АҢДАТПА

6D073900 – Мұнайхимия мамандығы бойынша
Философия докторы (PhD) дәрежесін алу диссертациясы

Кауменова Гүльнар Нүрболатқызы

Метанды көмірсутектер мен синтез газына каталитикалық риформингілеу үшін жану үдерісі барысында синтез әдісімен композитті материалдарды алу

Диссертациялық жұмыс метанды көмірсутектер мен синтез газына каталитикалық риформингілеу үшін жану үдерісі барысында синтез әдісімен композитті материалдарды алуға арналған.

Зерттеу жұмысы тақырыбының өзектілігі. Заманауи технологияларды пайдалана отырып, үздіксіз өндіру және қайтаөңдеу есебінен мұнайдың әлемдік қорлары күн өткен сайын сарқылуда. Әлемдегі ғалымдар табиғи газдың үлкен қорының түрлерін, ресурстарын пайдалану және мұнайды алмастыру мақсатында шикізат ретінде қолданудың тәсілдерін іздестіруде. Осыған байланысты мұнайхимия өнеркәсібі үшін шикізаттың баламалы көзі ретінде табиғи және ілеспе газдарға елеулі көңіл бөлінуде.

Соңғы жылдары сарқылмайтын отын түрлерін іздестіру мәселесі мұнай қорының тапшылығына байланысты өте өзекті болып отыр. Жиырма бірінші ғасырда адамзат атмосферадағы парниктік газдардың шоғырлануының өсуі нәтижесінде Жер климатының өзгеруінен жаһандық проблемаға тап болуда. Қазіргі уақытта адамзат парниктік эффектілердің әсерін сезінуде. Парниктік газдар мәселесі және оларды қысқарту энергетикалық қауіпсіздікпен, жаһандық энергетикалық нарықтардың тұрақтылығымен және әрбір мемлекет пен жалпы әлемдік қоғамдастықтың тұрақты дамуымен тығыз байланысты. Климаттың өзгеру салдарын толық қалпына келтіру және оларды болдыртпау қазіргі уақытта мүмкін емес, бірақ антропогендік парниктік газдардың шығарындыларын қысқарту жөнінде шаралар қабылдау қажет. Метанның талғамды тотыға айналуын зерттеу Қазақстанның өз көмірсутектерін пайдаланудың даму басымдықтарына сәйкес келеді. Жасалынған болжамдар бойынша қанықкан көмірсутектер ұлттық мұнайхимия өнеркәсібін жандандыруға ықпал ететін құнды органикалық қосылыстар мен отын композицияларын алу үшін шикізат ретінде өз құндылығын сақтап қана қоймай, нығайтады. Наноөлшемді катализаторларды пайдалана отырып, мақсатты бір сатылы синтез үшін табиғи және мұнайға ілеспе (құрамында 65-тен 98% - ға дейін метан бар) газдарды белсендіру органикалық катализ саласындағы ең өзекті және маңызды міндеттердің бірі болып табылады.

Қазіргі уақытта Қазақстанның газ өңдеу зауыттары негізінен тұрмыстық мақсаттарда пайдалану үшін газдарды судан, көмірқышқыл газы мен күкіртсутегі қоспаларынан тазалаумен айналысады. Сондықтан, табиғи газды құнды өнімдерге айналдыру үшін тиімді катализаторларды әзірлеу үлкен экономикалық тиімділікті

қамтамасыз етеді. Табиғи газ қоры бүкіл әлем бойынша таралған (мұнай қорларынан көп) және бұл мұнай өндіруші елдерге тәуелді болдырмауға мүмкіндік береді. Дегенмен, метанды химиялық шикізат пен отын көзі ретінде пайдаланудың негізгі кемшілігі жойылған резервуарлардан табиғи газды сақтау мен тасымалдаудың құнының жоғары болуы, салыстырмалы түрде мұнайды тасымалдаудың құны төмен болып табылады. Қазірге дейін метанды неғұрлым құнды химиялық заттарға айналдырудың жалғыз экономикалық қол жетімді жолы – синтез-газ өндірісі. Белсенді және тұрақты катализаторларды пайдалана отырып, метаннан синтез-газды алу химия және мұнай-химия өнеркәсібінде маңызды рөл атқарады.

Метан – ғаламшарда кең көлемде таралған ең қарапайым көмірсутек болып табылады. Ол көлемі бойынша 90-95% - ға дейінгі концентрациясы бар табиғи газдың негізгі компоненті болып табылады. 2017 жылдың соңында BritishPetroleum (BP) жариялаған WorldEnergy – 2018 жыл сайынғы статистикалық шолуына сәйкес, әлемдегі дәлелденген табиғи газ қоры 193,5 трлн. текше метрді құрайды. Ал 2019 жылы табиғи газ қоры 196,9 трлн. текше метрді құрайтыны анықталған. Қазақстан табиғи газ қоры бойынша әлемде 15-ші орынды, ал ТМД-да 4-ші орынды алады. Энергияны алу үшін табиғи газды жағу көмірге қарағанда көмірқышқыл газының (CO_2) шығарындылары шамамен екі есе аз өндіреді, сондықтан оны бүкіл әлемде пайдалануды кеңейту CO_2 шығарындыларын азайтуда шешуші мәнге ие. Жану кезінде газ ластаушы заттарды аз бөледі. Газ жел күн энергиясы және гидроэнергетика сияқты жаңартылатын энергия көздері үшін тұрақты қосымша энергия көзін қамтамасыз ететін тамаша, экономикалық тиімді шикізат болып табылады.

Әлемдік газ өңдеу өнеркәсібін дамытудың болашағы отын қоспаларын өндіруге негізделген синтез-газ бен көмірсутектерді алудың жаңа каталитикалық экологиялық таза технологияларын құрумен және енгізумен байланысты. Соңғы жылдары табиғи газға химия өнеркәсібі үшін маңызды шикізат ретінде басты назар аударылуда. Табиғи газды түрлендірудегі басты қадам-экологиялық таза қазіргі заманғы отын ретінде синтез-газды ($CO+H_2$), сондай-ақ қымбат тұратын олефиндерді мақсатты өндіру болып табылады. Синтез-газ одан кейін бағалы химиялық өнімдерді өндіру үшін әртүрлі мұнай-химия синтездерінде (мысалы, Фишер-Тропш) пайдаланылуы мүмкін.

Табиғи және мұнайға ілеспе газдарды ұтымды кәдеге жарату және оларды алау ретінде жағуды тоқтату мәселесі бүгінгі күні өткір және шешілмеген экологиялық проблемалардың бірі болып табылады. Әсіресе дағдарыс және табиғи ресурстарға бағаның күрт төмендеуі жағдайында табиғи және ілеспе мұнай газын әлемдік нарықта құнды және өте қымбат мұнай химиясы мен органикалық синтез өнімдерін алудың баламалы көзі ретінде қарастыруға болады.

Диссертациялық жұмыс мақсаты метанды каталитикалық риформингілеуде көмірсутектер мен синтез-газға ерітінділерде жану әдісі арқылы тиімді және термотұрақты катализаторларды әзірлеу болып табылады.

Мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** қойылды:

- дәстүрлі әдіс ауада сіңіру мен қазіргі заманғы ерітіндіде жану әдісі арқылы катализаторларды синтездеу, сондай-ақ олардың қасиеттерін зерттеу;

- үрдістің параметрлерін өзгерту жолымен процестің оңтайлы жағдайларын анықтау (температура, көлемді жылдамдық, реакциялық қоспа компоненттерінің арақатынасы, белсенді фазаның құрамы), бұл шикізат пен энергияны ұтымды пайдалану жағдайында өнімнің максималды шығуын алуға мүмкіндік береді;

- үздіксіз тәртіпте каталитикалық жүйелердің белсенділігі мен тұрақтылығын анықтайтын факторларды анықтау мақсатында катализаторлардың қасиеттерін әртүрлі физика-химиялық әдістермен зерттеу;

- метанды каталитикалық риформингілеу үдерісінде синтез-газ және көмірсутектерде алуда катализаторлардың белсенділігін, селективтілігін, тұрақтылығын зерттеу;

- катализаторлардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттерінің өзара байланысын анықтау.

Зерттеу нысаны: метан, композитные материалдар, ерітіндіде жану синтезі негізіндегі катализаторлар.

Зерттеу тақырыбы: метанды синтез-газға және көмірсутегіге каталитикалық риформингілеу үрдісі.

Зерттеу әдістері. Жұмыста үлгілерді катализатордың белгіленген қабаттары бар ағынды реакторлар жағдайында сынау әдістері қолданылды. Жасалынған катализаторлардың қасиеттері физика-химиялық әдістер кешенімен: жарық түсіретін электрондық микроскопия (ЖЭМ), сканерлі электрондық микроскоп (СЭМ), рентгенофазды талдау (РФТ) және Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісімен зерттелді. Реакция өнімдері газды хроматография (ГХ) әдісімен талданды.

Ғылыми жаңалығы. Метаннан синтез-газды алу үшін ерітіндіде жанудың қазіргі заманғы әдісімен дайындалған белсенді, тиімді және термотұрақты катализаторларды алу үшін жаңа композициялық материалдар әзірленді.

- Алғаш рет ерітіндіде жану әдісімен синтезделген Ni-Cr-Mg-Al жүйелерінің тұрақтылығы орнатылды. Катализатор 72 сағат ішінде өз белсенділігін төмендетпейтіні анықталды.

- Алғаш рет белгілі бір технологиялық режимдерде метанның H_2-92% және CO - 99% селективтілігі бар синтез - газға 98% айналуын қамтамасыз ететін Ni және Cr, Co және Mg оңтайлы арақатынасы 5 : 1 және 3 : 2 тең орнатылды.

- Катализаторлар құрамына мочевина қосылған жағдайда шпинель торында кобальт катиондарының концентрациясы жоғары екендігі көрсетілген. Бұл жағдайда Co_3MgO_4 түзіледі, ал глицин жағдайында көп жағдайда $CoMg_3O_4$ түзіледі.

- шпинельдің кристалды торының параметрлерінің артуына B^{3+} (ионды радиусы 0,23 Å) ионының CO^{2+} (ионды радиусы 0,72 Å) иондарымен алмастырылуы, CoB_2O_4 түзілуіне әкелетіні анықталды.

- Катализаторды сіңдіру әдісімен дайындау ерітінділердің жануын синтездеу әдісіне қарағанда тиімді екені анықталып, шикізат конверсиясының және H_2 шығысының аса жоғары мәндері алынды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі жағдайлар:

- метанның парциалды тотығуы (МПТ), метанның көмірқышқылды конверсиясы (МКК) және метанның тотығу конденсациясы (МТК) үшін ерітінділердің жану әдісімен белсенді және селективті катализаторларды дайындау;
- метанның тотыға айналу үрдістері үшін катализаторлардың оңтайлы құрамы анықталды ;
- катализаторлардың белсенділігін анықтайтын орталықтар құрамындағы Ni және Co күйі;
- композитті катализаторлардың қатысуымен МПТ, МКК және МТК жүргізудің оңтайлы шарттары.

Зерттеудің теориялық және практикалық құндылығы. Метанның парциалды тотығуы процесінде табиғи газды жағуды азайту және кәдеге жарату, әсіресе құнды химиялық өнімдердің баламалы көзін білдіретін екі парник газы көмірқышқыл конверсиясы процесінде аса маңызды экономикалық және экологиялық проблемалардың бірі болып табылады. Зерттеулерді орындау нәтижесінде CH_4-тен синтез-газ бен көмірсутектерді іріктеп алу үшін жаңа буындағы термиялық тұрақты жоғары тиімді катализаторлар әзірленді.

Жаңа наноөлшемді катализаторларды, сондай-ақ алкандардың толық тотығу конверсиясы, сондай-ақ метанның көмірқышқылды конверсиясы процесінде синтездер-газ бен көмірсутектерді алудың оңтайлы технологиялық шарттарын әзірлеу іргелі және қолданбалы катализге үлес болып табылады.

Орындалған зерттеу жұмысының жоғары ғылыми деңгейі Қазақстанда және алыс шетел журналдарында шыққан ғылыми жарияланымдармен, сондай-ақ нәтижелерді халықаралық конференциялар мен симпозиумдарда апробациялаумен расталады.

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері 17 басылымда, оның ішінде Scopus және Thomson Reuters мәліметтер базасына кіретін халықаралық ғылыми басылымдарда 2 мақала; ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда 4 мақала; халықаралық және республикалық ғылыми конференциялардың 11 материалында жарияланды. Бірлескен авторлықтағы жұмыс нәтижелері бойынша өтінімдер бойынша 2 оң шешім алынды (пайдалы модельге патенттер).

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 3 тараудан, жалпы қорытындылардан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертация 117 беттен, 13 кестеден, 77 суреттен тұрады. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 126 дереккөзден тұрады.

Әдеби және тәжірибелік мәліметтерді талдау негізінде келесі **қорытындылар** жасалды:

1. Метаннан синтез-газ және этилен алу үшін ерітіндімен жанудың қазіргі заманғы әдісімен дайындалған Белсенді, тиімді және термостабильді катализаторларды алу үшін жаңа композициялық материалдар әзірленді.

2. $Co(NO_3)_2$ - $Mg(NO_3)_2$ - H_3BO_3 - мочевина/глицин негізіндегі катализаторларды зерттеу нәтижесінде және олардың физикалық-химиялық қасиеттерін жан-жақты зерттеу нәтижесінде CoB_2O_4 түзілуі B^{3+} (иондық радиус 0,23 Å) Co^{2+} (иондық радиус 0,72 Å) иондарымен алмастырылуы мүмкін, бұл шпинельдің кристалды торының параметрлерінің артуына әкеледі. $CoMg_3O_4$ шпинелінің түзілуі магний катиондарын кобальт катиондарымен алмастыру жолымен жүреді.

3. Катализаторларда қарапайым және аралас оксидтердің, металл алюминаттарының және шпинель түріндегі құрылымдардың болуы, метанның тотығу айналуының катализаторларының белсенді жұмысына ықпал ететіні анықталды. Катализаторлардың құрамына мочевина қосылған жағдайда шпинель торындағы кобальт катиондарының концентрациясы жоғарылап, бұл жағдайда Co_3MgO_4,ал глицин көп жағдайда қосылғанда $CoMg_3O_4$ түзілетіні анықталды.

4. Көлемді жылдамдық 1500-ден 2500 $сағ^{-1}$ аралығында кезінде мақсатты өнімдер бойынша шығым мен селективтілік бойынша неғұрлым жоғары көрсеткіштер алынуы мүмкін екендігі көрсетілген. Құрамында өте жоғары мөлшерде Ni бар жағдайда синтез-газ бойынша ең жоғары нәтижелер алынды. Дегенмен, мақсатты өнімдер бойынша селективтілік катализаторының құрамында Ni 25%-дық құрамы болған жағдайда жеткілікті жоғары және үлгілердің қалған құрамдарымен салыстырғанда H_2/CO қатынасы барынша оңтайлы болып келеді.

5. Алғаш рет, белгілі бір технологиялық тәртіпте метанның H_2-92% және CO - 99% селективтілігі бар синтез - газға 98% айналуын қамтамасыз ететін Ni және Cr, Co және Mg арақатынасы 5 : 1 және 3 : 2, оңтайлы екені анықталды.

6. Алғаш рет ерітіндіде жану әдісімен синтезделген Ni-Cr-mg-Al жүйелерінің тұрақтылығы орнатылды. Катализатор 72 сағат ішінде өз белсенділігін төмендетпейді.

7. Зерттелген құрамдардың арасында мақсатты өнімдердің (олефиндердің) пайда болуы бойынша неғұрлым белсенді болып табылады 10% K - 30% Mn - 10% Nb/50% глицин ерітіндіде жану әдісімен дайындалған катализатор. Қоспаның тотығу айналуында 41,8% CH4 + 16,2% O2 + 42% Ar және CH4 арақатынасында : O2 = 2,5 : 1,0 және 3500 ч-1 Көлемді жылдамдығы 3,3% C2H6 және 14,3% C2H4 түзілуі үшін оңтайлы температурамен T = 8000C болып табылатыны анықталды, ол кезде олефиндердің жиынтық шығуы 17,6% құрайды.

8. Катализаторды сіңдіру әдісімен дайындау ерітінділердің жануын синтездеу әдісіне жол беретіні анықталды,онда шикізат конверсиясының және H2 шығуының аса жоғары мәндері алынды. Нәтижелерді талдау метанның тотығу айналу процесін оңтайландыруға реакцияның технологиялық параметрлерін

іріктеумен және катализаторлардың құрамы мен дайындау әдісін жетілдірумен мүмкіндік береді.

Қойылған міндеттердің толық шешілуін бағалау. Осы диссертациялық жұмыстың мақсатын шешу үшін қойылған барлық міндеттер толық көлемде шешілді.

Жүргізілген жұмыс нәтижесінде алға қойылған міндеттер табысты шешілді және берілген құрамның жаңа тұрақты наноөлшемді катализаторлары, дисперстіктер, құрылымдар және жеңіл алкандардың синтезі-газ бен олефиндерге дейін тотығу конверсиясы процестерінің оңтайлы технологиялық шарттары әзірленді, сондай-ақ алкандарды қайта өңдеу катализаторларының неғұрлым белсенді қасиеттерін қалыптастыру шарттары анықталды.; ерітіндімен жану әдісімен, сондай-ақ ылғал сыйымдылығы бойынша сіңдірудің дәстүрлі әдісімен дайындалған катализаторларда метаннан синтез-газ бен олефиндерді селективті алудың заңдылықтары анықталды, дайындалған катализаторлардың әдістер кешенімен физика-химиялық сипаттамалары орнатылды және олардың каталитикалық қасиеттерімен өзара байланысы анықталды.

Осылайша, диссертациялық зерттеудің мақсатына қол жеткізілді-парциалды тотығу және метанның көмірқышқылды конверсиясы үдерістерінде синтез-газ және көмірсутектерді алу үшін жану процесінде синтездеу әдісімен композиттік материалдар дайындалды.

Диссертациялық жұмыс ұсынған шешімнің техникалық – экономикалық тиімділігін бағалау. Дайындалған жоғары селективті катализаторлар және нысаналы өнім ретінде пайдаланылатын, сондай-ақ Фишер-Тропш синтезін жүргізу үшін жарамды олефиндер мен метаннан синтез-газды алу тәсілдері. Мұнай өндіру орындарында шағын модульді қондырғылар мен шағын зауыттарда ілеспе газдар алауларда жағылатын зиянсыздандыруға ұсынылуы мүмкін. Бұл мақсатты өнімдердің өзіндік құнын айтарлықтай қысқартуы және қоршаған ортаның ластануын төмендетуі мүмкін газ тәрізді шикізаттан осы өнімдерді алудың жаңа технологияларына мұнайдан отындар мен органикалық заттарды алудың қазіргі жалпыға бірдей технологияларынан бірқалыпты өту мүмкіндігін қамтамасыз ету үшін шикізат базисінде алдағы қайта бағдарлауға алғашқы қадам болады. Осы үрдісті іске асыруға ықпал ететін факторлар арасында қалдық қысымы 10-20 атм төмен қысымды кен орындарын игеру үшін осы технологияның артықшылығын атап өткен жөн. Үрдістің тиімділігін арттыруға қабілетті қосымша факторлар таза көмірқышқыл газын (тотығу процесінде) қатарлас өндіру және оны тұтыну (көмірқышқыл конверсиясы процесінде) және реакциялық циклдарды толықтыру үшін пайдаланылуы мүмкін реакциялық судың едәуір мөлшерін алу болуы мүмкін.