

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D060600 – Химия»

**Шораевой Камшат Абитхановны**

**«Разработка молибденосодержащих катализаторов на основе столбчатых глин для окислительного дегидрирования этана в этилен»**

### **Общая характеристика диссертационного исследования.**

Диссертационная работа посвящена разработке новых нанесенных молибденосодержащих катализаторов на основе модифицированных Al-, Zr-, Al/Zr-столбчатых глин. Каталитическая активность синтезированных молибденосодержащих катализаторов оценивалась в процессе окислительного дегидрирования этана в этилен. Изучено влияние синтезированных носителей - образцов столбчатых глин, состава, структуры, температуры и других физико-химических факторов на каталитическую активность молибденосодержащих катализаторов.

Диссертация была впервые изучена и представлена в виде статьи в журнале с импакт-фактором, который входит в базу данных Thomson Reuters и Scopus, трех статей в журналах, рекомендованных Комитетом контроля в сфере образования и науки, а также в виде одного патента полезной модели Республики Казахстан.

Диссертационная работа выполнялась в рамках следующих грантовых проектов и программ, финансируемых Министерством образования и науки Республики Казахстан:

- «Каталитическая очистка углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> для получения промышленно важных газовых и нефтехимических мономеров (AP05133881, 2018-2020)»;

- «Создание базы производства продуктов переработки нефти и газа на основе отечественных каталитических технологий (BR05236739, 2018-2020 гг.)»;

- «Разработка фундаментальных аспектов каталитической конверсии возобновляемого природного сырья - биогаза, разработка экологически чистых видов топлива (AP08855562, 2020-2022)»;

- «Разработка каталитических систем с регулируемыми свойствами для синтеза ценных товарных продуктов (AP08052090, 2020-2022)».

**Актуальность темы исследования.** Известно, что огромные запасы природных ресурсов и их рациональное использование имеют большое значение для будущего Казахстана. В связи с этим синтез новых экологически чистых носителей и катализаторов на основе природных глин представляет большой интерес в современном катализе. В связи с этим важным является

получение катализаторов и носителей – столбчатых глин на основе размещения переменных оксидов металлов в межслоевом пространстве.

В результате модификации и пилларирования природных глин уменьшается количество неглинистых минералов, увеличивается количество полезных экспериментальных глинистых частиц, увеличивается количество активных центров, что, в свою очередь, увеличивает сорбционную способность модифицированных глин. Использование природных глин в качестве носителей в каталитических модификациях еще полностью не изучено. Столбчатые глины должны обладать необходимыми химическими свойствами и адгезией, чтобы удерживать активный ингредиент в своем поверхностном слое, обеспечивать доступ к активным частям катализатора в реакторе.

Высокие характеристики этилена также могут быть достигнуты при использовании смешанных полиоксидных систем. Только оптимальный выбор катализаторов окислительного дегидрирования этана в этилен может привести к целенаправленному процессу с преобладанием этого продукта. Однако разработка новых эффективных катализаторов селективного окислительного дегидрирования этана в этилен все еще находится на стадии исследований и разработок.

Таким образом, диссертационная работа направлена на синтез новых молибденсодержащих каталитических систем/катализаторов на основе столбчатых глин и описание их каталитических свойств в процессе окислительного дегидрирования этана в этилен.

**Цель исследования.** Синтез новых высокоселективных молибденсодержащих каталитических систем на основе столбчатых глин и их тестирование в процессе окислительного дегидрирования этана в этилен для получения высокого выхода промышленно важного этилена. Использование столбчатых глин монтмориллонита и каолинита казахстанских месторождений в качестве носителей и определение их каталитических свойств.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. *Подбор, исследование свойств и структур носителей, используемых для синтеза катализаторов окислительного дегидрирования этана в этилен.*

- Отбор природных глин с месторождений Казахстана для проведения столбирования и модификации;

- Синтез столбчатых глин с введением полигидроксикомплексов циркония и/или алюминия в межслоевое пространство природных глин;

- Модификация слоев и поверхностей природных столбчатых глин катионами щелочных, щелочноземельных, переменных и редких металлов;

- подбор основных соотношений катионов, природы исходных солей, условий их обработки;

- Изучение состава и структуры исходных и модифицированных глин с использованием комплексных физико-химических методов таких как БЭТ, РФА, ПЭМ, РФЭС, элементный анализ и др.

*2. Условия синтеза и оптимизации каталитических композиций, проведения и оптимизация проведения каталитической реакции окислительного дегидрирования этана в этилен.*

- Разработка методов синтеза серии катализаторов с наночастицами сложных оксидов на основе столбчатых глин, модифицированных катионами щелочных и щелочноземельных элементов, известных своей высокой селективностью и активностью в реакциях окислительного дегидрирования.

- Изучение поверхностного слоя, структуры, морфологии, свойств поверхности и реакционной способности каталитических материалов с использованием комплекса физико-химических методов.

- Проведение скрининговых каталитических исследований реакции окислительного дегидрирования этана в этилен в проточных каталитических установках.

- Подбор наиболее оптимальных составов для детального изучения.

*3. Изучить кинетику и механизм реакции окислительного дегидрирования этана в этилен с помощью синтезированных молибденсодержащих катализаторов.*

- Изучение влияния состава активной фазы, модифицирующих добавок и носителей на процесс окислительного дегидрирования этана в этилен;

- Изучение каталитической активности синтезированных катализаторов в процессе окислительного дегидрирования этана в этилен;

- Исследование фазового состава, структуры, дисперсности катализаторов с помощью физико-химических методов (БЭТ, РФА, ТБТ-Н<sub>2</sub>, ПЭМ и др.).

**Объект исследования** являются полиоксидные системы, внедренные в столбчатые глины, полученные методом пропитки, способные катализировать реакцию окислительного дегидрирования этана в этилен.

**Предмет исследования.** Синтез столбчатых глин в качестве носителя. Методы получения полиоксидных комплексов/катализаторов на основе столбчатых глин, изучение их структуры и каталитических свойств.

**Методы исследования.** Исследование диссертации выполнено с использованием современных научных и экспериментальных методов в области физической химии и катализа. В работе были использованы современные инструменты и оборудования такие как просвечивающий электронный микроскоп JOEL (Япония), автоматический дифрактометр ДРОН-3 (Россия), электронный зондовый микроанализатор Superprobe 733 JOEL (Япония), энергодисперсионный спектрометр OXFORD INSTRUMENTS (Англия), Sorbtometr-M (Россия), планетарная мельница АГО-2 (Россия) и др.

Диссертационная работа выполнялась в научной лаборатории Таразского регионального университета, кафедре «Химия и химическая технология» (г. Тараз), Научной лаборатории «Нанотехнологии и нанохимия» (г. Тараз), Институте топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского (г. Алматы), Новосибирском государственном университете (г. Новосибирск, Россия), Институте катализа им. Г.К. Борескова (г. Новосибирск, Россия).

**Научная новизна.** Исследования, проведенные в настоящей диссертации является новыми в области катализа, где с использованием современных методов физической химии и катализа впервые на основе столбчатых глин методом пропитки синтезированы полиоксидные молибденосодержащие, способные катализировать окислительным дегидрированием этан в этилен. В результате исследования были проанализированы следующие основные правила защиты:

- методы получения модифицированных столбчатых глин;
- методы приготовления полиоксидных молибденосодержащих катализаторов, впервые полученных на основе столбчатых глин;
- впервые проведение исследования процесс окислительного дегидрирования этана в этилен с использованием молибденосодержащих полиоксидных катализаторов, полученных на основе столбчатой глины;
- получение результатов по составу, структуре и др. физико-химических свойств новых полиоксидных молибденосодержащих катализаторов.

**Основные результаты, выносимые на защиту.** Новые научные результаты, полученные в результате диссертационной работы, позволяют сделать следующие выводы:

1. Показано, что особый интерес представляет рациональное использование природных глин не только в качестве адсорбентов, но и в качестве носителей новых высокоэффективных катализаторов. Физико-химические свойства синтезированных Al, Zr, Al/Zr-столбчатых глин были изучены с помощью методов элементного анализа, РФЭС, БЭТ, ПЭМ и РФА. Использование образцов столбчатых глин в катализе поможет решить проблему развития отечественного производства синтеза катализаторов и замены его дорогостоящих импортных аналогов.

2. Разработаны различные методы синтеза полиоксидных катализаторов для использования в процессе окислительного дегидрирования этана в этилен. Смешанные полиоксидные каталитические композиты MoVTeNbO были приготовлены путем их пропитки в образцах столбчатой глины и дальнейшего прокаливания. Это важный фактор при определении каталитических свойств катализаторов, и по сравнению с прототипом было замечено, что селективность по этилену была значительно выше при использовании катализаторов MoVTeNbO/PiC. Таким образом, используя физико-химические методы для дальнейших исследований, мы выбрали полиоксидные катализаторы MoVTeNbO, содержащие 10 мас.% столбчатой

глины, поскольку эти каталитические системы показали лучшую каталитическую активность в окислительном дегидрировании этана в этилен.

3. Были изучены фазовые составы, структуры и дисперсии  $\text{MoVTeNbO/PiC}$  катализаторов, синтезированных для эффективного использования в процессе ОДЭ с использованием физико-химических методов, таких как РФА, ТПВ- $\text{H}_2$ , ПЭМ, ТЭМ оснащенный с EDX, и сделаны заключения.

4. При исследовании полиоксидных катализаторов  $\text{MoVTeNbO}$  на основе столбчатых глин методами ТЭМ оснащенными с EDX, РФА, ТПВ- $\text{H}_2$ , ПЭМ выяснилось, что несмотря на сильное химическое взаимодействие между компонентами, именно фаза M1 в составе катализаторов влияет на высокую активность и селективность при окислительном дегидрировании этана в этилен.

5. Для понимания каталитических свойств и механизма окислительного дегидрирования этана в этилен были проведены кинетические исследования катализаторов  $\text{MoVTeNbO/PiC}$ .

**Оценка полноты решений поставленных задач.** Цели и задачи, поставленные в диссертационной работе, решены полностью:

- из образцов природных глин синтезированы столбчатые глины, активированные Al-, Zr-, Al/Zr-ионами;
- на основе столбчатых глин приготовлены катализаторы с наночастицами полиоксидов металлов Mo, La, Nb, Te и др.;
- некоторые свойства полученных катализаторов изучены физико-химическими методами такими как: ПЭМ, ТЭМ (оснащенный с EDX), ТПВ- $\text{H}_2$ , РФА, РФЭС и элементный анализ;
- Изучены кинетика и механизм реакции окислительного дегидрирования этана в этилен в присутствии новых молибденсодержащих катализаторов.

**Практическая значимость.** Разработаны методы получения Al-, Zr-, Zr/Al-столбчатых глин, полученных из природных глин монтмориллонита и каолинита казахстанских месторождений. Разработан и предложен способ получения молибденсодержащих полиоксидных катализаторов на основе столбчатых глин, которые способны катализировать окислительным дегидрированием этана в этилен с высокой эффективностью и селективностью.

Результаты диссертационной работы позволяют решить широкий круг теоретических проблем катализа, экологии и зеленой химии Республики Казахстан, в частности, разработку и испытание отечественных высокоэффективных катализаторов окислительного дегидрирования этана в этилен.

**Личный вклад автора.** Он состоит из анализа литературы и патентных исследований, экспериментальных исследований и расчетов, анализа полученных данных и обобщении результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на следующих международных научных конференциях: «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.

**Публикации.** По результатам работы опубликованы следующие научные статьи:

- 1 статьи - в журналах, включённых в международную базу цитирования Scopus, с процентилем не менее 35%;
- 4 тезисов в материалах отечественных и зарубежных международных научных конференций;
- 4 статьи - в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Республики Казахстан.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация работа изложена на 113 страницах машинописного текста, состоит из введения, основной части, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка использованных источников. Работа содержит 23 таблицы, 5 диаграмм, 40 рисунков и 176 наименований списка использованных источников.