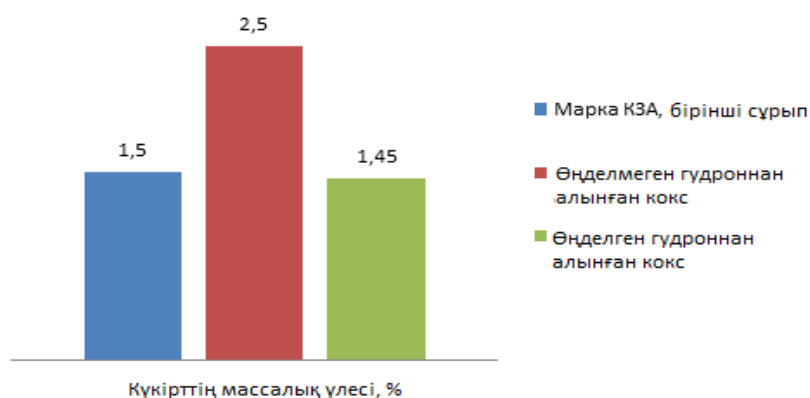


Сурет 20 - Кокстың физика-химиялық сипаттамалары

Диаграммдан көріп отырғанымыздай, стандарт талаптарына сәйкес кокстағы ұшпа заттардың массалық үлесі 9,0 %-дан аспауы керек. Кокстың екі үлгісі де осы көрсеткішке қойылатын талаптарға сәйкес келеді, ал өңделген гудроннан алынған кокс 6 %-ға тең ұшпа заттардың аз мөлшерімен сипатталады.

Сондай-ақ, суреттен кокс үлгілері күлділігі бойынша стандарттың талаптарын қанағаттандыратыны, яғни 0,6 % -дан аспайтындығы көрсетілген. Алдын-ала өңделген гудроннан алынған кокстың өңделмеген гудронға (0,5 %) қарағанда күлділігі төмен (0,25 %). Гудронды өңдегеннен кейін алынған кокс үлгісінің жалпы ылғалдылығының массалық үлесі (1,1 мас. %) бастапқы коксқа қарағанда (2,5 мас. %) аз болды.

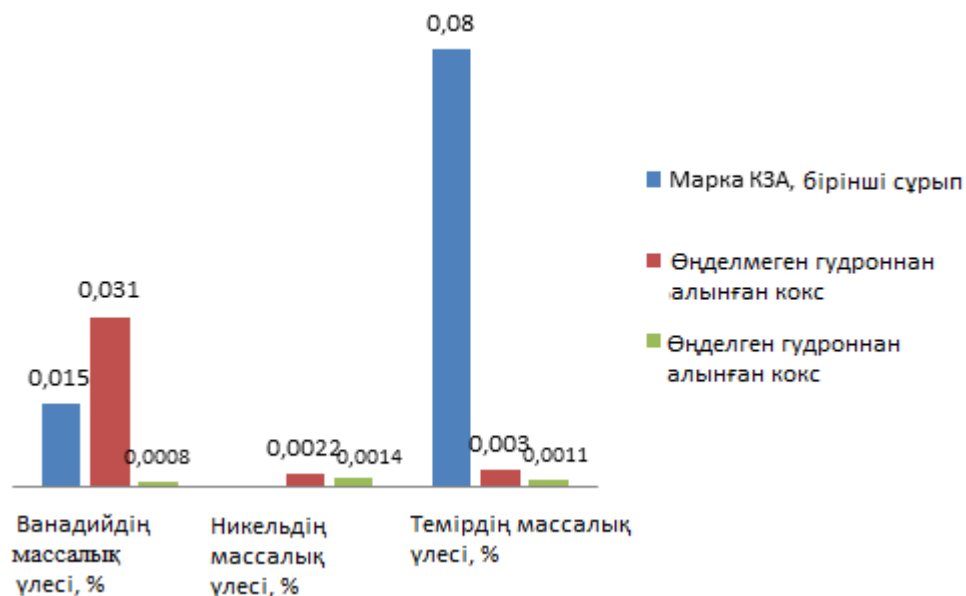
Стандарт талабымен салыстырғанда кокс үлгілеріндегі күкірт мөлшері 21-суретте көрсетілген.



Сурет 21 - Кокс үлгілеріндегі күкірт мөлшері

Бастапқы гудрондағы күкірт мөлшері 2,7 %-ға тең болды. Суреттен көрініп тұрғандай, алдын-ала өңделмеген гудроннан алынған кокстегі күкірт мөлшері 2,5 %-ды құрайды, бұл стандарт талаптарына қарағанда әлдеқайда көп (1,5 %-дан аспау керек). Алдын ала металсыздандырудан және күкіртсіздендіруден кейін гудроннан алынған кокстегі күкірт мөлшері 1,45 % -ға дейін азаяды, бұл нормативтік талаптарға толық сәйкес келеді.

Кокс үлгілеріндегі металдардың мөлшері 22-суретте көрсетілген.



Сурет 22 - Кокс үлгілеріндегі металдардың мөлшері

Алдын ала өңделмеген гудроннан алынған кокстегі ванадийдің массалық үлесі 0,031 % -ды құрайды, бұл стандарт талабынан 2 есе көп (0,015 %). Алдын ала металсыздандырылған және күкіртсіздендіруден кейін гудроннан алынған кокста ванадий мөлшері бірнеше ретке азаяды және 0,0008 % -ды құрайды, бұл алынатын кокс құрамының жақсарғанын растайды.

Кокс құрамындағы никельдің құрамына нормативтік талаптар жоқ, бірақ диаграммадан көрініп отырғандай, алдын-ала өңделген гудроннан алынған кокс құрамындағы оның мөлшері де азаяды және 0,0014 %-ды құрайды. Стандарт талаптарына сәйкес кокстегі темірдің массалық үлесі 0,08 %-дан аспауы тиіс. Кокстың екі үлгісінде де темір мөлшері стандарт талаптарына сәйкес келеді және 0,0011 және 0,0030 %-ды құрайды [126-127].

Физика-химиялық сипаттамалары мен күкірт пен металдардың мөлшері бойынша алдын ала металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды кокстеу өнімі кокстың КЗА маркасына МемСт 22898-78 бірінші сұрыпқа қойылатын талаптарға сәйкес келеді.

Осылайша, алынған алынған кокс сынамаларының физика-химиялық сипаттамалары және құрамындағы күкірт пен металдардың мөлшері анықталды. Алдын ала металсыздандырудан және күкірттен тазартудан кейін гудроннан алынған кокс ұшпа заттардың массалық үлесі, күлділігі, күкірт және металдар мөлшері бойынша жақсы көрсеткіштерге ие болды. Көрсетілген мәліметтер бойынша кокс үлгісі кокстың КЗА маркасына, бірінші сұрыпқа қойылатын талаптарға сәйкес келеді.

5 ГУДРОННЫҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ ВАНАДИЙ ЖӘНЕ КҮКІРТІ БАР ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ҚҰРАМЫ МЕН ҚҰРЫЛЫМЫ

5.1 Гудрондағы ванадилпорфириндердің құрамы мен құрылымы

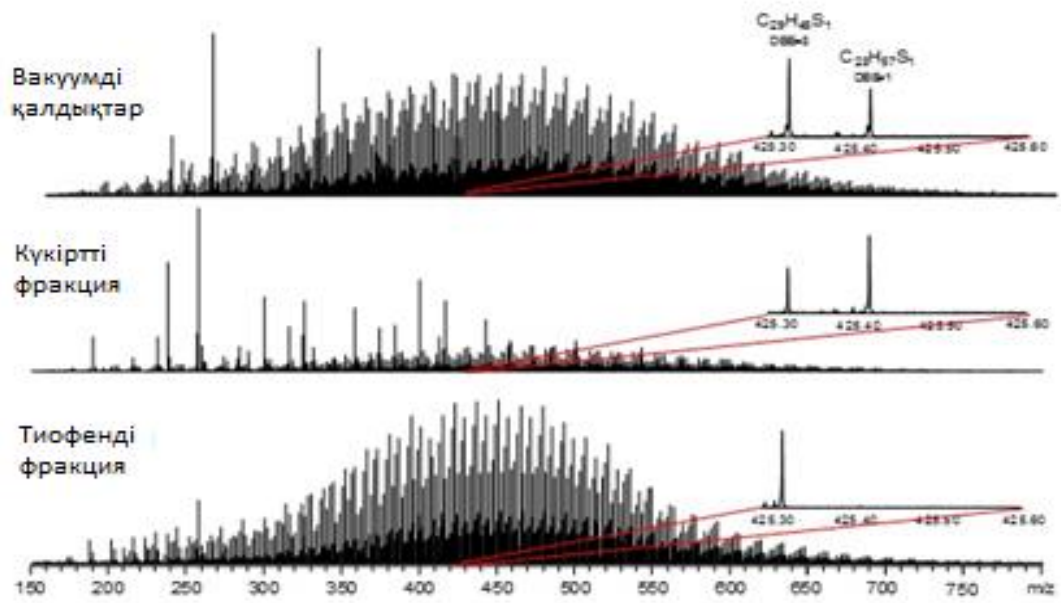
Мұнай химиясы саласында порфириндерді синтездеу және талдау әдістері бойынша нақты материалдардың көп мөлшері жинақталған, бірақ оны көмірсутек шикізатының әртүрлі нысандарында қолдану әрдайым тиімді бола бермейді. Ауыр майлар мен қалдықтарда порфириндердің таралу заңдылықтарын зерттеу олардың салыстырмалы концентрациясын өлшеуге негізделген.

Порфириндердің химиялық құрылымы мен құрамын анықтау әлі күнге дейін шешілмеген мәселе болып табылады. Бұл порфириндердің майлардан бөлінуі кезінде оның айтарлықтай өзгеруіне байланысты. Белгілі әдістер әртүрлі сипаттағы селективті полярлы еріткіштермен ауыр қалдықтарды экстракциялық тазартуға негізделген. Мұндай әдістердің кемшіліктері - порфириндермен бірге полициклді ароматты көмірсутектер тұнбаға түседі, бұл фракцияларды одан әрі бөлуге кедергі келтіреді.

Ванадий порфирин кешендерінің табиғи қасиеттерін сақтау үшін гетероциклді қосылыстардың негізгі бөлігін (асфальттенді-шайырлы) тұндыру арқылы мұнайдан алдын-ала алынады, содан кейін порфириндерді осы фракциядан бөліп алу керек. Алдын ала асфальтсыздандыру ерітілген қабаттарды тұрақсыздандыруға негізделген және мұнайдың ерімейтін бөлігінің мөлшері еріткіш молекулаларының мөлшеріне байланысты. Тұндырғыш молекулаларының мөлшері неғұрлым үлкен болса, майда ерімейтін мицеллалар қабаты соғұрлым терең болады. Тұндырғыш молекуласындағы көміртек атомдарының санын көбейту асфальтендердің шығымын арттырады. Бутан, пентан, гексан, гептан сияқты еріткіштерді қолдану деасфальтизаттың шығымын арттырады, бірақ порфириндердің бөліну дәрежесін төмендетеді.

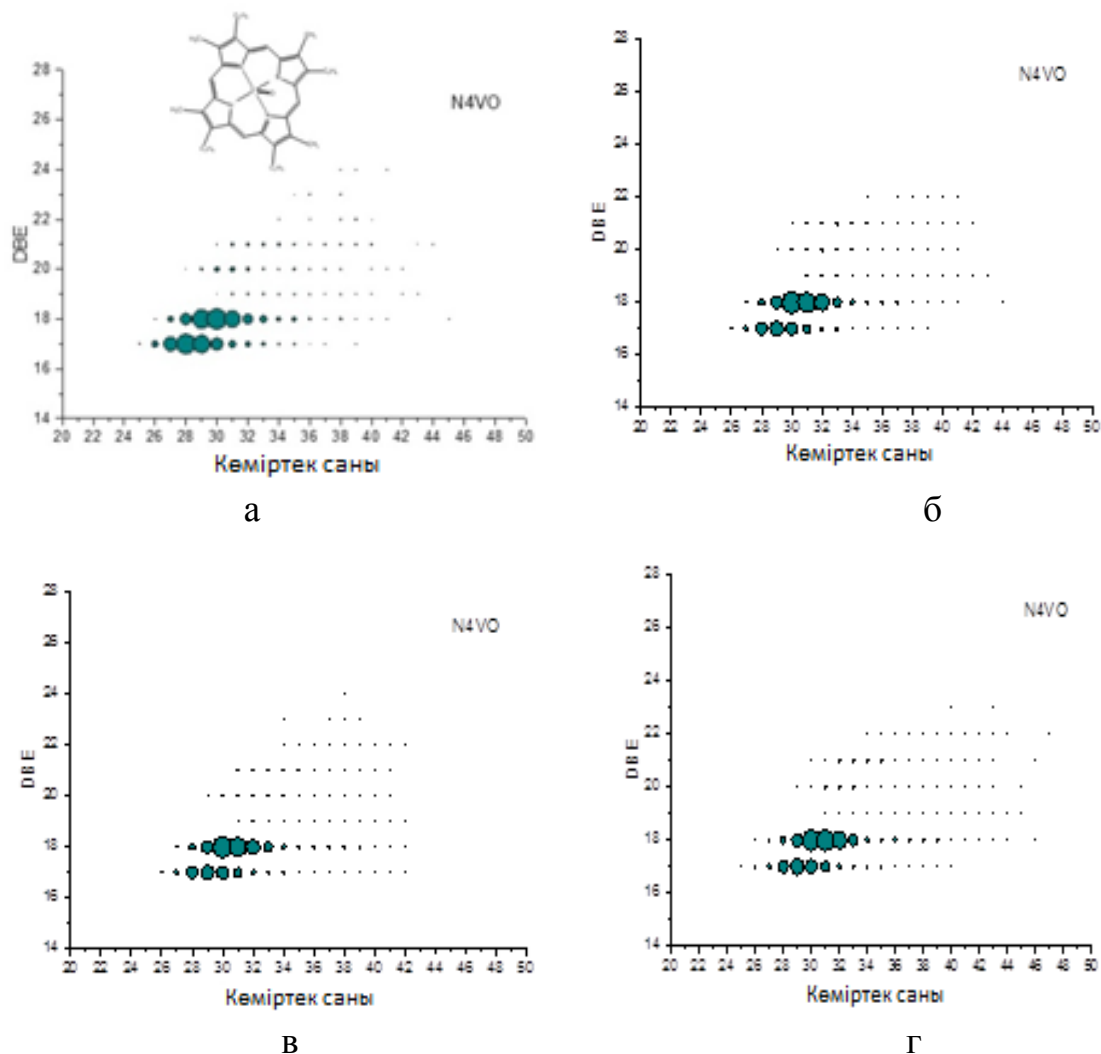
Порфириндердің белгілі бір түріне дәл жатқызу ванадил кешендеріне масс-спектрометрия әдісімен талдау арқылы жүзеге асырылды.

23-суреттегі ESI FT-ICR MS оң иондарының кең жолақты спектрі оның молекулалық массасы 250-ден 700 Da-ға дейін өзгертінін көрсетеді. Қосымша 380-400 m/z кезінде кеңейтілген масс-спектр көрсетілген, онда $C_{24}H_{39}O_4$ сияқты класс түрлерінің ең көп салыстырмалы мөлшері бар.



Сурет 23 - Гудронның асфальтен иондарының (а) және олардың сульфидті (б) және тиофен (в) фракцияларының кең жолақты ESI / FT-ICR MS спектрлері

ESI FT-ICR масс-спектрлерінен алынған металсыздандыруға дейінгі және одан кейінгі гудронның көміртек атомдарының санына ванадилпорфириндердің қос байланыстарының эквиваленттілігінің (DBE) тәуелділігі 24-суретте көрсетілген.



Сурет 24 - Металсыздандыруға дейін (а) және одан кейін 320 °С (б), 340 °С (в) және 360 °С (г) кезінде гудронның ESI FT-ICR масс-спектрлерінен алынған ванадилпорфириндердің қос байланыстар эквиваленттілігінің (DBE) көміртек атомдарының санына тәуелділігі

Қос байланыстардың эквиваленттілігі қос байланыстар мен ароматты сақиналар санының қосындысы ретінде анықталады. Бұл жағдайда ванадил тобындағы қос байланыс ($V=O$) ескерілмейді, DBE үшін тек көміртек атомдарымен байланысқан ковалентті қос байланыс қарастырылады. Үлгілерде тек N_4VO негізгі құрылымы бар алкилпорфириндер табылды. Үлгілерде кездесетін ванадийдің ең көп таралған порфириндері этиопорфириндер ($C_nH_{2n-28}N_4V_1O_1$, сәйкесінше $DBE = 17$) және дезоксофиллоэритроэтиопорфириндер (ДФЭП) ($C_nH_{2n-30}N_4V_1O_1$, сәйкесінше $DBE = 18$) болды. Этиопорфириндердегі

көміртегі атомдарының саны C_{27} - C_{33} , масса орталығы C_{29} болды. ДФЭП-те C_{28} - C_{34} көміртегі атомдарының саны бар, масса орталығы C_{31} -де болды.

Бастапқы гудронның құрамында этиопорфириндер C_{26} - C_{32} кезінде масса орталығы C_{28} болады, бұл $C_{28}H_{29}N_4VO$ құрамына сәйкес келеді. Филлопорфириндердің C_{27} - C_{33} максималды C_{30} мөлшері бар, бұл $C_{30}H_{31}N_4VO$ формуласына сәйкес келеді.

Суреттен көріп отырғанымыздай, ванадий (V) оксиді ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбентпен металсыздандырудан кейін гудрон сынамалары сол петропорфириндердің құрылымын көрсетеді. Өңделген гудроннан кейін этиопорфириндердің мөлшері азаяды, ал олардың масса орталығы ығысады. Үш түрлі температурада металсыздандырудан кейін C_{27} - C_{32} этиопорфириндерде масса орталығы C_{29} ($C_{29}H_{31}N_4VO$) болды [128-129].

Бастапқы гудронмен салыстырғанда нүктенің өлшемі азайды. Сыналған үш температурада металсыздандырудан кейін гудрон сынамаларында филлопорфириндер C_{28} - C_{34} болады, алайда олардың ең жоғары құрамы C_{30} кезінде 320 және 340 °C -та металсыздандырудан кейін өзгеріссіз қалады, ал 360°C -та өңдегеннен кейін масса орталығы C_{31} көміртегі атомдарының санының көбею жағына ауысады, бұл $C_{31}H_{33}N_4VO$ құрамына сәйкес келеді.

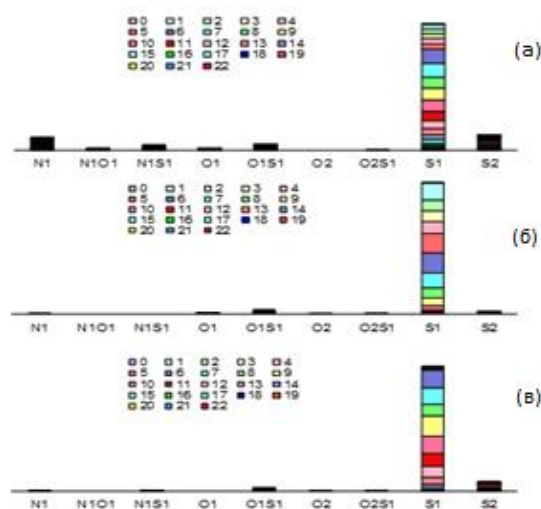
Ауыр мұнай қалдықтарының құрамындағы күкірт қосылыстарын талдау және анықтау - мұнай химиясының маңызды мәселелерінің бірі. Соңғы онжылдықта жоғары ажыратымдылықтағы Фурье-ионциклотронды резонансы бар масс-спектрометрия әдісін қолдана отырып, ауыр мұнай қалдықтарындағы күкірт қосылыстарының молекулалық құрамы анықталды. Алайда, күкірт қосылыстарының молекулалық құрамы, тұтастай алғанда, мұнай компоненттерінің химиялық түрлену механизмін түсінуді әлі қанағаттандырмайды, өйткені күкірт қосылыстарының әртүрлі изомерлік құрылымдары, мысалы, сульфидтер мен тиофендер айтарлықтай әртүрлі реакциялық қабілеттілікке ие болуы мүмкін. Сондықтан әртүрлі күкірт қосылыстарына сипаттама қажет.

21- кестеде гудроннан бөлінген сульфидті және тиофенді фракцияларының 26,32 % және 22,23 % -ды құрайтын мөлшері көрсетілген. Бұл мөлшерге сульфидті және тиофенді бөліктері бар полюсті молекулалар кірмейді.

Кесте 21 - Гудронның күкіртті қосылыстарының мөлшері

Қосылыстар	Мөлшері, мг/л	Мөлшері, мг	Мөлшері, %
Тиофендер	156,3	3,90	22,23
Сульфидтер	186,0	4,65	26,32
Полюсті қосылыстар	503,4	7,55	42,73
Полюсті емес қосылыстар	31,2	1,56	8,83

Метилденген гудрон, сульфидтер және тиофендер үшін оң иондары бар ESI FT-ICR MS спектрлерінің көмегімен қосылыстар класын (гетероатомдардың құрамы) талдау нәтижелері 25-суретте көрсетілген.

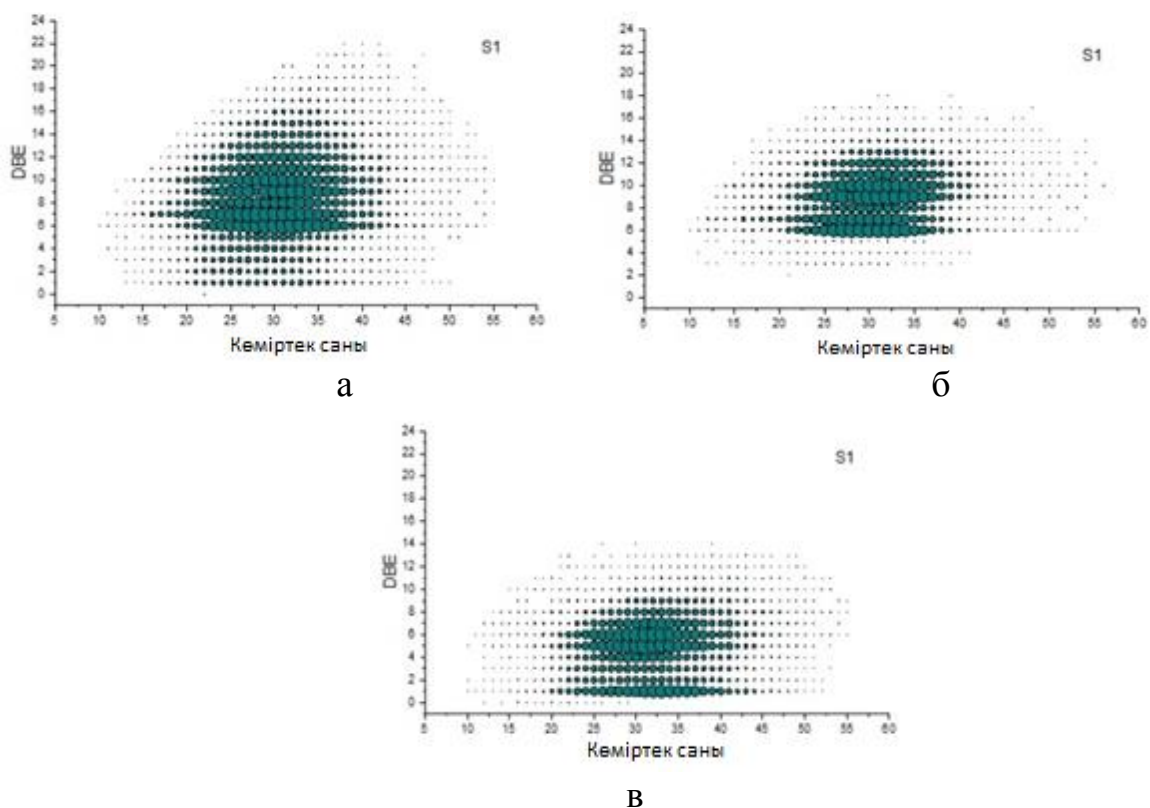


Сурет 25 – ESI FT-ICR MS оң иондарының спектрлерінен алынған гудронның метилденген фракциясының гетероатомдарының (а) және оның сульфидтік (б) және тиофендік (в) фракцияларының кластарының (гетероатомдардың саны) және түрлерінің (қос байланыстың баламасы) таралуы

23 а, б және в суреттерінде гудронның күкіртті қосылыстарының оң иондарының кең жолақты ESI FT-ICR массалық спектрі көрсетілген. Мәліметтер көрсеткендей, ауыр мұнай қалдығындағы күкірт қосылыстарының молекулалық массасы 150-ден 700 Да-ға дейін өзгереді. m/z 425-тегі кеңейтілген масс-спектр нәтижелері $C_{29}H_{45}S_1$ (DBE = 8) және $C_{28}H_{57}S_1$ (DBE = 1) күкірт қосылыстары сәйкесінше тиофен мен сульфидті күкіртке сәйкес екенін анық көрсетеді.

Салыстырмалы мөлшер әрбір шыңның шамасын масс-спектрдегі барлық анықталған шыңдардың (изотоптық шыңдарды қоспағанда) шамаларының қосындысына бөлгенде анықталады. Гудрон S_1 класының ең көп салыстырмалы мөлшеріне ие, одан кейін, S_2 , O_1S_1 , N_1S_1 , O_2S_1 кластары бар. Гетероатомдардың сульфидті және тиофен фракцияларының таралуы гудрондағы таралуына ұқсас. Атап айтқанда, тиофен фракциясындағы S_2 класының түрлерінің салыстырмалы мөлшері сульфидті фракцияға қарағанда жоғары, бұл S_2 класының түрлері негізінен тиофен түрінде болатындығын көрсетеді.

Метилденген гудронның және оның сульфидті және тиофен фракцияларының оң иондарының ESI FT-ICR MS спектрлерінен S_1 класының түрлері үшін көміртек атомдарының санына байланысты қос байланыс эквиваленттілігінің (DBE) таралу графигі 26-суретте көрсетілген.

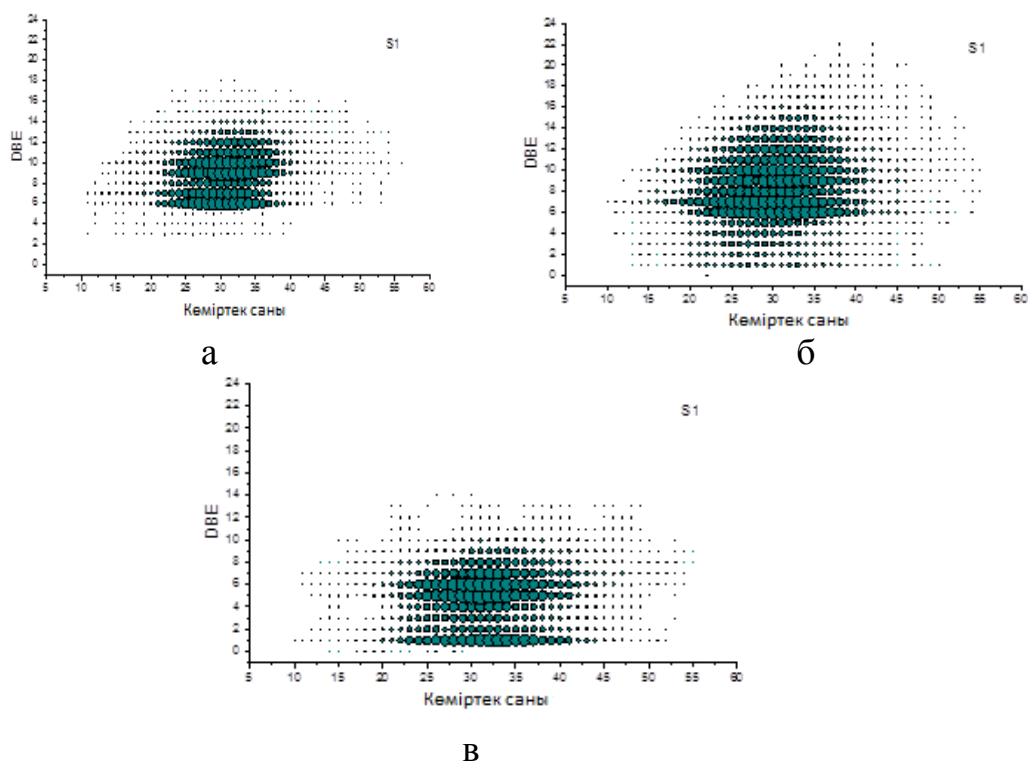


Сурет 26 – ESI FT-ICR MS оң иондарының масс спектрі көмегімен алынған метилденген гудронның (а) және оның сульфидті (б) және тиофен (в) фракцияларының үлгілеріндегі S1 класының түрлері үшін көміртек атомдары санының функциясы ретінде қос байланыс эквиваленттілігінің (DBE) графигі

26а суретте S₁ класының ең көп таралған түрлері DBE =1-22 және көміртек атомдарының санының (10-55) кең ауқымында өзгергені көрсетілген. Сонымен қатар, көміртек атомдарының саны 20-40 және DBE 6 және 12 мәндері бар S₁ класының түрлері ең көп таралған, бұл күкірт қосылыстарындағы тиофендер қатарының қосылыстарының басым екендігін көрсетеді.

1-ден 5-ке дейінгі DBE тиофен фракцияларында жоқ сақиналық нафтен сульфидтеріне немесе ароматты сульфидтерге сәйкес келуі ықтимал (29в-сурет). Бұл факт сульфидтер мен тиофендердің метилдену және деметилдену арқылы сәтті бөлінгендігін растайды. Тиофен фракциясында DBE мәні 6-дан 12-ге дейін бензотиофендерге, дибензотиофендерге және нафталенбензотиофендерге сәйкес келуі керек. 29б-суретте сульфидті компоненттің жоғары DBE мөлшері 1-8 болатындығы көрсетілген. Олар арилсульфидті қосылыстарға сәйкес келеді.

ESI/FT-ICR MS оң иондарының масс-спектрінен алынған металсыздандырылғаннан кейінгі метилденген гудрон сынамаларындағы S1 класс түрлері үшін қос байланыс эквиваленттілігінің (DBE) көміртек атомдарының санына тәуелділігі 27-суретте көрсетілген.



Сурет 27 - ESI / FT-ICR MS оң иондарының масс-спектрінен алынған металсыздандырылғаннан кейінгі метилденген гудрон (а) және оның тиофен (в) мен сульфид (с) фракциялары үшін сынамаларындағы S1 класс түрлері үшін көміртек атомдарының санына тәуелді қос байланыс эквиваленттілігінің (DBE) графигі

27-суреттен көрініп тұрғандай, металсыздандырудан кейінгі гудронның тиофенді фракциясы көміртек атомдарының саны 22-ден 37-ге дейін, DBE мәндері үшін 6-дан 12-ге дейінгі масса орталығы C_{30} болатын қосылыстармен қарастырылған. Металсыздандырылғаннан кейінгі гудрон көміртек атомдарының саны 20-дан 42-ге дейінгі қосылыстармен ұсынылған, ал негізгі мәндер үшін DBE масса орталығы C_{31} болғанда 1, 5 және 6-ға тең.

Осылайша, металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесіне дейін және одан кейін ванадий және құрамында күкірт бар гудрон қосылыстарына егжей-тегжейлі сипаттама жасалды. Этиопорфириндер (DBE = 17 сәйкес келетін $C_nH_{2n-28}N_4V_1O_1$) және дезоксофиллоэритроэтиопорфириндер (ДФЭП) (DBE = 18 сәйкес келетін $C_nH_{2n-30}N_4V_1O_1$) гудрон құрамындағы ең көп таралған ванадийлі порфириндер екендігі анықталды. Сульфидті қосылыстар нафтен сульфидтеріне немесе ароматты сульфидтерге сәйкес келетін DBE (1-5) диапазонына ие және DBE (6-8) арилсульфидті қосылыстарға сәйкес келеді. Тиофен фракциясында DBE мәні 6-дан 12-ге дейін бензотиофендерге, дибензотиофендерге және нафталинбензотиофендерге сәйкес келеді.

5.2 Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінің газ тәрізді және күкіртті өнімдерінің құрамын зерттеу

Гудронды термиялық өңдеу процесінің газ тәрізді көмірсутекті өнімдерінің құрамы 22-кестеде көрсетілген.

Кесте 22 - Гудронды термиялық өңдеу процесінің газ тәрізді өнімдерінің құрамы

Компонент	Концентрациясы, мас. %	Концентрациясы, көлем %	Концентрациясы, мол. %
Метан	0,33	0,37	0,43
Этан	0,12	0,13	0,158
Пропан	0,89	1,00	1,18
Н-бутан	78,95	79,40	78,58
Изобутан	19,70	19,09	19,65

Кестеден көріп отырғанымыздай, газтәрізді өнімдердің құрамында н-бутан басым болады, содан кейін изобутан, жеңіл алкандар байқалады.

Гудронды қайта өңдеудің газтәрізді өнімдеріндегі күкірт қосылыстарының концентрациясы 23-кестеде көрсетілген. Кестелік мәліметтерден көрініп тұрғандай, күкіртсутек, этил- және метилмеркаптандар аз мөлшерде түзіледі, өйткені асфальтендерде сульфид күкіртінің мөлшері аз. Процесс температурасы жоғарылаған сайын газ бен кокстың шығымы жоғарылайды. Майлардың максималды шығымы 180 °С температурада байқалады, бұл кезде С-S және С-О көпір байланыстарының бұзылуы мен үзілуі басталады; төмен температурада асфальтен молекулаларының негізгі қаңқасының бұзылу процесі әлсіз. Шайырлардың, майлардың минималды шығымы және асфальтендердің минималды бұзылу дәрежесі 250 °С-та байқалады.

Кесте 23 - Гудронды термоөңдеу өнімдеріндегі күкірт қосылыстарының концентрациясы

Компонент	Концентрация, мг/м ³
Күкіртсутек	0,258
Күкірт диоксиді	0,235
Карбонилсульфид	0,242
Метантиол	0,238
2-метил-1-пропантиол (изобутантиол)	0,088
1-бутантиол	0,128

Асфальтен молекулаларындағы күкірт байланыстарының бұзылуы күкіртсутек, күкірт диоксиді және меркаптандардың қалдықтары пайда болып, 200 °С-тан басталады. 300 °С температурада меркаптандар газ фазасында

болмайды, бірақ құрамында күкірт бар басқа қосылыстар пайда болады: метантиол, 1-бутантиол, карбонилсульфид.

300 °С-қа дейінгі температура аралығында С-S және С-O байланыстары, соның ішінде көпір байланыстары бұзылады және радикалдар пайда болады, олардың рекомбинациясы нәтижесінде асфальтендер молекулалары үлкейеді (агрегация) және молекулалық массасы артады. 300 °С температурада көміртек-гетероатом мен С-С байланыстарының неғұрлым берік байланыстарын жоюдың қарқынды процесі басталады, бұл молекулалық массаның төмендеуіне әкеледі. Асфальтен молекулаларының құрамына кіретін күкірт құрылымдарының бұзылуы алкилсульфидті байланыстардың үзілуінен 200 °С-тан басталады. Күкірттің негізгі үлесі тиацикланның фрагменттеріндегі асфальтен молекулаларының құрылымында, ал аз бөлігі ароматты заттар құрылымында болады.

Металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінің 360°С температурасындағы алынған бензин фракциясының көмірсутекті өнімдерінің құрамын зерттеу, түрлендірілген адсорбенттегі көлемдік жылдамдығы 1 сағ⁻¹ (24-кесте) болғанда изо-құрылымдық алкандардың жоғары мөлшерін көрсетті (14,9 %). Металсыздандыруға дейінгі және одан кейінгі гудронның бензин фракцияларының құрамы көмірсутектердің топтық құрамы бойынша айтарлықтай ерекшеленеді (24 -кесте).

Кесте 24- Түрлендірілген адсорбент қатысында 360 °С, көлемдік жылдамдығы 1 сағ⁻¹ кезінде металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінен кейінгі гудронның бензин фракциясының құрамындағы көмірсутектердің мөлшері

Көмірсутек кластары	Концентрациясы, мас. %	Концентрациясы, көлем %	Концентрациясы, мол. %
Алкандар, соның ішінде C ₂	82,657	86,141	88,629
C ₃	18,722	28,573	33,466
C ₄	53,282	49,154	48,060
C ₅	9,342	7,453	6,393
C ₆	1,192	0,879	0,657
C ₇	0,097	0,068	0,045
C ₈	0,012	0,008	0,005
C ₈	0,009	0,006	0,003
Изоалкандар, соның ішінде C ₄	14,990	12,137	9,792
C ₅	11,853	9,822	8,111
C ₆	2,691	2,006	1,484
C ₇	0,358	0,252	0,165
C ₈	0,033	0,022	0,013
C ₈	0,056	0,036	0,019
Циклоалкандар, соның ішінде C ₅	0,077	0,047	0,039
C ₆	0,032	0,020	0,018
C ₇	0,037	0,023	0,017
C ₇	0,009	0,005	0,004
Алкендер, соның ішінде C ₄	2,190	1,629	1,496
C ₅	1,778	1,343	1,272
C ₆	0,333	0,235	0,189
C ₇	0,044	0,029	0,021
C ₇	0,035	0,022	0,014
Арендер, соның ішінде C ₆	0,086	0,045	0,044
C ₆	0,086	0,045	0,044

Металсыздандырудан кейінгі гудронның бензин фракциясы құрамында н-алкандар мен ароматты көмірсутектер көп, изоалкандар мен нафтендер аз, алкендер де бар. Түрлендірілген адсорбент қатысында металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінде көмірсутектерді конверсиялау механизміндегі катализдік процестерден айырмашылығы түзілген бензиндердің құрамындағы ерекшеліктерден көрінеді.

6 АУЫР МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН МЕТАЛСЫЗДАНДЫРУ, КҮКІРТСІЗДЕНДІРУ ЖӘНЕ КОКСТЕУ ПРОЦЕСТЕРІНЕ ҰСЫНЫМДАР БЕРУ

Адсорбенттердің қатысуында гудронды металсыздандыру процесі кезінде асфальтендер мен шайырлардың бұзылу процестері және жеңіл көмірсутектердің бөлінуі жүзеге асады (25-кесте).

Кесте 25 - Адсорбенттердің қатысында гудронды термоөңдеу процесінің материалдық балансы

Өнімдердің шығымы, мас. %	Термоөңдеу уақыты, мин			
	30	60	90	180
Газ	1,8	3,65	9,7	14,1
Сұйық өнімдер, оның ішінде: дистилляттар, қ.б. 540 °С вакуумдық қалдық >540 °С	98,2	96,3	90,1	84,6
	72,7	70,4	77,4	70,8
	25,5	25,9	12,7	13,8
Кокс	-	-	0,1	1,2
Шығындар	-	0,05	0,1	0,1

Жоғары температуралық жағдайларда үлкен адсорбциялық сыйымдылығы және төмен қозғалғыштығы салдарынан металсыздандырылған гудроны бар адсорбенттерді бөліп алу күрделі болып көрінеді.

Сондай-ақ, гудронды металсыздандыру процесінде адсорбенттер қатысында адсорбцияланған заттардың кокс тәрізді көміртекті өнімдерге түрленуі орын алады.

Металсыздандыру және күкіртсіздендіру процестерінен кейін пайдаланылған адсорбенттер құрамындағы ауыр металдар қайталама шикізаттың әлеуетті көзі болып табылады. Бұл сорбенттердің ерекшелігі - олардың құрамында негізгі компоненттерден басқа ванадий, никель, темір және басқа да металдар бар, олар металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінде адсорбентте жиналады. Гудрондағы ванадийдің жоғары мөлшері оның сорбентте 1 мас. % -ға дейін мөлшерде жиналуына әкеледі. Пайдаланылған адсорбенттерді кәдеге жаратудың негізгі жолдарына мыналар жатады: улы компоненттерді көму, белсенді емес түрге ауыстыру, регенерациялау және қайта пайдалану, жеке V_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 және бірлескен $V_2O_5-SiO_2$, $SiO_2-Al_2O_3$ қосылыстарды пиро- және гидрометаллургиялық әдістермен алу арқылы компоненттерге бөлу. Адсорбенттерді катализдік крекинг, гидрокрекинг, Клаус процестерінің пайдаланылған катализаторларымен бірге кәдеге жарату мүмкін болады, олар үшін гидрометаллургиялық әдістердің болашағы зор, оларды жоғары сапалы тауар өнімдері түрінде негізгі компоненттерге іріктеп бөлуді қамтамасыз етеді. Мұндай қайталама шикізатты қайта өңдеу экологиялық зиянды әсерді азайтып қана қоймай, құнды компоненттерді өндірістік циклге қайтаруға мүмкіндік береді.

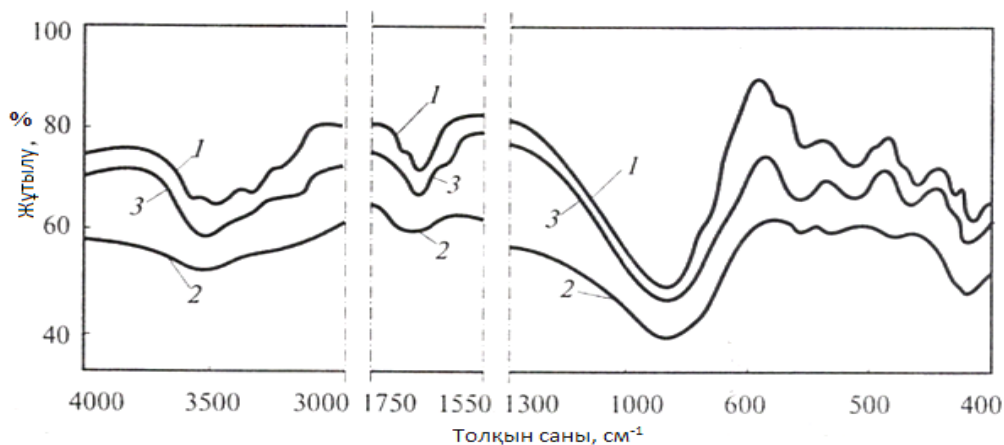
Өндірістік қалдықтардан ванадий және никель алудың қолданыстағы әдістері тек бір немесе екі компонентті ғана бөліп алуды көздейді, ал жұмсалған адсорбенттердің көпшілігінде, әдетте, барлық металдың қосылыстары олардың әрқайсысының өзгермелі концентрациясымен бір мезгілде болады. Әлемдік тәжірибеде белгілі ванадий және никель қосылыстарын алу әдістері олардың қышқылдар мен сілтілердің тотықтырғыш ортада еруіне негізделген, өйткені бұл валенттілігі жоғары қосылыстар сулы ерітінділерде жақсы ериді. Өте жиі тотығу сілтілендіру кезеңінен бұрын да қатты тотықтырғыштармен немесе газдармен жүзеге асырылған болатын. Ерітінділерден тұндыру еритін тұздар түрінде реагенттік әдістермен немесе буландыру арқылы жүзеге асырылады.

Алынған мәліметтер негізінде пайдаланылған адсорбентті кәдеге жарату бойынша ұсыныс ретінде аммиактың сулы ерітіндісімен сілтілік өңдеуге негізделген технологиялық процесс ұсынылады. Бұл жағдайда кәдеге жаратылатын материалдағы металдардың құрамына байланысты концентрацияны таңдау қажет. Алынатын қалдықтың болжамды құрамы қауіпті болып табылмайды және полигонға шығарылады. Алюминий мен кремний қосылыстары, ванадий мен никельдің сулы ерітінділері бірнеше рет сұйылтылғаннан кейін сұйық тыңайтқыш ретінде қолданыла алады.

Цеолиттер негізіндегі адсорбенттерді іс жүзінде регенерациялау термодесорбция әдісімен, яғни 300 °С-қа дейін қыздырылған газбен жүзеге асырылады, бұл табиғи түрде коксогенді бөлшектердің жиналуына әкеледі және адсорбциялық сыйымдылықты біртіндеп азайтады. Көміртекті шөгінділерді толығымен жою үшін температураның жоғарылауымен (500 °С–тан жоғары) цеолиттердің кристалды құрылымы бұзылады, белсенділік толығымен қалпына келмейді. Пайдаланылған цеолиттерді қалпына келтірудің бұл процесі энергияны қажет етеді.

Металсыздандыру процесінде пайдаланылатын әртүрлі қоспалармен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттерді қалпына келтірудің мынадай нұсқасы ұсынылады: органикалық еріткіштер, мысалы n-гексан, мұнайды бастапқы атмосфералық айдау қондырғысынан жеңіл көмірсутектер қоспасы C₅-C₆ қатысында экстракциялық өңдеу.

28-суретте ванадий пентаоксиді ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттің ИҚ-спектрлері көрсетілген. 400-1300 см⁻¹ жиілік диапазонындағы жұтылу жолақтары цеолиттің қаңқалық құрылымындағы алюминий-кремний тетраэдрінің негізгі тербелістеріне сәйкес келеді. Байқалған жұтылу жолақтары тербелістің екі түріне жатады: 1 - бастапқы құрылымдық бірліктерді сипаттайтын тербелістер – TO₄, мұндағы T – Si⁴⁺, Al³⁺ катиондары; 2 - сыртқы байланыстар бойынша TO₄ тетраэдрінің тербелісі. Тербелістің екінші түрі тетраэдрдің екінші реттік құрылымдық бірліктерге қосылу сипатына және цеолит кеуектерінің сипаттамаларына байланысты.



Сурет 28 - Адсорбенттердің ИҚ-спектрлері: 1 – бастапқы күйінде; 2 – пайдаланылған (құрамында металдар бар); 3 - қалпына келтірілген

950-1250 cm^{-1} күшті жұтылу жолағы Т-О валенттік тербелістерге байланысты, қарқындылығы бойынша келесі 400-500 cm^{-1} жолағы деформациялық тербелістерге (Т-О₄) жатады. 1650 cm^{-1} аймағындағы жұтылу жолағы су молекулаларының деформациялық тербелістеріне жатқызылады. Адсорбент ретінде ванадий оксидімен түрлендірілген цеолит үлгісін сынау және регенерациялау кезінде осы жолақ 10-12 cm^{-1} төменгі жиілік аймағына ығысады. 3460-3490 cm^{-1} жолағы сутекпен байланысқан гидроксил топтарының болуына байланысты. Адсорбентті сынау кезінде жолақ төменгі жиілік аймағына ауысады, оны гидроксил байланыстарының әлсіреуімен түсіндіруге болады. 3650-3680 cm^{-1} жолағы қышқыл ОН топтарына байланысты. Ығысудың болмауы барлық үлгілердегі кремнийдің бірдей мөлшерімен, Si/Al қатынасының өзгермейтіндігімен түсіндіріледі.

Сурет бойынша органикалық еріткіштердің көмегімен қалпына келтірілген адсорбент спектрі бастапқы адсорбент үлгісінің спектріне жақындайды, бұл адсорбциялық белсенділіктің қалпына келгенін көрсетеді.

Жалпы регенерация процесі 8-10 ай пайдаланғаннан кейін және кокстелудің теориялық дәрежесінен кейін (адсорбциялық орталықтардың активсіздену кезеңі) 10-15 % шегінде жүргізіледі. Органикалық еріткіштердің көмегімен көміртек шөгінділерінен цеолитті адсорбенттерді қалпына келтіргеннен кейін олардың белсенді пайдалану мерзімі едәуір артады.

Адсорбенттерді регенерациялаудан кейін алынатын металлконцентраттың құрамында ванадий, никель, темір және т. б. сияқты сирек металдар болады.

Олардың ішінде ванадий ерекшеленеді, ол болатқа легирлеуші қоспа ретінде (коррозияға және ыстыққа төзімді құймалар алу үшін), аэроғарыш өнеркәсібі үшін арнайы және титан құймаларын өндіруде, тұрақты магнит жасау үшін, қыш, тоқыма, шыны және лак-бояу өнеркәсібінде (атап айтқанда, ванадий оксиді тұрақты химиялық пигмент ретінде), литий батареялары мен аккумуляторлар өндірісінде және басқа да химиялық технологияларда қолданылады.

Болаттағы ванадий оның беріктігін, серпімділігін, қаттылығын арттырады. Сондай-ақ, бұл оның жылжығыштығын арттыруға және жоғары жылдамдықты болат өндіру үшін қолданылатын қатты карбидтер түзуге көмектеседі.

Ванадий кұймалары реактивті қозғалтқыштарда, ұшақтарда және рамаларда кеңінен қолданылады.

Металсыздандыру процесінде алынған жанама өнімдер мен қалдықтарды кәдеге жарату үшін пайдаланылған материалдан металдарды гидрохимиялық алу әдісі ұсынылады.

Әдістің мәні мынада: ванадий жанама өнімдер мен қалдықтардан ыстық сумен, минералды қышқылдардың немесе сілтілердің ерітінділерімен немесе органикалық еріткіштермен сұйық экстракция арқылы алынады. Қатты қалдық күйдіру үшін қайтарылады, ал ванадий және онымен бірге жүретін никель ерітінділерден тұндырылады.

Баяу кокстеу қондырғысының шикізаты - гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру тәсілін әзірлеу бойынша жүргізілген зерттеулер сыналған адсорбенттердің жоғары металсыздандыру қабілетін көрсетті.

Цеолиттердің сорбциялық қасиеттерінің жоғарылауы, ең алдымен, кристалды пішінді бірнеше түрлері бар екендігімен және реттелетін ион алмасу әдістерімен, мысалы, ванадий (V) оксидінің ксерогель қоспалары арқылы пішіндердің құрылымдық ерекшеліктерін өзгертуге болатындығымен түсіндіріледі.

Цеолитке матрицаны тұрақтандыратын әсерінің себептерінің бірі - катиондардың жылжуы. Ванадий катиондары цеолит пен матрица арасында жоғары температуралық өңдеу кезінде біркелкі бөлінеді. Жоғары температурада өңдеу кезінде ванадий катиондары цеолит компонентінен матрицаға ауысады, ал ванадий катиондары мөлшерінің азаюы цеолит құрылымының тұрақтылығын арттыруға ықпал етеді, бұл өз кезегінде таза цеолитпен салыстырғанда құрамында цеолиті бар сорбенттердің аса жоғары белсенділігін қамтамасыз етеді.

Ванадий (V) оксидінің ксерогелімен түрлендірілген құрамында цеолит бар сорбенттерді зертханалық зерттеу жоғары белсенділікті көрсетті. Ванадий бойынша металсыздандыру дәрежесінің тиімділігі 90 % - ы, ал никель бойынша 70 % - ға жуық, күкіртсіздендіру дәрежесі 37 % - ды құрады. Алынған мәліметтер баяу кокстеу технологиясын жетілдірілгенін растайды.

Әзірленген сорбенттерде металсыздандыру технологиясы өте икемді болып табылады және оны баяу кокстеу сызбанұсқасына енгізген кезде олардың ең оңтайлысының өндірісін арттыру мақсатында өнімдердің шығымын (фракция мен тауарлық кокс) кең ауқымда өзгертуге мүмкіндік береді. Металсыздандыру процесінің параметрлерін өзгерту мақсатты өнімдердің өнімділігінің өзгеруімен қатар олардың сапасын тиімді реттеуге мүмкіндік береді.

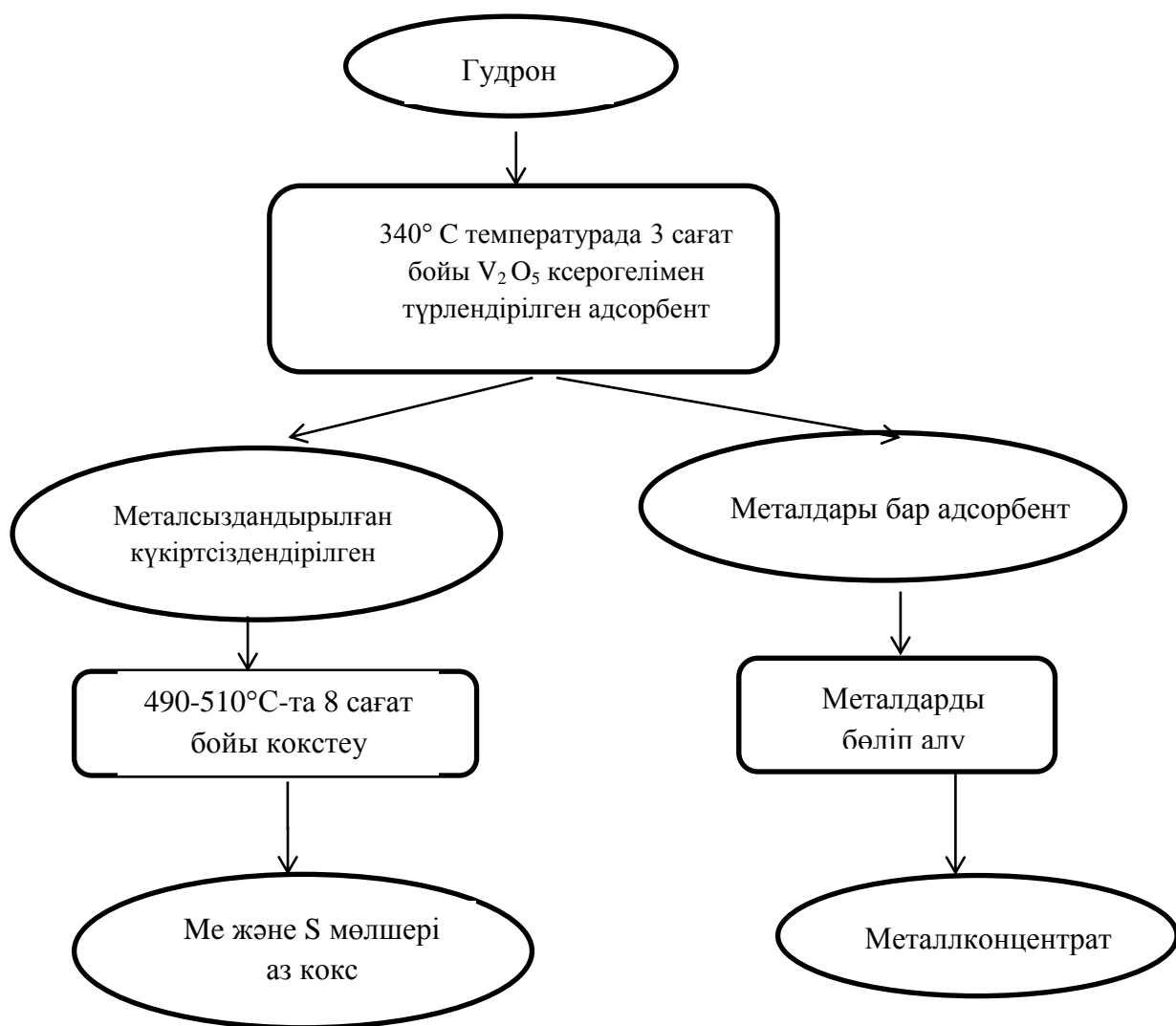
Әзірленген сорбенттер жұмысының осы көрсеткіштері ПМХЗ-дағы технологиялық қондырғылармен қатар өзге де жағдайларда пысықталуға тиіс. Сорбенттерді баяу кокстеуге пайдаланудың қатаң шарттары - жоғары

температура, су буының, металдардың, азот және күкірт қосылыстарының әсері, үлкен механикалық жүктемелер – шығымның төмендеуіне және мақсатты өнімдердің сапасының ықтимал нашарлауына әкелетін физика-химиялық және сорбциялық қасиеттердің айтарлықтай өзгеруіне әкеледі.

29-суретте ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру, күкіртсіздендіру және кокстеу процестерін іске асыру сызбасы келтірілген.

Бастапқы мұнай шикізаты (Батыс Сібір мұнайларының қоспасы) қазіргі уақытта 100 ЭЛОУ-АТ (ЛК-бу аралас қондырғысы) секцияларында өңделеді. Процесс физика-химиялық әдістердің көмегімен жүргізіледі: тұзсыздандыру, сусыздандыру, ректификациялау, жылу алмасу.

Бұл процесс мұнайды бастапқы өңдеу болып табылады және ПМХЗ-да алынатын өнімнің қайталама процестеріне және сапасына тікелей әсер етеді.



Сурет 29 - Ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру, күкіртсіздендіру және кокстеу процестерін іске асыру сызбасы

Металсыздандырудың ұсынылған әдісі келесі мүмкіндіктерді береді:

- бастапқы мұнай шикізатының сапасын едәуір арттыру - күкірт, металдар мөлшерінің, асфальт-шайырлы шөгінділердің концентрациясын оңтайландыру, осылайша мұнай шикізатын қайта өңдеудің жекелеген қондырғыларына жүктемені азайту;

- мұнай өңдеу процестерінің катализаторларының қызмет ету мерзімін ұлғайту және регенерация, сатып алу және тасымалдау шығындарын азайту;

- алынған өнімдердің сапалық сипаттамаларын жақсарту.

Осылайша, бастапқы мұнай шикізатын металсыздандыру әдісін әзірлеу мұнай шикізаты мен тауарлы өнімдердің (коксты қоса алғанда) сапасына байланысты мәселелерді шешу, ПМХЗ-да өндірістік процесті оңтайландыру және энергия үнемдеу үшін қолданылуы мүмкін.

Металсыздандыру қондырғыларын жүргізудің кешенді тәсілі (бастапқы және қайталама мұнай шикізаты) металсыздандыру дәрежесі бойынша тиімділіктің 90 % - дан астамына қол жеткізуге мүмкіндік береді.

Негізінен, металсыздандыру процесінен алынатын жанама өнім дайындалған адсорбент - ванадий (V) оксидінің ксерогелі бар цеолит (металлконцентрат) болып табылады.

Жанама өнімді өңдеудің ұсынылатын әдісі - ванадий, никель және т.б. сияқты металдарды гидрохимиялық бөліп алу (таза концентраттар алу). Одан әрі алынған металдар шарт негізінде металлургия және химия салаларына берілуі мүмкін.

Металсыздандырудың жанама өнімінен металдарды алу қалдықтардың пайда болуымен бірге жүреді. Қалдықтар құрамында металдар болмайды, бірақ негізінен асфальт-шайырлы заттардан тұрады.

Табиғи орта компоненттерінің ластануын болдырмау мақсатында осы қалдықтарды жинақтау және жою ҚР Экологиялық кодексіне және Қазақстан Республикасының қолданыстағы нормативтеріне, халықаралық стандарттарға, сондай-ақ ПМХЗ ішкі стандарттарына сәйкес жүргізілетін болады.

Төменде қаражат салудың орындылығының тиімділігін болжау үшін алдын ала техникалық-экономикалық көрсеткіштер, әзірлемелердің болжамды қажеттіліктері, мұнай қалдықтарын металсыздандыру технологиясын әзірлеу кезінде өткізу нарығының болуы келтірілген.

Мұнай қалдықтарындағы ванадий мөлшері осы металдың кендегі құрамымен салыстырылады және мұнайдан алудың жаңа мүмкіндіктерін ашады.

Мысалы, мұнай химия зауытының аумағында учаске салу кезінде өнімділігі тәулігіне 6000 т ауыр мұнай қалдықтарынан ванадий оксидін бөліп алу үшін көлемі 400 м³ болатын 4 автоклав қажет болады.

Қосымша жабдықтарды ескере отырып, шамамен жиынтық күрделі салымдар 2,6 млн. \$ құрайды.

1 тонна ванадий оксидін өндірудің болжамды құны 6200 долларды құрайды.

Нарықтағы ванадий оксидінің бағасы 7500 \$, содан кейін 2600 мың тонна мұнай өңдеу кезінде тауарлық өнімді сату құны: $1290 \times 7500 = 9675000,0$ \$

Болжамды экономикалық тиімділік:

$$9675000 - (1290 \times 6200 + 0,15 \times 2600000) = 1287000 \$$$

Күрделі салымдардың өтелуінің бағдарланған мерзімі:

$$2600000:1287000=2,02 \text{ жыл.}$$

Экономикалық тиімділікті, өзіндік құнды, жиынтық күрделі салымдарды және басқа көрсеткіштерді неғұрлым егжей-тегжейлі және дәл есептеу жанама өнімдерді металсыздандыру және қайта өңдеу қондырғысының техникалық-экономикалық негіздемесі кезеңінде ғана келтірілуі мүмкін.

Бұл есептеуде ванадий оксидін алу үшін тек индикативті экономикалық көрсеткіштер келтірілген.

Ванадий оксиді:

- газды фазалық тотығу процестерінде катализатор ретінде. Мысалы, күкірт қышқылын өндіру кезінде күкірт диоксидін триоксидке айналдыру үшін;
- қыш өнеркәсібінде бояу мен пигменттер өндіру үшін;
- пайдаланылған газды қалдықтардан тазарту үшін көліктердегі сүзгіш жүйе ретінде қолданылады.

Есептеуде жеңіл көмірсутекті фракциялардың шығымдылығын ұлғайту және мұнай шикізатының сапасын жақсарту ескерілмеген.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмысты орындау нәтижесінде мынадай қорытындылар жасалды:

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 қатысында "Павлодар мұнай химия зауыты" ЖШС гудронын металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесінің оңтайлы технологиялық параметрлері белгіленді: температура 340 °С, қысым 1 атм, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 1 сағ⁻¹. 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 кокспен бірге цеолитпен термоадсорбциялық өңдеу ұсынылды.

3. Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесіне дейін және одан кейінгі гудронның құрамындағы ванадий және күкірті бар органикалық қосылыстардың құрамы мен құрылымы анықталды. Гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіруден кейін этиопорфириндердің құрамы $C_{29}H_{31}N_4VO$ дейін және филлопорфириндердің құрамы $C_{31}H_{33}N_4VO$ дейін өзгеретіні анықталды.

4. "Павлодар мұнай химия зауыты" ЖШС металсыздандырылған және күкіртсіздендірілген гудронды 490-510 °С температурада кокстеу жүргізілді, процестің ұзақтығы 8 сағат, гудронды кокстеу процесінің эксперименттік нәтижелері шикізатты алдын ала металсыздандыру және күкіртсіздендіру арқылы процесті жүргізудің тиімділігін көрсетті. Бұл ретте кокстеу нәтижесінде кокстың шығымы 34,4 % - ға және бензин фракцияларының шығымы артады, кокс дистиллятының шығымы азаяды.

5. Алынған кокс үлгілерінің құрамындағы күкірт пен металдардың негізгі физика-химиялық сипаттамалары мен құрамы анықталды. Алдын ала металсыздандыру және күкіртсіздендіруден кейін 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. Павлодар мұнай-химия зауытының технологиялық сызбанұсқасына енгізу үшін ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру, күкіртсіздендіру және кокстеу процестерінің практикалық ұсынымы берілді. Құрамында металдар мен күкірт аз кокс өндіру үшін ванадий оксидінің ксерогелімен түрлендірілген цеолиттің қатысында 340-400°C температурада гудронды металсыздандыру және күкіртсіздендіру процесін, 8 сағат ішінде 500 °C температурада гудронды кокстеу процесін қамтитын технологиялық сызба әзірленді.

Адсорбенттердің қатысында ауыр мұнай қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендіру термоадсорбциялық процестерін қолдану мұнай өңдеуді дамытудың аса қажетті және перспективалы бағыты болып табылады. Олар көмірсутек шикізатын жоғары сапалы отынға жеткілікті және экологиялық қауіпсіз қайта өңдеуді мүмкін етеді, бұл мұнай өңдеу зауыттарында көмірсутек шикізатын қайта өңдеу тереңдігін 90-95 % -ға дейін жеткізуге мүмкіндік береді.

Бұл процестерде көмірсутек қалдықтарын тазарту көмірсутектерді және гетероатомды қосылыстарды термодеструкциялық түрлендіру және шайырлар, асфальтендер мен карбоидтарды, сондай-ақ адсорбенттердің бетіндегі металл, күкірт және азотты органикалық қосылыстарды адсорбциялау арқылы жүзеге асырылады.

Түрлендірілген адсорбенттерде металсыздандыру және күкіртсіздендірудің осы технологиясы гудрон құрамынан металдарды (ванадий, никель және темір) және күкіртті тиімді бөлуге мүмкіндік береді. Сыналған адсорбенттерді пайдалана отырып, "ПМХЗ" ЖШС БКҚ шикізатын металсыздандыру және күкіртсіздендірудің әзірленген процесі гудрон мен одан алынатын кокстың сапалық көрсеткіштерін жақсартады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы: в 5Т. – Алматы: Ғылым, 2001. – Т.4. - 368 с.
- 2 Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А. Состояние и перспективы деме­тал­ли­за­ции тя­же­ло­го неф­тя­но­го сы­рья // Неф­техимия. – 2015.– Т. 55, № 4. – С. 267 – 290.
- 3 Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромысловое дело. -2004. -№5. - С. 47–50.
- 4 Капустин В.М., Чернышева Е.А. Современное состояние и перспективы развития процессов переработки тяжелых нефтяных фракций и остатков // Мир нефтепродуктов. - 2009. - №9(10). - С. 20-24.
- 5 Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – Москва.: Техника, 2001. – 384 с.
- 6 Нефедов Б.К. Современные технологии переработки нефтяных остатков // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. –2007.–№ 4.– С. 31–37.
- 7 Туманян И.Б., Лукашов Е.А. Комбинированный процесс термолиз-коксования для переработки нефтяных остатков // Технологии нефти и газа. - 2008. -№ 5. - С. 7–9.
- 8 Шлёнский О.Ф. Углубление крекинга тяжелого нефтяного сырья. Сброс повышенного давления // Химия и технология топлив и масел. -2006. -№ 2. -С. 20–25.
- 9 Хамза А., Гаврилов Ю.В., Синицин С.А. Новый катализатор деме­тал­ли­за­ции нефти и нефтепродуктов // Естественные и техни­че­ские науки. – 2004. – №2. – С.231– 237.
- 10 Пат. 30908 Республика Казахстан, МПК С10G25/00,С10G 32/00. Способ деме­тал­ли­за­ции метал­ло­содер­жа­ще­го угле­во­до­род­но­го сы­рья, в том числе тяжелых нефтей, нефтебитуминозных пород и нефтяных остатков /Нуржанова С.Б., Калау Т.М., Сыздыков Т.С.; заявитель и патентообладатель ТОО ENERTEK. - №1007.1; заявл. 24.07.2014; опубл. 24.07.2014.
- 11 Су­ро­ви­кин В.Ф. Со­вре­мен­ные тен­ден­ции раз­ви­тия ме­то­дов и те­хно­ло­гии по­лу­че­ния на­но­дис­пер­сных уг­ле­ро­д­ных ма­те­ри­а­лов // Рос­сий­ский хи­ми­че­ский жур­нал. Жур­нал рос­сий­ско­го хи­ми­че­ско­го об­щес­тва им. Д.И. Мен­де­ле­е­ва. – 2007. – Т. LI. – № 4. – С. 92 – 97.
- 12 Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. // Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем.- 2002. - С. 672.
- 13 Твердохлебов В.П., Храменко С.А., Б Бурюкин Ф.А. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. - Т.4. – 2010. – № 3. – С. 369–386.

- 14 Калыбай А.А., Надиров Н.К., Бодыков Д.Т., Абжали А.К. Высоковязкие нефти, природные битумы, нефтяные остатки и переработка их вакуумно-волновой гидроконверсией // Нефть и газ. – 2019. – № 2. – С. 100 – 119.
- 15 Кондрашева Н.К., Бойцова А.А. Переработка тяжелой нефти месторождения Ярегского с использованием внешних полей // Нефтегаз. – 2016. – № 4. – С. 62 – 66.
- 16 Ali M.F., Abbas S. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils // Fuel Processing Technology. – 2006. – № 87(7). – P. 573–584.
- 17 Ancheyta J. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum // Fuel Processing Technology. – 2017. – Vol. 167, P. 99–116.
- 18 Luis C.C., Jose A.D. Munoz, Jorge A. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // Catalysis Today.- 2014 - P.248- 256.
- 19 Милордов Д.В. Состав и свойства порфиринов тяжелых нефтей и нефтяных остатков с повышенным содержанием ванадия и никеля: дисс. на соискание ученой степени к.х.н: 02.00.13/ Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской Академии наук.- Казань.-2016. – С.11-12.
- 20 Бейкер А.Ф., Порфирины. - В книге.: Органическая геохимия / Ленинград: Недра. – 1974. – С. 356-385.
- 21 Антипенко В.Р. Состав и химическая структура нефтяных порфиринов // Нефтехимия. – 1979. – №3. – С. 323-333.
- 22 Пат. 24905 Республика Казахстан, Способ извлечения ванадия из нефти и нефтепродуктов / Ахмеджанов Т.К., Нуранбаева Б.М.; заявитель и патентообладатель Казахский Национальный Технический университет имени К.И.Сатпаева. - № 0074.11; заявл. 27.01.2011; опубл. 15.11.2011.
- 23 Гузей Л.С., Жмурко Г.П., Соболева Н.Ю. Обзор исследований в области металлохимии нефти // Российский химический журнал. – 1995. – Т.39. – №5. – С. 64 – 74.
- 24 Fish R.M. Molecular characterization and profile identification of vanadyl compounds in heavy crude petroleum by liquid chromatography/graphite furnace atomic absorption spectrometry // Analytical Chemistry. – 1984. – Vol. 56. – № 3. – P. 2452-2460.
- 25 Ахметов С.А. Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов: Под ред. С.А. Ахметова. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / –Ленинград: Недра. - 2006.– 868 с.
- 26 Patent US 606873. Simultaneous demetallization and desulfurization of carbonaceous materials via microwaves / Chamorro D., Maria D.M., Romano M., - 2000.
- 27 Patent CN 101402878A. Microwave chemistry method removal of nickel and vanadium in crude oil / Wen Z.C., Yang J.Y., Xu X.R., Cao B.C., Gao J.S.,- 2009.

- 28 Wang S.C., Yang J.Y., Xu X.R. Effect of the cationic starch on removal of Ni and V from crude oils under microwave irradiation // Fuel Process Technology. - 2011. – Vol. 90. – P. 987–991.
- 29 Wang S.C., Xu X.R., Yang J.Y., Gao J.S. Effect of the carboxymethyl chitosan on removal of nickel and vanadium from crude oil in the presence of microwave irradiation // Fuel Process Technology.- 2011. -Vol. 92. – P. 486–492.
- 30 Wang L., Peng Q.M., S.Z. Li, L.C. Du, H.J. Cai, Simultaneous removal of sulphide and nickel by the compound of Chitosan Schiff Base from crude oil under microwave irradiation // Journal Industry Energy Chemisty -2013.-Vol.19.-P. 655–658.
- 31 Hui Sh., Liu Y., Chun J., Shi Shi Q., /Microwave-assisted nickel and vanadium removal from crude oil. // Fuel Processing Technology.2016.- №142.- P. 250–257
- 32 Kane L., Romanow-Garcia S., Nakamura D., Process extends visbreaking // Hydrocarbon Processing. – 1998. – Vol. 77. – № 4. – P. 36-38.
- 33 Ancheyta J. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum // Chemical Industries: CRC Press.-2013.-№136. P.524-551.
- 34 Banerjee D. K. Oil Sands, Heavy Oil & Bitumen // From Recovery to Refinery: Penn Well. XVII. – 2012. – Vol.17. № 5. – P.185.
- 35 Шарипов, А.Х. Окислительное обессеривание дизельного топлива // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 6. – С. 403-410.
- 36 Справочник процессов переработки нефти // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 3. – С. 63–93.
- 37 Справочник процессов переработки нефти // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 4. – С. 61–91.
- 38 Kane L., Romanow-Garcia Thermal conversion refinery process // Hydrocarbon Processing. – 1997. – Vol. 76. № 12. – P. 36–39.
- 39 Jackson K. HPIN Construction. // Hydrocarbon Processing. – 2006. – Vol. 85. № 3. – P. 33–38.
- 40 Zuideveld P., New methods upgrade refinery residuals into lighter products // Hydrocarbon Processing. – 2006. – Vol. 85. № 2. – P. 73–79.
- 41 Koshka E., Kuhach J., Veith E., Improving Athabasca Biumen Development Economics through integration with HTL upgraiding /World Heavy Oil Congress: Edmonton. Alberta. 2008. - Vol. 1. P. 285- 329.
- 42 Надиров Н.К., Котова А.В., Федорова Н.В., Методы анализа ванадия и его выделение из нефтей и нефтепродуктов Тематический обзор. / Сборник. ЦНИИТЭННефтехим. Серия. Переработка нефти. М. -1983.- С. 84.
- 43 Zaykina R.F., Zaikin Y.A., Mirkin G., Nadirov N.K., Prospects of Radiation Technology Application in Oil Industry // Radiatoin Physical Chemistry. – 2002. –Vol .63.№2 -P. 621-624.
- 44 Christine W., Hwang J. The reactivity of different coal and residuum combinations in coprocessing // Fuel Process Technology. - 1992. - Vol.30. - № 1. - С 47.

45 Соскинд Д.М., Грибков В.В, Извлечение ванадия при глубокой переработке сернистых и высокосернистых нефтей и битумов // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 4. – С. 5-7.

46 Пат. 2610525 Российская Федерация, МПК C10G25/00, C10G11/04, B01J21/04. Способ деасфальтизации и демееталлизации тяжелого нефтяного сырья / Лысиков А. И., Окунев А. Г., Пархомчук Е. В., Парунин П. Д., Полухин А. В., Семейкина В. С., Сашкина К. А., Деревщиков В. С.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. -№2015152594; заявл. 09.12.2019; опубл. 13.02.2017.

47 Татауров К.А. Обзор адсорбционных методов демееталлизации тяжёлого нефтяного сырья. Исследование возможностей нового контактного материала на основе гидроксилпатита // Технологии нефти и газа. – 2005. – № 4. – С. 25-28.

48 Тараканов Г.В., Нурахмедова Г.В., Рамазанова А.Р., Термоадсорбционное облагораживание углеводородных остатков // Вестник АГТУ. – 2016. – № 1 (61). – С. 7-13.

49 Ахметов С.А. Перспективная модель безостаточной переработки мазута в высококачественные моторные топлива // Нефть и газ. – 2003. – № 5. – С. 129-131.

50 Антипенко В.Р. Металлы в нефтях. Основные аспекты исследования и способы удаления // Журнал Нефтехимия. -1999. -Т.39. №6. - С.403-413.

51 Хайрудинов И.Р., Хайрудинова Г.И., Абызгильдин Ю.М. Проблемы оптимизации процесса висбрекинга высоковязких гудронов. //«Нефтегазопереработка и нефтехимия». – Уфа, 2007. – С. 69–71.

52 Калыбай А.А., Жумагулов Б.Т., Надиров Н.К., Абжали А.К. Альтернативная технология эффективной переработки нефтяного сырья // Нефть и газ. – 2017. – № 3. – С. 88–104.

53 Reddy B.M., Chowdhury B., Reddy E.P., Fernández A. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of V₂O₅ Dispersion on a Nanosized Al₂O₃-TiO₂ Mixed Oxide // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – № 4. – P. 1132–1137.

54 Ancheyta J., Angeles M. J., Macias M. J., Marroquin G., Morales R. Changes in apparent reaction order and activation energy in the hydrodesulfurization of real feedstocks //Energy & Fuels. - 2002. - Vol. 16. - №. 1. - P. 189-193.

55 Величкина Л.М., Пестряков А.Н., Восмериков А.В., Каталитическая активность пентасила, содержащего наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn, в превращениях углеводородов // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 3. – С. 201–206.

56 Нуржанова С.Б., Онгарбаев Е.К.,Аширбеков А.Ж. Демееталлизация и обессеривание гудрона перспективная технология получения нефтекокса // Нефть и газ. – 2017 - №3 (99). - С.106-117.

- 57 Pr Li J., Zhou C., Xie H. Titanium-containing mesoporous materials: synthesis and application in selective catalytic oxidation // *Journal Natural Gas Chemistry*. – 2006. – Vol. 15. № 3. – P. 164–177.
- 58 Galacho C., Ribeiro Carrott M., Structural and catalytic properties of Ti-MCM-41 synthesised at room temperature up to high Ti content // *Microporous Mesoporous Material*. – 2007. – Vol. 100. – P. 312–321.
- 59 Eimer G.A., Casuscelli S.G., Ghione G.E. Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – Vol. 298. – P. 232–242.
- 60 Popova M., Szegedi A., Nemeth P. Titanium modified MCM-41 as a catalyst for toluene oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008. – Vol. 10. № 3. – P. 304–308.
- 61 Balu A.M., Hidalgo J.M., Campelo J.M. Microwave oxidation of alkenes and alcohols using highly active and stable mesoporous organotitanium silicates // *Journal Molecular Catalysis*. 2008. – Vol. 293. – P. 17–24.
- 62 Chica A., Corma A., Domine M.E. Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor // *Journal Applied Catalysis B: Environmental Catalysis*. 2006. – Vol. 242, № 2. – P. 299–308.
- 63 Trong On D., Lutic D., Kaliaguine S. An example of mesostructured zeolitic material // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2001. – Vol. 44–45. – P. 435–444.
- 64 Campos A.A., Dimitrov L., Silva C.R. Recrystallisation of mesoporous SBA-15 into microporous ZSM-5 // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 95. – P. 92–103.
- 65 Huang Q., Vinh-Thang H., Malecian A. Adsorption of n-heptane, toluene and o-xylene on mesoporous UL-ZSM5 materials // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 87. № 3. – P. 224–234.
- 66 Jin C., Li G., Wang X. A titanium containing micro/mesoporous composite and its catalytic performance in oxidative desulfurization // *Microporous Mesoporous Materials*. 2008. – Vol. 111. – P. 236–242.
- 67 Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. Приготовление и фазовый состав нанесенных оксиднованадиевых катализаторов // *Вестник. КузГТУ*. 2007. №3 . С.84-93.
- 68 Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. Структура поверхности окисленных алюмованадиевых катализаторов // *Вестник. КузГТУ*. 2007. №4 . С.42-49.
- 69 Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов/– Москва. Мир. - 1978. – С.484
- 70 Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов.- Т. 2. – Москва. Мир. 1972. – С.872.

- 71 Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М. Наука. 1983. – 240 с.
- 72 Segura Y., Chmielarz L., Kustrowski P., Cool P., Dziembaj R., Vansant E.F. Preparation and Characterization of Vanadium Oxide Deposited on Thermally Stable Mesoporous Titania // *Journal Physical Chemistry*. 2006. -Vol. 110. № 2. P. 948-955.
- 73 Saleh R.Y., Wachs I.E., Chan S.S., Chersich C.C. The Interaction of V_2O_5 with TiO_2 (Anatase): Catalyst Evolution with Calcination Temperature and o-Xylene Oxidation // *Journal. Applied Catalysis: Environmental*. 1986. - Vol. 98. № 1. P. 102-114.
- 74 Chan S.S., Wachs I.E., Murrell L.L., Dispenziere N.C. Characterization of Tungsten Oxide Supported on Alumina: Influence of Calcination Temperatures // *Journal. Catalysis*. 1985. -Vol. 92. № 1. P. 1-10.
- 75 Del Arco M., Holgado M.J., Martín C., Rives V. Effect of Thermal Treatments on the Properties of V_2O_5/TiO_2 and MoO_3/TiO_2 Systems // *Journal Applied Catalysis B: Environmental*. 1986.- Vol. 99. № 1. P. 19-27.
- 76 Nickl J., Schlögl R., Baiker A., Knözinger H., Ertl G. Preparation and Characterization of a Model System for the Study of Monolayers and Multilayers of Vanadia Supported on Titania // *Catalysis*. 1989. -Vol. 3. № 5-6. P. 379-388.
- 77 Пат. 2186090 Российская Федерация, МПК C10G25/05. Способ получения жидких нефтепродуктов деме­таллизацией тяжелого нефтяного сырья / Татауров К.А., Сеницин С.А.; заявитель и патентообладатель Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.-№ заявл. 18.08.2005; опубл 27.10.2006.
- 78 Байманова А.Е., Жакупова Г.Ж Серосодержащие соединения нефти и основные методы очистки нефти и нефтяных фракций от них: Учебное пособие /. – Актобе, 2010. – 36 с.
- 79 Харлампи­ди, Х.Э.. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // *Химия*. – 2000. – Т. 6. – № 7. – С. 42-46.
- 80 Shafi, R. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview // *Catalysis Today*. – 2000. – Vol. 59. – № 3–4. – P. 423-44
- 81 Dehghan, R. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: a review // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 167. – P. 99-116.
- 82 Lee K.X. Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels // *Applied Catalysis. Environmental*. – 2017. – Vol. 201. – P. 359-369.
- 83 Moreira A.M. Adsorptive desulfurization of heavy naphthenic oil. Equilibrium and kinetic studies // *Chemical Engineering Science*. – 2017. – Vol. 172. – P. 23-31.
- 84 Chen, X. Acylation desulfurization of heavy cracking oil as a supplementary oil upgrading // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – Vol. 130. – P. 7-11.

85 Харлампида Э.Х. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации. // Соросовский образовательный журнал.- Т. 6. №7. 2000.- С. 49-51.

86 Везиров Р.Р., Дегтярев Г.С., Теляшев Э.Г. и др. Процесс глубокого висбрекинга – перспективная технология углубления переработки нефти на отечественных НПЗ. Материалы секции - В II Конгресса нефтепромышленников России. Уфа. 2000. С. 65–67

87 Шакирзянова, Г.И. Замедленное коксование как эффективная технология углубления переработки нефти / Г.И. Шакирзянова, О.Ю.Сладовская, А.Г. Сладовский и др. // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 14. – С. 75-78.

88 Кемалов, Р.А. Влияние состава высоковязких нефтей на процессы коксования / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов, А.З. Тухватуллина, Т.Н. Юсупова // Экспозиция Нефть и газ. – 2012. – № 7. – С. 22-26.

89 Обзор рынка нефтяного кокса в СНГ (сокращенная версия). – Москва. 2012. – 54 с.

90 Brown W.A., Monaghan G. Commercialization of the IyQ Upgrading technology // WНОС 2011. P. 20 - 23.

91 Варфоломеев Д.Ф., Хайрудинов И.Р. Ахметов М.М. О природе серы в нефтяных коксах // Химия твердого топлива. – 1984. – №4. – С. 128–132.

92 Хайрудинов И.Р. Состояние и перспективы производства кокса и пека из нефтяного сырья // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 1. – № 1. – С. 25-28.

93 Косицына С.С., Бурюкин Ф.А., Буза А.О. Коксование гудронов с различным составом и свойствами // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 6. – С. 288-293.

94 Варфоломеев Д.Ф., Стехун А.И. Сырье коксования и эффективность его использования //– Москва. ЦНИИТЭнефтехим. 1987. – 55 с.

95 Подготовка сырья и совершенствование технологии производства нефтяного кокса различного назначения // Сборник научных трудов БашНИИ НП. – 1979. – Выпуск. 18. – С. 38-40.

96 Пат. 2260616 Российская Федерация, МПК С10В55/00. Способ получения жидких продуктов на установках коксования / Сливкин Л.Г., Кузора И.Е., Томин В.П.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество Ангарская нефтехимическая компания.-№135723104; заявл.08.12.2003, опубл. 20.09.2005.

97 Пат. 2079537 Российская Федерация, МПКС10В55/00. Способ получения нефтяного кокса / Валявин Г.Г., Таушев В.В.; заявитель и патентообладатель Институт Проблем Нефтехимпереработки, Республики Башкортостан. - №94025399/04; заявл. 05.07.1994, опубл. 20.05.1997.

98 Походенко Н.Т., Брондз Б.И. Получение и обработка нефтяного кокса – Москва. Химия. 1986. – 312 с.

99 Пат. 2277117 Российская Федерация, МПК С10В55/00. Способ коксования нефтяных остатков / Гаскаров Н.С., Загидуллин Р.М., Хайрудинов

И.Р.; заявитель и патентообладатель Государственное унитарное предприятие "Институт нефтехимпереработки" Республики Башкортостан.–№137603/04; заявл.22.12.2004;опубл. 27.05.2006.

100 Пат. 541 Республика Казахстан, МПК С10В55/00. Способ получения нефтяного кокса./ Калдыгозов Е.К., Алимбаев К.Р., Омаралиев Т.О.; заявитель и патентообладатель Казахский химико-технологический институт – №1748433; заявл. 30.11.93; опубл. 15.03.1994.

101 Пат. 2997. Республика Казахстан, МПК С10В55/00. Способ получения малосернистого нефтяного кокса /Омаралиев Т.О., Керимбеков С.К.; заявитель и патентообладатель Южно-Казахстанский технический университет. -№(В)2997; заявл.15.03.1996; опубл. 15.04.1998.

102 Пат. 2331663 Российская Федерация, МПК С10В55/00. Способ получения нефтяного кокса / Хайрудинов И.Р., Зольников В.В., Жирнов Б.С., Теляшев Э.Г.; заявитель и патентообладатель Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан.– №108977/04; заявл. 12.03.2007;опубл. 20.08.2008.

103 Пат. 2179175 С2 Российская Федерация, МПК С10В55/00. Состав сырья для получения электродного кокса улучшенного качества / Кузора И.Е., Дошлов О.И., Елшин А.И.; заявитель и патентообладатель ОАО Ангарская нефтехимическая компания. – №111911/04; заявл. 12.05.2000;опубл. 10.02.2002.

104 Пат. 2330056С1 Российская Федерация, МПК С10В55/00. Способ получения кокса из остатков нефтехимии и нефтепереработки / Мордкович В.З., Караева А.И., Харитонов Е.Ю.; заявитель и патентообладатель ОАО Ангарская нефтехимическая компания. –№118402/04; заявл.17.05.2007; опубл. 27.07.2008.

105 Пат. 2330872 Российская Федерация, МПК С10В55/00. Способ получения низкосернистого нефтяного кокса / Мордкович В.З., Караева А.И., Заглядова С.В; заявитель и патентообладатель Объединенный центр исследований и разработок. –№118404/04; заявл.17.05.2007; опубл. 10.08.2008.

106 Пат. 2469067 Российская Федерация, МПК С10В55/00. Способ получения малосернистого нефтяного кокса /Тихонов А.А., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г.; заявитель и патентообладатель Государственное унитарное предприятие Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан – №20111139075/04; заявл. 23.09.2011; опубл. 10.12.2012.

107 Харитонов, Е.Ю. Коксование тяжелых остатков различного происхождения // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 4. – С. 318-328.

108 Пат. 2469068 Российская Федерация, МПК С10В55/00. Способ получения кокса / Ахметов М.М., Тихонов А.А., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г.; заявитель и патентообладатель Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан. –№20111148199; заявл. 25.11.2011; опубл. 10.12.2012.

109 Тилеуберди Е., Шаропин А.Н., Мансуров З.А. Получение нефтяного кокса из высоковязких нефтей и нефтебитуминозных пород Казахстана // Горение и плазмохимия. – 2016. – Т. 14. – № 1. – С. 60-65.

- 110 Капустин В.М. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 3-12.
- 111 Филипенко Л.Я., Батулин А.А., Америк Ю. Б. Особенности коксообразования и перераспределения металлов при термолизе гудронов // Нефтехимия. -1989. -Т. 29. -№ 6. С. 844-852.
- 112 Анализ мирового рынка нефтяного кокса в 2009 – 2013 гг., прогноз на 2014 – 2018 гг. // Информационно-аналитический журнал «Инфотек КОНСАЛТ» по состоянию на 2014 г. – Москва, 2009. – 15 с.
- 113 Канашевич Д.А., Федущак Т.А., Петренко Т.В. Гидрообессеривание дизельной фракции в присутствии катализаторов, полученных с помощью механохимической активации // Вестник Томского политехнического университета. 2010. -Т. 317. № 3. - С. 58–61.
- 114 Zhao X., Liu Y., Xu Ch., Yan Y., Zhang Y., Zhang Q., Zhao S., Shi Q. Separation and Characterization of Vanadyl Porphyrins in Venezuela Orinoco Heavy Crude Oil- // Energy Fuels.- 2013.- № 27. P. 2874–2882.
- 115 Wang M., Zhao S., Chung H., Shi Q Approach for Selective Separation of Thiophenic and Sulfidic Sulfur Compounds from Petroleum by Methylation /Demethylation. Analytical Chemistry. 2015. - №87. P.1083–1088.
- 116 Онгарбаев Е., Отеули Ш., Нуржанова С., Малдыбаев Г., Тилеуберди Е., Иманбаев Е. Разработка химических адсорбентов для деметаллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков // Промышленность Казахстана. – 2018. – № 1. – С. 13-16.
- 117 Ongarbayev Y., Oteuli Sh., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S. Demetallization and desulfurization of heavy oil residues by adsorbents // Petroleum Science and Technology. – 2019. – Vol. 37. – Issue 9. – P. 1045-1052
- 118 Отеули Ш.А., Онгарбаев Е.К., Нуржанова С.Б., Малдыбаев Г.К., Тилеуберди Е. Извлечение металлов и серы гудрона Павлодарского нефтехимического завода // Материалы международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов». – Алматы, 12-13 апреля 2018 г. – С. 151-154.
- 119 Ongarbayev Y., Oteuli Sh., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S. Demetallization of heavy vacuum residuum by titanium-vanadium zeolite adsorbents // Studia UBV Chemia. – 2020. – Vol. LXV. №. 1. – P. 219-231
- 120 Отеули Ш.А., Нуржанова С.Б., Онгарбаев Е.К., Суюндиқова Ф.О. Нанокompозит для деметаллизации тяжелого углеводородного сырья // Нефть и газ. – 2019. – № 3 (111). – С. 113-120
- 121 Отеули Ш.А., Онгарбаев Е.К., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б. Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков титан-ванадиевыми композитами // Материалы V Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов». – Новосибирск. – 16-18 мая 2019 г. – С. 288-290.
- 122 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Тилеуберди Е., Иманбаев Е.И., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б. Удаление металлов и серы гудрона адсорбентами, модифицированными редким металлом и наноуглеродом //

Материалы X Международного симпозиума «Физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов». – Алматы, 12-14 сентября 2018 г. – Ч. 5. – С.10-13.

123 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Тилеуберди Е., Иманбаев Е.И., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б. Термоадсорбционное облагораживание тяжелых нефтяных остатков // Горение и плазмохимия. – 2018. – Т. 16. – С. 109-114.

124 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б., Махметов А. Термоадсорбционная демееталлизация тяжелых нефтяных остатков // Materials of XI International Symposium «Combustion and Plasmochemistry». – Almaty. - November 20-22, 2019. - Chapter 2. – P. 2-4.

125 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Муратов Д., Тилеуберди Е., Нуржанова С.Б., Малдыбаев Г.К. Демееталлизация и деасфальтизация тяжелого нефтяного сырья // Горение и плазмохимия. – 2018. – Т. 16. - № 3-4. – С. 217-225.

126 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Тилеуберди Е., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б. Получение кокса из тяжелых нефтяных остатков // Горение и плазмохимия. – 2020. – Т. 18. – № 1. – С. 43-48.

127 Пат.№ 5228 Республика Казахстан. Способ получения нефтяного кокса/ Онгарбаев Е.К., Нуржанова С.Б., Отеули Ш.Ә., Малдыбаев Г.К., Тилеуберди Е; заявитель и патентообладатель Институт проблем горения.- №2020/0322.2; заявл. 27.03.2020; опубл.30.07.2020.

128 Отеули Ш.А., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б., Онгарбаев Е.К., Shi Q. Ванадийсодержащие соединения при термоадсорбционной демееталлизации гудрона // Труды X Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии. – Алматы. – 24-25 октября 2019 г. – С. 228-229.

129 Ongarbayev Y., Oteuli S., Tileuberdi Y., Zhang Y., Zheng F., Shi Q. Characterization of Vanadium and Sulfur Containing Compounds of Kazakhstan Petroleum Vacuum Residuum // Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 2021. -Vol.65. №4.- P.476–482.

ҚОСЫМША А ЖАРИЯЛАНҒАН ЖҰМЫСТАР ТІЗІМІ

1 Онгарбаев Е., Отеули Ш., Нуржанова С., Малдыбаев Г., Тилеуберди Е., Иманбаев Е. Разработка химических адсорбентов для деметаллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков // Промышленность Казахстана. – 2018. – № 1. – С. 13-16.

2 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Тилеуберди Е., Иманбаев Е.И., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б. Термоадсорбционное облагораживание тяжелых нефтяных остатков // Горение и плазмохимия. – 2018. – Т. 16. № 2 – С. 109-114.

3 Онгарбаев Е.К., Әшірбеков А.Ж., Мұратов Д.М., Отеулі Ш.Ә., Нұржанова С.Б. Мұнайдың ауыр қалдықтарын металсыздандыру және күкіртсіздендіру // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы органической химии и пути их решения», посвященной 80-летию К.Х.Токмурзина. – Кокшетау, 30 марта 2018 г. – С. 75-79.

4 Отеули Ш.А., Онгарбаев Е.К., Нуржанова С.Б., Малдыбаев Г.К., Тилеуберди Е. Извлечение металлов и серы гудрона Павлодарского нефтехимического завода // Материалы международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов». – Алматы, 12-13 апреля 2018 г. – С. 151-154.

5 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Тилеуберди Е., Иманбаев Е.И., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б. Удаление металлов и серы гудрона адсорбентами, модифицированными редким металлом и нанокремнеземом // Материалы X Международного симпозиума «Физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов». – Алматы, 12-14 сентября 2018 г. – Ч. 5. – С.10-13.

6 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш., Тилеуберди Е., Иманбаев Е.И., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б., Муратов Д.М. Термоадсорбционная деметаллизация и обессеривание гудрона // Материалы XVII Международной научно-практической конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». – Актау: КГУТИ им. Ш.Есенова. – 17-20 сентября 2018 г. – С. 228-230.

7 Ongarbayev Y., Oteuli Sh., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S. Demetallization and desulfurization of heavy oil residues by adsorbents // Petroleum Science and Technology. – 2019. – Vol. 37. – Issue 9. – P. 1045-1052.

8 Отеули Ш.А., Нуржанова С.Б., Онгарбаев Е.К., Суюндикова Ф.О. Нанокompозит для деметаллизации тяжелого углеводородного сырья // Нефть и газ. – 2019. – № 3 (111). – С. 113-120.

9 Патент РК на полезную модель № 4269. Способ деметаллизации тяжелого нефтяного сырья / Онгарбаев Е.К., Нуржанова С.Б., Отеули Ш.А., Малдыбаев Г.К., Тилеуберди Е. Дата регистрации 3.09.2019.

10 Отеули Ш.А., Онгарбаев Е.К., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б. Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков титан-ванадиевыми композитами // Материалы V Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов». – Новосибирск. – 16-18 мая 2019 г. – С. 288-290.

11 Отеули Ш.А., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б., Онгарбаев Е.К., Shi Q. Ванадийсодержащие соединения при термоадсорбционной деметаллизации гудрона // Труды X Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии. – Алматы. – 24-25 октября 2019 г. – С. 228-229.

12 Ongarbayev Y., Oteuli Sh., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S. Demetallization of heavy vacuum residuum by titanium-vanadium zeolite adsorbents // Studia UBB Chemia. – 2020. – Vol. LXV. No. 1. – P. 219-231.

13 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Тилеуберди Е., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б. Получение кокса из тяжелых нефтяных остатков // Горение и плазмохимия. – 2020. – Т. 18. – № 1. – С. 43-48.

14 Патент РК на полезную модель № 5228. Способ получения нефтяного кокса / Онгарбаев Е.К., Нуржанова С.Б., Отеули Ш.А., Малдыбаев Г.К., Тилеуберди Е. Дата регистрации 30.07.2020.

15 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Муратов Д., Тилеуберди Е., Нуржанова С.Б., Малдыбаев Г.К. Деметаллизация и деасфальтизация тяжелого нефтяного сырья // Горение и плазмохимия. – 2018. – Т. 16. - № 3-4. – С. 217-225.

16 Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Малдыбаев Г.К., Нуржанова С.Б., Махметов А. Термоадсорбционная деметаллизация тяжелых нефтяных остатков // Materials of XI International Symposium «Combustion and Plasmochimistry». – Almaty. - November 20-22, 2019. - Chapter 2. – P. 2-4.

17 Нуржанова С.Б., Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Малдыбаев Г.К. Исследование наноструктурированных титан-ванадиевых оксидов для деметаллизации нефти // Материалы Международной научно-практической конференции “Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов”. – Алматы, 2018.-С.334-337.

18 Ongarbayev Y., Oteuli S., Tileuberdi Y., Zhang Y., Zheng F., Shi Q. Characterization of Vanadium and Sulfur Containing Compounds of Kazakhstan Petroleum Vacuum Residuum // Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 2021. Vol. 65. №4.- P.476–482.