АННОТАЦИЯ

философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін
"6D074000-Наноматериалдар және нанотехнологиялар"
білім беру бағдарламасы бойынша
Айтуған Айзат Нағметоллақызының
"Көмірсутектерді гидрлеу процесіне арналған наноқұрылымды
катализаторлар" тақырыбындағы диссертациялық жұмысына

Жұмыстың жалпы сипаттамасы: Диссертация отандық шикізат негізінде ацетиленді этиленге дейін селективті гидлеу реакциясына қолдануға мүмкіндік беретін, әр түрлі табиғи тасымалдағышқа отырғызылған, карбонизациялау процессі арқылы наноқұрылымды кобальт катализаторларын алуға, оны ары қарай реакциядағы белсенділігі мен селективтілігін анықтау мақсатында физико-химиялық қасиеттерін эксперименталды зерттеуге арналады.

Жұмыстың өзектілігі: Газ тәріздес қанықпаған көмірсутектерді алу үшін пропанның, бутанның термиялық және каталитикалық крекинг процестерімен қатар мұнай фракцияларының пиролиз процесі қолданылады. Пирогаздардың құрамына алкандар, алкендер және алкиндер (ацетиленді көмірсутектер) кіреді. Олардың ішіндегі ең құндылары полимерлі материалдарды өндіру үшін қолданылатын этилен мен пропилен. Полиэтилен мен полипропиленді өндіру үшін шикізаттың жоғары тазалық дәрежесі (ацетиленнің мөлшері 10 ppm аспауы керек) болуы талап етіледі, өйткені өндірісте құрамында алкиндер бар полимерлер тізбектің аяқталуына және полимердің молекулалық салмағының төмендеуіне әкелуі мүмкін. Елімізде көмірсутек ресурстарын пайдалану саласы нашар дамыған, көмірсутегі шикізатын технологиялық процеске енгізу оның өнімдерінің нарықтық құнын шамамен 2 есеге арттырады; Сондықтан табиғи, ілеспе мұнай газдары мен газ конденсаттарының компоненттері болып табылатын көмірсутектерден олефиндерді синтездеудің жаңа катализаторлары мен процестерін жасау Қазақстан экономикасын дамыту үшін ғылыми және қолданбалы мәнге ие. Бұл мәселені шешу таңдаулы каталитикалық қасиеттері бар наноқұрылымды катализаторларды алу арқылы мүмкін болады [5].

Этан-этилен фракциясын ацетилен қоспаларынан тазарту үшін оны каталитикалық гидрлеуге ұшыратады. Бұл процесс үшін γ-алюминий оксиді, белсендірілген көмір (МА-15, ПУ-2, ХПУ-1, G -58E) негізіндегі жоғары белсенді палладий катализаторлары кеңінен қолданылады. Олардың негізгі кемшіліктері: механикалық беріктігінің төмен болуы; өзіндік құнының жоғары болуы; «органикалық май» түзілуіне байланысты этилен мен ацетиленнің олигомерленуінің жанама реакцияларының пайда болуы. Белсенділігі бойынша өнеркәсіпте белгілі және кеңінен қолданылатын катализаторлармен бірдей қасиетке ие наноқұрылымы бар, бірақ

механикалық беріктігі жоғары, құны төмен және селективтілігі жоғары отандық шикізат негізінде жасалған наноқұрылымды металлкатализаторларды әзірлеу қазіргі таңда өте өзекті мәселелердің бірі. Катализаторды өлшемдері 1-ден 100 нм-ге дейінгі бөлшектер түрінде дайындаған жағдайда, нанокатализатордың тиімділігі бірнеше есе арта түсетіні анықталды. Бұл нанобөлшектерден тұратын катализатордың меншікті бетінің ұлғаюымен ғана байланысты емес, сонымен қатар нанотехнологиялық әдістерін қолдану катализаторларды синтездеу барысында олардың морфологиясы мен құрылымын оңтайландыруға мүмкіндік береді. Каталитикалық гидрлеуді зерттеу кезінде туындайтын маңызды мәселе көмірсутектердің конверсиясын және катализаторлардың селективтілігін арттыру болып табылады.

Жұмыстың мақсаты: Бұл диссертациялық жұмыстың мақсаты ацетиленді каталитикалық гидрлеуде қолданатын, өте белсенді, мақсатты өнім бойынша жоғары селективті, өзіндік құны төмен, отандық шикізат негізінде наноқұрылымды карбонизацияланған катализаторлар алу және оларды ацетиленді этиленге дейін селективті гидрлеу процесіне қолдану, физико-химиялық қасиеттерінің өнімділігіне әсерін зерттеу

Диссертациялық жұмыстың міндеттері:

- Тасымалдағыштың морфологиясы мен физико-химиялық қасиеттері негізінде наноқұрылымды метал катализаторлары үшін тиімді тасымалдағышты іріктеу. Тасымалдағышты белсендірудің тиімді әдістерін орнату.
- Катализатор әзірлеудегі белсенді металды және оның оңтайлы концентрациясын анықтау. Карбонизация үдерісінің оңтайлы шарттарын анықтау.
- Карбонизацияланған наноқұрылымды кобальт катализаторларын синтездеу, карбонизацияланған наноқұрылымды кобальт катализаторларының морфологиялық сипаттамалары мен белсенділігінің арасындағы байланысты анықтау;
- Ацетиленді этиленге дейін селективті гидрлеу реакциясындағы оңтайлы технологиялық параметрлерін анықтау (температура, көлемдік жылдамдық, әрекеттесетін компоненттердің қатынастары) және әзірленген наноқұрылымды катализаторлардың морфологиясы мен физико-химиялық қасиеттері негізінде белсенділігі мен таңдамалылығын зерттеу.

Қорғауға арналған негізгі тұжырымдар:

Саз тасымалдағышын 10 % HNO_3 қышқылымен 1 сағат химиялық активтендіру каталитикалық белсенділігі жоғары (40 %) тасымалдағыш алуға мүмкіндік береді. Бұл кезде $Ca^{2+,}$ Na^{+}, Mg^{2+} алмасу катиондары сәйкесінше 92,3 %, 93,02 % және 46,61 % азайып, H^{+} және Al^{3+} катиондарының түзілуінен жаңа белсенді орталықтар пайда болуына байланысты каталитикалық қасиеттерінің артуына әкеледі.

5 % Co/Саз катализаторы қатысында ацетиленді селективті гидрлеуде мақсатты өнімнің жоғары шығымы 71 % алынатындығы анықталды, ол өлшемі 2-4,9 μm катализатор құрылымында алюмосиликатты фаза, кобальт оксидінің және кобальт бөлшектерінің болатындығына байланысты екені анықталды. 5 % Co/Саз катализаторын 450 ℃ температурада карбонизациялау кезінде этилен шығымын 89,62 % -ға жетеді, бұл кезде өлшемі 337-596 нм құрайтын наноөлшемді кобальт бөлшектерінің түзілетіндігі мәлім болды.

Катализатор құрамындағы кобальт мөлшерін 5 %-дан 7 %-ға арттырғанда мақсатты өнімнің шығымы 97 % құрайтындығы және диаметрі 11-24 nm көпқабырғалы каталитикалық белсенді, көміртекті наноталшықтардың болуы кобальттың дисперсиясын арттырып, өлшемі 57-230 нм кобальт бөлшектері түзілетіндігі анықталды.

Ацетиленнің жоғары конверсиясы (95 %) мынадай тиімді параметрлерде жүзеге асты: реакция қысымы - 20 атм., температура – 140 ℃, шикізаттың қатынасы $C_2H2:H_2$ - 1:1. Синтезделген 7 % кобальт/саз наноқұрылымды катализаторлардың үздіксіз 28 сағат жұмыс жасайтындығы анықталды, бұл наноөлшемді кобальттың беттік ауданының жоғары болуына байланысты белсенділігінің жоғарылығын және термиялық тұрақтылығын көрсетеді.

Зерттеу объектісі: Наноқұрылымды катализатор, саз, цеолит, алюминий оксиді, кобальт.

Зерттеу мәні: Ацетиленді этиленге дейін селективті гидрлеу

Зерттеу әдістемесі: Диссертациялық жұмысты орындау кезінде JEOL JSM-7000F өрістік эмиссиялық сканерлеуші электронды микроскоптың (СЭМ), Oxford Instruments X-Max 80T энергетикалық дисперсиялық спектрометр (EDS), JEOL 2100 жоғары ажыратымдылықтағы трансмиссиялық электронды микроскоп (ТЭМ), таңдалған аймақтық электронды дифракция (SAED), Рентгендік дифракциялық әдіс X'Pert PRO дифрактометрі (XRD), Shimadzu 8300 Фурье спектрометрі (ИҚ), термографиялық анализ (TGA 101, Labmen Instrument Technology Limited, Қытай), Рентгендік флуоресценттік әдіс Horiba Scientific (Япония), BET-адсорбция әдісі қолданылды. Реакция өнімдерін сапалық талдауы газ хроматографында жүргізілді. Нәтижелер сенімді және нақты әдістермен алынған деректерге негізделген.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы:

Ақмола облысы Шортанды ауданы Төңкеріс кен орны сазын 10 % HNO_3 қышқылымен 1 сағат химиялық активтендіру арқылы ацетиленді этиленге дейін таңдамалы гидрлеу процессінің катализаторын алудың жаңа тәсілі әзірленді.

Алғаш рет катализаторды 450 ℃ температурада карбонизациялау арқылы диаметрі 11-24 nm наноқұрылымды көміртек талшықтары және 57-

230 нм нанобөлшектері бар, ацетиленді этиленге дейін селективті гидрлеуге қолдануға мүмкіндік беретін жоғары белсенді катализаторы әзірленді.

Кобальт наноқұрылымды катализаторының каталитикалық қасиетінің артуы құрылымындағы нанобөлшектердің өлшеміне байланысты екендігі және металдың концентрациясының өзгеруі меншікті беттік ауданына жағымды әсер ететіндігі анықталды.

Полиэтилен өндірісінде қолдануға болатын таза этилен алу үшін ацетиленді селективті гидрлеу процессінің оңтайлы шарттары анықталды.

Қолданыс аймағы: катализ, органикалық синтез, нанотехнология

Жұмыстың теориялық және практикалық маңыздылығы. Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелер әлемдік нанотехнология ғылымын зерттеуге мүмкіндік беретін аналогтық жүйені жасау үшін үлес қосады. Полиэтилен алуда пайдаланылатын негізгі шикізатты этиленді ацетилен қоспасынан тазалауға мүмкіндік беретін, отандық сазды тасымалдағыш ретінде қолданатын карбонизацияланған наноқұрылымды катализатордың синтездеу технологиясы алынды.

Әзірленген әдістеме көмегімен алынған катализаторлар жоғары селективті катализаторларды қолдануды қажет ететін бірқатар зертханалық және өнеркәсіптік гидрлеу және гидротазалау процестерінде кеңінен қолданылуы мүмкін.

Нәтижелердің сенімділігі мен негізділігі ең алдымен бақылау деректеріне сәйкес келеді.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелерінің сенімділігі мен негізділігі импактфакторы жоғары шет ел журналдарында, Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғарғы білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті (ҒЖБМ ҒЖБССҚК) ұсынған басылымдарда және халықаралық ғылыми конференциялар материалдарында жарияланымдардың бар болуымен расталады.

Автордың жеке үлесі: Автор диссертациялық жұмыстың барлық кезеңдеріндегі зерттеу жұмысына: сандық есептеулерге және зерттеу әдісін таңдап алу барысына түгелдей қатысты. Есептерді және нәтижелерді талқылау жетекшілермен бірлесіп жүргізілді.

Диссертациялық жұмыстың аппробациясы: Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелер келесідей конференциялар мен семинарларда баяндалды:

1. Aitugan A.N., Naurzbaeva G.M // Synthesis of nanostructured catalysts for improving the quality of motor fuels // «Химиялық физика және наноматериалдар» студенттер мен жас ғалымдардың IV конференциясы, 26, 2019

2. Aitugan A.N., Kudaibergenova S., Tileuberdi E.// The impact of carrier as part of catalysts to catalytic selectivity in benzene hydrogenation // «Фараби әлемі» студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясы 268, 2019

3. Aitugan A.N., Tanirbergenova S.K., Mansurov Z.A // The selective hydrogenation of benzene to cyclohexane by the domestic nanostructured rhodium catalyst // VI Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференция «Global science and innovations 2019: Central Asia», 251-253, 2019

4. Aitugan A.N., Tanirbergenova S.K., Mansurov Z.A, Tileuberdi E. // Selective hydrogenation of acetylene to ethylene on cobalt catalysts // «Жану және плазма химиясы» XI халықаралық ғылыми симпозиумы, 2019

5. Aitugan A.N., Tugelbayeva D. // New generation catalysts with high activity for hydrogenation of hydrocarbons // «Химиялық физика және наноматериалдар» студенттер мен жас ғалымдардың конференциясы, 2020

6. Aitugan A.N., Tugelbayeva D. // New generation catalysts with high activity for hydrogenation of hydrocarbons // «Химиялық физика және наноматериалдар» Халықаралық Қазақстан – Ресей симпозиумы, желтоқсан, 2020 ж.

7. Aitugan A.N., S. K. Tanirbergenova, D. A. Tugelbayeva, G. M. Moldazhanova, Z. Azizov, Z. A. Mansurov. // Catalytic effect of cobalt catalysts in the reaction of hydrogenation of ethylene-containing acetylene to ethylene // AIP Conference Proceedings 2380, 020002, 2021

Жарияланымдар: Диссертациялық жұмыстың нәтижелері 13 баспа жұмысында жарияланды, оның ішінде 2 мақала Scopus деректер базасына енгізілген, 3 жарияланым Қазақстан Республикасы Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған басылымдарда, 7 халықаралық ғылыми жинақтарда, симпозиумдар мен шетелдік конференцияларда жарияланған. Пайдалы модельге 1 патент алынды.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарымен және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы:

AP05135250-ОТ-20 - «Ацетиленді каталитикалық гидрлеу процестері үшін нанокөміртекті катализаторларды жасау», 2018–2020 ж.ж.

Жұмыстың көлемі мен құрылымы: Диссертациялық жұмыс 118 бетте берілген және 84 сурет пен 5 кестеден тұрады. Жұмыс кіріспеден, әдебиеттерге шолудан, зерттеу объектілері мен әдістерінің сипаттамасынан, нәтижелер мен оларды талқылаудан, қорытындыдан және 167 атаудағы әдебиеттер тізімінен тұрады.