

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D073900 – Нефтехимия»

Абдильдиной Камиллы Манапқызы

«Разработка катализаторов нового класса для производства низкозастывающих дизельных топлив»

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена разработке бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и природного бентонита для производства низкозастывающих дизельных топлив с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Актуальность темы исследования. На сегодняшний день, в связи с уменьшением запасов средних и лёгких нефтей, количество которых, по прогнозам, будет недостаточным для удовлетворения требуемого спроса к 2035 году, перед научным сообществом стоит вопрос качественной переработки тяжелой сырой нефти и ее производных. Это особенно актуально для Казахстана в связи с преобладанием запасов высокопарафинистых нефтей.

Одной из ценных фракций парафинистых нефтей является дизельная фракция, которая может быть использована в качестве товарного топлива. Однако высокое содержание алканов нормального строения (~10-40%) в составе дизельной фракции приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик топлива и, как следствие, невозможности использовать дизельную фракцию без дополнительной переработки в холодное время года при более низких температурах, что критично для многих регионов Казахстана с холодными зимами. В связи с этим все большее применение находит процесс гидроизодепарафинизации дизельной фракции, в результате которого n-алканы в присутствии катализаторов превращаются в алканы разветвленного строения и, как следствие, улучшаются эксплуатационные характеристики дизельной фракции. Широкое распространение в этом процессе получили бифункциональные катализаторы на основе цеолитов и мезопористых материалов, промотированные переходными металлами.

В связи с вышеизложенным, настоящая работа посвящена исследованию активности промотированных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и природного бентонита в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракций. Реализация исследования заключается в синтезе бифункциональных катализаторов, изучении их физико-химических характеристик и тестировании их активности в процессе депарафинизации дизельных фракций, а также исследовании углеводородного состава и эксплуатационных характеристик дизельных фракций до и после процесса.

Цель работы: разработка активных и селективных бифункциональных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и бентонита для процесса гидроизодепарафинизации дизельных фракций.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- Синтез мезопористых алюмосиликатов с высокоразвитой удельной поверхностью и с большими объемами пор.

- Синтез бифункциональных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита таганского месторождения.

- Изучение физико-химических характеристик синтезированных алюмосиликатов и бифункциональных катализаторов на их основе.

- Изучение влияния природы и содержания промотирующих добавок на активность бифункциональных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита в процессе гидроизодепарафинизации дизельной фракции в реакторе проточного типа в интервале температур 260-340°C, давлении 1-3 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5-2 ч⁻¹.

- Определение оптимальных параметров процесса гидроизодепарафинизации дизельных фракции в присутствии синтезированных катализаторов.

- Получение дизельных топлив с низкотемпературными характеристиками.

- Составление вероятного механизма превращения высших n-парафинов в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракции в присутствии синтезированных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и активированного бентонита.

Объекты исследования: мезопористый алюмосиликат, активированный бентонит, нанесенные бифункциональные моно- и биметаллические Ni, Mo, Ni-Mo-содержащие катализаторы, дизельное топливо.

Предмет исследования: способы синтеза эффективных катализаторов для процесса гидроизодепарафинизации дизельных топлив и их физико-механические и физико-химические свойства, а также каталитическая активность.

Методы исследования: Синтезированные образцы были изучены следующими методами: низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, метод малоуглового и широкоуглового рассеяния (РФА), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье диффузного отражения адсорбированного пиридина (DRIFT), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД-NH₃), температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-H₂) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Состав и физико-химические характеристики дизельных фракций до и после испытаний анализировались методом хроматомасс-спектрометрии, а также были определены следующие характеристики: температура помутнения и температура застывания дизельных фракций, плотность, содержание серы, температуры вспышки в закрытом тигле, предельная температура фильтруемости, цетановый индекс и цетановое число.

Научная новизна и основные результаты исследования:

1. Синтезированы мезопористые материалы с высокоразвитой удельной поверхностью больше $500 \text{ м}^2/\text{г}$, объемами пор больше $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ и размерами пор, лежащими в диапазоне мезопор (2-4 нм) методом со-конденсации $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ и $(\text{втор-BuO})_3\text{Al}/\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ и гексадециламина в качестве структурообразующего агента.

2. Впервые синтезированы бифункциональные катализаторы на основе мезопористого алюмосиликата и активированного бентонита таганского месторождения (Ni/MAS-H-бентонит, Mo/MAS-H-бентонит и Ni-Mo/MAS-H-бентонит) с необходимым балансом сил кислотных центров Льюиса и Бренстеда катализаторов, позволяющих им селективно вести процесс гидроизодепарафинизации дизельных топлив.

3. Изучены физико-химические характеристики синтезированных катализаторов (Ni/MAS-H-бентонит, Mo/MAS-H-бентонит и Ni-Mo/MAS-H-бентонит) с применением метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, малоуглового и широкоуглового рассеяния, ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, температурно-программированной десорбции аммиака, температурно-программированного восстановления водородом.

4. Впервые изучено влияние природы и содержания промотирующих добавок на активность бифункциональных катализаторов, кислотными компонентами которых являются мезопористые алюмосиликаты и активированный бентонит, в процессе гидродепарафинизации дизельной фракции в реакторе проточного типа в интервале температур $260\text{-}340^\circ\text{C}$, давлении 1-3 МПа, объемной скорости подачи сырья $0,5\text{-}2 \text{ ч}^{-1}$.

5. Установлено, что максимальный выход дизельной фракции 97,4 % в процессе гидроизодепарафинизации на катализаторе 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит достигается при температуре 320°C , давлении 2 МПа и объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} .

6. Установлено, что использование синтезированного бифункционального катализатора 5 % Ni-1% Mo/MAS-H-бентонит (35:65 мас. %) в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракций, при оптимальных условиях проведения процесса, позволяет получить дизельное топливо с низкотемпературными характеристиками, отвечающими требованиям, предъявляемым к топливам холодного климата: предельная температура фильтруемости – минус 33°C , температура вспышки в закрытом тигле – 39°C и температура застывания – минус 36°C .

7. Предложен вероятный механизм превращения высших n-парафинов в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракций в присутствии бифункциональных никель-, молибден-, никель-молибденсодержащих катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и активированного бентонита.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование предложенной в работе методики синтеза мезопористого материала со-конденсацией $(C_2H_5O)_4Si$ и $(\text{втор-BuO})_3Al/Al(Oi-Pr)_3$ и при использовании гексадециламина в качестве структурообразующего агента позволяет получить образцы с удельной поверхностью больше $500 \text{ м}^2/\text{г}$, объемами пор больше $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ и размерами пор, лежащими в диапазоне мезопор (2-4 нм).

2. Промотирование носителя (MAS-H-бентонит) бифункционального катализатора биметаллическими системами (Ni-Mo) в сравнении с монометаллическими способствует достижению необходимого баланса сил кислотных центров Льюиса и Бренстеда катализаторов, что позволяет им селективно вести процесс гидроизодепарафинизации дизельных топлив.

3. Наибольший выход дизельной фракции (97,4%) в процессе гидроизодепарафинизации достигается на катализаторе 5% Ni - 1% Mo/MAS-H-бентонит (35:65 мас.%), позволяющий получить дизельное топливо с низкотемпературными характеристиками: предельная температура фильтруемости – минус 33°C , температура вспышки в закрытом тигле – 39°C и температура застывания – минус 36°C .

Теоретическая и практическая значимость работы: Изучение активности промотированных катализаторов в процессе гидроизодепарафинизации дизельных фракций отвечает технологическим нуждам нефтехимической индустрии страны. Учет специфики казахстанской нефти и использование в составе катализаторов, в том числе, отечественных сырьевых ресурсов (бентонит Таганского месторождения) будут способствовать импортозамещению дорогих зарубежных катализаторов на основе платины, что также даст позитивный экономический эффект. Кроме того, развитие нефтехимической промышленности и разработка/производство катализаторов будут способствовать диверсификации экономики страны, важность которой была также отмечена Президентом РК неоднократно. Установленная активность промотированных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и природного бентонита в процессе гидроизодепарафинизации дизельных топлив позволит внести вклад в развитие технологии производства катализаторов и генерировать свои тренды в области улучшения эксплуатационных характеристик дизельных топлив.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Работа выполнялась в рамках проектов, финансируемых Министерством науки и высшего образования РК: AP08052032 «Разработка технологии получения новых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов для производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами» (№ госрегистрации 0120PK00096, 2020-2022 гг.); AP15473256 «Исследование активности промотированных композитов на основе мезопористых алюмосиликатов в процессе депарафинизации дизельных фракций» (№ госрегистрации 0122PK00919, 2022-2024 гг.).

Публикации. Результаты исследований диссертационной работы опубликованы в 17 научных трудах, в том числе:

– 1 статья в международном рецензируемом журнале Open Chemistry (Q2, процентиль 54%);

– 7 статей, входящих в перечень журналов, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан;

– 9 материалов и тезисов на международных научных конференциях.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации:

1. Статья «The mesoporous aluminosilicate application as support for bifunctional catalysts for n-hexadecane hydroconversion» в журнале «Open Chemistry»: подготовка обзора и анализ литературных данных, получение экспериментальных данных в университете Гази, получение и обработка результатов, анализ литературных данных.

2. Статья «N-hexadecane hydroisomerization in the presence of Al-HMS – based bifunctional catalyst» в журнале «Химический журнал Казахстана»: получение экспериментальных данных, подготовка обзора и анализ данных.

3. Статья «Hydroisomerization of diesel fractions of Kumkol and Zhetybay oils in the presence of a bifunctional catalyst based on mesoporous aluminosilicate» в журнале «Промышленность Казахстана»: получение экспериментальных данных, подготовка обзора и анализ данных.

4. Статья «Физико-химические характеристики и каталитическая активность композитов на основе мезопористых алюмосиликатов» в журнале «Химический журнал Казахстана»: получение и обсуждение экспериментальных данных, подготовка обзора литературных данных.

5. Статья «Synthesis and physicochemical characteristics of mesoporous aluminosilicates» в журнале «Известия национальной академии наук Республики Казахстан» АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»: подготовка обзора и анализ данных, получение и обсуждение экспериментальных данных, получение и обработка результатов.

6. Статья «Эволюция и роль процесса депарафинизации в нефтепереработке» в журнале «Нефть и газ»: подготовка обзора и анализ данных.

7. Статья «The role of the binder in the composition of catalysts for the hydroisomerization process» в журнале «Нефть и газ»: подготовка обзора, получение и обсуждение экспериментальных данных, получение и обработка результатов.

8. Статья «Мезопористые алюмосиликаты как перспективные носители катализаторов нефтехимических процессов» в журнале «Нефть и газ»: получение и обсуждение экспериментальных данных, получение и обработка результатов.

9. Материалы докладов научных конференций и симпозиумов: получение и описание экспериментальных данных, обсуждение и получение результатов анализов, подготовка материалов.