

6D060600 – Химия мамандығы бойынша философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертациялық жұмыс

АННОТАЦИЯСЫ

Айтбекова Даржан Ергалиевна

Нанокатализаторлар қатысындағы біріншілік таскөмір шайырының деструктивті гидрогенизациясы

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс біріншілік таскөмір шайыры және модельдік органикалық объектілердің (антрацен, фенантрен, бензотиофен, бензофуран) термиялық деструкциясы мен гидрогенизациясы процестерінде гидрлеуші агенттер (никель және кобальт) орнықтырылған микросфера және хризотил негізіндегі нанокатализаторлардың катализдік қасиеттерін зерттеуге арналған.

Диссертациялық жұмыс өзектілігі. Ауыр көмірсутек шикізатын өңдеуге арналған белсенділігі жоғары ауыспалы металдар негізінде нанокатализаторларды зерттеу бүгінгі күні өзекті болып табылады. Осы жұмыста зерттелетін нанокатализаторлардың артықшылығы – өндіріс қалдықтарын (көмір күлі мен хризотил минералынан жасалған микросфералар) тасымалдаушы ретінде пайдалану, катализатордың аз шығыны (1%) және бір реттік қолдану сипаты, біріншілік таскөмір шайырын жұмсақ жағдайларда гидрогенизациялау.

Таскөмір шайыры мен біріншілік таскөмір шайырының физика-химиялық қасиеттерінде айырмашылықтар болғандықтан, біріншілік таскөмір шайырының катализдік гидрогенизациясын бөлек қарастырған жөн. Біріншілік таскөмір шайыры парафинді, нафтенді, ароматты және конденсацияланған ароматты көмірсутектерден, жалпы фенолдардан тұрады. Дегенмен, шетелдегі жоғары температуралы коксхимиялық шайыр гидрогенизациялық процестерде қолданылады, ал төмен температуралы шайыр гидрогенизацияның өнеркәсіптік әдісімен өңделмейді.

Жеңіл мұнай өнімдері мен жоғары сапалы химиялық өнімдерге сұраныстың үздіксіз артуы жоғары молекулалық көмірсутекті шикізатты терең өңдеу процестерін дамытуды талап етеді. Алынатын өнімнің сапасына қойылатын талаптардың артуы шикізаттың осы түрлерін қайта өңдеу процестерінің катализаторларын іздестіруге әкеледі.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – біріншілік таскөмір шайырының гидрогенизациясы процесі үшін қолданылатын гидрлеуші агенттері (никель және кобальт) бар микросфера мен хризотил негізіндегі белсенді және селективті катализаторларды әзірлеу.

Зерттеу міндеттері. Жұмыста келесідей міндеттер қойылған:

1. Микросфера мен хризотил негізінде дайындалған катализаторлардың физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу;

2. Хризотил бетіндегі никель мен кобальт оксидтерінің тотықсыздануын зерттеу;

3. Хризотил бетіне никель мен кобальт тұздары адсорбциясының оптималды жағдайларын анықтау;

4. Катализаторлар қатысында бастапқы таскөмір шайыры термодеструкциясының кинетикалық заңдылықтарын орнату;

5. Катализаторлардың модельдік қосылыстарды (антрацен, фенантрен, бензотиофен, бензофуран) гидрогенизациялау процесіне әсерін зерттеу;

6. Хризотилге орнықтырылған металл нанобөлшектері өлшемдерін анықтау және олардың катализатор белсенділігі мен селективтілігіне әсерін зерттеу;

7. Фенантреннің катализдік гидрогенизациясының кинетикасын зерттеу;

8. Никель және кобальт орнықтырылған микросфералардың біріншілік таскөмір шайыры гидрогенизациясына әсерін зерттеу;

9. Таңдалған катализатор қатысында біріншілік таскөмір шайыры гидрогенизациясының оптималды жағдайларын анықтау, шайыр гидрогенизациясының активтелу энергиясын және термодинамикалық параметрін (энтальпия) есептеу.

Зерттеу нысаны және пәні. Зерттеу нысаны – біріншілік таскөмір шайыры, модельдік объектілер (фенантрен, антрацен, бензотиофен, бензофуран) және никель мен кобальт гидрлеуші агенттері орнықтырылған микросфера мен хризотил негізіндегі катализаторлар. Зерттеу пәні – дайындалған катализаторлар қатысында біріншілік таскөмір шайыры мен модельдік объектілердің термиялық деструкциясы мен гидрогенизациясы процесстері.

Зерттеу әдістері – протонды магниттік резонанс спектроскопиясы, инфрақызыл спектроскопия, газ-сұйықты хроматография, хромато-масс-спектрометрия, дифференциалдық термиялық анализ, сканирлеуші электрондық микроскопия, трансмиссиялық электрондық микроскопия, рентгенфазалық анализ, рентгендік флуоресценттік анализ, сканирлеуші зондтық микроскопия, атомды-эмиссиялық спектроскопия, Брунауэр-Эммет-Теллер әдісі, термобағдарланатын тотықсыздану, жарықтың динамикалық шашырауы, кинетикалық және термодинамикалық параметрлерді есептеу әдістері, ықтималды-детерминацияланған жоспарлау әдісі, нәтижелерді статистикалық өңдеу.

Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы гидрлеуші агенттері (никель және кобальт) бар хризотил және микросфералар негізінде дайындалған катализаторлар қатысында біріншілік таскөмір шайырының термодеструкциясы мен гидрогенизациясының жалпы заңдылықтарын анықтаудан тұрады, осының негізінде алғаш рет:

1. Дайындалған катализаторлардың физика-химиялық сипаттамалары анықталды;

2. Никель және кобальт оксидтерінің тотықсыздану температуралары анықталды және активтелу энергиялары есептелді;

3. Хризотил бетіне никель мен кобальт тұздары адсорбциясының оптималды шарттары белгіленді;

4. Дифференциалдық термиялық анализ арқылы катализаторлар қатысында біріншілік таскөмір шайыры термодеструкциясының кинетикалық параметрлері есептелді;

5. Хризотил негізіндегі бинарлы катализатордың қатысуымен антрацен, фенантрен, бензотиофен және бензофуранның гидрогенизация реакцияларының болжамды схемалары ұсынылды;

6. Фенантрен гидрогенизациясы процесінде бинарлы (никель және кобальт) катализдік жүйенің жоғары белсенділігі хризотил бетіне наноөлшемді металл бөлшектерінің таралуымен сипатталатыны көрсетілді;

7. Хризотил негізіндегі бинарлы (никель және кобальт) катализатордың қатысуымен фенантрен гидрогенизациясы реакцияларының жылдамдық константалары есептелді және фенантрен гидрогенизациясының схемасы ұсынылды;

8. Микросфералар негізіндегі никель және кобальт орнықтырылған катализаторлардың біріншілік таскөмір шайырының жеңіл және орта фракцияларының шығымына әсері анықталды;

9. Біріншілік таскөмір шайырының катализдік гидрогенизациясының оптималды параметрлері мен математикалық моделі орнатылды. Математикалық модель арқылы гидрогенизация процесінің жылдамдығы мен активтелу энергиясы анықталды. Процестің энтальпиясы экспресс әдіс арқылы есептелді.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Диссертациялық жұмыс Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің химиялық технология және мұнайхимия кафедрасында «Көмірсутекті шикізатты кешенді өңдеу» зерттеу тақырыбы аясында орындалды.

Зертханалық талдаулар «Центргеоланалит» ЖШС (Қарағанды қ.), «Азимут Геология» ЖШС химия-анализдік лабораториясында (Қарағанды қ.), «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрхимия институты» АҚ (Алматы қ.), Назарбаев Университетінің Ұжымдық қолдану кеңсесінде (Нұр-Сұлтан қ.), «Шығыс көмірхимиялық ғылыми-зерттеу институты» (Восточный научно-исследовательский углехимический институт – ВУХИН) АҚ (Ресей Федерациясы, Екатеринбург қ.) және Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті жанындағы Химиялық мәселелер ғылыми-зерттеу институтында, «Физика-химиялық зерттеулердің әдістері» инженерлік бейіндегі зертханасында, Молекулалық нанофотоника институтында, Нанотехнология және функционалды наноматериалдар ғылыми орталығында орындалды.

Зерттеу жұмысының теориялық және практикалық маңызы. Біріншілік таскөмір шайырының катализдік гидрогенизациясын зерттеу нәтижелері ауыр көмірсутекті шикізатты гидрогенизациялық өңдеу және

нанокатализаторлар дайындау салаларына үлес қосады. Біріншілік таскөмір шайыры гидрогенизациясы процесінде алынатын жеңіл фракция октан және цетан санын арттыру үшін мотор отынына қоспа ретінде, фенол және нафталин туындылары мұнай химиясы үшін шикізат ретінде пайдаланыла алады. Біріншілік таскөмір шайыры катализдік гидрогенизациясын зерттеу нәтижелерін (математикалық модельдеу, термодинамикалық және кинетикалық параметрлер) ауыр көмірсутекті шикізатты өңдеу қондырғысының техника-экономикалық есептеулерін жүргізуде негіз ретінде ұсынуға болады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидаттар:

1. Антрацен мен фенантреннің 1:1 қатынасындағы қоспасының кобальт орнықтырылған микросфера негізіндегі катализатор қатысында гидрогенизациясы 420°C температурада, 3,0 МПа сутегінің бастапқы қысымында, 1,0% катализатордың мөлшерінде және 60 мин ұзақтықта 40,9% гидрлеу өнімдерінің, 51,6% деструкция өнімдерінің шығымын қамтамасыз етеді.

2. Никель мен кобальт орнықтырылған хризотил негізіндегі бинарлы катализатор қатысында 60 минут ұзақтықта, 3,0 МПа сутегінің бастапқы қысымында, 400°C температурада және 1,0% катализатор мөлшерінде антрацен және фенантрен гидрогенизациясы сәйкесінше гидрлеу өнімдерінің 61,9% және 26,1% шығымын, деструкция өнімдерінің 15,1% және 2,5% шығымын қамтамасыз етеді.

3. Хризотил бетінде 40-90 нм өлшемдері бар никель және кобальт оксидтерінің таралуын қамтамасыз ететін никель (II) және кобальт (II) нитраттары ерітінділерінің оңтайлы концентрациясы 5,0%-ды құрайды.

4. Төмен температуралы шайырды гидрогенизациялаудың оңтайлы шарттары: температура 430°C, сутектің бастапқы қысымы 2,0 МПа, процесс ұзақтығы 80 мин, катализатор мөлшері 1,0% және су 0,5%. Оңтайлы жағдайда төмен температуралы шайырды гидрогенизациялау кезінде 300°C дейінгі фракцияның шығуы 45±0,7% құрайды.

Автордың жеке үлесі – зерттеудің мақсаты мен міндеттерін қою, эксперименттерді жоспарлауға және жүргізуге қатысу, алынған заңдылықтарды талқылау және нәтижелерді өңдеу, қорытындыларды тұжырымдау және жарияланымдар қолжазбаларын дайындау.

Жұмыстың талқылануы мен жариялануы. Диссертациялық зерттеу жұмысының негізгі нәтижелері 14 басылымда жарық көрді, оның ішінде Web of Science және Scopus деректер қорында индекстелетін рецензияланатын ғылыми басылымдарда 3 мақала, ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті бекіткен басылымда 3 мақала, халықаралық конференцияларда 8 баяндама тезистері жарияланды.

Жұмыс нәтижелері халықаралық конференцияларда талқыланды: The IV International Scientific-Practical Conference «Integration of the Scientific Community to the Global Challenges of Our Time» (Sapporo, 2019); Международная научно-практическая конференция «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации»

Казахстана» (Алматы, 2019); The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (Almaty, 2019); The VIII International Symposium on Specialty Polymers (Karaganda, 2019); XXI международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020); Әбу Насыр әл-Фарабидің 1150-жылдығына арналған халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференция «Заманауи қазақстандық контекстегі әл-Фараби» (Қарағанды, 2020); XXII международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 125-летию со дня основания Томского политехнического университета «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021); Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии» (Пермь, 2021).

Жұмыстың құрылымы және көлемі. Диссертациялық жұмыс көлемі 141 бет және стандартты бөлімдерден құралған: нормативтік сілтемелер, анықтамалар, белгілеулер мен қысқартулар, кіріспе, әдебиеттік шолу, тәжірибелік бөлім, тәжірибе нәтижелері және оларды талқылау, оның ішінде 46 сурет, 39 кесте, қорытынды, 223 пайдаланылған әдебиеттер тізімі және қосымша.