# АННОТАЦИЯ
## диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе 8D07101 – Нефтехимия Абдрасиловой Альбины Канатовны «Деароматизация модельной смеси углеводородов в присутствии бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов»

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа посвящена синтезу бифункциональных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита Таганского месторождения для процессов гидродеароматизации и гидрообессеривания модельных углеводородов, их всестороннему анализу и испытанию.

**Актуальность темы исследования.** В последние годы во всем мире, включая Казахстан, ужесточились требования к качеству дизельного топлива. Всемирная топливная хартия рекомендует ограничить содержание полициклических ароматических углеводородов в дизельном топливе до менее 2 мас.%. Кроме того, стандарт Евро-7 устанавливает, что содержание сернистых соединений не должно превышать 10 ppm, а выбросы оксидов азота должны находиться в диапазоне 0,01-0,03 г/км.

При сгорании ароматические углеводороды выделяют в атмосферу крайне токсичные компоненты, такие как оксид углерода, диоксид серы и сажу. Решение данной проблемы возможно путем их гидрирования и в определенной степени гидрокрекинга циклогексановых колец в продуктах реакции. Эффективность таких процессов во многом зависит от состава катализаторов. Оптимальное соотношение активных фаз и носителя позволяет эффективно управлять процессом гидродеароматизации дизельных фракций.

Увеличить эффективность процесса можно путем синтеза новых катализаторов, устойчивых к сере, кислороду и азотсодержащим гетероатомам и обладающих высокой активностью в гидрировании ароматических углеводородов. Кроме того, учитывая значительное содержание полиароматических сернистых соединений в дизельном топливе, процесс гидродеароматизации включает также гидрообессеривание. Эти процессы снижают воздействие производства топлива на окружающую среду и способствуют достижению Целей устойчивого развития, в частности, цели 3 Здоровье и благополучие и цели 13 Борьба с изменением климата.

В связи с вышеизложенным, диссертация, посвященная исследованию получения эффективных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и активированного бентонита содержащих никель и молибден для процессов гидродеароматизации и гидрообессеривания модельных углеводородов, является актуальной.

**Цель диссертационной работы**: Разработка новых эффективных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита, промотированных солями никеля и молибдена, для проведения

процессов деароматизации и обессеривания модельных углеводородов в автоклаве высокого давления.

**Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:**

1. Синтез мезопористых алюмосиликатов типа Al-HMS с различным соотношением Si/Al, обладающих высокими текстурными характеристиками.
2. Синтез бифункциональных катализаторов на основе Al-HMS и предварительно активированного бентонита из месторождения Таган, промотированных солями никеля и молибдена.
3. Комплексное исследование физико-химических свойств полученных образцов.
4. Исследование влияния соотношения Si/Al в мезопористом алюмосиликате типа Al-HMS в составе бифункционального катализатора, температуры на конверсию и селективность процесса, а также влияния времени реакции на изменение состава продуктов гидрирования модельной смеси.
5. Исследование влияния сернистых соединений на процесс гидродеароматизации с использованием катализатора, продемонстрировавшего наивысшую эффективность в реакции гидрирования модельного соединения.
6. Предложение предполагаемого механизма и кинетику реакции гидрирования модельного углеводорода в присутствии синтезированного бифункционального катализатора.
7. Исследование физико-химических свойств и характеристика стабильности катализатора на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита после гидрирования.

**Объекты исследования:** мезопористый алюмосиликат, активированный бентонит, Ni-Mo промотированные бифункциональные катализаторы, модельное соединение.

**Предмет исследования:** способы синтеза высокоэффективных катализаторов для процессов гидродеароматизации и гидрообессеривания модельных соединений, а также исследование их физико-химических свойств и каталитической эффективности.

**Методы исследования:** Синтезированные образцы были исследованы с использованием следующих физико-химических методов: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES), рентгеновская дифракция (XRD), высокоразрешающая спектроскопия ядерного магнитного резонанса твердого тела (ЯМР $^{27}Al$), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), изотермы адсорбции-десорбции азота при низких температурах, температурно-программированная десорбция аммиака (TPD-$NH_3$), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье диффузного отражения адсорбированного пиридина (Py-FTIR), термогравиметрический анализ (ТГА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), температурно-программированное восстановление водородом (TPR-$H_2$) и УФ-видимая спектроскопия. Состав модельных соединений после каталитических испытаний был проанализирован с использованием результатов газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

**Научная новизна и основные результаты исследования:**

1. Мезопористые алюмосиликаты типа Al-HMS с различным соотношением Si/Al (10, 30, 50 и 70) были синтезированы методом темплатного синтеза. Полученные материалы продемонстрировали высокие текстурные свойства: удельная площадь поверхности находилась в диапазоне 818-956 $м^2/г$, средний объем пор составил 0,87-0,98 $см^3/г$, а средний размер пор варьировался от 3,47 до 3,86 нм.

2. Были синтезированы бифункциональные катализаторы на основе Al-HMS с различным соотношением Si/Al и предварительно активированного бентонита Таганского месторождения, промотированные ионами Ni-Mo.

3. В ходе исследований установлены закономерности влияния концентрации алюминия на физико-химические характеристики синтезированных образцов.

4. Впервые в реакторе высокого давления были определены оптимальные параметры гидродеароматизации модельной смеси при температуре 220-300°C, давлении водорода 6 МПа и длительности реакции 1-8 часов в присутствии никель-молибденового катализатора на основе Al-HMS и активированного бентонита с различным соотношением Si/Al. Для катализатора Ni-Mo-Al-HMS-H-бентонит оптимальное соотношение Si/Al составило 10, а оптимальная температура реакции – 240°C. Постоянный состав продуктов процесса гидрирования наблюдался при указанных параметрах, когда длительность реакции достигла 5 часов.

5. Влияние сернистых соединений на процесс гидродеароматизации модельного углеводорода в присутствии катализатора Ni-Mo-Al-HMS(10)-H-бентонит исследовано в диапазоне температур 220-300°C, при давлении водорода 6 МПа и длительности реакции 5 часов. Оптимальная температура реакции при добавлении дибензотиофена составила 260°C, где селективность по 2-метилдекалину достигла 68%. Конверсия процесса гидрообессеривания сернистого соединения составила 76%.

6. Был предложен предполагаемый механизм и кинетика реакции гидрирования модельного углеводорода в присутствии бифункционального катализатора Ni-Mo-Al-HMS-H-бентонит.

7. Показано, что текстурные свойства катализатора на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита, промотированного солями никеля и молибдена, снижаются после реакций деароматизации и обессеривания. Однако структура катализатора сохраняется. Кроме того, была оценена эффективность новых и регенерированных катализаторов в процессе гидрирования, при этом установлена их стабильность: в отсутствие сернистых углеводородов катализаторы сохраняют стабильность на протяжении 5 циклов без регенерации, а в присутствии серы – на протяжении 4 циклов.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Увеличение содержания алюминия при синтезе Al-HMS (с Si/Al = 70 до Si/Al = 10) способствует увеличению доли тетраэдрического алюминия в сравнении с октаэдрическим и увеличению количества кислотных центров.

2. Наибольшая эффективность в процессе гидрирования 2-метилнафталина (97% конверсии, 93% селективности по 2-метилдекалину) и смеси 2-метилнафталина с дибензотиофеном (92% конверсии, 68% селективности по 2-метилдекалину) достигается на катализаторе Ni-Mo-Al-HMS(10)-H-бентонит при 240°C и 260°C, соответственно.

3. Катализатор Ni-Mo-Al-HMS(10)-H-бентонит обеспечивал сохранение эффективности процесса гидрирования 2-метилнафталина в течение 5 циклов без регенерации и в процессе гидрирования смеси 2-метилнафталина с дибензотиофеном в течение 4 циклов.

**Теоретическая и практическая значимость работы:**

Закономерности, полученные в процессе гидрирования модельных соединений на основе структурированных мезопористых алюмосиликатов и бентонита Таганского месторождения, демонстрируют значительный потенциал этих материалов. Как неоднократно подчеркивал Президент Республики Казахстан, развитие нефтехимической промышленности, включая создание и производство катализаторов с учетом компонентных особенностей казахстанской нефти, значительно способствует экономической эффективности страны. Использование дешевых активных центров катализаторов, устойчивых к ядам и их выбор в качестве кислотных компонентов мезопористых алюмосиликатов и бентонита предотвращает диффузионные ограничения в процессе гидрирования. В частности, никель и молибден являются эффективной альтернативой традиционным катализаторным системам на основе платины и палладия. Благодаря высокой каталитической эффективности и доступной цене, переходные металлы позволяют заменить дорогие драгоценные металлы, сохраняя эффективность технологического процесса. Результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, способствуют разработке технологий производства гетерогенных катализаторов для процессов нефтепереработки и получению высококачественного топлива. Кроме того, с учетом большого запаса бентонита и углеводородного сырья в республике, создание новых технологий на основе казахстанской сырьевой базы является актуальной задачей.

**Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.** Диссертация выполнена в рамках проектов ADBIOCAP и FAUPORES (M-2735/30VCININ.541A.641.00) Мадридского сообщества и Университета Рея Хуана Карлоса. Физико-химические свойства синтезированных образцов были исследованы в Университете Рея Хуана Карлоса (Мостолес, Испания). Кроме того, физико-химические свойства и каталитическая эффективность полученных образцов были определены в Университете Бар-Илан (Рамат-Ган, Израиль) в рамках международной стипендии «Сэндвич», поддерживаемой Советом по высшему образованию Израиля.

**Публикации.** Результаты исследований диссертационной работы опубликованы всего 10 научных трудах, в том числе:

- 1 статья в международном журнале с ненулевым импакт-фактором (IF = 4,8; Q = 1; процентиль 87) согласно базам данных Web of Science и Scopus;

- 3 статьи в научных изданиях, рекомендованных Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан;
- 6 тезисов на международных научных конференциях.

**Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации:**

1. A. Abdrassilova, G. Vassilina, K. Abdildina, L. Briones, A. Peral, J. M. Escola. The notable features of mesoporous aluminosilicates as catalytic supports for hydrodearomatization and hydrodesulfurization of fuels // Microporous and Mesoporous Materials. – 2025. – V. 384. – P. 113457. (Концептуализация, обобщение данных, исследование, ресурсы, программное обеспечение, написание первоначальной версии)

2. C. Molina, A. Abdrassilova, M.I. Ávila, M.M. Alonso-Doncel, J. Cueto, G. Gómez-Pozuelo, L. Briones, J.A. Botas, D.P. Serrano, A. Peral, J.M. Escola. Tailoring the preparation of USY zeolite with uniform mesoporosity for improved catalytic activity in phenol/isopropanol alkylation // Microporous and Mesoporous Materials. – 2025. – V. 392. – P. 113629 (Исследование, обработка данных)

3. Абдрасилова А.К., Абдильдина К.М., Василина Г.К., Классен И.А., Забара Н.А., Байдулла Д.Р. Мезопористые алюмосиликаты как перспективные носители катализаторов нефтехимических процессов // Нефть и Газ. – 2022. – V. 6. – P.115-125. (Подготовка литературного обзора, получение экспериментальных данных, обработка и описание результатов)

4. Василина Г.К., Абдрасилова А.К. Влияние природы источника алюминияна физико-химические характеристики носителя каталитических систем для нефтехимической промышленности // Нефть и Газ. – 2022. – V. 6. – P. 161-173. (Подготовка литературного обзора, сбор экспериментальных данных, обработка и описание результатов)

5. Abdrassilova A., Vassilina G., Abdildina K., Kanapiyeva F. Study of catalysts based on mesoporous aluminosilicate in the dearomatization process of a model mixture: physicochemical characteristics and catalytic activity // Bulletin of Shakarim University. – 2024. – No. 1 (13). – P. 161-173. (Подготовка литературного обзора, сбор экспериментальных данных, обработка и описание результатов)

6. Вклад докторанта в подготовку материалов для научных конференций и съездов (Сбор и описание экспериментальных данных, обработка и обсуждение результатов анализа, написание тезисов)