

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D05301 – Химия»

Тянах Сайрагул

Нанокатализатор на основе микросиликата для гидроконверсии первичной каменноугольной смолы и нефтешлама

Общая характеристика работы. Работа посвящена исследованию гидроконверсии первичной каменноугольной смолы и нефтешлама в присутствии нанокатализаторов с нанесенными на микросиликат никеля, кобальта и железа.

Актуальность работы. В настоящее время одной из актуальных проблем является эффективное использование природных ресурсов, большая часть которых теряется в виде промышленных отходов, таких как нефтешламы, образующиеся при транспортировке нефти по трубопроводам и содержащие ценные углеводороды. Мировая нефтяная индустрия каждый год производит более одного миллиарда тонн нефтешлама. Это представляет серьезную угрозу окружающей среде и здоровью человека, поскольку нефтешлам содержит разнообразные органические и неорганические соединения, включая бактерии, паразитов, тяжелые металлы и инертные твердые вещества. Выбор метода обработки нефтяных отходов в значительной степени зависит от их состава и количества нефтепродуктов.

В Республике Казахстан разнообразна практика обращения с нефтяными отходами, и отсутствует единый комплексный подход к их управлению, в частности из-за технологической устарелости предприятий, занимающихся производством или использованием нефтешламов. Тем не менее, государственные программы утилизации нефтешламов все более активно внедряются, включая инновационные установки для переработки опасных отходов.

Основные цели этих программ - улучшение экологической обстановки, обеспечение экономической выгоды для нефтеперерабатывающих предприятий, а также обеспечение безопасности и рационального использования природных ресурсов. Эксперты считают, что для достижения максимальных результатов в этой области необходимо применять современные технологии, эффективные катализаторы, которые могут способствовать созданию высокоэффективных методов переработки нефтешламов и низкотемпературной каменноугольной смолы.

Трудности внедрения гидрогенизационной переработки низкотемпературной каменноугольной смолы сдерживаются из-за высокого содержания малополиризных смол и общих фенолов, кроме того, переработка низкотемпературной каменноугольной смолы и нефтешлама

гидрогенизационными технологиями, требуют разработки новых эффективных и селективных нанокатализаторов.

Один из способов решения текущей проблемы глубокой переработки нефтяного шлама и низкотемпературной каменноугольной смолы в легкие и средние фракции заключается в поиске перспективных ресурсов для создания эффективных нанокатализаторов. Новые катализаторы для обработки тяжелого углеводородного сырья должны быть простыми и доступными, а методы их получения должны соответствовать принципам "зеленой химии".

Микросиликат представляет собой экологически и экономически доступный продукт от Карагандинского кремниевого завода "*Tau-Ken.temir*". В настоящее время нанотехнологии позволяют получать наночастицы металлов с высокой реакционной активностью, которые могут быть использованы в качестве катализаторов. Нанесение металлов VIII группы (никель, кобальт и железо) на микросиликат приводит к формированию наночастиц металлов, ответственные за активность и селективность катализаторов.

В связи с этим разработка катализаторов на основе микросиликата, проявляющих высокую активность и селективность, представляет собой актуальную задачу данного диссертационного исследования.

Цель диссертационной работы – терموкаталитическое превращение тяжелого углеводородного сырья (нефтешлам и низкотемпературная каменноугольная смола) в присутствии нанокатализаторов на основе никеля, кобальта и железа, нанесенных на микросиликат для процесса гидрогенизации низкотемпературной каменноугольной смолы и нефтешлама и установление влияния этих катализаторов на выход светлых фракций.

Задачи исследования.

- установить индивидуальный и химический состав микросиликата, нефтешлама и микросиликата с нанесенными металлами (никель, кобальт и железа);

- определить удельную поверхность, морфологию поверхности, размер наночастиц нанесенных металлов, кислотное число, изотермы адсорбции, метод термопрограммируемого восстановления, метод термопрограммированной десорбции приготовленных нанокатализаторов;

- изучить кинетику термической деструкции нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) в присутствии катализатора с нанесенным на микросиликат металлами (никель, кобальта и железо) с применением метода Озавы – Флинна – Уолла;

- определить кинетические параметры термической деструкции низкотемпературной каменноугольной смолы в присутствии катализаторов с нанесенными на микросиликат оксидами металлов никеля, кобальта и железа с применением методов: Озавы – Флинна – Уолла, интегральный метод и метод определения термокинетических параметров по точке перегиба на термогравиметрической кривой;

- определение оптимальных условий для процесса каталитической гидрогенизации нефтешлама (Атасу-Алашанькоу), для сравнения

каталитической активности катализаторов (нанесенных на микросиликат никель и кобальт), параметров проведения процесса: температура, начальное давление водорода, продолжительность процесса, расход катализаторов;

- установить индивидуальный и химический состав фракции нефтешлама с температурой кипения до 200°C и 200 - 350°C;

- разработать кластерно-ассоциативную модель вязкости широкой фракции нефтешлама с температурой кипения до 350°C.

Объект и предмет исследования. В качестве объектов исследования использовали нефтешлам, полученный в процессе транспортировки нефти по трубопроводу, предприятия «Казстрансойл» Западно-Казахстанских нефтей Республики Казахстан. Продукт Карагандинского кремниевого завода ТОО «*Tau-Ken.temir*» (микросиликат) был использован как носитель и катализатор для конверсии нефтешлама. Для исследования термокинетического разложения низкотемпературной каменноугольной смолы было использовано сырье, полученное в процессе коксования угля на предприятии коксохимического производства АО «Шубарколь комир». Предметом исследования является термохимическая и каталитическая гидрогенизация нефтешлама и низкотемпературной каменноугольной смолы.

Методы исследования – хромато-масс-спектрометрия, дифференциальный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая зондовая микроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, многоканальный анализатор эмиссионных спектров, метод Брунауэра-Эммета-Теллера, температурно-программируемое восстановление, метод термопрограммированной десорбции, метод Озавы – Флинна – Уолла, вероятностно-детерминированное планирование эксперимента, кластерно-ассоциативная модель вязкости, статистическая обработка результатов.

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

- Установлен индивидуальный и химический состав микросиликата, нефтешлама и микросиликата с нанесенными металлами (никель, кобальт и железа).

- Определена удельная поверхность, морфология поверхности, размер наночастиц нанесенных металлов, кислотное число, изотермы адсорбции, температурно-программируемое восстановление, метод термопрограммированной десорбции приготовленных нанокатализаторов.

- Изучена кинетика термической деструкции нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) в присутствии катализатора с нанесенным на микросиликат металлами (никель, кобальт и железо) с применением метода Озавы – Флинна – Уолла.

- Определены кинетические параметры термической деструкции низкотемпературной каменноугольной смолы в присутствии катализаторов с нанесенными на микросиликат оксидами металлов никеля, кобальта и железа с применением методов: Озавы – Флинна – Уолла, интегральный метод и метод определения термокинетических параметров по точке перегиба на термогравиметрической кривой.

- Установлены оптимальные условия для процесса каталитической гидрогенизации нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) и сравнена каталитическая активность катализаторов (нанесенных на микросиликат никель и кобальт), параметров проведения процесса: температура, начальное давление водорода, продолжительность процесса, расход катализаторов.

- Установлен индивидуальный и химический состав фракции нефтешлама с температурой кипения до 200°C и 200 - 350°C.

- Разработана кластерно-ассоциативная модель вязкости широкой фракции нефтешлама с температурой кипения до 350°C.

Созданы катализаторы, отличающиеся наличием активных центров на поверхности носителя (микросиликат), на которых располагаются наночастицы никеля и кобальта.

Результаты исследования могут быть использованы для разработки эффективных технологий переработки нефтешлама и повышение охраны окружающей среды.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований по теме проекта: «Нанокаталитическая система для гидропереработки тяжелого углеводородного сырья» (2022-2024 гг., гос. регистрации № 0122РК00092) и по программе прикладных исследований по теме проекта: «Гидродеметаллизация горючего сланца и фракции низкотемпературной смолы АО «Шубарколь Комир» (2023-2025 гг., гос. регистрации № 0123РК00217).

Лабораторные анализы проводились в ТОО «Центргеоланалит» (г. Караганда), химико-аналитической лаборатории ТОО «Азимут Геология» (г. Караганда), на базе лаборатории горганического синтеза национального исследовательского Томского государственного университета (Российская Федерация, г. Томск), на базе лаборатории каталитических исследований Томского государственного университета (Российская Федерация, г.Томск), Институт Химии Нефти (Российская Федерация, г.Томск), где на базе лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти; АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (г. Алматы), 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. Теоретическая и практическая значимость данного исследования состоит в разработке и

исследовании нанокатализатора на основе микросиликата с нанесенными активными металлами для процесса гидроконверсии низкотемпературной каменноугольной смолы и нефтешлама. Полученные результаты могут внести важный вклад в понимание механизмов термодеструкции и гидрогенизации нефтешлама и низкотемпературной каменноугольной смолы, создание новых методов переработки углеводородных материалов, что имеет большое значение для энергетической, нефтеперерабатывающей и нефтехимии промышленности Республики Казахстана.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Изучена кинетика термического разложения нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) в присутствии катализатора с нанесенными на микросиликат металлами (никель, кобальт и железо) с применением метода Озавы-Флинна-Уолла.

Содержание нанесенного металла на микросиликат составило (масс.%): никеля - 1.5, кобальта - 1.5, железо – 1.5 соответственно. Расчитанные значения энергии активации исходного нефтешлама и смеси нефтешлама с катализаторами находились в диапазоне от 59 до 158 кДж/моль. Значение коэффициента корреляции ($R^2 \geq 0.997$) обеспечивает хорошую сходимость с экспериментальными результатами.

2. Исследована кинетика термического разложения низкотемпературной каменноугольной смолы в присутствии катализаторов с нанесенными на микросиликат оксидами металлов никеля, кобальта и железа с использованием различных методов, включая метод Озавы-Флинна-Уолла, интегральный метод и метод анализа термокинетических параметров на основе точки перегиба на термогравиметрической кривой.

Расчитаны значения энергии активации термодеструкции низкотемпературной каменноугольной смолы в отсутствие – 297.5 кДж/моль а, в присутствии нанокатализатора величина составила – 54.0 кДж/моль соответственно. Рассчитанные величины энергий активации и предэкспоненциального множителя увеличиваются в результате термодеструкции от исходного первично каменноугольной смолы к смесям, содержащим катализатор и смолу, от 39.4 кДж/моль до 54.42 кДж/моль и от $1.86 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ до $1.1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ соответственно.

3. Определены оптимальные условия проведения каталитической гидрогенизации нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) и проведено сравнение каталитической активности катализаторов содержащие никель 1.5% и кобальт 1.5% нанесенные на микросиликат. С помощью метода Протодьяконова-Малышева были установлены оптимальные условия проведения каталитической гидрогенизации нефтешлама (Атасу-Алашанькоу): количество добавляемого нанокатализатора содержащий никель нанесенный на микросиликат – 1.2-1.5%; начальное давление водорода 2.5-3 МПа; температура 400-410°C; продолжительность процесса 50-60 мин. В процессе гидрогенизации нефтешлама был достигнут максимально суммарный выход светлых фракций 62.1% и уменьшение показателя величины кинематической вязкости с 2.2 до 1.2 мм²/с.

4. Разработана кластерно-ассоциативная модель изменения вязкости широкой фракции нефтешлама с температурой кипения до 350°C. Впервые установлено, что удельная энергия активации вязкого течения, E/\bar{a} , оставалась в пределах энергии ван-дер-ваальсового притяжения, составляющей 2-20 кДж/моль, в соответствии. На основе уравнения Френкеля получены значения энергии активации текучести (E/\bar{a}) для нефтешлама 2.499 кДж/моль и двух фракций 2.803 и 3.141 кДж/моль из гидрогенизата.

Личный вклад автора – автор принимал непосредственное участие: в постановке задач выполняемой диссертационной работы; самостоятельно проводила эксперименты по приготовлению катализаторов нанесенных на микросиликат металлов и исследование влияния нанесенных катализаторов на термокаталитическое превращение тяжелого углеводородного сырья; принимала участие в обработке и интерпретации данных, полученных с помощью физико-химических методов исследования катализаторов и продуктов, образующихся в их присутствии; представляла полученные результаты на различных конференциях; готовила материал для публикаций в научных журналах:

1. «Determination of optimal conditions for processing oil bottom sediments using electrohydraulic effect» <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.241763>

2. «A kinetic study of the thermal decomposition of primary coal tar in the presence of catalysts with nickel, cobalt, and iron oxides supported onto microsilicate» <https://doi.org/10.3103/S0361521922010086>

3. «Kinetic study of the thermolysis process of oil sludge (Atasu-Alashankou) with nickel, cobalt and iron deposited on microsilicate» <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.255666>

4. «Kinetic of oil sludge thermolysis process in presence of nickel, cobalt and iron-supported microsilicate» <https://doi.org/10.2478/pjct-2023-0030>

5. «Viscosity model for the middle fraction of Atasu-Alashankou oil sludge» <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.04043>

6. «Kinetics of Thermolysis of a Low-Temperature Tar in the Presence of a Catalyzer Agent with Deposited Metals» <https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-19>

7. «Determination of Optimal Conditions for Catalytic Hydrogenation of Oil Sludge (Atasu-Alashankou)» <https://doi.org/10.31489/2959-0663/2-23-15> и в 6 международных конференциях участвовала.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 13 публикациях, в том числе 5 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus: Solid fuel chemistry (IF 0.937, квартиль Q4); Eastern-European Journal of Enterprise Technologies (IF Q3, процентиль 47%, 2021); Eastern-European Journal of Enterprise Technologies (процентиль 51%, IF Q3, 2022); Polish Journal of Chemical Technology (IF Q3, процентиль 41%); Mendeleev Communications (IF Q3, процентиль 47%); 2 статьи в издании, утвержденном Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерство науки и высшего образования Республики Казахстан (КОКСНВО МНиВО РК) (Bulletin of the Karaganda University (IF 0.5,

квартиль Q4); Eurasian Journal of Chemistry (IF 0.5, квартиль Q4), 6 тезисов докладов на международных конференциях.

Результаты работы докладывались на международных конференциях: «Микросиликум –катализатор для процесса гидрогенизации антрацена» Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, (Томск, 2021); «Кинетика термической деструкции низкотемпературной смолы каталитической добавкой с нанесенными металлами» VIII Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов», организованная совместно Казахским национальным университетом им. Аль-Фараби (Факультет химии и химической технологии КазНУ) и Новосибирским государственным техническим университетом (Новосибирск, 2022); «Кинетика термической деструкции первичной каменноугольной смолы в присутствии микросиликата содержащий Ni, Co, Fe» Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, (Томск, 2022); XI Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекислота и экология Кузбасса» «Термическая деструкция нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) в присутствии гетерогенного катализатора» (Кемерово, 2022); XII Международная конференция «Химия нефти и газа», «Кинетика термической деструкции первичной каменноугольной смолы с нанесенными на микросиликат никеля, кобальта и железа» (Томск, 2022); XI Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекислота и экология Кузбасса» «Влияние бинарного катализатора (CoFe) на кинетику термической деструкции нефтешлама (Атасу-Алашанькоу)» (Кемерово, 2023).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена в объеме 136 страниц и включает стандартные разделы: введение, три главы, в том числе 21 рисунок и 22 таблицы, заключение, список из 265 использованных источников и приложения.