АННОТАЦИЯ

к диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе
«6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии».
Айтуған Айзат Нағметоллақызы на тему
«Наноструктурированные катализаторы для процесса гидрирования углеводородов»

Общая характеристика работы: Диссертация посвящена получению наноструктурированных кобальтовых катализаторов осажденных на различных природных носителях с использованием процессса карбонизации для повышение активности, с целю применение их в селективной гидрогенизации ацетилена до этилена и экспериментальное изучение физико-химических свойств катализаторов для определения их активности и селективности в реакции гидрировании углеводородов.

Актуальность работы: Для получения газообразных ненасыщенных углеводородов применяются процессы термического и каталитического крекинга пропана и бутана, а также пиролиза нефтяных фракций. Пирогазы содержат алканы, алкены и алкины (включая ацетиленовые углеводороды). Наиболее ценными из них являются этилен и пропилен, используемые для производства полимерных материалов. Для получения полиэтилена и полипропилена требуется высокая степень чистоты сырья (содержание ацетилена не должно превышать 10 ppm), так как наличие алкинов в полимерах может привести к прекращению цепи полимера и снижению его молекулярной массы.

В нашей стране сфера использования углеводородных ресурсов развита недостаточно, и внедрение углеводородного сырья в технологический процесс может увеличить рыночную стоимость его продуктов примерно в 2 раза. Поэтому создание новых катализаторов и процессов для синтеза олефинов из углеводородов, составляющих компоненты природного и попутного нефтяного газа и газового конденсата, имеет научное и прикладное значение для развития экономики Казахстана. Решение этой задачи возможно через получение катализаторов с селективными каталитическими свойствами и различной структурой микро- и наноразмерных частиц.

Для очистки этан-этиленовой фракции от ацетиленовых примесей используется каталитическая гидрирование. Для этого процесса широко применяются высокоактивные каталитаторы на основе γ-оксидов алюминия и активированного угля (МА-15, ПУ-2, ХПУ-1, G-58E). Их основными недостатками являются низкая механическая прочность, высокая стоимость и побочные реакции олигомеризации этилена и ацетилена, возникающие из-за образования «органического масла».

Разработка наноструктурированных металлокатализаторов на основе отечественного сырья, обладающих высокой селективностью, но механической прочностью и низкой стоимостью, с характеристиками, сопоставимыми с промышленными катализаторами, является одной из актуальных задач современности. При приготовлении катализаторов в виде частиц размером от 1 до 100 нм было установлено, что эффективность нанокатализаторов увеличивается в несколько раз. Это связано не только с увеличением удельной поверхности катализатора, состоящего из наночастиц, но и с возможностью оптимизации их морфологии и структуры при синтезе с использованием нанотехнологических методов. Важной задачей при исследовании каталитической гидрирования является повышение конверсии углеводородов и селективности катализаторов.

Цель работы: Разработка наноструктурированных карбонизированных катализаторов на основе отечественного сырья с высокой активностью, высокой селективностью по этилену и низкой себестоимостью для применения их в процессе гидрировании ацетилена.

Задачи диссертационной работы:

• Выбор эффективного носителя для наноструктурированных металлических катализаторов на основе морфологии и физико-химических свойств носителя. Установление эффективных методов активации носителя.

• Определение активного металла и его оптимальной концентрации при разработке катализатора. Установление оптимальных условий процесса карбонизации.

• Синтез карбонизированных наноструктурированных кобальтовых катализаторов, определение связи между морфологическими характеристиками и активностью карбонизированных наноструктурированных кобальтовых катализаторов.

• Определение оптимальных технологических параметров в реакции селективной гидрогенизации ацетилена до этилена и исследование активности и селективности разработанных наноструктурированных катализаторов на основе их морфологии и физико-химических свойств.

Основные положения, выносимые на защиту:

•Химическая активизация глины 10% раствором HNO3 в течение 1 часа позволяет получить катализатор с высокой каталитической активностью (40%). При этом обменные катионы Ca^{2+}, Na^{+} и Mg^{2+} уменьшаются соответственно на 92,3%, 93,02% и 46,61%, что приводит к образованию новых активных центров благодаря образованию катионов H^{+} и Al^{3+} и увеличению каталитических свойств.

•Установлено, что при использовании катализатора 5% Co/Глина выход целевого продукта при селективной гидрировании ацетилена достигает 71%. Это связано с наличием алюмосиликатной фазы, оксида кобальта и кобальтовых частиц в структуре катализатора размером 2-4,9 μm. При

карбонизации катализатора 5% Co/Глина при температуре 450 ℃ выход этилена достигает 89,62%, что объясняется образованием наноразмерных кобальтовых частиц размером 337-596 нм.

•Увеличение содержания кобальта в катализаторе с 5% до 7% приводит к выходу целевого продукта в 97%. Это обусловлено наличием многослойных каталитически активных углеродных нановолокон с диаметром 11-24 нм, которые способствуют увеличению дисперсии кобальта и образованию кобальтовых частиц размером 57-230 нм.

•Высокая конверсия ацетилена (95%) достигается при следующих эффективных параметрах: давление реакции — 20 атм., температура — 140 ℃, соотношение сырья C_2H_2 — 1:1. Установлено, что синтезированные 7% кобальт/глина наноструктурированные катализаторы работают непрерывно в течение 28 часов, что свидетельствует о высокой активности и термической стабильности благодаря высокому удельному поверхности наноразмерного кобальта.

Объект исследования: Наноструктурный катализатор, глина, цеолит, оксид алюминия, кобальт.

Предмет исследования: Селективное гидрирование ацетилена до этилена

Методы исследования: Образцы были исследованы с использованием следующего оборудования: JEOL JSM-7000F с полевой эмиссией (FESEM) для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), Oxford Instruments X-Max 80T с энергетическим дисперсионным спектрометром (ЭДС), JEOL 2100 с высокоразрешающим трансмиссионным электронным микроскопом (ТЭМ) с выбранной областью электронного дифракционного спектра (SAED), рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO для рентгеновской дифракции (XRD), Фурье-спектрометр Shimadzu 8300 (ИК-спектроскопия), термогравиметрический анализатор TGA 101 от Labmen Instrument Technology Limited (Китай), рентгеновский флуоресцентный анализ с использованием оборудования Horiba Scientific (Япония), а также метод BET-адсорбции. Качественный анализ продуктов реакции был выполнен на газовом хроматографе. Результаты основаны на надежных и точных данных, полученных с использованием проверенных методов.

Научная новизна исследования:

Разработан новый метод получения катализатора для селективного гидрирования ацетилена до этилена с использованием глинистого сырья из Төңкерісского месторождения в Шортандинском районе Акмолинской области, активированного 10 % раствором HNO_3 в течение 1 часа.

Впервые был получен высокоактивный катализатор для селективного гидрирования ацетилена до этилена, содержащий наноструктурированные

углеродные волокна диаметром 11-24 нм и наночастицы размером 57-230 нм, образующиеся при карбонизации катализатора при температуре 450 °C. Этот катализатор позволяет эффективно проводить процесс гидрирования ацетилена до этилена.

Установлено, что увеличение каталитической активности кобальт-наноструктурированного катализатора зависит от размера наночастиц в его структуре. Кроме того, было показано, что изменение концентрации металла оказывает положительное влияние на удельную поверхность катализатора, что способствует улучшению его активности.

Определены оптимальные условия процесса селективного гидрирования ацетилена для получения чистого этилена, который может быть использован в производстве полиэтилена.

Область применения: катализ, органический синтез, нанотехнология.

Теоретическая и практическая значимость работы: Результаты диссертационной работы вносят вклад в создание аналоговой системы, позволяющей исследовать мировую науку в области нанотехнологий. Разработана технология синтеза карбонизированного наноструктурированного катализатора с использованием отечественной глины в качестве носителя, что позволяет очищать этилен из ацетиленовой смеси — основного сырья для получения полиэтилена.

С помощью разработанной методики полученные катализаторы могут широко применяться в ряде лабораторных и промышленных процессов гидрогенизации и гидрирования, требующих использования высокоселективных катализаторов.

Достоверность и обоснованность результатов в первую очередь соответствуют данным наблюдений. Надежность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются наличием публикаций в международных журналах с высоким импакт-фактором, а также в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (КазНМУ), и в материалах международных научных конференций.

Личный вклад автора в получении результатов диссертации: Автор участвовал во всех этапах исследования диссертационной работы: в проведении количественных расчетов и выборе методов исследования. Обсуждение расчетов и результатов проводилось совместно с научными руководителями.

Аппробация диссертационной работы: Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и семинарах:

1. Aitugan A.N., Naurzbaeva G.M // Synthesis of nanostructured catalysts for improving the quality of motor fuels // 1. IV конференции студентов и молодых ученых «Химическая физика и наноматериалы», 26, 2019

2. Aitugan A.N., Kudaibergenova S., Tileuberdi E.// The impact of carrier as part of catalysts to catalytic selectivity in benzene hydrogenation //Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі», 2019

3. Aitugan A.N., Tanirbergenova S.K., Mansurov Z.A // The selective hydrogenation of benzene to cyclohexane by the domestic nanostructured rhodium catalyst // VI Международная научно-практической конференция «Global science and innovations 2019: Central Asia», 251-253, 2019

4. Aitugan A.N., Tanirbergenova S.K., Mansurov Z.A, Tileuberdi E. // Selective hydrogenation of acetylene to ethylene on cobalt catalysts // 4. XI Международный научный симпозиум «Горение и плазмохимия – 2019»

5. Aitugan A.N., Tugelbayeva D. // New generation catalysts with high activity for hydrogenation of hydrocarbons // 5. Конференция студентов и молодых ученых «ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И НАНОМАТЕРИАЛЫ», 2020

6. Aitugan A.N., Tugelbayeva D. // New generation catalysts with high activity for hydrogenation of hydrocarbons // Международный Казахстанско - Российский симпозиум «Химическая физика и наноматериалы», 2020

7. Aitugan A.N., S. K. Tanirbergenova, D. A. Tugelbayeva, G. M. Moldazhanova, Z. Azizov, Z. A. Mansurov. // Catalytic effect of cobalt catalysts in the reaction of hydrogenation of ethylene-containing acetylene to ethylene // AIP Conference Proceedings 2380, 020002, 2021

Публикации: Результаты диссертационной работы были опубликованы в 13 печатных работах, из которых 2 статьи включены в базу данных Scopus, 3 публикации размещены в изданиях, рекомендованных ККСОН Республики Казахстан, а 7 статей — в международных научных сборниках, симпозиумах и зарубежных конференциях. Также получен 1 патент на полезную модель.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами:

1. AP05135250-ОТ-20 - «Разработка наноуглеродных катализаторов для процессов каталитического гидрирования ацетилена», 2018 – 2020 гг.

Объем и структура работы: Диссертационная работа представлена на 118 странице и состоит из 84 иллюстраций и 5 таблиц. Работа включает введение, обзор литературы, описание объектов и методов исследования, результаты и их обсуждение, заключение и список литературы, содержащий 167 наименование.