АННОТАЦИЯ

«8D07104- Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін диссертация

Мақаева Нұрсая Мейрамқызы

«Метаннан сутегі мен нанокөміртекті алу үшін бейорганикалық композиттік материалдар»

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Бұл диссертацияда метанның сутегі мен нанокөміртекке каталитикалық ыдырауына арналған металл оксидтерінің (Fe, Ni, Ce) төмен мөлшері бар жаңа бейорганикалық композициялық материалдарды жасау зерттелді. Метанның каталитикалық ыдырау процесінде темір негізіндегі монометалдық және биметалдық композиттерді салыстырмалы зерттеу де жүргізілді. Жұмыста бейорганикалық композициялық материалдардың физика-химиялық қасиеттері мен олардың зерттелетін процесстегі белсенділігі арасындағы байланыс анықталды.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Химиялық өңдеуде, электроникада, тамақ өнеркәсібінде, металдар өндірісінде және отын жасушаларында қолданылуына байланысты сутегіге сұраныс үнемі өсіп келеді. Күн сәулесін немесе басқа жаңартылатын энергия көздерін пайдалана отырып, судың бөлінуінен сутегін өндіру экономикалық тұрғыдан бәсекеге қабілетті емес. Сондықтан жақын болашақта сутегі өндірісі қазба отындарына, негізінен табиғи газға тәуелді болады.

Метанның каталитикалық ыдырауы (МКЫ) Co_x-сыз сутегін алу үшін пайдаланылуы мүмкін және жақында зерттеудің өзекті тақырыбына айналды. Ол таза сутегі мен көміртекті шығарады және дәстүрлі процестерде сутекті басқа газдардан, мысалы, CO_x бөлудің қажеті жоқ. Қазақстанда табиғи газ – метанның үлкен қоры бар, бірақ ол негізінен отын ретінде пайдаланылады. Осыған байланысты метанды құнды тауарлық өнімге айналдырудың біздің еліміз үшін экономикалық және экологиялық маңызы зор.

Метанның ыдырау реакциясы кезінде алынған сутегі металлургиялық процестерде тотықсыздандырғыш ретінде, сондай-ақ әртүрлі химиялық қосылыстарды (метанол, диметил эфирі және т.б.) алу үшін шикізат ретінде пайдаланылуы мүмкін; Сутегі – энергияны ең көп қажет ететін және экологиялық таза энергия тасымалдаушысы. Алынған нанокөміртек өндірісте, медицинада, биотехнологияда және аспаптық материалдар ретінде қолданылады. Сонымен қатар, МКЫ көмірқышқыл газынсыз сутегін алудың қолданыстағы әдістеріне перспективалы балама болып табылады.

Бейорганикалық композиттік материалдарды қолдану арқылы метанның каталитикалық ыдырауын зерттеу дүние жүзі ғылыми назарын аударды. Құрамында асыл металдар (Pt, Ru, Rh және т.б.) бар композиттер реакция кезінде көміртегі шөгінділерінің пайда болуына жоғары тиімділік пен

төзімділікті көрсетеді, бірақ оларды өнеркәсіптік деңгейде пайдалану құны жоғары және ресурстардың шектеулі болуына байланысты қиын. Метанның каталитикалық ыдырауындағы бейорганикалық композициялық материалдардың тиімділігі әртүрлі факторларға, соның ішінде белсенді фаза мен тірек қасиеттеріне, материалдарды синтездеу әдістеріне, алдын ала өңдеу жағдайларына және т.б. байланысты. Ғылыми күштер белсенді, өтпелі металдар негізіндегі тұрақты және қолжетімді бейорганикалық композиттер. Ni, Co, Fe сияқты өтпелі металл оксидтері жиі белсенді компоненттер ретінде әрекет етеді. Метанның ыдырау реакциясында Ni және Fe бар катализаторлардың белсенділігін зерттеу Fe-мен монометалдық катализаторларда да, биметалдық Fe-Me жүйелерінде де жүргізіледі. Кейбір зерттеулер биметалдық жүйелер (Fe-Me) монометалдық Fe негізіндегі катализаторлармен салыстырғанда белсендірек екенін көрсетеді. Қолданыстағы әдебиеттер метанның каталитикалық ыдырау реакциясын одан әрі жүйелі және егжей-тегжейлі зерттеу қажеттілігін көрсетеді.

Жұмыстың мақсаты – метанның сутегі мен нанокөміртекке ыдырауы үшін бағытталған әсерінің каталитикалық қасиеттері көрсетілген ғылыми негізделген белсенді бейорганикалық композициялық материалдарды әзірлеу.

Мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** қойылды:

- метанды ыдырату арқылы H_2 алу үшін құрамында темір оксиді төмен жаңа композиттерді синтездеу. Метанның ыдырауында синтезделген композиттердің белсенділігін тексеру;
- сутегі алудағы темір композитінің белсенділігіне тасымалдаушылардың (Al_2O_3, SiO_2 және т.б.) және модификациялық қоспалардың (Cu, Ni және т.б.) табиғатының әсерін анықтау;
- модификацияланған темір композициясын синтездеудің әртүрлі әдістерінің оның метанды ыдыратудағы белсенділігіне әсерін зерттеу;
- ыдырау реакциясындағы композиттің физикалық-химиялық сипаттамалары мен белсенділігі арасындағы байланысты орнату.
- метанның нанокөміртек пен сутегіге каталитикалық ыдырауы үшін 1 тонна оңтайлы бейорганикалық композиттік материал алудың технологиялық регламентін әзірлеу.

Зерттеу объектілері: парниктік газ метан, ауыспалы валентті металл оксидтері негізіндегі бейорганикалық композиттік материалдар.

Зерттеу пәні: метанның сутегі мен нанокөміртекке ыдырау процесі. Метанның ыдырау процесінде синтезделген бейорганикалық композициялық материалдардың құрамы мен олардың құрылымы мен каталитикалық қасиеттері арасындағы байланысты орнату; әзірленген бейорганикалық композициялық материалдардың белсенділігі мен термиялық тұрақтылығын анықтайтын факторларды анықтау.

Зерттеу әдістері. Синтезделген бейорганикалық композициялық материалдардың белсенділігін сынау процестің температуралық шарттарын

өзгерту кезінде динамикалық жағдайда автоматтандырылған каталитикалық қондырғыда жүргізілді. Бастапқы материалдың және газ реакциясының өнімдерінің құрамы тексерілген ГХ Хромос-1000 хроматографтарында газ хроматографиясы арқылы талданған. Композиттік материалдардың физика-химиялық сипаттамалары СЭМ, РФА, ТЭМ, ДТА/ТГА, ТБТ-H_2, БЭТ және Раман спектроскопиясы сияқты заманауи әдістер кешенін қолдану арқылы зерттелді.

Зерттеудің теориялық және практикалық маңызы. Теориялық тұрғыдан алғанда, синтезделген бейорганикалық композициялық материалдардың метанның каталитикалық ыдырау процесінде олардың текстурасымен және морфологиясымен белсенділігі арасында байланыс орнатылды. Тәжірибелік маңыздылығы арзан, отандық табиғи газ – метанның сутегі мен нанокөміртек сияқты құнды өнімдерді алу үшін шикізат ретінде пайдаланылуында. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде CH_4-тен сутегі мен нанокөміртекті алу үшін жаңа буынның жаңа термотұрақты, тиімділігі жоғары бейорганикалық композиттік материалдар әзірленді.

Жаңа ғылыми негізделген нанофазалық бейорганикалық композиттерді құру, сондай-ақ метанның каталитикалық ыдырауы кезінде сутегі мен нанокөміртекті алудың оңтайлы шарттарын анықтау іргелі және қолданбалы катализге айтарлықтай үлес қосады.

Ғылыми жаңалығы парниктік газ метанын қалдықсыз бір сатылы каталитикалық өңдеуді бағалы өнімдерге – сутегі мен нанокөміртекке айналдыру үшін төмен пайыздық бейорганикалық композициялық материалдарды әзірлеуде жатыр. Олардың физика-химиялық және каталитикалық қасиеттерін реттеуге мүмкіндік беретін катализаторларды дайындаудың жаңа құрамы мен арнайы әдісі ұсынылды.

– Темір оксидінің негізінде капиллярлық сіңдіру және электрохимиялық тұндыру әдістерімен синтезделген жаңа композиттер жасалды.

– Төмен пайыздық Fe-Ni бар композиттердің белсенділігіне олардың синтездеу әдісі әсер ететіні көрсетілген. Электрохимиялық әдіспен дайындалған Fe-Ni катализаторы жоғары реакция температурасында (800-850 ^oC) белсендірек болады.

– БЭТ, ТБТ-H_2 және РФА нәтижелері бойынша Ni-Fe композиттерінің метанның ыдырауындағы белсенділігінің Ni-көбікпен салыстырғанда жоғарылауы композиттердің текстуралық сипаттамаларының жоғарылауымен байланысты, сонымен қатар Ni-Fe қорытпасының түзілуімен. Ni-Fe қорытпасының түзілуі композиттің қалпына келу температурасын төмендетуге көмектеседі. КМЫ-де өңделген композиттерді рамандық зерттеулер метанның ыдырау реакциясында ең жоғары белсенділік пен тұрақтылықты көрсеткен Ni-Fe 150 циклдарында Ni-Fe 150 аймақтарында

метанның ыдырауын жеңілдететін ақаулығы жоғары графит түзілетінін көрсетті.

– Тасымалдаушының ылғал сыйымдылығына (γ-Al_2O_3) сәйкес капиллярлық сіңдіру арқылы дайындалған Fe-Ni композиттері электрохимиялық әдіспен дайындалған композиттермен салыстырғанда КМЫ процесінің салыстырмалы түрде төмен температураларында (650-750 °C) белсендірек.

– Метанның каталитикалық ыдырау реакциясында биметаллдық Fe-Ni/γ-Al_2O_3 композиттерімен салыстырғанда темір-никель-церий полиоксидті композиті жоғары белсенділік көрсететіні анықталды.

– РФА, СЭМ және Раман мәліметтері бойынша 15%Fe - 5%Ni/γ-Al_2O_3 композитінде метанның ыдырауы кезінде өсу орталығы Fe немесе Ni агрегаттық бөлшектері болуы мүмкін 1-2 қабатты графен түзіледі. Fe-Ni-Ce/γ-Al_2O_3 композитінде бір қабырғалы нанотүтікшелер түзіледі. 15%Fe-5%Ni/γ-Al_2O_3 құрамына церий оксидін енгізу белсенді фазалардың дисперсиясына ықпал етеді, сол арқылы бос көміртектің нуклеациялануына және нанотүтікшелер түріндегі өсуіне жағдай жасайды, бұл оң әсер етеді. Метанның ыдырауындағы 15%Fe-5%Ni-2%Ce/γ-Al_2O_3 композитінің белсенділігі мен тұрақтылығы.

– Жүргізілген зерттеулердің жоғары ғылыми деңгейі отандық және шетелдік журналдардағы ғылыми жарияланымдармен, сондай-ақ халықаралық конференциялар мен симпозиумдардағы нәтижелерін апробациялаумен расталады.

Автордың жеке үлесі. Автор зерттелетін тақырып бойынша әдебиеттерді қарастырып, талдады, МКЫ реакциясын қолдану үшін композициялық материалдарды дайындау әдістерін, сондай-ақ оқшауланған реакция өнімдерінің сипаттамасын зерттеді. Сонымен қатар, докторанттың үлесі – алынған нәтижелерді өңдеу және түсіндіру, сондай-ақ конференцияларда тестілеу және ғылыми мақалалар түріндегі презентация.

1.Catalytic Decomposition of Methane over Al_2O_3 Supported Mono- and Bimetallic Catalysts // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis (әдебиет деректерін талдау, эксперименттік мәліметтерді алу және нәтижелерді өңдеу); 2. Effect of preparation method on the activity of Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 catalyst in decomposition of methane // Eurasian Chemico-Technological Journal (әдебиет деректерін талдау, эмпирикалық мәліметтерді жинау және алынған нәтижелерді талдау); 3. Electrochemical synthesis of Fe-containing composite for methane decomposition into hydrogen and nano-carbon \\ Chemical Papers (әдебиет деректерін талдау, эксперименттер кезінде мәліметтерді жинау және алынған нәтижелерді талдау); 4. Effects of cerium oxide on the activity of Fe-Ni/Al_2O_3 catalyst in the decomposition of methane // Inorganic Chemistry Communications (әдебиет деректерін талдау, эмпирикалық мәліметтерді жинау және алынған нәтижелерді талдау); 5. Влияние

взаимодействия компонентов в никель-кобальтовых катализаторах на их активность в разложении метана // Горение и плазмохимия (әдебиет деректерін талдау, эмпирикалық мәліметтерді жинау және алынған нәтижелерді талдау). 6. Effect of the interaction of components in a nickel molybdenum catalyst on its activity in decomposition of methane to hydrogen // Chemical Bulletin of Kazakh National University (әдебиет деректерін талдау, эмпирикалық мәліметтерді жинау және алынған нәтижелерді талдау); 7. Пайдалы модель патенті №6952. «Катализатор для получения водорода из метана» (әдебиет деректерін талдау, алынған мәліметтерді әдебиет деректерімен салыстыру). 8. Ғылыми конференциялар мен симпозиумдардың баяндамаларының материалдары (эксперименттік мәліметтерді алу және сипаттау, талдау нәтижелерін талқылау және алу, материалдарды дайындау).

Ғылыми-зерттеу қызметімен және мемлекеттік бағдарламалармен байланыс. Зерттеу 217 «Ғылымды дамыту» бюджеттік бағдарламасы, 102 «Гранттық қаржыландыру» кіші бағдарламасы аясында жүзеге асырылатын «Табиғи газдан сутегі және нанокөміртекті өндіру - метан» AP08855564 жобасы бойынша ғылыми-зерттеу жоспарына сәйкес жүргізілді. 2020-2022 жылдарға арналған ғылыми зерттеулер, мемлекеттік тіркеу нөмірі: 0120РК00398.

Қорғауға ұсынылған негізгі қағидалар

1. 20% Fe/γ-Al_2O_3 композитін никель оксидімен промоторланған метанның сутегі мен нанокөміртекке ыдырауында үлгінің белсенділігінің артуына әкеледі (метанның конверсиясы 92%, сутегі өнімділігі 2,1 ммоль/$г^{-1}$) төмен температурада (650-750 ºС) жеңіл қалпына келетін $NiFe_2O_4$ фазасының түзілуіне байланысты.

2. Fe-Ni/γ-Al_2O_3 композитінде метан ыдырағанда бір немесе екі қабатты графен түзіледі, оның өсу орталығы Fe немесе Ni оксидтерінің агрегатталған бөлшектері болып табылады. Fe-Ni/γ-Al_2O_3 құрамына церий оксидін енгізу белсенді фазалардың дисперсиясына ықпал етеді, сол арқылы бос көміртектің нанотүтіктер түріндегі өсуіне және тұрақтылығына оң әсер етеды.

3. Темірді кеуекті никельге электрохимиялық әдіспен отырғызу метанның ыдырауының жоғары реакциялық температурасында (800-850 °С) белсенді үлгіні алуға мүмкіндік береді (метанға айналуы 91%, сутегі өнімділігі 2,1 ммоль/$г^{-1}$), ол Ni-Fe қорытпасының түзілуіне байланысты. Композитте түзілетін графен қабаттарының саны композиттегі темірдің тұндыру циклінің ұлғаюына байланысты.

Жарияланымдар. Орындалған жұмыстардың нәтижелері 12 ғылыми жұмыста көрсетілген, оның ішінде: Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда жарияланған 2 мақалада; халықаралық және республикалық конференциялар мен симпозиумдардағы баяндамалардың 5 тезисі; Scopus деректер базасына енгізілген рецензияланған журналдарда жарияланған 4 мақалада; Қазақстан Республикасының пайдалы моделіне 1 патент.