

Шораева Камшат Абитхаповнаның

6D060600-«Химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға ұсынылған **«Этанды этиленге тотықтыра дегидрлеу үшін бағаналы сазбалшық негізінде молибденқұрамды катализаторларды дайындау»** тақырыбындағы диссертациялық жұмысының

АННОТАЦИЯСЫ

Диссертациялық зерттеудің жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс Al-, Zr-, Al/Zr-түрлендірілген бағаналық сазбалшықтар негізінде молибденқұрамды жаңа катализаторларды синтездеуге арналған. Синтезделін алынған молибденқұрамды катализаторлардың каталитикалық белсенділіктері этанды этиленге тотықтыра дегидрлеу процесінде бағаланған. Синтезделін алынған тасымалдағыштардың – бағаналық сазбалшық үлгілерінің, құрамының, құрылымының, температураның және басқа да физика-химиялық факторлардың молибденқұрамды катализаторлардың каталитикалық белсенділігіне әсері зерттелген.

Диссертациялық жұмыстың зерттеулері алғаш рет алынып, нәтижелері Thomson Reuters және Scopus ақпараттық базасына енетін импакт-факторлы журналында бір мақаласы, БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда үш мақаласы, сонымен қатар пайдалы модельге Қазақстан Республикасының патенті түрінде ұсынылды.

Диссертациялық жұмыс келесі Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі қаржыландыруымен жүзеге асырылатын ғылыми гранттық жобалар мен бағдарламалар аясында жасалды:

- «C₁-C₄ көмірсутектерін өнеркәсіптік маңызды газ және мұнай-химия мономерлеріне каталитикалық оңдеу (AP05133881, 2018-2020 жж.)»;

- «Отандық каталитикалық технологиялар негізінде мұнай мен газды қайта оңдеу өнімдерін өндірудің негіздерін құру (BR05236739, 2018-2020 жж.)»;

- «Жаңартылатын табиғи шикізат - биогазды каталитикалық қайта құрудың іргелі аспектілерін дамыту, экологиялық тиімділігі жоғары отынды әзірлеу (AP08855562, 2020-2022 жж.)»;

- «Бағалы коммерциялық өнімді синтездеу үшін басқарылатын қасиеттері бар каталитикалық жүйелерді құру (AP08052090, 2020-2022 жж.)».

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Табиғи ресурстардың орасан зор қорлары мен оларды ұтымды пайдалану Қазақстанның болашағы үшін үлкен маңызға ие екендігі белгілі. Осы тұрғыдан алғанда, табиғи сазбалшықтарға негізделген жаңа экологиялық таза тасымалдағыштар мен катализаторлардың синтезі қазіргі заманғы катализде үлкен қызығушылық тудырады. Осыған орай, ауыспалы металл оксидтерін бағаналық сазбалшықтардың қабат аралық кеңістігінде орналастыру негізінде тасымалдағыштар, соның негізінде катализаторлар алу аса маңызды болып табылады.

Табиғи сазбалшықтарды түрлендіру және бағаналау нәтижесінде сазбалшық емес минералдардың мөлшері азайып, пайдалы тәжірибелік сазбалшық бөлшектерінің мөлшері артады, белсенді орталықтардың саны көбейеді, ал бұл өз кезегінде түрлендірілген сазбалшықтардың сорбциялық қабілетінің артуына ықпал етеді. Табиғи сазбалшықтарды каталитикалық түрлендірулерде тасымалдағыш ретінде пайдалану әлі де толық зерттелмеген. Бағаналық сазбалшықтар өз беткі қабатында белсенді компонентті ұстап тұруы үшін қажетті химиялық қасиеттерге және адгезияға ие болуы керек, реакторға катализатордың белсенді учаскелеріне қол жетімділікті қамтамасыз етуі керек және қондырылған катализаторлардың катализ регенерациясы жағдайында

Аралас полиоксидті жүйелерді қолдану арқылы этиленнің жоғары өнімділігіне де қол жеткізуге болады. Этанның этиленге каталитикалық тотыға дегидрленуі кезінде катализаторларды оңтайлы таңдау ғана осы өнімнің басым түзілуімен процессті мақсатты түрде жүргізе алады. Алайда, этанды этиленге талғамды тотықтыра дегидрлеудің жаңа тиімді катализаторларын әзірлеу әлі де зерттеу және әзірлеу сатысында қалып отыр.

Сонымен, диссертациялық жұмыс бағаналық сазбалшықтарға негізделген Мо-құрамды жаңа каталитикалық жүйелерді/катализаторларды синтездеуге және олардың этанды этиленге тотықтыра дегидрлеу процесіндегі каталитикалық қасиеттерін сипаттауға бағытталған.

Зерттеудің мақсаты. Өндірістік маңызды этиленнің жоғары өнімділігін алу үшін бағаналық сазбалшықтарға негізделген жаңа қондырылған Мо-құрамды каталитикалық жүйелерді синтездеу және оларды этанды этиленге тотықтыра дегидрлеу процесінде сынау. Қазақстандық кен орындарынан алынған монтмориллонит және каолинит бағаналық сазбалшықтарын тасымалдағыш ретінде қолдану және олардың каталитикалық қасиеттерін анықтау.

Аталған мақсатқа жету барысында келесі міндеттер қойылды:

1. Этанды этиленге тотықтыра дегидрлеуге арналған катализаторларды синтездеу үшін қолайлы тасымалдағыштардың қасиеттері мен құрылымдарын таңдау, зерттеу

– Қазақстандық кен орындарынан табиғи сазбалшықтарды бағаналау және түрлендіру үшін таңдап алу;

– Табиғи сазбалшықтардың қабат аралық кеңістігіне цирконий немесе алюминийдің полигидроксо кешендерін енгізу арқылы бағаналық сазбалшықтарды синтездеу;

– Сілтілік, сілтілік жер, ауыспалы және сирек кездесетін металдар катиондарымен алуминосиликат қабаттарының және бағаналық бетін түрлендіру;

– катиондардың негізгі қатынастарын, бастанқы тұздарының табиғатын, оңдеу шарттарын таңдау;

– Бастапқы және түрлендірілген сазбалшықтардың құрамын және құрылымын физика-химиялық кешендік: БЭТ, РФТ, СЭМ және т.б. әдістер көмегімен зерттеу.

2. Катализаторлық композицияларды синтездеу және оңтайландыру, этанның этиленге каталитикалық тотыға дегидрлену реакциясын жүргізу және белсендендіру шарттары

– Сілтілік мен сілтілік-жер элементтерінің катиондарымен түрлендірілген бағаналық сазбалшықтар негізінде тотықтыра дегидрлеу реакцияларында жоғары талғамдылығы және белсенділігімен танымал күрделі оксидтердің нанобөлшектері қондырылған катализаторлар сериясын синтездеу әдістерін жасау.

– Физика-химиялық әдістер кешенін қолдана отырып, каталитикалық материалдардың беткі қабатын, құрылымын, морфологиясын, құрылымын, беттік қасиеттерін және реакцияға қабілеттілігін зерттеу.

– Ағынды каталитикалық қондырғыларда этанның этиленге тотықтыра дегидрленуі реакциясының скринингтік каталитикалық зерттеулерін жүргізу.

– Толық зерттеу үшін ең тиімді құрамдарды таңдау.

3. Синтезделген молбденқұрамды катализаторлардың көмегімен этанның этиленге тотыға дегидрленуі реакциясының кинетикасы мен механизмін зерттеу.

– Белсенді фазаның, түрлендіргіш қоспалар мен тасымалдағыштардың құрамының этанның этиленге тотыға дегидрленуі процесіне әсерін зерттеу;

– Этанды этиленге тотықтыра дегидрлеу процесінде синтезделген катализаторлардың белсенділігін зерттеу;

– Физика-химиялық әдістер (БЭТ, РФТ, СЭМ және т.б.) арқылы катализаторлардың фазалық құрамын, құрылымын, дисперстілігін зерттеу.

Зерттеу объектісі этанның этиленге тотыға дегидрленуін катализдеуге қабілетті, сіңдіру әдісімен арқылы дайындалған бағаналық сазбалшықтарға қондырылған полиоксидтік жүйелер болып табылады.

Зерттеу пәні. Тасымалдағыш ретінде бағаналық сазбалшықтарды синтездеу. Бағаналық сазбалшықтар негізінде полиоксидті кешендерді/катализаторларды алу әдістері, олардың құрылымын және каталитикалық қасиеттерін зерттеу.

Зерттеу әдістері. Диссертациялық жұмыстың зерттеулері физикалық, органикалық химия және катализ саласындағы заманауи ғылыми және эксперименттік әдістерді қолдану арқылы жүзеге асырылды. Жұмыста JOEL (Жапония) сканерлейтін электронды микроскопы, DRON-3 автоматты дифрактометр (Ресей), JOEL (Жапония) фирмасының Superprobe 733 маркалы электронды зондты микроанализаторы, OXFORD INSTRUMENTS (Англия) энергетикалық дисперсиялық спектрометр, Sorbtometr-M құрылғысы (Ресей), жоғары стрессті планеталық диірмен АГО-2 (Ресей) және т.б. заманауи құралдар мен жабдықтар қолданылды.

Диссертациялық жұмыс Тараз өңірлік университетінің ғылыми зертханасында, «Химия және химиялық технология» кафедрасында (Тараз қ.), «Нанотехнология және нанохимия» ғылыми зертханасында (Тараз қ.), Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтында (Алматы қ.), Новосибирск мемлекеттік университетінде (Новосибирск қ., Ресей), Г.К. Боресков атындағы катализ институтында (Новосибирск қ., Ресей) жүргізілді.

Ғылыми жаңалығы. Бұл диссертациялық жұмыста жүргізілген зерттеулер катализ саласында жаңа болып табылады, мұнда алғаш рет физикалық химия мен катализдің заманауи әдістерін қолдана отырып, сіңіру әдісі арқылы дайындалған, этанның этиленге тотықтыра дегидрлен катализдеуге қабілетті бағаналық сазбалшықтарға қондырылған полиоксидтік молибденқұрамды каталитикалық жүйелері синтезделді. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде қорғауға арналған келесі негізгі ережелер талданды:

- түрлендірілген бағаналық сазбалшықтарды алу тәсілдері;
- алғаш рет бағаналық сазбалшықтарға қондырылған молибденқұрамды полиоксидтік катализаторларды дайындау әдістері;
- алғаш рет бағаналық сазбалшық негізінде алынған молибденқұрамды полиоксидтік катализаторларды этанның этиленге каталитикалық тотыға дегидрленуі процесінде зерттеу нәтижелері;
- жаңа молибденқұрамды полиоксидтік катализаторлардың құрамын, құрылымын және т.б. физика-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері.

Қорғауға шығарылатын нәтижелер. Диссертациялық жұмыстың орындалуы нәтижесінде алынған жаңа ғылыми нәтижелер келесі қорытындыларды жасауға мүмкіндік береді:

1. Табиғи сазбалшықтарды адсорбенттер ретінде ғана емес, сонымен қатар жаңа жоғары талғамды катализаторлардың тасымалдағыштары ретінде де ұтымды пайдаланудың ерекше қызығушылық тудыратындығы көрсетілді. Синтезделген Al-, Zr-, Al/Zr-түрлендірілген сазбалшықтарының физико-химиялық қасиеттері элементтік талдау, РФЭС, БЭТ, және РФТ әдістері арқылы зерттелді. Бағаналық сазбалшық үлгілерін катализде қолдану арқылы катализаторлар синтезінің отандық өндірісін дамыту және қымбат импорттық аналогтарды ауыстыру мәселелерін шешуге көмектеседі.

2. Этапты этиленге тотықтыра дегидрлеу процесінде қолдануға арналған полиоксидтік катализаторларды синтездеудің әртүрлі әдістері жасалды. Бағаналық сазбалшық үлгілеріне отырғызылып, одан әрі күйдірілу (кальцинирлендіру) арқылы аралас полиоксидтік MoVTeNbO каталитикалық композиттері дайындалды. Бұл катализаторлардың каталитикалық өнімділігін анықтайтын маңызды фактор болып табылады және прототиппен салыстырғанда, MoVTeNbO/PiC құрамдас катализаторларды қолданған кезде этиленнің талғамдылығы айтарлықтай жоғары болғандығын байқалады. Осылайша, физико-химиялық әдістерді қолдана отырып одан әрі зерттеулерге құрамында 10 масс.% бағаналық сазбалшыққа отырғызылған MoVTeNbO полиоксидтік катализаторларын таңдадық, себебі бұл каталитикалық жүйелер

этанدى этиленге дейін тотықтыра дегидрлеу кезінде ең жақсы каталитикалық белсенділік көрсеткендігі анықталды.

3. ЭТД процесінде тиімді қолдану үшін синтезделіп алынған MoVTeNbO/PiC катализаторлардың фазалық құрамын, құрылымын және дисперстілігін РФТ, ТБТ- H_2 , ПЭМ, ЭМЭ-мен жабдықталған ТЕМ сияқты физико-химиялық әдістердің көмегімен зерттеу бойынша жұмыстар жүргізілді және қорытынды жасалынды.

4. Бағаналық сазбалшықтарға қондырылған полиоксидтік MoVTeNbO катализаторлары РФТ, ТБТ- H_2 , ПЭМ, ЭМЭ-мен жабдықталған ТЕМ әдістерімен зерттеу барысында компоненттер арасындағы күшті химиялық өзара әрекеттесуге қарамастан, этанды этиленге тотықтыра дегидрлеуде жоғары белсенділік мен талғамдылыққа осы композиттер құрамындағы М1 фазасының әсерінен екендігі расталды.

5. Этанدى этиленге тотықтыра дегидрленуі кезінде орын алатын каталитикалық қасиеттерді және механизмді түсіну мақсатында MoVTeNbO/PiC фазалық катализаторларының кинетикалық зерттеулері жүргізілді.

Қойылған тапсырмалардың орындалуының толықтығын бағалау. Диссертациялық жұмысты орындау барысында қойылған мақсаттар мен тапсырмалар толығымен шешілді:

- сілтілік мен сілтілік-жер элементтерінің катиондарымен түрлендірілген бағаналық сазбалшықтар синтезделеді:

- түрлендірілген бағаналық сазбалшықтарға Mo , La , Nb , Te және т.б. металдардың полиоксидтік нанобөлшектері қондырылған катализаторлар жасалынады;

- алынған катализаторлардың физико-химиялық қасиеттері физико-химиялық әдістердің: ФЭК, ИКС, ПЭМ, СЭМ, РФТ, ТГА, РФЭС, элементтік талдау көмегімен зерттеледі;

- Mo -құрамды жаңа катализаторлардың қатысуымен этанның этиленге тотыға дегидрленуі реакциясының кинетикасы мен механизмі зерттеледі.

Алынған нәтижелердің тәжірибелік маңыздылығы. Қазақстандық кен орындарынан алынған монтмориллонит және каолинит табиғи саздарынан Al -, Zr -, Zr/Al бағаналық сазбалшықтарды алу әдістері жасалды. Этанның этиленге тотыға дегидрленуін жоғары тиімді және талғамды катализдеуге қабілетті, бағаналық сазбалшықтарға негізделген Mo -құрамды полиоксидтік катализаторларды алу әдісі әзірленді және ұсынылды.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері Қазақстан Республикасының катализі, экологиясы және жасыл химиясының теориялық мәселелерін кеңінен шешуге, атап айтқанда этанның этиленге тотыға дегидрленуіне арналған отандық жоғары талғамды катализаторларды әзірлеуге және сынауға мүмкіндік береді.

Ізденушінің қосқан жеке үлесі. Әдебиеттерді талдаудан және патенттік ізденулерден, эксперименттік зерттеулер мен есептеулерді жүргізуден, алынған деректерді талдаудан және алынған нәтижелерді қорытындылаудан тұрады.

Диссертация нәтижелерінің апробациядан өтуі. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері келесі халықаралық ғылыми конференцияларда баяндалып, талқыланды: «DIGITAL KAZAKHSTAN: Мировые тренды цифровизации и международные опыты», 15 Март, 2019, г. Тараз, Казахстан; XI International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”, 7-11 October, 2019. Sochi, Russia; X Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии. 24-25 октября, 2019, г. Алматы, Казахстан; XIII Международной научной конференции «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». 7-8 ноября, 2019, г. Тараз, Казахстан.

Жарияланымдары. Орындалған жұмыс нәтижелері бойынша келесі ғылыми жұмыстар жарияланды:

- 1 мақала – Scopus халықаралық дәйексөз базасына енгізілген, кемінде 35% процентилі бар журналда;

- 4 тезис баяндамалар отандық және шетелдік халықаралық ғылыми конференциялардың материалдарында;

- 4 мақала - ҚР Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдар басылымдарында.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 113 беттік машинкада басылған беттен, кіріспе, негізгі бөлім, эксперименттік бөлім, нәтижелер және оны талқылау, қорытынды, әдебиеттік тізімнен тұрады. Жұмыста 23 кесте, 5 сызба-нұсқа, 40 сурет және 176 пайдаланылған әдебиеттер тізімі көрсетілген.