

## АННОТАЦИЯ

диссертационной работы Егембердиевой Салтанат Жумабековны на тему «Разработка технологии производства бутиловых спиртов методом гидрирования карбонилсодержащих соединений» представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072100 «Химическая технология органических веществ»

**Актуальность темы.** Экономически целесообразна разработка высокоэффективных катализаторов и новых технологий производства бутилового спирта на основе местных вторичных ресурсов.

Насыщенные альдегиды ациклического ряда получают гидроформилированием ненасыщенных углеводородов, а оксипродукты его переработки (спирты, полуацетали, ацетали и др.) давно привлекают внимание исследователей, например, исходной формой синтеза новых органических соединений, содержащих оксигруппу, с использованием в качестве сырья жирных альдегидов. В нефтехимической промышленности альдегиды получают по технологии оксосинтеза путем гидроформилирования ненасыщенных этиленовых углеводородов. Основным сырьем для получения бутиловых спиртов является масляный альдегид, который образуется при гидроформилировании пропилена.

Крупнейшими производителями бутиловых спиртов являются США, Китай, Германия, Япония, Малайзия, Россия и многие другие страны. В настоящее время производство бутиловых спиртов из органических оксосоединений в Казахстане отсутствует. Устойчивая тенденция роста потребления бутиловых спиртов объясняется ростом количества химических предприятий в Республике Казахстан.

Процессы гетерогенного каталитического гидрирования органических карбонилсодержащих соединений в соответствующие спирты часто протекают в жестких условиях (высокие температуры и давления), поэтому проведение новых путей гидрирования в мягких условиях (низкие значения температуры и давления) и использование в качестве растворителя сверхкритической жидкости воды является одним из основных направлений «зеленой химии».

В соответствии с Указом Президента Республики Казахстан от 30 мая 2013 года № 577 «О концепции по переходу Республики Казахстан к «зеленой экономике». В соответствии с Законом Республики Казахстан от 28 апреля 2016 года № 506-V ЗРК «О внесении изменений и дополнений в некоторые законодательные акты Республики Казахстан по вопросам перехода Республики Казахстан к «зеленой экономике». Мероприятия по переходу к «зеленой экономике» по направлениям снижения загрязнения воздуха и эффективного управления экосистемами будут осуществляться в соответствии с концепцией.

В настоящее время благодаря высокой активности, двухкомпонентные скелетные никелевые катализаторы находят широкое применение в химико-фармацевтической, нефтехимической и лакокрасочной промышленности.

Скелетно-никелевые катализаторы проявляют высокую активность и избирательность в реакциях гидрирования кислородсодержащих и азотсодержащих органических соединений в жидкой фазе.

Для гидрирования алифатических карбонилсодержащих соединений проводятся работы по синтезу модифицированных сплавных никелевых катализаторов и выбору оптимальных технологических параметров получения насыщенных спиртов.

В целом, обзор литературных источников и результаты анализа уровней технологии по отрасли свидетельствуют о высокой актуальности выбранной темы для проведения диссертационного исследования, направленного на развитие технологии производства бутилового спирта.

**Целью работы** является исследование влияния модифицирующих добавок Ru и Rh на каталитические свойства скелетного Ni-Al в процессе селективного гидрирования масляного альдегида до бутилового спирта.

Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

- синтез модифицированных сплавных никелевых катализаторов и исследование их физико-химических и адсорбционных свойств;

- определение зависимости физико-химических характеристик катализаторов от активности и селективности путем реакции гидрирования масляного альдегида в бутиловый спирт.

- определение технологических параметров процесса гидрирования масляного альдегида в бутиловый спирт и нахождение активности и селективности катализатора за определенный промежуток времени.

**Методы исследования.** Для достижения задач исследования были выбраны следующие физико-химические и аналитические методы исследования: рентгенографический анализ (ДРОН-50UM) и рентгеноспектральный анализ (Камебакс SX50), исследование удельной поверхности и пористой структуры катализаторов (БЭТ), микроскопическое исследование гранулометрического состава катализаторов (МНМ-7), электронно-микроскопическое исследование катализатора (TECLA 242E), термосорбционный анализ, ИК-Фурье-спектроскопия (Shimadzu JR Prestige-21), хроматографический анализ (Хром-4). При обработке результатов экспериментальных исследований использованы методы математического моделирования и статистической обработки данных.

**Объекты исследовательской работы и область интересов.**

Объектами исследования диссертационной работы являются исходные соединения *n*-масляные альдегиды, конечные продукты - бутиловый спирт, а также получены сплавные катализаторы.

**Предметом исследования** являются технология получения бутилового спирта на основе масляного альдегида с использованием Ni-Ru и Ni-Rh сплавных катализаторов. Показатели активности и селективности катализатора, при определенных значениях давления и температуры, а также состава и строения, от поверхности катализатора.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- гидрирование масляного альдегида в первичный бутиловый спирт и

синтеза гетерогенных катализаторов;

- влияние состава Ni-Ru и Ni-Rh катализаторов на активность и селективность в процессе гидрирования масляного альдегида до бутилового спирта при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода;

- экспериментальное доказательство основных причин влияния природы и состава растворителя на адсорбционные и каталитические свойства никеля в реакциях гидрирования масляного альдегида в бутиловый спирт;

- технология получения катализаторов, а также гидрирования масляных альдегидов и рекомендации их к использованию в промышленности по производству спиртов.

#### **Основные результаты исследования:**

- разработан метод гидрирования масляного альдегида в мягких условиях, что способствует снижению энергозатрат (получен патент на полезную модель);

- разработаны новые эффективные каталитические системы на основе сплавного никелевого катализатора содержащие добавки рутения или родия, позволяющие увеличить скорость процесса гидрирования в 1,7-1,9 раза по сравнению с катализатором скелетного никеля без добавки;

- гидрирование масляного альдегида в мягких условиях сопровождается высокой селективностью и стабильностью, обеспечивает качество целевого продукта и представляет практический интерес для совершенствования технологии получения бутилового спирта;

- по разработанной технологии проведены производственные испытания на предприятии ТОО «HILL Corporation».

#### **Обоснование новизны и важности полученных результатов:**

- показано что, для селективного гидрирования масляного альдегида в бутиловый спирт в качестве активного компонента катализатора использован металл - никель, образующий атомарные и молекулярные адсорбированные формы водорода;

- установлено, что модифицирующие добавки (Ru и Rh) - являются акцепторами электронов по отношению к Al и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые усиливают соединение C=O группы с поверхностью и образуют дополнительные центры активации водорода;

- показано, что реакция селективного гидрирования масляного альдегида является процессом, который зависит от количества модифицирующих добавок. Для синтезированных никель-рутениевых катализаторов впервые исследовано влияние природы растворителя на конверсию масляного альдегида, который составляет 100% и селективность по бутиловому спирту 96%.

- определены возможности для формирования научных основ синтеза новых катализаторов с заданными свойствами для селективного гидрирования масляного альдегида в бутиловый спирт.

**Теоретическая значимость.** Эта работа имеет решающее значение для понимания сложных механизмов гидрирования карбонильных соединений, класса органических молекул, характеризующихся двойной связью углерод-кислород, с образованием бутиловых спиртов. Значение заключается не только

в эффективности и селективности этого преобразования, но также в его экологических и экономических последствиях. Исследуя новые катализаторы, условия реакций и оптимизацию процессов, эта диссертация способствует фундаментальному пониманию реакций гидрирования, потенциально раскрывая новые конструкции катализаторов и пути реакций, которые более эффективны, менее энергозатратны и генерируют меньше побочных продуктов. Кроме того, это исследование может дать представление о кинетике реакций и термодинамике, что необходимо для масштабирования процесса от лабораторного до промышленного масштаба. Разработанные методологии могут быть применены к другим процессам гидрирования, расширяя влияние этой работы за пределы бутиловых спиртов.

**Практическая значимость** заключается в ее непосредственной применимости к промышленным процессам и возможности существенного влияния на химическое производство. Новый процесс гидрирования, подробно описанный в этой работе, решает несколько ключевых промышленных задач: он предлагает метод, который потенциально снижает потребление энергии и эксплуатационные затраты, а также повышает выход и чистоту получаемых бутиловых спиртов. Это напрямую приводит к повышению прибыльности и конкурентоспособности производителей химической продукции. Повышая эффективность и устойчивость производства бутилового спирта, эта диссертация вносит значительный вклад в область химической технологии и катализа, а также имеет экономическое и экологическое значение для предприятий химической промышленности.

По результатам научно-технических изысканий разработан метод гидрирования масляного альдегида в мягких условиях, что способствует снижению энергозатрат (патент на полезную модель «Способ получения *n*-бутилового спирта» № 6406, 10.09.2021, бюл. №36).

**Связь работы с планом научных программ.** Диссертационная работа выполнена в Южно-Казахстанском университете им. М. Ауэзова на кафедре «Нефтепереработка и нефтехимия», по теме: Б-16-02-03 «Изучение состава и свойств нефти перспективных месторождений Республики Казахстан, разработка оптимальных технологий их переработки» (2015-2020г.), и ГБ-21-05-04 «Создание новых оптимальных каталитических систем селективного гидрирования насыщенных и ненасыщенных оксосоединений» (2021-2025г.).

**Принцип достоверности** обоснован эмпирическими данными, полученными в результате обширных экспериментальных работ и тщательных физико-химических анализов с использованием современных компьютерных технологий. Оборудование и инструменты для комплексных исследований. Такой подход обеспечивает высокую степень надежности и воспроизводимости результатов, создавая прочную научную основу предлагаемой технологии. Эта доказательная база, подкрепленная современными аналитическими методами, усиливает достоверность и применимость вклада диссертации в область химической технологии.

**Публикации.** Основные положения, результаты, выводы и заключения

диссертации изложены в 12 печатных работах, из которых: 3 статьи в изданиях, рекомендованных КОКНВО МНВО РК, 1 статья в научном журнале «Research Journal of Chemical and Environmental Sciences», Индия, 2020г., 1 статья в научном журнале «Catalysis Communications» Нидерланды, 2021 г., в научном журнале, включенном в базу данных «Scopus», 7 статей в сборниках международных научных конференций, в том числе 1 статья, опубликованная в материалах зарубежных конференций, также получен патент РК на полезную модель.

**Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации:**

1. Статья «Liquid-phase hydrogenation of butyl aldehyde promoted on skeletal nickel catalysts» в журнале «Catalysis Communications» - концептуализация исследования, в частности, выдвижение гипотезы об эффективности скелетных никелевых катализаторов при гидрировании бутилового альдегида, сбор, анализ и интерпретация данных.

2. Статья «Молекуладағы қанықпаған байланыстарды сутегімен гидрлеу» в журнале «ҚазҰТЗУ Хабаршысы» - разработка и тщательное планирование эксперимента, подготовка рукописи.

3. Статья «Катализатор атомдары мен сутегі молекулаларының химиялық байланыстарының жылу активациясы» в журнале «ҚазҰТЗУ Хабаршысы» - написание рукописи, концептуализация и планирование эксперимента.

4. Статья «A comprehensive review on butyl alcohols synthesis through different methods» в журнале «Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» - подготовка всестороннего обзора данных по теме исследования, подготовка и написание рукописи.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа представлена на 105 страницах, содержит 25 таблиц, 41 рисунок и 3 приложения. Список использованных источников включает 162 наименования.