

АННОТАЦИЯ

Диссертационной работы на тему:
**«Ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители
для очистки моторных топлив»**

представленной на соискание степени доктора философии (PhD)
поспециальности 6D073900 – Нефтехимия
Ислам Шолпан Сапарбайқызы

Общая характеристика работы. Использование ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей для очистки моторного топлива очень актуально в контексте устойчивой энергетики и защиты окружающей среды. Моторное топливо, в частности бензин и дизельное топливо, часто содержат примеси, в виде сера и азотсодержащих соединений и ароматических углеводородов, которые при сгорании способствуют загрязнению воздуха и выбросам парниковых газов. Очистка моторных топлив с помощью ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей представляет собой потенциально эффективный метод снижения содержания загрязняющих веществ в топливе. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая растворимость и химическая селективность, эти вещества могут эффективно извлекать и удалять загрязнители, содействуя тем самым снижению негативного воздействия на окружающую среду при сжигании топлива в двигателях.

Актуальность темы исследования. Диоксид азота (NO_2), диоксид серы (SO_2) и монооксид углерода являются основными загрязнителями окружающего воздуха. Исследования контролируемого воздействия на человека показали, что эффекты SO_2 и NO_2 изменяют физиологию дыхательных путей. Учитывая катастрофическое воздействие SO_2 на людей и экосистемы, политики вводят еще более строгие правила, предписывая использовать бензин с низким содержанием серы. Европейский Союз ввел стандарт топлива Евро-5 в январе 2009 года, в котором максимальное количество серы не должно превышать 10ppm как в дизельном, так и в бензиновом топливе. В настоящее время в промышленности обычно используется процесс гидроочистки, при котором S-соединения подвергаются химической реакции с водородом в присутствии катализаторов $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ для превращения в сероводород (H_2S) и последующего удаления из товарного топлива. Для достижения надлежащего уровня с помощью гидроочистки необходимы строгие условия эксплуатации, такие как высокое давление (~ 20 МПа) и высокая температура (~ 400 °C), а также эффективный и благородный катализатор. Существуют два типа соединений серы: активные и неактивные. Основными активными соединениями серы являются простая сера, сероводород и меркаптан, которые могут быть удалены с помощью технологии гидроочистки промышленного применения. К неактивным соединениям серы, которые трудно удалить промышленным путем, относятся в основном тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и его

производные. Кроме того, удаление ароматических соединений из топлива является серьезной проблемой, так как присутствие ароматических соединений в топливе препятствует производству топлива с очень низким содержанием серы.

Ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители являются зеленой альтернативой обычным органическим растворителям. Они обладают такими уникальными свойствами как: низкая летучесть, высокая термическая стабильность и регулируемые химические характеристики. Данные растворители могут быть синтезированы из возобновляемых ресурсов, что делает их более стабильными и снижает зависимость от растворителей, получаемых из ископаемого топлива. Ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители обладают специальными свойствами, которые позволяют целенаправленно и выборочно извлекать загрязняющие вещества из моторного топлива. Данная универсальность доказывает, что они являются перспективными растворителями для разработки эффективных процессов очистки, которые могут удалять определенные примеси, не влияя на желаемые свойства топлива.

Цель работы: синтез ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей для очистки моторных топлив от соединений серы и азота. Расчет возможности очистки полученных растворителей от соединений серы и соединений азота, содержащихся в моторном топливе.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Синтез новых ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей, эффективных для экстракции, и изучение их физико-химических свойств;
- Экстракционное десульфурization и деазотирование в несколько этапов в диапазоне температур от 293,15 К до 323,15 К при атмосферном давлении ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей;
- Жидкость-жидкость оценка эффективности растворенных веществ в процессе экстракции с помощью значений коэффициента массового распределения (β) и селективности (S) и их сравнение;
- Исследование кинетических параметров, а также соотношений температуры и массы для определения оптимальных условий экстракции. Оценка коэффициентов активности компонентов смеси с использованием экспериментальных данных моделей NRTL и COSMO-RS и демонстрация баланса жидкости и жидкости тройной системы.

Объект исследования: Ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители на основе бетаина (ГЭР), хлорид 1-бутил-3- метилимидазолия, этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия, бетаин:глицерин [1:2] и бетаин:этиленгликоль [1:3].

Область исследования: Ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители обладают уникальными химическими свойствами и предоставляют перспективные возможности для эффективного удаления загрязнителей из моторных топлив. Исследования в этой области охватывают широкий спектр аспектов, начиная от разработки оптимальных составов

растворов до изучения механизмов взаимодействия с различными загрязнителями. Важной частью этого исследовательского направления является также оценка экологических и экономических преимуществ использования данных методов очистки, а также интеграция разработанных технологий в промышленные процессы нефтепереработки. Подходы, основанные на ионных жидкостях и эвтектических растворителях, позиционируются как перспективное решение для сокращения вредного воздействия топливных выбросов на окружающую среду и повышения стандартов чистоты и эффективности моторных топлив. Это взаимодействие с нефтяной промышленностью не только поддерживает инновационные методы очистки, но также влияет на общую устойчивость топливной отрасли в условиях стремительных изменений в требованиях к экологической безопасности и устойчивости производства топлива.

Научно-технический уровень исследования и метрологическое обеспечение научно-исследовательской работы. В ходе научно-исследовательской работы были использованы классические и современные физико-химические методы исследования. Синтез зеленых растворителей проведен в лаборатории кафедры Химической и биохимической инженерии Казахского Национального Технического университета им. К. И. Сатпаева, на базе Лаборатории Реакций и Технологической Инженерии, Университета Лотарингии (г. Нанси, Франция), с применением физико-химических методов. В частности, использовались следующие методы подготовки и исследования образцов:

- бетаин:глицерин [1:2] и бетаин:этиленгликоль [1: 3] баланс жидкости и жидкости (LLE) шесть тройных систем {тиофен + бетаин: глицерин [1: 2] и бетаин: этиленгликоль [1:3] + n-гептан}, {пиридин + бетаин: глицерин [1: 2] и бетаин: этиленгликоль [1:3] + n-гептан} и {толуол + бетаин:глицерин [1:2] и бетаин:этиленгликоль [1: 3]}.

- Состав образцов исследовался с помощью газовой хроматографии (Perichrom 2100), оснащенной детектором FID, для количественного определения органических соединений.

- В этой работе фазовые диаграммы версии C30 были определены программным обеспечением COSMOtherm. В базе данных COSMOtherm были получены результаты тиофена, толуола, пиридина, глицерина и этиленгликоля.

Научная новизна полученных экспериментальных результатов:

- Впервые была использована равновесная жидкость, состоящая из n-гептана, бетаина:глицерина [1:2] или бетаина:этиленгликоля [1:3] и тиофена, пиридина или толуола, в модели COSMO-RS для оценки коэффициентов активности компонентов в смесях.

- Для систем с высоким коэффициентом массы распределения растворенного вещества (β) и значениями селективности (S), рассчитанными на основе экспериментальных данных, было показано, что бетаин:этиленгликоль [1:3] более эффективен для извлечения пиридина или тиофена из алифатической среды чем бетаин:глицерин

- Модель NRTL позволила с хорошей точностью продемонстрировать

баланс жидкости и жидкости в шести тройных системах, исследованных в этой работе. Тройные системы, содержащие тиофен и пиридин, были предложены в модели COSMO-RS.

- Были отобраны самые высокие степени экстракции глубоких эвтектических растворителей и ионных жидкостей, из которых впервые был получен растворитель, и изучена эффективность их селективности.

Практическая значимость работы. Соединения серы и азота в моторном топливе, в частности в бензине и дизельном топливе, могут способствовать загрязнению воздуха при сгорании в двигателях. Во многих странах действуют строгие правила относительно предельно допустимых уровней этих загрязняющих веществ в топливе для сокращения выбросов и защиты качества воздуха. Очистка с помощью глубоких эвтектических растворителей и ионных жидкостей помогает выполнить эти нормативные требования, эффективно удаляя эти примеси. При горении соединения серы и азота в моторном топливе образуют вредные выбросы, такие как диоксид серы (SO_x) и оксиды азота (NO_x). Эти выбросы не только наносят вред окружающей среде, но также могут снизить производительность двигателя. Очистив топливо с помощью глубоких эвтектических растворителей и ионных жидкостей, можно повысить эффективность сгорания и сократить выбросы, что особенно важно для соблюдения стандартов выбросов и повышения экономии топлива.

Соединения серы и азота могут отравлять каталитические нейтрализаторы в автомобилях. Эти катализаторы необходимы для сокращения вредных выбросов, и их производительность может ухудшиться при воздействии нечистого топлива. Очистка с помощью глубоких эвтектических растворителей и ионных жидкостей помогает защитить эти катализаторы и продлевает срок их службы, экономя при этом затраты на обслуживание и замену. Чистые виды топлива с пониженным содержанием серы и азота приводят к снижению выбросов диоксида серы и оксидов азота, которые являются основным компонентом кислотных дождей и смога.

Очистка соединений серы и азота из моторного топлива глубокими эвтектическими растворителями имеет ряд практических значений: соблюдение правил охраны окружающей среды, повышение эффективности двигателя, защита катализаторов, снижение вредных выбросов, продление срока службы двигателя, поддержание стабильности топлива, повышение качества и производительности топлива. Эти преимущества делают очистку на основе ГЭР и ИЖ важным шагом в производстве более чистого и эффективного моторного топлива.

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту:

- В первой части работы синтезированы ионные жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид и 1-этил-3-метилимидазолий этилсульфат изучены их физико-химические свойства. Кроме того, они были проанализированы с помощью методов ЯМР и ИК-спектрометрами, чтобы определить экстрактивные свойства полученных растворителей;

- Во второй части был исследован жидкостно-жидкостной фазовый баланс при атмосферном давлении 298,15 К следующих тройных смесях:

{тиофен + n-гептан + бетаин: глицерин [1: 2]}, {пиридин + n-гептан + бетаин:глицерин [1: 2]}, {толуол + n-гептан + бетаин: глицерин [1: 2]}, {тиофен + n-гептан + бетаин: этиленгликоль [1: 3]}, {пиридин + n-гептан + бетаин: этиленгликоль [1:3]} и {толуол + n-гептан + бетаин:этиленгликоль [1: 3]};

- Составы равновесных фаз были определены с помощью газовой хроматографии. В результате расчета коэффициентов распределения и селективности была оценена эффективность экстракции.

- Были изучены кинетические параметры, а также отношения температуры и массы для определения оптимальных условий экстракции. Проведен анализ экспериментальных данных с использованием моделей NRTL и COSMO-RS.

- Результаты получения синтетического топлива с использованием выбранных ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей представляются при оптимальных условиях с использованием одно-или трехступенчатой экстракции.

Связь темы с научно-исследовательскими работами и Государственными программами. Работа выполнялась в рамках грантовых проектов, финансируемых МОН РК: № AP05132833 по теме: «Металлосодержащие ионные жидкости для экстрактивной десульфуризации и денитрогенизации моторных топлив», № AP08857516 по теме: «Металлосодержащие ионные жидкости в агрохимии» в 2018-2021г, № AP19676664 по теме: «Глубокие эвтектические растворители для десульфуризации топлив» в 2023-2025г.

Личный вклад автора, публикации и апробация практических результатов работы. Личный вклад автора заключается в анализе литературных исследований, выполнении экспериментальной части работы и физико-химических методов анализа, обобщении и интерпретации полученных экспериментальных данных и выводов.

Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в соавторстве в 10 публикациях, в том числе в 2 статьях в международных научных изданиях, входящих в базу данных Scopus; в 2 статьях в журнале, рекомендованном Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК; в 6 материалах международных и республиканских научных конференций.