

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 8D07108 – «Основные процессы синтеза и производства новых органических и полимерных материалов»

Әкімбек Арайлым Өтегенқызы

БИОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ ВЫСОКОСЕРНИСТОЙ НЕФТИ ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Актуальность. Актуальность разработки новых технологий удаления серы из топлива связана с ужесточением экологических требований. В ЕС и Японии содержание серы в бензине и дизельном топливе не должно превышать 10 ppm, в США 15 ppm. В то же время в некоторых видах нефти, добываемых в Казахстане, содержание серы достигает 1,6-2,2 % по массе, что на несколько порядков больше установленных норм. Это снижает конкурентоспособность казахстанской нефти на международном рынке и экспортный потенциал страны. Высокое содержание сернистых соединений в тяжелых нефтях Казахстана ухудшает качество топлива, вызывает коррозию оборудования и приводит к выбросам SO₂, что негативно отражается на экологии. Существующие промышленные технологии, обеспечивают эффективное удаление легких форм серы, однако требуют высоких затрат, такие как: высокие температуры (300 до 400 °C) и давление (2-8 МПа), использования водорода и дорогостоящих катализаторов, избытка окислителей и стадии разделения продуктов, регенерации и контроль потерь растворителя, что снижает их экономическую целесообразность при переработке тяжелых нефтей.

В связи с этим актуальным направлением является разработка альтернативных, более экологичных и экономически оправданных методов десульфуризации, способных обеспечивать селективное удаление серы при минимальном разрушении углеводородной матрицы. Одним из перспективных подходов является биодесульфуризация, основанная на способности микроорганизмов при оптимальных условиях селективно окислять серу в составе органических соединений. В данной работе предложено использовать технологию биодесульфуризации нефти и нефтяных продуктов в сочетании с глубокими эвтектическими растворителями в составе питательных сред и оптимальным режимом для стимулирования роста серо окисляющих микроорганизмов и повышения биодоступности органосернистых соединений. Такой подход сочетает в себе экологическую безопасность, технологическую эффективность и возможность интеграции разработанной технологии в существующие схемы нефтепереработки, что определяет его высокую актуальность для решения проблемы глубокой десульфуризации высокосернистых нефтей Казахстана и соответствует цели устойчивого развития 7 – «Доступная и чистая энергия».

Цель исследования. Разработка и обоснование химико-технологической биодесульфуризации тяжелых высокосернистых нефтей Казахстана на основе синтезированных глубоких эвтектических растворителей и включения их в состав десульфуризационных систем для интенсификации и оптимизации биодесульфуризационного процесса.

Задачи исследования:

1 Синтез и характеристика глубоких эвтектических растворителей, оценка их влияния на рост, метаболическую активность изолированных и коллекционных микроорганизмов при биодесульфуризации тяжелой высокосернистой нефти.

2 Выделение и изучение штаммов микроорганизмов из образцов сырой высокосернистой нефти Казахстана. Выявление культурально-технологических свойств изолированных штаммов путем аэробных процессов.

3 Исследование десульфуризационной активности микроорганизмов при обработке высокосернистой нефти и установление их роли в процессах окисления и восстановления серосодержащих соединений.

4 Исследование эффективности десульфуризации нефти при совместном применении глубоких эвтектических растворителей и микроорганизмов.

В рамках исследования глубокие эвтектические растворители рассматриваются не только как вспомогательные реагенты, но и как ключевые элементы методологии, обеспечивающие двойной эффект:

– стимуляцию роста и метаболической активности изолированных и коллекционных микроорганизмов за счет модификации условий в десульфуризационной среде;

– повышение доступности органосернистых соединений в нефтяной матрице для биокаталитического разложения.

Такое совместное применение ГЭР позволяет объединить преимущества химических и биотехнологических подходов, позволяя создавать более эффективные и экологически безопасные технологии десульфуризации тяжёлых высокосернистых нефтей.

Методы исследований. Исследования были основаны на применении следующих методов:

– газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-МС с ПИД Agilent 7890В) для качественного и количественного анализа сернистых соединений в нефтяных образцах;

– микробиологические методы выделения и культивирования для изоляции штаммов сероокисляющих микроорганизмов из нефтяных проб и их идентификации с использованием морфологических, культуральных и биохимических признаков;

– спектрофотометрический метод (Jenway 7315) на основе измерения оптической плотности (D_{opt}) при длине волны 600 нм для оценки влияния тяжёлых металлов на рост изолированных бактериальных культур;

- генетическая идентификация микроорганизмов на основе анализа нуклеотидной последовательности фрагмента гена 16S rRNA;
- синтез глубоких эвтектических растворителей для получения целевых композиций в заданных молярных соотношениях;
- экспериментальные испытания по биодесульфуризации для оценки эффективности удаления сернистых соединений в лабораторных условиях, а также для оптимизации технологических параметров процесса.

энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ для определения массовой доли серы в биодесульфуризационной системе на основе ГЭР с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора «Спектроскан S».

На защиту выносятся следующие положения:

1. Состав полученных глубоких эвтектических растворителей на основе бетаина:глицерина (Bet+Gly) (1:2), лимонной кислоты:глицерина (CA+Gly) (1:4), тетрабутиламмония хлорида: молочной кислоты (TBAC+La) (1:2), Холин хлорида:этиленгликоля (ChCl+EG) (1:2), тетрабутиламмоний бромида:изопропанола (TBAB+isopropanol) (1:2);

Результаты изучения колонизации нефтей нефте- и серо окисляющими микроорганизмами, определения их культуральных и технологических свойств, генетическая идентификация активных штаммов микроорганизмов на основе анализа нуклеотидной последовательности фрагмента гена 16S rRNA, спектрофотометрического анализа ($\lambda=600$ нм) влияния тяжелых металлов на рост изолированных микроорганизмов;

3. Использование глубоких эвтектических растворителей на основе бетаина:глицерина (Bet+Gly) (1:2), лимонной кислоты:глицерина (CA+Gly) (1:4) в сочетании с штаммами аборигенных микроорганизмов *B. cereus* (SFN-2), *B. thuringiensis* (SFN-3) для десульфуризации нефти (до 82,35 %), тогда как использование штаммов SFN-1, H-1, H-4, F-1, F-2, E-1 и H-2 показали серо восстанавливающие способности;

4. Результаты применения композиции глубоких эвтектических растворителей на основе бетаина:глицерина (Bet+Gly) (1:2), лимонной кислоты:глицерина (CA+Gly) (1:4) в сочетании с аборигенными сероокисляющими микроорганизмами *B. cereus* (SFN-2), *B. thuringiensis* (SFN-3) и коллекционными микроорганизмами *P. aeruginosa* B-5807, *Rh. erythropolis* AC-1039, *P. putida* B-1827 в процессе биодесульфуризации нефти (удаление серы до 96,3 %).

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые:

- установлена возможность применения глубоких эвтектических растворителей в составе десульфуризационных питательных систем для изолированных и коллекционных микроорганизмов;

- интенсификация процессов биодесульфуризации тяжелых высокосернистых нефтей осуществлена на основе применения глубоких эвтектических растворителей в составе десульфуризационных систем.

2. Впервые показано, что введение глубоких эвтектических растворителей в питательную среду обеспечивает:

- формирование десульфуризационной среды;
- существенное повышение скорости роста и метаболической активности нефте- и сероокисляющих микроорганизмов за счет оптимизации физико-химических условий их культивирования.

3. На основании комплексных исследований нефтей месторождения Каражанбас впервые выявлено, что использование глубоких эвтектических растворителей способствует увеличению биомассы, повышению активности ферментных систем, участвующих в десульфуризации, а также расширяет спектр сернистых соединений, подвергающихся биокаталитическому разложению. Полученные результаты подтверждают, что разработанный подход обладает высокой потенциальной способностью для создания экологически безопасных и энергоэффективных технологий глубокой очистки нефти от серы, что соответствует цели устойчивого развития 7 – «Доступная и чистая энергия».

Практическая значимость работы.

Предложенный в работе метод биодесульфуризации с использованием глубоких эвтектических растворителей открывает новые возможности для повышения эффективности процессов очистки высокосернистых нефтей. Добавления ГЭР не изменяет саму нефтяную матрицу, а создает оптимальные условия для роста и активности сероокисляющих микроорганизмов, что в итоге облегчает им доступ к серосодержащим соединениям и ускоряет их разложение.

Такой подход позволяет:

- снижать энергозатраты;
- обходиться без агрессивных реагентов, минимизируя воздействие негативных факторов на окружающую среду;
- сохранять высокую степень очистки нефтей от сераорганических соединений.

Полученные результаты могут быть применены на макроуровне для удаления серы на основе разработанной химико-биотехнологической десульфуризации высокосернистых тяжелых нефтей.

Личный вклад автора, публикации и апробация практических результатов исследования.

Личный вклад автора состоит в проведении анализа и критической оценке данных научной литературы, выполнении экспериментальных исследований, использовании физико-химических, биотехнологических методов анализа, а также в систематизации и интерпретации полученных результатов с последующим формулированием обоснованных научных выводов.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus. В журнале *Neliyon*, квартиль Q1, перцентиль 83 %:

Akimbek A.O., Jamalova G.A., Yernazarova A.K., Kaiyrmanova G.K., Yelikbayev B.K., Pagano M.C., Zazybin A.G., Rafikova K.S. Biodesulfurization of high-sulfur oil from the Karazhanbas field of Kazakhstan with deep eutectic solvents. *Heliyon*, 2025, Volume 11, Issue 2, 30 January 2025, e41877. DOI: 10.1016/j.heliyon.2025.e41877. (**Scopus, WoS**).

А также результаты исследования были апробированы на международных и национальных научных форумах: **Frontier Symposium of Engineered Science**, 23-29 июня 2024 г., Астана, Казахстан. *Biodesulfurization of high-sulfur oil from the Karazhanbas field by Deep Eutectic Solvents*. Авторы: Akimbek A.O., Jamalova G.A., Rafikova Kh.S., Yernazarova A.K., Yelikbayev B.K., Kaiyrmanova G.K., Pagano M.C., Islam S., Nauryzova S., Kerimkulova A., Selenova V. (устный доклад).

Кроме того, были опубликованы работы в качестве соавторов двух статей, опубликованных в международных рецензируемых журналах *Environmental Monitoring and Assessment* (Q3, Scopus, Web of Science) и *ChemistrySelect* (Q3, Scopus, Web of Science). Данные статьи выполнены в рамках других научных проектов, близких по тематике, и отражают научную активность автора в смежных областях:

1. В журнале *CiteScore* (Scopus, 2025) квартиль журнала Q2, процентиль 73 %. Uzcan F., Joldybayeva S., **Akimbek A.**, et al. A very simple and sensitive perlargonic acid based liquid phase microextraction of erythrosine from food and water samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, 197, 569 (2025). DOI: 10.1007/s10661-025-13954-2. (**Scopus, WoS**).

В журнале *ChemistrySelect*, квартиль журнала Q3, процентиль 45 %. Uğur Işık, Khadichakhan Rafikova, Nermin Meriç, Remziye Güzel, Aygul Kerimkulova, **Arailym Akimbek**, Veysi Okumuş, Feyyaz Durap, Cezmi Kayan, Murat Aydemir. Half-sandwich ruthenium (II) and iridium (III) complexes of imidazole based phosphinite ligands: antioxidant and antibacterial activities as well as electrochemical properties. *ChemistrySelect*, Volume 9, Issue 6, February 12, 2024, e202304785. DOI: 10.1002/slct.202304785. (**Scopus, WoS**).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает введение (9 стр.), 3 главы (158 стр.), заключение (3 стр.) и библиографический указатель литературы, включающий 507 наименований (37 стр.). Общий объем составляет 208 стр. компьютерного текста, в которых приведены 38 таблиц, 70 рисунков.