

Қазақ-Британ Техникалық Университеті

ӘОЖ 542.941: 547.532:546.97

Қолжазба құқығында

ШАЙМАРДАН МИНАВАР

**Жаңа катализаторлар дайындау арқылы бензолды гидрлеп
экологиялық таза бензин алу**

6D073900 – Мұнайхимия
Философия докторы (PhD)
ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілері
Конуспаев С.Р., х.ғ.д., профессор

Мурзин Д.Ю., х.ғ.д., профессор
(Финляндия)

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2014

МАЗМҰНЫ

Белгілеулер мен қысқартулар	4
Нормативті сілтемелер	5
Түсіндірмелер	6
Кіріспе	7
1 Әдеби шолу	12
1.1 Бензиннің сапасы және оны халықаралық өлшемдерге сәйкестендіру мәселесі	12
1.1.1 Бензин сапасына қойылған Еуро стандарттары	12
1.1.2 Бензиннің октан санын жоғарылатытан қоспалар	13
1.1.3 Риформинг процесі және риформинг бензиннен бензолды кетірудің жолдары	14
1.2 Бензолды және оның гомологтарын гидрлеу катализаторлары	17
1.2.1 Никел катализаторлары	18
1.2.2 Платина катализаторлары	26
1.2.3 Палладий катализаторлары	32
1.2.4 Рутений катализаторлары	35
1.2.5 Родий катализаторы	40
1.2.6 Әр түрлі катализаторлар	46
Тараудан қысқаша қорытынды	50
2 Тәжірибелік бөлім	51
2.1 Гидрлеу әдістемесі	51
2.2 Катализаторды дайындау әдістемесі	52
2.3 Катализаторды модифицирлеу әдістемесі	53
2.4 Гидрленетін қосылыстар мен еріткіштерді дайындау	53
2.5 Физикалық –химиялық зерттеу әдістері	53
2.5.1 Анилин нүктесі әдісі	53
2.5.2 Бастапқы және соңғы өнімдер құрамын газ-сұйықтықты хроматография (ГСХ) әдісімен анықтау	54
2.5.3 Катализатордың меншікті беттік ауданын анықтау (БЭТ) әдісі	54
2.5.4 Рентгендік - фотоэлектрондық спектр (РФЭС) әдісі	55
2.5.5 Электронды микроскопиялық зерттеулер	56
Тараудан қысқаша қорытынды	57
3 Зерттеу нәтижелері мен талқылаулар	58
3.1 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу және оның кинетикалық параметрлері	59
3.1.1 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына сутек қысымының әсері	60
3.1.2 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына температураның әсері	61
3.1.3 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына бензол концентрациясының әсері	62

3.1.4	Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында еріткішсіз гидрлеу	63
3.1.5	Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына катализатор мөлшерінің әсері	64
3.1.6	Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына еріткіш табиғатының әсері	65
3.1.7	Бензолды гидрлеу реакциясының механизмі	66
3.1.8	Бензолды және оның гомологтарын Rh/сибунит катализаторында гидрлеу	71
3.2	Бензолды гидрлеу реакциясына тасымалдағыштың әсері	73
3.2.1	Әр түрлі тасымалдағыштарға отырғызылған катализаторлардың сипатын РФЭС әдісімен зерттеу	74
3.2.2	Rh/C катализаторларының меншікті беттік аудандарын БЭТ әдісімен анықтау	78
3.3	Бензолды және оның гомологтарын Rh/КАУ катализаторы қатысында гидрлеу	79
3.3.1	1% Rh/КАУ катализаторларында бензолды және оның гомологтарын гидрлеу- модификатордың әсері	79
3.3.2	Модификатор мөлшерінің ароматты қосылыстардың гидрленуіне әсері	81
3.3.3	Бензолды және оның гомологтарын 3% Rh/КАУ катализаторы қатысында гидрлеу реакциясына еріткіштің әсері	82
3.3.4	3% Rh/КАУ катализаторында гидрлеу реакциясына температураның әсері	84
3.3.5	Бензолды 3% Rh/КАУ катализаторында гидрлеу реакциясына тасымалдағыш өлшемінің әсері	84
3.3.6	3% Rh/КАУ катализаторының қайталай қолданылуы	85
3.3.7	Бензолды және оның гомологтарын 3% Rh/КАУ катализаторымен гидрлеу реакциясына модификатордың әсері	86
3.3.8	3% Rh/КАУ катализаторын электрондық микроскопия әдісімен зерттеу	87
3.4	Бензин фракцияларын гидрлеу	90
	Тараудан қысқаша қорытынды	91
	Қорытынды	92
	Қолданылған әдебиеттер тізімі	94

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

EXAFS	–	(Extended X- ray Absorption Fine Structure) рентгендік сіңіру спектроскопиялық әдісі
МОСVD		газ фазасынан метал-органикалық қосылыстарды тұндыру
БАУ	–	қайың ағашынан активтендірілген көмір
БЭТ	–	Брунауэр-Эммет-Теллер (әдісі)
ГСХ	–	газ-сұйықтықты хроматография
ДМЭК	–	диметилэтинилкарбинол
КАУ	–	жеміс сүйегінен активтендірілген көмір
МТБЭ	–	метил-трет-бутил эфирі
ПАВ	–	беттік белсенді заттар
ПЭМ	–	өткергіш сәулелі электрондық микроскопия
РҒА СБ	–	Ресей Ғылым Академиясы Сібір Бөлімшесі
РФЭС	–	рентгендік - фотоэлектрондық спектр
РЭМ	–	шағылысқан сәулелі электронный микроскопия
СЖМ		сирек жер металдары
Сибунит	–	Сибердің көмір тасымалдағышы
СЭМ	–	сканерлік электрондық микроскопия
ТГА	–	термогравиметрлік әдіс
ТПД	–	температуралық- программаланған десорбция
ТЭТ	–	Тетраэтиленгликоль
ЭСХА	–	Химиялық анализдерге арналған электронды спектроскопия

НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертацияда төмендегі стандарттар қолданылды:

Х роматографиялық талдауды автоматтауға арналған программалы – аппаратты комплексі. «ЭКОХРОМ» №16616–97 Ресей. 1997;

ГОСТ 12329 -77. Мұнай өнімдері және көмірсутек еріткіштері -анилин нүктесін және ароматты көмірсутектерді анықтауға арналған әдіс. Ресей. 1978.

ТҮСІНДІРМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста төмендегі терминдер берілген түсіндірмеге сәйкес қолданылды:

Анилин нүктесі - анилин мен көмірсутектердің бір-бірінде еру температурасы. Ол көрсеткіш арқылы, түссіз сұйық мұнай өнімдерінің бензин, керосин, дизель отыны топтық құрамын және олардың құрамындағы ароматты көмірсутектердің мөлшерін анықтауға болады.

Гидрлеу - сутектендіру - қосылыс құрамына сутек енгізу.

Детонация - өте тез өтетін экзотермиялық процесс, отынның жануының әсерінен болатын двигательдің қалыпсыз жұмыс істеуі.

Еуро стандарттары - автомобилден шығатын қалдық газдардың құрамындағы зиянды заттарды шектеуге арналған экологиялық стандарттар.

Канцерогенді зат- қауіпті ісік тудыратын зат.

Модифицирлеу- өзгерту, түрлендіру. Заттарға белгілі бір қосындыларды қосу арқылы оның қасиетін жақсарту.

Октан саны - мотор отынының детонацияға қарсы қасиетін сипаттайтын сан.

Риформинг бензин - бензин және лигроинді катализатордың қатысуымен 480°C-530°C аралығында қайта өңдеп, олардан сапалы жоғары октанды бензин немесе жеңіл ароматтық көмірсутектер алу процесі.

Ректификациялау - бірыңғай сұйық қоспаны құраушы топтарды немесе дара заттарды бұға айналдыру арқылы қоспадан бөліп алу әдісі.

Рафинат - экстракциядан кейін су фазасында қалатын ерітінді. Рафинат таза заттың ерітіндісі немесе көзделген өніммен байытылған қоспа немесе экстракциямен бөлінген көзделген өнімнен қалған ерітінді болуы мүмкін.

Кіріспе

Жұмыстың жалпы сипаттамасы – Бензолды гидрлеу реакциясы үздіксіз дамып, өнеркәсіптің әрбір даму сатысында өзіндік маңызды міндеттерді атқарып келе жатқан процесстердің бірі болып табылады. Бір кездері бензол сутек көзі ретінде қаралып, сутек энергетикасы үшін пайдаланылған, себебі, бір молекула бензол үш молекула сутекті өзіне қосып алатыны белгілі. Кейін келе капролактама және капрон өндіруге қажетті болған циклогексанол және циклогексанон алу үшін бензол циклогексенге гидрленген. Академик Д. В. Сокольский негізін салған гидрогендеу катализінің ғылыми мектебі қомақты табыстарға қол жеткізген [1-2]. Гидрогендеу процесі мұнай химиясы және мұнайды химиялық өндеуде өзіндік маңызды орынға ие [3-5]. Сонымен бірге, соңғы жылдары катализ ұғымы теориялық тұрғыдан дамып белгілі деңгейде тың белестерге көтерілді [6-8], мұның ішінде тепе-теңдіксіз термодинамикасының қолданылуын ерекше атап өтуге болады [7]. Бензолды гидрлеудің селективті катализаторларын жасау мәселесі бүгінгі күнде зерттеушілердің алдына бензиннің құрамындағы бензолды кетірудің қажеттілігіне байланысты қайта қойылып отыр. Себебі, бензиннің құрамындағы бензол моторда шала жанғанда қалдық газдың құрамында концентрогенді зат бензопиреннің пайда болуына әкелетіні анықталған.

2005 жылдан бастап Еуропада, 2010 жылдың қаңтарынан бастап Ресейде күшіне енгізілген Еуро-4 стандарты бойынша бензиннің құрамындағы бензолдың мөлшері 1% -тен аспауы керек [9]. Еурокомиссия бұдан да қатаң 0,1% -тен аспау керек деген талабын дайындауда. Қазақстан және басқа ТМД елдері халықаралық келісімдерге қол қоюына байланысты, бензиннің құрамындағы бензолға шектеу қою жөніндегі нормативті заңнамалық құжаттарды қабылдауы керек екені даусыз. Осыған байланысты Қазақстан да аталмыш стандарттарды қабылдауы тиіс.

Жұмыстың өзектілігі – бүгінгі күнде, автокөліктерден бөлінетін қалдық газдар экологияны ластайтын негізгі себеп екендігі айқын. Риформинг бензиннің құрамында 50 % дейін ароматты қосылыстар болады, мұның 10-15% шамасындағы мөлшерін бензол құрайды. Бензол моторда толық жанбағанда адам денесінде қатерлі ісік тудыратын бензопирен түзіледі. Бензиннің құрамынан басқа ароматты қосылыстардың қатысында бензолды толығымен кетірудің тиімді шарасы оны гидрлеп экологиялық таза зат циклогексанға айналдыру болып табылады. Бензолды толық селективті гидрлейтін жаңа катализаторларды жасау - экологиялық таза бензин өндіру сынды ғаламдық мәселені шеше алады.

Жұмыстың мақсаты мен міндеттері – жұмыстың мақсаты экологиялық таза бензин алу үшін оның құрамындағы бензолды толық гидрлейтін селективті әрі белсенді жаңа катализаторларды, каталитикалық жүйелерді жасау.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер орындалды:

- бензолды гидрлеу реакциясына температураның, қысымның, катализатор мөлшерінің, гидрленетін зат қоюлығының әсері зерттелді;

- гидрлеу реакциясының кинетикасы зерттелді;
- бензолды гидрлеу катализаторлары ретінде сибунит, БАУ, КАУ қатарлы әр түрлі активтендірілген көмірлерге және дәстүрлі метал тотықтарына отырғызылған родий катализаторлары зерттелді. Сонымен бірге Rh/C катализаторлары молибдат аммоний тұзымен модифицирленді;
- еріткіштің, тасымалдағыштың, гидрленетін ароматты қосылыстардың сондай-ақ, модифицирлеуші қоспаның катализатор белсенділігіне әсері зерттелді;
- РФЭС зерттеу нәтижесі негізінде родийдің каталитикалық белсенділікке әсер ететін беттегі күйлері әрі оның металдық және зарядтық күйінің қатынасы анықталды;
- модификатор табиғатының әсері зерттеліп, модифицирлеудің оңтайлы шарттарын қарастырылды;
- реакция барысында және соңында катализаттан үлгі алынып хроматографиялық анализ жасалды;
- қолданыстағы бензинді гидрленіп, оның құрамындағы ароматты қосылыстардың сандық және сапалық өзгерістері зерттелді.

Зерттеу нысандары– каталитикалық гидрлеу процесінің негізгі нысаны:

- 1 Гидрленеті зат: бензиннің құрамында кездесетін жеке ароматты қосылыстар – бензол, толуол, ксилол(изомерлер қоспасы), кумол, және олардың моделді қоспасы;
- 2 Катализаторға белсенді метал ретінде Менделеев кестесінің VIII топ элементі родий;
- 3 Тасымалдағыш ретінде, сибунит –РФА СБ Катализ институтында синтезделген арнайы көмір тасымалдағышы, БАУ – қайың ағашынан активтендірілген көмір, КАУ – жеміс сүйегінен активтендірілген көмір. Бұл тасымалдағыштармен салыстыру үшін қолданылған дәстүрлі бейорганикалық тасымалдағыштар SiO_2 , Al_2O_3 , MgO ;
- 4 Модификатор ретінде қолданылған пара молибдат аммоний гидрат $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ тұзы және модификацирленген түрде қолданылған 1% Rh/КАУ және 3% Rh/КАУ катализаторы;
- 5 Еріткіш ретінде қолданылған этанол, су және октан.

Ғылыми жаңалығы

- 1 РФЭС, РЭМ әдістерімен зерттеу арқылы белсенді катализатордың бетінде родийдің Rh^0 металдық күйімен бірге зарядталған $\text{Rh}^{\delta+}$ күйі де болатындығы анықталды. Сол арқылы селективті катализатор жасаудың заңдылығы айқындалды;
- 2 Сутек және бензол бойынша реакция дәрежелігі анықталды;
- 3 Бензол және басқа ароматты қосылыстардың гидрленуінің кинетикалық заңдылығы анықталып теңдеуі құрылды, эффективтілік факторы анықталды;
- 4 Басқа ароматты қосылыстардың қатысында бензолды селективті гидрлеуге мүмкіндік беретін қоспа табылды.

Әдіс бойынша Қазақстан Республикасының Әділет министрлігі зияткерлік меншік құқығы комитетінен №64830 авторлық куәлігі (№ 2009/0894.1, 10.07.2009ж.) берілді.

Теориялық құндылығы – селективті катализатор алу үшін катализатор бетінде металдық күйдегі родий болумен бірге родийдің зарядты күйі де болуы керек. Мұндай күйлері протонды және апротонды еріткіштерді қолдану кезінде еріткіштің дипольдік моментінің әсерінен пайда болады.

Модифицирлеуші қоспа катализатор бетіне бензолдың адсорбциялануы әрі активтенуіне шарт-жағдай жасап, толуол, ксилол, кумол қатарлы басқа ароматты қосылыстардың адсорбциялануы мен активтенуін тосады.

Диссертацияның практикалық құндылығы – бензолды толық селективті гидрлейтін катализаторлардың табылуы - бензиннің құрамынан бензолды толық кетіру технологиясына негіз бола алады, сол арқылы, адамзатқа күнделікті әсер етіп жатқан концерогенді зат бензопиренді жою мәселесі шешімін табады.

Жұмыстың сенімділігі мен негізділігі (дәлелділігі) – жәй дифференциялық теңдеуді шешетін ODESSA құрамындағы параметрлерін бағалайтын программа ModEst 6.0 қолданылу арқылы анықталған кинетикалық моделдің регрессиялық анализдері тәжірибенің сандық мәліметтерімен салыстырылған (Финландияда). Біріккен simplex-Levenberg-Marquardt алгоритмі қолданылып, сәйкестікті ең айқын бейнелейтін R^2 мәні арқылы сәйкестік деңгейі (degree of explanation) 96,53% екендігі анықталған, бұл тәжірибелік және есептелген мәліметтердің өзара өте жақсы сәйкесетіндігін көрсетеді.

Реакция өнімдері және реакция барысында тұрақты уақыт аралығында алынған катализатор құрамы ГСХ әдісімен анықталды, одан шыққан заңдылық пен жұтылған сутек көлемінің өзара сәйкес келуі де нәтижелердің шынайылығын көрсетеді.

Алынған мәліметтер мен катализаторларды РФЭС, электронды микроскопиялық әдіс, БЭТ әдісі қатарлы осы заманғы физикалық әдістермен зерттеу нәтижелерін салыстыра отырып, ғылыми түрде жасалған талқылаулар оның шынайылығын дәлелдейді.

Жұмыстың талқылануы – диссертацияның материалдары «Химиялық реакторлар» атты 17-ші халықаралық конференцияда (Афины, Греция, 2006), жалпы және қолданбалы химия бойынша 18-ші (Москва, 2007) және 19-шы (Волгоград, 2011) Менделеев съезінде, «Мұнай өңдеу -2008» атты ғылыми –практикалық конференцияда (УФА, 2008), катализ бойынша 14-ші халықаралық конгресс «Нанокатализ» (Дальян, Қытай, 2008) симпозиумында, «Өндіріс және транспорт үшін қоршаған ортаны қорғаудың каталитикалық процестері» атты халықаралық конференцияда (Санкт-Петербург, 2007), халықаралық ғылыми –практикалық конференцияда (Алматы, 2008), «Катализаторларды дайындау әдістері мен технологиясының ғылыми негіздері» атты 6-ші Ресейлік конференциясында (Черноморский, 2008). К.И. Замараевтің 70 жылдығына арналған « Каталитикалық реакциялардың механизмі» атты 8-ші халықаралық конференцияда (Новосибирск, 2009), «Мұнай химиясының

өзекті мәселелері» атты III Ресейлік конференцияда (Звенигород, Россия, 2009) баяндалды және талданды. «Вестник Каз ҰУ» химия сериясында (Алматы, 2009), жас ғалымдарға арналған «Каталитикалық дизайн» атты 13-ші халықаралық мектеп конференциясында (Екатеринбург, Ресей, 2009) баяндалды және талданды. Соколовскийдің 100 жылдығына арналған «Катализ және электрохимиядағы инновация бойынша Еуразиялық симпозиумда» (Алматы, 2010), «Мұнай және газ өнімдеріндегі жаңа технологиялар» атты халықаралық ғылыми-практикалық конференцияда (Баку, 2010), «Мұнайхимиясы және мұнай өңдеу мәселелерін шешудегі катализ» атты Азербайжан-Россиялық симпозиумында (Баку, 2010) талқыланды. Химия және химиялық технология бойынша 1-ші реткі Ресей-Қазақстан халықаралық конференциясында (Томск, 2011), Programme innovative development problems in oil & gas industry атты 4-ші халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында (Almaty, 2012), 9-шы реткі халықаралық Mechanisms of Catalytic Reactions конференциясында (Санкт-Петербург, 2012), 2-реткі катализ бойынша "РОСКАТАЛИЗ" атты Ресей конгресінде (Самара, 2014) ауызша баяндау және постер түрінде көрсетілді.

Автордың жеке үлесі – көп жылдық ғылыми деректерді жинақтауда, тәжірибелерді орындауда және алынған нәтижелерді талқылауда, қорытындылауда автордың үлесі басым.

Диссертация тақырыбының ғылыми-зерттеу жұмыстарымен және әртүрлі Мемлекеттік бағдарламалармен байланысы – диссертациялық жұмыс «Мұнай химиясы өнімдерін синтездеу үшін крекинг, гидрлеу және дегидрлеудің жаңа катализаторларын жасау» (мемлекеттік регистрациясы №0106РК 00180, 2006-2008жж), «2007-2009 жылдары ғылым саласындағы халықаралық серіктестік» бағдарламасы бойынша «экологиялық таза бензин алу үшін жаңа катализаторларды жасау және жеңіл алкандарды дегидрлеп көмірсутек шикізаттарын алу» (мемлекеттік регистрация № 0107РК00652, 2007-2009жж.) тақырыбындағы іргелі зерттеулер бағдарламасына сай Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институтының мұнай химиясы және мұнайхимиялық синтез зертханасында, сондай-ақ, «Қазақстан Республикасында наноғылымы мен нанотехнологияны дамыту 2010-2012» бағдарламасының «Көмірсутек шикізаттарын каталитикалық терең өңдеуге арналған наноөлшемді отырғызылған метал катализаторларын синтездеу технологиясын жасау және оны жүзеге асыру» (мемлекеттік тіркеу номері №0110РК00335) (2010-2012жж) тақырыбына сай Химиялық технология және материалдар ғылыми зерттеу институтында орындалды.

Нәтижелер бойынша 26 жарияланым жасалған, мұның ішінде Thomson Reuters және Scopus мәліметтер базасына кіретін импакт-факторлы журналдарда 2 мақала, Scopus мәліметтер базасына кіретін 1 мақала, ҚР БҒМ Білім беру және ғылым саласындағы бақылау комитетімен ұсынылған тізімге кіретін журналдарда 5 мақала, 17 халықаралық және республикалық конференцияларда баяндама тезистері жарияланып, 1 авторлық куәлігі №64830 (№ 2009/0894.1, 10.07.2009) алынды.

Жұмыстың көлемі мен құрылымы – диссертация – кіріспе, әдеби шолу, тәжірибелік бөлім, зерттеу нәтижелері мен талқылаулар, қорытынды және қолданылған әдебиеттер тізімі сынды 120 беттік компьютерлік жазу мәтінінен тұрады. Мұнда 9 кесте және 35 сурет болып, қолданылған әдебиеттер тізімі отандық және шетелдік авторлар жұмыстарының 342 түпнұсқасынан тұратын ғылыми-техникалық әдебиеттер тізімін қамтыған.

Қорғауға ұсынылатын негізгі мәліметтер:

- бензиннің құрамындағы бензолды басқа ароматты қосылыстардың қатысында белсенді, селективті гидрлеу әдістері;
- бензолды гидрлеу реакциясына температураның, қысымның, еріткіштің, тасымалдағыштың әсер ету ерекшеліктері;
- дайындалған катализаторда бензолдың гидрлену механизмі;
- физикалық әдістермен анықталған катализатордың құрылымы мен белсенді беткі қабатының сипаттамасы;
- бензолды гидрлеу реакциясына модификатордың әсері;
- басқа ароматты қосылыстардың қатысында бензолды селективті гидрлеудің оңтайлы шарттары.