

«8D05301 – Химия» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертациялық жұмыс

АННОТАЦИЯСЫ

Тянах Сайрагул

Біріншілік таскөмір шайырын және мұнай шламын гидроконверсиялауға арналған микросиликатқа негізделген нанокатализатор

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Жұмыс никель, кобальт және темір микросиликаты қондырылған нанокатализаторларды пайдалана отырып, біріншілік таскөмір шайырлары мен мұнай шламдарының гидроконверсиялық процесін зерттеуге арналады.

Диссертациялық жұмыс өзектілігі. Қазіргі уақытта көбінесе мұнай құбырлары арқылы тасымалдау кезінде пайда болатын, сондай-ақ құрамында бағалы көмірсутектері бар мұнай шламы сияқты өндірістік қалдықтар түрінде жоғалатын табиғи ресурстарды тиімді пайдалану үрдісі өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Әлемдік мұнай өнеркәсібі әр жыл сайын бір миллиард тоннадан астам мұнай шламын өндіреді. Бұл қоршаған ортаға және адам денсаулығына айтарлықтай қауіп төндіреді, өйткені мұнай шламының құрамында бактериялар, паразиттер, ауыр металдар және инертті қатты заттардан құралатын әртүрлі органикалық және бейорганикалық қосылыстар бар. Мұнай қалдықтарын өңдеу әдісін таңдау үрдісі көбінесе олардың құрамына және мұнай өнімдерінің мөлшеріне байланысты болып табылады.

Қазақстан Республикасында мұнай қалдықтарымен жұмыс істеу тәжірибесі алуан түрлі, сондай-ақ атап айтқанда мұнай шламын өндірумен немесе пайдаланумен айналысатын кәсіпорындардың технологиялық ескіруіне байланысты оларды басқарудың бірыңғай кешенді тәсілі жоқ. Дегенмен, қауіпті қалдықтарды өңдеудің инновациялық қондырғыларын қамтитын мұнай шламын кәдеге жарату жөніндегі мемлекеттік бағдарламалар барған сайын жүзеге асырылуда.

Бұл бағдарламалардың негізгі мақсаттары экологиялық жағдайды жақсарту, мұнай өңдеу зауыттарын экономикалық тиімділікпен қамдау, сонымен қатар табиғи ресурстардың қауіпсіздігі мен ұтымды пайдаланылуын қамтамасыз ету болып табылады. Сарапшылар бұл салада максималды нәтижелерге қол жеткізу үшін мұнай шламдарын және төмен температуралы таскөмір шайырларын өңдеудің жоғары тиімді әдістерін қалыптастыруға ықпал ете алатын заманауи технологиялар мен тиімді катализаторларды пайдалану қажет деп санайды.

Төмен температуралы таскөмір шайырлар құрамында төмен пиролизді шайырлар мен жалпы фенолдардың жоғары мөлшерде болуына байланысты гидрогенизациялық өңдеуді енгізу процестеріне кедергі келтіреді, сонымен

қатар гидрогенизация технологияларын қолдана отырып, төмен температуралы таскөмір шайырларын және мұнай шламдарын өңдеу процесі жаңа, тиімді және таңдамалы нанокатализаторларды әзірлеуді талап ететіні сөзсіз.

Мұнай шламдарын және төмен температуралы таскөмір шайырларды жеңіл және орташа фракцияларға терең өңдеудің өзекті мәселесін шешу жолдарының бірі тиімді нанокатализаторларды әзірлеу үшін перспективті ресурстарды іздеу болып табылады. Ауыр көмірсутек шикізатын өңдеуге арналған жаңа катализаторлар қарапайым және қолжетімді болуы тиіс, ал оларды дайындау әдістері «жасыл химия» қағидаттарына сәйкес келуі міндетті.

Микросиликат – «*Tau-Ken.Temir*» ЖШС Қарағанды кремний зауытының экологиялық және экономикалық тұрғыдан қолжетімді өнімі болып есептеледі. Қазіргі уақытта нанотехнологиялық әдістер катализатор ретінде пайдалануға болатын жоғары реактивтілікке ие металл нанобөлшектерін алуға мүмкіндік береді. VIII топ металдарын (никель, кобальт және темір) микросиликатқа қондыру тәсілі катализаторлардың белсенділігі мен таңдамалылық қасиеттеріне жауап беретін металл нанобөлшектерінің түзілуіне әкеледі.

Сонымен, осы диссертациялық зерттеудің өзекті міндеті – жоғары белсенділік пен таңдамалылық қасиеттерді көрсететін микросиликат негізіндегі катализаторларды әзірлеу болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – төмен температуралы таскөмір шайырларды және мұнай шламдарын гидрогенизациялау процесі үшін микросиликатқа қондырылған никель, кобальт және темір негізіндегі нанокатализаторларды пайдаланып, ауыр көмірсутекті шикізаттарды (мұнай шламы және төмен температуралы таскөмір шайырды) термокаталитикалық түрлендіру, сондай-ақ осы катализаторлардың жеңіл фракциялардың шығымына деген әсерін анықтау болып табылады.

Зерттеу міндеттері.

- микросиликаттың, мұнай шламының және металдар (никель, кобальт және темір) қондырылған микросиликаттың жеке және химиялық құрамын анықтау;

- дайындалған нанокатализаторлардың меншікті беттік ауданын, беттік морфологиясын, қондырылған металл нанобөлшектерінің өлшемін, қышқылдық санын, адсорбция изотермаларын, термобағдарламаланған тотықсыздандыру әдісі және термобағдарламаланған десорбциясын анықтау;

- Озава-Флинн-Уолл әдісін қолдана отырып, микросиликатқа қондырылған металдармен (никель, кобальт және темір) әзірленген катализатордың қатысуымен жүргізілетін мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) термиялық деструкциялық кинетикасын зерттеу;

- микросиликатқа қондырылған никель, кобальт және темірдің металл оксидтерінен құралған катализаторлар қатысында төмен температуралы таскөмір шайырларының термиялық деструкциясының кинетикалық параметрлерін келесі әдістермен анықтау: Озава-Флинн-Уолл, интегралдық

әдіс және термогравиметриялық талдау қисығындағы иілу нүктесін қолдана отырып, термокинетикалық параметрлерді анықтау әдісі;

- мұнай шламдарын (Атасу-Алашанькоу) каталитикалық гидрогенизациялау процесін жүргізу және катализаторлардың каталитикалық белсенділігін салыстыру (микросиликатқа қолданылған никель мен кобальт) үшін процестің оңтайлы шарттарын, процесті жүргізу параметрлерін: температураны, сутегінің бастапқы қысымын, процестің ұзақтығын, катализатор шығынын анықтау;

- қайнау температурасы 200°C және 200 - 350°C дейінгі мұнай шламы фракциясының жеке және химиялық құрамын анықтау;

- қайнау температурасы 350°C дейінгі мұнай шламының кең фракциясының тұтқырлығының кластерлік-ассоциативті моделін әзірлеу.

Зерттеу нысаны және пәні. Зерттеу нысаны Қазақстан Республикасы Батыс Қазақстан мұнайының «Қазтрансойл» кәсіпорнында мұнайды құбыр арқылы тасымалдау кезінде алынған мұнай шламы болып табылады. Мұнай шламын конверсиялау үшін тасымалдаушы және катализатор ретінде Қарағанды кремний зауыты «*Tau-Ken.Temir*» ЖШС-нің өнімі (микросиликат) пайдаланылды. Төмен температуралы таскөмір шайырларының термокинетикалық ыдырау процесін зерттеу үшін «Шұбаркөл Көмір» АҚ-ның кокс-химиялық өндіріс кәсіпорнында көмірді кокстеу процесінде алынған шикізат пайдаланылды.

Зерттеу пәні – мұнай шламы және төмен температуралы таскөмір шайырларын термохимиялық және каталитикалық гидрогенизациялау болып табылады.

Зерттеу әдістері. Бастапқы шикізат ретінде алынған төмен температуралы таскөмір шайыры мен мұнай шламын, дайындалған катализаторларды, төмен температуралы таскөмір шайырлары мен мұнай шламының термодеструкциясы және гидрогенизация процестерін зерттеу кезінде келесідей физика-химиялық әдістер пайдаланылды: дифференциалдық термиялық талдау (ДТТ), Озава-Флинн-Уолл әдісі (ОФУ), сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ), рентгендік фазалық анализ (РФА), рентгендік флуоресценттік талдау (РФТ), сканерлеуші зондтық микроскопия (СЗМ), атомды-эмиссиялық спектроскопия (АЭС), Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісі, термобағдарламаланған десорбция әдісі (ТБД), хромато-масс-спектрометрия, ықтималды-детерминацияланған жоспарлау әдісі, термобағдарламаланған тотықсыздандыру әдісі, тұтқырлықтың кластерлік-ассоциативті моделі және эмиссионды спектрдің көпканалды анализатор әдісі.

Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы.

- Микросиликаттың, мұнай шламының және металдармен (никель, кобальт және темір) қондырылған микросиликаттың жеке және химиялық құрамы анықталды.

- Дайындалған нанокатализаторлардың меншікті беттік ауданы, беттік морфологиясы, қондырылған металл нанобөлшектерінің өлшемі, қышқылдық

саны, адсорбция изотермалары, термобағдарламаланған тотықсыздандыру әдісі және термобағдарламаланған десорбция әдісімен анықталды.

- Алғаш рет Озава-Флинн-Уолл әдісін қолданып, микросиликатқа қондырылған металдармен (никель, кобальт және темір) дайындалған катализатордың қатысуымен мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) термиялық деструкциялық кинетикасы зерттелді.

- Алғаш рет микросиликатқа қондырылған никель, кобальт және темір оксидтерімен дайындалған катализаторлардың қатысуымен төмен температуралы таскөмір шайырының термиялық деструкциясының кинетикалық параметрлері келесі әдістермен анықталды: Озава-Флинн-Уолл, интегралдық әдіс және термогравиметриялық талдау қисығындағы иілу нүктесін қолдана отырып, термокинетикалық параметрлерді анықтау әдісі.

- Алғаш рет мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) каталитикалық гидрогенизациялау процесі үшін, катализаторлардың каталитикалық белсенділігін салыстыру үшін (микросиликатқа қондырылған никель және кобальт) процесінің оңтайлы шарттары, процессті жүргізу параметрлері: температура, сутегінің бастапқы қысымы, процесс ұзақтығы, катализатор шығыны және уақыт анықталды.

- Алғаш рет қайнау температурасы 200°C және 200 - 350°C дейінгі мұнай шламының фракциясының жеке және химиялық құрамы анықталды.

- Алғаш рет қайнау температурасы 350°C дейінгі мұнай шламының кең фракциясының тұтқырлығының кластерлік-ассоциативті моделі әзірленді.

Бұл диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы никель және кобальт нанобөлшектері орналасқан тасымалдағыш (микросиликат) бетінде белсенді орталықтардың болуымен сипатталатын катализаторларды әзірлеу болып табылады.

Зерттеу нәтижелері мұнай шламын өңдеудің тиімді технологияларын әзірлеу және қоршаған ортаны қорғауды арттыру үшін пайдалы болуы әбден мүмкін.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми зерттеу жұмыстарымен, мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Жұмыс «Ауыр көмірсутекті шикізатты гидроөңдеудің нанокаталитикалық жүйесі» (2022-2024 жж., мемлекеттік тіркеу нөмірі №0122РК00092) атты жоба тақырыбы бойынша іргелі ғылыми-зерттеу бағдарламасы аясында және «Шұбаркөл Көмір» АҚ мұнай тақтатастарын және төмен температуралы фракциялық шайырларды гидродеметаллизациялау» (2023-2025 жж., мемлекеттік тіркеу нөмірі № 0123РК00217) атты жоба тақырыбы бойынша қолданбалы ғылыми-зерттеу бағдарламасы аясында жүргізілді.

Зертханалық талдаулар Томск мемлекеттік университетінің органикалық синтез зертханасы негізінде (Томск қ., Ресей Федерациясы); Томск мемлекеттік университетінің каталитикалық зерттеулер зертханасы негізінде; мұнай химиясы институты, көмірсутектер және мұнайдың жоғары молекулалық қосылыстары зертханасы негізінде (Томск қ., Ресей Федерациясы); «Центргеоланалит» ЖШС (Қарағанды); «Азимут Геология» ЖШС химия-талдау зертханасында (Қарағанды); «Д.В. Сокольский атындағы

жанармай, катализ және электрхимия институты» АҚ және академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті жанындағы химиялық мәселелер ғылыми-зерттеу институты, «Физика-химиялық зерттеулердің әдістері» инженерлік бейіндегі зертханасы, Молекулалық нанофотоника институты; Нанотехнология және функционалды наноматериалдар ғылыми орталығында орындалды.

Зерттеу жұмысының теориялық және тәжірибелік маңызы. Бұл зерттеудің теориялық және тәжірибелік маңыздылығы төмен температуралы таскөмір шайыры мен мұнай шламын гидроконверсиялау процесі үшін белсенді металдар қондырылған микросиликат негізіндегі нанокатализаторды әзірлеу және зерттеу болып табылады. Алынған нәтижелер мұнай шламдары мен төмен температуралы таскөмір шайырларды термиялық деструкциялау және гидрогенизациялау механизмдерін түсінуге, Қазақстан Республикасының энергетикалық, мұнай өңдеу және мұнай-химия өнеркәсібі үшін елеулі маңызы бар көмірсутекті материалдарды өндеудің жаңа әдістерін құруға маңызды үлес қоса алады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидаттар:

1. Озава-Флинн-Уолл әдісімен микросиликатқа қондырылған металдармен (никель, кобальт және темір) әзірленген катализаторды пайдаланып, мұнай шламының (Атасу-Алашанькоу) термиялық ыдырау жылдамдығын зерттеу нәтижелері келтірілді.

Микросиликатқа қондырылған металдардың құрамы (масс.%) сипатталды: сәйкесінше никель – 1.5, кобальт – 1.5, темір – 1.5. Бастапқы мұнай шламының және мұнай шламының катализаторлармен қоспасының активтендіру энергиясының мәндері 59-дан 158 кДж/мольге дейінгі аралықта ауытқыды. Корреляция коэффициентінің мәні ($R^2 \geq 0,99$) тәжірибе нәтижелерімен жақсы сәйкестікті қамтамасыз етеді.

2. Әртүрлі әдістермен, соның ішінде Озава-Флинн-Уолл әдісі, интегралдық әдіс және термогравиметриялық талдау қисығындағы иілу нүктесін пайдалана отырып, термокинетикалық параметрлерді анықтау әдістерін қолдана отырып, микросиликатқа қондырылған никель, кобальт және темір металл оксидтері бар катализаторлардың қатысуымен төмен температуралы таскөмір шайырының термиялық ыдырауының кинетикалық сипаттамаларын зерттеу нәтижелері көрсетілді.

Нанокатализаторсыз төмен температуарлы таскөмір шайырының термиялық деструкциясы үшін активтендіру энергиясы 297,5 кДж/моль, ал нанокатализатор қатысқан кездегі алынған мән сәйкесінше 54,0 кДж/моль құрады. Термиялық деструкция нәтижесінде бастапқы біріншілік таскөмір шайырынан бастап құрамында катализатор мен шайыр бар қоспаларға дейінгі есептелген активтендіру энергиясының және экспоненталық фактордың мәндері сәйкесінше 39,4 кДж/мольден 54,42 кДж/мольге дейін және $1.86 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ -дан $1.1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ дейін артады.

3. Микросиликатқа қондырылған катализаторлардың (1.5 % никель және 1.5% кобальт) каталитикалық белсенділігін салыстыру және мұнай шламын (Атасу-Алашанькоу) каталитикалық гидрогенизациялау үрдісінің

оңтайлы шарттары анықталды. Протодеяконов-Малышев әдісімен мұнай шламын катализаторлық гидрогенизациялау үрдісінің оңтайлы шарттары белгіленді: қондырылған нанокатализатордың мөлшері – 1.2-1.5%; бастапқы сутегі қысымы 2.5-3 МПа; температура 400-410°C; процестің ұзақтығы 50-60 минут құрайды. Мұнай шламын гидрогенизациялау үрдісінде жеңіл фракциялардың ең жоғары жиынтық шығымы 62,1% құрады және кинематикалық тұтқырлық мәні 2,2-ден 1,2 мм²/с дейін төмендеді.

4. Қайнау температурасы 350°C дейінгі мұнай шламының кең фракциясының тұтқырлығының кластерлік-ассоциативті моделі әзірленді. Алғаш рет тұтқыр ағынның меншікті активтендіру энергиясының мәні E/\bar{a} сәйкесінше Ван-дер-Ваальс тарту энергиясы 2-20 кДж/моль аймағында қалғандығы анықталды. Френкель теңдеуіне сүйене отырып, мұнай шламы үшін 2,499 кДж/моль, гидрогенизаттың екі фракциясы үшін 2,803 және 3,141 кДж/моль құрайтын активтендіру энергиясының (E/\bar{a}) мәндері есептеліп алынды.

Автордың жеке үлесі – автор орындалатын диссертациялық жұмыстың алға қойылған міндеттері мен мақсатын белгілеуге; металл қондырылған микросиликатты катализаторларды әзірлеу бойынша және ауыр көмірсутекті шикізатты термокатализаторлық түрлендіруге қолданылған катализаторлардың әсерін зерттеу процестеріне тікелей қатысып, сонымен қатар өз бетінше тәжірибелер жүргізді; катализаторларды және олардың қатысуымен түзілетін өнімдерді зерттеудің физикалық-химиялық әдістерін қолдану арқылы алынған мәліметтерді өңдеуге және түсіндіруге қатысты; әр түрлі ғылыми конференцияларда алынған нәтижелермен бөлісті; ғылыми журналдарда жариялауға дайындалған материалдарды әзірлеумен айналысты:

1. «Determination of optimal conditions for processing oil bottom sediments using electrohydraulic effect» <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.241763>

2. «A kinetic study of the thermal decomposition of primary coal tar in the presence of catalysts with nickel, cobalt, and iron oxides supported onto microsilicate» <https://doi.org/10.3103/S0361521922010086>

3. «Kinetic study of the thermolysis process of oil sludge (Atasu-Alashankou) with nickel, cobalt and iron deposited on microsilicate» <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.255666>

4. «Kinetic of oil sludge thermolysis process in presence of nickel, cobalt and iron-supported microsilicate» <https://doi.org/10.2478/pjct-2023-0030>

5. «Viscosity model for the middle fraction of Atasu-Alashankou oil sludge» <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.04043>

6. «Kinetics of Thermolysis of a Low-Temperature Tar in the Presence of a Catalyzer Agent with Deposited Metals» <https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-19>

7. «Determination of Optimal Conditions for Catalytic Hydrogenation of Oil Sludge (Atasu-Alashankou)» <https://doi.org/10.31489/2959-0663/2-23-15> және 6 баяндама тезистерімен халықаралық конференцияларға қатысты.

Жұмыстың талқылануы мен жариялануы. Жалпы докторлық диссертацияны орындауды қамтитын докторанттың ғылыми-зерттеу жұмысының орындалуының негізгі нәтижелері 13 басылымда жарық көрді, оның ішінде Web of Science және Scopus деректер қорында индекстелетін рецензияланатын ғылыми басылымдарда 5 мақала: Solid fuel chemistry (IF 0.937, квантиль Q4); Eastern-European Journal of Enterprise Technologies (IF Q2, процентиль 47%, 2021); Eastern-European Journal of Enterprise Technologies (процентиль 51%, IF Q2, 2022); Polish Journal of Chemical Technology (IF Q3, процентиль 41%); Mendeleev Communications (IF Q3, процентиль 47%); ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті бекіткен басылымда 2 мақала (*Bulletin of the Karaganda University* (IF 0.5, квантиль Q4); Eurasian Journal of Chemistry (IF 0.5, квантиль Q4), халықаралық конференцияларда 6 баяндама тезистері жарияланды.

Жұмыс нәтижелері келесі халықаралық конференцияларда талқыланды: «Микросиликум –катализатор для процесса гидрогенизации антрацена» Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, (Томск, 2021); «Кинетика термической деструкции низкотемпературной смолы каталитической добавкой с нанесенными металлами» VIII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», организованная совместно с Казахским национальным университетом им. Аль-Фараби (Факультет химии и химической технологии КазНУ) и Новосибирским государственным техническим университетом (Новосибирск, 2022); «Кинетика термической деструкции первичной каменноугольной смолы в присутствии микросиликата содержащий Ni, Co, Fe» Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, (Томск, 2022); XI Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекислотная химия и экология Кузбасса» «Термическая деструкция нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) в присутствии гетерогенного катализатора» (Кемерово, 2022); XII Международная конференция «Химия нефти и газа», «Кинетика термической деструкции первичной каменноугольной смолы с нанесенными на микросиликат никеля, кобальта и железа» (Томск, 2022); XI Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекислотная химия и экология Кузбасса» «Влияние бинарного катализатора (CoFe) на кинетику термической деструкции нефтешлама (Атасу-Алашанькоу)» (Кемерово, 2023).

Жұмыстың құрылымы және көлемі. Диссертациялық жұмыс көлемі 136 бет және стандартты бөлімдерден құралған: нормативтік сілтемелер, белгілеулер мен қысқартулар, кіріспе, әдебиеттік шолу, тәжірибелік бөлім, тәжірибе нәтижелері және оларды талқылау, оның ішінде 21 сурет, 22 кесте, қорытынды, 265 пайдаланылған әдебиеттер тізімі және қосымша.