

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Очистка тяжёлого углеводородного сырья от сернистых соединений

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Петрочука Алексея Александровича

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2023 год

ВВЕДЕНИЕ

Известно большое количество углеводородного сырья, содержащее соединения серы. Но сланцевая смола представляет большой интерес, так как она находит широкое применение в химии.

Сланцевая смола – это смола, получаемая из горючих сланцев в результате пиролиза, гидрирования или термического растворения, при которых твердые остатки органической материи из горной породы (сланцев, богатых керогеном) преобразуются в синтетические углеводороды (синтетическую нефть и газ).

Сланцевая смола является перспективным сырьём для различных процессов с целью получения различных продуктов. Смола находит применение в производстве химических препаратов и лекарств..

Смола может характеризоваться высоким содержанием серы, иногда азота и кислорода, в результате чего это отражается на технологиях переработки – они усложняются.

С целью упрощения переработки смолы и защиты окружающей среды продукт горючих сланцев необходимо очищать от гетерогенных соединений нефти.

На сегодняшний день актуальными являются исследования, которые направлены на поиск катализатора для эффективной очистки тяжёлых смол от серосодержащих соединений для последующей их переработки в светлые топлива.

Целью работы является проведение каталитической очистки сланцевой смолы от серосодержащих соединений на катализаторе ГКД-202.

Структура и объем работы. Бакалаврская работа изложена на 41 странице, состоит из введения, двух разделов и заключения. Список использованных источников включает 20 наименований. Текст сопровождается 10 таблицами и 10 рисунками.

Основное содержание работы

Горючие сланцы – полезное ископаемое из группы твёрдых каустобиолитов, представляют литифицированные осадочные органико-минеральные образования. Сланцы состоят из минеральной и органической частей. При переработке сланцев образуется значительное количество смолы.

В состав минеральной части входят карбонаты (кальцит, доломит, сидерит), силикаты и алюмосиликаты (слюды, полевые шпаты), сульфиды.

Полукоксование сланца с твёрдым теплоносителем

Коксование является эндотермическим процессом. Горючий сланец нагревают до оптимальной температуры без доступа кислорода, обычно до 500–520 °С. При превышении этой температуры могут протекать вторичные процессы разложения, в результате чего снижается выход смолы. Снижение доли вторичного пиролиза достигается за счет равномерного и одновременного нагрева всей массы перерабатываемого сланца. Это возможно путём смешивания горючего сланца с газообразным теплоносителем в вертикальной реторте, что представляет собой процесс «Кивитер», или с горячей сланцевой золой в качестве твёрдого теплоносителя в горизонтальной вращающейся реторте, что представляет собой процесс «Галотер».

Способ термической переработки высокосернистых горючих сланцев

Существует способ термической переработки высокосернистых горючих сланцев, который включает в себя следующие этапы:

- 1) Сушка измельчённых сланцев;
- 2) Термическое разложение, протекающее с образованием коксового остатка золы и парогазовой смеси;
- 3) Сжигание зольных остатков кокса с образованием золы;
- 4) Очистка парогазовой смеси от механических примесей;
- 5) Выделение из парогазовой смеси фракций смолы, выкипающих выше 175°С;

- б) Охлаждение парогазовой смеси с последующим разделением на газ полукоксования, подсмольную воду и бензиновую фракцию смолы, выкипающую до 175 °С.

В результате процесса образуются полукоксовый газ, тиофеновый концентрат, бензин, ихтиол.

Способ энерготехнологической переработки сланца

Процесс относится к использованию твёрдых топлив в энергетике, в частности к процессам высокотемпературной переработки гранулированных и пылевидных топлив в аппаратах с газообразными и твёрдыми теплоносителями, и может быть использован для получения энергетических и технологических газов и других важных продуктов, такие как метилтиофен, тиофен, бензол. Способ энергетической переработки горючих сланцев включает следующие этапы:

- 1) Полукоксование мелкозернистого сланца твёрдым теплоносителем в барабанном реакторе;
- 2) Подачу полученной парогазовой смеси на термическую переработку в высокотемпературный каталитический реактор с кипящем слоем и регенератор катализатора с выделением технологического газа;
- 3) Очистку полученного технологического газа на установках очистки от H_2S и CO_2 с получением технологически активного газа, содержащего H_2 , предельные и непредельные углеводороды, CO ;
- 4) Высокотемпературную газификацию пылевидного сланца в реакторе;
- 5) Сжигание остатка, оставшегося после сепарации.

Полученное тепло используют для быстрого нагрева пылевидного сланца. Для нагрева очищенного технологически активного газа используют полученные газообразные продукты.

Гидроочистка – это процесс удаления из нефтепродуктов серо- азот-

кислородсодержащих, непредельных соединений и частично полициклических аренов в среде водорода на катализаторах.

Алканы и циклоалканы не вступают в реакции с водородом при проведении гидроочистки. Алкены, алкадиены и частично полициклические арены гидрируются. Алкены и алкадиены превращаются в алканы, а ароматические соединения частично превращаются в соединения, содержащие ароматические и нафтендовые кольца.

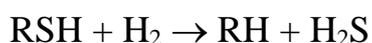
Удаление гетероатомов происходит путём разрыва связей углерод-сера, углерод-азот и углерод-кислород и насыщения образующихся осколков водородом. В этом случае S, N и O образуются в виде H_2S , NH_3 и H_2O соответственно. Алкены присоединяют водород по двойным связям. Полициклические арены гидрируются частично.

В процессе гидроочистки используются катализаторы, которые устойчивы к отравлению различными ядами. В качестве этих катализаторов используют оксиды и сульфиды металлов переменной валентности: никеля, кобальта, молибдена, вольфрама на оксиде алюминия, также используются другие добавки. Алюмокобальтмолибденовые катализаторы (АКМ) и алюмоникельмолибденовые катализаторы (АНМ) используются во многих современных процессах гидроочистки. Эти катализаторы содержат 10–14 % MoO_3 и 2–3 % промотора (CoO или NiO) на активном $\gamma-Al_2O_3$. На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла катализаторы гидроочистки подвергаются сульфидированию (осернению) в потоке H_2S и H_2 при этом происходит повышение активности катализаторов [9]. На рисунке 4 представлена схема гидроочистки.

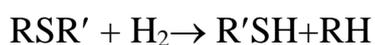
В основе гидроочистки лежат следующие процессы:

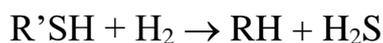
1) Гидрогенолиз сернистых соединений

Меркаптаны:

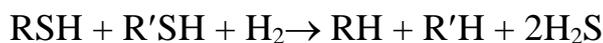
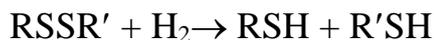


Сульфиды:

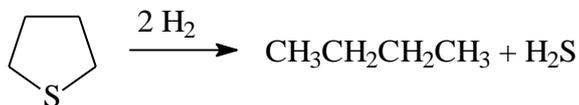




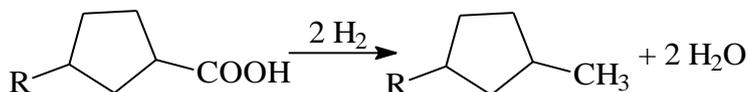
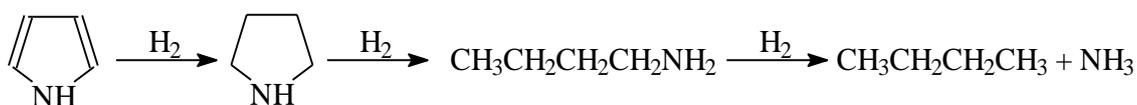
Дисульфиды:



Тиофаны:



2) Гидрогенолиз азотосодержащих и кислородосодержащих соединений



Двухступенчатая комбинация процессов гидроочистки и гидрирования активно используется для глубокого гидрирования соединений нафталиновой фракции. В качестве катализаторов для данного процесса применяются оксиды и сульфиды Mo, Co, W для целей гидроочистки, а также Pt или Pd для целей гидрирования. Одно из важнейших преимуществ такого способа получения моторного топлива является применение относительно малых давлений это до 6 МПа.

В качестве исходного сырья для исследования используется фракция н.к. 230°С тяжёлой смолы пиролиза. Смола представляет собой жидкость тёмно-коричневого цвета, содержащая большое количество кристаллического осадка – нафталина. Переработка нафталиновой фракции гидрированием проводится на стандартной проточной установке, работающей при высоком давлении.

Ni-Mo катализатор используется для гидроочистки. Никель на кизельгуре используется для гидрирования.

Для снижения теплового эффекта, который выделяется в ходе протекания реакций гидрирования необходимо сырьё перед процессом смешать с

инертным агентом. В качестве инертного агента может использоваться н-гептан.

Перед проведением исследований катализатор гидроочистки предварительно прогревается в токе водорода и сульфидируется прямогонной дизельной фракцией, катализатор гидрирования активируется в токе водорода.

Результаты, полученные в ходе экспериментов гидроочистки, показали снижение серы в сырье с 300 до 0,1 ppm. Если показатель плотности соединений нафталиновой фракции до гидроочистки и гидрирования составлял 960 кг/м³, то плотность гидрогенизата после гидрирования – 852 кг/м³, что связано с частичным гидрированием нафталиновых углеводородов и образованием тетралина.

Содержание бициклических ароматических углеводородов в нафталиновой фракции до гидроочистки составляло 84,1% масс., после гидроочистки – 67,2% масс., после гидрирования – 0,1% масс.

Основными параметрами процесса двухступенчатого гидрирования в условиях эксперимента были: температура 250–300°C, давление 4–6 МПа, кратность циркуляции ВСГ – 400–500 нм³/м³. В таблице 2 представлены технологические параметры процесса гидроочистки и гидрирования нафталиновой фракции.

Катализаторы очистки тяжёлых смол

В качестве очистки тяжёлых смол используются катализаторы, содержащие молибден в качестве основного гидрирующего компонента и кобальт или никель, которые имеют функцию промоторов. Универсальная композиция катализаторов гидродесульфидирующих процессов гидроочистки нефтяных фракций представляет собой Co(Ni)Mo(W)S на носителе, в качестве которого до настоящего времени применяют γ -Al₂O₃. Для проведения процесса используется промышленный катализатор процесса DN-200. Катализатор имеет следующий состав: 3,9 масс. % - NiO, 13 масс. % - MoO₃ и на 2 масс. % - P₂O₅. Катализатор наиболее хорошо работает при объемной скорости подачи сырья 1,7 ч⁻¹ и при температуре 380°C.

Объектом исследования является натуральный горючий сланец Коцебинского месторождения – это месторождение Саратовской области.

Для получения сланцевой смолы использовался пиролиз горючего сланца Коцебинского месторождения. Пиролиз – распад под действием температуры без использования катализаторов, поэтому процесс можно проводить на установке с простым аппаратным оформлением и с меньшими капитальными затратами.

Пиролиз проводился при следующих условиях:

1. масса горючего сланца Коцебинского месторождения: 150 г;
2. температура пиролиза твердого топлива: 25 - 850 °С;
3. температура окружающей среды: 20 °С;
4. давление: 755 мм.рт.ст.;
5. скорость нагрева печи: 10°/мин.

Таблица 1 – Материальный баланс горючего сланца Коцебинского месторождения

Приход			Расход		
вещество	мас. %	m, г	вещество	мас. %	m, г
сланец	100	1000	газ	18	180
			смола	16	160
			вода	7	70
			твердый минеральный остаток	57	570
			потери	2	20
итого	100	1000	итого	100	1000

ВЫВОДЫ

1. Установлен химический состав и определены физико-химические параметры тяжёлой сернистой смолы горючего сланца Коцебинского месторождения.
2. При проведении каталитической очистки сланцевой смолы на катализаторе ГКД-202 определены оптимальные технологические параметры процесса, которые позволяют снизить содержание сернистых соединений в сырье от 5,5% до 2,9%.
3. Экспериментально установлено, что при каталитической доочистке на катализаторе ГКД-202 удаётся достичь максимальной степени очистки 71 масс.%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А. Л. Лapidус. Горючие сланцы - альтернативное сырье для химии /А. Л. Лapidус, Ю. А. Стрижакова. // Вестник российской академии наук : журнал. — 2004. — № 9. — С. 823-829.
2. Чистяков, А.Н. Справочник по химии и технологии твёрдых горючих ископаемых ; под ред. А.Н. Чистякова. – СПб. : Синтез, 1996. – 362 с.
3. Грушевенко,Д. Нетрадиционные источники углеводородов: сланцевый пузырь или сланцевая революция? / Д. Грушевенко, Е. Грушевенко ; под ред. А. Макарова, Т. Митровой, В.Кулагина. – М. : ИНЭИ РАН, 2012. – 49 с.
4. Юри Сооне, Получение топлив из горючих сланцев / Юри Сооне // Газохимия. – 2009, май – июнь. – С. 32-34.
5. Пат. 2094447 Российская Федерация. Способ термической переработки сернистых сланцев / Симонов В. Ф., Прелатов В.Г. - Заявка № 94045511/25 от 28.12.1994 ;опубл. 27.10.1997.
6. Пат. 2157823 Российская Федерация. Способ термической переработки высокосернистых сланцев / Блохин А. И. [и др]. - Заявка № 99113170/04 от 15.06.1999 ;опубл. 20.10.2000, Бюл. № 29.
7. Пат. 2184763 Российская Федерация. Способ переработки сланцев / Королева Н.В., Хоружая О.В., Жаворонок О.В. - Заявка № 2000112319/04 от 18.05.2000 ; опубл. 10.07.2002, Бюл. № 19.
8. Пат. 2529226 Российская Федерация. Способ энерготехнологической переработки сланца / Прелатов В. Г. [и др]. - Заявка № 2013101086/05 от 09.01.2013 ; опубл. 27.09.2014, Бюл. № 27.
9. Кузьмина, Р.И. Каталитическая гидроочистка бензиновой и дизельной фракций : учебное пособие / Р. И. Кузьмина - Саратов: СГУ. – 2022. – 9 с.
10. Гаффоров, Т. Снижение содержания серы в дизельном топливе / Гаффоров Т.К., Базаров Г.Р. // Вопросы науки и образования. – 2017, №5. – С. 35-36.