

Философия докторы (PhD) академиялық дәрежесін алу үшін
«6D073900 – Мұнайхимия» мамандығы
бойынша жазылған диссертациялық жұмысқа

АНДАТПА

Ислам Шолпан Сапарбайқызы

«Мотор отындарын тазартуға арналған иондық сұйықтықтар және терең эвтектикалық еріткіштер»

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Мотор отындарын тазарту үшін иондық сұйықтықтарды және терең эвтектикалық еріткіштерді пайдаланудың зерттеу тақырыбы тұрақты энергия және қоршаған ортаны қорғау контекстінде өте өзекті болып табылады. Мотор отынында, атап айтқанда бензин мен дизель отынында көбінесе күкірт және құрамында азот бар қосылыстар мен хош иісті көмірсутектер түріндегі қоспалар болады, олар жанған кезде ауаның ластануына және парниктік газдардың шығарылуына ықпал етеді. Қозғалтқыш отындарын иондық сұйықтықтармен және терең эвтектикалық еріткіштермен тазарту отынның ластаушы заттарын азайтудың тиімді әдісі болып табылады. Жоғары ерігіштік және химиялық селективтілік сияқты бірегей қасиеттеріне байланысты бұл заттар ластаушы заттарды тиімді түрде шығарып, алып тастай алады, осылайша қозғалтқыштарда отын жағу кезінде қоршаған ортаға теріс әсерді азайтуға көмектеседі.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Азот диоксиді (NO_2), күкірт диоксиді (SO_2) және көміртегі тотығы – барлығы қоршаған ауаны айтарлықтай ластаушы заттар. Адамға бақыланатын әсер ету зерттеулері SO_2 және NO_2 эксперименттік әсерлері тыныс алу жолдарының физиологиясын өзгертетінін көрсетті. SO_2 -нің адамдар мен экожүйелерге апатты әсерін ескере отырып, саясаткерлер күкірті аз бензинді қолдануға нұсқау бере отырып, одан да қатаң ережелер енгізеді. Еуропалық Одақ Еуро-5 отын стандартын 2009 жылдың қаңтарында енгізді, ол дизельде де, бензинде де 10 ppm күкірттің максималды мөлшерін талап етеді. Қазіргі уақытта өнеркәсіпте әдетте мазуттардың гидрокүкіртсіздендіру процесі (ГКС) қолданылады, онда S-қосылыстары күкіртсутекке (H_2S) айналу және кейіннен тауарлық отыннан шығару үшін Co-Mo/ Al_2O_3 немесе Ni-Mo/ Al_2O_3 катализаторларының қатысуымен сутегімен химиялық реакцияға ұшырайды. ГКС көмегімен тиісті деңгейіне жету үшін жоғары қысым (~20 МПа) және жоғары температура (~400 °C) және тиімді және асыл катализатор сияқты қатаң жұмыс жағдайлары қажет. Күкірт қосылыстарының екі түрі бар: белсенді күкірт қосылыстары және белсенді емес күкірт қосылыстары. Күкірттің негізгі белсенді қосылыстары қарапайым күкірт, күкіртсутек және меркаптан болып табылады, оларды гидрокүкіртсіздендіру технологиясы (ГКС) арқылы өнеркәсіптік қолдану арқылы жоюға болады. Өнеркәсіптік жолмен жою қиын белсенді емес күкірт қосылыстарына негізінен тиофен, бензотиофен,

дибензотиофен және оның туындылары жатады. Сонымен қатар, ароматты қосылыстарды отыннан алып тастау маңызды мәселе болды. Себебі отында ароматты қосылыстардың болуы өте төмен күкіртті отын өндіруге кедергі келтіреді.

Иондық сұйықтықтар мен терең эвтектикалық еріткіштер кәдімгі органикалық еріткіштерге жасыл балама еріткіш болып табылады. Олар төмен ұшқыштық, жоғары термиялық тұрақтылық және реттелетін химиялық сипаттамалар сияқты бірегей қасиеттерге ие. Бұл еріткіштерді жаңартылатын ресурстардан синтездеуге болады, бұл оларды тұрақтырақ етеді және қазба отынынан алынатын еріткіштерге тәуелділікті азайтады. Иондық сұйықтықтар мен терең эвтектикалық еріткіштерді мотор отындарынан ластаушы заттарды мақсатты және іріктеп алуға мүмкіндік беретін арнайы қасиеттерге ие. Бұл әмбебаптық оларды жанармайдың қажетті қасиеттеріне әсер етпестен белгілі бір қоспаларды кетіре алатын тиімді тазалау процестерін әзірлеуге перспективті еріткіштер екендігін дәлелдейді.

Жұмыстың мақсаты: Қозғалтқыш отындарын күкірт пен азот қосылыстарынан тазарту үшін иондық сұйықтықтар мен терең эвтектикалық еріткіштерді синтездеу. Алынған еріткіштердің мотор отының құрамындағы күкірт қосылыстары мен азот қосылыстарынан тазарту мүмкіндігін есептеу.

Мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

- Экстракцияға тиімді жаңа иондық сұйықтар мен терең эвтектикалық еріткіштердің синтезі және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу;
- Иондық сұйықтықтар және терең эвтектикалық еріткіштердің атмосфералық қысым кезінде 293,15 К-нен 323,15 К-ге дейінгі температура диапазонында бірнеше сатыда экстрактивті күкіртсіздендіру және азотсыздандыру;
- Сұйық-сұйықтық экстракция процессіндегі еріген заттардың массалық таралу коэффициенті (β) және селективтілік (S) мәндері арқылы тиімділігін бағалау және оларды салыстыру;
- Оңтайлы экстракция жағдайларын анықтау үшін кинетикалық параметрлер, сондай-ақ температура мен массалық қатынастары зерттеу. Эксперименттік деректерді NRTL және COSMO-RS модельдерін қолдану арқылы қоспаның құрамдас бөліктерінің белсенділік коэффициенттерін бағалау және үштік жүйенің сұйық-сұйықтық тепе-теңдігін көрсету.

Зерттеу нысаны: Иондық сұйықтықтар және терең бетаин негізіндегі эвтектикалық еріткіштер, яғни 1-бутил-3-метилимидазолий хлориді, 1-этил-3-метилимидазолий этилсульфаты, бетаин:глицерин [1:2] және бетаин:этиленгликоль [1:3].

Зерттеу аймағы. Иондық сұйықтықтар мен терең эвтектикалық еріткіштер бірегей химиялық қасиеттерге ие және мотор отындарынан ластаушы заттарды тиімді жою үшін перспективалық мүмкіндіктер береді. Бұл саладағы зерттеулер ерітінділердің оңтайлы құрамын жасаудан бастап әртүрлі ластаушы заттармен өзара әрекеттесу механизмдерін зерттеуге дейінгі көптеген аспектілерді қамтиды. Бұл зерттеу бағытының маңызды бөлігі сонымен қатар

осы тазарту әдістерін қолданудың экологиялық және экономикалық артықшылықтарын бағалау, сондай-ақ дамыған технологияларды өнеркәсіптік мұнай өңдеу процестеріне біріктіру болып табылады. Иондық сұйықтықтар мен эвтектикалық еріткіштерге негізделген тәсілдер отын шығарындыларының қоршаған ортаға зиянды әсерін азайту және мотор отынының тазалығы мен тиімділігі стандарттарын жақсарту үшін перспективалық шешім ретінде орналастырылған. Мұнай өнеркәсібімен бұл өзара әрекеттесу тазартудың инновациялық әдістерін қолдап қана қоймайды, сонымен қатар экологиялық қауіпсіздік пен отын өндірісінің тұрақтылығына қойылатын талаптардың тез өзгеруі жағдайында отын өнеркәсібінің жалпы тұрақтылығына әсер етеді.

Зерттеудің ғылыми-техникалық деңгейі және ғылыми-зерттеу жұмысының метрологиялық қамтамасыз етілуі. Ғылыми-зерттеу жұмысы барысында классикалық және заманауи физика-химиялық зерттеу әдістері пайдаланылды. Берілген жасыл еріткіштердің синтезі Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университетінің Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасының зертханасында, Реакциялар және технологиялық инженерия зертханасы, Лотарингия Университеті, (Нанси қаласы, Франция) зертханасы базасында, физика-химиялық әдістерді қолдана отырып, зерттелді. Атап айтқанда, үлгілерді дайындау мен зерттеудің келесі әдістері қолданылды:

- бетаин:глицерин [1:2] және бетаин:этиленгликоль [1:3] сұйықтық-сұйықтық тепе-теңдігі (LLE) алты үштік жүйе {тиофен + бетаин: глицерин [1: 2] және бетаин: этиленгликоль [1: 3] + n-гептан}, {пиридин + бетаин: глицерин [1: 2] және бетаин:этиленгликоль [1: 3] + n-гептан } және {толуол + бетаин:глицерин [1:2] және бетаин:этиленгликоль [1:3]}.

- үлгілердің құрамы органикалық қосылыстарды сандық анықтау үшін FID детекторымен жабдықталған газ хроматографиясы (Perichrom 2100) арқылы зерттелді.

- Бұл жұмыста фазалық диаграммалар C30 нұсқасы COSMOtherm бағдарламалық жасақтамасы арқылы анықталды. COSMOtherm дерекқорында тиофен, толуол, пиридин, глицерин және этиленгликольдің COSMO нәтижелері жасалды. Бетаиннің COSMO файлдары Gaussian 09 Revision D.01 көмегімен жасалды. Тығыздықтың функционалдық теориясы (DFT) BVP86/TZVP/DGA1 теориялық деңгейінде конвергенция әдісі үшін тығыз өзіндік консистенциялы өрісті (SCF) және фитинг жиынтығы үшін DGA1 арқылы орындалды.

Алынған тәжірибелік нәтижелердің ғылыми жаңалығы

– Алғаш рет тепе-теңдік сұйықтық n-гептан, бетаин:глицерин [1:2] немесе бетаин:этиленгликоль [1:3] және тиофен немесе пиридин немесе толуолдан тұратын алты үштік жүйенің сұйықтығы Cosmo-RS моделі қоспалардағы компоненттердің белсенділік коэффициенттерін бағалау үшін қолданылды.

– Берілген жүйелер үшін еріген заттың таралуының массалық қатынасы (β) және эксперименттік мәліметтер негізінде есептелген селективтілік мәндері (S) бетаин:этиленгликоль [1:3] пиридинді немесе тиофенді

алифатты ортадан алу үшін тиімдірек екенін көрсетті.

– NRTL моделі осы жұмыста зерттелген алты үштік жүйеде сұйықтық-сұйықтық тепе-теңдігін жақсы дәлдікпен көрсетуге мүмкіндік берді. Құрамында тиофен мен пиридин бар үштік жүйелер COSMO-RS моделінде ұсынылды.

– Алғаш алынған терең эвтектикалық еріткіштер мен иондық сұйықтықтарды ең жоғарғы экстракциялау дәрежесін таңдап алынып, олардың экстрактивтілік тиімділігі зерттелді.

Жұмыстың практикалық маңызы

Бензин және дизель сияқты мотор отынындағы күкірт пен азот қосылыстары қозғалтқыштарда жанған кезде ауаның ластануына ықпал етуі мүмкін. Көптеген елдерде шығарындыларды азайту және ауа сапасын қорғау үшін отындағы осы ластаушы заттардың шекті рұқсат етілген деңгейлері туралы қатаң ережелер бар. Терең эвтектикалық еріткіштермен және иондық сұйықтықтар негізіндегі тазарту осы қоспаларды тиімді жою арқылы осы нормативтік талаптарды орындауға көмектеседі. Мотор отынындағы күкірт пен азот қосылыстары жану кезінде күкірт диоксиді (SO_x) және азот оксидтері (NO_x) сияқты зиянды шығарындылардың пайда болуына әкелуі мүмкін. Бұл шығарындылар қоршаған ортаға зиян келтіріп қана қоймайды, сонымен қатар қозғалтқыштың өнімділігі мен өнімділігін төмендетуі мүмкін. Жанармайды терең эвтектикалық еріткіштермен және иондық сұйықтықтармен тазарту көмегімен тазарту арқылы жану тиімділігін арттыруға және шығарындыларды азайтуға болады, бұл әсіресе шығарындылар стандарттарын орындау және отын үнемдеуді жақсарту үшін маңызды.

Күкірт пен азот қосылыстары көліктердегі каталитикалық түрлендіргіштерді улауы мүмкін. Бұл катализаторлар зиянды шығарындыларды азайту үшін өте маңызды және олардың өнімділігі таза емес отынға ұшыраған кезде нашарлауы мүмкін. Терең эвтектикалық еріткіштермен және иондық сұйықтықтармен тазарту бұл катализаторларды қорғауға көмектеседі және қызмет көрсету және ауыстыру шығындарын үнемдей отырып, олардың қызмет ету мерзімін ұзартады. Күкірт пен азот мөлшері төмендетілген таза отындар қышқыл жаңбыр мен түтінге негізгі үлес қосатын күкірт диоксиді мен азот оксидтерінің шығарындыларының төмендеуіне әкеледі.

Терең эвтектикалық еріткіштерді пайдалана отырып, мотор отындарынан күкірт пен азот қосылыстарын тазарту қоршаған ортаны қорғау ережелерін сақтауда, қозғалтқыштың тиімділігін арттыруда, катализаторларды қорғауда, зиянды шығарындыларды азайтуда, қозғалтқыштың қызмет ету мерзімін ұзартуда, отынның тұрақтылығын сақтауда, отын сапасы мен өнімділігін арттыруда практикалық маңызы бар. Бұл артықшылықтар Терең эвтектикалық еріткіштер және иондық сұйықтықтар негізіндегі экстракциялау таза және тиімдірек мотор отынын өндірудегі маңызды қадамға айналдырады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер (дәлелденген ғылыми гипотезалар және жаңа білім болып табылатын басқа тұжырымдар):

- Жұмыстың бірінші бөлімінде иондық сұйықтықтар 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид және 1-этил-3-метилимидазолий этилсульфат иондық сұйықтары синтезделіп, сәйкесінше олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Сонымен қатар олар ^1H және ^{13}C ЯМР және ИҚ- Фурье спектрометр әдістері арқылы талданып, алынған еріткіштердің экстрактивтік қасиеттері анықталды;

- Екінші бөлімінде сұйықтық-сұйықтық фазалық тепе-теңдігі атмосфералық қысымда 298,15 К температурада келесі үштік қоспаларда зерттелді: {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]} және {толуол +n-гептан+ бетаин:этиленгликоль [1:3]}.

- Тепе-теңдік фазаларының құрамдары газ хроматография арқылы анықталды. Таралу коэффициенттер мен селективтілікті есептеу нәтижесінде экстракция тиімділігі бағаланды.

- Оңтайлы экстракция жағдайларын анықтау үшін кинетикалық параметрлер, сондай-ақ температура мен массалық қатынастары зерттелді. Эксперименттік деректер NRTL және COSMO-RS модельдерін қолдану арқылы салыстырылды.

- Таңдалған иондық сұйықтықтарды және терең эвтектикалық еріткіштерді пайдалана отырып, синтетикалық отынды алудың нәтижелері оңтайлы жағдайларда бір немесе үш сатылы экстракцияларды қолдана отырып ұсынылады.

Негізгі ғылыми жұмыстар жоспарымен байланысы

Ұсынылған диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы ғылым және жоғары білім министрлігі, Ғылым комитетінің нысаналы қаржыландыруының AP05132833 «Мотор отындарын экстрактивтік күкіртсіздендіру және азотсыздандыру үшін құрамында металы бар ионды сұйықтықтар», AP08857516 «Ауылшаруашылық химиясындағы металды құрайтын иондық сұйықтықтар» атты 2018-2021ж., № AP19676664 тақырыбы: "Отынды күкіртсіздендіруге арналған терең эвтектикалық еріткіштер" 2023-2025ж. нысаналы қаржыландыру жобасы аясында орындалды.

Автордың жеке үлесі, жарияланымдары және жұмыстың практикалық нәтижелерін сынақтан өткізу. Автордың жеке үлесі-әдеби зерттеулерді талдау, жұмыстың эксперименттік бөлігін және талдаудың физика-химиялық әдістерін орындау, алынған эксперименттік мәліметтер мен тұжырымдарды жалпылау және түсіндіру.

Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері бірлескен 10 авторлық басылымда, оның ішінде Scopus мәліметтер базасына кіретін халықаралық ғылыми басылымдарда 2 мақала; ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда 2 мақала; халықаралық және республикалық ғылыми конференциялардың 6 материалында жарияланды.