әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ОӘЖ 66.097.3 Қолжазба құқығында

АХМЕТОВА ФИРУЗА ЖАНТАСҚЫЗЫ

Полимер қалдықтарын өңдеу үрдісі үшін модифицирленген табиғи цеолит негізіндегі композитті катализаторлар жасау

6D073900 – Мұнайхимия

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми жетекшісі:
Химия ғылымдарының докторы,
профессор Аубакиров Е.А.

Шетелдік ғылыми кеңесші:
Гази университетінің PhD,
профессоры
Хусейн Арбаг, Анкара, Түркия

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2025

МАЗМҰНЫ

	НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
	БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	5
	КІРІСПЕ	6
1	**ӘДЕБИЕТТЕРДІ ШОЛУ**	11
1.1	Цеолиттердің физикалық-химиялық қасиеттері	11
1.2	Табиғи цеолиттердің құрылымы	14
1.3	Цеолиттердің адсорбциялық және қышқылдық қасиеттері	15
1.4	Гетерополиқосылыстардың құрылысы мен қасиеттері	20
1.5	Цеолитті катализаторларды модификациялау арқылы композитті катализаторларды алу	21
1.6	Цеолитті катализаторлар қатысында көмірсутектердің өзгеру механизмі	23
1.7	Өндірістік-тұрмыстық қалдықтар негізіндегі көміртек құрамдас қалдықтар	25
1.8	Пластмасса қалдықтарын өңдеу әдістері	31
1.8.1	Полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу	36
1.8.2	Полимер қалдықтарын каталитикалық крекинг процесінде катализаторлардың өнімнің шығынына әсері	38
1.9	Өндірістік-тұрмыстық қалдықтарды табиғи цеолит негізінде каталитикалық өңдеудің экономикалық және экологиялық аспектілері	39
2	**ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ**	41
2.1	Шикізат пен катализаторлардың сипаттамалары	41
2.2	Тәжірибелерді жүргізудің әдістемелері және құрал-жабдықтары	42
2.2.1	Құрамында көміртегі бар қалдықтарды термокаталитикалық өңдеу	42
2.2.2	Синтетикалық мұнайды айдау	43
2.3	Зерттеу әдістері	44
2.3.1	Термогравиметриялық талдау	44
2.3.2	Сканирлеуші электронды микроскоп (СЭМ)	45
2.3.3	Брунауэр-Эммет-Теллер (БЕТ) әдісі арқылы катализаторлардың меншікті бетін анықтау	45
2.3.4	Зерттелетін катализаторлардың диффузды шағылысуының электрондық спектрлері	45
2.3.5	Рентгенофазалық талдау	45
2.3.6	Инфрақызыл спектроскопиясы (ИҚС) арқылы катализаторлардың қышқылды орталықтарын анықтау	46
2.3.7	Раман спектроскопиясы	46
2.3.8	Рентгеноқұрылымдық талдау	47
2.3.9	Рентгенді фотоэлектронды спектроскопия	47
2.3.10	Газды хроматографиялық талдау	47
2.3.11	ИҚ-спектроскопия әдісімен функциональды топтарды анықтау	48

2.3.12	Пикнометрлік әдіспен газдың тығыздығын анықтау	48
2.3.13	Сұйық өнімдердің салыстырмалы тығыздығын анықтау	49
2.3.14	Сұйық өнімдердің йод санын анықтау	49
2.3.15	Сұйық өнімдердің сыну көрсеткішін анықтау	50
2.3.16	Сұйық өнімдердің лайлану, шекті қату және фильтрлену температурасын анықтау	50
2.3.17	Сұйық өнімдердің фракциялық құрамын анықтау	51
2.3.18	Жеке және топтық көмірсутектік құрамды анықтау	51
2.3.19	Сұйық өнімдердің тұтқырлығы	51
2.3.20	Энергодисперсті рентгенді флуоресцентті талдау әдісі арқылы күкірт мөлшерін анықтау	51
2.3.21	Жану жылуын анықтау	52
2.3.22	Жабық тигельдегі тұтану температурасын анықтау	52
2.4	Өлшемдер мен тәжірибе қателіктері	52
3	**НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ**	53
3.1	Бастапқы шикізаттар мен катализаторлардың ТГТ нәтижелері	53
3.2	Табиғи цеолит негізіндегі катализаторлардың физикалық-химиялық сипаттамалары	56
3.2.1	«Тайжүзген» табиғи цеолиті мен композитті катализаторлардың беттік және құрылымдық қасиеттерін зерттеу	56
3.2.2	«Тайжүзген» табиғи цеолитінің құрылымын Раман әдісі арқылы зерттеу	63
3.2.3	БЭТ әдісі арқылы «Тайжүзген» табиғи цеолиті мен композитті катализаторлардың меншікті беті мен кеуекті құрылымын зерттеу	68
3.2.4	Рентгенді фазалық және рентгенді құрылымдық әдіс арқылы «Тайжүзген» табиғи цеолиті мен композитті катализаторлардың фазалық және химиялық құрамдарын зерттеу	73
3.2.5	Модификацияланған цеолит құрамдас композитті катализаторларды термогравиметриялық әдіспен зерттеу	77
3.3	Автошина және полимер қалдықтарын табиғи цеолит негізіндегі композитті катализаторлар қатысында термокаталитикалық өңдеу	80
3.3.1	Өңдеу нәтижесінде алынған өнімдердің құрамы мен физикалық-химиялық қасиеттері	88
	ҚОРЫТЫНДЫ	114
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	115

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Ұсынылып отырылған диссертациялық жұмыста стандартқа сәйкес келесі сілтемелер қолданылған:

МемСТ 7.1-2003 - Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.

МемСТ 7.32-2001 - Кітапханалық және баспа ісінің ақпараттық стандарттар жүйесі. Ғылыми-зерттеу жұмысының есебі. Рәсімдеудің құрылымы мен ережелері.

МемСТ 7.9-95 - Кітапханалық және баспа ісінің ақпараттық стандарттар жүйесі. Реферат жәнеаңдатпа. Жалпы талаптар.

МемСТ 8.417-81 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Физикалық өлшемдердің бірліктері.

МемСТ 8.315-97 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.

ҚРСТ ИСО/МЭК 17025-2007 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Сынақ және калибрлік зертханалар біліктілігінің жалпы талаптары.

МемСТ 8.563-2009 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері (әдістері).

МемСТ 25336-82 - Зертханалық шыны ыдыс мен құралдар. Типтері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МемСТ 12.1.008-76 – Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

МемСТ 2177-99 –Мұнай өнімдері. Фракциялық құрамын анықтау әдісі

МемСТ 51947-2002 Мұнай және мұнай өнімдері. Энергодисперсионды рентгенофлуоресцентті спектрометрия әдісімен күкірт мөлшерін анықтау.

ISO 9001 – мұнай өнімдерінің төмен температуралы көрсеткіштерін анықтау әдісі

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

МемСТ – мемлекеттік стандарт
ҚТҚ – қатты тұрмыстық қалдықтар
РТБ – резинатехникалық бұйым
ЖТПЭ – жоғары тығыздықты полиэтилен
ТТПЭ – төмен тығыздықты полиэтилен
ПЭТ – полиэтилентерефталат
ПП – полипропилен
ПС – полистирол
ПВХ – поливинилхлорид
ПУ – полиуретан
ПЭ – полиэтилен
ПТ – пастатүзгіш
ЗАТР – зертханалық автотрансформатор
ТГА – термогравиметриялық анализ
СЭМ – сканирлеуші электронды микроскоп
БЭТ– Брунауэр-Эммет-Теллер
РФА – рентгенді фазалық анализ
ГХ-МС – газды хромато-масс-спектрометрия
ИҚС – инфрақызыл спектроскопия
ЛҚО – Льюис қышқылды орталықтары
БҚО – Бренстед қышқылды орталықтары
ГПҚ – гетерополиқосылыстар
ДТГ – дифференциальды термогравиметрия
АШ – автошина
ПЛ – пластмасса
$m_{кат}$ – катализатор массасы
τ – уақыт
$p_{баст}$ – бастапқы қысым
СӨШ – сұйық өнімдер шығымы
S* – аудан
$T_{қайнау}$ – қайнау температурасы
МПа – мегапаскаль
ЕО – Еуро одақ
г – грамм
нм –нанометр
мин –минут
л – литр
сағ – сағат

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Бұл жұмыс өндірістік тұрмыстық қалдықтар, пластмассалар және мұнайдың ауыр қалдықтары сияқты құрамында көміртегі бар қалдықтарды мотор отындарына және құнды органикалық қосылыстарға термокаталитикалық өңдеу технологиясын жүзеге асыру үшін табиғи цеолит негізіндегі модифицирленген жаңа композитті катализаторларды алу, оларды жан-жақты талдау және сынақтан өткізуге арналған.

Зерттеудің өзектілігі

Қазіргі уақытта Қазақстан Республикасында және әлемнің көптеген басқа елдерінде жыл сайын тозған автошиналар мен пластмассалар сияқты құрамында көміртегі бар қалдықтардың көп мөлшері жинақталады. Олар қиын биологиялық ыдырайтын және бұзылмайтын қалдықтарға жатады, бір жағынан қоршаған ортаға үлкен қауіп төндіреді, екінші жағынан балама отындар мен органикалық материалдарға қайта өңдеу үшін қайталама шикізаттың үлкен қоры болып табылады. Әлемнің көптеген алдыңғы қатарлы елдері шиналар мен пластмасса қалдықтарын қайта өңдеу бойынша жаңа технологияларды жетілдіру және құру, сондай-ақ өңдеу процестерінің көрсеткіштерін жақсарту бойынша қарқынды жұмыс істеуде, бұл тұтастай алғанда әдістің тиімділігін едәуір арттырады. Бұл ретте қайта өңдеудің экологиялық аспектілеріне, атап айтқанда қалдықсыз және аз қалдықты өңдеуге, сонымен қатар ресурс үнемдеуші технологияларға көп көңіл бөлінеді.

Өндірістік-тұрмыстық және пластмасса қалдықтарын өңдеу Қазақстан Республикасы үшін де өзекті міндеттердің бірі болып табылады. Қазақстанда пластмасса қалдықтарын қайта өңдеу бойынша технологиялар іс жүзінде жоқ. Өндірістік-тұрмыстық және пластмасса қалдықтарын мотор отындары мен құнды органикалық қосылыстарға термокаталитикалық өңдеу өте перспективалы болып табылады. Бұл әдістің артықшылығы мұнайды қайта өңдеу қарқынының өсуі және мазут пен гудрон түріндегі мұнай қалдықтарының артуы – синтетикалық отын өнімдерін алу үшін қосымша шикізат болуымен байланысты. Осыған байланысты, қоршаған ортаны қорғау, табиғи ресурстарды ұтымды пайдалану, энергия көздері мен бағалы органикалық қосылыстардың қосымша түрлерін өндіру үшін тиімділігі жоғары табиғи цеолит негізіндегі модифицирленген жаңа композитті катализаторлар алу және өндірістік-тұрмыстық қалдықтарды мұнайдың ауыр қалдығымен бірге термокаталитикалық өңдеу технологияларын әзірлеу қажет.

Қазіргі уақытта технологиялық маңызды процестердің катализаторлары импортталады. Осыған байланысты қазіргі уақытта ең **өзекті** міндет –тиімділігі жоғары арзан отандық катализаторларды дамыту. Құрылымының ерекшелігіне байланысты цеолиттер молекулалық селективтілік қасиетке ие, яғни цеолиттер белгілі бір молекула мөлшері бар заттарды ғана сіңіре алады. Осындай қасиеттерге сәйкес цеолиттер қазіргі уақытта мұнайхимия процестерінде синтетикалық отын алуда каталитикалық белсенділік көрсетеді.

Жұмыстың мақсаты

Полимер қалдықтарын өңдеу үрдісі үшін ауыспалы валентті металдармен модифицирленген табиғи цеолит негізіндегі композитті катализаторлар жасау.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** шешілді:

- өндірістік-тұрмыстық қалдықтарды мотор отындарына кешенді өңдеу технологиясы үшін оңтайлы параметрлерді анықтау;
- полимер қалдықтарын термокаталитикалық гидрогенизация процесі үшін табиғи цеолит негізіндегі композитті катализаторлар жасау және процеске сынау;
- алынған композитті катализаторлардың физика-химиялық сипаттамаларын және каталитикалық қасиеттерін зерттеу;
- қалдықтарды гидрогенизациялық термокаталитикалық өңдеу процесі арқылы алынған мақсатты өнімдердің негізгі физикалық-химиялық көрсеткіштерін анықтау;
- резина және пластмасса қалдықтарын отын материалдарына және бағалы өнімдерге бірге өңделуі мен дайындалу технологиясын тәжірибелік-өндірістік сынау және зерттеу.

Зерттеу нысаны

Жұмыстың зерттеу нысаны ретінде "Тайжүзген" кен орнының табиғи цеолиті, молибден және вольфрам тұздарымен модифицирленген табиғи цеолит негізіндегі жаңа композитті катализаторлар, автошина және пластмасса қалдықтары, Құмкөл кен орнының ауыр мұнай қалдығы алынды.

Зерттеу пәні

Полимер қалдықтарын өңдеу процестері үшін модифицирленген табиғи цеолит негізіндегі композитті катализаторлар жасау болып табылады.

Зерттеу әдістері

Жұмыста келесі физика-химиялық зерттеу әдістері мен есептеулер қолданылды: адсорбциялы порометрия (БЭТ), ИҚ-спектроскопия, рентгенофазалық және рентгенофотоэлектронды талдаулар, термогравиметриялық талдаулар, электрондық микроскопия, газды хромато-масс-спектрометриялық талдау.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1. Пластмасса және автошина қалдықтарын термокаталитикалық гидрогендеу процесінің оңтайлы шарттары: пластмасса қалдықтары: $t_{процесс}$ = 400 ºС, $p_{баст}$ = 0,5 МПа, $\tau_{ұсталу}$ = 15 мин, Полимер : Пастатүзгіш = 1 : 1, $m_{кат}$ = 2%; автошина қалдықтары: $t_{процесс}$ = 450 ºС, $p_{баст}$ = 0,5 МПа, $\tau_{ұсталу}$ = 60 мин, Автошина : Пастатүзгіш = 1 : 1, $m_{кат}$ = 2%.
2. Полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу процесі үшін тиімді катализаторлар: 2,0%Mo/цеолит (61,56%), 2,0%W/цеолит (60,14 %), 1%Mo1%W/цеолит (69,71 %). Катализатордың меншікті беті 2,1-ден (активтелген цеолит) 6,1 $м^2/г$ -ге (1%Mo1%W/цеолит) артады және мезокеуекті формадаактивтілік көрсетеді.
3. Композитті катализаторлардағыметалдардың валенттілік күйі Mo^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+} болады, процесс барысында түзілетін күкіртсутекпен (H_2S) MoS_2 (молибденит және йордизит), MoS_3 (үшкүкіртті молибден) және WS_3(күкіртті вольфрам) сульфидтер түзеді.Процесс нәтижесінде күкірт мөлшері қатты

қалдықта (2,13 %-дан 2,47 %-ға) артады, сұйық өнімдерде (0,097 - 0,038 мас.%) төмендейді.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы мен өзіндік ерекшелігі төмендегідей онда **алғаш рет**:

1. тозған автошиналар мен пластмассаларды баламалы мотор отындары мен құнды органикалық қосылыстарға термокаталитикалық өңдеу процесі үшін табиғи цеолит негізінде қолжетімді, арзан және активтілігі жоғары композитті катализаторлар2%Mo/цеолит, 2% W/цеолит, 1%Mo1% W/цеолит синтезделді;

2. ИҚ-спектроскопия, Раман спектроскопиясы, адсорбциялы порометрия (БЭТ), электронды микроскопия, рентгенофазалық және рентгенді фотоэлектронды,талдау әдістерімен әзірленген катализаторларға кешенді зерттеу жүргізілді, нәтижесінде элементтік құрамы, сипаттамалары және активтендіру орталықтарының болуы әсерінен ауыспалы валентті металдармен модифицирленген табиғи цеолит негізіндегі катализаторлардың құрамында көміртегі бар қалдықтарды отын дистилляттарына термокаталитикалық өңдеу процесі үшін тиімділігі анықталды;

3. аралық фрагменттердің процесс барысында түзілетін күкіртсутек қатысында Mo^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+} каталитикалық активтілігі артатындығы анықталды, сонымен қатар MoS_2 (молибденит және йордизит), MoS_3 (үшкүкіртті молибден) және WS_3 (күкіртті вольфрам) активті формаға ауысатындығы дәлелденді;

4. табиғи цеолит негізіндегі композитті катализатордың гидрлеу және крекингтеу активтілігі бастапқы цеолитті термиялық активтеу (673-723 К) кезінде байқалатын электронакцепторлы қасиеттері (Льюис апротонды орталықтары) арқылы көрсетілді.

Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы

Екіншілік шикізат көзі ретінде тозған автомобиль шиналарын, пластмасса қалдықтарын және мұнайдың ауыр қалдығын термокаталитикалық өңдеу арқылы қоршаған ортаны қорғау, шикізатты ұтымды пайдалану және энергия көздерінің балама түрлерін алу технологиясын әзірлеу мәселелерін шешуге мүмкіндік береді. Зерттелетін мәселенің болашағы синтетикалық мотор отындарына деген сұраныстың өсуіне байланысты, қарастырылып отырған мәселелерді шешу жұмыстарының әлемде және Қазақстанда қарқындалуына негізделген.

Алынған нәтижелердің сенімділігі мен негізділігі

Жұмыста жасалған қорытындылар мен ережелердің дұрыстығы сертификатталған жабдықта зерттеудің қазіргі заманғы талдау әдістерін пайдалана отырып алынған эксперименттік деректердің үлкен көлемімен расталады. Алынған нәтижелер импакт-факторы бар жетекші ғылыми журналдардағы жарияланымдар және ҚР БҒМ БҒССҚК ұсынған журналдардағы жарияланымдар арқылы, сондай-ақ, отандық және шетелдердегі халықаралық ғылыми конференциялардың материалдар жинағындағы жарияланымдарының болуымен расталады.

Зерттеудің дереккөздері пайдаланылған әдебиеттер тізімінде келтірілген түпнұсқа ғылыми еңбектер болып табылады.

Автордың жеке үлесі әдеби шолу және құрамында көміртегі бар тұрмыстық қалдықтарды термокаталитикалық өңдеу процесіне арналған зертханалық қондырғыны құрастырудан, зерттеу нысандарын жоспарлаудан тұрады. Автор цеолит катализаторларын дайындау және модификациялау, олардың қышқылдық және каталитикалық қасиеттерін зерттеу бойынша жұмыстар жүргізді. Алынған эксперименттік мәліметтерге талдау жүргізілді, жүргізілген зерттеу нәтижелері негізінде мақалалар мен баяндама тезистерін жариялады. Тақырыпты ашатын міндеттерді анықтауды және алынған нәтижелерге сараптамаларды автор жетекшілермен бірге кеңесіп жасаған.

1. Thermo-catalytic processing of polymer waste over catalysts on the basis of natural zeolite from the Tayzhuzgen field (Kazakhstan) modified by molybdenum / Rasayan Journal of Chemistry журналына зерттеу мақаласы жарияланды (эксперименттік деректерді жинау, нәтижелерді өңдеу, мақаланы дайындау).

2. Табиғи цеолитке отырғызылған молибден катализаторы қатысында полимер қалдықтарын гидрогенизациялық термокатализдік өңдеу // КБТУ Хабаршысы (эксперименттік деректерді жинауда, нәтижелерді өңдеу және интерпретациялауда тікелей қатысу, мақаланы дайындау).

3. Полимер қалдықтарын гидрогенизациялық термокатализдік өңдеу процестері үшін Тайжүзген табиғи цеолиті негізіндегі катализаторларды зерттеу // КазҰТЗУ Хабаршысы (эксперименттерді жүргізу, алынған нәтижелерді өңдеу және интерпретациялау, ғылыми жұмыстар түрінде рәсімдеу).

4. Research of composite catalysts for the process of thermocatalytic hydrogenation processing of plastic waste // International Journal of Biology and Chemistry (эксперименттік деректерді жинау, нәтижелерді өңдеу, ғылыми жұмыстар түрінде рәсімдеу).

5. Көмірсутекті қалдықтарды термокаталитикалық гидрогендеу процесі үшін табиғи цеолитке отырғызылған вольфрам катализаторларын зерттеу // ҚБТУ хабаршысы (эксперименттік деректерді жинау, алынған нәтижелерді өңдеу және интерпретациялау, мақаланы дайындау).

6. Определение кинетики потери массы образцов отхода автошины и тяжелого остатка нефти по результатам тга с использованием интегрального метода coats-redfern// ҚБТУ хабаршысы (эксперименттік деректерді жинау және сипаттау, талдау нәтижелерін талқылау, мақаланы дайындау)

7. Recycling of waste plastics to liquid fuel mixture over composite zeolites catalysts. Chemical Bulletin of Kazakh National University (эксперименттік деректерді жинау және сипаттау, нәтижелерді өңдеу, мақаланы дайындау).

Жарияланымдар

Зерттеу нәтижелері ҚР БҒМ БҒССҚК ұсынған ғылыми баспалары ҚБТУ хабаршысында ISSN 1998-6688 (Алматы, (Т 15, №1, 2018), ҚазҰТЗУ хабаршысында (№5 (135), 2019), ҚБТУ хабаршысында ISSN 1998-6688 (Алматы, (Т 17, №2, 2020), ҚБТУ хабаршысында ISSN 1998-6688 (Алматы, (Т 17, №3, 2020), International Journal of Biology and Chemistry журналында (№1, 2020),ҚазҰУ хабаршысы Химия сериясы ISSN 1563-0331 (Т 101, №2, 2021)

және Scopus базасына кіретін «Rasayan journal of chemistry» ISSN 0974-1496 (2019, Vol. 12, No. 4) журналдарында жарық көрді.

Диссертациялық жұмысты апробациялау

Диссертацияның негізгі нәтижелері Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың химия және химиялық технология факультетінің семинарларында, сондай-ақ келесі халықаралық конференцияларда ұсынылып, талқыланды:

- «Фараби әлемі» - Халықаралық студенттер мен жастардың ғылыми конференциясы (2018 ж., Алматы қ., Қазақстан);
- «Функционалдық материалдардың химиялық технологиясы» - 4-ші Халықаралық Ресей-Қазақстандық ғылыми-практикалық конференциясы (2018 ж., Алматы қ., Қазақстан);
- «Фараби әлемі» - Халықаралық студенттер мен жастардың ғылыми конференциясы (2019 ж., Алматы қ., Қазақстан).

Диссертация тақырыбының ғылыми зерттеу жобалармен байланысы

Жұмыс ҚР ҒЖБМ «Қаттыжанғышқазбалармененөнеркәсіптік-тұрмыстыққалдықтардысұйықмоторотындарынабірлесіпөңдеудің ресурс үнемдеушітехнологиялары» (4434/ГФ-4,2015-2017жж.) жобасы және «Тозған полимер қалдықтарын отын дистилляттарына термокаталитикалық өңдеу процесі үшін композитті катализаторларды жасау» (AP25794283, 2025-2027 жж) тақырыбы бойынша «Жас ғалым» ғылыми жобасы шеңберінде орындалды.

Диссертацияның құрылымы

Диссертациялық жұмыстың көлемі 122 бет құрайды және оны орындау барысында 131 әдебиеттер көзі пайдаланылған. Жұмыс 26 кесте және 64 суретпен көркемделген. Диссертация кіріспе, тәжірибелік бөлім, нәтижелер және оларды талқылау бөлімінен, қорытындыдан тұрады.

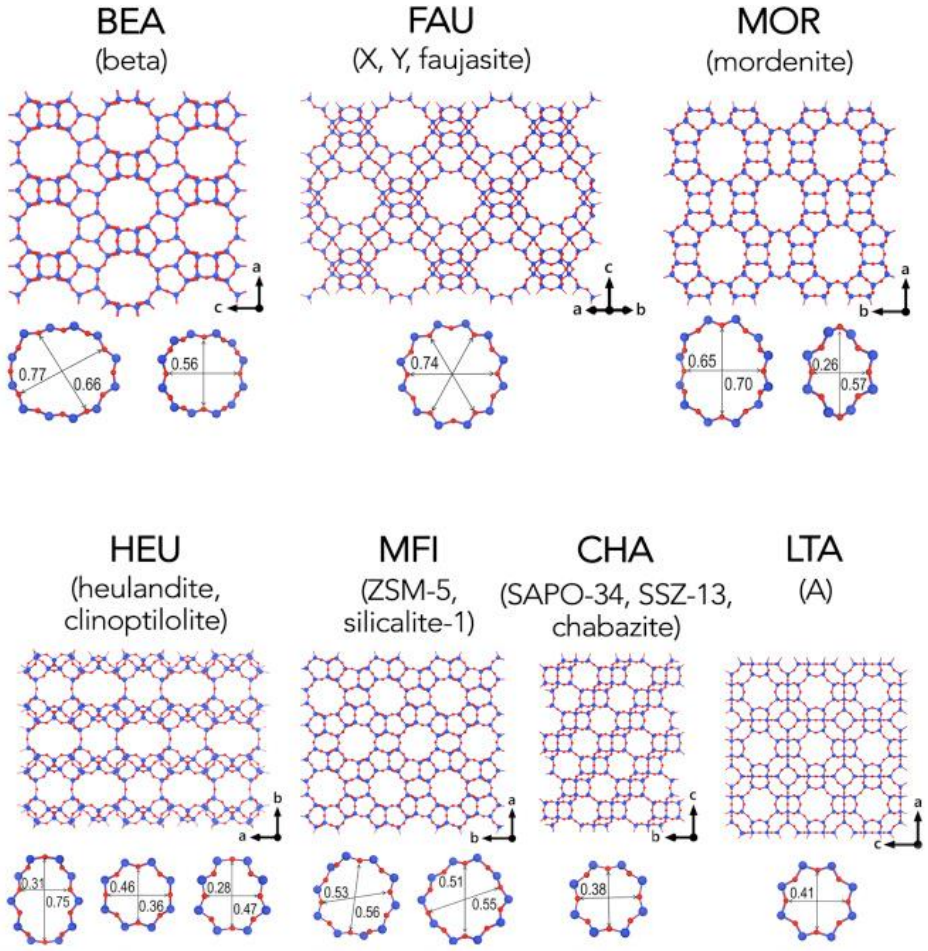
1 ӘДЕБИЕТТЕРДІ ШОЛУ

1.1 Цеолиттердің физикалық-химиялық қасиеттері

Цеолиттер ион алмасу, газдардың адсорбциясы және гетерогенді катализде кеңінен қолданылатын бейорганикалық микрокеуекті кристалды материалдардың маңызды класы, сонымен қатар формасы жағынан селективті, күшті қышқылдылығы және жоғары тұрақтылығы болуынан химия өнеркәсібіндегі маңызды қатты катализаторлардың бірі болып табылады. Формасы жағынан селективтілік көбінесе гетерогенді катализде ерекше рөл атқарады. Табиғи және синтетикалық цеолиттер кремний оттекті және алюминий оттекті тетраэдрлардан тұратын кристалды алюмосиликатты материалдар болып табылады. Алюминий оттекті тетраэдрлер цеолитте металл иондары немесе протондар әсерінен болатын артық теріс заряд көзі болып табылады [1]. Цеолиттер-үш өлшемді алюминосиликатты құрылымы бар силикаттар, олардың құрылымдық жақтауында су, сілтілік және жер сілтілік металдардың молекулалары болады. Катион алмасу, каталитикалық және сорбциялық физика-химиялық қасиеттері өнеркәсіптік, экологиялық, биотехнологиялық, биомедициналық салаларда пайдалану мүмкіндігін туғызады [2].

Цеолиттер алюмосиликатты ашық тізбекті материалдар класына жатады және молекулалық мөлшерде реттелген микрокеуеектерден тұрады. Цеолиттердің қаңқалары TO_4 тетраэдрлі бұрыштық қосылыстардан тұрады ("Т" тетраэдрлік үйлестірілген Si, Al немесе P және т. б.), ал тетраэдрлерді қосу әртүрлі құрылымға негізделген цеолиттік түрді көрсетеді [3]. Қазіргі таңда табиғи және синтетикалық цеолиттерге 235 түрлі цеолит каркасының типтері сәйкестендірілді, цеолиттердің халықаралық кеңесі әр типке үш әріпті код белгілеген (Сурет 1) [4]. Цеолиттердің қаңқасын кеуекке сәйкес келетін әр түрлі мөлшердегі сақиналарға теңестіруге болады. Кеуектерінің өлшеміне сәйкес цеолиттерді бірнеше түрге жіктеуге болады: ұсақкеуекті (≤8 сақина), ортакеуекті (10 сақина), ірікеуекті (12 сақина) және өте үлкен кеуекті цеолиттер (>12 сақина). Цеолит қаңқасының теріс зарядтары, әдетте, басқа катиондармен алмастырылуы мүмкін, корпустан тыс моно-немесе ди - валентті катиондармен алмасады. Цеолит кеуектеріндегі қосымша заттар (мысалы, су) өлшемдері, формалары және полярлығы сәйкес түрлерге селективті түрде енуіне бос орын қалдыра отырып, цеолит молекуласынан жойылады. Бұл цеолиттердің молекулалық елеу әсері ретінде белгілі. Сонымен қатар цеолит кеуектерін кеңістікте сәйкес каталитикалық активті орталықтармен ұстау цеолитке ерекше форма береді, яғни мақсатты өнім алуда селективті катализде кеңінен қолданылады. Соңында, цеолиттер металл кластерлерін немесе нанобөлшектерді инкапсуляциялау және тұрақтандыру үшін негізгі матрицалар ретінде әрекет ете алады, олар жоғары сапалы көп функциялы композициялық материалдарды құрайды. Жоғары гидротермальды тұрақтылығына және арзан өзіндік құнына сәйкес цеолиттер көптеген химиялық процестерде жоғары эффективті катализаторлар ретінде, адсорбенттер мен ион алмастырғыштар ретінде кеңінен қолданылады [5]. Жекелеп айтқанда, қазіргі таңда шикі

мұнайдан каталитикалық крекинг процесі арқылы бензин алуда мұнайхимиялық және мұнай өндіруші өнеркәсіптерде маңызды гетерогенді катализаторлар болып табылады.

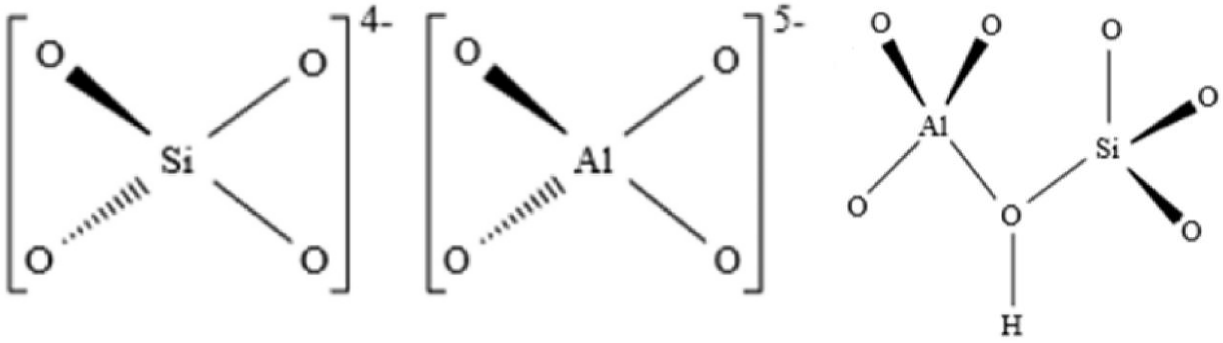


Сурет 1– Кеңінен қолданылатын цеолит каркастары

Қаңқаның әрбір түрі үшін халықаралық цеолиттер қауымдастығы (қалың әріппен) тағайындаған үш әріптік код, цеолиттердің атаулары, шар таяқшасының атомдық моделі және сәйкес кеуек өлшемдері берілген. Көк түсті Т атомдарын, ал қызы түсті оттегі атомдарын көрсетеді. Сонымен қатар сақина өлшемдері (нм) мен кеуек бағыты көрсетілген [6].

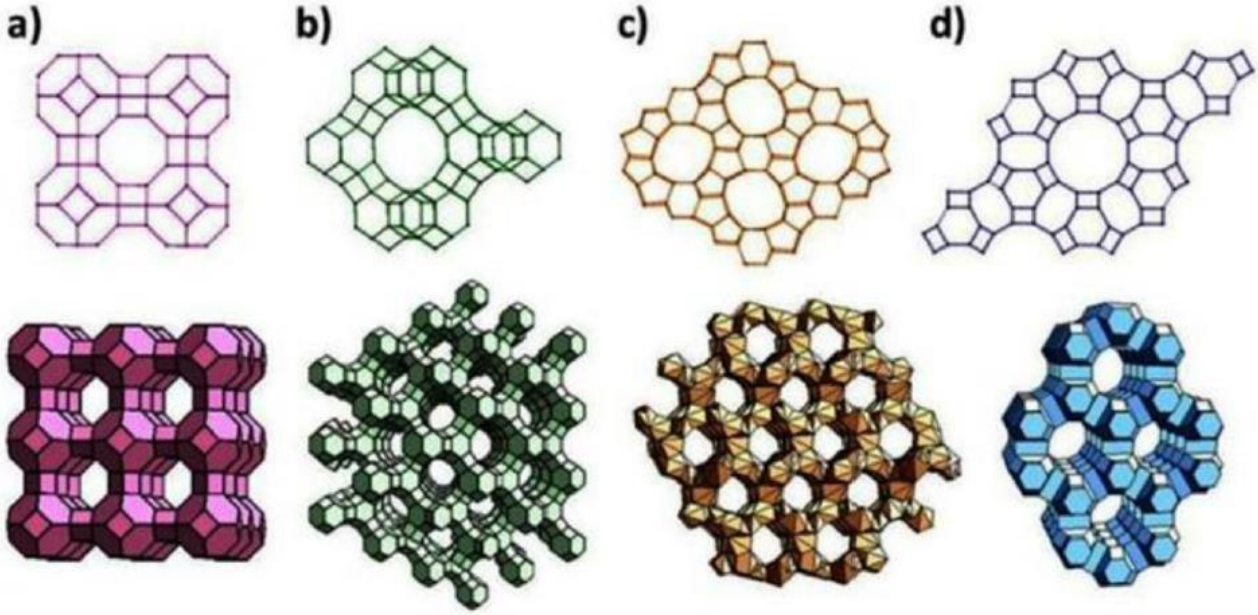
Si-O-Si және Si-O-Al берік байланысқан SiO_4және AlO_4тетраэдрлерінен құралған үш өлшемді аниондық каркастың болуы цеолиттердің құрылымындағы маңызды ерекшеліктердің бірі болып табылады. Осыған байланысты сәйкес өлшемінен молекуланың босатылуы жеңіл жүретін бірнеше ангстрем өлшемі бар ішкі кристалды кеуектер мен қуыстар жүйесі түзіледі.

Цеолиттердің жалпы формуласы $Mx/n[(AlO_2)x(SiO_2)y].zH_2O$, мұндағы М-каркастың аниондық зарядымен теңестірілетін қарқас сыртындағы катион. Оттегі атомдары тетраэдрлерді екі әр түрлі металл орталықтарымен байланыстырушы көпір болып табылады. Тетраэдрлер n-мүшелі (n = 4 немесе одан да көп) сақинада орналасқан кольца (Сурет 2).



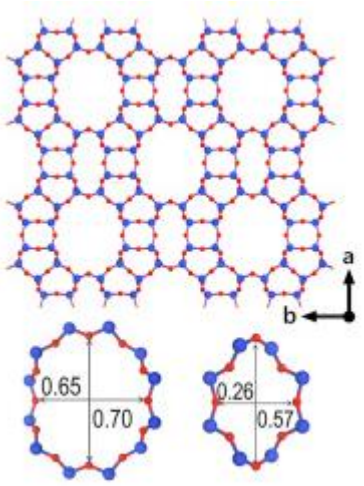
Сурет 2 – SiO_4 және AlO_4 және Si-O және Al-O байланыстарының әртүрлі тетраэдрлік молекулаларынан цеолит құрылымын қалыптастыру

Химиялық тұрғыдан алғанда, цеолиттер иондық жақтаудағы Si/Al қатынасында ерекшеленеді. Бұл қатынас А типіндегі цеолит пен силикалиттегі шексіздіктің арасында өзгереді (Сурет 3). ZSM-5 және HY негізіндегі катализаторлар отынды жаңарту және көптеген мұнай-химия өнімдерін өндіруде кеңінен қолданылатын тағы бір маңызды цеолит болып табылады. Соңғы жылдары бензин сапасын жақсарту және мұнай-химия өнімдерінің тұрақты өсуіне сұранысты қанағаттандыру үшін жаңа цеолиттер синтезделді [7].



Сурет 3 – Әр түрлі кеуектері бар цеолит қаркасының мысалдары: a) цеолит A (4.2 Å); (b) цеолит Y (7.4 Å); (c) цеолит L (7.1 Å); (d) ZSM-5 (5.3 × 5.6 Å, 5.1 × 5.5 Å)

Табиғи морденит кремнеземмен байытылған цеолиттің түрі, төртмүшелі сақина түзетін оттегі атомдарымен байланысқан бес мүшелі сақинадан тұратын тізбектен құралған ромбты құрылымы бар табиғи цеолит болып табылады. (Сурет 4).

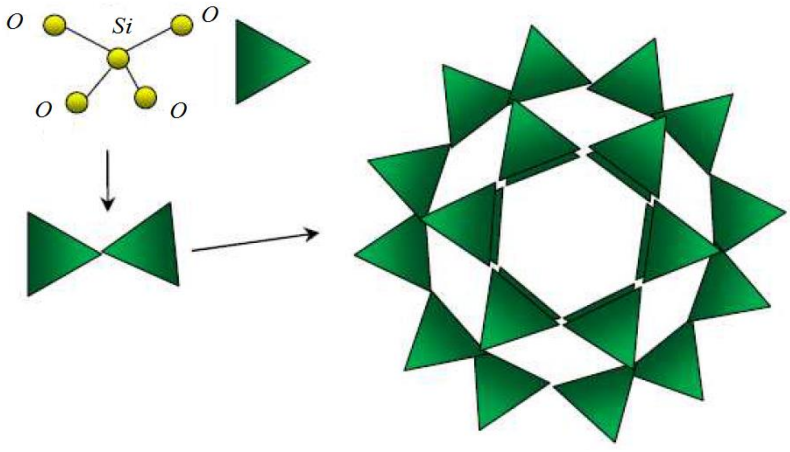


Сурет 4 – Морденит каркасының проекциясы

Морденит температураға тұрақты цеолиттер қатарына жатады. Морденниттің мұндай қасиеті каркас құрылымында энергетикалық тұрақты бес мүшелі сақинаның болуымен және SiO_2/Al_2O_3 қатынасының жоғарылығымен, сәйкесінше заряд тығыздығының төмен болуымен түсіндіріледі. Дегидратация 80-400 ºС аралығында жүреді. Каркас құрылымы дегидратация нәтижесінде айтарлықтай өзгермейді, 900 ºС температураға дейін құрылымын сақтайды [8].

1.2 Табиғи цеолиттердің құрылымы

Табиғи цеолиттер – төрт О атомын бөлу арқылы басқа тетраэдрлермен байланысқан TO_4 (Т: Si, Al) тетраэдрлік бірліктерден құралған үш өлшемді жасушалық құрылымы бар гидратталған кристалды алюмосиликаттар. 5-суретте табиғи цеолиттің модельды құрылымы көрсетілген.



Сурет 5 – Табиғи цеолиттің құрылымы

AlO_4 тетраэдрінің әрқайсысы теріс зарядқа ие. Цеолиттердегі Si/Al қатынасы (табиғи және синтезделген) 1-ден ∞-ге дейін өзгереді, бұл SiO_2 полиморфтарын білдіреді [9]. Жалпы алғанда, табиғи цеолиттер синтетикалық цеолиттермен салыстырғанда органикалық құрылым түзетін агенттердің

болмауына байланысты төмен Si/Al қатынасына ие. Цеолит құрылымында зарядты катиондармен және су молекулаларымен теңестіретін каналдар мен торлар болады. Бұдан бөлек, басқа катиондармен алмасқан катиондар (мысалы, K^+, Na^+, Ca^{2+} және Mg^{2+}) цеолиттің қасиетіне әсер етпейді. При температурах выше 500 °C-тан жоғары температурада су молекулалары цеолит құрамынан толығымен жойылады, ал катиондар цеолит құрылымына әсер етпейтін ион алмасу реакциясына түседі.

Цеолиттер негізінен геометриялық орналасуы қайталама құрылыс блоктары ретінде анықталатын тетраэдрлерден тұрады.Цеолит құрылымының түрлері қайталама құрылыс блоктары арасындағы байланыс арқылы түзілетін көпбұрыштармен анықталады. 40 жуық табиғи цеолиттің түрлері мен қайталама құрылыс блоктарының жеті тобы бар. 6, 8, 10, 12 және 14 оттегі атомдарынан түзілетін сақина өлшемдері 3-10 Å цеолит құрылымындағы кеуектер мен каналдар құру үшін бір-бірімен байланысқан. Сондықтан кеуектердің ашылуы каркаста катиондардың алмасуы нәтижесінде жүзеге асуы мүмкін [10].

Кейбір цеолиттердің қысқаша сипаттамалары мен құрылымдық қасиеттері 1-кестеде көрсетілген.

Кесте 1 – Кең таралған цеолиттердің құрылымдық қасиеттері

Цеолит	Кристалды торларының типтері, нм	Химиялық құрамы	Si/Al	Кеуектің өлшемдері, нм
Морденит	Ромбты a= 1.81 b= 2.05 c= 0.75	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6H_2O$	6	0,67x0,7
Гейландит	Моноклинді a= 1.77 b= 1.79 c= 0.74 β= 116.3º	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 6H_2O$	5.0-7.4	0,40x0,55
Клиноптилолит	Моноклинді a= 1.77 b= 0.73 c= 0.72 β= 116.4º	$(K_2O, Na_2O, CaO) \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 3H_2O$	8.5-10.5	0,40x0,55

1.3 Цеолиттердің адсорбциялық және қышқылдық қасиеттері

Цеолиттердің қасиеттерін анықтау үшін цеолиттердің ион алмасуы, адсорбциясы, дегидратациясы және регидратациясы маңызды. Біріншіден, цеолит құрылымындағы каналдар мен ққыстардың үлкен жүйесі және қаңқа сыртында катиондардың болуы катион алмасуына мүмкіндік береді. Табиғи цеолиттердің катион алмасу қабілеті бентонит сазынан екі есе жоғары, яғни 1 граммға 2-4 миллиэквивалент сәйкес келеді. Цеолит құрылымындағы

AL^{3+}катионын Si^{4+}ионына ауыстыру қаңқадағы оң зарядтың жеткіліксіздігін тудырады. Таза теріс заряд құрылымда қуыс ішінде орналасқан Na^{+}және K^{+} сияқты катиондармен бейтараптанады [11]. Цеолитке жоғары концентрациялы катиондармен әсер еткенде Na^{+}және ион арасында ион алмасу реакция орын алады. Дегидратация және регидратация тұрғысынан цеолиттерді екі топқа бөлуге болады. Бірінші топқа температура артуымен салмағын жоғалтып, дегидратация процесінде цеолит құрылымына ешқандай өзгеріс туғызбайтын табиғи цеолиттерді (мысалы, клиноптилолит, хабазит, морденит) жатқызуға болады, ал екінші топқа термиялық өңдеу кезінде салмағын өзгерпей, керісінше құрылымын өзгертетін цеолиттер жатады. Соңғы жағдайда құрылымының өзгерісі болғандықтан температура артуымен цеолит қасиетін жоғалта бастайды.

Табиғи және синтетикалық цеолиттердің адсорбциялық және рентгенді құрылымдық қасиеттері арқылы цеолиттердің табиғатын анықтауға болады.

Цеолиттер берілген температурада молекуланың ішкі адсорбциялық кеңістікке түсуін лимиттейтін кеуекті құрылымы бар кристалдарға жатады. Цеолиттерді қышқылды активтеу морденит пен клиноптилолит сияқты кристалдардың активтілігін айтарлықтай арттырады. Алынған мәліметтер арқылы екі жағдайда да цеолиттердің адсорбциялық қасиеттерінің артуы жүзеге асқанын көруге болады. Морденittің активтелуі алдымен каналдардың сутекті формаға ауысуымен түсіндіріледі, яғни ион алмасу процесі жүреді. 0,1 н тұз қышқылымен өңдеу арқылы цеолиттердің адсорбциялық қасиеттерін арттыруға болады, HCl тиімді концентрациясы – 0,5 н. Морденитке қарағанда жіңішке кеуектерге ие клиноптилолит жағдайында адсорбциялық активтілігінің артуы деалюминирлеу кезінде көрінеді, дифрактомтериялық талдау клиноптилолиттің кристалды фазасы айтарлықтай өзгергенін көрсетеді. Клиноптилолиттің сутекті формасының синтезі 1 н NH_4Cl ерітіндісімен 5 сағат ион алмасу арқылы алынған NH_4^{+}формасын 400 ºС температурада күйдіру жолымен жүргізілді. Цеолит құрамындағы натрий және кальций иондарының негізгі бөлігі екі рет өңдегенде жойылатындығы анықталған. Клиноптилолиттегі екі валентті иондардың аммоний ионына алмасуы температура артқанда жылдам жүреді. Клиноптилолитті деалюминирлеу минералдың адсорбциялық қасиетіне әр түрлі әсер етеді. Цеолитті катализаторларда активті орталықтардың табиғаты құрамында келесідей элементтердің болуымен байланысты:

1. Бренстед қышқылды орталықтары ретінде жүретін гидроксильды топ;
2. Сорбцияланған молекулада байланысты полярлайтын Льюис қышқылды орталықтары ретінде жүретін электростатикалық өріс градиенті;
3. Қалған оң заряд әсерінен Льюис қышқылды орталықтары ретінде жүретін алюмосиликатты қаркастағы оттекті орындар;
4. Түрлі координациялық ортадағы металл иондарын көрсететін Льюис қышқылды орталықтары.

Көрсетілген активті орталықтарда реагенттердің активтелуі протондалу жолымен, гидрид-ионының үзілуінен немесе электрондардың берілуінен жүреді [12]. Қышқылды-негізді механизм бойынша каталитикалық орталық ретінде катион өрісінде диссоциацияланған су молекуласы немесе цеолит

каркасындағы гидроксильды топ әсер етеді.

Цеолитті каркаста гидроксильды топтың түзілуі келесі реакциялар нәтижесінде болады:

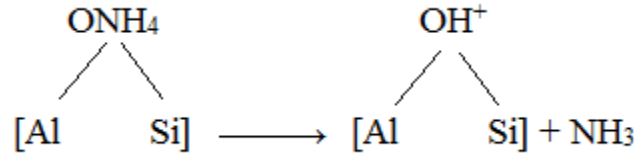
а) сулы ортада цеолит каркасындағы гидролиз реакциясы

$$\text{Na- цеолит} + H_2O \leftrightarrow NaOH + H^+\text{- цеолит}$$

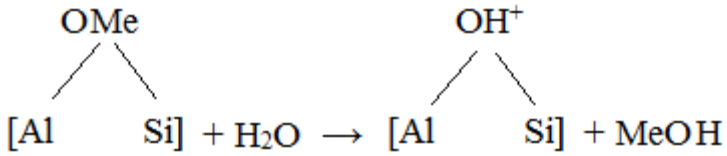
натрий формасындағы цеолитте әлсіз қышқыл мен күшті негіз болғандықтан гидролиз реакциясы оңға ығысты; цеолиттің сулы ортасы сілтілі реакцияға жатады; қышқыл ерітінділерімен катионды жою келесі реакция бойынша жүреді:

$$HCl + \text{Na- цеолит} \leftrightarrow NaCl + H^+\text{- цеолит;}$$

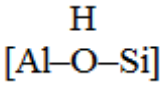
б) цеолиттің аммонийлі формасының ыдырауы



в) цеолит каркасындағы атомның және поливалентті катион өрісінде су молекуласының гетеролитті иондалуы

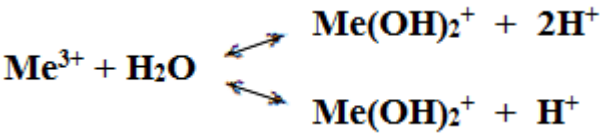


Алюминий атомы бос орбитальға ие. Бұл орбитальды толтыру үрдісі топтағы оттегіден электрондық тығыздықтың итерілуіне әкеледі және O-H байланысының полярлануын туғызады.



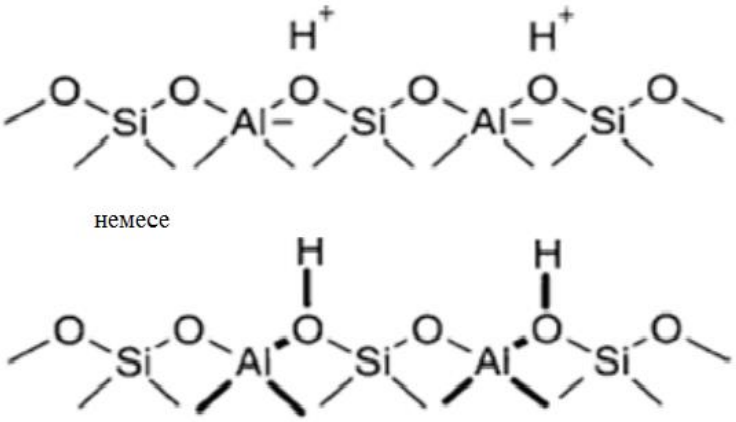
Осылайша, алюминий атомының қатысында аз қышқылданған SiOH құрамында болатын O-H тобы күшті бренстед қышқылды орталығына айналады. Силикагельде OH тобы үшін ИҚ спектрінде жұтылу жиілігі 3750 $см^{-1}$ аралығында болады. Цеолиттің құрылымдық және беттік қасиеттерін зерттеу үшін ИҚ-спектроскопиясы тиімді талдау әдісі болып табылады.

Цеолитке поливалентті катионды енгізген кезде қышқылды орталықтардың концентрациясы мен күші қатты өзгеруі мүмкін. Y-типті цеолитте натрийды поливалентті катиондармен алмастырған кезде NaY бастапқы формасымен салыстырғанда 3550 және 3650 $см^{-1}$ жолақтарының артуы байқалады. Мұндай жағдайда гидрокильды топтардың концентрациясының өсуі бос протонның және гидролизденген катионның түзілуімен көпзарядты катион өрісінде су молекуласының иондалу процесімен түсіндіріледі



Цеолитке негізделген катализаторлардың жоғары каталитикалық

белсенділігі мен селективтілігі олардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге арналған көптеген зерттеулердің пайда болуына себеп болды. Жоғары кремнийлі цеолиттердің, сондай-ақ басқа цеолиттік жүйелердің каталитикалық қасиеттері қышқыл-негізгі орталықтардың табиғатымен анықталатындықтан көптеген жұмыстар оларды зерттеуге арналған [13]. Тек Si–O тетраэдрлері бар құрылым (кремний заряды 4+ төрт оттегі атомымен алмасады, олардың әрқайсысы 2-заряды бар, алайда екі тетраэдрге жатады) бейтарап. Бір Si^{4+} атомын Al^{3+}-ке ауыстыру тетраэдрде 1-зарядтың пайда болуына әкеледі. Бұл теріс заряд протонмен немесе металл катионымен бейтараптандырылып, қышқыл центрін құрайды.

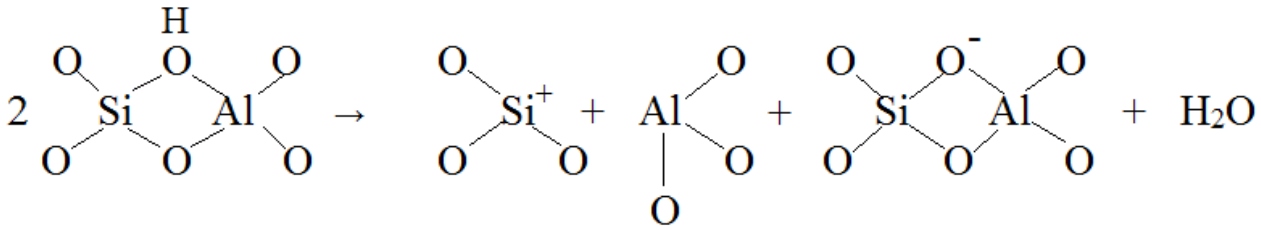


Цеолиттерде адсорбцияланған CO ИҚ-спектроскопиясы әдісімен OH-топтары көпірі күшті бронстед қышқылы орталықтары ретінде әрекет ете алатындығы көрсетілді. Қышқыл гидроксил топтарының валенттілік тербелістерін тікелей байқауға мүмкіндік беретін ИҚ спектроскопия әдісінен басқа, соңғы кездері оксидтердің бетіндегі Бренстед қышқылды орталықтарын зерттеу үшін қатты денелердегі жоғары ажыратымдылықтағы ЯМР, сиқырлы бұрышта үлгілердің айналуы және молекулалық зонд әдісі сәтті қолданылды. Гидроксил топтарының табиғаты олардың валенттілік тербелістерінің адсорбцияланған негіздерімен бұзылуымен бағаланады.



Цеолит 450 °С-тан жоғары температурада Льюис қышқыл орталықтарының пайда болуымен дегидроксилдену жүреді.

Цеолиттерде осындай орталықтарға бос р-орбиталь бар әртүрлі координациялық-қанықпаған атомдар немесе тор иондары кіруі мүмкін. Сондай-ақ, оң заряды бар катиондар Льюис қышқылының орталықтары бола алады. Жоғары кремнийлі цеолиттердің дегидроксилденуі кремний мен алюминийдің тригональды атомдарының түзілуімен екі көпірлік гидроксил топтарының өзара әрекеттесуі кезінде жүреді.



Дегидроксилдену реакциясынан басқа гетеролитикалық реакция арқылы суды кетіруге болады, нәтижесінде көпір гидроксил тобының қышқыл протоны негізгі силанол тобымен әрекеттеседі. Бұл қышқыл Льюис орталықтарының бір түрі – Si^{4+}тригональды иондарды құрайды. Жүргізілген кванттық-химиялық есептеулер көрсеткендей, дегидроксилденудің мұндай гетеролитикалық механизмі 2 қышқылды көпір ОН топтарының өзара әрекеттесуінен гөрі тиімдірек. Льюис және бренстед қышқылды орталықтарының концентрациясы мен күшінің арақатынасы синтез, декатионизация, термоөңдеу жағдайларына және цеолит құрамына байланысты.

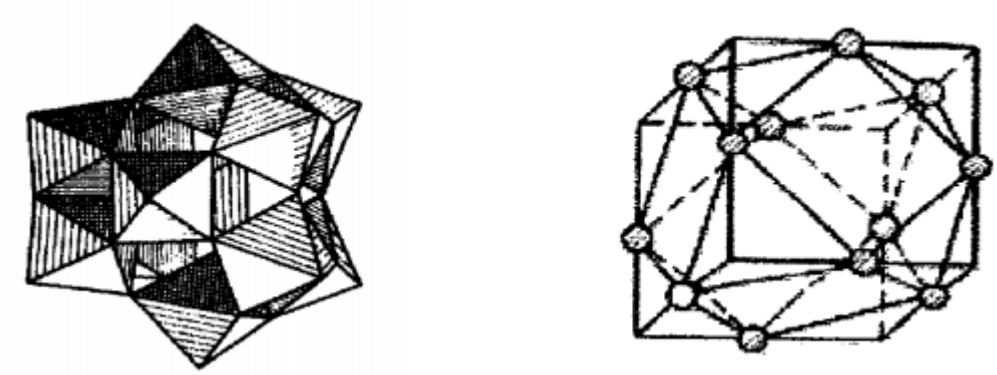
Al атомдарының концентрациясының төмендеуі есебінен SiO_2/Al_2O_3 моль қатынасының жоғарылауы кезінде қышқылды орталықтардың концентрациясы

төмендейді. Алюминий құрамының жоғарылауымен бронстед қышқылы орталықтарының жалпы концентрациясы артады, бірақ олардың тұрақтылығы төмендейді. Цеолиттердің каталитикалық белсенділігі Бренстед қышқылды орталықтарының концентрациясымен байланысты деп болжанады, ал Льюис қышқылды орталықтарының арқасында кокс түзілу процестері жүреді. Шын мәнінде, бұл әдебиетте жиі кездесетін пікір, алайда катализдегі бренстед және Льюис қышқылды орталықтарының рөлі әлі толық анықталған жоқ. Жоғарыда айтылғандай, цеолиттердің каталитикалық қасиеттері кеуекті құрылым мен адсорбциялық қасиеттердің сипаттамаларына байланысты олардың қышқылдық қасиеттерімен, дәлірек айтқанда белсенді орталықтардың болуымен, күшімен және қол жетімділігімен анықталады.

1.4 Гетерополиқосылыстардың құрылысы мен қасиеттері

ГПҚ-ға гетерополикқышқылдар (ГПҚ) және олардың тұздары жатады. Гетерополиқышқылдары – $[X_nM_mO_y]$ формуласына сәйкес келетін оттекті қышқылдардың туындылары және сәйкес қосылыстары, мұндағы М – әдетте Mo немесе W (Nb немесе Ta), Х – кешен түзуші B, Si, P, Cr, Mn, As , Fe, Co, Cu, Zn, Ti, Ga атомдары. Саны бойынша ГПҚ-да көп болатын металл атомдары оттегі атомдарымен бірге комплес лигандаларына біріктіріледі. ГПҚ-дағы оттегі иондары толығымен басқа қышқылдардың қышқыл қалдықтарымен алмастырылады. ГПҚ ерітінділерден алынады, содан кейін оларды қатты күйде бөлуге болады. ГПҚ-дың басқа күрделі қосылыстардан басты айырмашылығы – олардың құрамында оксоаниондардан кем дегенде екі түрлі элементтен тұратын үлкен күрделі анион бар [14]. Молибдаттар мен силикаттарды қышқыл ерітінділерде араластыру $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ молибдокремний қышқылының пайда болуына әкеледі. Егер бір Si атомында 12 Mo атомы болса, онда бұл күрделі қосылыстар қанықкан деп аталады. 1:12 қатынасы шекті болып табылады және бұзылуы (мысалы, 1:13 немесе 1:14) өте сирек жағдайларда ғана пайда болуы мүмкін. Si және Mo атомдарының қатынасы тең болатын қосылыстар 1:11, 1:10, 1:9, 1:8 және т.б., қанықпаған деп аталады. Mo және W үшін 1:12, 1:9 және 1:6 қатынасы бар ГПҚ тән. ГПҚ пайда болған кезде кешендердің үйлестіру саласына кіретін металл атомдары сулы ерітінділерде изополис қосылыстары деп аталатын әртүрлі полимерлі қосылыстар түзе алады. Тікелей гетерополианион екі сатыда қалыптасады. Бірінші кезеңде күрделі атомның айналасында 2 металл атомын үйлестіру арқылы күрделі қосылыс пайда болады. Екінші кезеңде бірінші кезеңде пайда болған кешенді металмен байыту процесі жүреді, ал кешеннің құрылымы өзгермейді. Кристалды ГПҚ негізгі құрылымдық элементтері – MO_6 октаэдрлері. Октаэдрлердің ортасында металл атомдары, ал оттегі атомдары осы октаэдрлердің шыңдарында орналасқан. Ең кең тарағаны – Кеггин құрылымының ГПҚ, анионның формуласы келесідей $[X^{n+}M_{12}O_{40}^{n-8}]$. Бұл ГПҚ олардың құрылымын алғаш анықтаған ағылшын ғалымының есімімен аталды. X^{n+} кешенді анионның барлық гетероатомдарының радиусы аз, сондықтан оларды «оттегі» тетраэдрінің ортасына оңай орналастыруға болады. Кеггин типіндегі ГПҚ құрылымы орталық тетраэдр XO_4^- айналасында салынған. Бұл тетраэдр өз кезегінде

қабырғалармен байланысқан 3 октаэдрден тұратын M_3O_{13} 4 триплетімен байланысқан MO_6 он екі октаэдрмен қоршалған (Сурет 6). Төрт M_3O_{13} триплеттері шыңдармен өзара және XO_4 орталық тетраэдрімен байланысады. Кеггин құрылымының ГПҚ-да текше кеңістіктік тор бар. Сфера текшенің қабырғаларының ортасында орналасқан он екі металл атомынан түзіледі.



Сурет 6 – MO_6 октаэдр түріндегі кешенді анионның түрі және $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ кешенді анионында Мо атомының орналасуы

ГПҚ ішіндегі күшті электростатикалық серпіліс металл атомдарының октаэдрдің геометриялық тұрақты орталығынан ығысуына әкеліп соғады, осылайша бұрмаланған құрылымдар пайда болады. Мұндай құрылымдар қысқартылған M=O байланыстарының болуымен сипатталады, сондықтан бірден бірнеше октаэдр өзара әрекеттеседі. Кеггин типіндегі ГПҚ-да әр түрлі типтегі 12 байланыс бар, атап айтқанда: қысқартылған M=O байланыстары, іс жүзінде сызықтық байланыстар M=O, көпір байланыстары M-O-M. M–O байланысы арасындағы максималды қашықтық 0,22-0,23 нм байқалады. Металл атомдары мен орталық кешен түзуші атом арасындағы байланыс ұзындығы орталық атомның радиусына байланысты [15].

Катализаторлардың кеуекті құрылымын зерттеу ГПҚ тек химиялық модификатор ретінде ғана емес, сонымен қатар микрокеуекті құрылымды да өзгертетінін көрсетті. ГПҚ отырғызылған кезде кеуектердің радиус бойынша өзгерісін Кеггин аниондары негізінен 3-8 нм болатын тасымалдағыштың бетін жабатындығымен түсіндіруге болады. Мұндай жағдайда олардың кейбіреулері қол жетімсіз болады. Радиусы 2-3 нм болатын микрокеуектердің түзілуі ароматты көмірсутектердің гидрлеуде активті орталықтарын қалыптастыру үшін өте қолайлы. ГПҚ цеолитке отырғызу арқылы гидрлеу реакциясында сутектің тек тасымалдағыш бетінде ғана емес, көлем бойынша жұтылуы мүмкін екендігін көруге болады. Катализде ГПҚ қолдану өте маңызды болып табылады, алайда әдебиеттерде ГПҚ гидрлеу процестері үшін маңызды ZSM-5 типті цеолиттердің каталитикалық қасиеттеріне вольфрам және молибден қатарларының модификацияланған қоспасының әсері аз сипатталған, нәтижесінде осы тақырып бойынша зерттеулер жүргізу өзекті болып табылады [16].

1.5 Цеолитті катализаторларды модификациялау арқылы композитті

катализаторларды алу

Катализаторды металдармен модификациялау цеолиттің белсенділігі мен селективтілігі сияқты қасиеттерін өзгерту үшін тиімді әдісі болып табылады. Металл қоспасын цеолитке енгізудің үш негізгі әдісі бар: цеолиттерді тұз ерітінділерімен сіңдіру, механохимиялық араластыру және металды цеолит каркасына синтез кезеңінде енгізу, алюминий иондарын торда цеолитке енгізілген металл иондарының ішінара изоморфты алмастыруына байланысты. Осы әдістердің біріне сәйкес алынған катализаторлар цеолит құрылымын толығымен сақтайды, бірақ модификатордың табиғаты мен оны цеолитке енгізу әдісіне байланысты бірқатар ерекше белгілері бар. Цеолит каркасында зарядтардың таралуы жүреді. Бұл зарядтар донорлық акцепторлық өзара әрекеттесуіне қабілетті орталықтар ретінде әрекет етеді.

Цеолиттерді металдармен механикалық араластырғаннан кейін цеолиттердің физика-химиялық қасиеттері өзгеруі мүмкін:

а) цеолит бетінде орналасқан атомдар санының ұлғаюынан туындаған бөлшектер мөлшерінің азаюы;

б) бос энергияның жоғары мәндерінен аморфты күйге ауыса отырып, кристалдық құрылымның жоғарғы қабаттарының қосымша ақауларының пайда болуы;

в) кристалдардың сыртқы қабаттарының жаншылуына байланысты «жаңа» беттердің пайда болуы, бұл компенсацияланбаған валенттіліктердің болуына байланысты бос радикалдардың пайда болуына әкеледі.

Цеолитке енгізілген металдардың қандай екендігі туралы әртүрлі пікірлер бар. Бірқатар зерттеушілер термиялық өңдеуден кейін металдар күйдірілген үлгілерде негізінен жоғарғы беткі қабаттарға бөлінетін оксидтер түрінде болады деп санайды. Бұл оксидтердің бір бөлігі цеолит кристалдық торына қосылуы мүмкін. Сонымен қатар торда тетраэдрлік позицияларды алуға қабілетті катиондардың өте аз саны бір уақытта түзілуі мүмкін. Зерттеушілердің тағы бір тобы, керісінше, металдар негізінен цеолит каркасына салынған деп санайды. Бұл жағдайда, егер енгізілген металдың мөлшері аз болса (1,5 мас. %) негізінен сыртқы бетте орналасады. Енгізілген металл модификаторының мөлшері ұлғайған сайын, металл цеолит каркасының сыртына шығып, қаңқадан тыс кластерлер түзеді. Осыған байланысты металдың бір бөлігі «жоғалады», өйткені кластердің ішінде металлдың қышқылдық орталықтары қасиеттерін көрсетпейді. Цеолиттегі металл 3 негізгі күйде болуы мүмкін деген болжам жасауға болады. Бірінші жағдай – бұл цеолит жақтауының ішіндегі тетраэдрлік позицияларда орналасқан оқшауланған иондар. Екінші жағдай – цеолит микропораларындағы жасушадан тыс катиондар немесе аз ядролы кешендер. Үшінші жағдай – цеолиттердің беткі қабаттарындағы оксидтің жұқа дисперсті фазасы.

Цеолиттерді поливалентті металдардың катиондарымен модификациялау нәтижесінде алынған катализатордың гидрокрекциялық белсенділігінің артуына әкеледі. Осылайша, модификацияланған цеолиттердің негізінде бифункционалды катализаторларды құруға болады. Mg және Fe модификацияланған цеолиттердегі каталитикалық зерттеулер осы

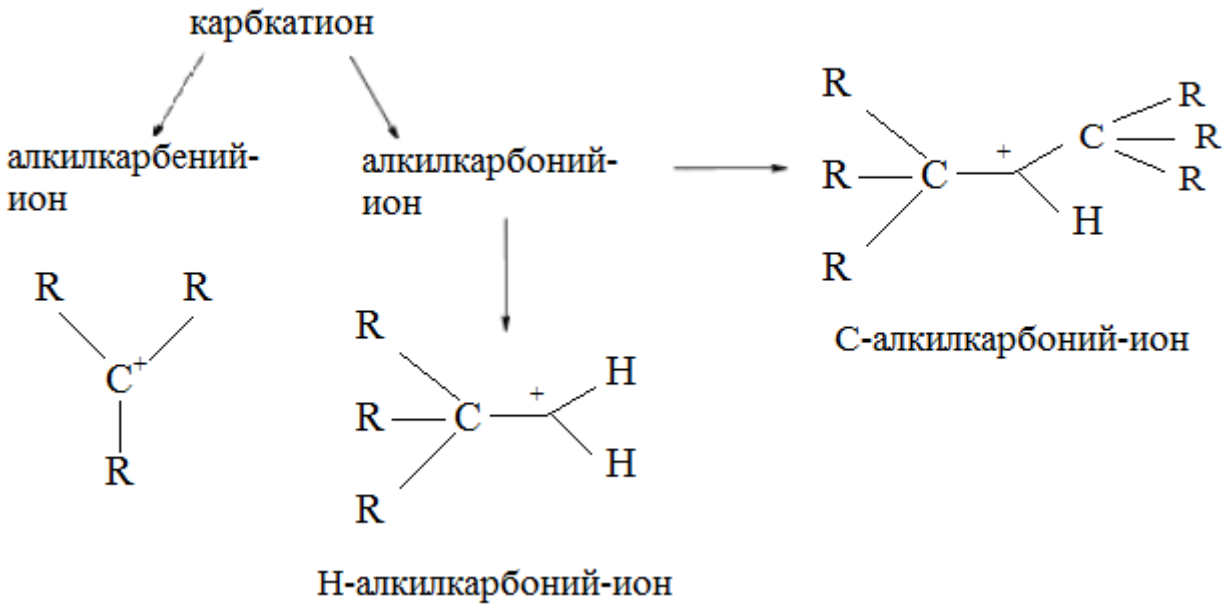
катализаторларда қалыпты алкандар мен циклоалкандардың (атап айтқанда, гексан, октан және метилциклогексанның) конверсиясын арттыратынын көрсетті. Енгізілген металл катионының табиғаты алынған катализатордың белсенділігі мен селективтілігіне іс жүзінде әсер етпегені маңызды. Құрамында металы бар цеолит негізіндегі бифункционалды катализаторлар бензин өнімдерін өндіру үшін жоғары селективтілікпен сипатталады.

Цеолит негізіндегі катализаторлардың құнын төмендету үшін құрамында синтетикалықтан цеолиттен басқа алдын ала өңделген қол жетімді табиғи цеолит бар композитті катализаторды пайдалану ұсынылды. Әдеби мәліметтерге сәйкес табиғи цеолит негізіндегі каталитикалық жүйелерді қолдана отырып, құнды органикалық өнімдерді өндіру мәселесі үлкен қызығушылық тудырады, сондықтан бұл тақырып өзекті болып табылады. Енгізілген модификатордың түріне байланысты процестің бағытын мақсатты өнім алу жағына ауыстыруға болады [17].

1.6 Цеолитті катализаторлар қатысында көмірсутектердің өзгеру механизмі

Цеолиттер негізіндегі катализаторлар қышқылды орталықтардың болуына байланысты сутегі тасымалдау реакцияларын қолдайды [18]. Қатты қышқылдардың қышқылдық қасиеттері Бренстед, сонымен қатар Льюис қышқылды орталықтарының болуымен сипатталады, Бренстед қышқылды орталықтары олефиндердің крекинг процесі үшін маңызды болып табылады [19]. Полиолефиндердің крекинг процестері үшін Бренстед пен Льюис қышқылды орталықтарын көптеген авторлар қарастырды [20]. Сонымен қатар, кристалды қатты қышқылдар жағдайында қышқылды орталықтардың көпшілігі материалдың кеуектерінде, мысалы, цеолиттерде орналасқан деп саналады [21]. Осылайша, кеуекті қатты қышқылдардың микро-кеуектілігі осындай катализаторлардағы полиолефиндердің крекинг деңгейін бағалауда маңызды сипаттама болып табылады.

Цеолиттер қышқылдық-негіздік тип бойынша жүретін көптеген реакциялар үшін катализатор болып табылады. Көмірсутектерді цеолит құрамдас катализаторлар қатысында конверсиялау тізбекті-параллельді реакциялар бойынша жүреді. Бұл реакциялар карбоний-иондық механизм арқылы жүзеге асырылады [22]. Процестің шектеу кезеңі – алкандардың бастапқы активтелуі. Бұл реакция алкандарға қарағанда қабілетті карбкатиондардың немесе алкендердің пайда болуына әкеледі. Цеолит құрамдас катализаторларында пайда болатын каталитикалық крекингтің иондық механизмі карбкатиондар идеясына негізделген: карбоний және карбений иондары. "Классикалық" карбений иондары CH_3^+ туындылары болып табылады және карбкатион орталығы мен β немесе одан да алыс позициялардағы құрылымдық фрагменттер арасындағы өзара әрекеттесудің төмен деңгейімен сипатталады: $CH_3–C^+–CH_2–CH_3$, ал "классикалық емес" карбоний иондары CH_3^+ туындылары болып табылады.



Сурет 7 – Карбений және карбоний иондарының құрылымы

Әдетте қатты қышқылдармен катализделген көмірсутектердің конверсиясында адсорбцияланған алкилкарбений және алкилкарбоний иондары аралық қосылыстар деп саналады. Бұл белсенді аралықтар алкандардың каталитикалық крекинг өнімдерінің құрамын анықтайды.

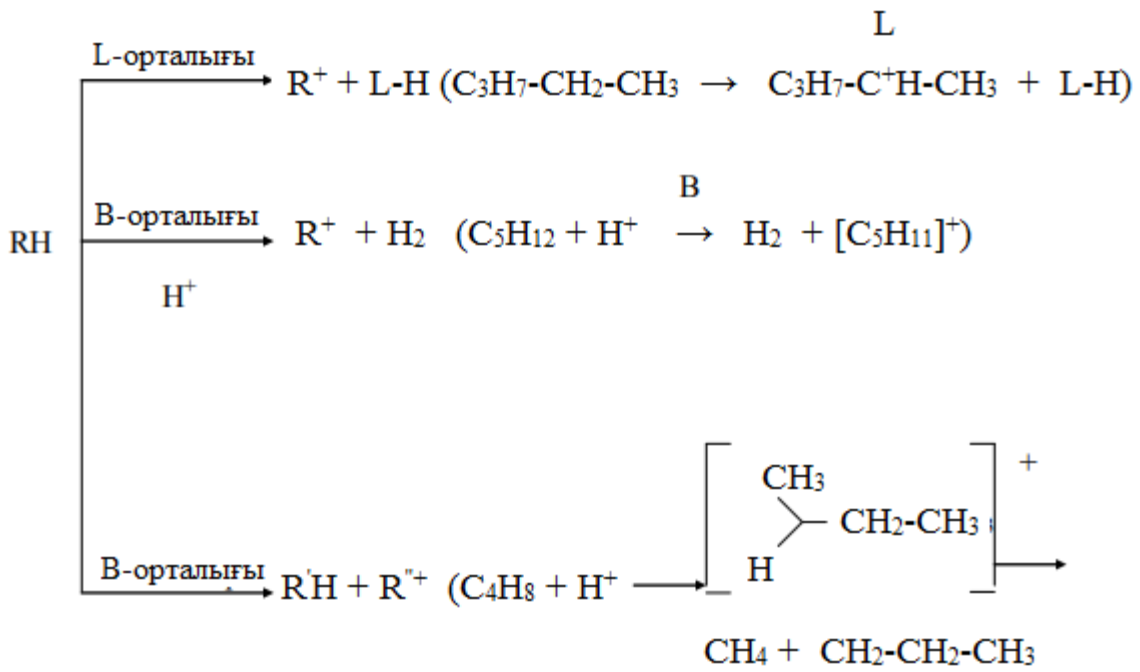
Карбоний ионы екі жолмен түзілуі мүмкін. Бірінші жағдайда алкандардың катализатордың қышқыл орталықтарымен тікелей әрекеттесуі жүреді. Екінші жағдайда, карбоний ионы алкендердің протондалуы нәтижесінде пайда болады, олар шикізат құрамында болуы мүмкін немесе термиялық крекинг реакциялары нәтижесінде пайда болады.

8-суретте алкан молекулаларының цеолиттің қышқылды орталықтарымен мүмкін болатын өзара әрекеттесу схемасы көрсетілген:

1. Әлсіз Льюис қышқылды орталығы (L-орталық) алкан молекуласынан гидрид ионын бөліп алады;

2. Күшті Бренстед қышқылды орталығы (В орталығы) С-Н байланысын сутектің бөлінуімен бұзады;

3. Күшті Бренстед қышқылды орталығы парафин молекуласының С–С байланысын үзіп, аз массалы молекулалық қосылыстар түзеді.



Сурет 8 – Цеолит құрамдас катализаторлардың қышқылды орталықтарында көмірсутектер өзгерісінің схемасы

Осылайша, цеолиттердегі көмірсутектердің конверсиясы тізбекті-параллельді реакциялардан тұратын көп бағытты процесс болып табылады. Біріншіден, қанықпаған көмірсутектердің пайда болуы. Цеолитті катализаторларда қанықпаған қосылыстар негізінен бастапқы алкандар мен циклоалкандардың крекинг реакцияларына байланысты түзіледі, ал модификацияланған цеолиттерде қанықпаған көмірсутектер негізінен алкандардың дегидрлеу реакцияларына байланысты және аз мөлшерде крекинг реакцияларына байланысты түзіледі [23]. Күшті Бренстед қышқылы орталықтарының болуы декатиондалған цеолиттердің төменгі алкендердің молекулаларын белсендіруге мүмкіндік береді. Алкандардың крекинг реакциясы, олигомеризация және алкендердің ішінара бөлінуі және қанықпаған аралық қосылыстардың циклидену реакциясы Бренстед қышқылы орталықтарының болуына байланысты жүреді.

1.7 Өндірістік-тұрмыстық қалдықтар негізіндегі көміртек құрамдас қалдықтар

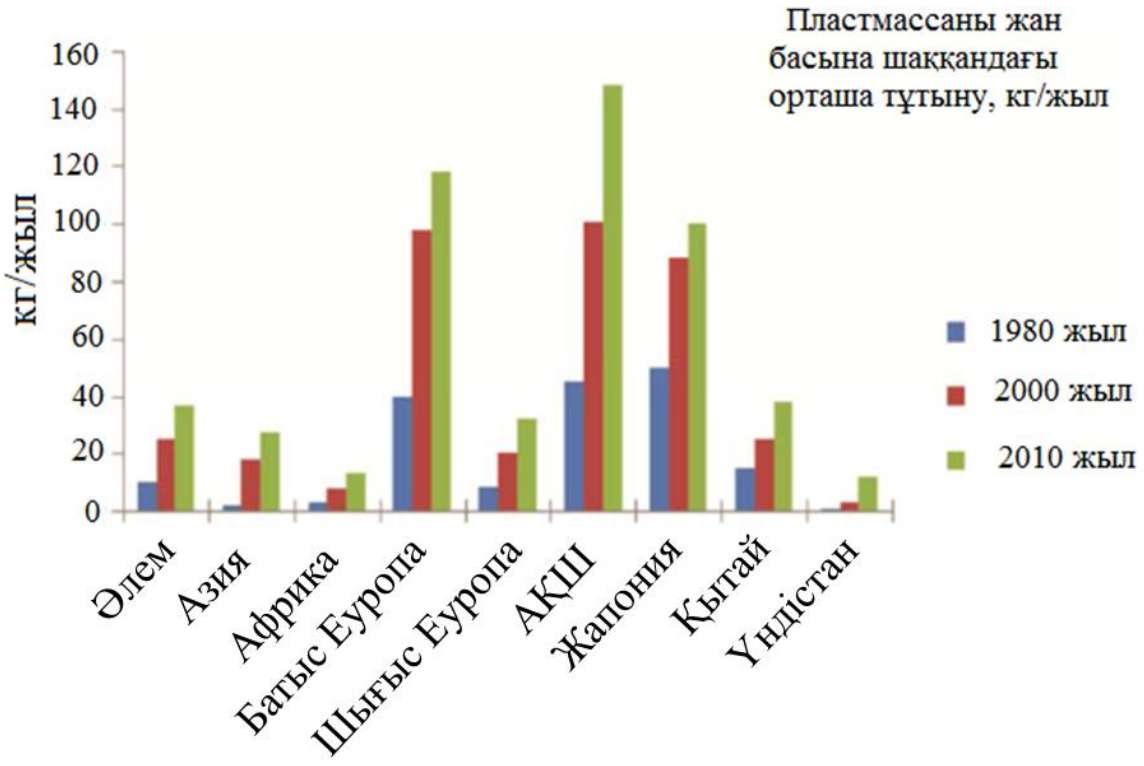
Соңғы жылдары көптеген озық елдер тозған автомобиль шиналарын қайта өңдеу бойынша жаңа технологияларды жетілдіру және құру, сондай-ақ әзірленетін процестердің жекелеген сатыларының көрсеткіштерін жақсарту бойынша қарқынды жұмыс істеуде, бұл тұтастай алғанда әдістің тиімділігін едәуір арттырады. Бұл ретте қайта өңдеудің экологиялық аспектілеріне, атап айтқанда қалдықсыз және қалдығы аз ресурс үнемдейтін процестерді құруға көп көңіл бөлінеді.

Құрамында көміртегі бар тұрмыстық қалдықтардың көпшілігі, соның ішінде автошиналар қиын биологиялық ыдырайтын және бұзылмайтын

қалдықтарға жатады [24–26] және қоршаған ортаға үлкен қауіп төндіреді, өйткені олардың жиналуы стихиялық қоқыстардың пайда болуына әкеледі. Тозған автомобиль шиналарын қоршаған ортаға лақтырған кезде, климаттық факторлардың әсерінен олар баяу ұсақ дисперсті бөлшектерге айналады, олар желдің әсерінен ұзақ қашықтыққа түсіп, топырақ қабатын бітеп тастайды. Пайдаланылған автомобиль шиналарын кәдеге жарату орындары көптеген кеміргіштер мен басқа да тірі организмдердің тіршілік ету ортасына және жиналуына айналады [27,28]. Осы мәселелерді шешу үшін қоршаған ортаны қорғауға және энергия көздерінің қосымша түрлерін өндіруге қатысты мәселелерді шешетін шиналар қалдықтарын жоюдың жаңа және тиімді әдістерін жасау керек [29].

Пластмассаларды қолданудың көптеген жолдары бар және болашақта да тұрмыста қажетті материалдардың бірі болып табылады. Пластмассалық бұйымдардың жеңіл, тот баспауы немесе шірімеуі, арзан, көп мөлшерде болуы және табиғи ресурстарды сақтауы олардың кеңінен қолданылуының негізгі себебі болып табылады. Сонымен қатар пластмассалар пайдалану кезеңінде CO_2 энергиясы мен шығындарды үнемдейді. Егер барлық пластмассаларды балама материалдардың басым қоспасымен алмастырса, онда жылына 22,4 миллион тонна шикі мұнай қажет болады. Полимерлік технологиялар, технологиялық машиналар және экономикалық тиімді өндіріс саласындағы тұрақты әзірлемелер әр сегменттегі дәстүрлі материалдарды полимер бұйымдармен тез алмастырады [30]. 1950 жылдан бастап әлемде пластмасса өндірісі жыл сайын орташа есеппен 10% - ға өскенін үздіксіз инновациялар түсіндіреді.

Еуропадағы статистика бойынша пластикалық қалдықтардың шамамен 38% - ы полигондарға түседі, олардың 26% - ы қалпына келтіріледі, ал 36% - ы баламалы энергия көздерін алу үшін қайта өңделеді. Бұл пластикалық қалдықтардың ең көп мөлшері әлі де полигондарға жіберілетінін көрсетеді, бұл оларда бос кеңістіктің болмауының салдары. Пластиктің биодеградациясы шамамен миллиард жылға созылуы мүмкін. Олар өте баяу тозады, өйткені сутектің, көміртектің және азот, хлор және басқа да элементтердің молекулалық байланыстары полимер материалдарын өте берік етеді. Полигондарда пластикалық өнімдердің үздіксіз жиналуы елеулі экологиялық проблемаларға әкелуі мүмкін. Сондықтан, қоршаған ортаны қорғауға және энергия көздерінің қосымша түрлерін өндіруге қатысты мәселелерді шешетін пластмасса қалдықтарын кәдеге жаратудың жаңа және тиімді әдістерін әзірлеу керек.



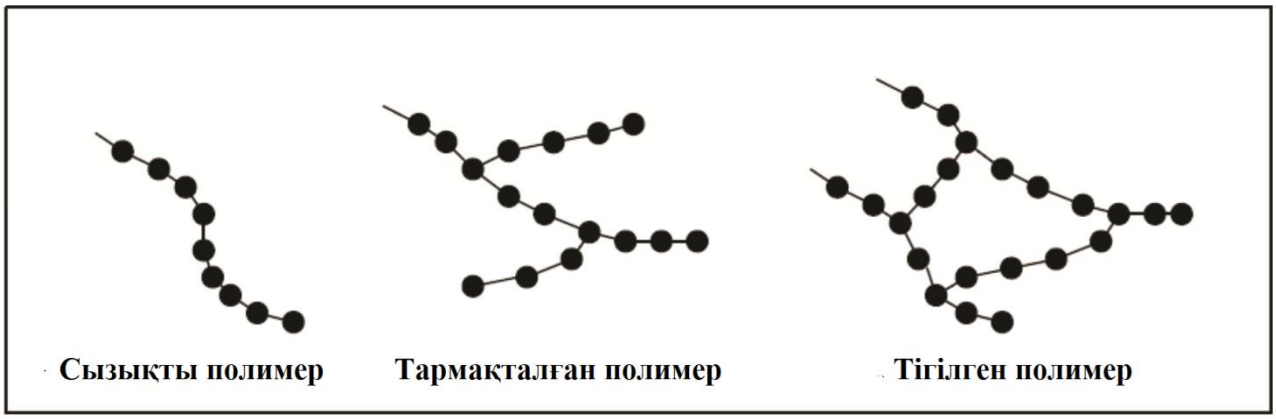
Сурет 9 – Үш түрлі кезеңде халықтың жан басына шаққандағы пластмасса бұйымдарын тұтыну

Полигондарда пластикалық қалдықтардың жиналуын қысқарту мақсатында оларды қалпына келтіру пластмасса қалдықтарын басқарудың оңтайлы әдістерінің бірі ретінде қаралады. Пластмассаны қалпына келтіру қиын міндет болып табылады және судың ластану мүмкіндігіне байланысты өте қымбат процесс болып саналады. Оларды өңдеуге дейін алдын-ала дайындау өте ауыр [31].

Пластмассалар әртүрлі шайырлардан, қоспалардан, түс беретін қоспалардан жасалатын болғандықтан қайта өңдеу кезінде пластмассаны құрамдас бөліктерге бөлу қажет. Әдетте, пигменттелген немесе боялған пластмассалардың нарықтық құны төмен. Сол сияқты, мөлдір пластмассалар өндірушілер арасында үлкен сұранысқа ие, өйткені оларды әртүрлі материалдарды өндіру үшін қажетті түске бояуға болады, сонымен қатар икемділік қасиетке ие [32,33]. Өнімнің сапасына қойылатын жоғары талаптарға байланысты пластикалық қалдықтарды қалпына келтіру өте қиын және қазіргі уақытта бәсекеге қабілетті емес міндет болып табылады.

Көмір, газ және мұнай сияқты табиғи ресурстардың сарқылуы көптеген зерттеушілердің балама энергия көзі ретінде пластикалық қалдықтарды қолдануына үлкен қызығушылық тудырды. Қазіргі уақытта әлемде күн энергиясын, жел энергиясын, геотермалдық және гидроэнергетикалық технологияларды пайдаланудың энергетикалық ресурстарын алу түрлері жақсы

зерттелген. Алайда, энергия көздерінің баламалы түрлерін алу үшін құрамында көміртегі бар қалдықтарды қайта өңдеу толық зерттелген жоқ. Пластмасса қалдықтарын әртүрлі энергетикалық отынға конверсиялау әбден мүмкін, өйткені пластмассалар жоғары калориялық қасиеттері бар мұнай-химия көздерінен алынады. Демек, пластмасса қалдықтарын әртүрлі синтетикалық отынға қайта өңдеу оларды жоюдың ең жақсы тәсілдерінің бірі болып табылады.



Сурет 10 – Полимерлердің типтік құрылымдары

Пластмассалар – бұл жоғары молекулалық органикалық қосылыстардан тұратын органикалық полимерлі материалдар. Пластикалық материалдардың пішіні экструзия, қалыптау, құю немесе айналдыру сияқты әдістермен беріледі. Пластикалық материалдар келесі артықшылықтарға ие: жоғары салмақ қатынасы, жақсы жылу қасиеттері, электр оқшаулау, қышқылдарға, сілтілерге және әртүрлі еріткіштерге төзімділік және басқалар.

Полимерлер бірнеше қайталанатын буындардан тұрады және оларды мономерлер деп атайды. Полимерлеудің құрылымы мен дәрежесі полимерлердің қасиеттерін анықтайды. Сызықтық және тармақталған полимерлер термопластикалық, яғни олар қызған кезде жұмсарады. Өзара байланысқан полимерлер термореактивті полимерлер деп аталады, яғни олар қызған кезде қатаяды [34]. Полимерлердің типтік құрылымдары 10-суретте көрсетілген.

Бүгінгі таңда термопластикалық пластмассалар өндірілген барлық пластмассалардың 80% құрайды. Термопластиканың мысалдары:

- жоғары тығыздықты полиэтилен (HDPE) құбырлар, автомобиль жанармай бактары, бөтелкелер, ойыншықтар жасау үшін қолданылады;
- тығыздығы төмен полиэтилен (LDPE) полиэтилен пакеттерін, орауыш пленкаларды, икемді контейнерлерді жасау үшін қолданылады;
- полиэтилентерефталат (ПЭТ) бөтелкелер, кілемдер мен тамақ қаптамаларын жасау үшін қолданылады;
- полипропилен (PP) контейнерлерді (тамақ өнімдері үшін), батарея корпустарын, қораптарды (бөтелкелер үшін), автомобиль бөлшектері мен талшықтарды жасау үшін қолданылады;

- полистирол (PS) контейнерлер (сүт өнімдері үшін), таспалы кассеталар, шыныаяқтар мен табақтар жасау үшін қолданылады;

- поливинилхлорид (ПВХ) терезе жақтауларын, едендерді, бөтелкелерді, орауыш пленкаларды, кабель оқшаулауын, несие карталарын және медициналық бұйымдарды жасау үшін қолданылады.

Термопластикалық полимерлердің жүздеген түрлері бар [35,36] және жаңа түрлер үнемі дамып келеді. Алайда, дамушы елдерде қолданылатын пластмассалар саны әлдеқайда төмен.

Пластмассалар бастапқыда өсімдіктердің негізгі құрамдас бөлігі болып табылатын целлюлозадан алынған, қазіргі уақытта пластмассалар үшін мұнай өнімдері шикізат болып табылады. Барлық пластмассалар қайта өңделуге келмейді. Қайта өңделетін негізгі пластмассалар-полиэтилен(РЕ), полипропилен, полистирол, поливинилхлорид. Сондай-ақ, пластмассаны өңдеу үшін ылғал құрамы, көміртегі байланысы, ұшқыш заттар және күл сияқты химиялық қасиеттер маңызды (2-кесте).

Кесте 2 – Қайта өңделетін пластмассалардың негізгі сипаттамалары

Пластмасса түрлері	Маркасы	Құрамы, мас.%				Әдебиеттер
		Ылғалдылығы	Байланысқан көміртегі	Ұшқыш заттар	Күлділігі	
ПЭТ		0,46 0,61	7,77 13,17	91,75 86,83	0,02 0,00	[37] [38]
ПЭВП		0,00 0,00	0,01 0,03	99,81 98,57	0,18 1,40	[39]
ПВХ		0,80 0,74	6,30 5,19	93,70 94,82	0,00 0,00	[40]
ПЭНП		0,30 -	0,00 -	99,70 99,60	0,00 0,40	[41] [42]
ПП		0,15 0,18	1,22 0,16	95,08 97,85	3,55 1,99	[43] [44]

ПС		0,25 0,30	0,12 0,20	99,63 99,50	0,00 0,00	

Полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), полиэтилентерефталат (ПЭТ) және поливинилхлорид (ПВХ) сияқты пластмассалар өндірісі олардың орамада, құрылыста, ауыл шаруашылығында, электр және электрондық құралдар мен денсаулық сақтауда тұтынылуына байланысты жыл сайын өсіп келеді. Пластмассалар әмбебаптылық, жеңіл салмақ, қаттылық, суға төзімділік және төмен шығындар сияқты бірқатар ерекше сипаттамаларға ие, мұндай қасиеттер оларды қазіргі өркениет үшін қажет етеді [45]. Алайда, пластикалық бұйымдардың көпшілігі өте қысқа уақыт пайдаланылады және олардың көпшілігі бір айдан аз уақытқа шыдайды [46–49]. Пластмассалардың биологиялық ыдырауы өте төмен деңгейде жүретіндіктен пластмасса қалдықтары жер бетінде немесе топырақ астында ұзақ уақыт сақталады, себебі 100 жылда пластмассаның жалпы салмағының 1-3 % ғана ыдырайды[50–53]. Осылайша, пластикалық қалдықтар полигонның жалпы көлемін азайтады және үлкен экологиялық проблемаға айналады. Полигондар азайып, қалдықтарды көму құны өсуде. Кейбір елдердегі жаңа заңдар полигондарға жіберілетін пластмасса қалдықтарының санын азайтуды талап етеді. Полигонда пластиктер экологиялық тұрғыдан қалдықтардың жинақтаушы, метан сияқты парниктігазбардың және тұрақтандырғыштар сияқты ластаушы заттардың көзі болып табылады [54,55]. Бұл пластикалық қалдықтарды энергия үшін жағу қатты бөлшектер мен зиянды газдардың, соның ішінде жанбаған көмірсутектердің, азот пен күкірт оксидтерінің, сондай-ақ диоксиндер мен фурандардың түзілуіне әкеледі, бұл экологиялық тұрғыдан өте қолайсыз болып табылады [56,57]. Қалдықтарды жағу және көму – пластикалық қалдықтар азайтудың қолайлы бағыты емес, оларды тұрақты және экологиялық таза жолмен өңдеу керек [58,59].

Қайта өңдеу – бұл полимер қалдықтарын полигонда көмудің немесе жағудың балама әдіс. Ол қоршаған ортаны қорғап қана емес[60,61], сонымен қатар әлеуетті ресурсты пайдалы өнімдерге айналдыруға көмектеседі [62–64]. Қайта өңдеудің әр түрлі әдістерінің ішінде бүкіл әлемде үшінші деңгейлі қайта өңдеу көбірек назар аударады, яғни пластмасса қалдықтары мұнай-химия өнімдерімен отынға айналады [65–69]. Қалдықтарды үшіншілік өңдеу пластмассаны қайта өңдеудің үнемді және экологиялық таза тәсілі болып табылады және пластмасса қалдықтарымен жұмыс істеудің әр түрлі әдістерінің ішіндегі ең перспективті әдіс ретінде танылды. Үшіншілік өңдеу химиялық немесе термиялық өңдеу әдісімен жүзеге асырылады [70,71]. Полиэфирлер мен полиуретандарсияқтыконденсациялықполимерлер гликолиз, метанолизжәне гидролиз сияқтысольволизге қатысады, ал қосымшаполимерлер (PE, PP, PS және ПВХ) газдандыру, термиялық крекинг немесе пиролиз, каталитикалық крекинг және гидрокрекинг сияқтытермиялық әдістерге ұшырайды [72–74].

Пластикалық қалдықтарды өнеркәсіптік және коммуналдық пластикалық қалдықтар ретінде жіктеуге болады, бұл топтар әр түрлі қасиеттерге ие және полимерлерді өңдеудің әртүрлі басқару стратегияларына ұшырайды. Пластикалық қалдықтар коммуналдық қалдықтардың едәуір бөлігін құрайды, сонымен қатар пластикалық қалдықтардың көп мөлшері өнеркәсіп пен ауылшаруашылығында жанама өнім ретінде кеңінен қолданылады [75,76]. Пластикалық қалдықтардың жалпы санының 78% термопласттарға, ал қалғаны термореактивті материалдары болып келеді [77]. Термопластты полимерлер полиэтилен, полипропилен, полистирол және поливинилхлорид сияқты полиолефиндерден тұрады және оларды қайта өңдеуге болады [78]. Ал термореактивті полимерлерге негізінен эпоксидтер мен полиуретандар кіреді және оларды қайта өңдеу мүмкін емес.

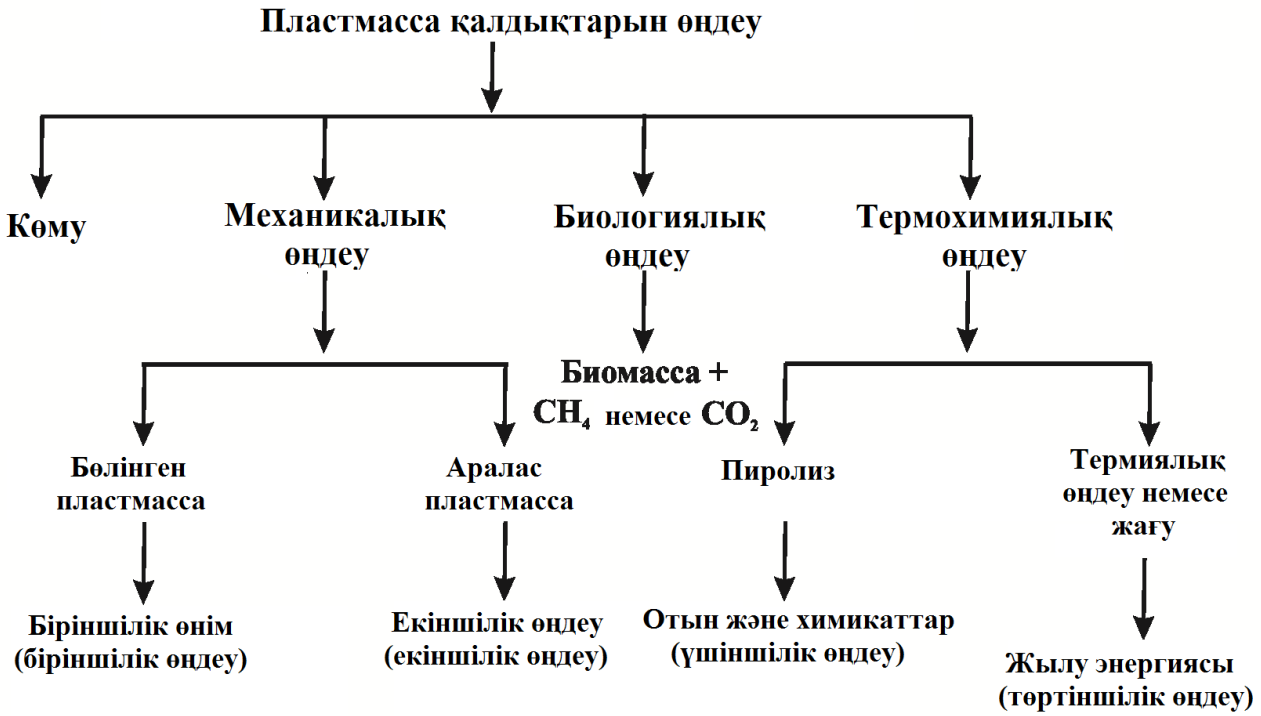
1.8 Пластмасса қалдықтарын өңдеу әдістері

Халық санының өсуіне байланысты пластикалық өнімдерге сұраныс соңғы 40 жыл ішінде тұрақты өсіп келеді. Пластмассалар биологиялық ыдырамайтындықтан табиғи көміртек цикліне оңай қайтарылмайды, сондықтан пластмассаның циклі қалдықтарды жою объектілерінде аяқталады. Қалалық және өнеркәсіптік пластикалық қалдықтарды жоюдың бірнеше әдістері бар: полигон, өртеу (энергияны қалпына келтіру), материалдарды қайта өңдеу (екіншілік өнімді немесе мономерді қалпына келтіру) және химиялық қалпына келтіру. Пластикалық қалдықтарды дұрыс өңдеу қалдықтарды энергиялық, экономикалық және саяси тұрғыдан маңызды және негізгі факторлардың бірі болып табылады.

Көптеген дамыған елдерде тұрмыстық органикалық қалдықтар, соның ішінде пластикалық орамалар толтырылатын немесе өртелетін санитарлық жерлерде жойылады. 2000 жылдардың басында пластикалық қалдықтардың ең көп мөлшері жерді толтыру (65-70%) және жағу (20-25%) арқылы кәдеге жаратылаы. Қайта өңдеу шамамен 10% құрайды.

Пластмасса қалдықтарын қайта өңдеу негізінен төрт бағытқа бөлінеді (11-сурет): біріншілік қайта өңдеу (зауыт жағдайында қайта өңдеу), екіншілік қайта өңдеу (механикалық), үшіншілік қайта өңдеу (термохимиялық), сондай-ақ төртіншілік қайта өңдеу (энергия алу). Бағыттардың әрқайсысының өзіндік кемшіліктері мен артықшылықтары бар және белгілі бір мақсаттарда қолданылады.

Пластикалық қалдықтар әр түрлі қасиеттеріне сәйкес өнеркәсіптік және тұрмыстық қалдықтар деп бөлінеді және олардың өңделуі де сәйкес бағыттар бойынша жүреді. Пластикалық қалдықтардың едәуір бөлігі тұрмыстық қалдықтарға жатады, сонымен қатар өнеркәсіптік және ауыл шаруашылық секторларында пластикалық қалдықтардың көп мөлшері жанама өнім ретінде қолданылады [65–68].



Сурет 11 – Пластмасса қалдықтарын өңдеу бағыттары

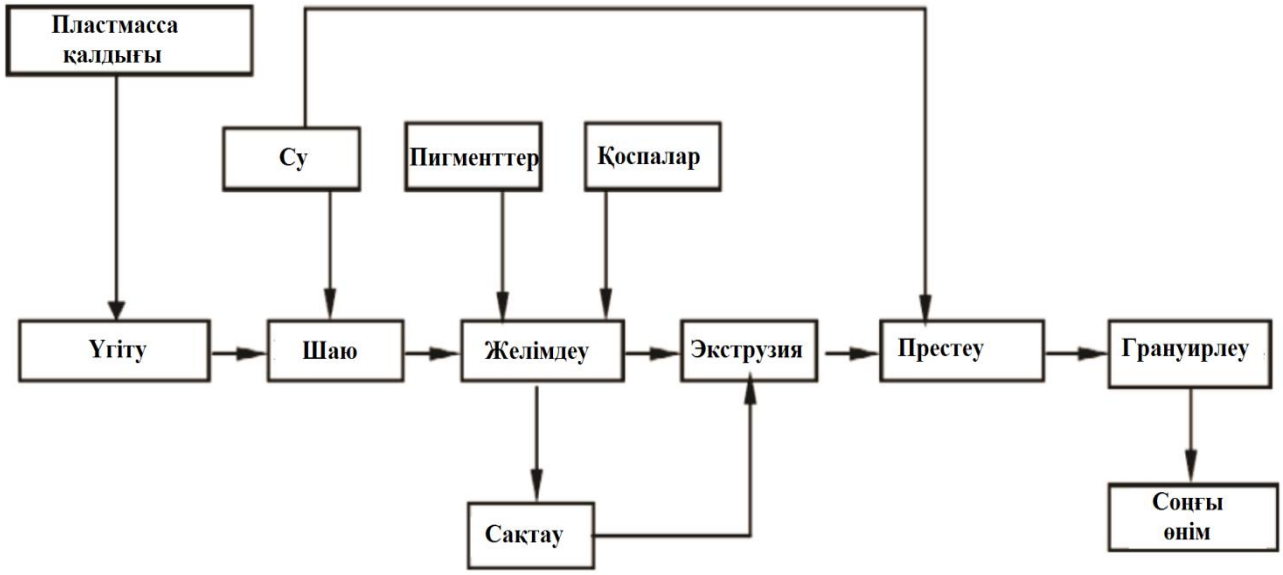
Механикалық өңдеу – жаңа өнімдерді шығару үшін пайдаланылған пластмассаларды қайта өңдеу. Бұл бастапқы және екіншілік пластмассаның бір түрі, онда біртекті пластикалық қалдықтар бастапқы өнімге қарағанда бірдей немесе аз өнімділікке ие өнімдерге айналады. 1970 жылдары полимер технологтары қайта пайдалануға жарамды пайдаланылған пластмассалардан материалдар алу үшін көптеген зерттеулер жүргізді, бірақ практикалық тәжірибе көрсеткендей, аралас ластанған пластмассаларды қайта өңдеу механикалық қасиеттері төмен және бастапқы полимерлерге қарағанда беріктігі жоқ (пероксидпен түсіндіріледі) екіншілік полимерлі материалдар алынады [83, 84]. Бір қарағанда, пластикалық қалдықтарды механикалық өңдеу "жасыл" процесс болып көрінсе де, қайта өңдеу тиімді емес, өйткені ол таза өнімді алу үшін пайдаланылатын қоспаларға қосымша тазарту, сұрыптау, тасымалдау және қайта өңдеу үшін жоғары энергияны қажет етеді. Сондай-ақ, тұрмыстық пластмасса қалдықтарын қайта өңдеу биологиялық қалдықтармен ластанған кезде күрделі болып табылады және сұрыптауды қажет ететін әртүрлі пластмасса қалдықтарының қоспасы болып табылады. Қазіргі таңда рентген флуоресценциясы, инфрақызыл спектроскопия, электростатика және флотация сияқты әртүрлі әдістерді қолдана отырып, пластмассаларды автоматты сұрыптау технологиясы енгізілуде. Алайда, мұндай процестің экономикалық орындылығы мен өнеркәсіпте қолдану жағдайы айқын емес [71].

Пластмассалы материалдарды механикалық өңдеу келесідей этаптардан тұрады [72]:

- *ұнтақтау*: үлкен пластикалық бөлшектерді екіншілік өңдеу үшін кішкене кесектерге кесу;
- *ластаушы заттарды бөлу*: қағаз, шаң және басқа қоспалар

пластикалық қалдықтардан бөлінеді (әдетте циклондарда);

- *бетіне қалқып шығу*: ұсақталған пластикалық бөліктер резервуарда тығыздығына сәйкес, бетіне қалқып шығару арқылы бөлінеді;
- *ұсақтау*: әр түрлі полимерлі материалдар (полимердің бір түрінен тұратын бірге ұнтақталады. Кейде бұл кезең бірінші кезеңнің орнына қолданылады;
- *шаю жіне кептіру:*бұл этап өңдеу алдында жүргізіледі. Пластмасса қалдықтары іс жүзінде қосымша өңдеуден кейін жуылады. Жуудың екі сатысы да сумен жүргізіледі. Сонымен қатар химиялық жуу (каустикалық сода және беттік активті заттармен) кей жағдайларда (қалдықтардан желімді кетіру үшін) қолданылады;
- *желімдеу*: алынған өнімде сақтау үшін біртұтас күйде жинақталады немесе одан әрі өңдеуге жіберіледі;
- *экструзия*: пластмасса жіптерге ілініп, қажетті полимер материалдарын алу үшін грануирленеді;
- пластмасса грануирленіп, сумен салқындатылады және соңғы өнім үзіледі [73].



Сурет 12 – Механикалық өңдеу сатылар

Табиғи және синтетикалық цис-полиизопрендер өндірістік өнімдерді (мысалы, шиналар) өндіру кезінде био-деградацияға өте төзімді болады, бұл оларды өндіру кезінде қосылатын жоғары тиімді антиоксиданттардың болуының тікелей салдары болып табылады [74]. Бұл өнеркәсіпте де, университеттерде де пайдаланушының талаптарына сәйкес келетін, бірақ қолданғаннан кейін биологиялық циклге оралатын полимерлі материалдарды әзірлеу бойынша қарқынды зерттеулер жүргізуге әкелді. Нәтижесінде қысқа уақыт аралығында биомассаға айналатын биоыдырайтын полимерлер жасалды [75]. Биоыдырайтын полимерлер қазіргі таңда көптеген елде сәтті қолданыс тапты. Негізінен мұндай полимерлер тамақ өнеркәсібінде кеңінен қолданыады,

олардың ыдырауы алты апта уақытты қажет етеді. Мұндай полимерлер тек орама қаптамаларды алу үшін ғана емес, компьютерлі немесе автомобильды бұйымдарды жасауда қолданылуы мүмкін [76].

Сондай-ақ, биологиялық ыдырайтын полимерлерді қолдану бірқатар қиыншылық тудырады. Біріншіден, бұл пластмассалар қоршаған орта жағдайлары қолайлы болған жағдайда ғана ыдырайды. Мысалы, егер жарық шығаратын полимерлі өнім полигонға көмілсе, онда ол жарықтың болмауына байланысты ыдырамайды. Екіншіден, полимерлер анаэробты ыдыраған кезде метан газы түзілетіндіктен биоыдырайтын полимерлердің ыдырауы парниктік газдардың көбеюіне әкеледі. Үшіншіден, ыдырайтын және ыдырамайтын полимерлердің барлығы пластмассаны сұрыптау процесін қиындатады [77]. Осы себептерге байланысты қазіргі уақытта биологиялық ыдырайтын полимерлерді синтетикалық полимерлердің барлық салаларында қолдануға болмайды.

Термохимиялық өңдеу – бұл пластмасса қалдықтарының жоғары молекулалық құрылымын ұсақ молекулаларға, яғни қатты полимерден жаңа мұнай өнімдері мен пластмассалар өндірісі үшін шикізат ретінде пайдалануға жарамды сұйықтыққа немесе газға айналдыру [78].«Термохимиялық өңдеу» термині өңдеу процесінде полимердің химиялық құрылымының өзгеруіне байланысты қолданылады. Процестен кейін пайда болған өнімдер отын ретінде пайдаланылуы мүмкін. Химиялық өңдеудің төрт негізгі бағыты бар: *деполимерлену*, *жартылай тотығу*, *крекинг* (термиялық, каталитикалық және гидрокрекинг) және *жағу*.

Пластикалық қалдықтарды жағу арқылы энергия алу, негізінен, жаман шешім емес, өйткені құрамында көмірсутегі бар полимерлер қазба отындарын алмастыра алады. 8-кесте полиэтиленнің (PE) калориялылығы мазуттың калориялылығына ұқсас екенін көрсетеді, ал PE жану кезінде пайда болатын жылу энергиясы полиэтилендң алу кезіндегідей тәртіпке ие. Пластикалық қалдықтарды жағу арқылы энергия өндіру жергілікті билік үшін қолайлы нұсқа болып табылады, өйткені пластикалық қалдықтарды отын ретінде сатудың қаржылық пайдасы бар. Пластмассаның қалдықтарын басқа ҚТҚ-мен бірге жағу жақсы әдіс болуы мүмкін, өйткені пластмассаның жоғары калориялығы ҚТҚ-ның калориялылығын арттырып, олардың тиімді жағылуына ықпал етеді.

Алайда, көптеген дамыған елдерде қатты тұрмыстық қалдықтарды жағуға деген сенімсіздік бар, өйткені пластикалық қалдықтарды жағу парниктік газдарды және полихлорланған дибензо-пара-диоксиндер мен полихлорланған дибензофурандар сияқты жоғары улы заттарды бөледі. Пластмассалар мен түзілген диоксиндер мен фурандар арасындағы ықтимал байланыс әлі күнге дейін түсініксіз болып келеді және ПВХ мен басқа пластмассалардағы хлор мөлшері диоксиндер мен фурандардың пайда болуына себеп болады деген болжам бар [79].

Кесте 3 – Отынның дәстүрлі түрлерімен салыстырғанда пластмассаның жылу бөлу көрсеткіштері

Отын түрі	Жылу бөлуі (МДж/кг)
Метан	53
Бензин	46
Мазут	43
Көмір	30
ПЭ	43
Аралас полимермер	30-40
ҚТҚ	10

Осылайша, қоршаған ортаны қорғауға, табиғи ресурстарды ұтымды пайдалануға, энергия көздері мен құнды органикалық қосылыстардың қосымша түрлерін өндіруге қатысты мәселелерді шешетін резеңке және пластмасса қалдықтарын қайта өңдеудің жаңа және жоғары тиімді технологияларын әзірлеу қажеттілігі айқын. Тозған шиналар мен полимер қалдықтарын мотор отындары мен құнды органикалық қосылыстарға мұнайдың ауыр қалдығымен бірге термокаталитикалық өңдеу өте перспективалы болып табылады. Бұл әдістің артықшылығы мұнай өңдеу қарқынының өсуіне және синтетикалық сұйық өнімдерді алу үшін қосымша шикізат болуы мүмкін мазут пен гудрон түріндегі ауыр мұнай қалдықтарының жиналуы болып табылады.

Биопластты химиялық өңдеу әдеттегі механикалық өңдеудің өте маңызды баламасы болып табылады, өйткені ол термиялық өңдеудің кейбір шектеулерін жеңуге мүмкіндік береді, мысалы, жұқа сұрыптау қажеттілігі және жоғары температурада полимер матрицаларын бұзу.

Пластикалық қалдықтар құнды химиялық заттар мен отынды өндіру үшін өте перспективалы шикізат болып көрінеді. Қазіргі уақытта энергияны қалпына келтіру немесе механикалық өңдеу ғана емес, сонымен қатар мономерлер немесе мұнай-химия шикізаты сияқты құнды өнімдер өндірісі де қызығушылық тудырады.

Полиамидтер, полиэфирлер, нейлондар және полиэтилентерефталат сияқты поликонденсация нәтижесінде пайда болған полимерлер бастапқы екінегізді қышқылдарға, диолдарға немесе диаминдерге қайтымды синтез реакцияларымен деполимерленуі мүмкін. Гликолиз және гидролиз сияқты деполимеризация реакциялары пластикалық қалдықтарды бастапқы мономерлерге айналдырудың жоғары дәрежесін береді. Алайда, полиолефиндер сияқты қосымша полимерлер (барлық тұрмыстық пластмассаның жалпы көлемінің 60-70% құрайды) өздерінің бастапқы мономерлеріне оңай бөлінбейді [80].

Гидрогенизация дегеніміз химиялық реакция арқылы сутектің қосылуы. Қатты полимер қалдықтарын гидрлеудің мысалына 300-400 ºС температурада деполимерлену реакциясы жатады.

Жоғары жану жылуы бар полимер қалдықтарын жағу қоршаған ортаға жеңіл көмірсутектер, азот оксидтері, күкірт диоксидтері және диоксиндер сияқты зиянды заттарды шығарады. Алайда пластмасса қалдықтарын жартылай тотықтыру (оттегі немесе буды қолдана отырып) көмірсутекті қоспа мен синтез-газдың (CO және H_2) түзілуіне әкеледі [81].

Полимер қалдықтарын өңдеудің арзан жолы пиролиз процесі пайдалы сұйық отын алуда белгілі технология болып табылады, сонымен қатар өртеу немесе газдандыру сияқты соңғы технологияларға қарағанда парниктік газдарды аз шығарады [82]. Полимер материалдарының пиролизінен алынған сұйық фракция дизель-генераторлардың отыны немесе мұнай өңдеу заводтарының шикізаты ретінде қолданылатын бензин, керосин және дизель отындары болып табылады.

1.8.1 Полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу

Пластмасса қалдықтарының каталитикалық крекингі – полимер қалдықтарының катализатор қатысында термиялық крекинг процесі. Пластмасса қалдықтарының термиялық крекинг кезінде катализаторды қолдану процесті жүргізу уақыты мен температурасын төмендетеді. Бұдан басқа, полимерлердің каталитикалық ыдырауы төмен температурада молекулалық массасы аз өнімдердің түзілуіне әкеледі. Экономикалық тұрғыдан алғанда процестің құнын төмендету үшін қосымша технологияларды жасау қолданылуы үшін маңызды болып табылады. Катализаторды екіншілік қолдану және аз мөлшерде пайдалану каталитикалық крекинг процесінің құнын азайтады. Осылайша, пластмасса қалдықтарын каталитикалық крекинг процесі көмегімен қоршаған ортаны қорғау мәселелерін шешуге болады.

Полимер қалдықтарын отынға каталитикалық өңдеу мүмкіндігін зерттеу соңғы жылдары ерекше өзекті болып отыр [83], бұл көмірсутек шикізатын алудың балама көздерін іздеумен де, қалдықтардың өсіп келе жатқан мөлшерін кәдеге жарату қажеттілігімен де байланысты [84]. Каталитикалық емес өңдеумен салыстырғанда термокаталитикалық өңдеуді таңдау молекулалық-массалық таралу диапазоны аз және жоғары сапасы бар өнімдерді алуға мүмкіндік береді [85]. Шиналарды және құрамында резина бар қалдықтарды термодеструктивті өңдеуде катализаторлардың ерекшелігі алынған өнімдер отын материалдары ретінде кең қолданыс табуында. Ыдырау процесі кезінде қышқылды катализаторларды қолдану нафтенді және алифатты көмірсутектерден ароматты көмірсутектерді төмен температурада алуға негізделген [86]. Катализаторларды қолданудың негізгі мақсаты органикалық заттың термиялық ыдырауын жылдамдату және жоғары калориялы отын шығымын арттыру болып табылады [87].

Қалдықтарды каталитикалық өңдеу каталитикалық емес термиялық өңдеу әдісіне қарағанда келесі артықшылықтарға ие:

- процесс салыстырмалы түрде төмен температурада жүзеге асырылады, өйткені жүйеде катализатордың болуына байланысты процестің активтену энергиясы 50-100 кДж/моль азаяды және бұл энергияны тұтынуды айтарлықтай төмендетеді;

- процестің жылдамдығы өте жоғары, бұл шикізаттың реакторда болу уақытын азайтады, сонымен қатар аз көлемдегі реакторларды пайдалануға мүмкіндік береді;

- процес жағдайын реттеу және катализаторды таңдау арқылы мақсатты өнімдердің селективті түрде алуға болады;

- алынған өнімдердің жоғары сапасы.

Полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу сұйық фракцияда бір сақиналы ароматты қосылыстар алу үшін де жүргізіледі. Мұндай процесте катализатор ретінде цеолитті қолдану сұйық фракцияның шығымы мен сапасын арттырады [88]. Термиялық өңдеуде гетерогенді катализатор ретінде қолданылады: мезокеуекті катализаторлар, сирек кездесетін және ауыспалы металдардың тұздары (Ti, Fe, Mg, Al, Cu, Zn, Ba, V және т.б.), негіздік оксидтер (K_2O, BaO), көміртектегі металдар, синтетикалық цеолиттер (n-HZSM-5), қатты супер қышқылдар (ZnO_2/SO_4^{2-}), қатты қышқылдар (цеолиттер, алюмосиликаттар, алюминий оксидтері және т.б.), саз (алюминийқұрамдас), галлосиликаттар.

Полимер қалдықтарын каталитикалық гидрокрекингтеу – реакторда қалыпты температура мен қысымда (423-673 К және 3-10 МПа) катализатор қатысында үздіксіз араластырғышта сутек қосу реакциясы. Полимер қалдықтарының гидрокрекингі бойынша көптеген зерттеулерде жоғары сапалы бензин алуға көңіл бөлінеді. Гидрокрекинг үшін келесі полимерлер қолданылуы мүмкін: полиэтилен, полиэтилентерефталат, полистирол, поливинилхлорид, аралас полимерлер, ҚТҚ полимерлі материалдар. Біртекті шикізат қоспасын алу үшін, сондай-ақ компоненттер арасындағы реакциялар жақсы жүруі үшін 1-метилнафталин, тетралин және декалин сияқты еріткіштер қолданылады. Пластикалық қалдықтардың гидрокрекинг процесінде негізінен мұнай өңдеу зауыттарында гидрокрекинг процестері үшін қолданылатын классикалық катализаторлар қолданылады. Бұл катализаторлар қатты қышқылдарға (мысалы, алюминий оксиді, аморфты алюминосиликат, цеолиттер және т. б.) қолданылатын ауыспалы металдардан (Pt, Ni, Mo, Fe және т. б.) тұрады [89].

Гидрокрекинг процесі ауыр (қайнау температурасы жоғары) пластикалық молекулаларды жеңіл (қайнау температурасы төмен) молекулаларға айналдыру үшін қолданылады және сутегі қатысында көміртек-көміртек байланысын үзу арқылы жүреді, сонымен бірге процесте пайда болған қанықпаған молекулаларды бір уақытта гидрлейді. Гидрокрекинг – пластикалық қалдықтарды жоғары сапалы сұйық отынға айналдырудың ең перспективті әдістерінің бірі. Гидрокрекинг процесі пиролиз және каталитикалық крекингке қарағанда тиімдірек, өйткені энергия өндірісі үшін қажетті мазут немесе транспорт отыны ретінде өңдеусіз пайдаланылатын жоғары сапалы өнім алуға мүмкіндік береді, ал пиролиз бен каталитикалық крекинг процесінде молекулалық массасы жоғары өнім мен кокстың көп мөлшері түзіледі. Гидрокрекинг реакциясын қолдану реакция өнімінде олефиндер мен ароматты қосылыстарды, сонымен қатар кокс түзілуін азайтып, процесті төмен температурада өтуімен байланысты.

Гидрокрекинг процесін пластикалық материалдарды тікелей сұйылту кезінде немесе екі сатылы сұйылту процесінде қолдануға болады, мұнда пластикалық материал алдымен пиролизденеді, яғни термиялық жарылған, каталитикалық жарылған немесе гидрокрекингтеледі, алынған өнім сапасын жақсарту үшін гидротазаланады. Екі сатылы процесте катализатордың дезактивациясы болмаса да гетероатомдар мен коксты отырғызу жолымен олефиндер құрамы азаяды, бұл екінші сатыдан алынған өнім автомобиль отыны ретінде пайдалануға жарамды екенін көрсетеді. Сонымен қатар, соңғы алынған сұйық отында хлорланған қосылыстарды болдырмау үшін ПВХ материалдарын дехлорлау реакциясын бірінші кезеңде жүргізуге болады. Соңғы кездері полимер қалдықтарын май қалдықтары, мұнай қалдықтарымен біріктіре отырып гидрокрекинг процесін жүргізу сызбанұсқалары ұсынылып жүр, Мұндай өңдеу завод қуаттылығын арттыру үшін тиімді болып табылады.

1.8.2 Полимер қалдықтарының каталитикалық крекинг процесінде катализаторлардың өнімнің шығымына әсері

Полимер қалдықтарының гидрокрекинг процесінде кез келген катализатор крекинг және гидрлеу функциясына жауап беруі қажет. Гидрокрекинг катализаторлары үстіне металл сіңірілген қышқылдық төсемге ие.

Катализатордың қышқылдық тасымалдағышы крекинг және изомеризация реакцияларына жауап береді, ал гидрлеу-дегидрлеу реакцияларын катализатордың үстіне отырғызылған метал орындайды. Қышқыл тасымалдаушы әдетте аморфты оксид, мысалы кремний-глинозем, HZSM-5 сияқты кристалды цеолит, сульфатталған цирконий сияқты күшті қатты қышқыл болады. Металл периодтық жүйенің VIII-А тобының (молибден немесе вольфрам) және VIII-А тобының (кобальт немесе никель) асыл металы болуы мүмкін.

Пластмасса қалдықтарын термокаталитикалық өңдеуде катализаторды қолдану поцестің кинетикасы мен механизміне, яғни өнімнің таралуына әсер етеді. Катализатордың болуына сәйкес конверсия артады [90]. Пластикалық қалдықтарды термокаталитикалық өңдеу процесі үшін ең көп зерттелген қатты қышқылдық катализаторлар – кремний оксиді [91], цеолиттер [92]. Каталитикалық материалдар, риформинг катализаторлары, активтелген көмір, металл оксидтері, MCl_n–$AlCl_3$ немесе $M(AlCl_4)_n$ (M = Li, Na, K,Mg, Ca, Ba; n = 1–2) металлкомплексті катализаторлар, сілтілік металдардың карбонаттары сияқты катализаторлар полимерлерді өңдеу үшін сыналды. Цеолит құрамдас катализаторлардың ортақ белгілері дұрыс қышқылдық беріктік, кеуектің өлшемі мен құрылымы жатады.

Полиолефиндердің термокаталитикалық өңделуі кезінде катализатордың белсенділігі қышқылды орталықтардың санымен артып отырады. Яғни құрамында цеолит болмайтын катализаторға қарағанда цеолит құрамдас катализатор қатысында процесте жоғары конверсия болады [107,108].

Жоғары тығыздықтағы полиэтиленнің каталитикалық ыдырау өнімдерінің әртүрлі цеолиттерге таралуы C_3-C_{15} көмірсутектерді береді. Цеолит каркасының құрылымы өнімнің таралуына айтарлықтай әсер етеді. Алкан US-Y, Y және b-

цеолиті бар катализатор негізіндегі процестің өнімі болса, алкендер морденит және ZSM-5 катализаторы қатысында жүретін процестің негізгі өнімі болып табылады. Алкандардың көпшілігі жоғары октанды саны бар изопарафиндер болып табылады; бұл жанармай сапасының жоғарылағанын көрсетеді. Цеолиттің барлық үлгілері қатысында аз мөлшерде циклды және ароматты қосылыстар түзіледі. Бұл каталитикалық өңдеудің маңызды артықшылығы, өйткені ароматты қосылыстарға қатысты экологиялық алаңдаушылық артып, отындағы ароматты қосылыстардың төмен деңгейіне қатысты қатаң заңнама талқылануда [93].

Тұз қышқылымен қосымша өңделген немесе протон алмасқан клиноптилолит цеолиттері (10-мүшелі сақинадан (7,6 А 3,0 А) және 8-мүшелі сақинадан (3,3 А 4,6 А) тұратын моноклиндік қаңқасы және кеуек құрылымы бар), сонымен қатар хейландиттер полипропиленнің бензин диапазонындағы сұйық көмірсутектерге өзгерісінде тиімді катализатор болып табылады. Полипропиленнің ыдырауы кезде орташа қышқылдық беріктігі бар қышқыл учаскелері карбений ионын қалыптастыру және көміртегі тізбегінің үзілуі үшін қажет. Кеуектің көлемі бастапқы үзілген фрагменттердің одан әрі үзілуі үшін маңызды көрсеткіш болып табылады. Катализаторды жоғары температурада активтеу крекинг реакциясының тездетілуінен жеңіл көмірсутектердің түзілуін қамтамасыз етеді. Тұз қышқылымен деалюминирлеу кезінде газ тектес өнімдер (этн, пропан, пропилен және бутен) мөлшері айтарлықтай артады. Деалюминирленген катализаторларда қышқыл саны аз болғанына қарамастан кең кеуекке ие, сондықтан осы катализаторлармен салыстырғанда ыдырайтын сұйық компоненттер жеңіл газ тәрізді өнімдерге одан әрі крекинг жасау үшін кеуектерде қалуы мүмкін. Клиноптилолит негізінде термиялық өңдеу кезінде қалдық мөлшері көп түзіледі, алайда протон алмасқан клиноптилолит іс жүзінде қалдық түзбейді.

Морденит термокаталитикалық крекинг реакциясының жылдамдығын арттырады, бірақ ол C_{11}–C_{13} парафиндерінің едәуір көп бөлігін және кокстың көп мөлшерін шығарады, бұл оның тар кристалды құрылымымен түсіндіріледі.

1.9 Өндірістік-тұрмыстық қалдықтарды табиғи цеолит негізінде каталитикалық өңдеудің экономикалық және экологиялық аспектілері

Жаңатехнологиялар мен экономика пластмассаныөңдеудемаңыздырөлатқарабастады. Полимер қалдықтарын қайта өңдеу негізінен материалдарды қайта өңдеуге және энергияны қалпына келтіруді білдіреді. Материалдарды қайта өңдеу қайтадан шикізатты механикалық және қайта өңдеу болып бөлінеді. Бұл әдістер арасындағы таңдау пластмасса қалдықтарының түрлеріне, басқа пластмассалардан және/немесе басқа қалдықтардан толық немесе ішінара бөлінудің салыстырмалы жеңілдігіне/қиындығына, процеске қатысатын экологиялық және экономикалық аспектісіне байланысты болады[94].

Әлемде полимер қалдықтарын механикалық өңдеу тиімді әдіс болып табылады. Алайда бұл әдіс көп энергияны қажет етеді, соған байланысты процестің өзіндік құны жоғары. Шикізатты қайта өңдеу шығындар мен

экологиялық аспектілер бойынша ең жақсы балама болар еді. Шикізатты қайта өңдеу шығындары, тіпті ең жақсы жағдайда да, ауқымды қондырғыларда энергияны жағу және қалпына келтіру шығындарына ұқсас болуы мүмкін және егер олар дұрыс жобаланған болса, зиянды заттар шығарылмауы мүмкін. Бұл жаһандық жылыну тұрғысынан да маңызды. Көптеген әдебиеттерде катализаторды қолдана отырып полимер қалдықтарын өңдеу әдістерінің түрлі шарттары көрсетілген. Алайда әлі де қиындықтар бар. Қазіргі уақытта қажетті масштабтау, қалдықтарды басқару шығындарын азайту және өндіріс құны, сондай-ақ бензин өндірісін оңтайландыру пластикалық қоспалар мен қалдықтардың кең спектріне арналған өнімдер ассортименті өзекті мәселелер болып табылады [95].

Ағымдағы статистикаға сәйкес, халықаралық қаржы дағдарысына байланысты сұраныстың уақытша төмендеуі болғанына қарамастан, тұтынудың және мұнай өнімдерінің құнының үздіксіз өсуі байқалады. International Energy Outlook 2008 мұнайдың әлемдік тұтынуы күніне 84 миллион баррель, ал табиғи газ күніне 19 миллион баррель мұнай эквивалентін құрайды деп хабарлайды. Осылайша, мұнай мен газдың қолда бар қорлары 43 және 167 жылдан кейін сарқылуы мүмкін. Екінші жағынан, пластмасса бұйымдары кеңінен қолданылуына байланысты полимер қалдықтары сәйкесінше көбейеді. Алайда, өндірілген пластикалық қалдықтардың көп мөлшерін қазба отынының алмастырғыштарын алу үшін тиісті түрде жасалған әдіспен өңдеуге болады. Мұндай әдіс барлық жағынан жоғары болуы керек (экологиялық және экономикалық). Осылайша, пайдаланылған пластикті көмірсутекті отынға айналдыра алатын қолайлы процесс, егер ол әзірленіп, жүзеге асырылса, зиянды заттарды шығармай, арзан отын көзі болады [96]. Әртүрлі әдістерді талдау механикалық өңдеу әр түрлі елдерде кеңінен бейімделген әдіс екенін көрсетеді, алайда пластиктің отынға каталитикалық өңдеуі қарқын алуда және соңғы уақытта барлық жағынан басқа процестермен салыстырғанда тиімділігі арқасында әр түрлі елдерде енгізілуде. Сонымен қатар, бұл әдіс қазба отынның алмастырғышын алуға мүмкіндік береді, яғни энергияның балама көзі болады. Қазбалы отын сияқты жаңартылмайтын энергия көздерінің сарқылуы полимер қалдықтарын каталитикалық өңдеу процестерін жетілдіруді қажет етеді. Бұл полимер қалдықтарын өңдеудің болашақ тенденцияларын сала ретінде анықтайды [97,98].

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Шикізат пен катализаторлардың сипаттамалары

Пластмасса қалдықтары. Ұнтақтау жолымен алынған өлшемі 3-6 мм болатын пластмасса қалдықтарының үлгілері ЖШС Bericap Kazakhstan компаниясында өндірілген «Coca-Cola Almaty Bottlers» ЖШС компаниясы өнімі – ішетін сусындардың қақпақтарынан алынды.

Шина қалдықтары. Резина қалдықтарының үлгілері «Bridgestone» B650AQ (Жапония) маркалы жаздық автошина қалдықтарын өлшемдері 1,0 мм болатындай ұнтақтау арқылы алынды.

Шикізаттарды созылмалы қалыпқа келтіруші пастатүзгіш және сутек көзі ретінде қайнау температурасы $T_{қайнау}$> 350 ºС «Құмкөл»кен орнының ауыр мұнай қалдығы қолданылды. Ауыр мұнай қалдығының физика-химиялық сипаттамалары және химиялық құрамы 4-кестеде көрсетілген.

Кесте 4– «Құмкөл» кен орнының мұнай қалдығыныңфизика-химиялық сипаттамалары

Көрсеткіш	Мәні
Тығыздығы, г/см^3	0,93
Тұтқырлығы 100 ºС, мм^2/с	26,00
Құрамы, мас.%:	
Парафиндер, нафтендер және ароматты қосылыстар	86,52
Асфальтендер	0,22
Шайырлар	13,26
Элементтік құрамы, мас.%:	
C	86,39
H	12,11
N	0,30
S	0,75
O	0,45
Күлділігі, %	0,11

Процестің катализаторлары. Көміртек құрамды қалдықтарды термокаталитикалық гидрогенизациялық өңдеу процесі үшін арзан және қолжетімді және активтілігі мен селективтілігі экономикалық тұрғыдан қолайлы «Тайжүзген» кен орнының табиғи цеолиті катализаторжәне тасымалдағыш ретінде қолданылды. «Тайжүзген» цеолиті алдын ала үгітіліп, 0,25 мм өлшемді молекулалық електен өткізілді. Цеолиттің ион алмасуы дөңгелек түпті колбада 0,1 М NH_4Cl ерітіндісімен 6 сағат бойы қайнаған су моншасында үздіксіз араластыру режимінде жүргізілді. Қышқылсыз өңдеуден кейін цеолиттер фильтрленіп, күміс нитратымен тексерілу арқылы құрамындағы хлор ионы дистелденген сумен жуылды және 100 ºС

температурада тұрақты массаға дейін ауа қатысында кептірілді. Ауа ағынында 100-500 ºС температурада 4-5 сағат бойы термиялық өңдеу жүргізілді [99].

Әдеби мәліметтерге сүйене отырып, вольфрам және молибден қатарларын қолдану үлкен практикалық қызығушылық тудыратыны анық. Оларды модификатор ретінде пайдалану каталитикалық жүйелердің белсенділігі мен селективтілігін, олардың меншікті бетін арттыруға мүмкіндік береді. Сондай-ақ, ГПҚ өздері сутегі тасымалдау процестеріне қатыса алады, бұл катализаторлардың каталитикалық белсенділігіне оң әсер етуі мүмкін. Көп мөлшерде ГПҚ енгізу катализаторлар белсенділігінің төмендеуіне әкеледі, себебі үлкен меншікті бетінің болуына байланысты ГПҚ модификацияланған кезде цеолиттердің қышқыл орталықтарын жауып тастайды.

Н-формадағы цеолитті матрица тиісті ГПҚ ерітіндісімен ($(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6]\cdot H_2O$ және $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$) сіңдірілді. Активтелген цеолитті ГПҚ ерітіндісімен сіңіру су моншасында 2 сағат ішінде жүргізілді. Содан кейін цеолит 2 сағатқакептіру шкафында 110 ºС температурада, одан әрі 400 ºС температурада муфелі пешінде 4 сағат бойы кальцийленді. Активтелген цеолитке сіңіру әдісі арқылы 0,5-2,0 % концентрацияларда молибден және вольфрам отырғызылды.

2.2 Тәжірибелерді жүргізудің әдістемелері мен құрал-жабдықтары

2.2.1 Құрамында көміртегі бар қалдықтарды термокаталитикалық өңдеу

Қондырғының негізгі бөлігі көлемі 150 $см^3$көлемдегі металл *реактордан* (тот баспайтын болат) тұрады (13-сурет). Реакторды жылыту *зертханалық автотрансформатормен (ЗАТР)* реттелетін айнымалыток көзі бар электр тогымен жұмыс істейтін пештің көмегімен жүзеге асырылды. Реактордың ішіндегі температура *цифрлы температуралық сенсор* көмегімен бақыланды. Термокаталитикалық гидрогенизациялық өңдеу процесінде нейтралды орта құру үшін және бастапқы қысым туғызу үшін азот қолданылды, оның көрсеткіші *манометрде* көрсетілді.

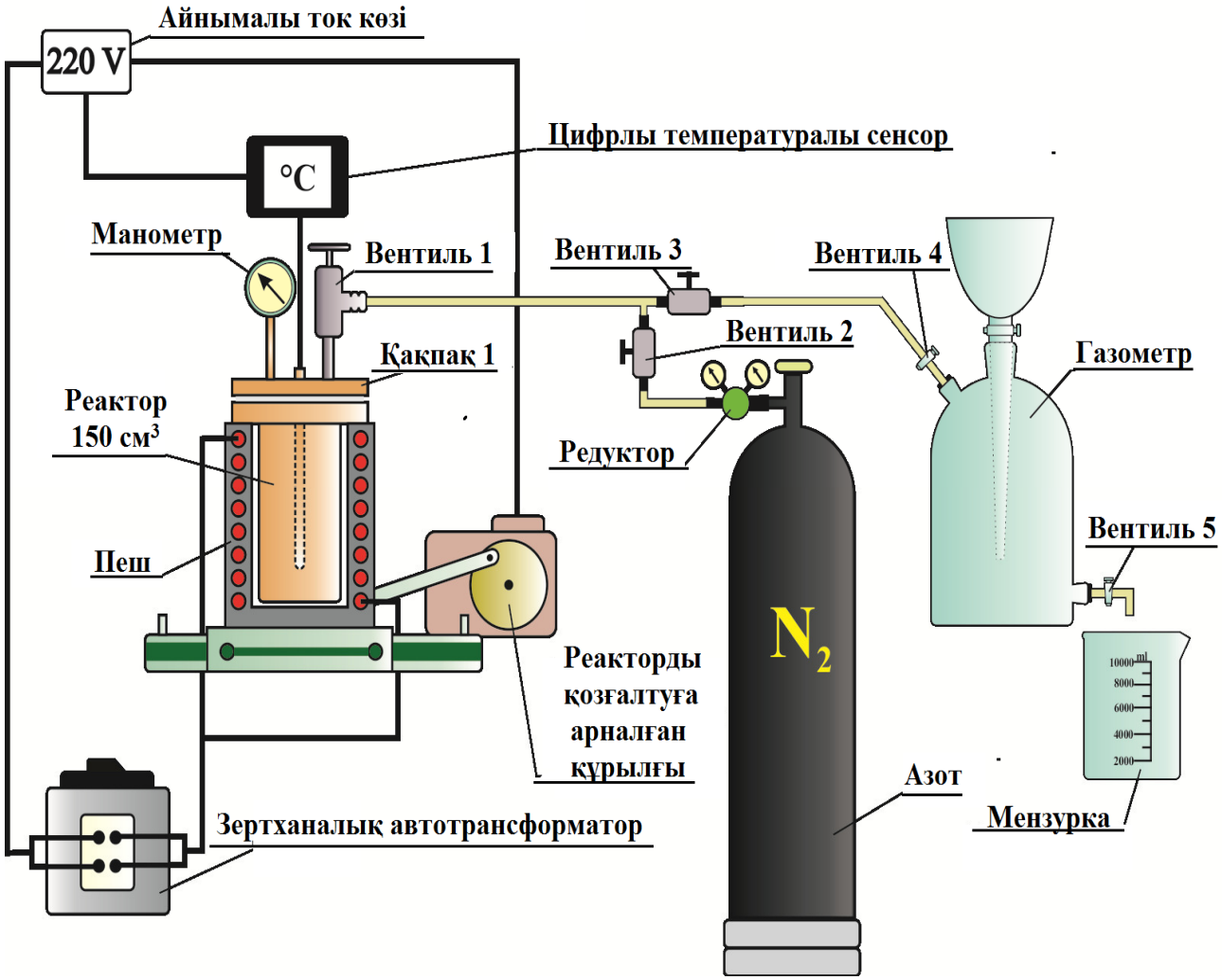
Құрамында көміртегі бар қалдықтардың (ұсақталған), катализатордың және пастатүзгіш қоспасы 6 бұрамалы *қақпағы 1* бар реакторға салынды (15-сурет). Содан кейін *редуктордың* көмегімен реактордың герметикалығы тексерілді, яғни *1, 2 вентильдер* ашық, ал қалған вентильдер жабулы күйде 0,7 0,8 МПа қысым берілу арқылы жүргізілді. Реактордың герметикалығы тексерілгеннен кейін азот жіберіліп, содан кейін шамамен 0,4-0,5 МПа қысым қайта орнатылып, *пеш* қосылды.

Өңдеу процесінде газ тәрізді өнімдердің пайда болуына байланысты қысымның өзгеруі манометрдің көмегімен байқалды. Әр тәжірибеден кейін пеш өшіріліп, жүйе бөлме температурасына дейін салқындатылды. Содан кейін процесте пайда болған газ *1, 3, 4 және 5 вентильдер* ашық, ал *вентиль 2*жабулы газометрге (ас тұзының ерітіндісімен толтырылған) жиналды. Газометрден алынған тұзды ерітінді *мензуркаға* жиналды.

Тәжірибелер екі жолмен жүргізілді: тербеліссіз және реактордың үздіксіз тербелісі. Тербеліс жылдамдығы бір минутта 155 цикл (1 цикл – артқа және алға) болды. Реактордың тербелісі реактордың ішкі температурасы 250

°Стемператураға жеткенде қосылды, себебі ТГАшина қалдығының үлгісі 215 ° С температураға жеткенде салмағын жоғалта бастағанын көрсетті. Сондай-ақ, эксперименттер катализатордың қатысуымен және катализаторсыз жүргізілді.

Әрбір тәжірибе бірдей жағдайда үш рет жүргізілді. Жүргізілген тәжірибелердің нәтижелері арасындағы ауытқу 2% - дан аспайды.



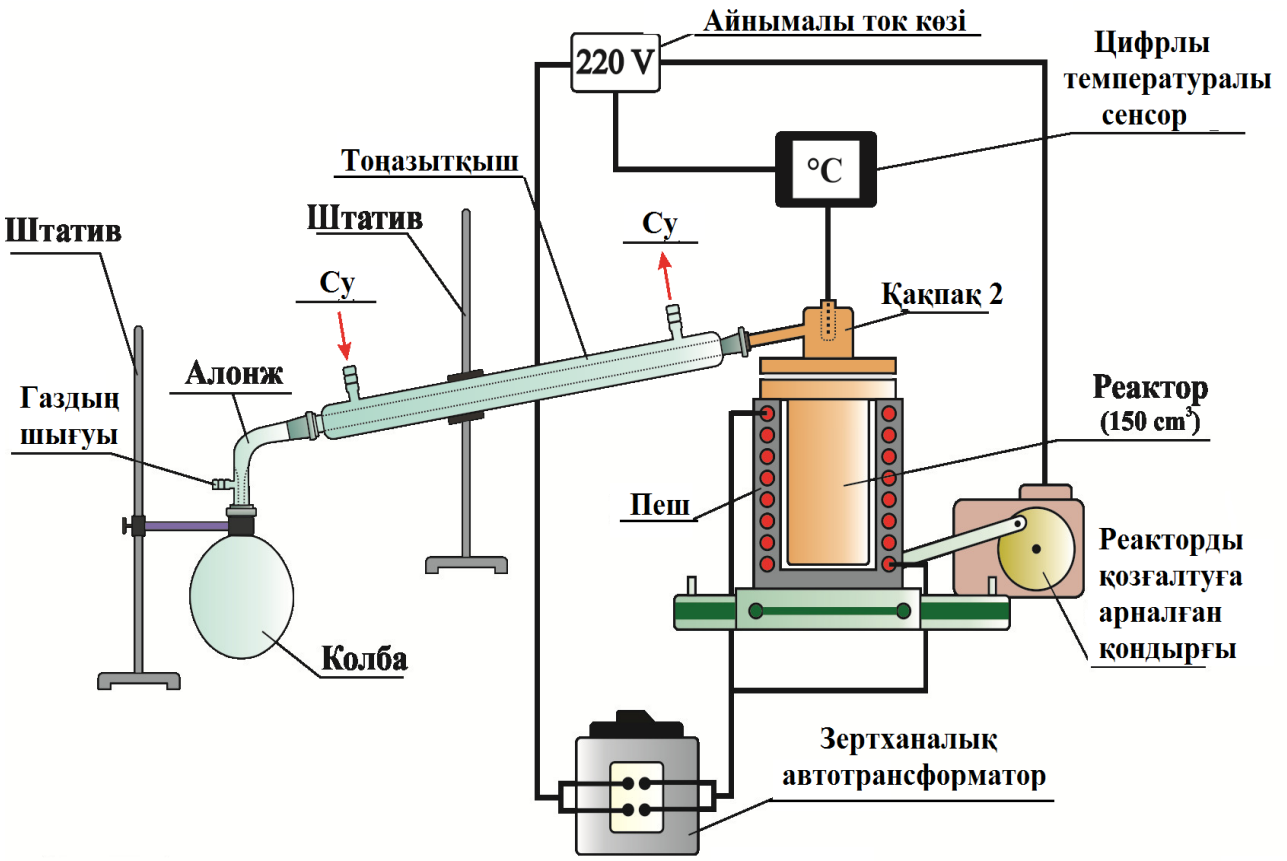
Сурет 13 – Құрамында көміртегі бар қалдықтарды термокаталитикалық өңдеуге арналған қондырғы

2.2.2 Синтетикалық мұнайдың дистилляциясы

Әрбір эксперименттен кейін алынған синтетикалық мұнайды айдау көміртегі бар қалдықтарды термокаталитикалық өңдеу жүргізілген қондырғыда жүргізілді. Алайда, осы қондырғыдағы реактордың *1 қақпағы* арнайы жасалған *2 қақпақпен* ауыстырылды, ол 6 болтпен кері бұралды (14-сурет).

Дистилляция атмосфералық қысымда 180 °С, 180-250 °С және 250-320 °С дейінгі температура аралығында жүргізілді және бұл аралықтар *цифрлы температуралық сенсор* көмегімен басқарылды. Бөлінген фракциялар *тоңазытқышта* конденсацияланып, өздігінен *колбаға* жиналды.

Реактордың ішіндегі қалған қатты қалдық әр тәжірибеден кейін қолмен тазартылды.



Сурет 14 – Синтетикалық мұнайды айдауға арналған қондырғы

Пастатүзгішті қолдану арқылы құрамында көміртегі бар қалдықтарды термокаталитикалық гидрогенизациялық өңдеу процесінде әртүрлі факторлардың әсері тәжірибе жүзінде анықталды. Сұйық өнімдерді алу үшін қалдықтарды өңдеудің қолайлы жағдайлары тәжірибені математикалық жобалау әдісі арқылы табылды.

Сұйық фракциялардың (гидрогенизат) шығымы келесі қатынас бойынша шығырылады (6):

$$A,\% = \frac{A_1 \cdot 100}{A_0} \qquad (6)$$

A_1 – гидрогенизат массасы, г

A_0 – бастапқы шикізат массасы, г.

2.3 Зерттеу әдістері

2.3.1 Термогравиметриялық талдау

Полимер қалдықтары, шиналар және ауыр мұнай қалдықтарының термогравиметриялық талдауы (ТГТ) үлгілердің термиялық тұрақтылығын анықтау үшін жүргізілді. Талдау NETZSCH 449f3a-0372-M құрылғысында 30-700 °C температура аралығында жүргізілді. Өлшеу 70 мкл платина тиглінде

инертті азот ортасында 50 мл/мин ағынымен және 20 ºС/мин қыздыру жылдамдығымен жүргізілді. Өлшенген үлгілердің массалары 2-4 мг аралығында болды. Сондай-ақ, ТГТ көмегімен полимерлер үлгісі тұрақты температурада термиялық деградациясының суретін алу үшін құрылғының бірдей бағдарламасымен 400 ºС температурада 90 минут ішінде термиялық тұрақтылыққа тексерілді.

2.3.2 Сканерлеуші электрондық микроскопиялық талдау

«Тайжүзген» табиғи цеолиті және соның негізіндегі композитті каталитизаторлардың, сондай-ақ тәжірибелерден кейін алынған қатты көміртегі қалдықтарының морфологиясы Quanta 200i 3D (FEI Company, АҚШ) төмен вакуумды сканирлеуші электронды микроскопта (СЭМ) зерттелді. Анықталатын үлгілердің микроанализ жүйесінің диапазоны B÷U аймағында болды, ал энергия ажыратымдылығы – 132 эВ (Mn Kα). Үлгіні жылыту модульдері – 1000 ºС дейін. Электронды оптиканың үдеткіш кернеуі 200 В – тан 30 кВ-қа дейін өзгерді. Төмен вакуум режиміндегі ажыратымдылық-10-130 Па (0,1-1,0 торр).

Тәжірибе нәтижесінде алынған табиғи цеолит пен қатты көміртегі қалдықтарының элементтік құрамы энергия дисперсиялық рентген спектрометрімен және X-Max 80 SDD детекторымен (Oxford Instruments) жабдықталған төмен вакуумды сканерлеуші электронды микроскоп JSM-6610LV (Joel, АҚШ) көмегімен анықталды.

2.3.3 Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісімен катализаторлардың меншікті бетін анықтау

"Тайжүзген" табиғи цеолиті және композитті катализаторлар үлгілерінің меншікті беттері ASAP 2400 Micrometrics (АҚШ) меншікті бетінің анализаторында азоттың төмен температуралы адсорбциясы БЭТ әдісімен зерттелді. Анализатор дәл және қайталанатын қысым ажыратымдылығын қамтамасыз ететін 10 мм рт.ст. қысым және криптонның анализі үшін қажет жоғары вакууммен қамтамасыз ететін турбомолекулалық тежегіш сорғымен жабдықталған.

2.3.4 Зерттелетін катализаторлардың диффузды шағылысуының электрондық спектрлері (ДШЭС)

«Тайжүзген» табиғи цеолиті мен композитті катализаторлардың диффузды шағылысуының электронды спектрлері «Shimadzu» фирмасының ISR-240 A диффузды шағылысуының приставкасы бар UV-2501 PC спектрофотометрінде тіркелді. Ұнтақ түріндегі үлгілер оптикалық жолының ұзындығы 2 мм кварц кюветаға орналастырылды, спектрлер 190-900 нм (11 000-53000 $см^{-1}$) диапазонындағы $BaSO_4$ шағылысу стандартына сәйкес тіркелді. Алынған ДШЭС мәліметтері мынадай координаттарда ұсынылды: Кубелка– Мунка функциясы F(R) – толқындық сан.

2.3.5 Рентгенофазалық талдау

«Тайжүзген» табиғи цеолиті және табиғи цеолит негізіндегі композиттік катализаторлардың фазалық құрамдары рентгенофазалық талдау (РФТ) әдісімен анықталды. Дифрактограммалар түтікте 30 кв кернеу мен 30 мА ток күші кезінде мыс α-сәулеленуі бар ДРОН-4 аппаратында түсірілді. Сандық фазалық талдау кезінде дифрактограммаларды жазу үлгіні көлденең ось айналасында айналдыру арқылы жүргізілді.

2.3.6 Инфрақызыл спектроскопиясы арқылы катализаторлардың қышқылды орталықтарын анықтау

«Тайжүзген» табиғи цеолиті және соның негізіндегі композитті катализаторлардың қышқылдық қасиеттері Shimadzu FTIR 8300 қондырғысында Льюис және Бренстед адсорбциялық орталықтары түрлерінің санына жауап беретін спектр жолақтарында байқалатын адсорбцияланған көміртек монооксидінің (CO) инфрақызыл спектроскопиясы (ИҚС) әдісімен әдісімен анықтады.

Адсорбцияланған CO жолақтарының интегральды интенсивтілігі бойынша Льюис қышқылды орталықтарының (ЛҚО) концентрациясы есептелді:

$$N[\mu mol/g]=A/A_0 \quad (1)$$

A – адсорбцияланған CO жолақтарының интегральды интенсивтілігі

A_0 –0,7-1,25 г*мкмоль$^{-1}$ аралығында өзгеретін [100] жұмыстан алынған интегральды жұтылу коэффициенті.

Бренстед қышқылы орталықтары (ВҚО) 2150-2175 см$^{-1}$ аймағында OH топтарымен сутектік байланысқан CO кең жолақтарының көрінуімен және бір уақытта OH топтарының инетнсивтілігінің төмендеуімен көрінетін 3200-3650 см$^{-1}$ аймағындағы адсорбцияланған CO жолақтарының пайда болуымен анықталды. Қышқылдық күштер келесі формуланы қолдана отырып, OH топтардың ығысу шамасымен өлшенді (ΔνOH):

$$PA[кДж/моль] = 1390-442*\log(90/\Delta\nu OH) \quad (2)$$

ИҚ спектрлерін тіркеу үшін зерттелетін катализатор үлгілері жұқа таблетка (15-20 мг/см^2) түрінде престелді. Дайындалған таблеткалар кюветаға орналастырылып, 1,5 сағ бойы 500 ºС температурада вакуумда күйдірілді. CO адсорбциясыныңжолақтары 0,1-10 торр қысым аралығында сұйық азот температурасында (-190ºС) тіркелді.

2.3.7Раманспектроскопиясы

«Тайжүзген» табиғи цеолиті мен тәжірибеден кейін алынған қатты көміртегі қалдықтарының құрылымын анықтау үшін раман спектроскопиясы қолданылады. Жүргізілген зерттеулер, торы 600/600 және қуаты 35 мВт (ND=0, сондай-ақ ND=0,5 және ND=1 фильтрлері бар), толқын ұзындығы 473 ни болатын көк лазермен әсер ететін Solver Spectrum рамандық спектрометрінде жүргізілді.

2.3.8 Рентгеноқұрылымдық анализ

Композитті катализаторлардың кристалды табиғатын анықтау үшін Cu Ka (λ=0,15406 нм) сәуле көзімен жабдықталған Rigaku Ultima IV қазіргі заманғы көп мақсатты рентгендік дифрактометрінде ұнтақты рентгенді талдау әдісі жүргізілді. Рентгеноқұрылымдық талдауда параллель сәулемен қатар фокустық сәуле де бар, детектор-монохроматоры бар сцинтилляциялық есептегіш. Түтіктегі кернеу – 20-60 кВ. Фокустың өлшемі – 0.4х12 мм. Сканирлеуші әдіс – θ-θ, детектор – сцинтилляциялық есептегіш, монохроматор – Cu-сәулелі екіпозициялы графитті кристалл-монохроматор. Анодтың материалы Cu, Рентген оптикасы автоматты түрде түзетіледі. Гониометр радиусы - 185-285 мм. 2θ арасы - 0,0001.

2.3.9 Рентгенді фотоэлектронды спектроскопия

Рентгенді фотоэлектронды спектроскопиялық талдау SPECS EA300құрылғысында жүргізілді. РФЭС талдаудың мәдіметтері 1s 284,5 эВ C байланысының стандартты энергиясын қолдану арқылы зарядтардың ығысуымен түзетілді. Аса дәлдікпен алынған рентген спектрлері 0,4 эВ энергия ажыратымдылығын беретін Al Ka монохроматикалық сәулеленуді қолданатын SPECS EA300 жарты шар анализаторы көмегімен алынды. РФЭС мәндерін өлшеу сирек газдардың ультракүлгін сәулелі жоғары интенсивтілігі бар He II (40,81 эВ) және He I (21,22 эВ) сәулелерін қолдану арқылы жүргізілді. Аналитикалық камерадағы фондық қысым 2 × 10-10 мбар. Фотоэмиссия спектрлері бөлме температурасында түсірілді.

2.3.10Газды хроматографиялық талдау

Газ үлгілері Agilent 6890N/5973N масс-спектрометриялық детекторы бар газды хроматографиясында талданды. Үлгі көлемі (газ) – 10 мкл. Үлгілер DB-1MS (Agilent, АҚШ) 60 м х 0,25 мм, пленка қалыңдығы 0,50 мкм хроматографиялы капиллярлы колонкада бөлінде. Бағана термостаты 35 ºС (ұсталуы 7 мин) температурадан қыздыру жылдамдығы 10 ºС/мин 150 ºС (5 мин) дейін өзгерді, кейін 20 ºС/мин жылдамдықпен 200 ºС (1 мин) көтерілді. Буландырғыштың температурасы – 80 ºС. Иондарды детектирлеу режимі 10-550 m/z аралығында.

Алынған сұйық фракциялардың топтық құрамы жалын иондаушы детекторы бар Agilent 6890n (G 1540N) газ хроматографында (GX-PID)талданды. Сұйық үлгілерді бөлу үшін ұзындығы 60 м × 0,32 мм және қалыңдығы 0,25 мкм болатын HP-1(Agilent, АҚШ) бағаны азот ағынында 1 мл/мин жылдамдықпен қолданылды.

Сұйық өнімдердің химиялық құрамын анықтау үшін масс-спектрометриялық газды хроматография (ГХ-МС) (Agilent 7890A/5975C, США) қолданылды.

180ºС-ға дейінгі фракцияның хроматографиялау жағдайы: буландырғыш температурасы 220 ºС, ағынды бөлу (Split) 500:1, колонка термостаты 40-тан 200 ºС -ге дейін минутына 10 ºС -ге көтеріледі, 200 ºС -де 10 мин тұрады, жалпы анализ уақыты 27 мин.

180-250 ºС аралығындағы фракцияның хроматографиялау жағдайы: буландырғыш температурасы 270ºС, ағынды бөлу (Split) 500:1, колонка термостаты 70-тен 260 ºС -ге дейін минутына 10 ºС -ге көтеріледі, 260 ºС -де 10 мин тұрады, жалпы анализ уақыты 30 мин.

250 ºС -ден жоғарғы фракцияның хроматографиялау жағдайы: буландырғыш температурасы 350 ºС, ағынды бөлу (Split) 500:1, колонка термостаты 70-тен 310 ºС -ге дейін минутына 5^0С-ге көтеріледі, 310 ºС -де 10 мин тұрады, жалпы анализ уақыты 59 мин.

Хроматографиялық талдауда қозғалмалы фаза ретінде гелий газы (А маркасы, гелийдің көлемдік үлесі 99,995%-дан кем емес) пайдаланылды. Масс-спектрлер Scan режимінде алынды. Ионизациялау режимі – электрондық соққы. Хроматографиялық бөлу HP-5MS капиллярлы колонкасында іске асырылды, колонка ұзындығы – 30 м, ішкі диаметрі – 0,25 мм, қозғалмайтын фаза – диметилполисилоксан 95%, метилфенилполисилоксан 5%. Қозғалмайтын фаза қабатының қалыңдығы 0,25 мкм.

2.3.11 ИҚ-спектроскопия әдісімен функциональды топтарды анықтау

Дистиллятты фракцияның үлгілері 7500-400см$^{-1}$ жиілікте BRUKER фирмасының VERTEX 70 цифрлы Фурье ИҚ спектрометрінде ИҚС әдісімен зерттелді.

Спектрометрлерде инфра қызыл сәулеленуді тіркеу үшін температураны жылдам және жоғары дәлдікпен анықтайтын әдістер қолданылады. Көрсетілген жұмысшы спектрометр DLaTGS интегрирлі қуаттағышы бар DigiTect TM детекторымен жабдықталған.

2.3.12 Пикнометрлік әдіспен газдың тығыздығын анықтау

Газдың тығыздығын пикнометриялық әдіспен анықтау үшін алдымен ауаны пикнометрден вакуумдық сорғымен сорып алынды. Содан кейін пикнометрді сорғыдан ажыратып, оны аналитикалық таразыда өлшеп, бюретканың көмегімен пикнометр зерттелетін газбен толтырылды, содан кейін аналитикалық таразыда пикнометр қайта өлшенді.

Есептеулер газ көлемін қалыпты жағдайға келтіру арқылы жүргізілді:

$$V_0 = \frac{V * P * 273}{760 * (273 + t)}$$

V – бюреткамен берілген газдың мәні, см^3

P – атмосфералық қысым, мм сынап бағанасы; t – температура, ºС.

Содан кейін газдың тығыздығын есептелінді, кг/м^3:

$$\lambda = \frac{в - a * 1000}{V_0}$$

в –пикнометрдіңгазбенмассасы, г

а – бос пикнометрдің массасы, г.

2.3.13Сұйық өнімдердің салыстырмалы тығыздығын анықтау

Тығыздық мәні мұнай және мұнай өнімдерінің ең маңызды көрсеткіші болып саналады. Сұйық өнімдердің тығыздығын анықтау үшін белгісі бар пикнометр қолданылды. Жұмысты бастау үшін пикнометр хром қоспасымен, этил спиртімен, дистилденген сумен мұқият жуылады, содан кейін ауада кептіріліп, аналитикалық таразыларда дәлдігі 0,0002 дейін өлшенеді. Осыдан кейін, пикнометр пипетканың көмегімен қайнатылған және 18-20 ºС температурада салқындатылған сумен толтырылады. Бұдан әрі температурасы 20 ºС термостатта 30 мин ұсталды.

Пикнометрдің түтігінде су тепе-теңдігі орнаған кезде, артық су пипетка немесе сүзгі қағазымен жойылады.

Тепе-теңдік орнағаннан кейін пикнометрдің сыртқы қабырғасы кептіріліп, 0,0002 г дейінгі дәлдікпен өлшенеді.

Пикнометрдің су саны*m* келесі формула арқылы есептеледі:

$$m=m_2-m_1 \quad (5)$$

m_2– пикнометрдің сумен массасы, г

m_1– бос пикнометрдің массасы, г.

Әрі қарай, жоғарыда аталған әдіс бойынша, пикнометрде дайындалған сұйықтық 0,0001 г дәлдікпен өлшенеді. Алынған массалардың қатынасы бойынша ρсалыстырмалы тығыздық есептелінеді:

$$\rho= (m_3-m_1)/m \quad (6)$$

m_3–пикнометрдің сұйықтықпен массасы,г

m_1–бос пикнометрдің массасы,г

m – пикнометрдің су саны, г.

Салыстырмалы тығыздық қалыпты жағдайда және 20 ºС температурада анықталады.

2.3.14 Сұйық өнімдердің йод санын анықтау

Йод саны майлар мен шайырлардағы қанықпаған қосылыстардың құрамын сипаттайды және сапасын анықтауда маңызды көрсеткіштерінің бірі болып табылады.

Йод санын анықтау қанықпаған алифатты қосылыстар галоид молекуласын қос байланыстың үзілген жеріне оңай қосатындығына негізделген. Бұл жағдайда хлор мен бром ішінара алмасу реакциясына түседі. Йод өте баяу қосылу реакциясына түседі. Сондықтан үлгінің қанықтылық дәрежесін анықтау үшін галоидтардың қоспасы қолданылады: хлор – йод, бром – йод немесе йод қышқылы. Йод саны берілген заттың 100 г-на йодқа есептелген қанша грамм галоид қосылатындығын көрсетеді.

Йодтың спиртті ерітіндісі сумен йодты қышқыл түзеді:

$$I_2 + H_2O \rightarrow HIO + HI$$

Бос йодқа қарағанда қанықпаған қышқылдармен йодты қышқыл реакцияға тез түседі:

$$R - CH = CH - R - COOH + 2HIO + C_2H_5OH \rightarrow$$
$$\rightarrow R - CHI - CHI - R - COOH + CH_3 - CH_3 + 2H_2O$$

Йодтың спиртті ерітіндісі артық қосылып, кейін натрий тиосульфаты ерітіндісімен титрленеді.

Реактивтер: спиртті-эфирлі қоспа (1:1 көлем бойынша);0,2 нйодтың спирттегі ерітіндісі;0,1 н натрий тиосульфатының ерітіндісі; крахмал индикаторы.

0,0002 г дейінгі дәлдікпен алынған шамамен 0,1 – 0,2 г үлгі шыны тығыны немесе жақсы жабдықталған резеңкесі бар сыйымдылығы 500 мл құрғақ конустық колбаға салынады. Колбаға 10 мл спиртті-эфирлі қоспа құйылады, бастапқы үлгі толығымен ерігенше аздап араластырылады. Сұйық өнім толығымен ерігеннен кейін 20 мл 0,2 н йодтың спиртті ерітіндісін қосып, араластырылады және тез 250 мл дистилденген су құйылып, колба тығынмен жабылады және 0,1 н натрий тиосульфатының ерітіндісімен титрленеді. Алғашқы 10-15 мл натрий тиосульфатының ерітіндісі жылдам титрленеді. Титрленудің соңына таман 2-3 мл крахмалдың ерітіндісін тамызып, көк түс жойылғанша титрлейді. Параллельді түрде бірдей реактивтермен бірдей жағдайда талданатын заттарсыз бақылау тәжірибесі қойылады. Содан соң йод саны анықталады.

2.3.15Сұйық өнімдердің сыну көрсеткішін анықтау

Сұйық өнімдердің сыну көрсеткіші (n_D^{20}) ИРФ-454Б рефрактометрімен анықталды.

2.3.16 Сұйық өнімдердің лайлану, шекті қату және фильтрлену температурасын анықтау

Сұйық өнімдердің лайлану, шекті қату және фильтрлену температурасын анықтау ISO 9001 стандартына сәйкес "КРИСТАЛЛ" ИНПН аппаратында жүргізілді.Зерттеу үшін дизельдің 2,3-2,5 мл мөлшерін аппараттың арнайы пробиркасына құйып, оны салқындату криостатына орналастырамыз. Салқындату процесін іске қосып, электронды дисплейде нәтиже шыққанша күтеміз. Сигнал дыбысынан кейін, дизелі бар пробирканы алып, лезде төмен қаратамыз. Сұйықтық 5 сек ішінде қозғалыссыз тұрғаны зерттеудің аяғына дейін жеткенін білдіреді. Тәжірибені кемінде 3 рет қайталаймыз.

2.3.17 Сұйық өнімдердің фракциялық құрамы

Сұйық өнімдердің фракциялық құрамын анықтау МемСТ 2177-99, ISO 3405, ASTM D 86 сәйкес мұнай фракцияларының құрамын анықтауға арналған АРН-ЛАБ-02 аппаратында жүргізілді.

Мұнай өнімдерінің фракциялық құрамын АРН-ЛАБ-11 аппаратында МемСТ 2177-99, ISO 3405, ASTM D 86 (LOIP, Ресей) стандарттары бойынша анықталды. ГОСТ 2177-99 сәйкес сұйық өнімдердің фракциялық мөлшерін анықтау үшін үлгінің 100 мл алынды. Температураны реттеу тетігі көмегімен қажет температура тағайындалып, отынның 50%, 90 %, 95 % айдалу нәтижелері алынды.

2.3.18 Жеке және топтық көмірсутектік құрамды анықтау

МемСТ Р 52714-2007, СТБ 1276-2001 стандарттарына сәйкес сұйық фракциялардың топтық құрамы «Хроматэк- Кристалл 5000» сериялы газды хроматограф құрылғысында анықталды. Қондырғының көмегімен отынның мынадай параметрлерін анықтауға болады: компоненттік және топтық құрамын; орташа молекулалық массасын, тығыздығын, қаныққан бу қысымын, фракциялық құрамын.

Анализге силикагельді дайындау

50 мл көлемді ыдысқа 0,285 г үлгіні (силикагель) және 5,0 мл метанолды құйып, ыдыс ультрадыбысты толқынды ваннаға орналастырылды. Еріген қосылыстарды үлгіден (силикагельден) 5 мин бойы ультрадыбысты толқынмен экстракциялап, одан кейін қатты бөлік (ADVANTEC, Dismic-13HP, размер пор = 0,45 мкм) мембраналық фильтрде алынып тасталынды. Ал сұйық бөлігі DB-17 колонкалы (100^0С температурада 5 минут бойы ұсталынып тұрылды, 10^0С/мин жылдамдықпен қыздырылды, 220^0С температурада 20 минут бойы ұсталынып тұрылды) FID газды-сұйықты хроматографта анализделді.

2.3.19 Сұйық өнімдердің тұтқырлығы

Сұйық фракциялардың тұтқырлығы МемСТ 32-2000 бойынша Пинкевич вискозиметрінде жүргізілді.

Отынның кинематикалық тұтқырлығын белгіленген диаметрлі капилляр арқылы ауырлық күшінің әсерінен белгіленген сұйықтық көлемінің ағып өту уақытымен анықтайды. Кинематикалық тұтқырлықтың өлшем бірлігі сантистокс (1сСт = 1 $мм^2/с$) болып табылады.

2.3.20 Энергодисперсті рентгенді флуоресцентті талдау әдісі арқылы күкірт мөлшерін анықтау

Зерттелетін үлгі мен сұйық өнімнің құрамындағы күкіртті анықтау МемСТ Р 51947-2002 бойынша, ASTM D 4294-98 Спектроскан S энергодисперсті рентгенофлуоресцентті анализаторында жүргізіледі. Анықтау үшін кювета және термоқағаз қолданылады. Талдау кюветаны зерттелетін үлгімен толтыру арқылы жүргізілді, содан кейін үлгісі бар кювета анализаторға орналастырылды, онда ол 30-10 ºС аралығында рентген сәулелерімен талданды.

Спектроскан S аппаратында күкірттің шығу сызығы – спектральді фильтр мен пропорциональды датчик қамтылған энергодисперсионды канал. Бұл аппараттың қателігі 0,5 % аспайды. Екі паралельді үлгіні өлшеу кезіндегі уақыт аралығы 2 минут.

2.3.21 Жану жылуын анықтау

МемСТ 21261 сәйкес сұйық өнімдердің жану жылуы В-08МА «К» бомбалы автоматты изопериболикалық өртеу калориметрінде анықталды. Анықтау диапазоны 10-40 кДж құрайды.

Эталонды затты (бензой қышқылы К-3) жағу калибровкасының режимінде калориметрлік зерттеуді автоматты жүргізуді қамтамасыз етеді және сұйық, қатты, газды отындардың жану жылуын 10-40 кДж диапазонында анықтайды.

2.3.22 Жабық тигельдегі тұтану температурасын анықтау

Алынған сұйық фракциялардың тұтану температурасы жабық тигельде Пенский-Мартенс (Pensky-Martens) әдісі бойынша МемСТ 6356-75 сәйкес ЛинтеЛ АТВ-21 аппаратында анықталады.Аппарат моноблокты болып келеді. Зерттеу блогы мен басқару блогы бір шассиде орналасқан.

2.4 Өлшемдер мен тәжірибе қателіктері

Полимер және шина қалдықтарын термокаталитикалық гидрогенизациялық өңдеу бойынша жүргізілетін тәжірибелер бірдей жағдайда параллель үш рет орындалды. Тәжірибелердің салыстырмалы қателіктері 2 %-дан аспайды.

Бастапқы шикізаттар мен катализаторлар, сонымен қатар алынған өнімдер мен қалдықтардың физика-химиялық сипаттамаларын анықтаудағы анализ нәтижелерін салыстырмалы қателігін анықтау МемСТ-қа сәйкес жүргізілді. Талдау нәтижесі ретінде қатар орындалған тәжірибелердің нормативті дәлдікке дейін есептелген орташа арифметикалық мәні алынды.

Параллель жүргізілген анықтаулар арасындағы айырмашылық сенімді ықтималдық деңгей 95% болғанда, мемлекеттік стандартта көрсетілген мәндерден аспайды.

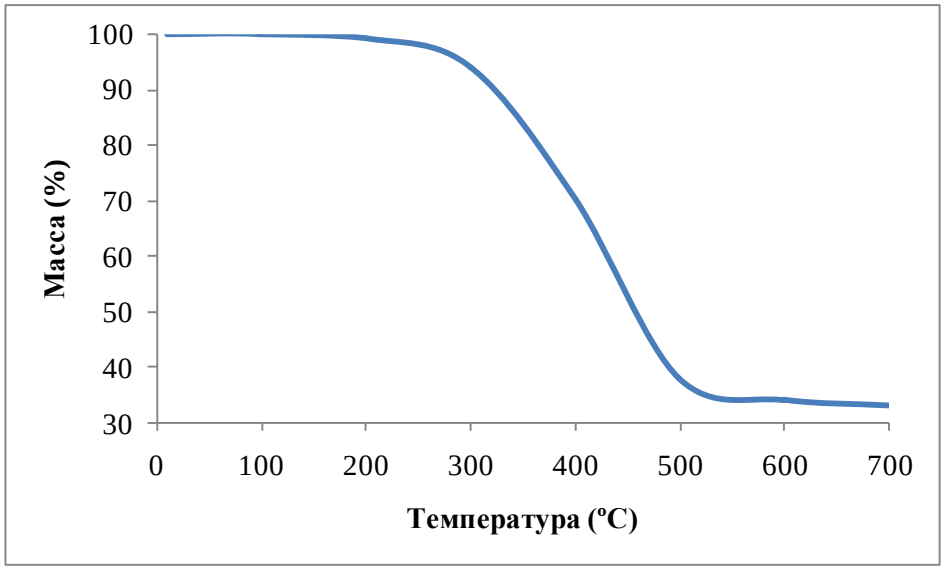
3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Бастапқы шикізаттардың ТГТ нәтижелері

0-ден 700 ºС-қа дейінгі температура диапазонындағы полимер қалдықтары үлгісінің ТГТ нәтижелері 15-суретте көрсетілген. Шина үлгісі 215 ºС жеткенде массаны жоғалта бастағаны анық (15 а-сурет), ал 340-500 ºС температурада шина үлгісі 60%массаны жоғалтқаны байқалады (15 ә-сурет). 500 ºС жоғары температурада шина үлгісінің массасы шамамен 1 мас %болды.ТГТ талдауынан кейін автошина қалдығының үлгісі 34 % құрайды, бұл каучуктың органикалық құрамдас бөліктері, техникалық көміртегі және органикалық емес қоспалары есебінен қалыптасады. Бұл шамамен автошина үлгісінің 66 % пайдалы өнімдерге өңделетінін көрсетеді [101].

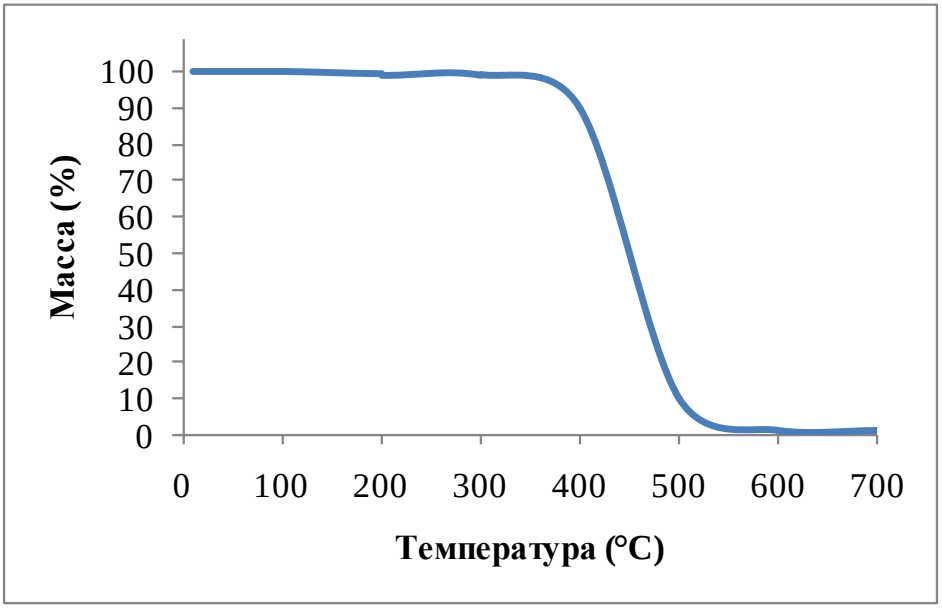
Автошина қалдықтарына қарағанда пластмасса қалдықтарының үлгісі термиялық тұрақты екендігі анықталды. Пластмасса қалдығы 415 ºС температурада масса жоғалта бастайды, ал 460 ºС-дан 506 ºС -қа дейін масса күрт жоғалтылатыны байқалды. 415-506 ºС температура аралығында 4,5 мин уақытта 97% масса жоғалтады. Бұл автошина үлгісіне қарағанда пластмасса қалдықтарының масса жоғалтуы тез жүретіндігін, сонымен қатар пластмасса үлгісі 100 % пайдалы өнімге өңделетінін көрсетеді.

а)



Сурет 15 –0-700 ºС температура аралығында автошина және пластмасса қалдықтарының ТГТ талдау нәтижелері, парақ 1

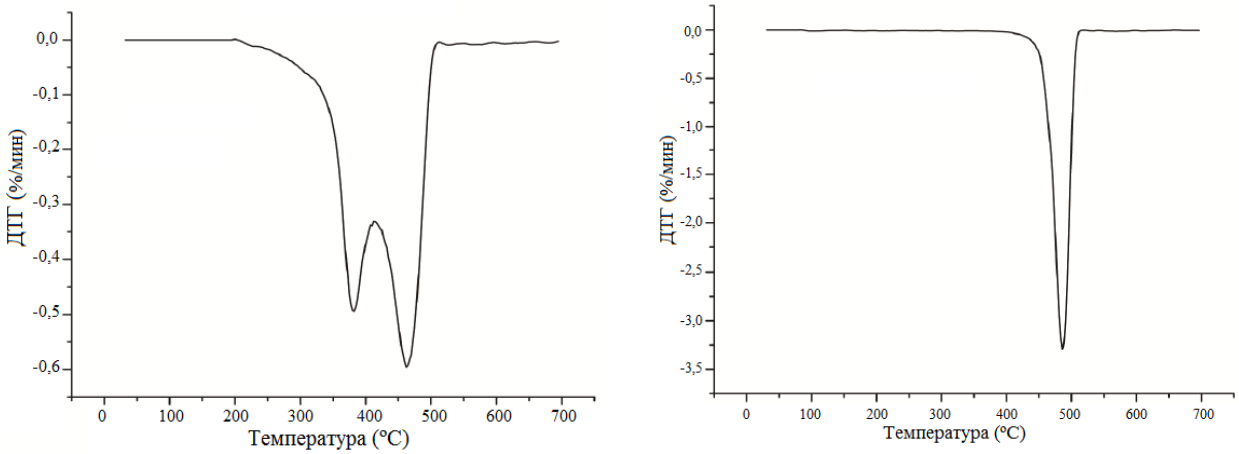
ә)



Сурет 15, парақ 2

16 а-суретте автошина және пластмасса қалдықтарының дифференциалды термогравиметриялық (ДТГ) талдау нәтижесі көрсетілген. Шина үлгісі 2 шыңға ие, ДТГшыңы – зерттелетін заттың салыстырмалы реактивтілігінің өлшемі, ол уақыт бірлігінде масса жоғалту жылдамдығының қатынасын көрсетеді [118], заттың құрамын оның компоненттерінің физикалық қасиеттері бойынша анықталады. 380 ºС және 468 ºС кезінде ДТГ қисығындағы өңдеу аймақтары табиғи каучукке және стирол-бутадиен каучуктеріне сәйкес келеді [119,120].

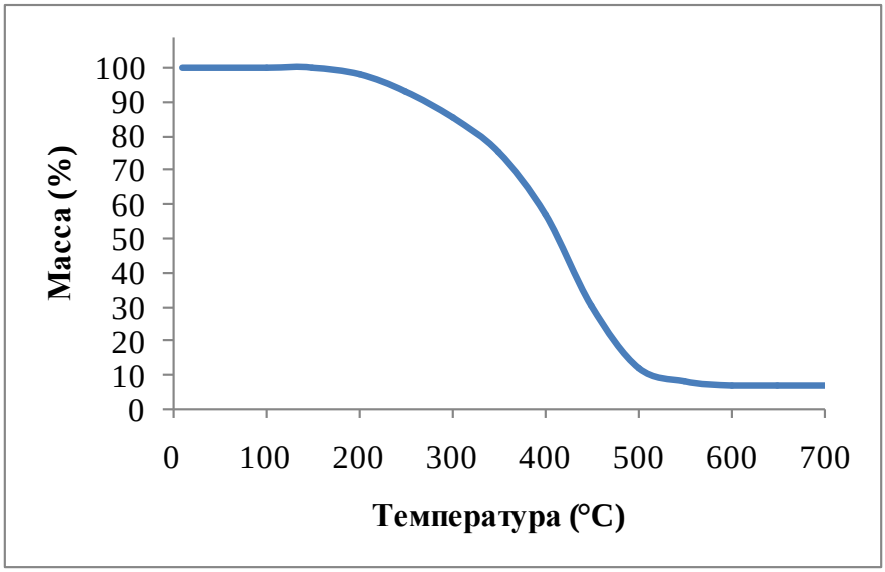
Полимер қалдықтары үлгілерінің ДТГ қисығынан (16 ә-сурет) оның химиялық құрамы бір компонентті екенін көруге болады, өйткені онда тек 1 кері шың бар. Әдеби деректерге сүйенсек [121] 415-506 ºС температура диапазонында зерттелген пластикалық үлгінің термиялық ыдырау диапазоны ЖТПЭ-ге жатады.



а) ә)

Сурет 16 – 0-700 ºС температура аралығында автошина және пластмасса қалдықтарының ДТГ талдау нәтижелері

0-700 ºС дейінгі температура аралығындағы мұнайдың ауыр қалдығының (мазуттың) ТГТ нәтижелері 17-суретте көрсетілген. Мазуттың термиялық ыдырауы 175 ºС температураға жеткенде басталды, ал 265 ºС температурадан-495 ºС температураға дейінмассаның күрт жоғалуы байқалды. 495 ºС температурадан жоғары кезде мұнайдың ауыр қалдығы ТГТ аяқталғанға дейін 3 % жоғалтатыны анықталды. 265-495 ºСаралығында 11,5 мин ішінде мұнайдың ауыр қалдығы85% масса жоғалтты. ТГТ аяқталған кезде мазут үлгісінің массасы шамамен 7,2 % болды.



Сурет 17 – 0-700 ºС температура аралығында мазуттың ТГТ нәтижелері

Автошина мен пластмасса қалдықтарымен салыстырғанда мазуттың құрамындағы сутектің жоғары мөлшері оны сутегі көзі ретінде пайдалануға, осы қалдықтарды өңдеуге және біртекті шикізат қоспасын алу үшін жүйені пайдалануға мүмкіндік береді. Себебі, шиналар мен пластмассалардың химиялық құрамы негізінен полиолефиндерден тұрады. Қалдықтардың мұндай түрлерін сұйық агрегаттық күйге (мотор отынына) өңдеу үшін жүйеге қосымша сутегі қажет. Сондай-ақ, құрамында көміртегі бар қалдықтарды өңдеу процесінде ауыр мұнай қалдықтарын пайдалану оларды кәдеге жарату проблемаларын шешуге үлкен үлес қоса алады.

Түрлі органикалық қосылыстарда С–С химиялық байланысын үзу энергиясы 347-356 кДж/моль аралығында болады, ал С–Н байланысы 372-556 кДж/моль аралығында үзілетіні әдебиеттерде [106] көрсетілген. Ал С═С байланысын үзу үшін 611-632 кДж/моль, С≡С байланысына 837 кДж/моль энергия қажет етеді. Демек, 400-500 ºС температурада полимер қалдықтарынан С–С байланысы, ал мұнай қалдығынан С–С және С–Н байланысы үзіледі деп қорытындылауға болады. Бұл көміртегі құрамдас қалдықтарды өңдеу үшін ауыр мұнай қалдығын сутегі көзі ретінде пайдалануға болатындығын көрсетеді.

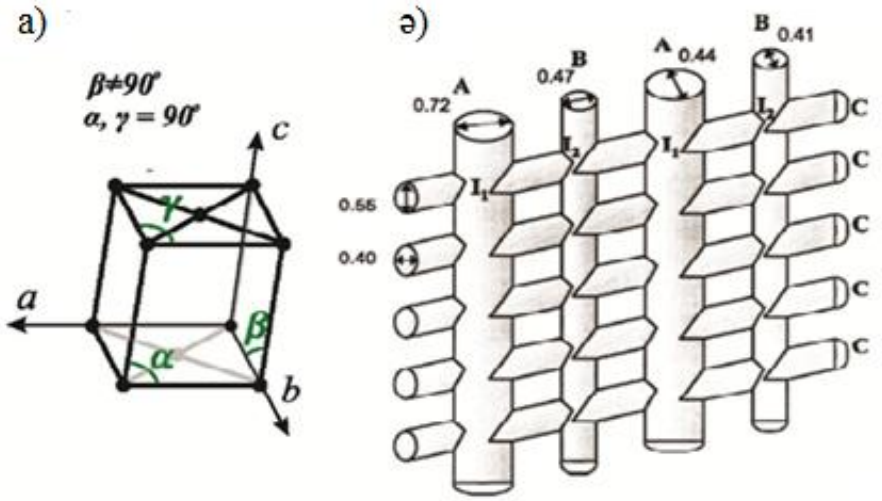
Осылайша, ТГТ көмегімен қатты заттардың, яғни көміртегі бар қалдықтардыңтермиялық ыдырауын зерттеуге болады. ТГТ нәтижелері бойынша шиналардың термиялық ыдырауы пластмасса үлгісімен

салыстырғанда ертерек басталатыны анықталды, бірақ оның ықтимал термиялық ыдырауы көп уақытты алады. Сонымен қатар, ТГТ көмегімен шина мен пластмасса үлгісінің негізгі компоненттері анықталды.

3.2 Табиғи цеолит және композитті катализаторлардың физикалық-химиялық сипаттамалары

3.2.1«Тайжүзген» табиғи цеолиті мен композитті катализаторлардың беттік және құрылымдық қасиеттерін зерттеу

«Тайжүзген» табиғи цеолиті SiO_2:Al_2O_3 – 4,57:1 қатынасы бойынша клиноптилолит минералына жатады. Оның құрамы негізінен клиноптилолиттен тұрады, сондай-ақ аз мөлшерде морденит, кварц, кристаллоболит және альбит-анортитті қатты ерітіндісі болады. Клиноптилолит $(Na,K,Ca)4Al_6Si_{30}O_{72}\cdot 24H_2O$ формуласына сәйкес табиғи цеолитке жатады және жоғары температураға (600-800ºС) тұрақты болып табылады [107]. Изоқұрылымы бойынша гейландитке жатады [108]. Клиноптилолиттің гейландиттен айырмашылығы Si:Al қатынасында (4,25-5,25 және 2,5-3,7). Клиноптилолитте ион алмасушы катиондар арасынан Na^+ және K^+иондары, ал гейландитте Ca^{2+}, Ba^{2+}және Sr^{2+} иондары басым болып келеді. Клиноптилолиттің элементарлы ұяшығы базоорталықтанған моноклиндік сингония болып табылды (Сурет 18).



Сурет 18 – Клиноптилолит құрылысының сипаттамасы
а) базоорталықтанған моноклиндік сингонияның элементарлы ұяшығы
б) клиноптилолиттің құрылысы

Полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу нәтижелеріне сәйкес алынған сұйық өнімдердің шығымы бойынша «Тайжүзген» табиғи цеолитіне отырғызылған 2% Mo, 2% W, 1% Mo 1% W композитті катализаторлар тиімді катализаторлар ретінде анықталды. Осыған сәйкес талдаудың қазіргі физикалық-химиялық әдістерді қолдана отырып, катализаторлардың беттік және құрылымдық қасиеттері зерттелді.

«Тайжүзген» табиғи цеолитінің элементтік құрамы төмен вакуумды сканерлеуші электрондық микроскоп көмегімен анықталды (5-кесте).

Кесте 5 – «Тайжүзген» табиғи цеолитінің элементтік құрамы

Элемент	Концентрация (мас.%)
O	49,26
Na	1,30
Mg	0,51
Al	7,62
Si	33,62
K	4,11
Ca	1,78
Ti	0,19
Fe	1,49
Mn	0,12

«Тайжүзген» табиғи цеолитінің рентгенді флуоресценция талдау нәтижелері 6-кестеде көрсетілген.

Кесте 6 – «Тайжүзген» табиғи цеолитінің химиялық құрамы

Химиялық құрамы	Wмас.%
SiO_2	65,15
TiO_2	0,23
AI_2O_3	14,25
Fe_2O_3	0,90
FeO	0,54
MnO_2	0,10
MgO	0,74
CaO	3,16
Na_2O	2,17
K_2O	2,74
SO_2	0,05
H_2O	9,97

Катализаторларды таңдаудағы негізгі параметрлер: каталитикалық активтілік, тұрақтылық және селективтілік [109]. Термиялық өңдеуде қолданылатын гетерогенді катализаторлар дезактивацияға ұшырауы төмен болып табылады. Синтетикалық алюмосиликатты катализаторларды көміртегі бар қалдықтарды термиялық өңдеуде қолданған кезде қатты көміртегі қалдықтарынан бөліп алу және қайта пайдалану үшін қалпына келтіру проблемасы туындайды. Демек, катализатор ретінде жоғары белсенділігі мен селективтілігі бар табиғи арзан және қол жетімді алюмосиликаттарды қолдану каталитикалық процестердің экономикалық шығындарын едәуір азайтады

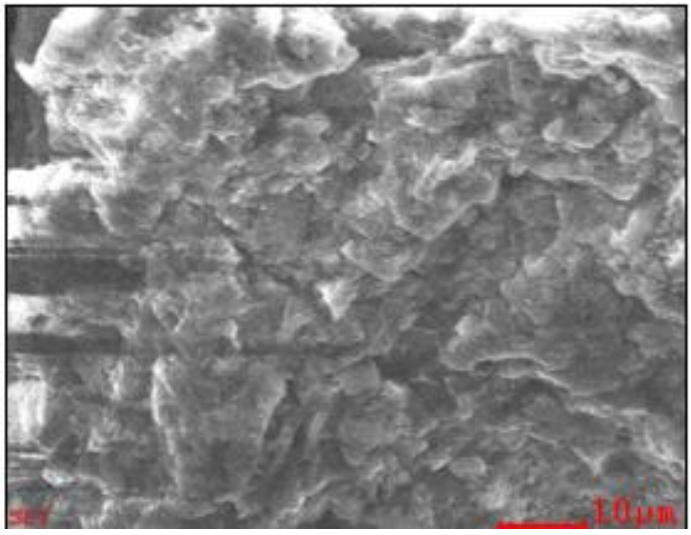
[110]. Осыған сәйкес полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу үшін «Тайжүзген» табиғи цеолиті негізіндегі композитті катализаторлар қолданылды. Шикізаттың химиялық құрамы оның сапасының маңызды көрсеткіші болып табылады.Олардың ион алмасу қасиеттері мен бірқатар басқа технологиялық сипаттамалары кремний мен алюминийдің және цеолиттердің катиондық құрамының қатынасына байланысты. Цеолиттерді қолдану кезінде оларда макро және микроэлементтердің (темір, магний, мыс, мырыш, марганец, титан және т. б.) болуы маңызды болып табылады.

Клиноптилолит жер бетіндегі ең көп таралған табиғи цеолит, сондықтан синтетикалық цеолиттерге жақсы балама болып табылады[127].

«Тайжүзген» табиғи цеолиті (термоөңделмеген) құрамында кремний, алюминий, темір, марганец, магний, кальций және калий оксидтері кездеседі, сонымен қатар табиғи цеолит құрамында дацит сынықтары, порфирлі фенокрестер, олигоклаз-андезиттер, хлорланған биотит, аз кристалданған әйнек сияқты вулкандық жыныстардың қосындылары бар. Сондықтан цеолит ұнтағының микроэлектрондық фотосуреттері пішіні мен өлшемі бойынша әртекті бөлшектермен көрсетілген.

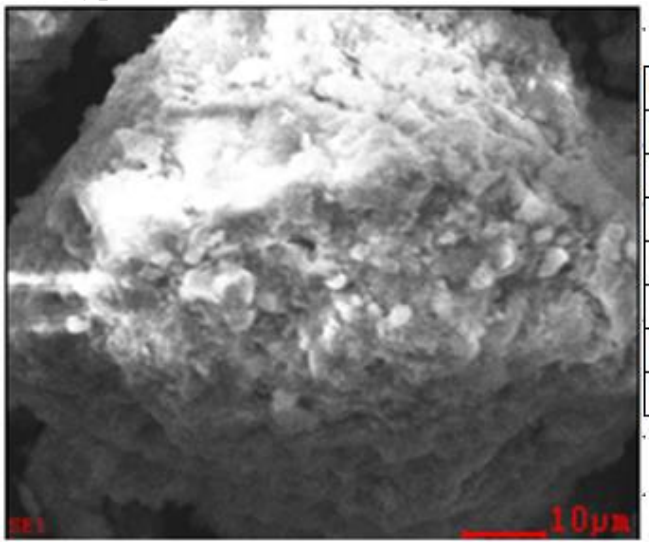
«Тайжүзген» табиғи цеолитін 4-5 сағат бойы 100-500 ºС температурада термоактивтеу цеолит каналдарынан кристалданған су мен қоспалардың жойылуына әкеледі.

10000х үлкейтілген шамадағы электронды микроскопия әдісімен бастапқы және қышқылсыз активтелген цеолит негізіндегі үлгілер зерттелді. Активтелмеген цеолит және активтелген цеолит үлгілерінің бетінде кеуекті құрылымның ұсақ дисперсті бос түзілулері байқалады. Бастапқыактивтелмеген(19-сурет) және термоактивтелген(20-сурет) цеолиттердің микроэлектрондық фотосуреттерін бірдей дәрежеде салыстыру арқылы цеолит бөлшектерінің бір уақытта үлкейтілуін байқауға болады, бұл ажыратымдылықтың жоғарылауына сәйкес анықталатын қуыс құрылымдар мен жеке нүктелік қосылыстардың пайда болуымен байланысты. Бөлшектер айтарлықтай нақты контурмен көрсетілген.



Элемент	Wt %	At %
CK	4.91	8.61
OK	39.93	52.64
MgK	1.51	1.39
AlK	9.56	7.47
SiK	30.98	23.26
KK	10.42	5.62
FeK	2.69	1.02

Сурет 19 – Активтелмегенцеолиттіңмикроэлектрондықсуреті

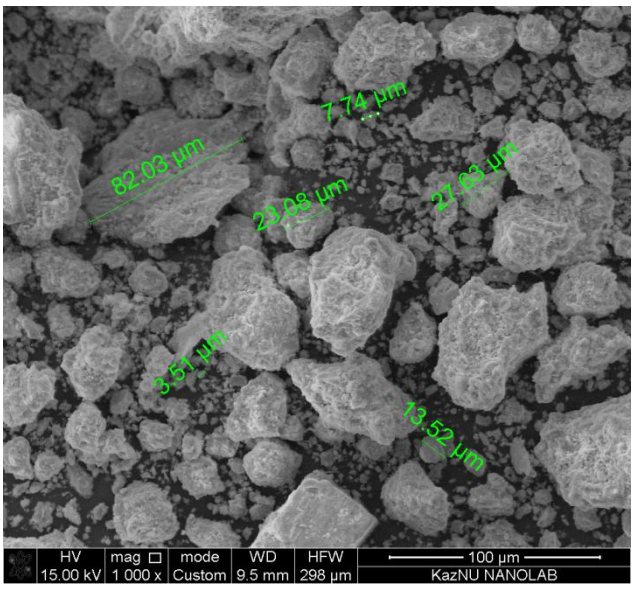


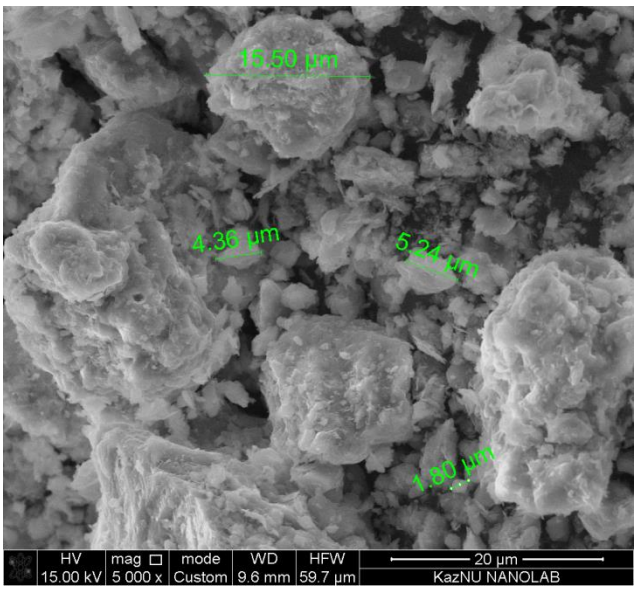
Құрамы	Wt %	At %
CK	7.34	12.28
OK	43.41	54.53
MgK	0.79	0.65
AlK	8.67	6.46
SiK	31.44	22.49
KK	3.81	1.96
FeK	4.54	1.63

Сурет 20 – Активтелгенцеолиттіңмикроэлектрондықсуреті

Активтелмеген және активтелген цеолиттердеSi, Al, O құрамдары K, Fe, Mgметалдарыныңпроценттікқұрамыбойыншашамаментеңекендігібайқалады. Активтелген цеолит үлгісіндеNaмүлдемжоқ, K және Mgметалы аз мөлшердеанықталды, яғнибұл цеолит үлгісінNH_4Clерітіндісіменқышқылсызактивтелунәтижесіндецеолит құрамындағысілтілікжәнесілтілік-жерметалдары (K, Na, Mg) NH_4^+.катионымен ион алмасқандығынкөрсетеді.

Молибден және вольфрам тұздары отырғызылған «Тайжүзген» табиғи цеолиті негізіндегі композитті катализаторлардың микроэлектрондық суреттері 21-суретте көрсетілген.

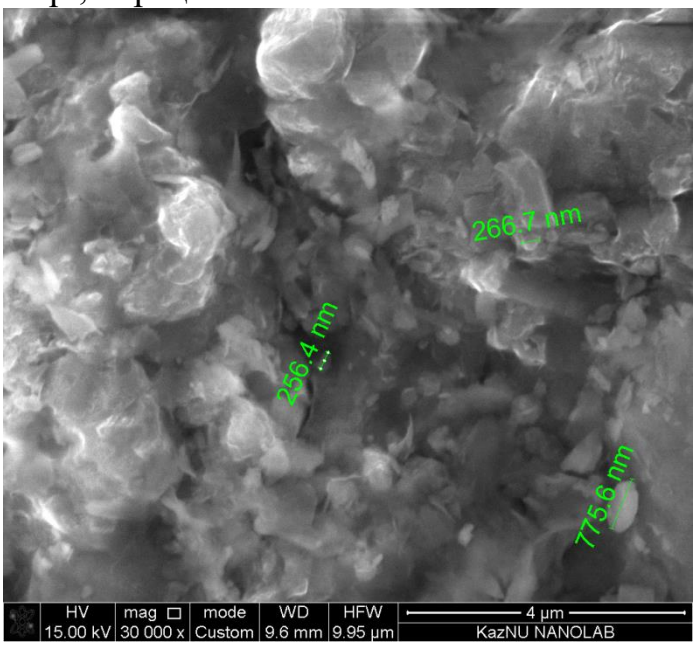




x1000 x5000

Сурет 21 – 2% Mo/цеолит

композитті катализаторының СЭМ
микросуреттері, парақ 1

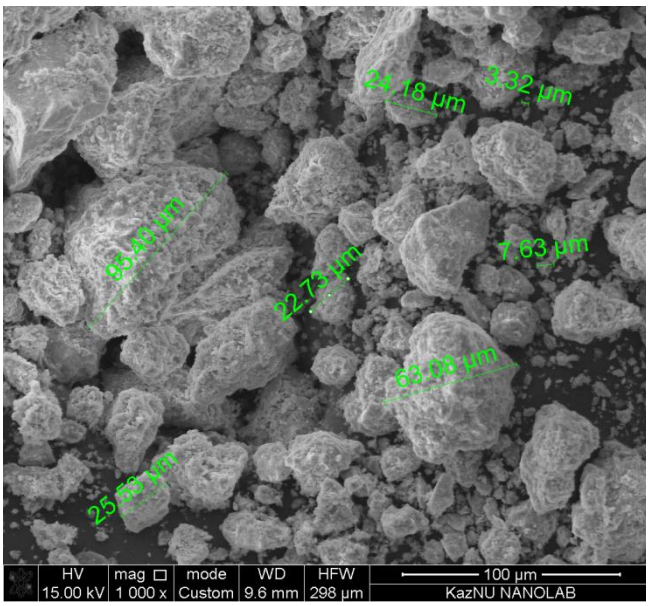


x30000

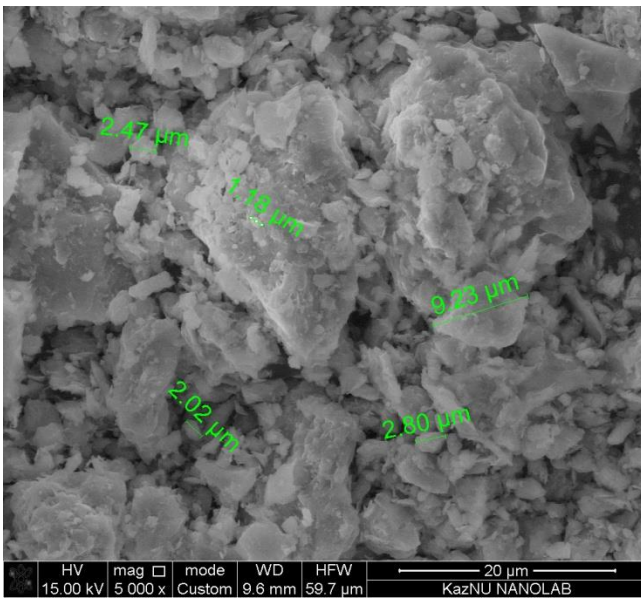
Сурет 21, парақ 2

1000х, 5000х және 30000х үлкейтілген масштабта 2 % Мо/цеолиткатализаторында ұсақ өлшемді бөлшектердің 3,51, 1,80және 256,4 мкм сәйкесінше 27,63; 15,50 мкм және 755,6 нм-ге дейінгі ірі өлшемді бөлшектердің беттік морфологиясы зерттелініп, біркелкі еместігіанықталды.Жалпы айтқанда, катализатор бөлшектері бойынша ірі өлшемді түйіршікті қасиет көрсететіндегі байқалады.Активтелген цеолит бетін модифицирлеу кеуектердің шетін және әркелкілігін тегістеуге әкеледі.

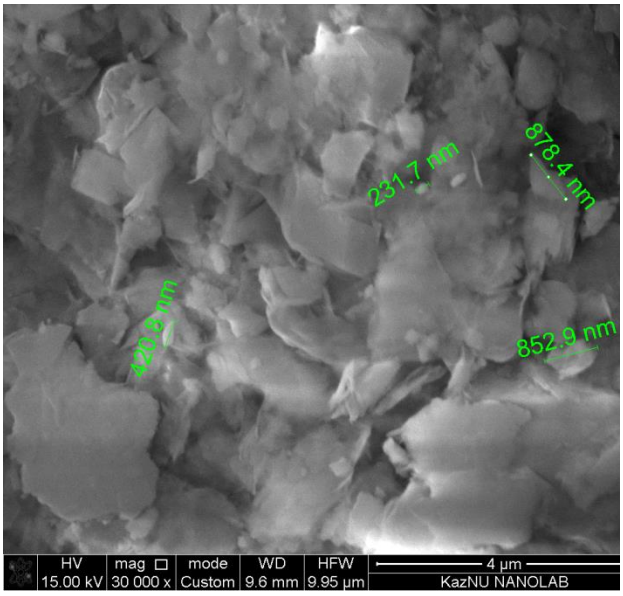
Сканирлеуші электрондық микроскоптың ажыратымдылығын х1000, х5000 және х30000-ға дейін ұлғайту 2% W/цеолит композитті катализатор бетінің морфологиясының гетерогенділігін анықтады, мұнда 3,51, 23,08 және 82,03 мкм-ден 256,4, 266,7 және 775,6 нм-ге дейінгі ірі өлшемді бөлшектердің беттік морфологиясының біркелкі еместігі анықталды. Активтелген цеолит бетінің модификациясы кеуектердің шеттерін тегістеуге және олардың мөлшерінің гетерогенділігіне әкеледі.



x1000



x5000



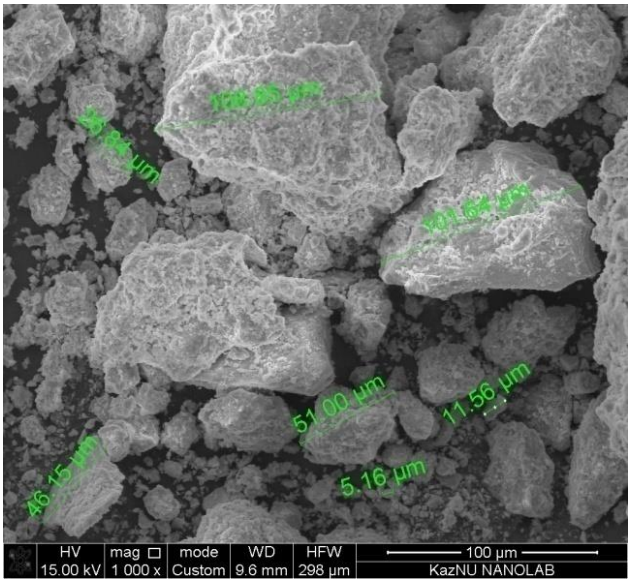
x30000

Сурет 22 – 2% W/цеолит композитті катализаторының СЭМ микросуреттері

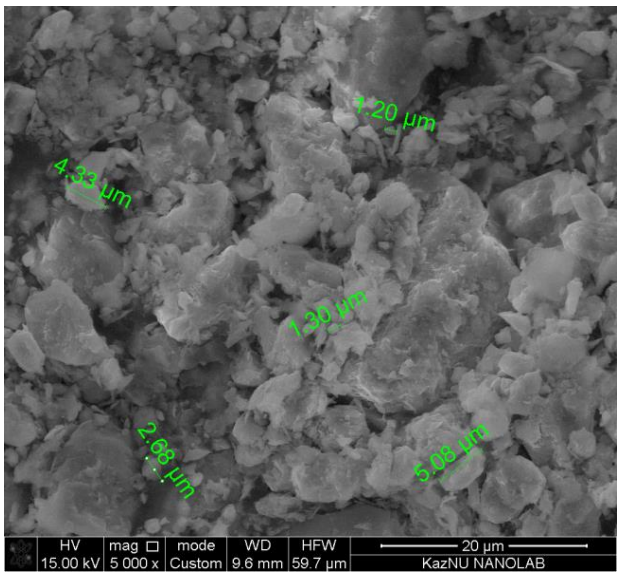
5000х есе ұлғайтылған масштабта цеолиттің ең ұсақ бөлшегі 711,4нм болса, 2% Mo/цеолит композитті катализаторының ең ұсақ бөлшегі 1,80 мкмді көрсетіп, катализатор бөлшектерінің ірі өлшемді екендігін айтуға болады. Демек, цеолит бөлшектері молибден тұзымен модификациялау нәтижесінде көлемі ұлғайғанын аңғаруға болады.

23–суретте микроскоптың х1000, х5000, х30000 үлкейтілген шамасымен 1%Mo1%W/цеолит композитті катализаторының микроэлектрондық фотосуреттері- келтірілген.

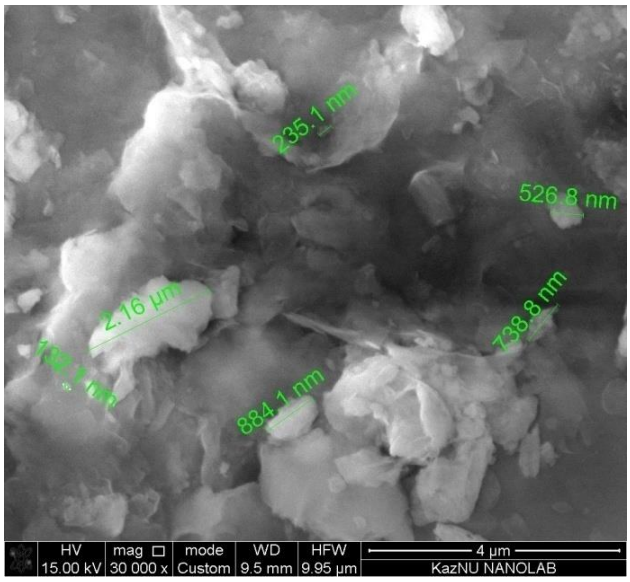
с



x1000



x5000



x30000

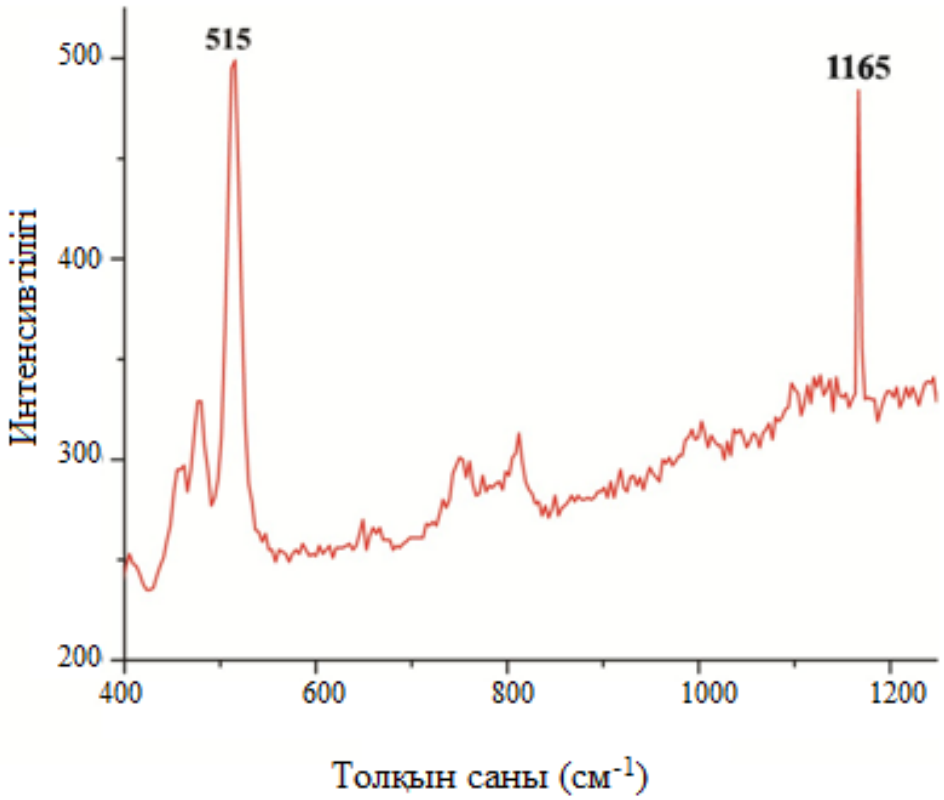
Сурет 23 –1%Mo1%W/цеолит негізіндегі композитті катализатордың сканирлеуші микроэлектрондық суреттері

Микроскоптың ажыратымдылығын 1000х, 5000х және 30000х дейін ұлғайта отырып, 1%Mo1%W/цеолит негізіндегі катализатордың беттік морфологиясының әртектілігі анықталды, онда 26,84; 46,15 және 11,56 мкм-ге дейінгі мөлшердегі бөлшектер тиісінше 235,1, 884,1 және 526,8 нм-ге дейін бақыланады. Жалпы алғанда катализатордың бетінде біркелкі кеуекті құрылымның үлкен түзілімдері бар екендігін көрсетеді.

Табиғи цеолитті Mo және W тұздарымен модификациялау катализатордың морфологиясына әсерін тигізетіні анықталды, сондықтан алынған катализаторлар көмірсутектерді гидрогенизациялық термокаталитикалық конверсиялау кезінде сұйық фракциялардың шығуы мен құрамына әр түрлі әсер етеді.

3.2.2 «Тайжүзген» табиғи цеолитінің құрылымын Раман әдісі арқылы зерттеу

Әр түрлі немесе бірдей құрылымы бар, бірақ әр түрлі Si : Al қатынасы бар цеолиттерді Раман шашырау спектрінде олардың жақтауының тербелмелі қозғалыстарымен жақсы анықтауға болады. Яғни Раман спектроскопиясын цеолиттердің құрамы мен құрылымын сипаттау үшін қолдануға болады[112]. Соған байланысты «Тайжүзген» табиғи цеолитінің құрылымын анықтау үшін раман спектроскопиясы қолданылды (24-сурет).

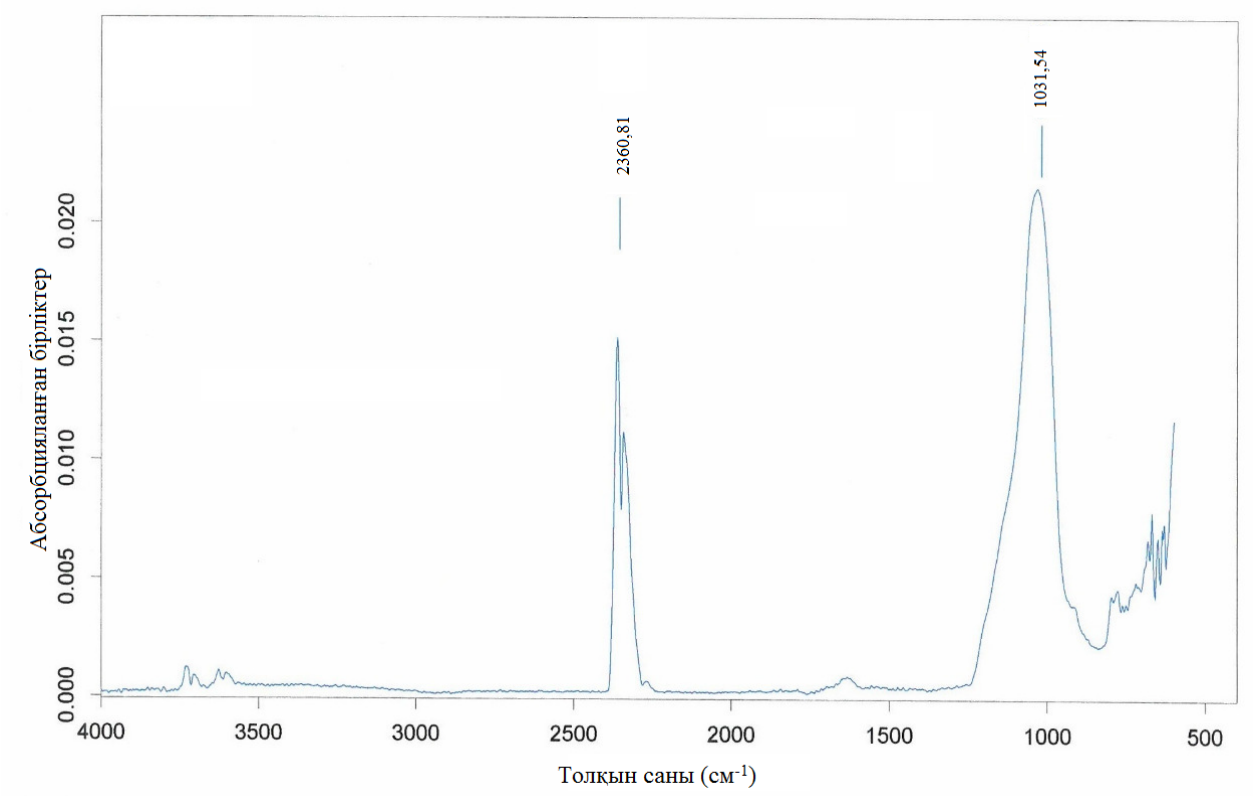


Сурет 24– «Тайжүзген» табиғи цеолитінің раман спектроскопиясы

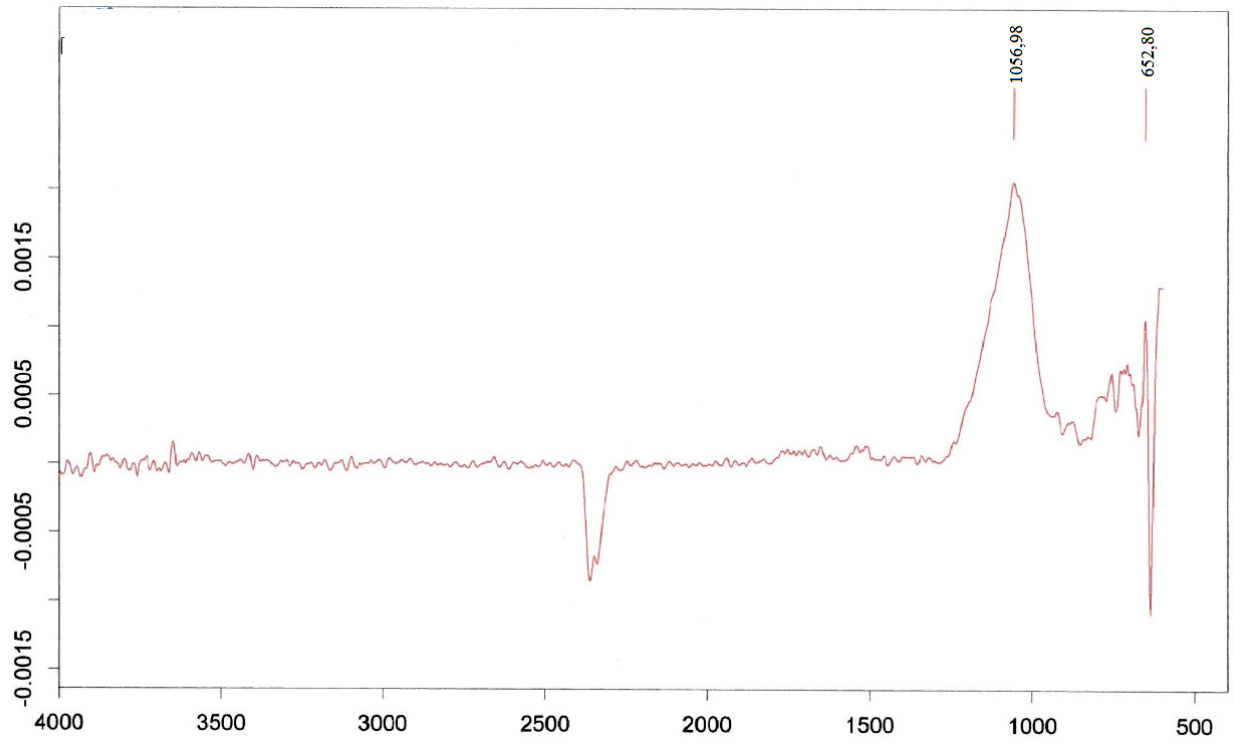
24-суретте көрсетілгендей, табиғи цеолит Раман спектрінде 515 $см^{-1}$ сіңіру жолақтың пайда болуы көбінесе цеолиттердегі Si-O-Si немесе Al-O-Si тетраэдрлерінің деформациялық тербелістерімен байланысты. Бұл цеолитте осы құрылымдық бірліктердің болуын көрсетеді. [113]. Спектрлердің люминесценциясы бойынша цеолит құрамында судың көп мөлшері байқалды. 1165 $см^{-1}$ аймағындағы жолақ әдетте SiO_4 немесе AlO_4 тетраэдрлеріндегі Si-O немесе Al-O байланыстарының симметриялы немесе асимметриялық созылуына сәйкес келеді. Бұл табиғи цеолиттің кристалдылығы мен құрылымдық тұрақтылығының жоғары дәрежесін көрсетеді.Осылайша, Раман спектроскопиясының көмегімен цеолит құрылымының кристалды екендігі дәлелденді.

Композиттік катализаторлар мен «Тайжүзген» табиғи цеолитінің қышқылдық қасиеттерін зерттеу нәтижелері бойынша 500 ºС температурада вакуумдалған катализаторлар үлгілерінің нормаланған спектрлері көрсетілген.

Бастапқы және активтелген цеолит үлгілері ИҚ спектроскопиясымен зерттелді (25, 26-сурет). Бастапқы табиғи цеолит спектрінің құрамында 2360,81 $см^{-1}$ және 1031,54 $см^{-1}$ адсорбция жолақтары цеолитте Льюис қышқылды орталықтары бар екендігін көрсетеді. Активтелген цеолит спектрі үшін Бренстедтің қышқылды орталықтарына сәйкес келетін 1056,98 $см^{-1}$ және 652,80 $см^{-1}$ жолақтар байқалды.

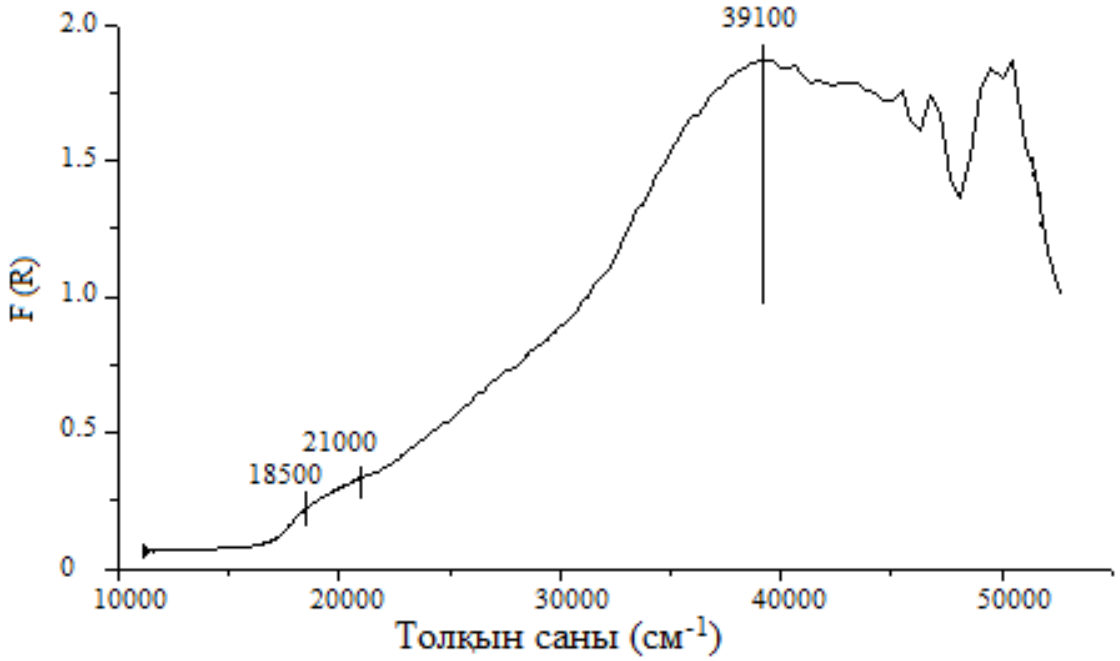


Сурет 25– Активтелмеген «Тайжүзген» табиғи цеолитінің ИҚ-спектроскопиясы



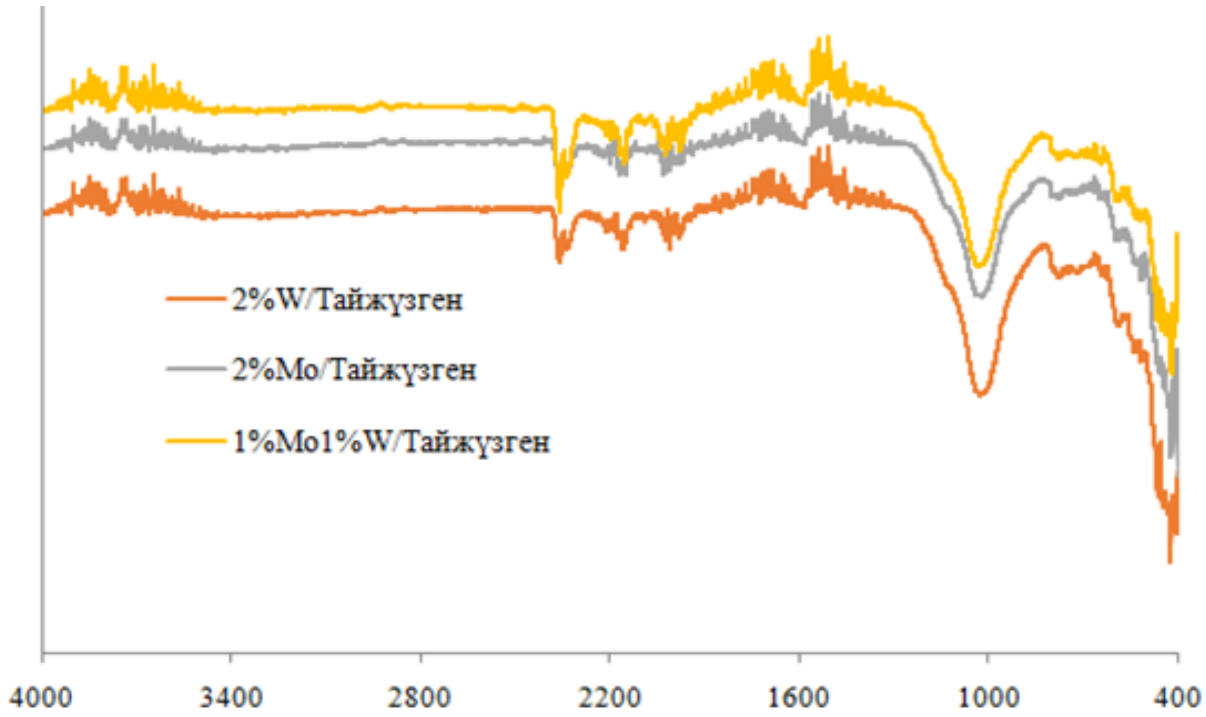
Сурет 26– Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолитінің ИҚ-спектроскопиясы

Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолитінің Shimadzu FTIR 8300-де рентгендік әдіспен ондағы қышқыл аймақтардың бар екендігі анықталды. Оның құрылымында СО желісінің осцилляцияларының ығысуына байланысты протонды және апротонды қышқыл орталықтарының аз саны бар екендігі анықталды, бұл қысқа тізбекті парафинді, нафтенді және ареналық көмірсутектермен байытылған сұйық өнімнің қалыптасуымен бастапқы көміртегі бар шикізатты каталитикалық бөлу үшін цеолиттің ықтимал белсенділігі туралы болжам жасауға мүмкіндік берді. Fe-Al-Si үлгісінің спектрі (27-сурет) құрамында 18500 $см^{-1}$ және 21000 $см^{-1}$ диапазонындағы максимумдары бар сіңіру жолақтары бар, бұл Al-Si матрицасында тұрақтандырылған октаэдрлік үйлестіруде Fe^{3+} катиондарының dd-ауысуларының пайда болуымен байланысты болуы мүмкін. Бұл жағдайда күшті сіңіруді лиганд-металл Fe^{3+} катиондарының зарядтау жолағына жатқызуға болады [114].



Сурет 27– Бастапқы «Тайжүзген» табиғи цеолитініңДШЭС спектроскопиясы (Fe-Al-Si)

Активтелген цеолиттің элементтік құрамы туралы мәліметтерден массасы мен атомдық пайызы бойынша анықталатын кремний мен алюминий оксидтерінің мөлшері 3,49 және 3,35 құрайды, бұл көмірсутектердің крекинг процесінің тиімді цеолит катализаторлары үшін осы көрсеткіштің мәндеріне сәйкес келеді (SiO_2/Al_2O_3 =3-6). Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолитініңқұрамы талдаудан көрініп тұрғандай, оның құрылымында қышқыл өңдеу кезінде Fe, Mn сияқты металдардың мөлшері ЭҚК спектрлеріне сәйкес өте аз және бұл әдіспен табылған жоқ. Алайда, темір қосылыстарының болуы ИҚ спектроскопиясы (ЭСДО) арқылы дәлелденді.

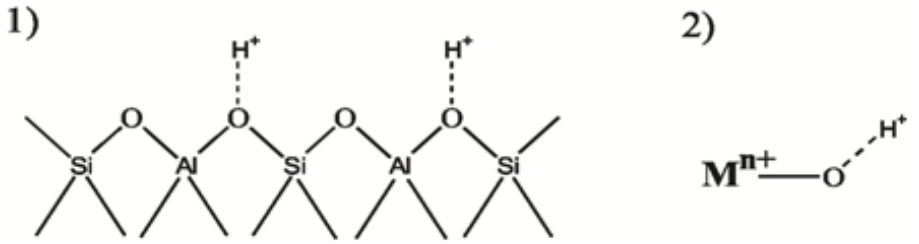


Сурет 28 – 2%Mo /цеолит, 2%W/цеолит, 1%Mo1%W/цеолит композитті катализатордың ИҚ спектроскопиясы

Бастапқы және модификацияланған композитті катализаторлардың ИҚ спектрлері жолақтарды бір аймақта болғанын көрсетеді. Ең күшті сигналды 1000-1058 $см^{-1}$ арасындағы орталығы бар Si-O-(Si,Al) ішкі байланыстардың асимметриялық тербелістеріне жатқызуға болады, дегенмен спектр шыңын 1200 $см^{-1}$-ден жоғары деп болжауға болады. 770 $см^{-1}$-ден төмен жолақтар O-(Si,Al)-O тербелмелі моделдеріне жатқызылуы мүмкін. Ал 3500 $см^{-1}$ аймағында кең жолақтың болуы су мен гидроксил топтарының O-H болуымен байланысты [115]. 400 ºС дейін қызған кезде ИҚ спектрлері 1400 $см^{-1}$ кезінде сигналдың жоғалғанын және ең қарқынды жолақтың жоғары мәндерге қарай жылжуын көрсетті. Мұны H-байланыстарды бұзу арқылы байланыстардың (Si,Al)–O күшеюімен түсіндіруге болады. Молибден және вольфрам тұздарымен өңделгеннен және 500 ºС кезінде термиялық өңдеуден кейін FTIR спектроскопиясы рентгенография нәтижелеріне сәйкес атомдардың құрылымдық орналасуын сақтауды қамтиды [116].

Бренстед қышқылды орталықтары (БҚО) – бұл адсорбцияланған негіз молекуласына протонды (H^+) бере алатын катализатор бетіндегі орталықтар. Цеолиттерде Бренстед қышқылды орталықтар келесі байланысқа ие гидроксил топтары болып табылады: 1) Si және Al арасындағы байланыстар; 2) металды орталықтармен байланыстар (29-сурет) [117].

Цеолит қаңқасындағы алюминий атомы үш валентті қасиеті әсерінен тетраэдрлік күйде, теріс зарядты, әдетте сілтілік және жер сілтілік металдармен бейтараптанады. Цеолитті қышқылмен өңдеу кезінде бетінде БҚО түзе отырып декатиондалу және кремнийалюмооттекті каркастан деалюминирлеу реакциялары жүруі мүмкін, бұл БҚО концентрациясының төмендеуіне әкеледі.



Сурет 29 – Бренстед қышқылды орталықтары

Осылайша катализатор бетінде күшті БҚО болмағаны анықтады, алайда әлсіз БҚО және ЛҚО бар екендігі көрсетілді, яғни қышқылдығы бойынша силикагель және алюминий оксидтеріне жақын. Әлсіз БҚО және ЛҚО болуы цеолитті қышқылсыз өңдеу әсері болып табылады. Күшті орталықтардың болмауы катализаторлардың бетінде сілтілі немесе сілтілі жер элементтерінің болуына байланысты болуы мүмкін.

3.2.3 БЭТ әдісі арқылы «Тайжүзген» табиғи цеолиті мен композитті катализаторлардың меншікті беті мен кеуекті құрылымын зерттеу

Микрокеуекті құрылымы бар және қышқылды-негіздік қасиетке ие цеолит құрамдас катализаторлар C_2-C_7 көмірсутекті құрамы бар қосылыстарды бағалы органикалық өнімдерге, соның ішінде ароматты, изопарафинді көмірсутектерге өзгеруі үшін каталитикалық реакциялардың маңызды катализаторлары болып табылады. Катализаторларды мақсатты өнімге қарай таңдау үшін катализатордың меншікті беті мен кеуек құрылымын зерттеу қажет. Қазіргі таңда катализатордың жалпы бетін анықтаудың көптеген әдістері бар. Соның ішінде ең кеңінен қолданылатын әдістің бірі – БЭТ әдісі болып табылады. Бұл әдістің негізінде төмен температурада қатты дене бетіне азоттың немесе инертті газдың физикалық адсорбциясы жатады.

Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолиті мен модификацияланған композитті катализаторлар үлгілерінің БЭТ әдісімен меншікті бетін зерттеу нәтижелері (өңделген үлгілер) 7-кестеде келтірілген.

Кесте 7 – Катализатор үлгілерінің меншікті бетін анықтау

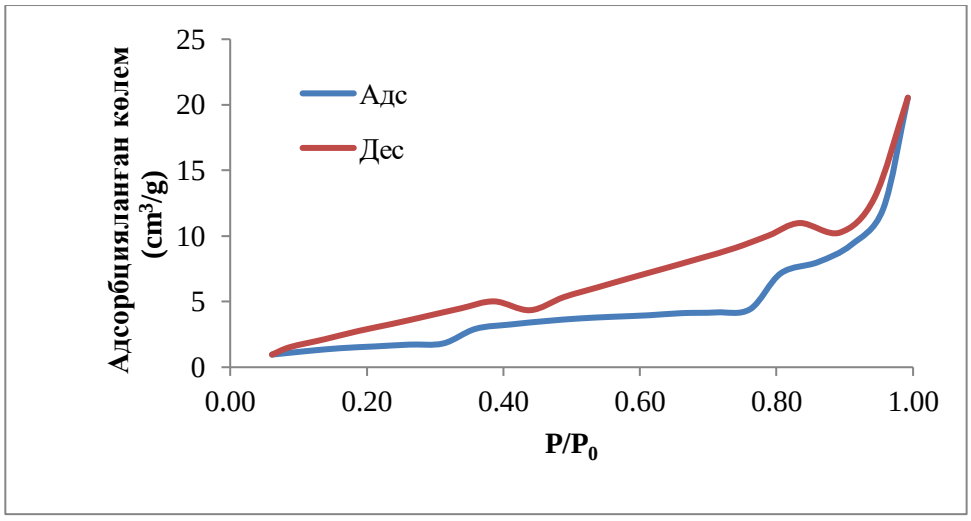
Катализатор үлгісі	Меншікті бет(БЭТ), $м^2/г$	Беттің жалпы ауданы (BJH, десорб.),$м^2/г$	Кеуектің орташа көлемі (BJH, десорб.), $см^3/г$	Кеуектің орташа диаметрі (BJH, десорб.), Å
Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолиті	2,1	6,7	0,040	37,4
2%Mo/цеолит	2,6	10,4	0,028	32,5
2%W/цеолит	3,7	10,5	0,026	32,8
1%Mo1%W/цеолит	6,1	25,1	0,020	27,5

Алынған нәтижелерге сәйкес композитті катализаторларды салыстырған кезде меншікті бет және кеуек диаметрі кері пропорциональды түрде өзгереді, яғни 1%Mo1%W/Тайжүзген композитті катализаторы ең жоғары меншікті бетке ие, сонымен қатар төмен кеуек диаметрін көрсетеді. Бұл активтелген табиғи цеолит пен композитті катализаторлардың құрамы мен құрылысында айырмашылықтар болуымен түсіндіріледі.

Катализаторлардың композитті табиғаты айқын, сондықтан морфологиясы мезокеуекті изотермаға сәйкес болып табылады. Ұсақ кубтық бөлшектер цеолит құрылысындағы ұқсастықтарды көрсетеді.

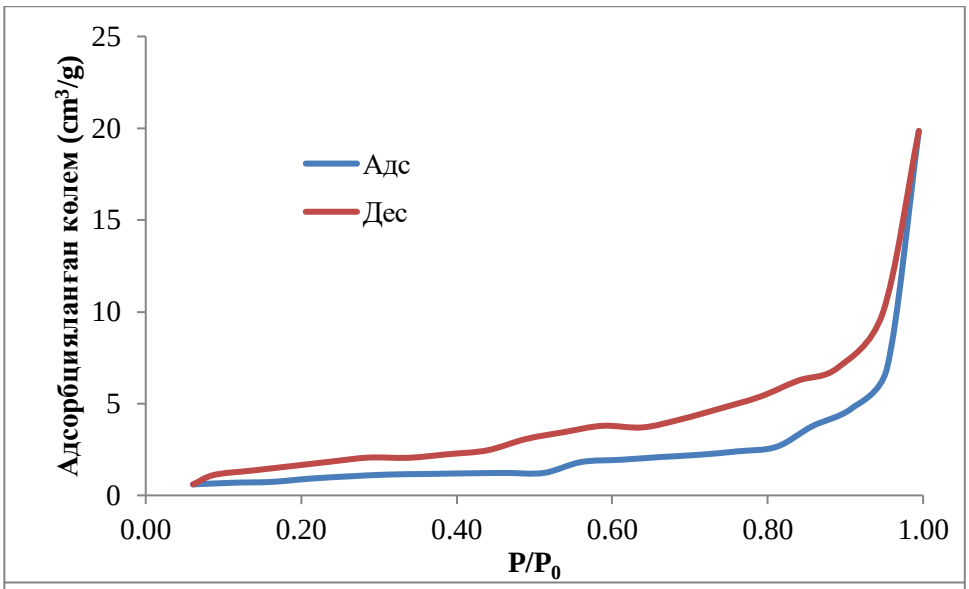
N_2 адсорбциясын/десорбциясын өлшеу нәтижелері бойынша төрт катализатордың мөлшеріне сәйкес кеуек бетінің өлшемдері анықталды. Әр катализатор үшін изотерманың адсорбциялық тармағының жоғары салыстырмалы қысым аймағында күрт өсуі байқалады. Активтелген Тайжүзген цеолиті, 2% Mo/цеолит, 2% W/цеолит және 1%Mo1%W/цеолит катализаторлары IV типті изотермаларды көрсетеді. Бұл катализаторлардың мезокеуектерінде N_2 көп қабатты адсорбциясына байланысты. H_4 типті гистерезис 2% Mo/цеолит, 2% W/цеолит және 1%Mo1%W/цеолит катализаторларында айқын көрінеді, бұл цеолит композитінің мезокеуекті екенін көрсетеді. Өлшемдеріне қарай кеуектердің таралуы осы фактіні растайды. Тайжүзген табиғи цеолиті және соның негізіндегі композитті катализаторлардың N_2 адсорбция/десорбциясының толық изотермалары 30-суретте көрсетілген.

а)

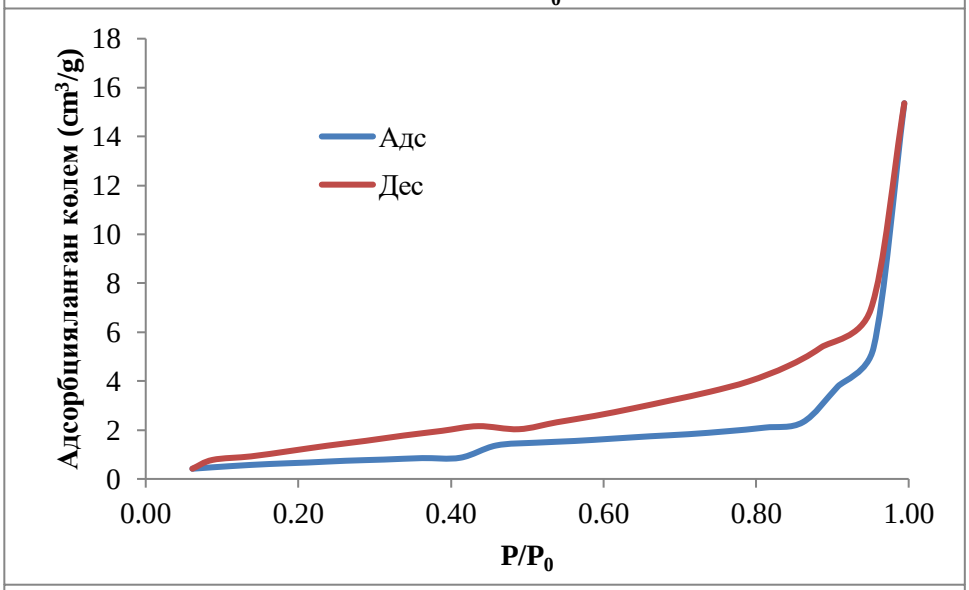


Сурет 30 – Тайжүзген табиғи цеолиті және соның негізіндегі композитті катализаторлардың N_2 адсорбция/десорбция изотермалары: а – активтелген Тайжүзген цеолиті; ә – 2% Mo/цеолит, б – 2% W/цеолит ; в – 1%Mo1%W/цеолит катализаторлары, парақ 1

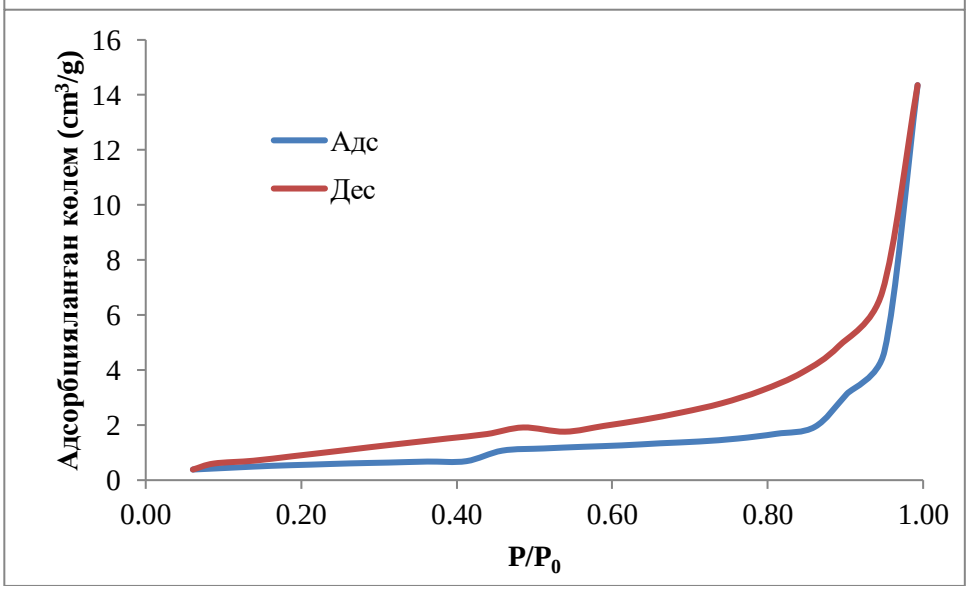
ә)



б)



в)



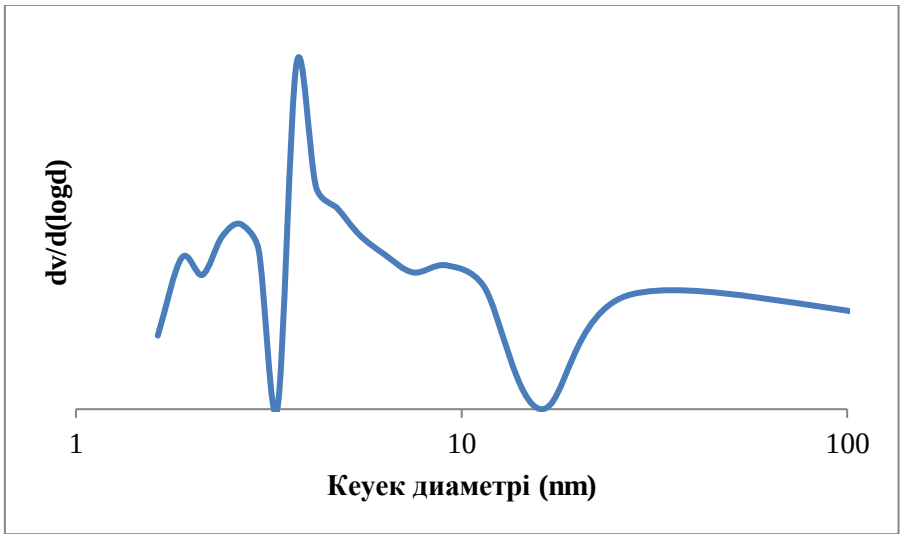
Сурет 30, парақ 2

Тайжүзген табиғи цеолиті және соның негізіндегі композитті катализаторлардың азот адсорбциясының изотермалары Брунауэр, Эммет және

Теллер классификациясы бойынша IV типке жатады [118], бұл БЭТ әдісі арқылы моноқабаттың ауданын есептеуге мүмкіндік береді. Адсорбция изотермалары адсорбция/десорбция диаграммалары аралығында гистерезиске ие, гистерезис формасы бойынша кеуек сипаттамасын анықтауға болады. Ол үшін кеуек формасы мен гистерезис формасын байланыстыратын Де-Бур классификация қолданылады. Кеуектердің тиімді диаметрлерін есептеу адсорбциялық қабат қалыңдығын есепке алғандағы Кельвин теңдеуімен анықталды [119]. Тайжүзген табиғи цеолиті негізіндегі катализатор гистерезистері Де-Бур классификациясы бойынша тарылуы бар түтікшелі капиллярлардың немесе тар сфералық кеуектерге сәйкес А-типті қоспасы бар идеальды емес Е-типке жатқызуға болады. 7-кестеге сәйкес Тайжүзген табиғи цеолиті негізіндегі катализаторлардың меншікті беті әр түрлі. Табиғи алюмосиликаттарды вольфрам және молибден тұздарымен модифицирлеу меншікті беттің артуына әкеледі. Меншікті беті жоғары катализатор ретінде 1%Mo1%W/цеолиті катализаторы анықталды. Полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу процесі үшін катализаторлар белсенділігін бағалау үшін геометриялық бет емес, молекуланың ішкі беті маңызды рөл атқарады. Қатты дене бетінде макро-, мезо және микрокеуектердің болуы кеуектілікке тәуелді адсорбциялық, диффузиондық, механикалық, капиллярлық және т.б. қасиеттерге әсер етеді және адсорбциялық, каталитикалық процестердің жүру ерекшеліктерімен анықталады. Беттің тиімділік дәрежесін анықтау үшін формасы және кеуек өлшемдері бойынша сипаттама қажет. Катализаторлардың кеуекті құрылымының бұл параметрлері P/P_0= 0,2-1,0 салыстырмалы қысымда -196 ºС температурада азот десорбциясының изотермасы бойынша капиллярлы-конденсациялық әдіспен анықталады.

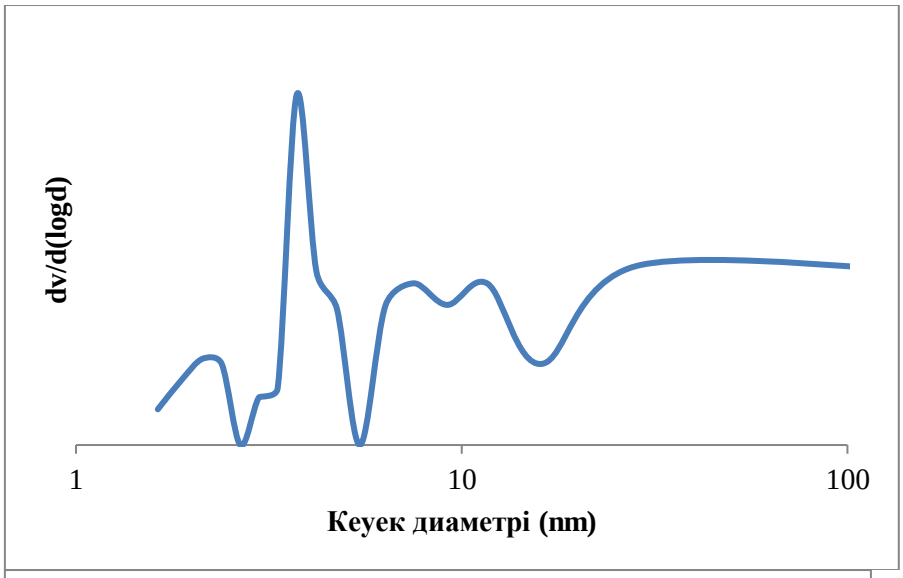
Табиғи цеолиттердің және композитті катализаторлардың тиімді диаметрі бойынша кеуектердің таралуы 31-суретте көсретілген.

а)

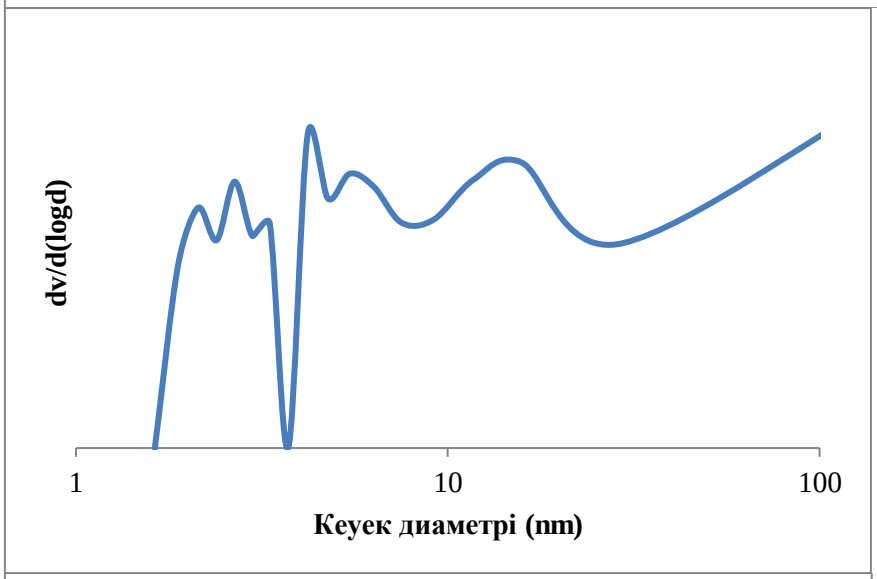


Сурет 31 –Катализаторлардың диаметр бойынша кеуектерді бөлу қисықтары: а – активтелген Тайжүзген цеолиті; ә – 2% Mo/цеолит, б – 2% W/цеолит ; в – 1%Mo1%W/цеолит композитті катализаторлары, парақ 1

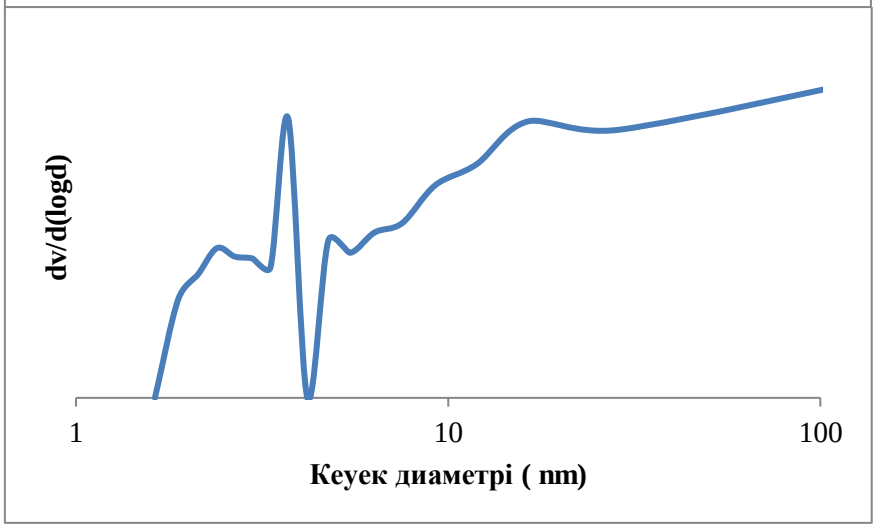
ә)



б)



в)



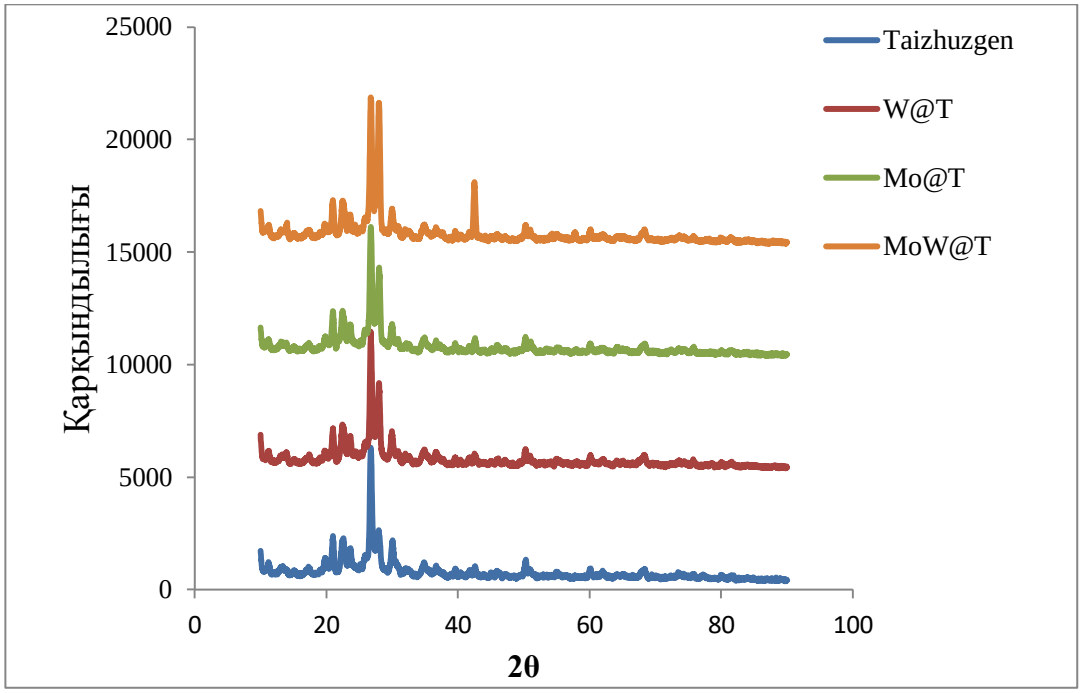
Сурет 31, парақ 2

31-суреттен көрінгендей тиімді диаметр бойынша кеуектердің бөлінуі цеолит негізіндегі катализаторларда айтарлықтай ерекшеленеді. Осыған сәйкес

алынған нәтижелер бойынша цеолит құрамдас катализаторлар бір-бірінен меншікті беті бойынша да, кеуек өлшемдері бойынша да ерекшеленеді. Меншікті беті бойынша ең жоғары мәнге молибден және вольфрам иондарымен модифицирленген композитті катализатор ие. Мезокеуектердің орташа көлемі 0,020-0,040 $см^3/г$ аралығында байқалады. Табиғи цеолитті молибденмен және вольфраммен модифицирлеу түрлі адсорбциялық қасиет көрсететін күрделі активті орталықтардың түзілуіне әкеледі.

3.2.4 Рентгенді фотоэлектронды спектроскопия және рентгенді құрылымдық әдіс арқылы «Тайжүзген» табиғи цеолиті мен композитті катализаторлардың фазалық және химиялық құрамдарын зерттеу

Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолитімен композитті катализаторлардың рентгенді құрылымды талдау нәтижелері 36-суреттекөрсетілген. Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолитімен композитті катализаторлардың рентгенді суреттерін салыстыру арқылы катализаторлардың дифракциялық шыңдары бірдей екенін және цеолиттің кристалды құрылымы металл отырғызғаннан кейін көп өзгермегенін көрсетті.



Сурет 32 – Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолиті және композитті катализаторлардың рентгендік талдау нәтижесі

Ал молибден және вольфрам тұздарымен модификацияланған композитті катализаторларда 28º мәні бойынша 2θдифракциялық шың біршама өсті. Wu және басқалары MoO_2 және MoO_3 негізгі дифракциялық шыңдары сәйкесінше шамамен 26º және 28º құрайтындығын көрсетті [136–139]. Бұл пиктер «Тайжүзген» табиғи цеолиті негізіндегі катализаторларда 26.74º және 28º дифракциялық шыңдарымен қабаттасатындығы көрсетілген. Осылайша, Mo

отырғызылғаннан кейін 28º дифракциялық шыңның жоғарылауы молибден оксидімен байланысты болды.

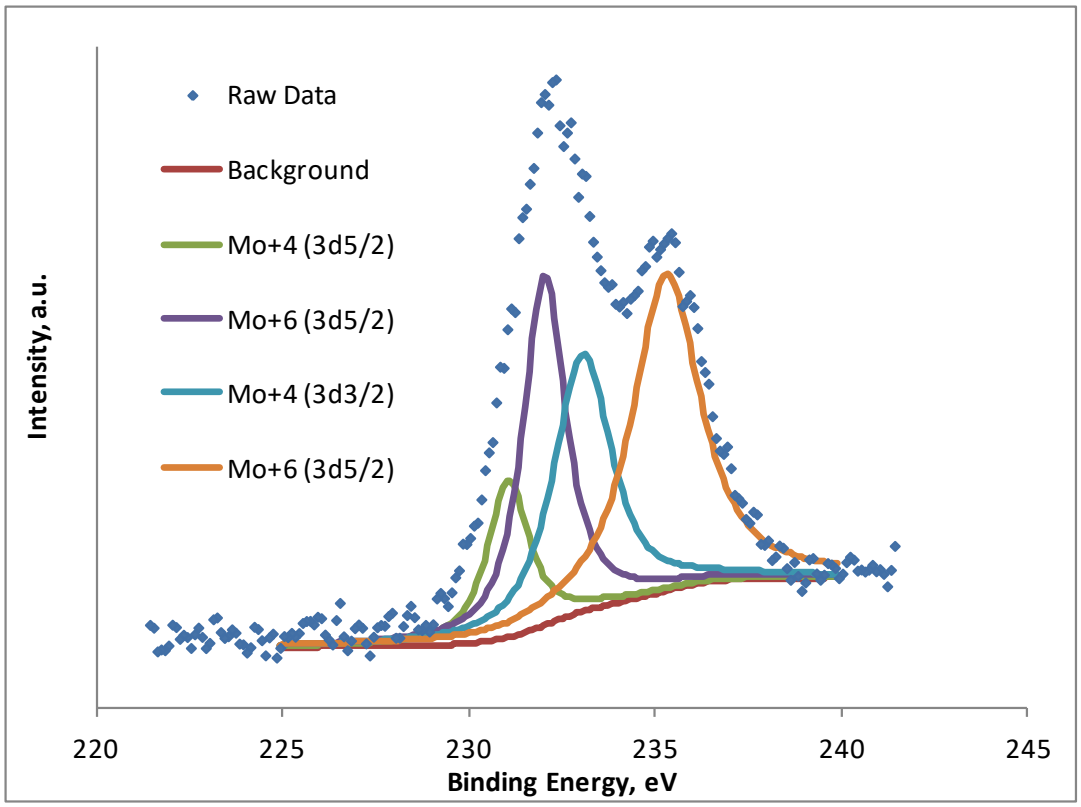
Сонымен қатар, 2W/Тайжүзген композитті катализаторының рентгенографиясында дифракциялық шыңның шамамен 28º жоғарылауы алты бұрышты WO_3-пен байланысты.

Mo және W отырғызылғаннан кейін дифракциялық шыңның 2θ жоғарылауы молибден оксидімен және вольфрам оксидімен байланысты. болды, молибден оксиді 26º, ал вольфрам оксиді 28º дифракциялық шың сәйкес келеді. Яғни катализатор құрамында үш түрлі оксид MoO_2, MoO_3 және алты бұрышты WO_3-пен болатындығы анықталды.

Алюмосиликаттарды ауыспалы металдармен модификациялау оның кристалдық құрылымын өзгертуге, әсіресе жоғары температураға тұрақтылығына әсер ететіндігі анықталды [124]. VIII топ элементтерінің молибден мен вольфрамның катиондарын енгізу цеолит қаңқасын сақтауға ықпал етеді. MoO_3 және WO_3 оксидтерінің мөлшері процесс жағдайына байланысты өзгеретіні анықталды [125].

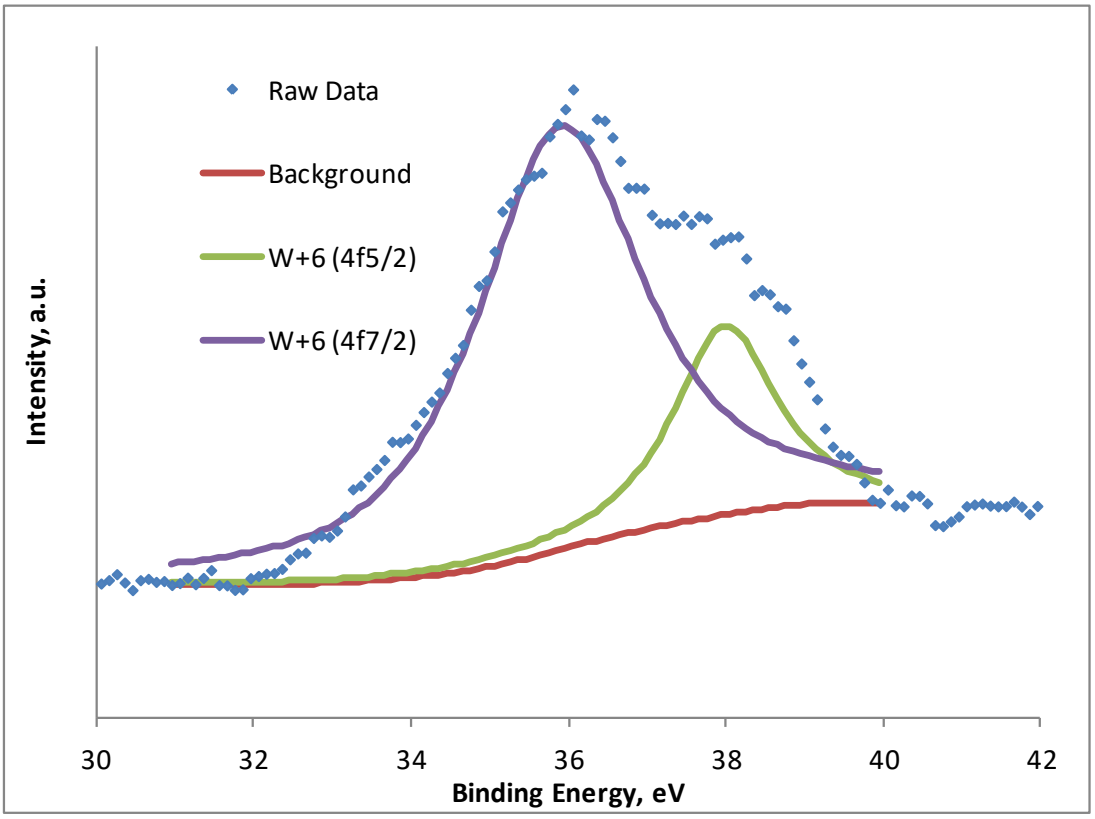
Осылайша рентгендік құрылымдық талдау нәтижесі арқылы молибден мен вольфрам тұздарын концентрациясына байланысты отырғызу цеолит құрылымында аз өзгеріс болатындығын көрсетті.

Ауыспалы металл тұздары отырғызылған композитті катализаторлар құрамындағы молибден мен вольфрам қосылыстарының табиғатын анықтау үшін 2%Mo/цеолит, 2%W/цеолит, 1%Mo1%W/цеолит композитті катализаторлары үшін рентгенді фотоэлектронды XPS талдау жүргізілді және әр катализатор үшін O 1s, C 1s, Mo 3d және W 4f толық спектрлері жиналды. Катализаторлардың рентгендік спектрлері катализаторлар құрылымындағы Mo және W металдардың оксидтік формаларын көрсете отырып, рентгендік талдау нәтижелерін растады. Рентгенді фотоэлектронды талдау нәтижесінде(33-сурет) 2%Mo/цеолиткомпозитті катализаторы үшін екі шың (231,1 эВ және 233,1 эВ) Mo^{4+} тотығу күйіне, ал тағы екі шың (232,0 эВ және 235,3 эВ) Mo^{6+} тотығу күйіне жатады. Бұл шыңдар MoO_3 және MoO_2 оксидтік формаларға сәйкескеледі.



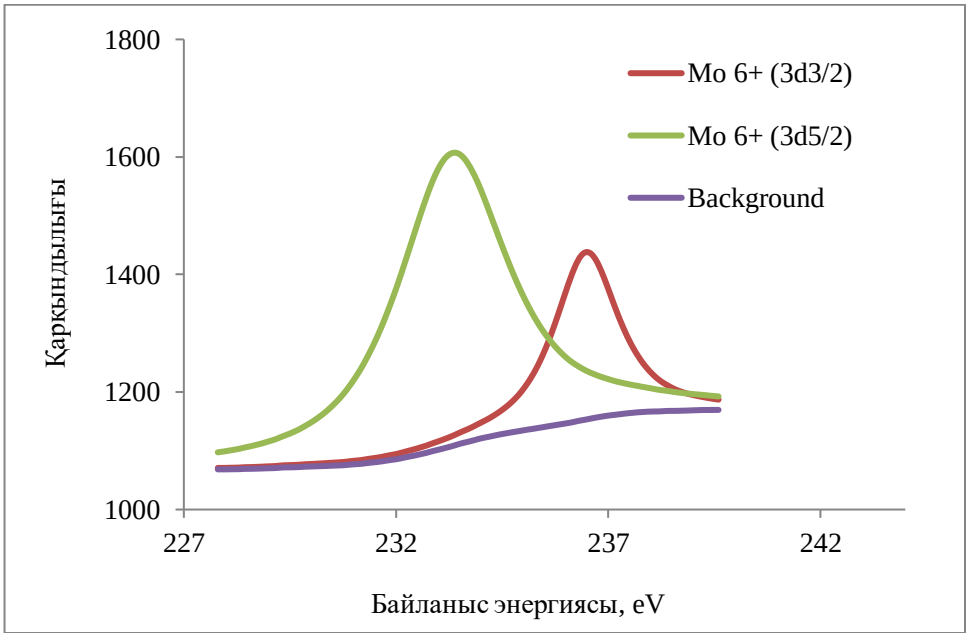
Сурет 33 –2%Mo/цеолит композитті катализаторының рентгенді фотоэлектронды спектроскопиясы

34-суретте 2%W/цеолит композитті катализаторын рентгенді фотоэлектронды спектроскопиясында екі шың (38,0 эВ және 35,9 эВ) W^{6+} тотығу күйіне жатады және бұл шыңдар WO_3 үшін әдеби деректермен жақсы үйлеседі, яғни рентегнді құрылымды талдау нәтижесіне сәйкес табиғи цеолит негізіндегі композитті катализатор құрамында алтыбұрышты вольфрам (VI) оксиді бар екендігі расталды.

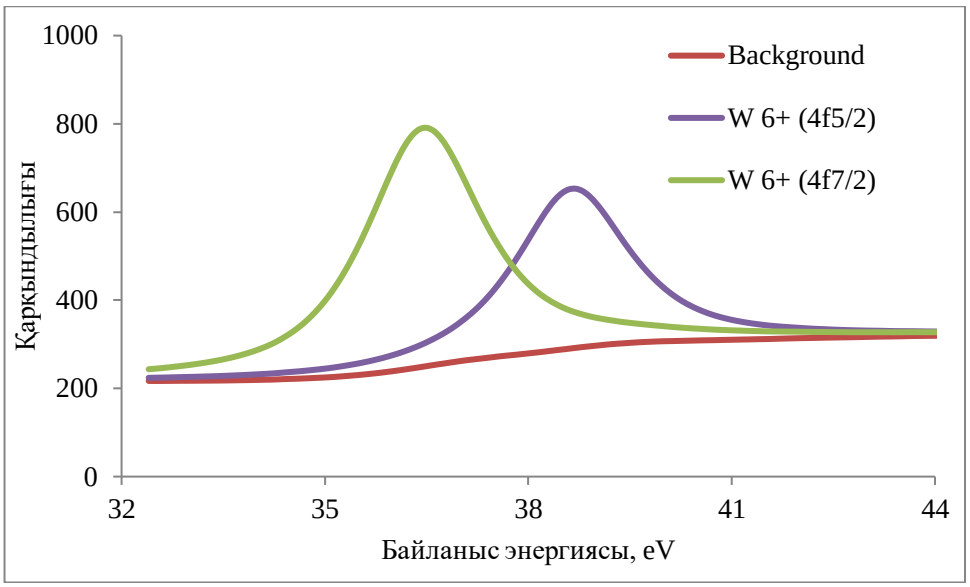


Сурет 34 –2%W/цеолит композитті катализаторының рентгенді фотоэлектронды спектроскопиясы

35-суретте 1%Mo1%W/цеолит композитті катализаторының табиғатын анықтау үшін катализаторға рентгендік құрылымдық талдау жүргізіліп, молибден мен вольфрамның толық спектрлері жиналды.



Сурет 35 –1%Mo1%W/цеолит композитті катализаторының рентгенді фотоэлектронды спектроскопиясы, парақ 1



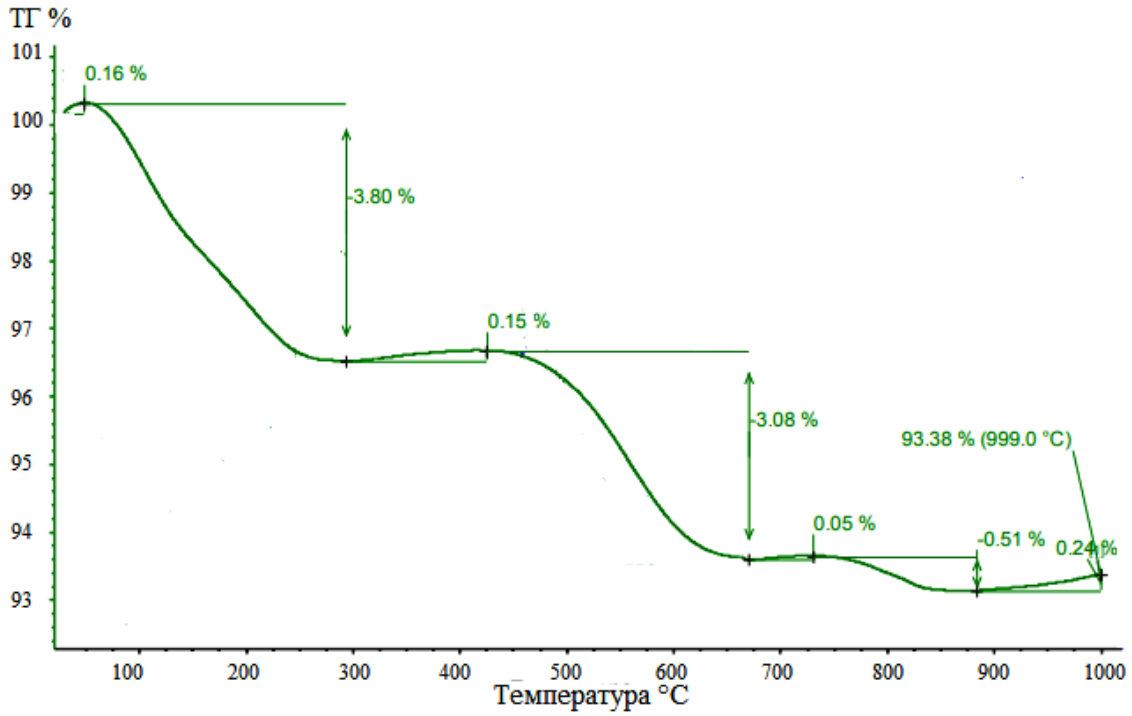
Сурет 35, парақ 2

Рентгендік құрылымдық талдау нәтижелері бойынша анықталған катализаторлар құрылымындағы Mo және W металдарының оксидтік формалары рентгенді фотоэлектронды талдау нәтижесімен расталды, яғни композитті катализатор спектрлерінде екі шың Mo^{6+} молибденнің тотығуына және екі шың W^{6+} вольфрамның тотығуына жатады. Бұл шыңдар MoO_3 (3d3/2 және 3d5/2) жәнеWO_3 (4f5/2 және 4f7/2) оксидтік формаларға ие.

Аралық фрагменттердің процесс барысында түзілетін күкіртсутек қатысында Mo^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+} каталитикалық активтілігі артатындығы анықталды, сонымен қатар MoS_2 (молибденит және йордизит), MoS_3 (үшкүкіртті молибден) және WS_3 (күкіртті вольфрам) активті формаға ауысатындығы дәлелденді.

3.2.5 Модификацияланған цеолит құрамдас композитті катализаторларды термогравиметриялық әдіспен зерттеу

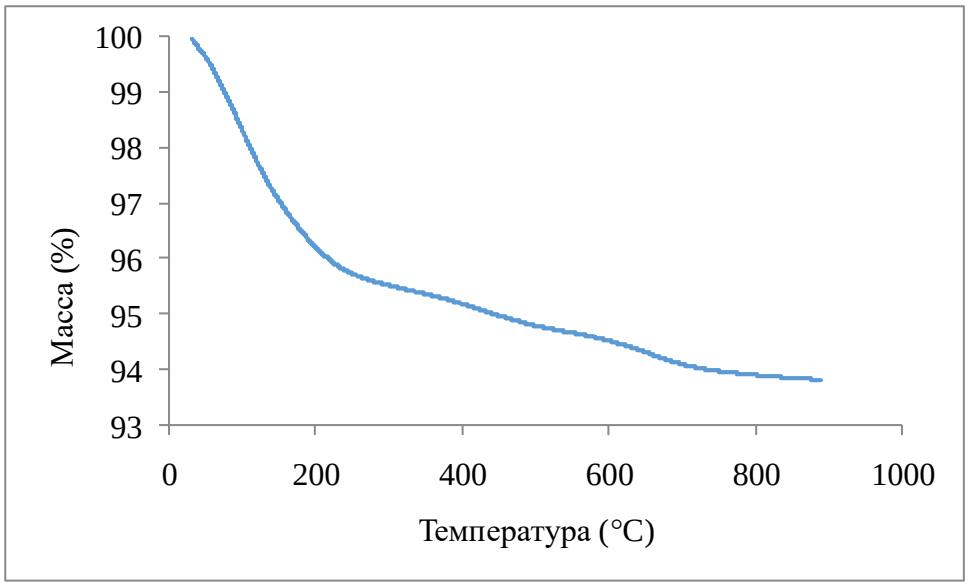
Табиғи цеолит негізіндегі композитті каализаторлар қатысында полимер және автошина қалдықтарын мотор отындарына термокаталитикалық гидрогенизациялық өңдеу процесінде катализаторлардың каталитикалық белсенділігін өлшегеннен кейін модификацияланған композитті катализаторларға термогравиметриялық зерттеу жүргізілді.



Сурет 36 – Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолитінің термогравиметриялық талдау нәтижесі

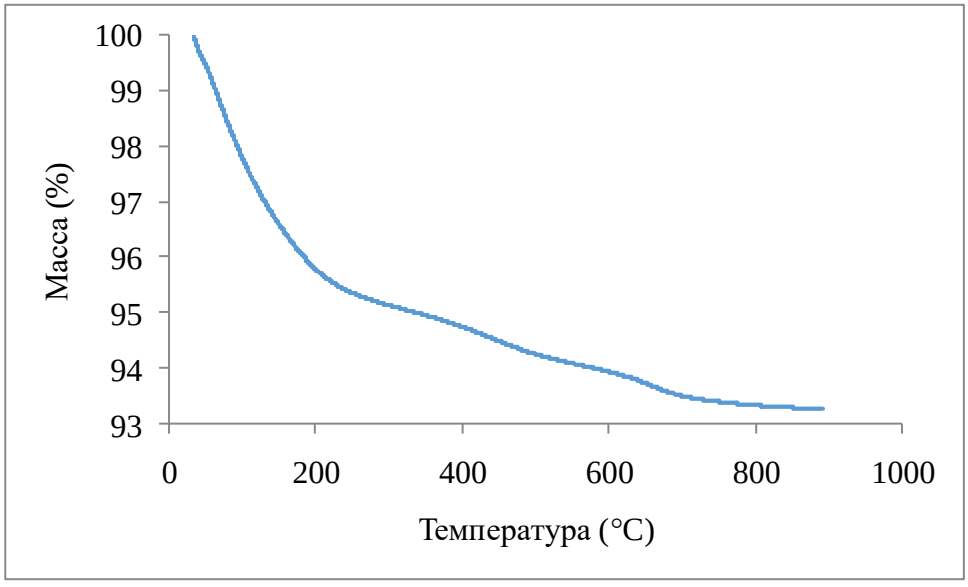
36-суретте «Тайжүзген» табиғи цеолитінің термограммасында көрінгендей, 98 ºС температурадағы бірінші шың эндоэффектке жатады және цеолит массасының 3,8%-ға азаюымен қатар жүреді. Яғни осы температурада адсорбцияланған судың буы және басқа да мүмкін қоспалар цеолиттың бетінен шығарылады. 415 ºСтемпературада екінші эндоэффект цеолит массасының 3,08 % төмендеуімен бірге жүреді, бұл цеолит құрамында кристаллогидрат түріндегі судың бөлінуі бойынша жүреді. Үшінші эндоэффект 750 °С кезінде карбонатты қосылыстардың айырылу реакциясы бойынша жүріп, газ тәрізді өнімдер пайда болуымен байланысты, нәтижесінде массаның 0,51 % төмендеуі байқалады.

37-39 суретте вольфрам және молибден тұздарымен модификацияланған композитті катализаторлардың термограммалары көрсетілген.



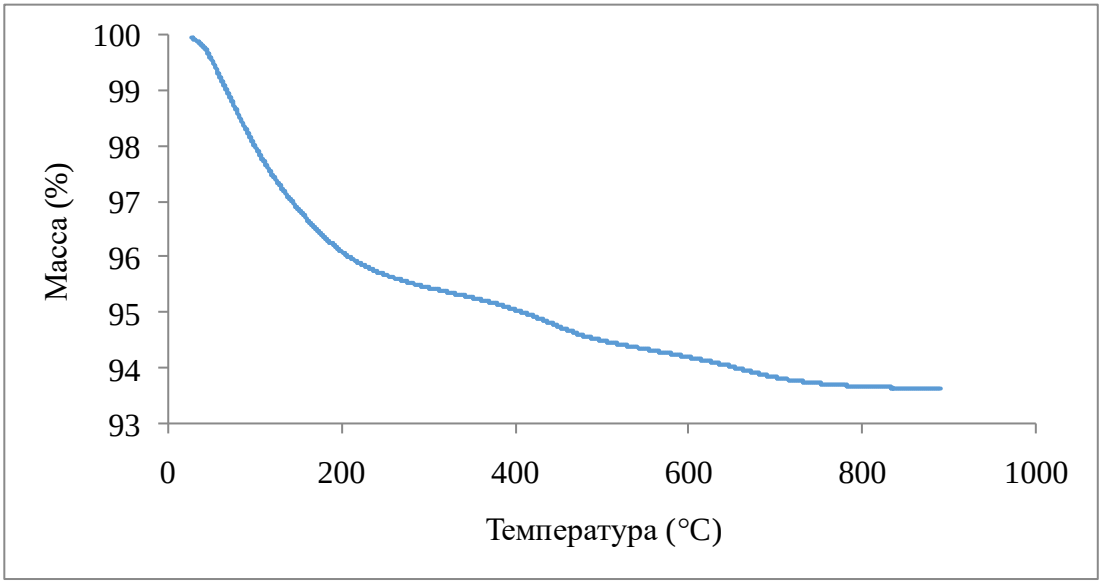
Сурет 37 – 2%Mo/цеолит композитті катализаторының термогравиметриялық талдау нәтижесі

Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолитін2% Mo тұзымен модификациялау арқылы алынған композитті катализаторды термогравиметриялық талдау нәтижесінде үш пик бар екені анықталды, яғни бастапқы пик 200 °C температураға дейін цеолит құрамы 4 %-ға кемиді, бұл цеолиттегі су буларының жойылғандығын көрсетеді, 350 °C температурада екінші пик арқылы цеолит құрамындағы су кристаллогидрат түрінде болатындығы, және осы температурада кристаллогидраттың айырылып, масса жоғалады деп болжауға болады. Термограммада көрсетілген үшінші пик 600 ºC температурада газ түрінде өнімдер пайда болып, целит массасы кемитіндігі анықталды.



Сурет 38 –2%W/цеолит композитті катализаторының термогравиметриялық талдау нәтижесі

38-суретте 2% W/цеолит композитті катализаторының термогравиметриялық талдау нәтижесі көрсетілген. Термограммаға сәйкес үш шың да эндоэффект бойынша жүреді, 200 °С температураға дейін үлгі массасы 4,5 % азаяды, яғни берілген температурада катализатор бетіндегі адсорбцияланған судың ұшуымен байланысты. Екінші эндоэффект 400 °С кезінде үлгі массасының 1,0 % кемитіндігі көрсетілген. Үшінші пик 620 °С температурада газ тәрізді өнімдердің пайда болуымен байланысты, нәтижесінде масса 0,5 % азаяды.



Сурет 39 –1%Mo1%W/цеолит композитті катализаторының термогравиметриялық талдау нәтижесі

39-суретте 1%Mo1%W/цеолит композитті катализаторының термограммасы көрсетілген. Бірінші эндоэффект 200 °С дейін температурада байқалады, яғни үлгі құрамында адсорбцияланған су булары және газ тәрізді қоспалардың жойылуымен байланысты, нәтижесінде 4,2 % масса жоғалады. Екінші эндоффект 380 °С температурада басталып, нәтижесінде 1,0 % масса жоғалатындығы анықталды, бұл композитті катализатор құрамындағы әлсіз конденсирленген кристаллогидрат пен коксты түзілулердің жойылуымен байланысты. Үшінші эндоэффект 550 °С температурада қатты заттардың газ тәрізді өнімдерге ыдырап, 1,2 % масса жоғалатындығымен байланысты[126].

ТГА нәтижелері бойынша катализаторлардың термиялық ыдырауы полимерлі қалдықтарды өңдеу процесіне әсер етпейтіні анықталды, өйткені процесс 415-450 ºС температурада жүреді.

3.3Автошина және полимер қалдықтарын табиғи цеолит негізіндегі композитті катализаторлар қатысында термокаталитикалық өңдеу

Құрамында көміртегі бар қалдықтарды термокаталитикалық өңдеудің негізгі міндеттерінің бірі – процестің әртүрлі технологиялық параметрлерінің әсерін зерттеу. Осыған байланысты келесі технологиялық параметрлер зерттелді: катализатордың табиғаты, катализатордың мөлшері, процестің

уақыты, полимер мен пастатүзуші мазут қатынасы, полимердің дисперсиясы, процестің температурасы мен қысымы. Процестің оңтайлы параметрлері сұйық өнімдердің орташа шығымы бойынша таңдалды.

Термогравиметриялық талдау нәтижесі бойынша автошинамен салыстырғанда мұнайдың ауыр қалдығы жеңіл балқитын болып табылады, осыған байланысты ол сұйық өнімдерді конверсиялау бағытында және біртекті шикізат қоспасын алу үшін жүйе бойынша сутегі донорының көзі ретінде пайдаланылады. Сондай-ақ, құрамында көміртегі бар қалдықтарды өңдеу процесінде мұнайдың ауыр қалдықтарын пайдалану оларды кәдеге жарату туралы мәселені шешуге мүмкіндік береді.

Автошина және полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеудің оңтайлы катализаторларын таңдау үшін мынадай катализаторлар зерттелді: активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолиті, 0,5%Mo/цеолит [127], 1,0%Mo/цеолит, 1,5%Mo/цеолит, 2%Mo/Тайжүзген, 0,5%W/цеолит, 1,0%W/цеолит, 1,5%W/Тайжүзген, 2%W/цеолит, 1%Mo1%W/цеолит композитті катализаторлары.

Зерттелетін катализаторлар табиғатының сұйық өнімдердің шығымына әсер ету нәтижелері 9-кестеде келтірілген.

Кесте 9 – Зерттелетін катализаторлар табиғатының сұйық өнімдер шығымына әсерін зерттеу (Т = 450 ºС, $p_{баст}$ = 0,5 МПа, τ = 60 мин, $m_{полимер}$: $m_{пастатүзгіш}$ = 1 : 1, $m_{кат}$ = 2%)

Катализатор	Газ шығымы, мас.%	СӨШ, мас.%				Қатты қалдық, мас.%	Шығын, мас.%
		180 ºС дейін	180-240 ºС	240-320 ºС	ΣСӨШ		
Катализаторсыз	28,29	6,90	4,30	10,20	21,40	46,69	3,62
«Тайжүзген» табиғи цеолиті	22,42	6,32	8,78	10,56	25,66	47,60	4,32
0,5%Mo/ цеолит	18,19	13,21	14,11	7,27	32,89	13,13	34,09
1,0%Mo/ цеолит	18,19	17.52	8.79	6.58	34.59	10,91	38,01
1,5%Mo/ цеолит	23,26	15.07	21.44	6.74	53.25	10,50	12,99
2,0%Mo/ цеолит	15,31	12,44	19,12	30,0	61,56	10,80	12,33
0,5%W/ цеолит	20,02	10,56	11,52	10,0	32,08	16,65	31,25
1,0%W/ цеолит	20,95	12,68	13,40	7,0	33,08	18,46	27,51
1,5%W/ цеолит	18,62	12,80	15,00	21,96	49,76	13,50	18,12
2,0%W/ цеолит	16,30	20,34	21,96	18,10	60,14	9,69	13,87
1%Mo1%W/ цеолит	14,98	24,80	19,01	25,90	69,71	12,30	3,01

Катализатор қатысында реактордың үздіксіз тербелісі кезінде СӨШ 25,66%, ал реактордың тербелісінсіз 21,40 % құрайды. Алынған нәтижелер реактордың тербелісі жоқ әдіске қарағанда 4,16 % артық екені анықталды. Сонымен қатар, катализаторсыз және реактордың тербелісі жоқ тәжірибелерде басқа зерттеулермен салыстырғанда қатты қалдықтардың шығымы шамамен 47,60 % болды. Осылайша, реактордың үздіксіз тербелісі шикізаттың жанасу беттерін жақсы араластыруға және диффузия жылдамдығының тез артуына ықпал етеді, бұл химиялық реакциялар үшін кинетикалық аймаққа тезірек жетуге әкеледі. Осыған байланысты катализаторлар табиғатының әсерін зерттеуге арналған қалған тәжірибелер және басқа да зерттеулер реактордың үздіксіз тербелісімен жүргізілді.

Ауыр мұнай қалдығымен бірге полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу процесі үшін катализатор табиғатының әсерін зерттеу нәтижелері бойынша тиімді катализатор ретінде 2,0%Mo/цеолит, 2,0%W/цеолит, 1%Mo1%W/цеолит катализаторлары белсенділігін көрсетті, осы катализатор қатысында сұйық өнімдер шығымы сәйкесінше 61,56 %, 60,14 % және 69,71 % болатындығы анықталды. Бұл нәтижелер «Тайжүзген» табиғи цеолиті негізінде алынған композитті катализаторлардыңқұрылымын, бетін және қышқылдық қасиеттерін мұқият зерттеуді қажет етеді.

Эксперименттер кезіндегі шығындар бастапқы материалдардың құрамынан судың булануы, сондай-ақ синтетикалық сұйық өнімдерді айдау нәтижесінде болды.

Зерттеу нәтижелеріне сәйкес 2,0%Mo/цеолит, 2,0%W/цеолит, 1%Mo1%W/цеолит катализаторлары қатысында жоғары СӨШ түзіледі, осыған байланысты ол әрі қарайғы тәжірибелерде оңтайлы катализатор ретінде пайдаланылады.

Көмір, газ және мұнай сияқты табиғи ресурстардың сарқылуы көптеген зерттеушілердің балама энергия көзі ретінде пластикалық қалдықтарды қолдануына үлкен қызығушылық тудырды. Алайда, энергия көздерінің балама түрлерін алу үшін пластмасса қалдықтарын қайта өңдеу толық зерттелген жоқ. Пластмасса қалдықтарын әртүрлі энергетикалық отынға конверсиялау әбден мүмкін, өйткені пластмассалар жоғары калориялық қасиеттері бар мұнай-химия көздерінен алынады. Осыған байланысты, бұл жұмыста мұнайдың ауыр қалдығы бар пластмасса қалдықтарын балама мотор отынына өңдеудің термокаталитикалық әдісі ұсынылған.

Барлық пластмассалар қайта өңделмейді. Қайта өңделетін негізгі пластмассалар – полиэтилен (PE), полипропилен, полистирол, поливинилхлорид. Пластмасса үлгісінің ("Coca-Cola Almaty Bottlers" LLP компанияларының ауыз су қақпақтары) ТГА нәтижелері оның құрамы қайта өңдеуге жарамды термопласт болып табылатын ЖТПЭ тұратынын көрсетті.

Сонымен қатар автошина, полимер қалдықтары үлгілері мен мұнайдың ауыр қалдығын жеке-жеке термокаталитикалық өңдеу бойынша эксперименттер жүргізілді (10-кесте).

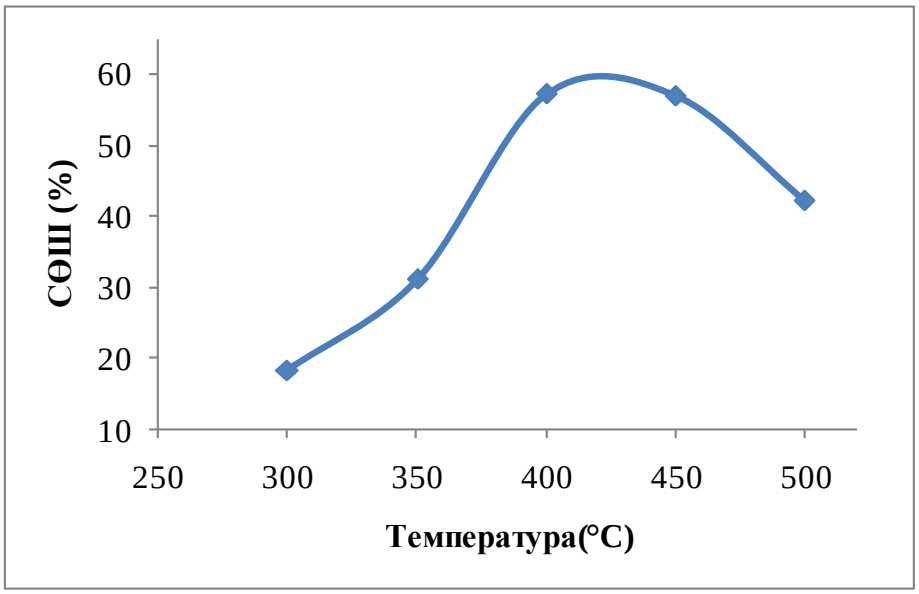
Кесте 10 – Активтелген «Тайжүзген» табиғи цеолитінің қатысында автошина, полимер қалдықтары үлгілері және мұнайдың ауыр қалдығын термокаталитикалық өңдеу (Т = 400 ºС, Р = 0,5 МПа, $m_{кат}$ = 2%)

Тәжірибе	Газ шығымы, мас.%	СӨШ, мас.%				Қатты қалдық, мас.%	Шығын, мас.%
		180 ºС дейін	180-240 ºС	240-320 ºС	ΣСӨШ		
Автошина	20,59	12,29	10,86	3,04	24,19	51,14	4,08
Полимер	22.65	8.65	12.33	6.72	25.70	47.81	3.84
Ауыр мұнай қалдығы	39,55	11,50	19,46	5,42	26,38	26,88	7,19

Шина және полимер қалдықтары үлгісі мен мұнайдың ауыр қалдығын термокаталитикалық өңдеу нәтижелеріне сәйкес (10-кесте) қалдық үлгілері мұнайдың ауыр қалдығына қарағанда газ тәрізді өнімдердің шығымы 18,96 % және 16,90 % көп түзілетіндігі анықталды, сәйкесінше сұйық өнімдер шығымы 2,19 % және 0,68 % көп екенін көрсетті, ал қатты қалдықтың шығымы мұнай қалдығының қатты қалдығының шығымына қарағанда 24,26 және 20,93 %көп болды. Бұл деректер ауыр мұнай қалдықтарының құрамында шина және полимер қалдықтарының үлгісіне қарағанда ұшқыш компоненттер көп екенін көрсетеді. ТГА нәтижелеріне сәйкес, автошина, полимер қалдықтары мен мазуттың үлгісі шамамен 34 % екендігі анықталды.Автошина және полимер құрамындағы ұшпайтын компоненттердің жоғары мөлшері техникалық көміртегі мен бейорганикалық қоспалардың болуына байланысты.

Полимер қалдықтарын ауыр мұнай қалдықтарымен термокаталитикалық өңдеуді зерттеудің келесі оңтайлы параметрін анықтау үшін процесс температурасының әсері зерттелді. Тозған автошиналарды және пластмасса қалдықтарын қайта өңдеудің экономикалық және энергетикалық шығындарын азайту үшін процестің оңтайлы температурасын зерттеу ерекше маңызды аспект болып табылады, өйткені әлемнің көптеген ғалымдары [128,129] 600-800 ºС температура аралығында жүргізілетін қымбат және энергияны көп қажет ететін пиролиз процесін зерттейді. Осыған байланысты, бұл жұмыста автошина және полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеудің әдісі ұсынылады.

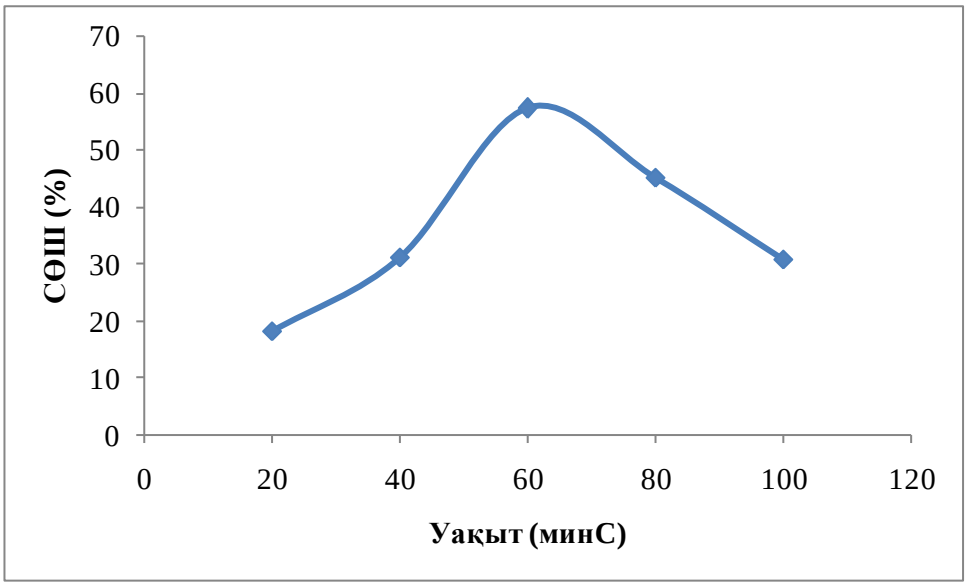
ТГА нәтижелері бойынша автошинақалдығы мен мұнайдың ауыр қалдығы үшін масса жоғалуы сәйкесінше 340-500 ºС және 265-495 ºС температура аралығында болатыны анықталды. Осы мәліметтерге сәйкес, процестің оңтайлы температурасын (Т) зерттеу үшін 300-500 ºС температура аралығы таңдалды (40-сурет).



Сурет 40 – Сұйық өнімдер шығымына процесс температурасының әсері

40-суреттен көрініп тұрғандай, шина қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу үшін оңтайлы температура 400 ºС болып табылады және осы температура бойынша сұйық өнімдер шығымы 57,16%құрады.Процестердің температурасы 300 және 350 ºС болатын эксперименттерде сұйық өнімдердің жоғары шығымы байқалмады. ТГА бойынша 300 және 350 ºС температурада автошина үлгісі тиісінше 2% және 6,14% массасын жоғалтады, ал мұнайдың ауыр қалдығы тиісінше 8,66% және 18,07% құрайды. 300-350 ºС температура интервалында, С-С байланысының үзілу ықтималдығы өте аз. Негізінен, осы температура диапазонында СӨШ мұнайдың ауыр қалдығының құрамынан түзіледі. Процесс температурасы 450 және 500 ºС-қа тең болған кезде, СӨШ сәйкесінше 57,0 және 42,12% болды. 400 ºС температурадағы процесті салыстырғанда 450 және 500 ºС температурада сұйық өнімдердің шығымы аз, бұл процесс температурасының артуы бойынша термиялық крекинг процесі болатынын көрсетеді, яғни төмен молекулалық газ тәрізді өнімдердің өнімділігі жоғарылайды.

Процесті жүргізу уақытының (τ) СӨШ-на әсерін зерттеу бойынша нәтижелер 41-суретте келтірілген. Тәжірибелер 20-100 минут уақыт аралығында жүргізілді.

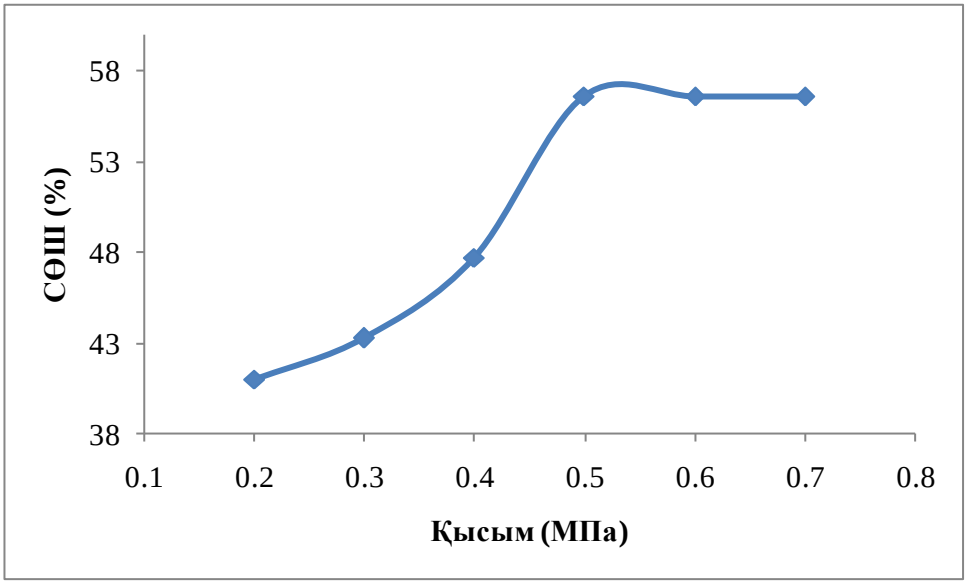


Сурет 41 – Сұйық өнімдер шығымына процесс уақытының әсері

41-суретте көрсетілгендей, шина қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу процесін жүргізудің оңтайлы уақыты – 60 минут. Процесс уақыты ұзақ болған кезде газ тәрізді өнімдер көп бөлінеді, бұл СӨШ төмендеуіне және жартылай кокстың пайда болуына әкеледі.

ТГА осы эксперименттік деректердің мәнін растады. 600-800 ºС температурада жүргізілетін дәстүрлі пиролиз әдісімен салыстырғанда термокаталитикалық әдістің негізгі мақсаттарының бірі – энергия шығындарын азайту және құрамында көміртегі бар қалдықтарды өңдеу процесінде сұйық өнімдерге конверсиялауды арттыру болып табылады.

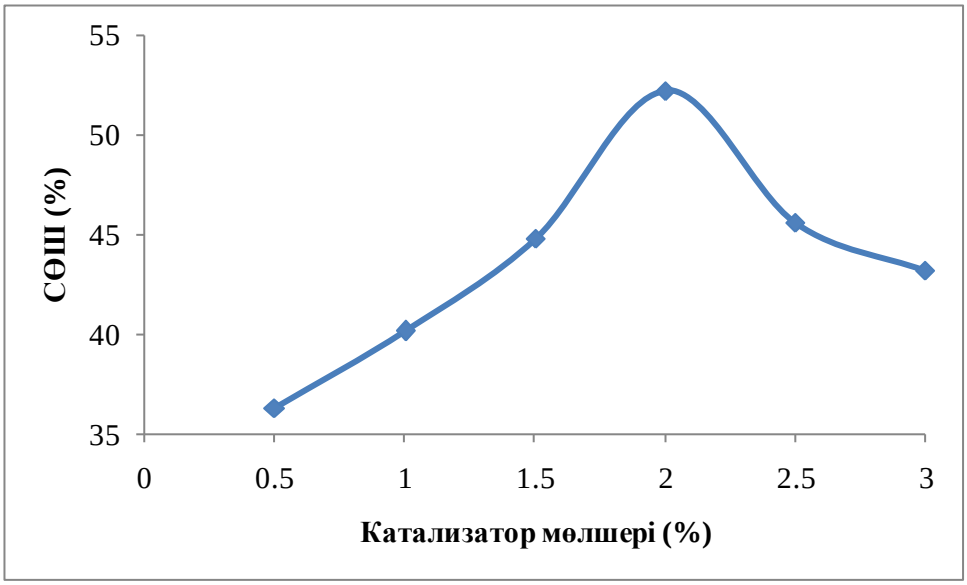
Процестің бастапқы қысымының ($р_{баст}$) СӨШ-на әсері бойынша нәтижелер 42-суретте көрсетілген. Тәжірибелер бастапқы қысым кезінде 0,2-0,7 МПа аралығында жүргізілді. Жүйе ішіндегі қысым азотпен жасалды.



Сурет 42 – СӨШ-на процестің бастапқы қысымының әсері

42-суреттен көрініп тұрғандай, автошина қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу процесінің оңтайлы бастапқы қысымы 0,5 МПа (СӨШ – 56,20%), ал 0,2, 0,3 және 0,4 МПа процесс қысымдары кезінде 42,5; 43,0 және 47,3 % көрсетті. Сұйық өнімдер шығымы бойынша ең тиімді қысым ретінде 0,5 МПа болып табылады, ал процесс қысымы 0,6 және 0,7 МПа артқан кезде сұйық өнімдер шығымы өзгеріссіз болғаны анықталды.

Сұйық өнімдер шығымына катализатор мөлшерінің әсері 43-суретте көрсетілген. Катализатор жалпы массаның 0,5-3,0 % бойынша тәжірибелер жүргізілді.Сұйық өнімдер шығымы бойынша катализатордың оңтайлы мөлшері бастапқы заттардың жалпы массасының 2% екендігі анықталды, ал катализатор массасының одан әрі ұлғаюы газ тәрізді өнімдердің пайда болуына ықпал етеді. Бұл кинетикалық катализатордағы химиялық реакциялар шикізаттың жалпы массасының 2% құрайтындығына байланысты.



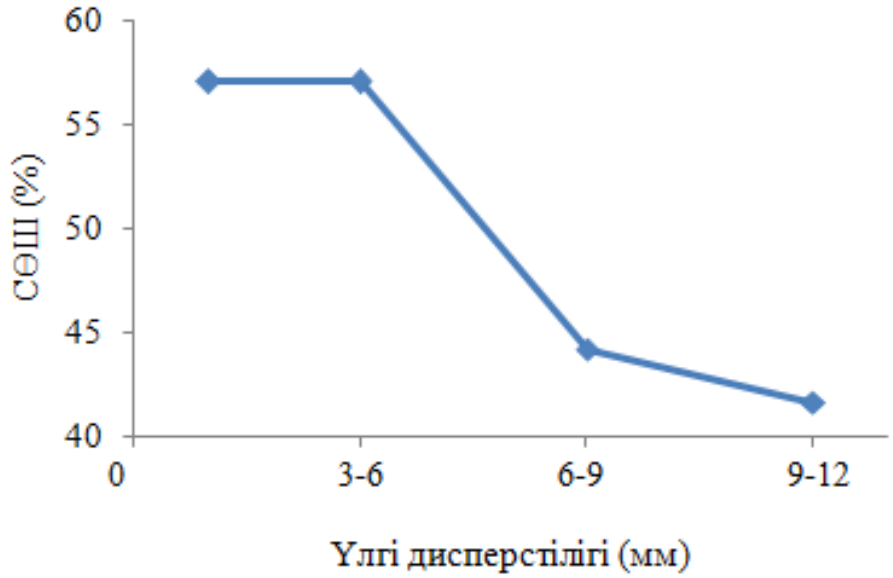
Сурет 43 – СӨШ-на катализатор мөлшерінің әсері

Бастапқы шикізат ретінде алынған автошина, полимер қалдықтары және мазут қатынасының сұйық өнімдердің шығымына әсері зерттелді. Тәжірибелер келесі коэффициенттерде жүргізілді: 1:0,5; 1:0,75; 1:1, 1:1,25 және 1:1,5.

Полимер қалдықтары және ауыр мұнай қалдығының тиімді қатынасы ретінде 1:1 анықталды, бұл қатынаста сұйық өнімдер шығымы 15,9 % көрсетті, ал 1:0,5 және 1:0,75 қатынас кезінде сұйық өнімдер шығымы сәйкесінше 10,3 және 12,5 % болатындығы анықталды. Мұнайдың ауыр қалдығы өнімдерді конверсиялауға арналған сутегі доноры болғандықтан, тұрмыстық өндірістік қалдық қатынасы аз болған кезде жүйе үшін қажетті мөлшерде сутегі жетіспейді. Ал 1:1,25 және 1:1,5 қатынаста дистиллят шығымы тағы да кемитіндігі анықталды, полимер және автошина қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу процесі үшін 1:1 қатынасында сұйық өнімдер шығымы өзінің максимумына жететіндігін көрсетті.

Полимер және автошина қалдықтары үлгілерінің дисперстілігі оны термиялық өңдеудің маңызды факторы болып табылады. Осыған байланысты шикізат дисперсиясының сұйық өнімдер шығымына әсері зерттелді. 44-суреттен көрініп тұрғандай, қалдық үлгісінің өлшемі 1-3 және 3-6 мм болған кезде шығым 56,2 % болды. Әрі қарай, зерттелетін үлгінің дисперсиясының 6-9 және 9-12 мм-ге дейін артуы сұйық өнім шығымының төмендеуіне ықпал етті.

Жоғары температураға ұшыраған кезде полимер және автошина үлгісіндегі бөлшектердің үлкен мөлшері катализатордың жұмысына және сұйық өнімдердің шығуына кедергі келтіретін үлкен кесектерді құрайды.



Сурет 44 – Үлгі дисперстілігінің СӨШ-на әсері

Осылайша, мұнайдың ауыр қалдығын пластмасса қалдықтарымен біріктіре термокаталитикалық өңдеудің оңтайлы шарттары: Т (полимер қалдықтары) = 400 ºС,Т (автошина қалдықтары) = 450 ºС,$p_{баст}$ = 0,5 МПа, τ (автошина қалдықтары) = 60 мин, τ (полимер қалдықтары) = 15 мин, полимер және мазут қатынасы = 1 : 1, $m_{кат}$ = 2%, тиімді катализатор – 2,0%Mo/ цеолит; 2,0%W/ цеолит және 1%Mo1%W/ цеолит.

Құмкөл кен орнының полимер қалдығы мен мазутты гидрогенизациялық термокаталитикалық өңдеудің материалдық балансы оңтайлы жағдайларда есептелген: Т=400°С, Р = 0,5 МПа.

Термокаталитикалық гидрогенизация процесінде пластикалық қалдықтарды өңдеу арқылы мотор отындарына ұқсас көмірсутекті фракциялар алынды және химиялық құрамы зерттелді. Полимерлі қалдықтарды өңдеудің материалдық балансы есептелген. Катализаторлардың қатысуымен процестің материалдық балансы 11, 12, 13-кестелерде көрсетілген.

Кесте 11 – 2% Mo/цеолит қатысында жүргізілген термокаталитикалық өңдеу процесінің технологиялық материалдықбалансы

Кіріс			Шығыс		
Шикізат	г	мас.%	Өнім	г	мас.%
Жалпы масса	14,00	98,04	Синтетикалық мұнай I фр. 180 ºС дейін II фр. 180-250 ºС III фр. 250-320 ºС	8,79 1,78 2,73 4,28	61,56 12,44 19,12 30,00
Полимер Мазут	7,00 7,00	49,02 49,02	Қатты қалдық	1,54	10,80
Катализатор (2%)	0,28	1,96	Газ	2,19	15,31
			Су+шығын	1,76	12,33
Барлығы:	14,28	100,00	Барлығы:	14,28	100,00

Кесте 12 – 2% W/цеолит қатысында жүргізілген термокаталитикалық өңдеу процесінің технологиялық материалдықбалансы

Кіріс			Шығыс		
Шикізат	г	мас.%	Өнім	г	мас.%
Жалпы масса	14,00	98,04	Синтетикалық мұнай I фр. 180 ºС дейін II фр. 180-250 ºС III фр. 250-320 ºС	8,59 2,90 3,14 2,55	60,14 20,34 21,96 18,10
Полимер Мазут	7,00 7,00	49,02 49,02	Қатты қалдық	1,38	9,69
Катализатор (2%)	0,28	1,96	Газ	2,33	16,30
			Су+шығын	1,98	13,87
Барлығы:	14,28	100,00	Барлығы:	14,28	100,00

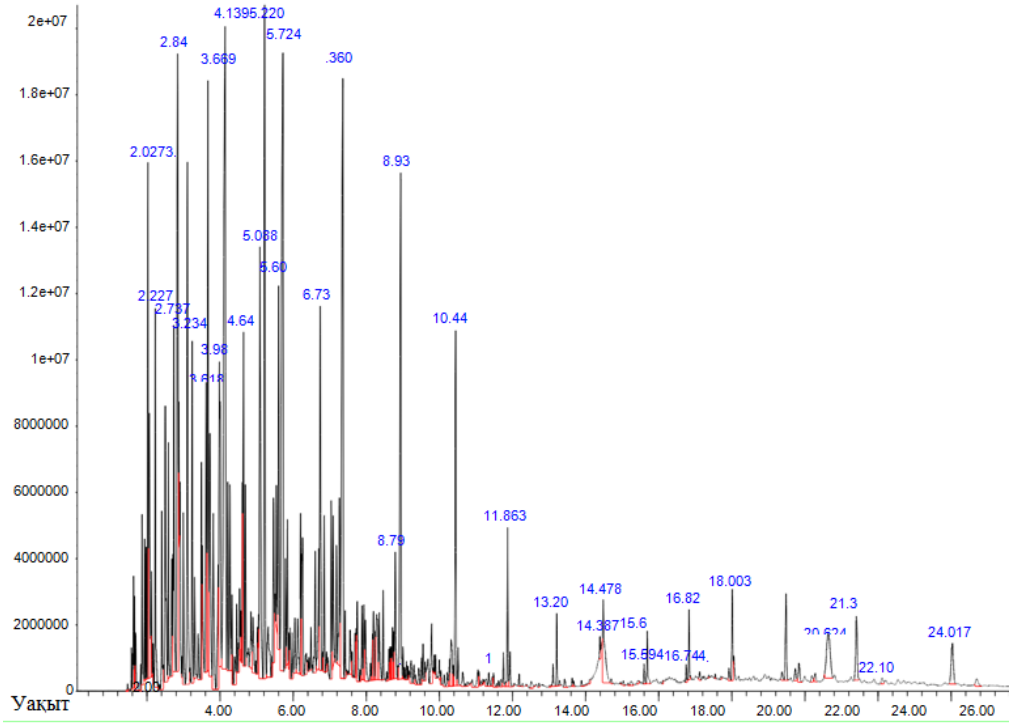
Кесте 13 – 1%Mo1%W/цеолит қатысында жүргізілген термокаталитикалық өңдеу процесінің технологиялық материалдық балансы

Кіріс			Шығыс		
Шикізат	г	мас.%	Өнім	г	мас.%
Жалпы масса	14,00	98,04	Синтетикалық мұнай I фр. 180 ºС дейін II фр. 180-250 ºС III фр. 250-320 ºС	9,95 3,54 2,71 3,70	69,71 24,80 19,01 25,90
Полимер Мазут	7,00 7,00	49,02 49,02	Қатты қалдық	1,76	12,30
Катализатор (2%)	0,28	1,96	Газ	2,14	14,98
			Су+шығын	0,43	3,01
Барлығы:	14,28	100,00	Барлығы:	14,28	100,00

3.3.1 Өңдеу нәтижесінде алынған өнімдердің құрамы мен физикалық-химиялық қасиеттері

Полимер қалдықтарын термокаталитикалық гидрогенизациялау процесінде алынған сұйық өнімдердің химиялық құрамы мен концентрациясын анықтау үшін газохроматографиялық талдау әдісі жүргізілді. Алынған фракциялардың құрамы Agilent 7890A/5975c газды хромато-масс-спектрометрімен (АҚШ) анықталды [130].

Масс-спектрометриялық әдісті пайдалана отырып, 2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау температурасы 180°C дейін, 180-250°C және 250-320°C фракциялардың хроматограммасы 45, 46, 47-суреттерде көрсетілген.



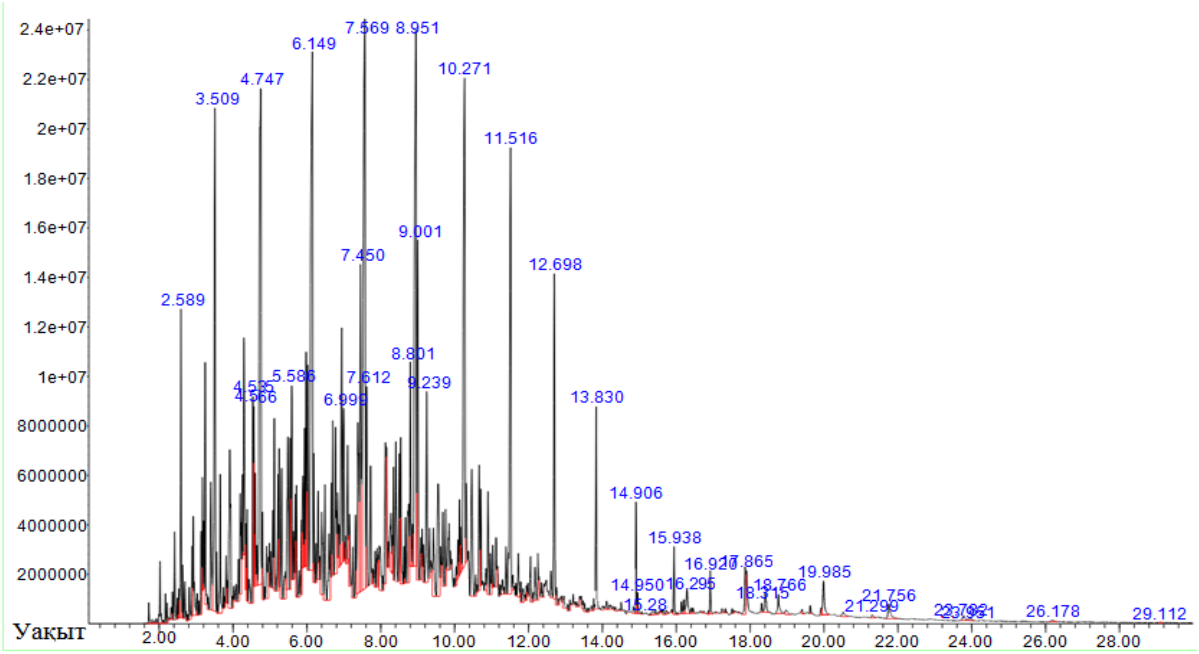
Сурет 45 –2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған термокаталитикалық гидрогенизация процесіндегі бензин фракциясының (қайнау температурасы 180 °C-қа дейін) газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижесі

Кесте 14 – 2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған сұйық өнімнің (180 °C дейін) химиялық құрамы

Ұсталу уақыты	Концентрация, масс %	Қосылыстың аты
1	2	3
1,936	0,38	3-метил-пентан
1,981	0,39	1-Гексен
2,227	1,39	Метилциклопентан
2,588	0,76	3-метил-гексан
2,679	0,47	1,3-диметилциклопентан

14 – кестенің жалғасы

1	2	3
2.737	1.69	Изопропил циклобутан
3.109	2.53	Метилциклогексан
3.234	1.31	Этилциклопентан
3.618	1.53	2-метилгептан
3.669	2.65	Толуол
3.984	2.30	2-метил-1-этилциклопентан
4.642	1.36	Этилциклогексан
4.694	0.71	Метилэтилциклопентен
5.020	0.19	Метилциклогептан
5.220	3.45	п-ксилол
5.420	0.08	1,1,2-триметилциклогексан
5.603	1.67	1,3-диметилбензол
6.736	1.90	2-метил-1-этилбензол
7.040	0.75	2-метил-1-этилбензол
7.183	0.46	1-Декен
7.268	0.92	1,2,3-триметилбензол
7.360	4.78	Декан
8.939	3.06	Ундекан
10.444	1.60	Додекан
10.513	0.18	2,3-дигидро-1,6-диметилинден
11.863	3.66	Тридекан
11.932	0.17	1-метил-нафталин



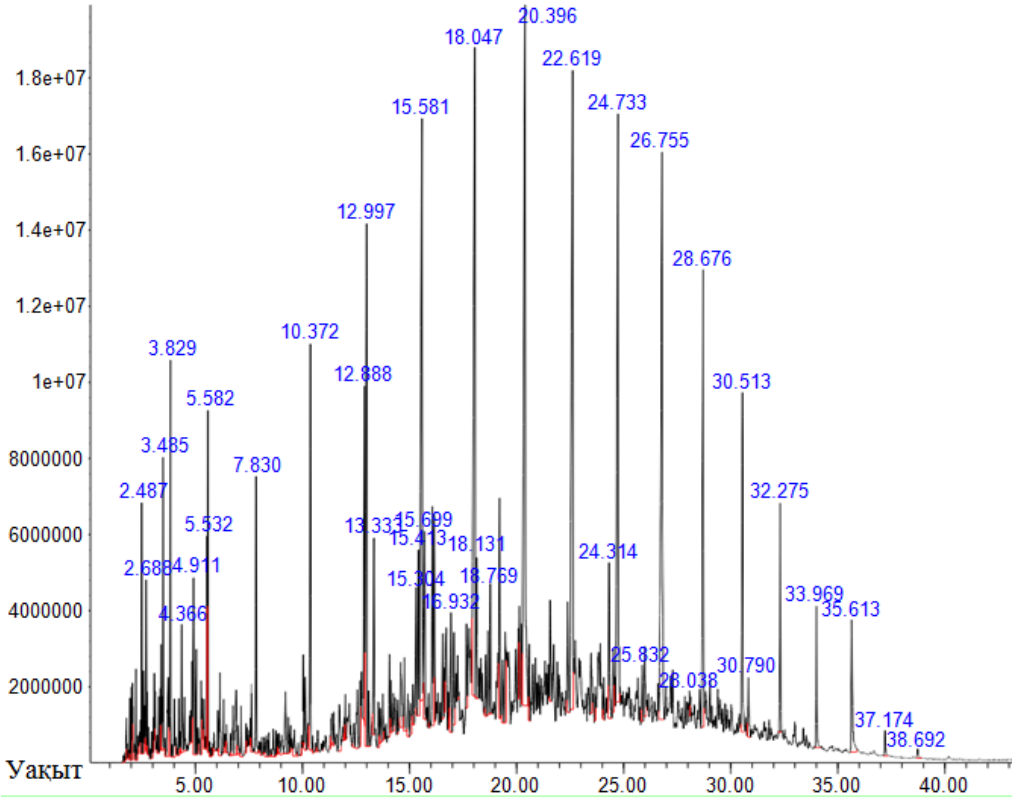
Сурет 46 –2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған термокаталитикалық гидрогенизация процесіндегі керосин фракциясының (қайнау температурасы 180-250 °C) газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижесі

Кесте 15 – 2% Мо/цеолит катализаторының қатысында алынған сұйық өнімнің (180-250 °С) химиялық құрамы

Ұсталу уақыты	Концентрация, масс %	Қосылыстың аты
1	2	3
1.808	0.01	Метилциклопентан
2.170	0.11	Метилциклогексан
2.220	0.07	Этилциклопентан
2.358	0.10	2-метилгептан
2.527	0.14	2-Октен
2.633	0.18	1,2-диметилциклогексан
2.921	0.53	Этилциклогексан
3.246	0.95	п-ксилол
3.403	0.81	1-метил-2-пропилциклопентан
3.559	0.20	2-Нонен
3.653	0.63	2-метил-1-этилциклогексан
3.740	0.08	1-метил-2-пропилциклопентан
4.291	1.07	3-метил-1-этилбензол
4.341	0.19	3-метил-нонан
4.378	0.37	1,3,5-триметилбензол
4.535	1.04	2-метил-1-этилбензол
4.604	0.49	1-Декен
4.747	4.69	Декан
4.798	0.38	4-Декен
4.910	0.31	3-Декен
5.023	0.14	4-метилдекан
5.079	0.28	1-метил-4-пропилбензол
5.17	0.53	Бутилциклогексан
5.248	0.57	Пентилциклопентан
5.486	1.07	1-метил-3-пропилбензол
5.586	0.90	1-метил-2-пропилбензол
5.642	0.20	1,2-диэтилбензол
5.686	0.28	3-метилдекан
5.717	0.44	1-метил-4-пропилбензол
5.980	1.16	1,2-диметил-4-этилбензол
6.149	5.14	Ундекан
6.186	0.50	5-Ундецин
6.305	0.43	1-метил-2-пропилбензол
6.486	0.64	1,2,4,5-тетраметилбензол
6.662	0.36	Пентил циклогексан
6.699	0.62	Гексилциклопентан
6.831	0.21	5-метил-1,3-диэтилбензол
7.037	0.06	4-бутил-1-метилбензол
7.068	0.04	5-метил-1,3-диэтилбензол
7.243	0.24	4-бутил-1-метилбензол
7.450	2.20	Нафталин

15 – кестенің жалғасы

1	2	3
9.001	1.99	1-метил-нафталин
9.239	1.08	2-метил-нафталин
9.545	1.10	Гептилциклогексан



Сурет 47 –2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған термокаталитикалық гидрогенизация процесіндегі газойль фракциясының (қайнау температурасы 250-320 °C) газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижесі

2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған сұйық фракциялардың жалпы шығымы 61,56% құрады. 2% Mo/цеолит катализаторының сұйық өнімдеріне газды хромато-масс-спектрометриялықталдау көмегімен фракциялардың құрамы анықталды және талдау нәтижесі анықталды.

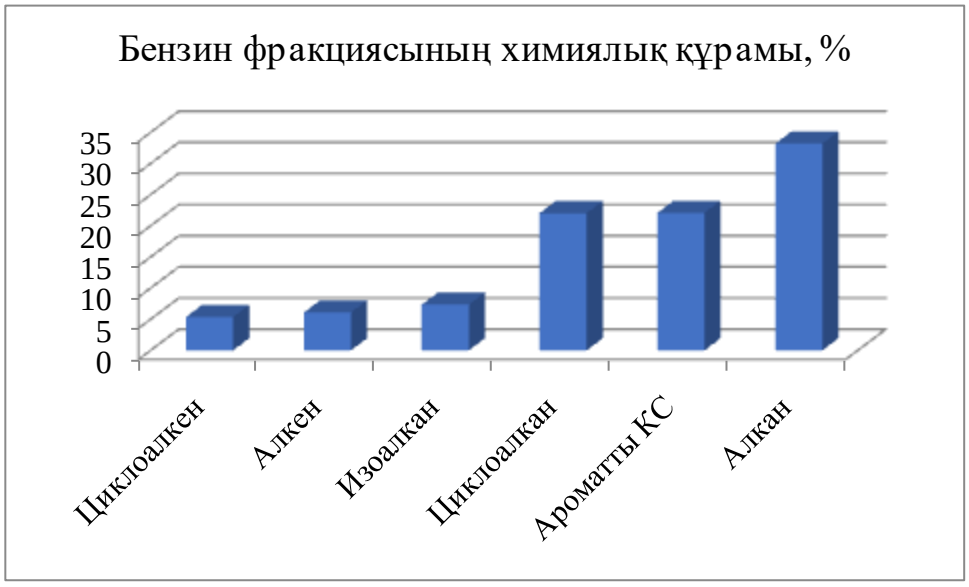
Кең таралған қосылыстарды газды хромато-масс-спектрометрия нәтижелері бойынша әдебиет спектрі бойынша анықталған бензин фракциясының сапасы 90 %-дан асады. Жоғары концентрацияланған қосылыстар: ундекан, декан, метилциклогексан-толуол, п-ксилол, парафиндер және ароматты қосылыстар.

Кең таралған қосылыстарды газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижелері бойынша NIST әдебиет спектрі бойынша анықталған керосин фракциясының сапасы 90%-дан асады. Жоғары концентрацияланған

қосылыстар: ундекан, тридекан, декан, нафталин сияқты парафиндер мен ароматты қосылыстар.

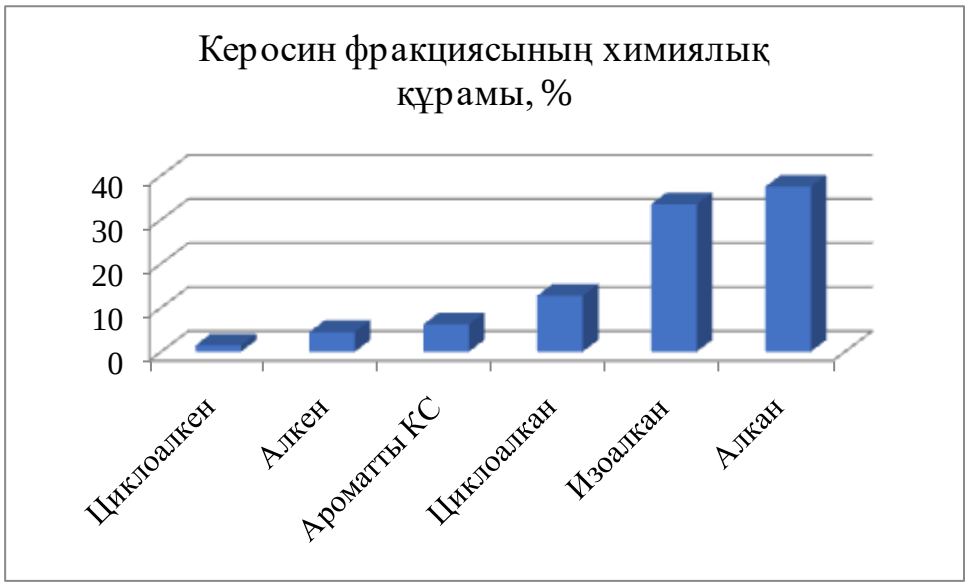
Кең таралған қосылыстарды масс-спектрометриялық газохроматографиялық талдау нәтижелері бойынша NIST әдебиет спектрімен анықталатын газойль фракциясының сапасы 90% - дан асады. Сұйық өнімдерде жоғары концентрациядағы қосылыстар бар: парафиндер мен ароматты қосылыстар, мысалы, гексадекан, гептадекан, п-ксилол, нафталин.

2% Mo/цеолит катализаторының қатысында гидрогенизациялық термокаталитикалық өңдеу реакциясы нәтижесінде 180°С, 180-250°С, 250-320°С дейінгі қайнау температуралары кезінде алынған фракциялардың топтық құрамы 48,49,50-суреттерде салыстырылды.



Сурет 48–2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған бензин фракциясының химиялық құрамының диаграммасы

2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау температурасы 180°С дейінгі көмірсутектер фракциясының құрамы қаныққан көмірсутектер 33,18%, изопарафиндер 7,33%, қанықпаған көмірсутектердің үлесі 6,07%, циклоалкандар 22,01%, циклоалкендер 5,35% және 22,07% ароматты көмірсутектер құрайды. Сәйкесінше бензин фракциясының құрамында қаныққан парафиндердің көп бөлігі болды.



Сурет 49 –2% Mo/цеолиткатализаторының қатысында алынған керосин фракциясының химиялық құрамының диаграммасы

2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау- температурасы 180-250 °C көмірсутектер фракциясының құрамы қаныққан көмірсутектердің құрамы 37,45%, изопарафиндер 33,49%, қанықпаған көмірсутектердің үлесі 4,45%, циклоалкандар 12,73%, циклоалкендер 1,43% және 6,18% ароматты көмірсутектердің үлесі бойынша құрады. Тиісінше, керосин фракциясының құрамында қаныққан парафиндер мен изопарафиндердің көп бөлігі болды.

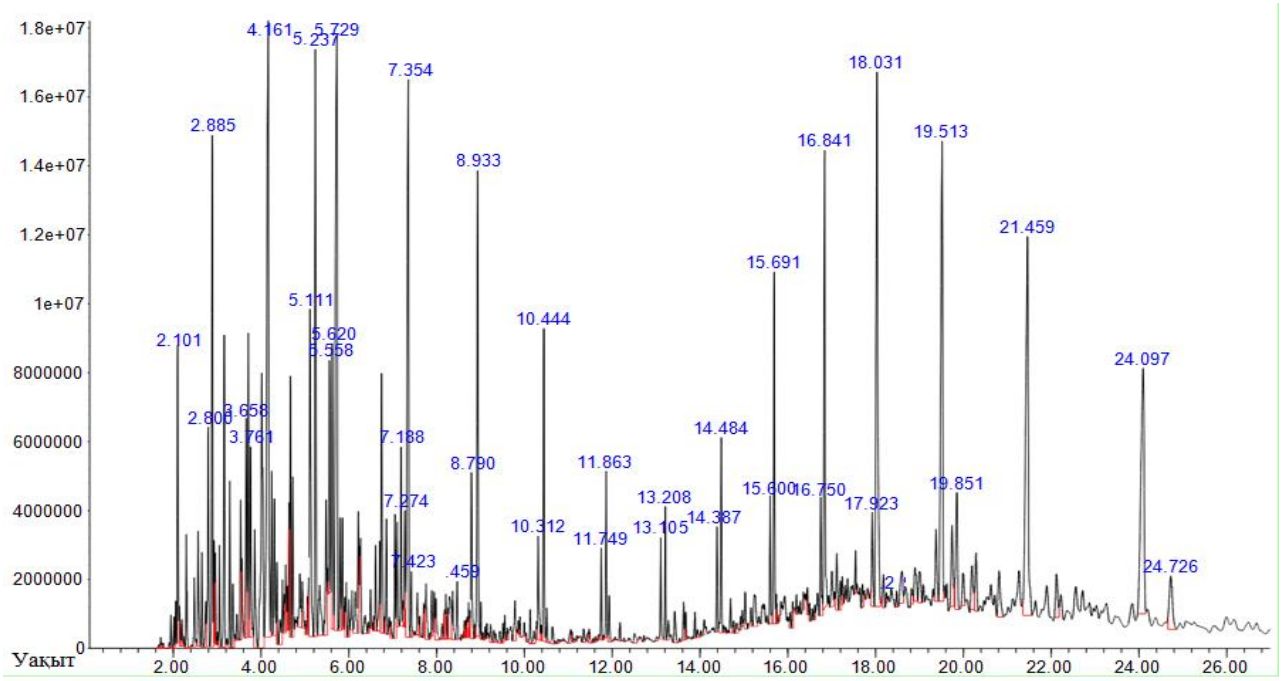


Сурет 50 –2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған газойль фракциясының химиялық құрамының диаграммасы

2% Mo/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау- температурасы 250-320 °C көмірсутектер фракциясының құрамы қаныққан көмірсутектер 54,91%, изопарафиндер 5,94%, қанықпаған көмірсутектердің үлесі 4,45%,

циклоалкандар 12,73%, циклоалкендер 0,42% және 27,13% ароматты көмірсутектерден тұратындығы анықталды. Тиісінше, газойль фракциясының құрамында қаныққан парафиндердің көп бөлігі болды.

Газды хромато-масс-спектрометриялық әдісті пайдалана отырып, 2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау температурасы 180 °C дейін, 180-250 °C және 250-320 °C фракциялардың хроматограммасы 51,52,53-суреттерде көрсетілген.



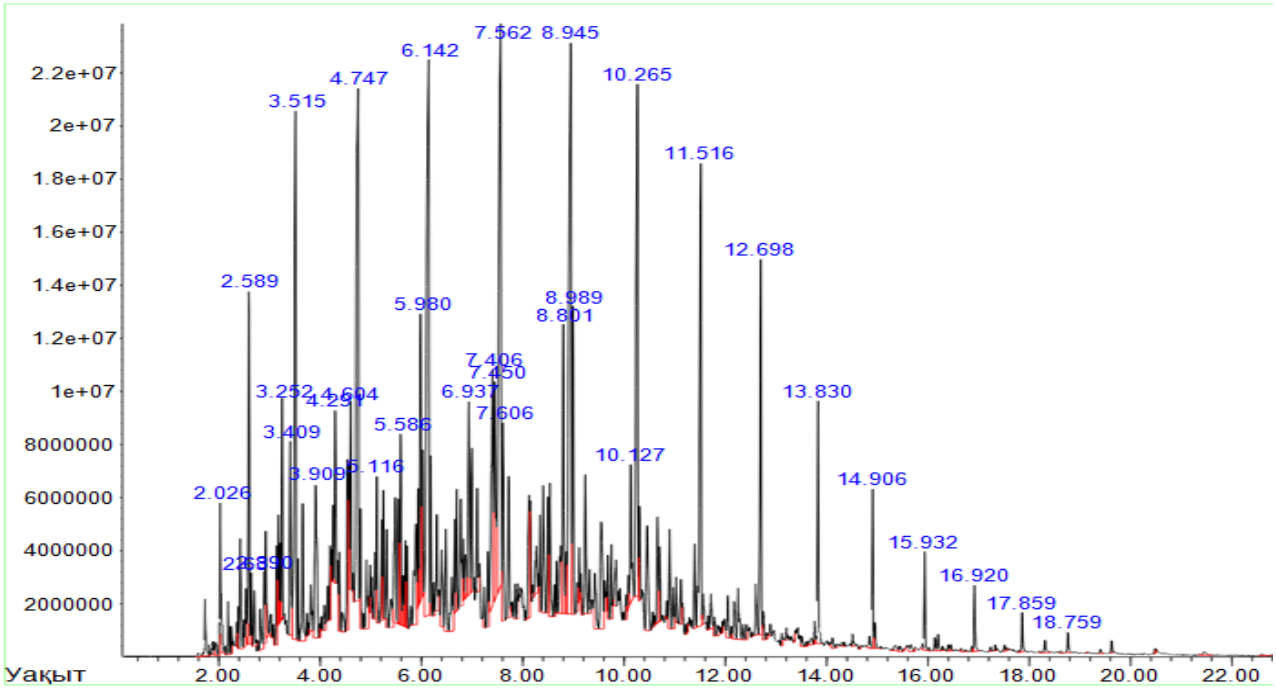
Сурет 51 –2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған термокаталитикалық гидрогенизация процесіндегі бензин фракциясының (қайнау температурасы 180 °С-қа дейін) газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижесі

Кесте 16 – 2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған сұйық өнімнің (180 °С дейін) химиялық құрамы

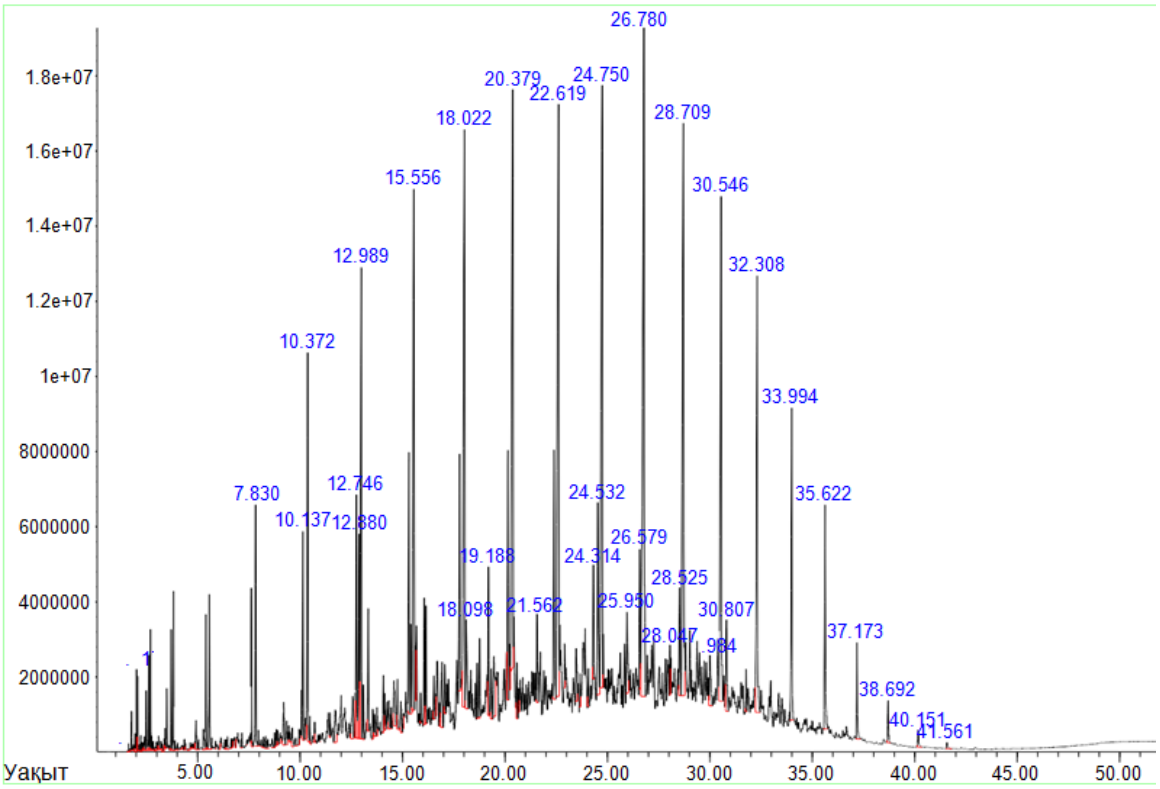
Ұсталу уақыты	Концентрациясы, масс %	Қосылыстың аты
1	2	3
1.741	2.98	Пентен-2
1.775	3.02	2-метилпентен-2
2.016	6.10	3-метилпентан
2.141	3.16	1-Гексен
2.296	0.40	Метилциклопентан
2.651	0.33	3-метил-гексан
2.800	1.01	Изопропил циклобутан
2.960	0.28	2-Гептен
3.160	1.37	Метилциклогексан
3.286	0.61	Этилциклопентан

15 – кестенің жалғасы

1	2	3
3.658	1.04	2-метилгептан
3.709	4.17	Толуол
4.236	0.69	2-Октен
4.304	0.65	1,3-Диметил-1-циклогексен
4.356	0.34	3-Октен
4.665	1.01	Этилциклогексан
4.722	0.63	Метил-этил-циклопентен
5.237	3.70	о-Ксилол
5.558	0.87	1-Нонен
5.620	1.33	1,3-диметилбензол
5.798	0.47	2-Нонен
5.855	0.44	1-этил-2-метилциклогексан
6.216	0.59	Пропилциклогексан
6.742	1.33	1-этил-3-метилбензол
7.051	0.53	1-этил-2-метилбензол
7.188	0.70	1-Децен
7.274	0.55	1,2,3-триметилбензол
7.354	1.60	Декан
7.755	0.30	1,2,3-триметилбензол
10.444	1.40	Додекан
16.841	3.40	Гептадекан



Сурет 52 –2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған термокаталитикалық гидрогенизация процесіндегі керосин фракциясының (қайнау температурасы 180-250 °С) газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижесі



Сурет 53 –22% W/цеолит катализаторының қатысында алынған термокаталитикалық гидрогенизация процесіндегі газойль фракциясының (қайнау температурасы 250-320 °С) газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижесі

Газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижелеріне сәйкес жекелеген көмірсутектердің химиялық құрамы анықталды және алынған сұйық фракциялардың көмірсутектерінің химиялық құрамы 17-кестеде көрсетілген.

Кесте 17 – 2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған сұйық фракциялардың химиялық құрамы

Сұйық өнім	Көмірсутектер, %					
	Алкан	Изоалкан	Алкен	Циклоалкан	Циклоалкен	Арен
0-180°С	43,33	5,05	9,91	14,71	5,52	21,48
180-250°С	39,63	9,58	11,49	10,53	2,01	26,76
250-320°С	62,81	3,16	15,23	5,05	1,13	12,62

2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған сұйық фракциялардың жалпы шығымы 60.40 % құрады. 2% W/цеолит катализаторының сұйық өнімдеріне газды хромато-масс-спектрометриялықталдау көмегімен фракциялардың құрамы және талдау нәтижесі анықталды.

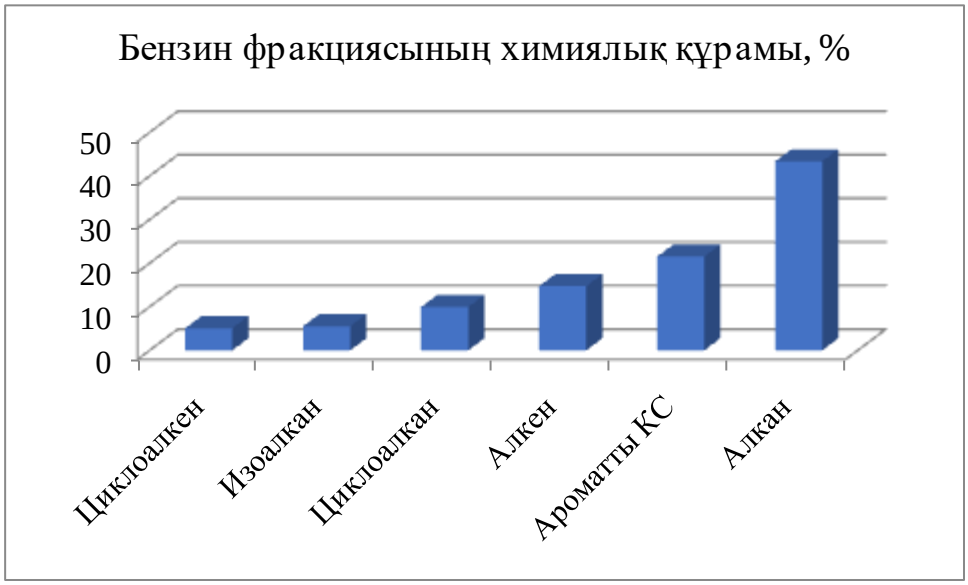
Кең таралған қосылыстарды газды хромато-масс-спектрометриялықталдау нәтижелері бойынша әдебиет спектрі бойынша анықталған бензин фракциясының сапасы 90 %-дан асады. Жоғары концентрацияланған

қосылыстар: ундекан, декан, метилциклогексан-толуол, п-ксилол, парафиндер және ароматты қосылыстар.

Кең таралған қосылыстарды газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижелері бойынша NIST әдебиет спектрі бойынша анықталған керосин фракциясының сапасы 90%-дан асады. Жоғары концентрацияланған қосылыстар: ундекан, тридекан, декан, нафталин сияқты парафиндер мен ароматтықосылыстар.

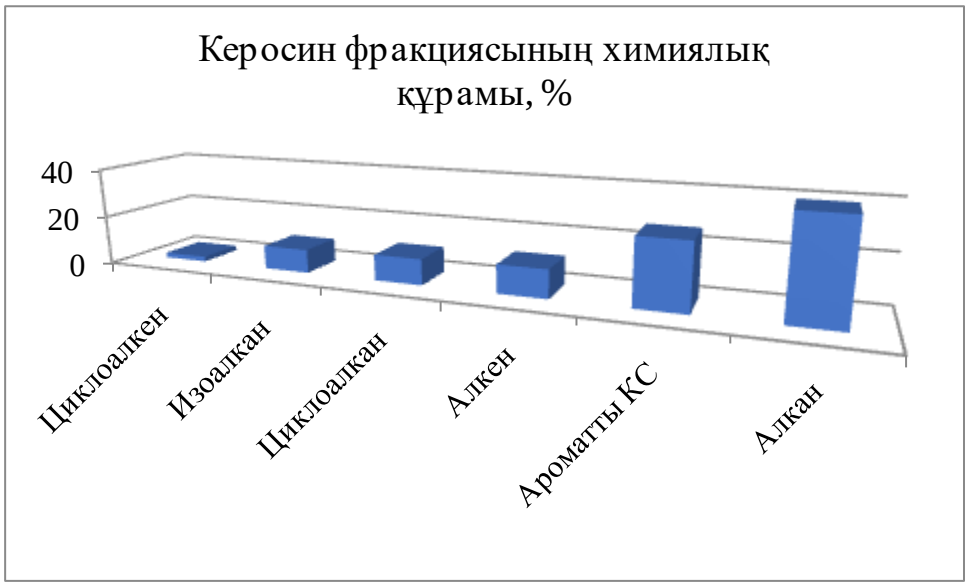
Кең таралған қосылыстарды газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижелері бойынша NIST әдебиет спектрімен анықталатын газойль фракциясының сапасы 90% - дан асады. Сұйық өнімдерде жоғары концентрациядағы қосылыстар бар: парафиндер мен ароматты қосылыстар, мысалы, гексадекан, гептадекан, п-ксилол, нафталин.

2% W/цеолит катализаторының қатысында гидрогенизациялық термокаталитикалық өңдеу реакциясы нәтижесінде 180°С, 180-250°С, 250-320°С дейінгі қайнау температуралары кезінде алынған фракциялардың топтық құрамы 54, 55, 56-суреттерде салыстырылды.



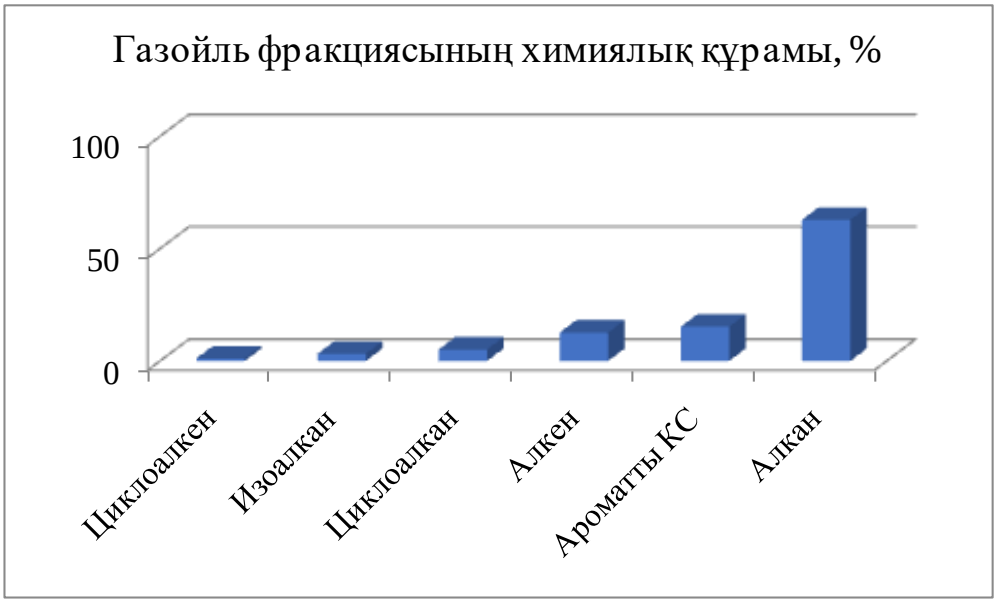
Сурет 54 – 2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған бензин фракциясының химиялық құрамының диаграммасы

2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау температурасы 180°С дейінгі көмірсутектер фракциясының құрамы қаныққан көмірсутектер43,33 %, изопарафиндер 5,05 %, қанықпаған көмірсутектердің үлесі 9,91 %, циклоалкандар 14,71 %, циклоалкендер 5,52 % және 21,48 % ароматты көмірсутектер құрайды. Сәйкесінше бензин фракциясының құрамында қаныққан және ароматты көмірсутектердің үлесі көп болды.



Сурет 55 – 2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған керосин фракциясының химиялық құрамының диаграммасы

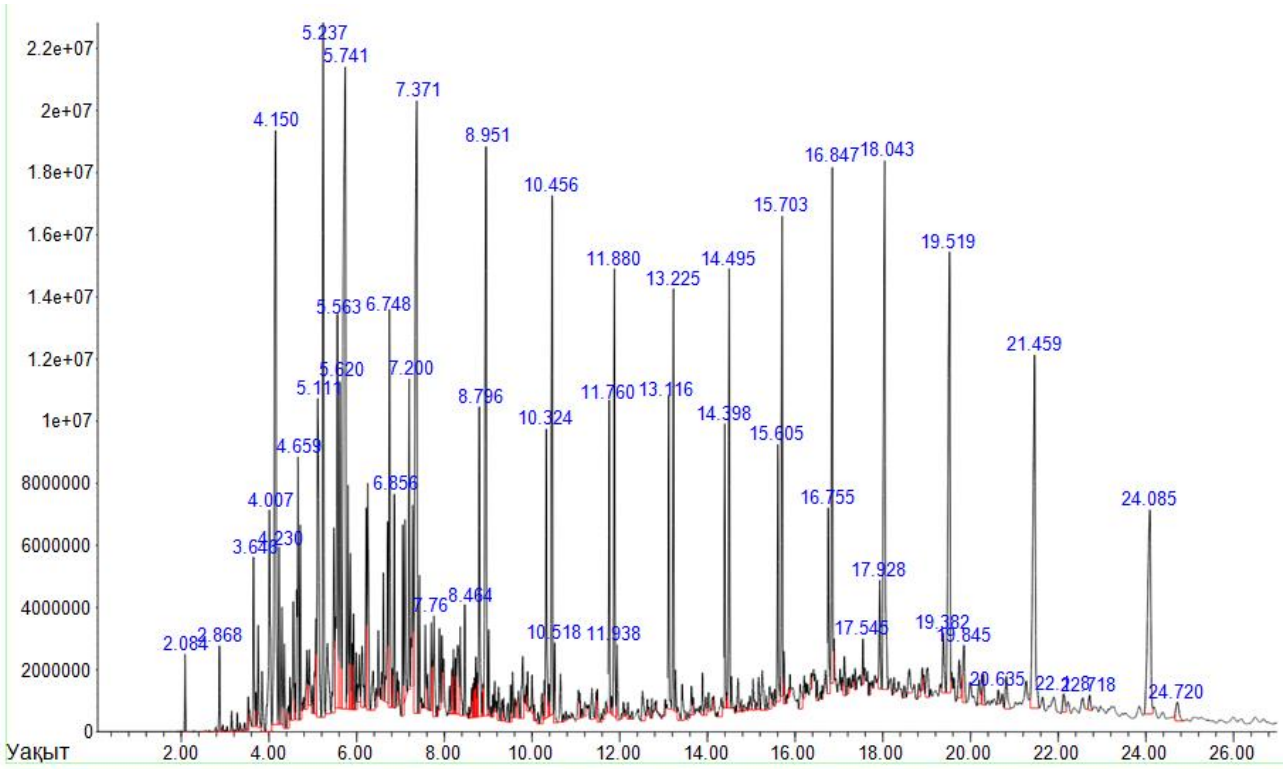
2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау- температурасы 180-250 °С көмірсутектер фракциясының құрамы қаныққан көмірсутектердің құрамы 39,63 %, изопарафиндер 9,58 %, қанықпаған көмірсутектердің үлесі 11,49 %, циклоалкандар 10,53 %, циклоалкендер 2,01 % және 26,76% ароматты көмірсутектердің үлесі бойынша құрады. Аталған катализатор қатысында алынған керосин фракциясының құрамында қаныққан және қанықпаған көмірсутектердің үлесі көп мөлшерде анықталды.



Сурет 56 – 2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған газойль фракциясының химиялық құрамының диаграммасы

2% W/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау- температурасы 250-320 °С көмірсутектер фракциясының құрамы қаныққан көмірсутектер 62,81 %, изоалкан құрамы 3,16 %, қанықпаған көмірсутектердің үлесі 15,23 %, циклоалкандар 5,05 %, циклоалкендер 1,13 % және 12,62 % ароматты көмірсутектерден тұратындығы анықталды. Алынған нәтижелерге сәйкес газойль фракциясының құрамында қаныққан парафиндердің құрамы көп мөлшерде кездеседі.

Газды хромато-масс-спектрометриялық әдісті пайдалана отырып, 1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау температурасы 180°С дейін, 180-250 °С және 250-320°С фракциялардың хроматограммасы 57, 58, 59-суреттерде көрсетілген.



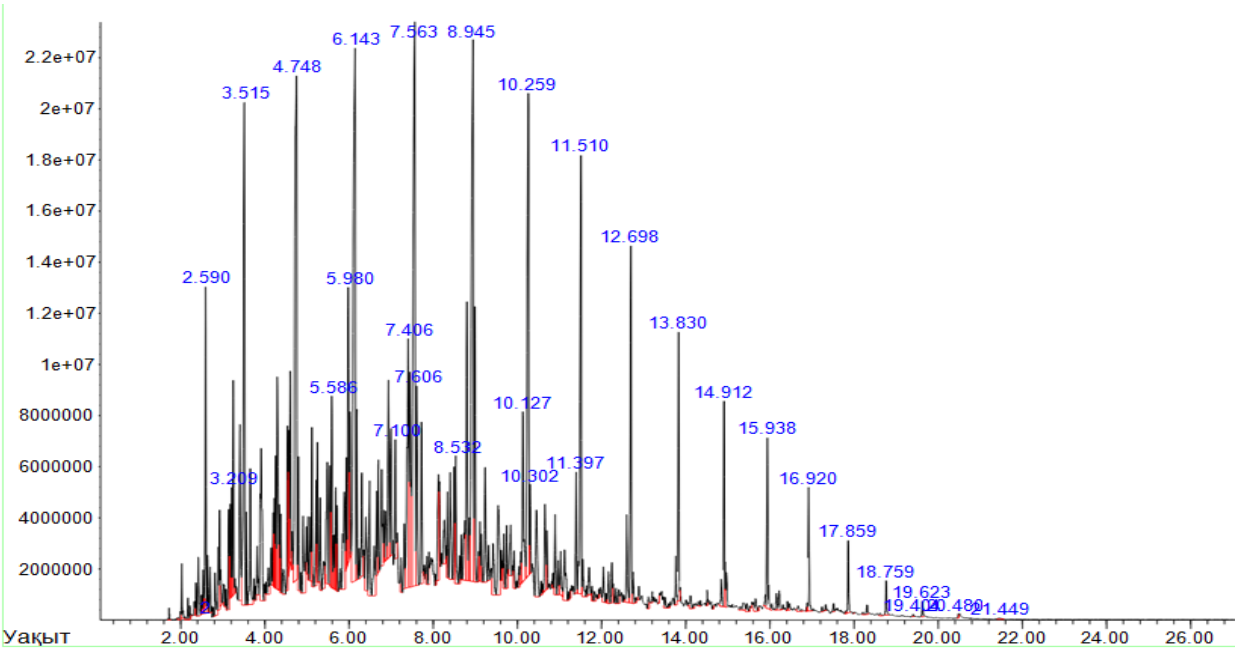
Сурет 57 –1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған термокаталитикалық гидрогенизация процесіндегі бензин фракциясының (қайнау температурасы 180 °С-қа дейін) газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижесі

Кесте 18 – 1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған сұйық өнімнің (180 °С дейін) химиялық құрамы

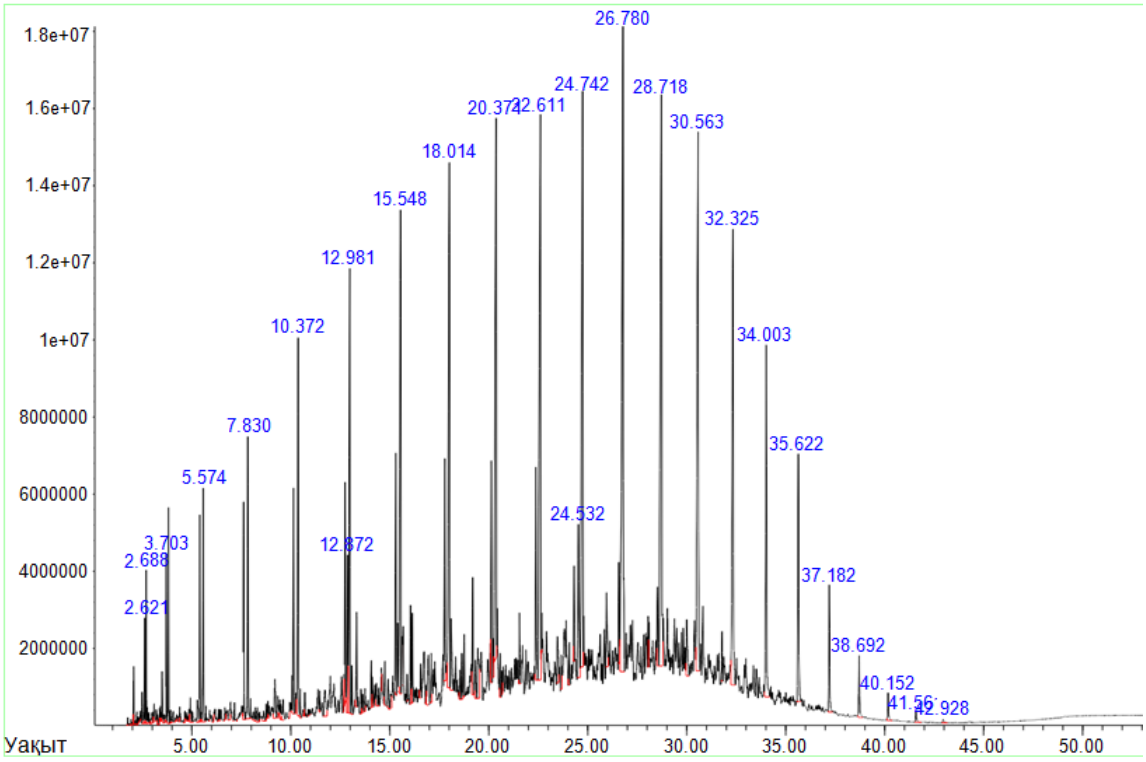
Ұсталу уақыты	Концентрациясы, масс %	Қосылыстың аты
1	2	3
2.788	4.02	Гептен-1
2.868	3.25	Гептан
3.698	4.09	Толуол

18 – кестенің жалғасы

1	2	3
4.659	1.30	Этилциклогексан,
5.237	4.93	о-ксилол
5.563	1.96	1-Нонен
5.620	1.48	1,3-диметилбензол
5.804	1.82	2-Нонен
5.929	1.33	2-Нонен
7.371	4.68	Декан
7.429	1.47	4-декен
8.796	1.31	1-метил-2-пентил-циклопропан
8.951	3.47	Ундекан
10.324	1.20	2-додецен
10.456	3.46	Додекан
11.760	1.14	1-Тридецен
11.880	1.85	Тридекан
13.116	1.15	2-Тетрадецен
13.225	1.62	Тетрадекан
14.398	1.04	1-Пентадецен
14.495	1.72	Пентадекан
16.847	2.32	Гептадекан
18.043	1.43	Октадекан
21.459	2.28	Эйкозан
24.085	1.39	Хенейкозан



Сурет 58 –1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған термокаталитикалық гидрогенизация процесіндегі керосин фракциясының (қайнау температурасы 180-250 °С) газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижесі



Сурет 59 –1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған термокаталитикалық гидрогенизация процесіндегі газойль фракциясының (қайнау температурасы 250-320 °С) газды хромато-масс-спектрометриялық талдау нәтижесі

1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған сұйық фракциялардың жалпы шығымы 69,71 % құрады. 1%Mo1%W/цеолит катализаторының сұйық өнімдеріне газды хромато-масс-спектрометриялық талдау көмегімен фракциялардың құрамы анықталды және талдау нәтижесі анықталды.

Кең таралған қосылыстарды газды хромато-масс-спектрометриялықталдау нәтижелері бойынша әдебиет спектрі бойынша анықталған бензин фракциясының сапасы 90 %-дан асады. Жоғары концентрацияланған қосылыстар: ундекан, декан, метилциклогексан-толуол, п-ксилол, парафиндер және ароматты қосылыстар.

Кең таралған қосылыстарды газды хромато-масс-спектрометриялықталдау нәтижелері бойынша NIST әдебиет спектрі бойынша анықталған керосин фракциясының сапасы 90%-дан асады. Жоғары концентрацияланған қосылыстар: ундекан, тридекан, декан, нафталин сияқты парафиндер мен ароматтықосылыстар.

Кең таралған қосылыстарды газды хромато-масс-спектрометриялықталдау нәтижелері бойынша NIST әдебиет спектрімен анықталатын газойль фракциясының сапасы 90% - дан асады. Сұйық өнімдерде жоғары концентрациядағы қосылыстар бар: парафиндер мен ароматтықосылыстар, мысалы, гексадекан, гептадекан, п-ксилол, нафталин.

1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында гидрогенизациялық термокаталитикалық өңдеу реакциясы нәтижесінде 180°С, 180-250°С, 250-320°С дейінгі қайнау температуралары кезінде алынған фракциялардың топтық құрамы 60, 61, 62-суреттерде салыстырылды.



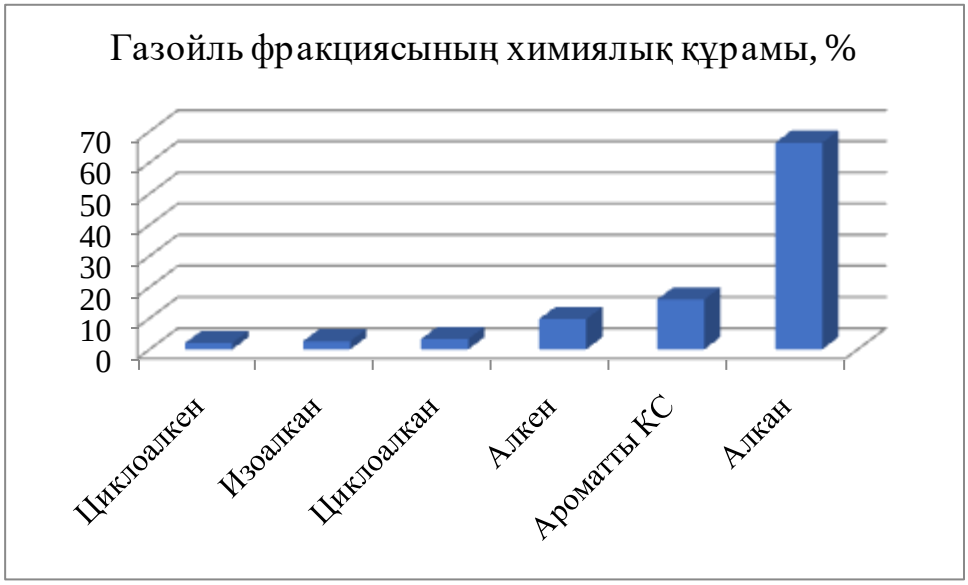
Сурет 60 –1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған бензин фракциясының химиялық құрамының диаграммасы

1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау температурасы 180°С дейінгі көмірсутектер фракциясының құрамы қаныққан көмірсутектер 42,01 %, изопарафиндер 12,54 %, қанықпаған көмірсутектердің үлесі 17,0 %, циклоалкандар 10,53 %, циклоалкендер 2,33 % және 15,59 % ароматты көмірсутектер құрайды. Сәйкесінше бензин фракциясының құрамында қаныққан парафиндердің үлесі көп болды.



Сурет 61 –1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған керосин фракциясының химиялық құрамының диаграммасы

1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау-температурасы 180-250 °С көмірсутектер фракциясының құрамы қаныққан көмірсутектердің құрамы 39,93 %, изопарафиндер 12,27 %, қанықпаған көмірсутектердің үлесі 11,14 %, циклоалкандар 11,11 %, циклоалкендер 2,08 % және 23,47 % ароматты көмірсутектердің үлесі бойынша құрады. Алынған нәтижелерге сәйкес керосин фракциясының құрамында қаныққан және ароматты көмірсутектер үлесі көп мөлшерде болатындығы анықталды.



Сурет 62 –1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған газойль фракциясының химиялық құрамының диаграммасы

1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында алынған қайнау-температурасы 250-320 °С көмірсутектер фракциясының құрамы қаныққан көмірсутектер66,33 %, изопарафиндер 3,31 %, қанықпаған көмірсутектердің үлесі 16,01 %, циклоалкандар 2,59 %, циклоалкендер 2,05 % және 9,71% ароматты көмірсутектерден тұратындығы анықталды. Масс-хроматографиялық зерттеулер нәтижесіне сәйкес газойль фракциясының құрамында қаныққан және қанықпаған көмірсутектер үлесі жоғары мөлшерде болды.

Алынған мәліметтер бойынша парафинді, нафтенді және аренді қатарлардың қысқа тізбекті көмірсутектерімен байытылған сұйық өнімнің қалыптасуымен бастапқы көміртегі құрамдас шикізаттың каталитикалық бөліну процесі үшін композитті катализаторлардың ықтимал белсенділігі туралы болжам жасауға болады.

Зерттелетін катализатор табиғатының әсерін зерттеу үшін алынған сұйық өнімдердің химиялық құрамы бойынша концентрациясы 3 масс % асатын қосылыстар салыстырылды.

Кесте19 – Катализаторлар табиғатының сұйық өнімдердің химиялық құрамына әсері

Катализатор					
2%Mo/цеолит		2%W/цеолит		1%Mo1%W/цеолит	
Қосылыс	масс %	Қосылыс	масс %	Қосылыс	масс %
3-метилпентан	6,38	Пентен-2	2,98	Гептен-1	4,02
Гексен-1	3,39	2-метилпентен-2	3,02	Гептан	3,25
Толуол	3,65	Толуол	4,17	Толуол	4,09
п-Ксилол	3,45	3-метилпентан	6,10	о-Ксилол	4,93
Декан	4,78	о-Ксилол	3,70	Декан	4,68
Ундекан	3,06	Ундекан	3,42	Ундекан	3,47
Тридекан	3,62	Гептадекан	3,40	Додекан	3,46

19-кестеден сұйық өнімдердің химиялық құрамы өте ұқсас екенін көруге болады. Сұйық өнімдердің н-алкан қосылыстарының концентрациясы бір-бірінен айтарлықтай ерекшеленбейді, бірақ алкилбензол қосылыстарының мәндерінде айтарлықтай айырмашылықтар байқалады, мұнда 3-метилпентан, толуол, о-ксилол құрамы түрлі катализатор қатысында алынған сұйық өнімдермен салыстырғанда жоғары.

"Құмкөл" кен орнынан алынатын мұнай аз күкіртті мұнай класына жататыны белгілі (< 0,5 мас.%). Энергодисперсиялық рентгенофлуоресцентті талдау нәтижелері мұнайдың ауыр қалдықтарында шамамен 0,75 масс.%күкірт бар екенін көрсетті. Қайнау температурасы 180 ºС дейінгі сұйық өнімдердегі күкірт мөлшері 20-кестеде көрсетілген.

Кесте 20 – Сұйық өнімдердегі күкірт мөлшері

Процесс	Күкірт мөлшері (мас.%)
АШ-ПО катализаторсыз	0,097
АШ-ПТ1%Mo1%W/цеолит	0,040
АШ-ПТ2%Mo/ цеолит	0,038
АШ-ПТ2%W/ цеолит	0,042

1%Mo1%W/цеолит катализаторы қатысында жүргізілген автошина үлгісін термокаталитикалық өңдеу арқылы алынған сұйық өнімдердің физика-химиялық қасиеттері 21-кестеде келтірілген.

Кесте 21 – 1%Mo1%W/цеолит катализаторы қатысында АШ үлгісін термокаталитикалық өңдеу арқылы алынған сұйық өнімдердің физика-химиялық қасиеттері

Көрсеткіштер	Дистилляттар			Зерттеу әдістері
	180 ºС дейін	180-250 ºС	250-320 ºС	
20 ºС, кг/м^3 тығыздығы	808,50	824,21	883,32	МемСТ 3900-85
Тұтқырлығы ν, мм^2 /с	0,787	1,513	–	МемСТ 32-2000
Сыну көрсеткіші, n^{d}20	1,4260	1,4570	–	МемСТ 18995.2-73
Йод саны, г I_2/100г отын	57	43	–	МемСТ 2070-82
Күкірт мөлшері, %	0,044	0,099	–	МемСТ Р 51947-2002
Тұтану температурасы, ºС	-32	55	90	МемСТ 6356-75
Қату температурасы, ºС	-57,9	-56,5	-57,5	ISO 9001
Лайлану температурасы,ºС	-50,2	no cryst	no cryst	
Фильтрлену температурасы,ºС	+12,9	-48,8	-49,7	
Фракциялардың құрамы, ºС: Қайнаудың басы, ºС	75,0	179,0	250,0	МемСТ 2177-99
50% айдалу температурасы, ºС	134,0	234,0	302,0	
Қайнаудың соңы, ºС	178,0	248,0	322,0	
Жану жылуы, кДж/кг	45900	45754	45020	МемСТ 21261-91

Фракциялардың қайнау температурасының жоғарылауымен йод санының төмендеуі байқалды. Қайнау температурасының жоғарылауымен жанармай дистилляттарының тығыздығы мен сыну көрсеткіші сияқты көрсеткіштердің жоғарылауы байқалды, бұл ондағы шайырлы заттар мен күйе болуына байланысты.

1%Mo1%W/цеолит катализаторы қатысында жүргізілген пластмасса үлгісін термокаталитикалық өңдеу арқылы алынған сұйық өнімдердің физика-химиялық қасиеттері 22-кестеде келтірілген.

Кесте 22 – 1%Mo1%W/цеолит катализаторы қатысында пластмасса үлгісін термокаталитикалық өңдеу арқылы алынған сұйық өнімдердің физика-химиялық қасиеттері

Көрсеткіштер	Дистилляттар			Зерттеу әдістері
	180 ºС дейін	180-250 ºС	250-320 ºС	
1	2	3	4	5
20 ºС, кг/м^3 тығыздығы	760,6	867,6	910,2	МемСТ 3900-85
Тұтқырлығы ν, мм^2 /с	0,714	1,415	–	МемСТ 32-2000
Сыну көрсеткіші, n^{d}20	1,4140	1,4470	14740	МемСТ 18995.2-73

22 – кестенің жалғасы

1	2	3	4	5
Йод саны, г I_2/100г отын	53	44	39	МемСТ 2070-82
Жалпы күкірт мөлшері, %	0,034	0,082	–	МемСТ Р 51947-2002
Тұтану температурасы, ºС	-38	58	95	МемСТ 6356-75
Қату температурасы, ºС	-56,6	-26,8	no cryst	ISO 9001
Лайлану температурасы,ºС	-48,3	no cryst	no cryst	
Фильтрлену температурасы,ºС	+10,9	-13,6	no cryst	
Фракциялардың құрамы, ºС: Қайнаудың басы, ºС	55,0	180,0	250,0	МемСТ 2177-99
50% айдалу температурасы, ºС	130,0	222,0	285,0	
Қайнаудың соңы, ºС	180,0	250,0	320,0	
Жану жылуы, кДж/кг	45966	45860	44952	МемСТ 21261-91

Ауыр мұнай қалдығымен автошина және пластмасса қалдықтарын термокаталитикалық өңдеуден алынған сұйық өнімдердің физика-химиялық қасиеттеріне сәйкес өнімдер құнды болып табылады және отын, органикалық қосылыстар көзі ретінде және т. б. қолданылуы мүмкін екенін көрсетті.

Ауыр мұнай қалдығы қатысында тозған шиналар және полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу процесінде алынған газдар масс-спектрометриялық детекциямен газ хроматографында талданды және олардың орташа химиялық құрамы 23-кестеде көрсетілген.

Кесте23 – Газдардың орташа химиялық құрамы

Қосылыс	мас.%
1,2-Пропадиен	39,39
Пропан	19,78
1-Пропилен	11,46
Бутан	14,72
2-Метил-1-бутен	3,69
2-Метилбутан	4,51
1-Пентен	0,91
Пентан	3,30
1,4-Пентадиен	1,94

Көміртек құрамдас қалдықтарды термокаталитикалық өңдеу процесіндегі газдар алкандар мен олефиндердің төмен молекулалы қосылыстарымен байытылғаны көрсетілген (23-кесте). Пикнометриялық әдіс бойынша жүргізілген процестерде газ тығыздығы 2,20-2,40 кг/м^3 аралығында болды, бұл әдеби деректерге сәйкес келеді. Мұндай газдар жекелеген төмен молекулалы қосылыстар көзі болып табылады, сондай-ақ әртүрлі процестер үшін бағалы отын түрі бола алады. "Құмкөл" кен орны гудронымен ($Т_{қайнау}$> 500 ºС) полимер қалдығын термокаталитикалық өңдеуді жүргізу кезінде газдың құрамы мен тығыздығы ұқсас болды.

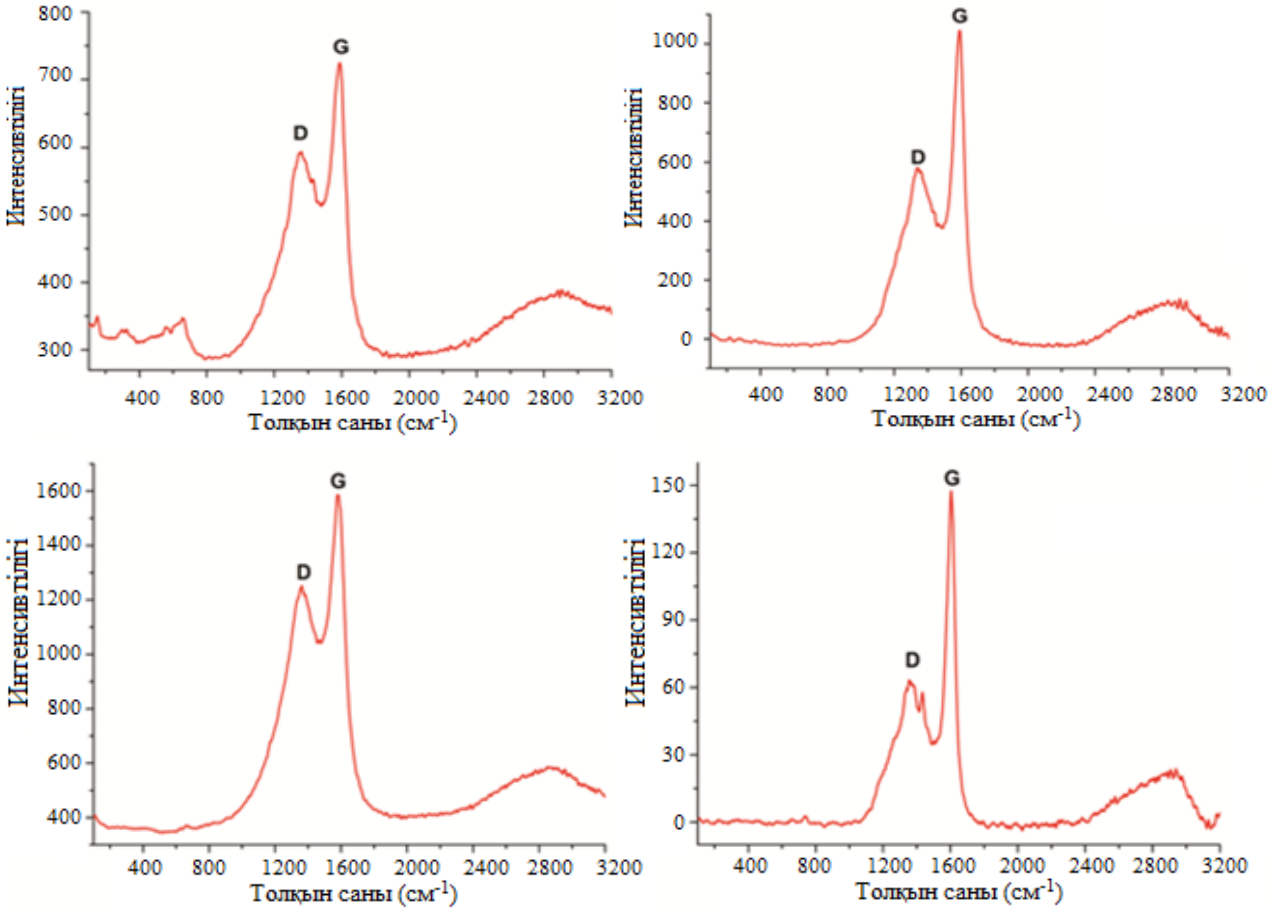
Катализаторсыз және 1%Mo1%W/цеолит катализаторы қатысында жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде алынған қатты көміртегі қалдықтарының элементтік құрамы төмен вакуумды сканерлейтін электронды микроскоптың көмегімен анықталды (24-кесте).

Кесте24 – Қатты көміртегі қалдықтарының элементтік құрамы

Элементтік құрамы (мас.%)											
C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
Катализаторсыз											
89,84	3,32	0,07	0,33	0,67	0,03	2,13	0,16	0,19	0,24	0,43	2,59
1%Mo1%W/цеолиткатализаторы											
86,05	5,16	0,25	0,57	1,21	0,05	2,47	0,21	0,27	0,32	0,52	2,92

Полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу процесінде 1%Mo1%W/цеолит катализаторының негізгі бөлігі қатты қалдық құрамында қалады, өйткені көміртегі қалдықтарындағы O, Mg, Al, Si, K, Ca және Fe сияқты элементтердің мөлшері артады. Сондай-ақ, элементтік талдау бойынша, полимер қалдықтары бойынша жүргізілген тәжірибе нәтижелеріндегі қалдық құрамына P, Cl және Zn сияқты элементтер кіреді деп қорытынды жасауға болады. Автошина өндірісінде мырыш оксиді вулканизация активаторы ретінде қолданылатыны белгілі, ол материалдың созылу беріктігін және оның абразияға және ыдырауға төзімділігін арттырады [131]. Айта кету керек, қатты қалдықтағы күкірт мөлшері катализатор қатысында жүргізілген зерттеуде артады, бұл катализаторсыз процеспен салыстырғанда осы катализатордың қатысуымен алынған сұйық өнімдердегі күкірттің төмен болу себебімен түсіндіріледі.

Раман спектроскопиясы көміртегі негізіндегі материалдардың құрылымын сипаттау үшін кеңінен қолданылатын әдіс. Осыған байланысты процестерден алынған қатты көміртегі қалдықтарының құрылымын зерттеу үшін Раман спектроскопиясы қолданылды: катализаторсыз және катализатор қатысында (63-сурет).



Сурет 63 – Қатты көміртегі қалдықтарының раман спектрлері: а) АШ (1%Mo1%W/цеолиткатализаторы); б) ПТ (1%Mo1%W/цеолиткатализаторы); в) АШ-ПТ (катализаторсыз); г) АШ-ПТ (1%Mo1%W/цеолиткатализаторы)

D және G шыңдары- – -қатты қалдықтардаsp^{2}гибридизациясы бар көміртек атомдарының тербелісін көрсетеді (63-сурет). G шыңы – С атомдарының жазықтықішілік тербелісі, ал D шыңы – құрылымдық ақаулардың болуына байланысты С атомдарының жазықтықішілік тербелісі. D және G шыңдарының қарқындылығы (I) көміртегі материалдарының құрылымындағы ақаулардың мөлшерін береді. D және G шыңдарының интенсивтілік коэффициенті неғұрлым үлкен болса, көміртегі құрылымында ақаулар соғұрлым көп болады. Осыған байланысты қатты көміртегі қалдықтарының құрылымын сипаттау үшін олардың D және G шыңдарының қарқындылық арақатынасының коэффициенттері 25-кестеде көрсетілді.

Кесте 25 – D және G шыңдарының интенсивтілік қатынасы

Процесс	I(D)/I(G)
АШ (1%Mo1%W/цеолит)	0,82
ПТ (1%Mo1%W/цеолит)	0,56
АШ-ПТ (катализаторсыз)	0,79
АШ-ПТ (1%Mo1%W/цеолит)	0,43

25-кестеге сәйкес 1%Mo1%W/цеолит катализаторының қатысында мұнайдың ауыр қалдығымен автошина қалдығын термокаталитикалық өңдеу процесінен алынған қатты қалдық I(D) және I(G) шыңдарының ең төмен арақатынасына ие, бұл оның құрылымының басқаларына қарағанда кристалдылығын сипаттайды. Сонымен қатар, бұл оның кокстеу процесінде қолдануға жарамдылығын растайды. Мәліметтерге сәйкес, қатты көміртегі қалдықтары тиісті өңдеуден кейін әртүрлі электродтар, толтырғыштар, модификаторлар, сорбенттер және басқа заттарды алу үшін қолданыла алады деп қорытынды жасауға болады.

Осылайша, физика-химиялық әдістер ауыр мұнай қалдықтары бар полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеуден алынған өнімдер құнды болып табылатындығын және отын, органикалық қосылыстардың, сорбенттердің, толтырғыштардың және т. б. көзі ретінде қолданыла алатындығын көрсетті.

Жүргізілген зерттеулерге сәйкес дәстүрлі технология мен әзірленген технологиялар арасындағы айырмашылықтар 26-кестеде көрсетілген. Салыстыру арқылы әзірленген технологияның артықшылықтары айтарлықтай екені анықталды.

Кесте 26 – Полимер қалдықтарын өңдеудің дәстүрлі және әзірленген технологияларын салыстыру

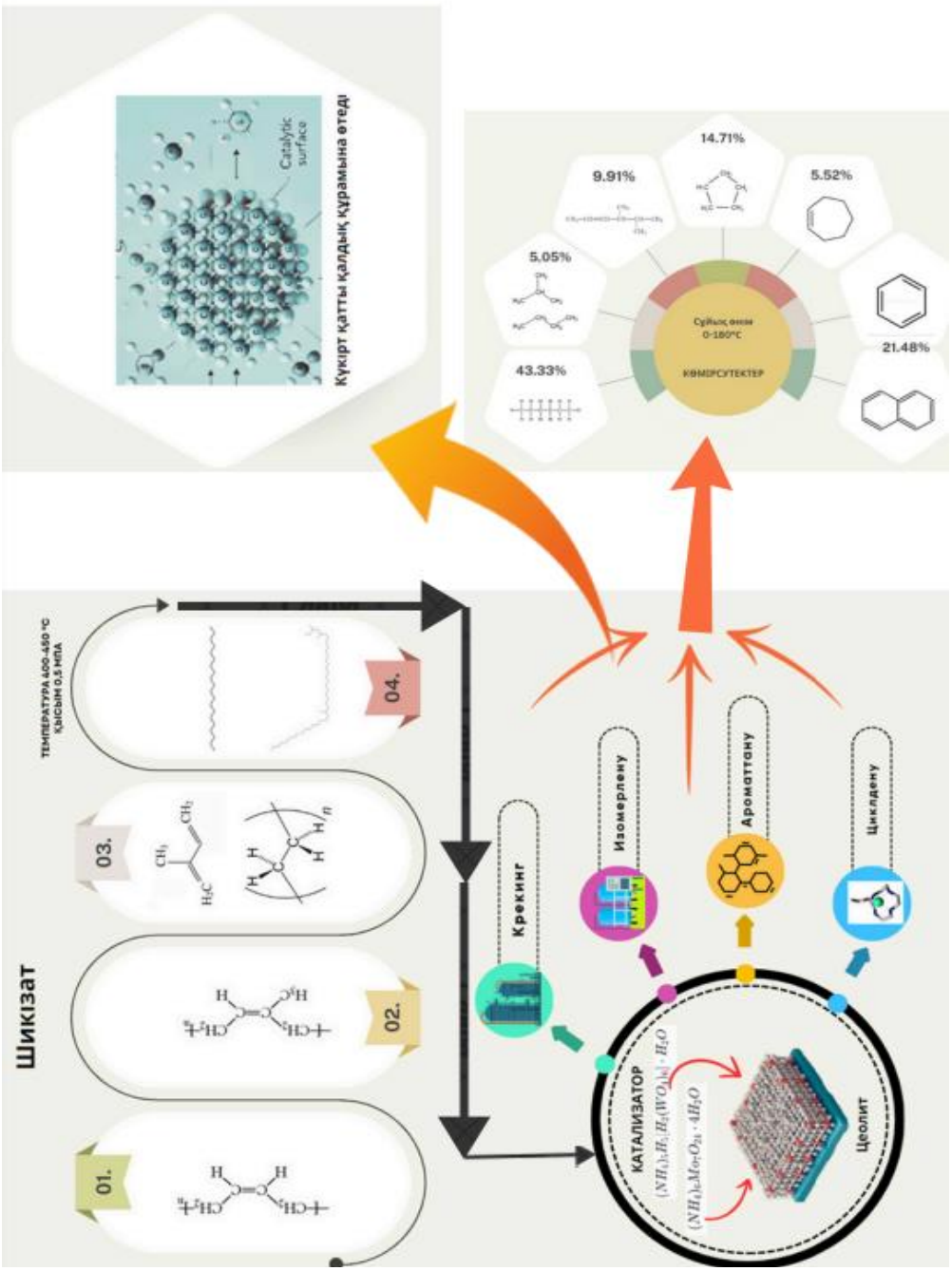
Процесс параметрлері	Дәстүрлі технология	Әзірленген технология
Шикізат	Полимер қалдықтары	Полимер қалдықтары
Процесс температурасы	>400 °C (430-450)	450 °C
Процесс уақыты	60 минут	15-60 минут
Бастапқы қысым	2 МПа	0,5 МПа
Катализатор	Al-SBA-16	композитті катализатор
СӨШ	~50 %	60-67 %

Лабильді электрондардың болуы әсерінен катализатордың белсенді орталықтарында хемосорбцилану қабілетіне байланысты алкендердің крекинг процесі жеңіл өтеді. Каталитикалық крекинг С-С байланыстарының үзілуі орын алады (қос байланысқа қатысты 3-позиция). Бұл жағдайда алкен молекуласынан қарапайым жағдайда екі алкен молекуласы түзіледі:

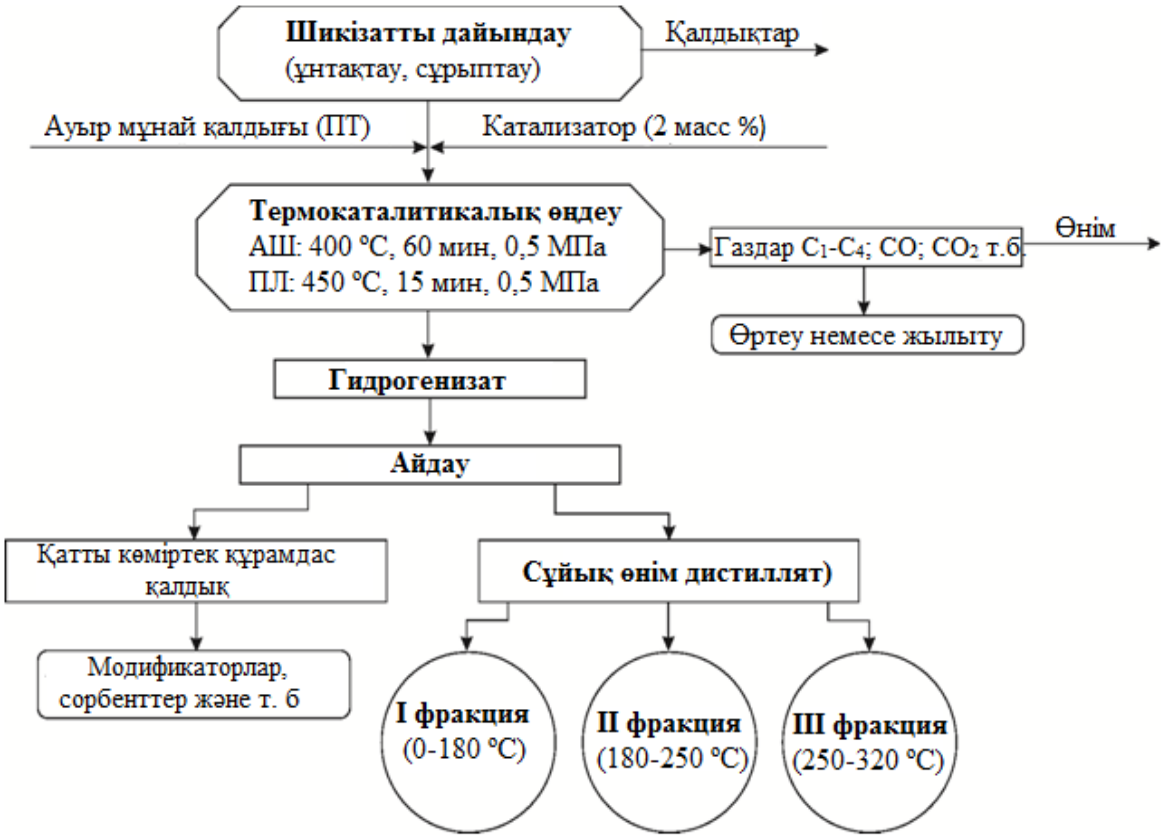
$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2 - CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + CH_3\text{-}CH{=}CH_2$$

Біріншілік карбкатиондар екіншілікке изомерленіп, кейін олардың бөлінуі жүретіндіктен каталитикалық крекингтың газтәріздес өнімдерінде пропиленнің айтарлықтай мөлшері түзіледі.

Диссертациялық зерттеу нәтижелерінің негізінде құрамында көміртегі бар тұрмыстық-өндірістік қалдықтарды ауыр мұнай қалдығымен біріктіре отырып термокаталитикалық өңдеудің механизмі мен принципиалды сызбасы жасалды (64-сурет).



Сурет 64 – Құрамында көміртегі бар қалдықтарды термокаталитикалық өңдеудіңмеханизмі (а) және принципиалды схемасы (ә), парақ 1



ә

Сурет 64, парақ 2

Зерттеу нәтижелері бойынша табиғи цеолит қатысында ауыр мұнай қалдығы ментозған автошиналар мен пластмассаларды баламалы мотор отындары мен бағалы органикалық қосылыстарға термокаталитикалық өңдеу процесінде кешенді қалдықсыз технологияны әзірлеу үшін жаңа тәсілдер ұсынылды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген зерттеулер мен нәтижелер келесі қорытынды жасауға мүмкіндік береді:

1. Полимер қалдықтарын мотор отындары мен құнды органикалық қосылыстарға термокаталитикалық өңдеу процесі үшін "Тайжүзген" кен орнының табиғи цеолиті негізіндегі қолжетімді, арзан және жоғары белсенді композитті катализаторлар алғаш рет синтезделді.

2. Автошина және полимер қалдықтарын термокаталитикалық гидрогендеу процесіне температура, тәжірибе ұзақтығы, қалдық пен пастатүзгіш арақатынасы, табиғи цеолитті ауыспалы валентті металдармен модифицирлеу мөлшерінің әсерлері зерттелінді және процесті жүргізудің қолайлы жағдайлары анықталып, материалдық балансы құрылды.

3. Полимер қалдықтарын ауыр мұнай қалдығымен бірге термокаталитикалық өңдеу процесі үшін 2,0%Mo/цеолит (61,56%), 2,0%W/цеолит (60,14 %), 1%Mo1%W/цеолит (69,71 %) катализаторлары жоғары сұйық өнімдер шығымына активтілік көрсетеді. Тайжүзген табиғи цеолитін ауыспалы валентті металдармен модификациялау арқылы меншікті бет 2,1-ден (активтелген цеолит) 6,1 $м^2/г$ -ге (1%Mo1%W/цеолит) артатындығы және мезокеуекті формада каталитикалық активтілік көрсететіндігіанықталды.

4. Қайнау температурасы 453 К дейінгі және 453-523 К аралығында мотор отындарының топтық және жеке химиялық құрамы анықталды. Бензин фракциясының құрамында қалыпты парафиндер (42,01%), изо-парафиндер (12,54 %), олефиндер (17,0 %), ароматты көмірсутектер (15,59 %) бар. Қайнау температурасы 453-593 К фракциясында негізінен парафинді, нафтенді, ароматты көмірсутектер болғандықтан тиімді сутек доноры ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Процесс нәтижесінде күкірт мөлшері қатты қалдықта (2,13 %-дан 2,47 %-ға) артады, сұйық өнімдерде (0,097 - 0,038 мас.%)төмендейді.

5. Зерттеу нәтижелері бойынша табиғи цеолит қатысында ауыр мұнай қалдығы ментозған автошиналар мен пластмассаларды баламалы мотор отындары мен бағалы органикалық қосылыстарға термокаталитикалық өңдеу процесінде кешенді аз қалдықты технологияны әзірлеу үшін жаңа мүмкіндіктер ұсынылды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Vargas A.M. et al. Surfactant-modified natural zeolites as carriers for diclofenac sodium release: A preliminary feasibility study for pharmaceutical applications // Mater. Chem. Phys. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 256. P. 123644.
2. Barrer R.M. Natural zeolites // Zeolites. Elsevier, 1986. Vol. 6, № 1. P. 72.
3. Corminboeuf C., Tran F., Weber J. The role of density functional theory in chemistry: Some historical landmarks and applications to zeolites // J. Mol. Struct. THEOCHEM. Elsevier, 2006. Vol. 762, № 1–3. P. 1–7.
4. Zones S.I. et al. Studies on the use of faujasite as a reagent to deliver silica and alumina in building new zeolite structures with organo-cations // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier B.V., 2020. Vol. 300. P. 110162.
5. Palčić A., Catizzone E. Application of nanosized zeolites in methanol conversion processes: A short review // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. Elsevier B.V., 2021. Vol. 27. P. 100393.
6. Li Y., Li L., Yu J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry // Chem. Elsevier Inc, 2017. Vol. 3, № 6. P. 928–949.
7. Kianfar E. et al. Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: A review // Microchemical Journal. Elsevier Inc., 2020. Vol. 156. P. 104822.
8. Mortier W.J., Pluth J.J., Smith J. V. Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework II dehydrated hydrogen-ptilolite // Mater. Res. Bull. Pergamon, 1975. Vol. 10, № 12. P. 1319–1325.
9. Muraoka K., Chaikittisilp W., Okubo T. Energy Analysis of Aluminosilicate Zeolites with Comprehensive Ranges of Framework Topologies, Chemical Compositions, and Aluminum Distributions // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, № 19. P. 6184–6193.
10. Tran Y.T. et al. Natural zeolite and its application in concrete composite production // Compos. Part B Eng. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 165. P. 354–364.
11. Grigoryan F. et al. 01-P-16 - Physical-chemical and adsorptive properties of Armenia natural zeolites. Elsevier, 2001. Vol. 135. P. 243.
12. Yin X. et al. Ultrasonic-pretreated hydrothermal synthesis of less dense zeolite CHA from the transformation of zeolite T // Ultrason. Sonochem. Elsevier, 2023. Vol. 100. P. 106598.
13. Sayehi M., Delahay G., Tounsi H. Synthesis and characterization of ecofriendly materials zeolite from waste glass and aluminum scraps using the hydrothermal technique // J. Environ. Chem. Eng. Elsevier, 2022. Vol. 10, № 6. P. 108561.
14. Abdul-Raouf M.E. et al. Thermochemical recycling of mixture of scrap tyres and waste lubricating oil into high caloric value products // Energy Convers. Manag. Pergamon, 2010. Vol. 51, № 6. P. 1304–1310.
15. Wu D. et al. Mixed Molybdenum Oxides with Superior Performances as an Advanced Anode Material for Lithium-Ion Batteries // Sci. Rep. 2017. Vol. 7, № February. P. 1–9.
16. Kumar R. et al. Growth of MoS2–MoO3 Hybrid Microflowers via Controlled Vapor Transport Process for Efficient Gas Sensing at Room Temperature // Adv. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 5, № 10.

17. Шелимов Б.Н. Нетрадиционные методы активации оксидных катализаторов с нанесенными ионами переходных металлов. P. 57–70.
18. Singh B., Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation // Polymer Degradation and Stability. Elsevier, 2008. Vol. 93, № 3. P. 561–584.
19. Ohkita H. et al. Acid Properties of Silica-Alumina Catalysts and Catalytic Degradation of Polyethylene // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. Vol. 32, № 12. P. 3112–3116.
20. Cerqueira H.S. et al. Influence of coke on the acid properties of a USHY zeolite // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Sci B.V., 2000. Vol. 38, № 2–3. P. 197–205.
21. Climent M.J. et al. Zeolites as catalysts in organic reactions: Condensation of aldehydes with benzene derivatives // J. Catal. Academic Press, 1991. Vol. 130, № 1. P. 138–146.
22. Hirschler A.E. The measurement of catalyst acidity using indicators forming stable surface carbonium ions // J. Catal. Academic Press, 1963. Vol. 2, № 5. P. 428–439.
23. Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C. Influence of zeolite factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5 // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Sci B.V., 2000. Vol. 37, № 1–2. P. 1–8.
24. Miranda M. et al. Pyrolysis of rubber tyre wastes: A kinetic study // Fuel. Elsevier, 2013. Vol. 103. P. 542–552.
25. de Sousa F.D.B. et al. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 138. P. 169–181.
26. Derakhshan Z. et al. A new recycling technique for the waste tires reuse // Environ. Res. Academic Press Inc., 2017. Vol. 158. P. 462–469.
27. Zhang J. et al. Regulation of volatile reactions through thermal/catalytic cracking during scrap tires pyrolysis for high-valued chemicals production // Energy. Pergamon, 2024. Vol. 294. P. 130807.
28. Goksal F.P. An economic analysis of scrap tire pyrolysis, potential and new opportunities // Heliyon. Elsevier, 2022. Vol. 8, № 11. P. e11669.
29. Hossain M.S. et al. Characterization, performance assessment, techno-economic potential, and process optimization of scrap tire pyrolysis in Bangladesh // J. Clean. Prod. Elsevier, 2023. Vol. 421. P. 138522.
30. Kohli K. et al. Hydrocracking of heavy crude/residues with waste plastic // J. Anal. Appl. Pyrolysis. Elsevier B.V., 2019. Vol. 140. P. 179–187.
31. Kumar Jha K., Kannan T.T.M. Recycling of plastic waste into fuel by pyrolysis - a review // Mater. Today Proc. Elsevier BV, 2020. Vol. 37. P. 3718–3720.
32. Shao J., Li J., Liu G. Vertical integration, recycling mechanism, and disadvantaged independent suppliers in the renewable obligation in the UK // Energy Econ. Elsevier B.V., 2021. Vol. 94. P. 105093.
33. Nguyen K.Q. et al. Long-term testing methods for HDPE pipe - advantages and disadvantages: A review // Eng. Fract. Mech. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 246. P. 107629.
34. Banu J.R. et al. Impervious and influence in the liquid fuel production from

municipal plastic waste through thermo-chemical biomass conversion technologies - A review // Sci. Total Environ. Elsevier B.V., 2020. Vol. 718. P. 137287.
35. Khodadadi M.R. et al. Recent advances on the catalytic conversion of waste cooking oil // Molecular Catalysis. Elsevier B.V., 2020. Vol. 494. P. 111128.
36. Dogu O. et al. The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions // Prog. Energy Combust. Sci. Pergamon, 2021. Vol. 84. P. 100901.
37. Wang Z. et al. Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review // Progress in Energy and Combustion Science. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 84. P. 100899.
38. 05/00913 Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation // Fuel Energy Abstr. Elsevier BV, 2005. Vol. 46, № 2. P. 131–132.
39. Ahmad I. et al. Catalytic efficiency of some novel nanostructured heterogeneous solid catalysts in pyrolysis of HDPE // Polym. Degrad. Stab. Elsevier, 2013. Vol. 98, № 12. P. 2512–2519.
40. Jelonek Z. et al. Environmental implications of the quality of charcoal briquettes and lump charcoal used for grilling // Sci. Total Environ. Elsevier B.V., 2020. Vol. 747. P. 141267.
41. Park S.S. et al. Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor // J. Anal. Appl. Pyrolysis. Elsevier B.V., 2012. Vol. 97. P. 29–38.
42. Aboulkas A., El harfi K., El Bouadili A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms // Energy Convers. Manag. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 51, № 7. P. 1363–1369.
43. Abnisa F., Wan Daud W.M.A. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil // Energy Convers. Manag. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 87. P. 71–85.
44. 05/00491 Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation // Fuel Energy Abstr. Elsevier BV, 2005. Vol. 46, № 1. P. 64.
45. Santos J. et al. Recycling waste plastics in roads: A life-cycle assessment study using primary data // Sci. Total Environ. Elsevier B.V., 2021. Vol. 751. P. 141842.
46. Munir D., Irfan M.F., Usman M.R. Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 90, № February. P. 490–515.
47. Lee W.-T. et al. Catalytic hydrocracking of synthetic polymers into grid-compatible gas streams // Cell Reports Phys. Sci. Elsevier BV, 2021. Vol. 2, № 2. P. 100332.
48. Saxena A., Sharma H., Rathi G. Conversion of Waste Plastic to Fuel: Pyrolysis-An Efficient Method: A Review. 2017. № February 2017. P. 3–7.
49. Munir D. et al. Hydrocracking of a plastic mixture over various micro-mesoporous composite zeolites // Powder Technol. Elsevier B.V., 2017. Vol.

316. P. 542–550.
50. Chen R. et al. Pyrolysis kinetics and reaction mechanism of representative non-charring polymer waste with micron particle size // Energy Convers. Manag. Elsevier, 2019. Vol. 198, № May. P. 111923.
51. Siddiqui M.N. et al. Pyrolysis mechanism and thermal degradation kinetics of poly(bisphenol A carbonate)-based polymers originating in waste electric and electronic equipment // J. Anal. Appl. Pyrolysis. Elsevier B.V., 2018. Vol. 132. P. 123–133.
52. Fuentes-Ordóñez E.G. et al. Mechanism and kinetics in catalytic hydrocracking of polystyrene in solution // Polym. Degrad. Stab. 2016. Vol. 124. P. 51–59.
53. Chen R. et al. Comparative study on synergistic effects in co-pyrolysis of tobacco stalk with polymer wastes: Thermal behavior, gas formation, and kinetics // Bioresour. Technol. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 292. P. 121970.
54. KLAIMY S. et al. Recycling of plastic waste using flash pyrolysis – Effect of mixture composition // Polym. Degrad. Stab. Elsevier, 2021. P. 109540.
55. Mangesh V.L. et al. Experimental investigation to identify the type of waste plastic pyrolysis oil suitable for conversion to diesel engine fuel // J. Clean. Prod. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 246. P. 119066.
56. Li Q. et al. Progress in catalytic pyrolysis of municipal solid waste // Energy Conversion and Management. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 226. P. 113525.
57. Zmierczak W., Xiao X., Shabtai J. Depolymerization-liquefaction of plastics and rubbers. 2. Polystyrenes and styrene-butadiene copolymers // Fuel Process. Technol. Elsevier, 1996. Vol. 49, № 1-3 SPEC. ISS. P. 31–48.
58. Serrano D.P. et al. Thermal and catalytic cracking of a LDPE-EVA copolymer mixture // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Elsevier, 2003. Vol. 68–69. P. 481–494.
59. Miskolczi N. et al. Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons // Polym. Degrad. Stab. Elsevier, 2004. Vol. 86, № 2. P. 357–366.
60. Huffman G.P. et al. Direct liquefaction of waste plastics and coliquefaction of waste plastics with coal // Coal Sci. Technol. Elsevier, 1995. Vol. 24, № C. P. 1519–1522.
61. Garforth A. et al. Catalytic degradation of high density polyethylene: An evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis // Thermochim. Acta. Elsevier, 1997. Vol. 294, № 1. P. 65–69.
62. Zhang Q. et al. Dual closed-loop chemical recycling of synthetic polymers by intrinsically reconfigurable poly(disulfides) // Matter. Elsevier BV, 2021.
63. Dorigato A. Recycling of polymer blends // Adv. Ind. Eng. Polym. Res. Elsevier, 2021.
64. Utekar S. et al. Comprehensive study of recycling of thermosetting polymer composites – Driving force, challenges and methods // Composites Part B: Engineering. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 207. P. 108596.
65. Weiland F. et al. Aspects of chemical recycling of complex plastic waste via the gasification route // Waste Manag. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 126. P. 65–77.
66. Baena-González J. et al. Chemical recycling of plastic waste: Bitumen,

solvents, and polystyrene from pyrolysis oil // Waste Manag. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 118. P. 139–149.
67. Dogu O. et al. The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions // Prog. Energy Combust. Sci. Pergamon, 2021. Vol. 84. P. 100901.
68. Gopinath K.P. et al. A critical review on the influence of energy, environmental and economic factors on various processes used to handle and recycle plastic wastes: Development of a comprehensive index // Journal of Cleaner Production. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 274. P. 123031.
69. Raza S. et al. Biomass furfural-derived green polymer microspheres: Synthesis and applications for the removal of environmental pollutants from wastewater // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier B.V., 2021. Vol. 318. P. 110966.
70. Sternberg J., Sequerth O., Pilla S. Green chemistry design in polymers derived from lignin: review and perspective // Progress in Polymer Science. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 113. P. 101344.
71. Plastics Design Library (PDL) PDL Handbook Series // Plasticizers Derived from Post-Consumer PET. Elsevier, 2020. P. ii.
72. Aznar M.P. et al. Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant // Fuel Process. Technol. Elsevier, 2006. Vol. 87, № 5. P. 409–420.
73. Hanchate N. et al. Biomass gasification using dual fluidized bed gasification systems: A review // Journal of Cleaner Production. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 280. P. 123148.
74. Previati G., Kaliske M. Crack propagation in pneumatic tires: Continuum mechanics and fracture mechanics approaches // Int. J. Fatigue. Elsevier, 2012. Vol. 37. P. 69–78.
75. Kennedy J.., Thorley M. Antioxidants: in Science, Technology, Medicine and Nutrition; G. Scott; Albion Publishing, Chichester, 1997, 334 pages, ISBN 1-898563-31-4, £70.00 // Carbohydr. Polym. Elsevier BV, 1999. Vol. 40, № 4. P. 299.
76. Spencer K.E. Antioxidants in Science Technology, Medicine and Nutrition // Food Res. Int. Elsevier BV, 2002. Vol. 35, № 5. P. 495–496.
77. Xu L. et al. Impact of incubation on nutritional and antioxidant properties of defatted adlay (Coix lachryma-jobi L.) bran // LWT. Academic Press, 2021. Vol. 137. P. 110463.
78. Du S., Yuan S., Zhou Q. Numerical investigation of co-gasification of coal and PET in a fluidized bed reactor // Renew. Energy. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 172. P. 424–439.
79. Ebrahiminejad M., Karimzadeh R. Hydrocracking and hydrodesulfurization of diesel over zeolite beta-containing NiMo supported on activated red mud // Adv. Powder Technol. Society of Powder Technology Japan, 2019. Vol. 30, № 8. P. 1450–1461.
80. Sardon H., Dove A.P. Plastics recycling with a difference: A novel plastic with useful properties can easily be recycled again and again // Science. American Association for the Advancement of Science, 2018. Vol. 360, № 6387. P. 380–

381.
81. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // Sci. Adv. American Association for the Advancement of Science, 2017. Vol. 3, № 7.
82. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made - Supplementary Information // Sci. Adv. 2017. Vol. 3, № 7. P. 19–24.
83. Önenç S. et al. Copyrolysis of scrap tires with oily wastes // J. Anal. Appl. Pyrolysis. Elsevier B.V., 2012. Vol. 94. P. 184–189.
84. Fang Y., Zhan M., Wang Y. The status of recycling of waste rubber // Mater. Des. 2000. Vol. 22, № 2. P. 123–127.
85. Williams P.T., Brindle A.J. Fluidised bed pyrolysis and catalytic pyrolysis of scrap tyres // Environ. Technol. (United Kingdom). 2003. Vol. 24, № 7. P. 921–929.
86. Shah J., Jan M.R., Mabood F. Catalytic conversion of waste tyres into valuable hydrocarbons // J. Polym. Environ. 2007. Vol. 15, № 3. P. 207–211.
87. Sister V.G. et al. Catalytic pyrolysis of polymeric mixtures // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 85, № 6. P. 1091–1093.
88. Williams P.T., Brindle A.J. Catalytic pyrolysis of tyres: Influence of catalyst temperature // Fuel. Elsevier, 2002. Vol. 81, № 18. P. 2425–2434.
89. Dũng N.A., Wongkasemjit S., Jitkarnka S. Effects of pyrolysis temperature and Pt-loaded catalysts on polar-aromatic content in tire-derived oil // Appl. Catal. B Environ. Elsevier, 2009. Vol. 91, № 1–2. P. 300–307.
90. Akpanudoh N.S., Gobin K., Manos G. Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content // J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier, 2005. Vol. 235, № 1–2. P. 67–73.
91. Sakata Y., Uddin M.A., Muto A. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts // J. Anal. Appl. Pyrolysis. Elsevier Science Publishers B.V., 1999. Vol. 51, № 1. P. 135–155.
92. Corma A. et al. The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts // J. Catal. Academic Press, 1985. Vol. 93, № 1. P. 30–37.
93. Manos G., Garforth A., Dwyer J. Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39, № 5. P. 1198–1202.
94. Amin N. et al. Municipal solid waste treatment for bioenergy and resource production: Potential technologies, techno-economic-environmental aspects and implications of membrane-based recovery // Chemosphere. Pergamon, 2023. Vol. 323. P. 138196.
95. Hou Q. et al. Upcycling and catalytic degradation of plastic wastes // Cell Reports Phys. Sci. Cell Press, 2021. Vol. 2, № 8. P. 100514.
96. Mohanty A. et al. Pyrolysis of waste oils for biofuel production: An economic and life cycle assessment // Fuel Commun. Elsevier, 2024. Vol. 18. P. 100108.
97. Bhatt M. et al. Valorization of solid waste using advanced thermo-chemical process: A review // J. Environ. Chem. Eng. Elsevier, 2021. Vol. 9, № 4. P.

105434.
98. El Bari H. et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Recent advances and comprehensive overview // J. Anal. Appl. Pyrolysis. Elsevier, 2024. Vol. 178. P. 106390.
99. Akhmetova F. et al. Recycling of waste plastics to liquid fuel mixture over composite zeolites catalysts // Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ. 2021. № 2. P. 12–18.
100. Li B., Liang W., He Z. Study on high-strength composite portland cement with a larger amount of industrial wastes // Cem. Concr. Res. Pergamon, 2002. Vol. 32, № 8. P. 1341–1344.
101. Аубакиров Е., Бурханбеков К., Ташмухамбетова Ж., Сасыкова Л., Ахметова Ф. Бидайбай Ж. Определение кинетики потери массы образцов отхода автошины и тяжелого остатка нефти по результатам тга с использованием интегрального метода coats-redfern // Вестник КБТУ. 2020. Vol. 17, № 3. P. 27–33.
102. López F.A. et al. Kinetics of the thermal degradation of granulated scrap tyres: A model-free analysis // Medziagotyra. 2013. Vol. 19, № 4. P. 403–408.
103. Williams P.T., Besler S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components // Fuel. Elsevier, 1995. Vol. 74, № 9. P. 1277–1283.
104. Ran S. et al. Improvement of the thermal and thermo-oxidative stability of high-density polyethylene by free radical trapping of rare earth compound // Thermochim. Acta. Elsevier, 2015. Vol. 612. P. 55–62.
105. Cuadri A.A., Martín-Alfonso J.E. The effect of thermal and thermo-oxidative degradation conditions on rheological, chemical and thermal properties of HDPE // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 141. P. 11–18.
106. Barlow S.M., Raval R. Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality // Surf. Sci. Rep. North-Holland, 2003. Vol. 50, № 6–8. P. 201–341.
107. Kowalczyk P. et al. Porous structure of natural and modified clinoptilolites // J. Colloid Interface Sci. Academic Press, 2006. Vol. 297, № 1. P. 77–85.
108. Emami Moghaddam S.A. et al. Stability improvement of algal-alginate beads by zeolite molecular sieves 13X // Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V., 2019. Vol. 132. P. 592–599.
109. Nasrollahzadeh M. et al. A general synthetic method for the formation of arylaminotetrazoles using natural natrolite zeolite as a new and reusable heterogeneous catalyst // Tetrahedron. Pergamon, 2009. Vol. 65, № 51. P. 10715–10719.
110. Hernández-Beltrán N.A., Olguín M.T. Elemental composition variability of clinoptilolite-rich tuff after the treatment with acid phosphate solutions // Hydrometallurgy. Elsevier, 2007. Vol. 89, № 3–4. P. 374–378.
111. Akgül M., Karabakan A. Selective synthesis of monoolein with clinoptilolite // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier, 2010. Vol. 131, № 1–3. P. 238–244.
112. Fengtao F., Zhaochi F., Can L. UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism and assembly of molecular sieves // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39, № 12. P. 4794–4801.

113. Xiong G. et al. UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism of zeolite X // Microporous Mesoporous Mater. 2001. Vol. 42, № 2–3. P. 317–323.
114. Aubakirov Y.A. et al. Thermo-catalytic processing of polymer waste over catalysts on the basis of natural zeolite from the tayzhuzgen field (Kazakhstan) modified by molybdenum // Rasayan J. Chem. 2019. Vol. 12, № 4. P. 1701–1709.
115. Lu J. et al. Harnessing Radical Chemistry via Electrochemical Transition Metal Catalysis // iScience. Elsevier Inc., 2020. Vol. 23, № 12. P. 101796.
116. Ахметова Ф., Аубакиров Е., Ташмухамбетова Ж., Сасыкова Л., Бурханбеков К. К.А. Көмірсутекті қалдықтарды термокаталитикалық гидрогендеу процесі үшін табиғи цеолитке отырғызылған вольфрам катализаторларын зерттеу // КБТУ Хабаршысы. 2020. Vol. 17, № 2. P. 36–43.
117. Busca G. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier B.V., 2017. Vol. 254. P. 3–16.
118. Brunauer S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases // J. Am. Chem. Soc. 1940. Vol. 62, № 7. P. 1723–1732.
119. Emmett H. AND PAUL f the criticism were here The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Areas of Various Adsorbents. P. 2682–2689.
120. Li J. et al. Formation of WO3 nanotube-based bundles directed by NaHSO 4 and its application in water treatment // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1, № 4. P. 1246–1253.
121. Bai S. et al. Synthesis mechanism and gas-sensing application of nanosheet-assembled tungsten oxide microspheres // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2, № 21. P. 7927–7934.
122. Huang K. et al. Controllable synthesis of hexagonal WO3 nanostructures and their application in lithium batteries // J. Phys. D. Appl. Phys. 2008. Vol. 41, № 15.
123. Sadenova M.A., Utegenova M.E., Klemeš J.J. Synthesis of new materials based on metallurgical slags as a contribution to the circular economy // Clean Technol. Environ. Policy. Springer Berlin Heidelberg, 2019. Vol. 21, № 10. P. 2047–2059.
124. Wdowin M. et al. The conversion technology of fly ash into zeolites // Clean Technol. Environ. Policy. 2014. Vol. 16, № 6. P. 1217–1223.
125. Salkar A. V., Bhosale S. V., Morajkar P.P. Nanostructured WO3−x based advanced supercapacitors for sustainable energy applications // Adv. Met. Oxides their Compos. Emerg. Appl. Elsevier, 2022. P. 213–238.
126. Akhmetova F., Aubakirov Ye., Sassykova L. A.H. Research of composite catalysts for the process of thermocatalytic hydrogenation processing of plastic waste // Int. J. Biol. Chem. 2020. Vol. 13, № 1. P. 177–181.
127. Аубакиров Е., Ташмухамбетова Ж., Ахметова Ф. Б.К., Сасыкова Л. Т.Н. Табиғи цеолитке отырғызылған молибден катализаторы қатысында полимер қалдықтарын гидрогенизациялық термокатализдік өңдеу // КБТУ

Хабаршысы. 2018. Vol. 15, № 1. P. 22–27.
128. Martínez J.D. et al. Waste tyre pyrolysis - A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 23. P. 179–213.
129. Lombardi L., Carnevale E., Corti A. A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste // Waste Manag. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 37. P. 26–44.
130. Аубакиров Е., Ахметова Ф., Ташмухамбетова Ж. Сасыкова Л. Полимер қалдықтарын гидрогенизациялық термокатализдік өңдеу процестері үшін Тайжүзген табиғи цеолиті негізіндегі катализаторларды зерттеу // ҚазҰТЗУ Хабаршысы. 2019. Vol. 5, № 135. P. 694–697.
131. Uçar S. et al. Copyrolysis of scrap tires with waste lubricant oil // Fuel Process. Technol. Elsevier, 2005. Vol. 87, № 1. P. 53–58.