Абдрасилова Альбина Канатовнаның
8D07101 – Мұнайхимия білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін «Мезокеуекті алюмосиликаттар негізіндегі бифункционалды катализаторлар қатысында модельді көмірсутектер қоспасын ароматсыздандыру» тақырыбында жазылған диссертациясына
АҢДАТПА

Зерттеудің жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс мезокеуекті алюмосиликат және Таған кен орнының активтендірілген бентониті негізінде модельді көмірсутектерді гидроароматсыздандыру және гидрокүкіртсіздендіру процестері үшін эффективтілігі жоғары бифункционалды катализаторларды синтездеуге, оларды жан-жақты талдау және сынақтан өткізуге арналған.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Соңғы жылдары бүкіл әлемде, оның ішінде Қазақстанда да дизельді отынның сапасына қойылатын талаптар күшейтілді. Дүниежүзілік Отын хартиясы дизельді отындағы полициклді ароматты көмірсутектерді салмағы бойынша 2 мас. %-дан аз мөлшерде шектеуді ұсынды. Сонымен қатар, Еуро-7 стандарты бойынша күкіртті қосылыстар 10 ppm аспауы керек, ал азот оксиді шығарындылары 0,01-0,03 г/км аралығында болуы қажет.

Ароматты көмірсутектер жанған кезде атмосфераға көміртегі тотығы, күкірт диоксиді және күйе сияқты өте улы компоненттер бөлінеді. Бұл мәселенің шешімін оларды гидрлеу және белгілі бір дәрежеде реакция өнімдеріндегі циклогексан сақиналарын гидрокрекингтеу процесі арқылы шешуге болады. Мұндай процестердің тиімділігі көп жағдайда катализаторлардың құрамына байланысты. Активті фазалар мен тасымалдағыш құрамының оптималды қатынасы дизельді фракцияларды гидроароматсыздандыру процесін эффективті басқаруға мүмкіндік береді. Күкірт, оттегі және азот гетероатомдарына төзімді және ароматты көмірсутектерді гидрлеу белсенділігі бар жаңа катализаторларды синтездеу арқылы процестің эффективтілігін жоғарылатуға болады. Сонымен қатар, дизель отынында көптеген полиароматты күкіртті қосылыстар бар болғандықтан, гидроароматсыздандыру процесіне гидрокүкіртсіздендіру де кіреді. Аталған процестер отын өндірісінің қоршаған ортаға тигізетін әсерін азайтады және Тұрақты даму мақсаттарына қатысты Денсаулық пен амандыққа қатысты 3-ші және Климаттың өзгеруіне қарсы күрес бойынша 13-ші мақсаттарға қол жеткізуге ықпал етеді.

Жоғарыда айтылғандарға байланысты, модельді көмірсутектерді гидроароматсыздандыру және гидрокүкіртсіздендіру процестері үшін мезокеуекті алюмосиликаттар мен активтендірілген бентонит негізінде құрамында никель және молибден бар эффективті катализаторларды жасау өзекті мәселе болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты жоғары қысымды автоклавта модельді көмірсутектерді ароматсыздандыру және күкіртсіздендіру процестерін жүргізу үшін мезокеуекті алюмосиликат және активтендірілген бентонит

негізінде никель және молибденмен промотирленген жаңа эффективті катализаторларды жасау.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:

1. Si/Al қатынасын реттей отырып Al-HMS типті мезокеуекті алюмосиликаттарды синтездеу.
2. Al-HMS және алдын ала активтендірілген Таған кен орнының бентониті негізінде никель-молибденмен промотирленген бифункционалды катализаторларды синтездеу.
3. Синтезделген үлгілердің физика-химиялық қасиеттерін жан-жақты зерттеу.
4. Бифункционалды катализатор құрамындағы Al-HMS типті мезокеуекті алюмосиликаттың Si/Al қатынасының, температураның процесс конверсиясы мен селективтілігіне әсерін, сондай-ақ модельді қоспаның гидрлеу өнімдері құрамының өзгеруіне реакция уақытының әсер ету заңдылықтарын зерттеу.
5. Модельді қосылысты гидрлеу реакциясында ең жоғары эффективтілік көрсеткен катализатор қатысында гидроароматсыздандыру процесіне күкірт қосылысының әсерін зерттеу.
6. Синтезделген бифункционалды катализатордың қатысында модельді көмірсутекті гидрлеу реакциясының болжамды механизмін және кинетикасын ұсыну.
7. Бифункционалды катализатордың гидрлеу процесінен кейінгі физика-химиялық қасиеттерін зерттеу және тұрақтылығын сипаттау.

Зерттеу нысандары: мезокеуекті алюмосиликат, активтендірілген бентонит, бифункционалды Ni-Mo промотирленген катализаторлар, модельді қоспа.

Ғылыми зерттеу пәні. Модельді қосылыстарды гидроароматсыздандыру және гидрокүкіртсіздендіру процестері үшін тиімділігі жоғары катализаторларды синтездеу әдістері, сондай-ақ олардың физика-химиялық қасиеттері мен каталитикалық эффективтілігін зерттеу.

Зерттеу әдістері. Синтезделген үлгілер келесі физика-химиялық әдістерді қолдану арқылы зерттелді: индуктивті байланысқан плазмалық атомдық эмиссиялық спектроскоп (ICP-OES), рентгенфазалық талдау (XRD), ядро магнитті резонанс (^{27}Al ЯМР) спектроскопиясы, Фурье инфрақызыл (FTIR) спектроскопия, төмен температуралы азоттың адсорбция-десорбция изотермалары, температуралық бағдарламаланған аммиактың десорбциясы (TPD-NH_3), адсорбцияланған пиридиннің диффузды шағылысуының Фурье инфрақызыл спектроскопиясы (Py-FTIR), термогравиметриялық (ТГА) талдау, рентгенді фотоэлектронды спектроскопия (XPS), температуралық бағдарламаланған сутегімен тотықсыздану (TPR-H_2) және УК спектроскопия. Каталитикалық сынақтардан кейінгі модельді қосылыстардың құрамы газ хроматограф/масс-спектрометр әдісі арқылы талданды.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы мен нәтижелері:

1. Si/Al (10, 30, 50 және 70) қатынасы әртүрлі Al-HMS типті мезокеуекті алюмосиликаттар бейтарап ортада темплат әдісі арқылы синтезделді. Алынған материалдар жоғары текстуралық қасиеттер көрсетті: меншікті бет ауданы 818-

956 $м^2/г$ аралығында, кеуектің орташа көлемі 0,87-0,98 $см^3/г$ аралығында, ал орташа кеуек өлшемі 3,47-3,86 нм аралығында болды.

2. Si/Al қатынасы әртүрлі Al-HMS және алдын ала активтендірілген Таған кен орнының бентониті негізінде Ni-Mo промотирленген бифункционалды катализаторлар синтезделді.

3. Зерттеу барысында синтезделген үлгілердің физика-химиялық сипаттамаларына алюминий концентрациясының әсер ету заңдылықтары анықталды.

4. Алғаш рет жоғары қысымды периодтық реакторда 220-300°C температура диапазонында, 6 МПа сутегі қысымы қатысында, реакция ұзақтығы 1-8 сағат аралығында Si/Al қатынасы әртүрлі Al-HMS және активтендірілген бентонит негізіндегі никель-молибден катализаторы қатысында модельді қоспаның гидроароматсыздандыру процесінің оптималды параметрлері анықталынды. Ni-Mo-Al-HMS-H-бентонит катализаторы үшін Al-HMS-тегі Si/Al оптималды қатынасы 10, ал реакция температурасы 240°C екені анықталды. Аталған параметрлерде гидрлеу процесі өнімдерінің тұрақты құрамы реакция ұзақтығы 5 сағатқа жеткенде байқалды.

5. Ni-Mo-Al-HMS(10)-H-бентонит катализаторы қатысында модельді көмірсутектің гидроароматсыздандыру процесіне күкірт қосылысының әсері 220-300°C температура диапазонында, 6 МПа сутегі қысымы қатысында және реакция ұзақтығы 5 сағатта зерттелді. Дибензотиофен қатысындағы модельді қосылыстың гидрлеу реакциясының оптималды температурасы 260°C-та мақсатты өнім 2-метилдекалин бойынша 68% селективтілік көрсетті. Күкірт қосылысының гидрокүкіртсіздену процесінің конверсиясы 76% болды.

6. Ni-Mo-Al-HMS-H-бентонит бифункционалды катализаторы қатысында модельді көмірсутекті гидрлеу реакциясының болжамды механизмі және кинетикасы ұсынылды.

7. Никель және молибденмен промотирленген мезокеуекті алюмосиликат және активтендірілген бентонит негізіндегі катализатордың ароматсыздандыру және күкіртсіздену реакцияларынан кейін текстуралық қасиеттері төмендегеніне қарамастан, катализатордың құрылымы сақталатыны көрсетілді. Сонымен қатар, жаңа және регенерацияланған катализаторлардың гидрлеу реакциясындағы эффективтілігі бағаланып, олардың күкірті бар көмірсутек болмаған кезде регенерациясыз 5 цикл, ал оның қатысуымен 4 цикл бойы тұрақтылығы анықталды.

Қорғауға ұсынылған негізгі қағидалар:

1. Al-HMS типті мезокеуекті материалдарды синтездеу барысында алюминий мөлшерінің жоғарылауы (Si/Al = 70-тен Si/Al = 10-ға дейін) октаэдрлі алюминиймен салыстырғанда тетраэдрлі алюминийдің үлесінің артуына және қышқылдық орталықтардың мөлшерінің жоғарылауына ықпал етті.

2. Модельді көмірсутек 2-метилнафталин (97% конверсия, 2-метилдекалин бойынша селективтілік 93%) және 2-метилнафталин мен дибензотиофен қоспасын (92% конверсия, 2-метилдекалин бойынша селективтілік 68%) гидрлеу процесінің ең жоғары эффективтілігі Ni-Mo-Al-HMS(10)-H-бентонит катализаторы қатысында сәйкесінше 240°C және 260°C қол жеткізілді.

3. Ni-Mo-Al-HMS(10)-H-бентонит катализаторы 2-метилнафталинді гидрлеу процесі кезінде регенерациясыз 5 цикл және 2-метилнафталин мен дибензотиофен қоспасын гидрлеу процесінде 4 цикл бойы процесс эффективтілігін сақтауға мүмкіндік берді.

Зерттеу нәтижелерінің теориялық және практикалық маңыздылығы. Құрылымды мезокеуекті алюмосиликаттар және Таған кен орнының бентониті негізіндегі катализаторлар қатысында модельді қосылыстарды гидрлеу процестерінде алынған заңдылықтар осы материалдардың маңызды перспективтілігін көрсетеді. Қазақстан Республикасының Президенті бірнеше рет атап өткендей, мұнайхимия өнеркәсібін дамыту, оның ішінде Қазақстандық мұнайдың құрамдық ерекшеліктерін ескере отырып катализаторларды жасау және өндіру, елдің экономикалық эффективтілігін айтарлықтай қамтамасыз етеді. Катализатордың арзан және жанасу уларына төзімді активті орталықтарын пайдалану, сондай-ақ олардың қышқылдық компоненттері ретінде мезокеуекті алюмосиликаттарды және бентонитті таңдау гидрлеу процесі кезіндегі диффузиялық шектеулердің алдын алады. Сондай-ақ, никель мен молибден дәстүрлі платина және палладий негізіндегі катализатор жүйелеріне тиімді балама болып табылады. Ауыспалы металдар жоғары каталитикалық эффективтілік пен қолжетімді бағасының арқасында технологиялық процестің эффективтілігін сақтай отырып, қымбат бағалы металдарды ауыстыруға мүмкіндік береді. Диссертация аясында алынған нәтижелер мұнай өңдеу процестері үшін гетерогенді катализаторларды өндіру технологияларын дамытуға және жоғары сапалы отын алуға ықпал етеді. Сонымен қатар, республикадағы бентонит пен көмірсутек шикізатының мол қорын ескере отырып, Қазақстанның шикізат базасы негізінде жаңа технологияларды құру өзекті мәселе болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Диссертация Мадрид қауымдастығы мен Рей Хуан Карлос университетінің ADBIOCAP және FAUPORES (M-2735/30VCININ.541A.641.00) жобаларының аясында жүзеге асырылды. Синтезделген үлгілердің физика-химиялық қасиеттері Рей Хуан Карлос университетінде (Мостолес, Испания) зерттелді. Сонымен қатар, алынған үлгілердің физика-химиялық қасиеттері мен каталитикалық эффективтілігі Израильдің Жоғары Білім беру кеңесінің қолдауымен халықаралық «Сэндвич» стипендиясы аясында Бар-Илан университетінде (Рамат-Ган, Израиль) анықталды.

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша жалпы 10 жұмыс жарық көрген, соның ішінде:

- Web of Science және Scopus деректер базасына сәйкес нөлдік емес импакт-факторы (IF = 4,8; Q = 1; процентиль 87) халықаралық журналдағы 1 мақала;
- Қазақстан Республикасының Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті ұсынған ғылыми баспаларында 3 мақала;
- халықаралық ғылыми конференцияларда 6 тезис.

Ғылыми басылымдарды жазуға докторанттың қосқан үлесі:

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, мәліметтерді қорыту, зерттеу, ресурстар, бағдарламалық қамтамасыз ету, бастапқы нұсқаны жазу)

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. (Зерттеу, нәтижелерді өңдеу)

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.1 15-125. (әдеби шолу дайындау, тәжірибелік мәліметтерді алу, нәтижелерді өңдеу және сипаттау)

4. Василина Г.К., Абдрасилова А.К. Влияние природы источника алюминия на физико-химические характеристики носителя каталитических систем для нефтехимической промышленности // Нефть и Газ. – 2022. – V. 6. – P. 161-173. (әдеби шолу дайындау, тәжірибелік мәліметтерді алу, нәтижелерді өңдеу және сипаттау)

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. (әдеби шолу дайындау, тәжірибелік мәліметтерді алу, нәтижелерді өңдеу және сипаттау)

5. Ғылыми конференциялар мен съездердің баяндамаларының материалдарын жазуда докторанттың қосқан үлесі (тәжірибелік мәліметтерді алу және сипаттау, талдау нәтижелерін өңдеу және талқылау, тезисті жазу)