

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D060600 – Химия

Айтбекова Даржан Ергалиевна

Деструктивная гидрогенизация первичной каменноугольной смолы в присутствии нанокатализаторов

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена исследованию каталитических свойств нанокатализаторов на основе микросферы и хризотила с нанесенными гидрирующими агентами (никель и кобальт), в процессах термической деструкции и гидрогенизации первичной каменноугольной смолы и модельных органических объектов (антрацен, фенантрен, бензотиофен, бензофуран).

Актуальность работы. Исследование нанокатализаторов на основе переходных металлов, обладающих высокой активностью для переработки тяжелого углеводородного сырья, является актуальным на сегодняшний день. Преимущества исследуемых в настоящей работе нанокатализаторов – использование в качестве носителей отходов производства (микросферы из угольной золы и хризотилового минерала), малый расход катализатора (1%) и характер разового применения, проведение гидрогенизации первичной каменноугольной смолы в мягких условиях.

Поскольку существуют различия в физико-химических свойствах каменноугольной смолы и первичной каменноугольной смолы, важно отдельно рассматривать каталитическую гидрогенизацию первичной каменноугольной смолы. Первичная каменноугольная смола состоит из парафиновых, нафтеновых, ароматических и конденсированных ароматических углеводородов, общих фенолов. Однако, высокотемпературная коксохимическая смола за рубежом находит применение в гидрогенизационных процессах, а низкотемпературная смола не перерабатывается промышленным методом гидрогенизации.

Непрерывное увеличение спроса на легкие нефтепродукты и высококачественные химические продукты требует развития процессов глубокой переработки высокомолекулярного углеводородного сырья. Повышение требований к качеству получаемой продукции приводит к поиску катализаторов процессов переработки данных видов сырья.

Цель диссертационной работы – разработка активных и селективных катализаторов на основе микросфер и хризотила с нанесенными гидрирующими агентами (никель и кобальт) для процесса гидрогенизации первичной каменноугольной смолы.

Задачи исследования. В работе поставлены следующие задачи:

1. Изучить физико-химические характеристики катализаторов, приготовленных на основе микросфер и хризотила;

2. Изучить восстановление оксидов никеля и кобальта на поверхности хризотила;
3. Определить оптимальные условия адсорбции солей никеля и кобальта на поверхность хризотила;
4. Установить кинетические закономерности термодеструкции первичной каменноугольной смолы в присутствии катализаторов;
5. Исследовать влияние катализаторов на процесс гидрогенизации модельных соединений (антрацен, фенантрен, бензотиофен, бензофуран);
6. Определить размеры наночастиц металлов, нанесенных на хризотил и установить их влияние на активность и селективность катализатора;
7. Исследовать кинетику каталитической гидрогенизации фенантрена;
8. Изучить влияние микросфер с нанесенными металлами (никель и кобальт) на гидрогенизацию первичной каменноугольной смолы;
9. Подобрать оптимальные условия гидрогенизации первичной каменноугольной смолы с выбранным катализатором и рассчитать энергию активации и термодинамический параметр (энтальпию) гидрогенизации смолы.

Объект и предмет исследования. Объекты исследования – первичная каменноугольная смола, модельные объекты (фенантрен, антрацен, бензотиофен, бензофуран) и катализаторы на основе микросфер и хризотила с нанесенными гидрирующими агентами (никель и кобальт). Предметы исследования – процессы термической деструкции и гидрогенизации первичной каменноугольной смолы и модельных объектов в присутствии приготовленных катализаторов.

Методы исследования – спектроскопия протонного магнитного резонанса, инфракрасная спектроскопия, газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, дифференциальный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая зондовая микроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, метод Брунауэра-Эммета-Теллера, температурно-программируемое восстановление, методы расчета кинетических и термодинамических параметров, вероятностно-детерминированное планирование эксперимента, статистическая обработка результатов.

Научная новизна полученных результатов состоит в установлении общих закономерностей термодеструкции и гидрогенизации первичной каменноугольной смолы в присутствии приготовленных катализаторов на основе микросфер и хризотила с нанесенными гидрирующими агентами (никель и кобальт), на основании которых впервые:

1. Установлены физико-химические характеристики приготовленных катализаторов;
2. Определены температуры восстановления оксидов никеля и кобальта и рассчитаны энергии активации;

3. Установлены оптимальные условия адсорбции солей никеля и кобальта на поверхность хризотила;

4. Рассчитаны кинетические параметры термодеструкции первичной каменноугольной смолы в присутствии катализаторов с помощью дифференциального термического анализа;

5. Предложены возможные схемы реакции гидрогенизации антрацена, фенантрена, бензотиофена и бензофурана в присутствии бинарного катализатора на основе хризотила;

6. Показано, что высокая активность бинарной (никель и кобальт) каталитической системы в процессе гидрогенизации фенантрена характеризуется распределением на поверхности хризотила наноразмерных частиц металлов;

7. Рассчитаны константы скоростей реакций гидрогенизации фенантрена в присутствии бинарного (никель и кобальт) катализатора на основе хризотила и предложена схема гидрогенизации фенантрена;

8. Установлено влияние катализаторов на основе микросфер с нанесенными металлами (никель, кобальт) на выход легкой и средней фракций первичной каменноугольной смолы;

9. Установлены оптимальные параметры и математическая модель каталитической гидрогенизации первичной каменноугольной смолы. Определены скорость и энергия активации процесса гидрогенизации с помощью математической модели. Рассчитана энтальпия процесса с помощью экспресс метода.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Диссертационная работа выполнена на кафедре химической технологии и нефтехимии Карагандинского университета им. Е.А. Букетова в рамках темы исследования «Комплексная переработка углеводородного сырья».

Лабораторные анализы проводились в ТОО «Центргеоланалит» (г. Караганда), химико-аналитической лаборатории ТОО «Азимут Геология» (г. Караганда), АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (г. Алматы), в офисе коллективного пользования Назарбаев Университета (г. Нур-Султан), АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт» (ВУХИН) (Российская Федерация, г. Екатеринбург) и в Научно-исследовательском институте химических проблем, лаборатории инженерного профиля «Методы физико-химических исследований», Институте молекулярной нанофотоники, Научном центре нанотехнологий и функциональных наноматериалов при Карагандинском университете им. Е.А. Букетова.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты исследования каталитической гидрогенизации первичной каменноугольной смолы вносят вклад в область гидрогенизационной переработки тяжелого углеводородного сырья и в область разработки нанокатализаторов. Легкая фракция, получаемая в процессе гидрогенизации первичной каменноугольной смолы, может быть использована в качестве добавки в моторное топливо для

повышения октанового и цетанового чисел, фенол и производные нафталина – в качестве сырья для нефтехимии. Результаты исследования каталитической гидрогенизации первичной каменноугольной смолы (математическое моделирование, термодинамические и кинетические параметры) можно представить в качестве основы при проведении технико-экономических расчетов установки по переработке тяжелого углеводородного сырья.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Гидрогенизация смеси антрацена и фенантрена с соотношением 1:1 в присутствии катализатора на основе микросферы с нанесенным кобальтом обеспечивает выход продуктов гидрирования 40,9%, деструкции 51,6% при температуре 420°C, начальном давлении водорода 3,0 МПа, количестве катализатора 1,0%, продолжительности 60 мин.

- Гидрогенизация антрацена и фенантрена в присутствии бинарного катализатора на основе хризотила с нанесенными никелем и кобальтом обеспечивает выход продуктов гидрирования 61,9% и 26,1% и продуктов деструкции 15,1% и 2,5% для антрацена и фенантрена соответственно при продолжительности 60 мин, начальном давлении водорода 3,0 МПа, температуре 400°C и количестве катализатора 1,0%.

- Оптимальная концентрация растворов нитратов никеля (II) и кобальта (II), нанесенных на хризотил, составляет 5,0%, что обеспечивает распределение оксидов никеля и кобальта на поверхности хризотила с размерами 40-90 нм.

- Оптимальные условия проведения гидрогенизации низкотемпературной смолы: температура 430°C, начальное давление водорода 2,0 МПа, продолжительность 80 мин, расход катализатора 1,0% и воды 0,5%. Выход фракции до 300°C при гидрогенизации низкотемпературной смолы в оптимальных условиях составляет 45±0,7%.

Личный вклад автора – постановка цели и задач исследования, участие в планировании и проведении экспериментов, обсуждение полученных закономерностей и обработка результатов, формулирование выводов и подготовка рукописей публикаций.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 14 публикациях, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus, 3 статьи в издании, утвержденном Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК, 8 тезисов докладов на международных конференциях.

Результаты работы докладывались на международных конференциях: The IV International Scientific-Practical Conference «Integration of the Scientific Community to the Global Challenges of Our Time» (Sapporo, 2019); Международная научно-практическая конференция «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана» (Алматы, 2019); The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (Almaty, 2019); The VIII International

Symposium on Specialty Polymers (Karaganda, 2019); XXI международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020); Международная научно-практическая конференция, посвященная 1150-летию Абу Насра аль-Фараби (Караганда, 2020); XXII международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 125-летию со дня основания Томского политехнического университета «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021); Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии» (Пермь, 2021).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена в объеме 141 страниц и включает стандартные разделы: нормативные ссылки, определения, обозначения и сокращения, введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты экспериментов и их обсуждение, в том числе 46 рисунков и 39 таблиц, заключение, список из 223 использованных источников и приложение.