

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті"
комерциялық емес акционерлік қоғамы

Ө.А.Байқоңыров атындағы тау – кен металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы
кафедрасы

Ескендір Ерұлан Ерланұлы

Темірқұрамды композиттердің қасиеттерін зерттеу және синтезі

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

6В07203 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

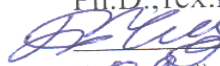
Алматы 2023

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
"Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті" коммерциялық
емес акционерлік қоғамы

Ө.А.Байқоңыров атындағы тау – кен металлургия институты
«Металлургиялық процестер, жылутехникасы және арнайы материалдар технологиясы»
кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

МПЖжАМТ кафедра меңгерушісі қауымд. проф.,
Ph.D., тех. ғыл. канд,


Чепуштанова Т.А.
« 05 » 06 2023 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: " Темірқұрамды композиттердің қасиеттерін зерттеу және синтезі "

6B07203 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту


ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Орындаған

Ескендір Е. Е.

Рецензент
т.ғ.к. «Гидрометаллургияның
арнайы әдістері»
зертханасының меңгерушісі
Койжапова А. К.
« 07 » 06 2023 ж.

Ғылыми жетекші
тех.ғыл.кандид., аға оқытушы


Коныратбекова С.С.
« 07 » маусым 2023 ж.

Алматы 2023

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ


"Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті"
комерциялық емес акционерлік қоғамы

Ө.А.Байқоңыров атындағы тау – кен металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылутехникасы және арнайы материалдар
технологиясы кафедрасы

6B07203 – Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту

БЕКІТЕМІН
Кафедра меңгерушісі МПЖЖАМТ
қауымд. проф. Ph.D., техн. ғыл. канд.
Непунтанова Т.А.
2022 ж.



**Дипломдық жұмысты орындауға арналған
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Ескендір Ерұлан Ерланұлы

Тақырыбы: Темірқұрамды композиттердің қасиеттерін зерттеу және синтезі
Университет Ректорының 2022 жылғы «23» қараша № 408 – П/Ө
бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі : «08» маусым 2023 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы деректері: *Темірқұрамды композиттердің қасиеттерін зерттеу мақсатында темір оксиді, тасымалдаушылар.*

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

- а) темір оксидінің катализатор ретінде тасымалдаушыларға әсерін зерттеу;*
- б) темір оксидінің тасымалдаушыға катынасының оңтайлы мөлшерін анықтау;*
- в) темір оксиді және тасымалдаушыға никель оксидінің катализатор ретінде әсерін зерттеу;*
- г) тіршілік қауіпсіздігі және еңбекті қорғау мәселелері;*
- д) экономикалық тиімділікті зерттеу есебі.*




Графикалық материалдар тізімі (міндетті сызбаларды дәл көрсете отырып):
жұмыс презентациясы слайдтарда 13 көрсетілген

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер: *25 атаулардан*

Дипломдық жұмысты (жобаны) дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдердің атауы, зерттеп дайындалатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге ұсыну мерзімдері	Ескерту
Аналитикалық бөлім	20.02.2023ж	
Тәжірибелік бөлім	14.04.2023ж	
Экономикалық бөлім	26.04.2023ж	
Еңбекті қорғау	16.05.2023ж	
Қорытынды	23.05.2023ж	
Норма бақылау	08.06.2023ж	

Аяқталған дипломдық жұмыс (жоба) үшін оған қатысты бөлімдердің жұмыстарын (жобасын) көрсетумен, кеңесшілер мен норма бақылаушының қойған қолдары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, тегі, аты, әкесінің аты, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Экономикалық бөлімі	С.С. Қоныратбекова т.ғ.к., аға оқытушы	16.05.2023	
Еңбекті қорғау бөлімі	С.С. Қоныратбекова т.ғ.к., аға оқытушы	25.05.2023	
Норма бақылаушы	С.С. Қоныратбекова т.ғ.к., аға оқытушы	08.06.2023	

Ғылыми жетекші

 Қоныратбекова С.С.

Білім алушы тапсырманы орындауға алды

 Ескендір Е.Е.

Күні

"23" желтоқсан 2022 ж.

АҢДАТПА

Бұл дипломдық жұмыс 32 беттен, 3 кестеден, 9 суреттен, және де 25 қолданылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Әртүрлі тасымалдағышқа темір және никель оксидінің оңдайлы параметрлерін анықтау. Темір құрамды композиттік материал алу негізінде көптеген жұмыс жасалды және осы композиттік материалды өзге процеске қолдану негізінде эксперименттік жұмыс жасалды. Бұл жұмыстың негізгі мақсаты алынған композиттік материалды метанның каталитикалық ыдырауы процесіне қолдану, және сол процесті жүргізу нәтижесін де метанды ыдыратып одан тазалығы жоғары сутегі өнімін алу.

Мақсаты – құрамында темірі бар композиттерді синтездеу, олардың метанның ыдырауындағы белсенділігін тексеру. Метанның ыдырауындағы олардың белсенділігіне әсер ететін негізгі физикалық-химиялық қасиеттерін анықтау.

Талдау және бақылау тәсілдері: Сканерлеуші электронды микроскопияны (СЭМ), Брунауэр - Эметт - Тейлор (БЭТ), Рентгендік фазалық талдауды (РФТ), температуралық-бағдарламаланған қалпына келтіруді (ТПВ), термогравиметриялық талдауды (ТГТ).

Экономикалық бөлімде дипломдық жұмысқа кеткен шығындарын және де оның тиімділігі есептелді.

Еңбекті қорғау бөлімінде адамға әсер ететін қауіпті және зиянды факторлар берілген, қажетті есептеулерді есептеу және еңбек қорғау шаралары жасалған.

АННОТАЦИЯ

Это дипломная работа 32 со страницы, из 3 таблицы, состоит из 9 рисунка, 25 списка использованной литературы.

Было проделано много работы на основе получения железосодержащего композитного материала и экспериментальная работа на основе применения этого композитного материала в другом процессе. Основная цель данной работы заключается в применении полученного композитного материала к процессу каталитического разложения метана, а результат проведения того же процесса также заключается в получении из него продукта водорода высокой чистоты с разложением метана.

Цель-синтез железосодержащих композитов, проверка их активности при распаде метана. Определение основных физико-химических свойств метана, влияющих на его активность при разложении.

Методы контроля и анализа: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), Брунауэра - Эметта - Тейлора (БЭТ), рентгенофазового анализа (РФА) и температурно-программированного восстановления (ТПВ), термогравиметрического анализа (ТГА).

В экономической части рассчитаны затраты на дипломную работу и ее эффективность.

В отделе охраны труда даны опасные и вредные факторы, влияющие на человека, составлены необходимые расчеты и меры по охране труда.

ANNOTATION

This is a thesis 32 from the page, 3 from the table, 9 it consists of a figure, 25 references.

A lot of work has been done on the basis of obtaining an iron-containing composite material and experimental work based on the use of this composite material in another process. The main purpose of this work is to apply the resulting composite material to the process of catalytic decomposition of methane, and the result of the same process is also to obtain a high purity hydrogen product from it with the decomposition of methane.

The goal is the synthesis of iron-containing composites, checking their activity during the decomposition of methane. Determination of the main physico-chemical properties of methane affecting its activity during decomposition.

Methods of control and analysis: scanning electron microscopy (SEM), Brunauer - Emmett - Taylor (BET), X-ray phase analysis (XFA) and temperature-programmed recovery (TPV), thermogravimetric analysis (TGA).

In the economic part, the costs of the thesis and its effectiveness are calculated.

In the department of labor protection, dangerous and harmful factors affecting a person are given, the necessary calculations and measures for labor protection are made.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Аналитикалық шолу	11
2 Тәжірибелік бөлім	15
2.1 Темір оксидінің белсенділігіне тасымалдаушылар табиғатының әсерін анықтау	16
2.2 Тасымалдаушыдағы темір оксидінің оңтайлы мөлшерін анықтау	19
2.3 Темір негізіндегі композиттің белсенділігіне никель оксидінің әсері	21
2.4 Темір композиттерінің текстуралық, морфологиялық және қалпына келтіру сипаттамаларына модификациялық қоспаның әсерін анықтау	22
3 Экономикалық бөлім	26
3.1 Зерттеулер жүргізуге кеткен шығындарды есептеу	26
3.2 Зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігін және рентабелін есептеу	26
4 Еңбекті қорғау	29
4.1 Еңбекті қорғау заңдары мен зиянды және қауіпті өндірістік факторлардың анализі	29
Қорытынды	30
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	31

КІРІСПЕ

Қазба отындарына шектен тыс тәуелділік пен мұнай қорының таусылуына байланысты біздің планетамыз күрделі энергетикалық дағдарыс пен экологиялық проблемаларға тап болып отыр. Өркениеттің одан әрі дамуы тиімдірек және қауіпсіз энергетикалық ресурстарға біртіндеп көшуді талап етеді, олардың бірі сутегі және сутегі энергетикалық технологиялары болып табылады. Бүгінгі таңда әлемде сутегінің өндірісі мен тұтынуы жалпы пайдалануы 100 миллион тоннадан астам және жылына шамамен 3,5 %-ға өсуде [1]. Сутегі экономикалық қызметтің көптеген салаларында қолданылады, олардың тізімі үнемі кеңейуде. Сутегін алудың ең танымал заманауи технологиялық әдістері бу метанды риформинг, метанды тотықтыру, суды электролиздеу, көмірді және басқа көмірсутектерді газдандыру, суды фотокаталитикалық бөлу және т.б [2]. Дүние жүзіндегі сутегінің 50 %-дан астамы бу метанды риформинг (БМР) арқылы өндіріледі. Алайда, осы технологияны қолданып сутегін өндіру кезінде қоршаған ортаға зиянды CO_2 және CO (кем дегенде 1 моль CO_2 /моль конверттелген метан) түзілуі мүмкін [3]. Су электролизі сутегі өндірісінің шамамен 4 % құрайды, бірақ бұл процесс энергия шығындарына байланысты қымбат болып қала береді. Фотоэлектродтарды пайдаланып судың сутегі мен оттегіге фотокаталитикалық бөлінуі парниктік газдардың нөлдік шығарындылары бүкіл әлемде энергетика және экономика үшін өте құнды. Дегенмен, жарық ортада арнайы каталитикалық сипаттамалары мен тұрақтылығы бар фотоэлектродтар әлі табылған жоқ [4].

Метанның термокаталитикалық ыдырауы (МТК) зерттелген барлық баламалардың ішіндегі ең аз көміртегі оксиді шығарындылары бар сутекті өндірудің жаңа технологиясы ретінде анықталады [5]. TCD орташа эндотермиялық бір сатылы реакция болып табылады, ол келесі себептер бойынша маңызды: Біріншіден, өнеркәсіптік масштабта сутегі мен көміртекті өндіруге арналған метанның үлкен табиғи қорына байланысты, сонымен қатар табиғи газдың әлемге әйгілі қорлар саны артып келеді [6] сондықтан метанды пайдалану экономикалық тұрғыдан сенімді. Екіншіден, метанның ыдырауы оттегінің қатысуынсыз жүретіндіктен, реакция өнімдерінде CO немесе CO_2 түзілмейді, бұл метанның бу риформингімен салыстырғанда парниктік газдар шығарындыларына байланысты жаһандық жылыну проблемалары туралы алаңдаушылықты азайтады [7].

Метан белсенді емес көмірсутек болып табылады, себебі оның C-H байланысын (440 кДж/моль) бөлу қиындығы және симметриялы тетраэдрлік құрылымы жоғары. Катализаторсыз метанның ыдырауы 1200 °C жоғары температурада жүреді [8]. Сондықтан, метанның ыдырау реакциясы үшін қажетті активтену энергиясын азайту үшін катализатор қажет, осылайша реакция жылдамдығын жылдамдатады және реакция температурасын төмендетеді. Сондықтан метанның сутегі мен көміртегіге дейін ыдырау процесінде тиімді катализаторды таңдау маңызды рөл атқарады. Никель негізіндегі катализаторлар

метанның ыдырауында жоғары белсенділікке ие, бірақ олар жұмыс температурасына сезімтал және жоғары температурада тез өшеді. Никель негізіндегі катализаторларға асыл металдарды қосу белсенділік пен тұрақтылықты жақсарты алады, дегенмен бұл салыстырмалы түрде қымбат және өнеркәсіптік қолдану перспективасы жоқ. Көміртек негізіндегі катализаторлар металдық катализаторларға қарағанда метанның аз түрленуін береді [9]. Метанның сутегіге каталитикалық ыдырау процесін шынымен экологиялық таза және үнемді ету үшін өте арзан катализаторды пайдалану тиімді тәсіл болып табылады. Жоғары тиімді және экологиялық таза темір негізіндегі катализатор қазіргі уақытта мәселені шешудің оңтайлы тәсілі болып табылады [10]. Сонымен қатар, темір бұл мақсатқа жақсы шешім болып табылады, өйткені оның ішінара толтырылған 3d орбитальдары бар. Соңғы уақытта ғалымдар метанның ыдырау процесі үшін темір негізіндегі катализаторларды әзірлеуге көп күш жұмсады. Әртүрлі қоспалардың темір негізіндегі катализаторлардың сипаттамаларына әсері зерттелген [11]. Никель, кобальт, молибден және т.б. сияқты валенттілігі өзгермелі оксидтердің ықпал етуші әсері жоғары екені анықталды. Тасымалдаушы табиғатының әсерін зерттеу үшін көптеген зерттеулер жүргізілді. Зерттей келе шығатыны, темір катализаторын тасымалдаушыға енгізу арқылы бөлу кезінде газ өнімінде сутектен басқа көміртек монооксиді түзіледі. Соңғы уақытта метанның ыдырауы кезінде катализаторларда, әсіресе тасымалдаушыда СО түзілуін болдырмау үшін тасымалдаушысыз Fe катализаторларын жасау зерттелуде [12].

Зерттеу жұмыстарын жүргізе келе тірегі жоқ кеуекті Fe катализаторлары қатты фазалық цитратты балқыту әдісімен синтезделді. Алынған катализаторлар 900 °C реакция температурада 360 минут ішінде сутегі мөлшері 50 %–дан жоғары және жалпы көміртегі шығымы 6,62 гК/гКат болатын тұрақты белсенділікті көрсетті. Мыс қоспалары бар темір катализаторлары Cu₁h₁ және т.б жұмысында NaOH концентрацияланған ерітіндісімен Al сілтілеу үшін жылдам қатайту әдісімен дайындалды [13]. Алдын ала 2 сағат бойы тотықсызданған катализаторда 600 °C температурада метанның конверсиясы 5 сағаттан кейін бастапқы 56 %–дан 19 %–ға дейін төмендеді.. Allaedini және т.б. 4Fe/2Co/3Ni (молярлық қатынас) бірге тұндырылған катализаторда 1000 °C температурада 3 сағат бойы метанның ыдырауын зерттеді. Зерттеу нәтижесі 2,37 гК/гКат көміртекті нанотүтіктердің (КНТ) пайда болу көрсеткіштерінің артуын көрсетті. Сонымен қатар, синтездің басқа әдістерімен салыстырғанда. КНТ, онда катализаторлар кремний диоксиді, алюминий оксиді немесе магний оксиді сияқты материалдармен ластанған, Fe-Co-Ni катализаторы тасымалдаушыларды жою сияқты күрделі тазалау кезеңдерін қажет етпейді. Бұл шығындарды төмендетіп, тиімділікті арттырады, өйткені катализатор жойылатын жалғыз қоспа болады.

1 Аналитикалық шолу

Тұрақтылық пен қоршаған ортаға әсер ету қазіргі дәуірдегі қазба отындарының екі негізгі мәселесі болып табылады [1]. Жыл сайынғы антропогендік CO_2 шығарындыларының шамамен 85 %-ы қазбалы энергия көздерінен келеді. Қазба отын тұтынудың қарқынды өсуі оның болашақта аяқталуының көрсеткіші болып табылады. Сонымен қатар, қазбалы отынды тұтынудың үнемі артуы экологиялық проблемаларды тудырады. Көптеген қазбалы отынды өңдеу өнімдері, CO_x , C_xH_y , NO_x және SO_x қышқыл жаңбыр мен жаһандық жылынуды күшейтеді [2]. Баламалы энергия көздері үшін жаңа технологиялар мен әдістерді әзірлеу қазіргі таңда басты орында тұр. Шығынның жоғарылығы мен жеткіліксіз дамыған технология жел, күн және биогаз сияқты басқа энергия көздерінің негізгі проблемалары болды, олар жақын арада дәстүрлі қазба отындарын алмастырады. Энергияның тағы бір баламалы көзі ядролық энергетика бірақ бұл энергия көзі көптеген қауіпсіздік жағынан мәселелер тудырады. Осының барлығын ескере отырып, үкіметтер, академиялық орта және энергетикалық салалардың барлығы қазба отындарының болашақта энергияның негізгі көзі болып қала беретінімен келіседі және ең тиімді тәсілдерге мыналар кіреді: қазба отындарын тұтынуды азайту; жаңартылатын энергия көздерінің активтері мен дағдыларын ілгерілету; және қазба отындарын пайдаланудың жағымсыз экологиялық салдарын бақылау [3]. Қазіргі уақытта сутегі Электр энергетикасы және көлік сияқты салаларда перспективалы энергетика көзі ретінде қарастырылуда. Сутегі жануының жалғыз өнімі су оны тиімді және жан-жақты отынға айналдырады. Сутекті отын ретінде пайдаланудың негізгі артықшылықтары сутегінен өндірілетін механикалық немесе электр энергиясының бірлігіне парниктік газдар шығарындыларының айтарлықтай төмендеуі болып табылады, бұл оны болашақтың экологиялық таза отынына айналдырады [4]. Сутекті отын ретінде пайдаланудың тағы бір артықшылығы оның кәдімгі отын элементтерімен салыстырғанда тиімділігі жоғары.

Тұрғын үй [5], сауда және өнеркәсіп салаларында сутекті отын ретінде пайдалану үлкен артықшылықтарға ие. Бірақ өндіру әдісі өнеркәсіптік ауқымда сутегін өндірумен байланысты мәселелердің бірі болып табылады. Қазіргі уақытта өнеркәсіптік сутегі өндірісі негізінен бу риформингіне және көмірсутектер мен көміртегі бар шикізаттың, мысалы, көмір, табиғи газ және мұнай фракцияларының ішінара тотығу процестеріне бағыттаған [6]. Құрғақ риформинг және бу риформингі сияқты метанның ыдырауынан басқа процестермен өндірілетін сутегі CO_x түзеді және бұл синтез газын одан әрі өңдеу үшін күрделі мәселелер туғызады. Синтез газын тазарту шығындардың өсуіне және жаһандық жылынуға ықпал етеді, өйткені бұл процесте CO -дан CO_2 түзіледі [7]. Қазіргі уақытта метанның бу риформингі әлемдегі сутегі өндірісінің 50 % құрайды. Бірақ оны отынды пайдалану салаларында қолдану үшін оның құрамында CO_x болмауы керек, тіпті аздаған ppm CO төмен температуралы отын элементтеріне зиянды, ал бірнеше ppm CO_2 сілтілі отын элементтеріне улы [8] және осылайша сутегіні тазарту толықтай тазарту оның құнын арттырады. CO_x -

сыз сутегін алудың басқа әдістері су электролизі және аммиакты түрлендіру болып табылады. Судың электролизі қымбат процесс, ал аммиакты сутегі өндірісі үшін пайдаланудың бірнеше мәселелері бар: сутектен аммиак алу экономикалық және экологиялық тұрғыдан тиімді емес, газ тәрізді аммиак қоршаған ортаны өте жағымсыз және зиянды заттармен ластайды. Бу риформингіне, судың ішінара тотығуына және электролизіне және аммиак ыдырауынан басқа тиімді шешім – метанның каталитикалық ыдырауы [9]. Реакция метан молекуласының ыдырауын сутегі газы мен қатты көміртекті түзуді қамтиды:



Алынған сутегі реакцияға түспеген метанмен араласады және мембраналық бөлу немесе абсорбция арқылы оңай бөлуге мүмкіндік береді. Бөлу процесі көміртегі оксидтерімен байланысты қосымша күрделі бөлу процестерінің қажеттілігіне қарағанда күрделі емес. Таза сутекті өндіру әсіресе отын жасушаларының технологиясында маңызды болар еді, өйткені Pt негізіндегі электрокатализатор СО-мен уланады. Реакция (1) СО₂-нің қоршаған ортаға тікелей бөлінуін болдырмайды және осы реакцияда түзілген көміртегі пайдалы жанама өнім болып саналады. ол бірнеше коммерциялық мақсаттарға ие болуы мүмкін және процестің тиімділігіне оң әсер етеді. Алынған көміртектің артықшылығы оның түрі мен қасиеттеріне байланысты [10], [11]. Бұл процесте әртүрлі катализаторларды және әртүрлі реакция жағдайларын қолдана отырып, графен құрылымдары ретінде аморфты және графиттік көміртегі, көміртекті нанотүтіктер, наноталшықтар және көміртекті аллотроптар сияқты көміртектің әртүрлі түрлері түзіледі [12]. Метанның катализаторсыз ыдырауы үлкен энергияны қажет етеді, мысалы, іс жүзінде жақсы сутегі шығымы үшін 1200 °С қажет. Каталитикалық және термиялық процестер арқылы метанды тікелей түрлендірудің қиындығы метанның С-Н байланысының беріктігінде жатыр. Катализаторды пайдалану реакция температурасын айтарлықтай төмендетеді, сонымен қатар жанама өнімдердің қасиеттері мен түрін, яғни көміртегі түрлерін реттейді. Метанның ыдырау катализаторларының үш түрлі түрі бар (1) асыл металдар (Rh, Ru және Pt) [13], (2) VIII топтағы өтпелі элементтердің металдары және (3) көміртекті материалдар [14]. Металл катализаторларымен байланысты негізгі мәселелердің бірі-дезактивация және тотықсыздану мұнда пайда болған көміртегі шөгіндісі реакция кезінде белсенді орталықтарды жабады. Бұл реакцияда түзілген көміртегі өнімдердің бірі болып табылады, яғни оның пайда болуын тоқтату мүмкін емес. Осылайша, реакция жүйесі және катализатор көміртегінің айтарлықтай мөлшерінің пайда болуына қарамастан жақсы белсенділік пен тұрақтылықты сақтауы тиіс. Бұл тақырып бойынша көптеген зерттеулер жазылған, олардың кейбіреулері көміртекті нанотүтіктерді өндіруге, ал басқалары сутегі өндірісіне арналған. Chai және т.б. [15], өз зерттеулерінде металдардың, тасымалдаушылардың және ыдырау температура сының әсерін, сондай-ақ алынған көміртекті нанотүтіктердің морфологиясын және олардың

өсу механизмдерін талқылайды. Кумар мен Андо [16] көміртекті нанотүтікшелерді (КНТ) алу үшін газ фазасынан химиялық тұндыруды қолдануды талқылады. Олар өсу механизмдерін және оны бақылауды ойлап тапты. КНТ таңғажайып қасиеттерге ие: жоғары электр және жылу өткізгіштік, сондай-ақ алмас пен болаттан бірнеше есе қатты және берік. Оны құрылымдық материал, катализатор және катализаторды тасымалдаушы ретінде пайдалануға болады. Оны көміртекті отын пештерінде анодтық электрод ретінде де қолдануға болады. Ли және басқалары [17] 8-10 топтағы асыл емес металдардан алынған катализаторлардың реакция механизмі мен кинетикасына қатысты заманауи тәсілдерді қарастырды. Аббас пен Ван Дауд [18] металдар мен көміртегі катализаторларының көмегімен метанның каталитикалық ыдырауын зерттеді. Олар өз зерттеулерін де температура мен ағын жылдамдығы сияқты жұмыс жағдайларының сутегі өндірісінің жылдамдығына және өндірілген көміртектің сипаттамаларына, реакторлардың түрлеріне, жұмыс жағдайларына, дезактивация мен регенерацияға, өндірілген көміртектің түзілуі мен пайдаланылуына әсері сияқты тақырыптарды қарастырды.

Жоғарыда аталған шолуларда талқыланған тақырыптардан басқа, Amin және басқалар [19] реакцияның термодинамикасын, механизмін, кинетика, катализатордың дезактивациясы және регенерациясы, сондай-ақ реакцияны жүргізуде сұйытылған қабаттарды қолдану секілді мәселелер мен айналысты. Ахмед және басқалар көмірсутектердің каталитикалық емес және каталитикалық ыдырауының неғұрлым жалпы тақырыбын қарастырды, онда метан ерекше тақырып болып табылады. Онда металл катализаторларын қолданумен қатар, катализатор ретінде көміртекті және ыдырау үшін плазманы пайдалануды қамтиды. Abanades және т.б. [20] метан ыдырауының әртүрлі нұсқалары үшін өнеркәсіптік мәселелерді талқылады. Олар каталитикалық емес, каталитикалық және балқытылған металдарды реакция үшін сұйық орта ретінде пайдалануды талқылады. Осылайша, қатты көміртекті балқытылған металдың бетінен алып тастауға болады. Сол зерттеушілер басқа басылымда мәселелерді талқылауды жалғастырды [21]. Lopez және т.б. [22] катализатор ретінде Ni, темір және көміртекті салыстырды және Ni - ең белсенді деп тапты. Көміртек деактивацияға ең төзімді катализатор болып шықты. Дегенмен, көміртегі катализаторларында тұндырылған көміртегі сапасы төмен. Металдарда ең аз белсенді катализаторлар темір негізіндегі катализаторлар болды.

Осылайша, метанды крекинг арқылы сутегі мен нанокөміртекті бірлесіп синтездеу сутегіге үнемі өсіп келе жатқан сұранысты қанағаттандыратын бір сатылы әдіс болып табылады. Сонымен қатар, көптеген технологиялық қосымшалары бар өндірілген көп функциялы нанокөміртек процестің құнын төмендетеді. Метанның каталитикалық ыдырауына әсер ететін негізгі факторларға катализатор тасымалдаушысының табиғаты, кеуектілігі, бетінің ауданы, бөлшектердің мөлшері, металдың құрамы, күйдіру температурасы, шикізат ағынының жылдамдығы, парциалды қысым және реакция температурасы және т.б. Никель [23] негізіндегі катализатор метанның катали

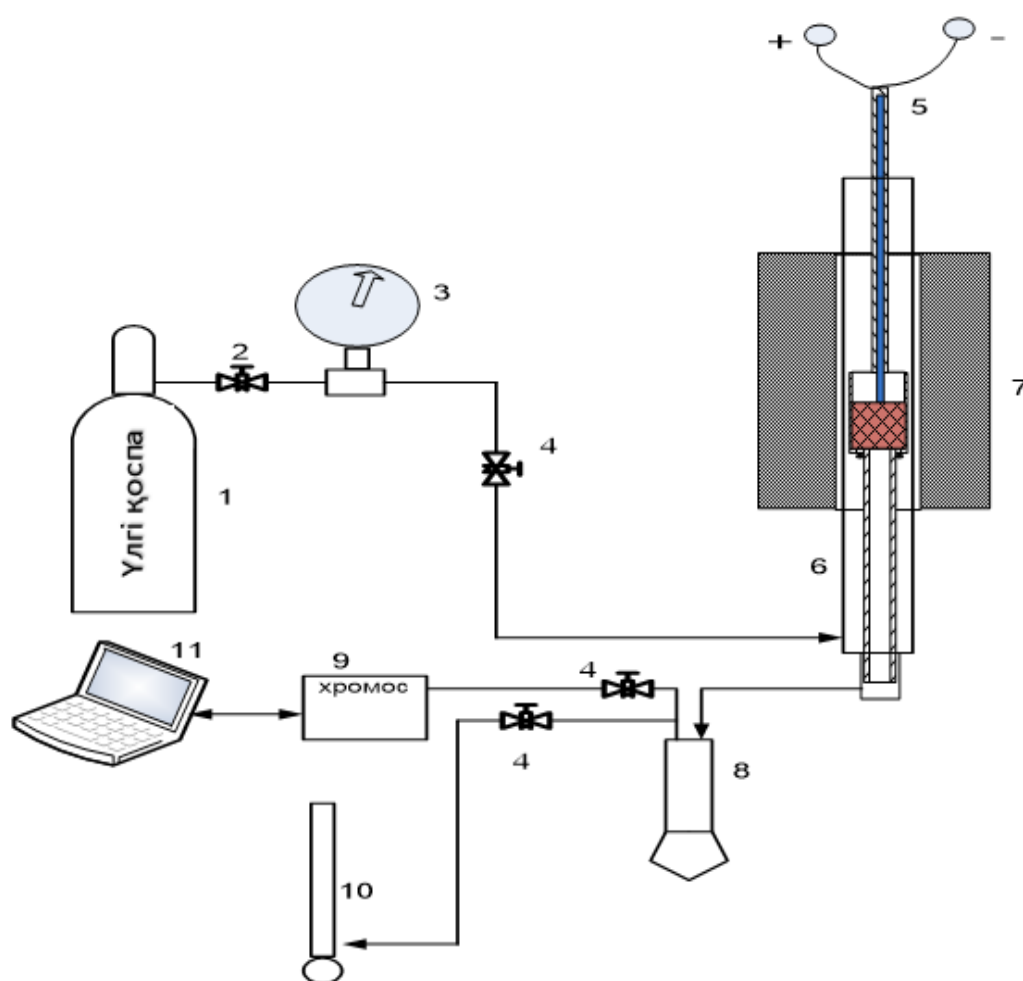
калық ыдырауы кезінде белсенділігі жоғары бірақ олар температураға сезімтал және жоғары температурада тез өшеді. Никель негізіндегі катализаторларға асыл металдарды қосу белсенділік пен тұрақтылықты жақсарты алады, дегенмен бұл салыстырмалы түрде қымбат және коммерциялық қолдану перспективасы жоқ. Көміртек негізіндегі катализаторлар металдық катализаторларға қарағанда метанның аз түрленуін қамтамасыз етеді. Метанның [24] сутегіге каталитикалық ыдырау процесін шынымен экологиялық таза және үнемді ету үшін өте арзан катализаторды пайдалану перспективасы тәсіл болып табылады. Жоғары тиімді және экологиялық таза темір негізіндегі катализатор бүгінгі күні мәселені шешудің тиімді баламасы болып табылады.

Сонымен қатар, темір бұл мақсатқа жақсы шешім болып табылады, өйткені оның ішінара толтырылған 3d орбитальдары бар [25].

2 Тәжірибелік бөлім

Темір оксиді негізіндегі композиттер ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}/\text{HZSM-5}$, $\text{Fe}/3\text{A}$, Fe/SiO_2 (син),) тасымалдаушыны ылғал сыйымдылығы бойынша темір нитраты тұзының сулы ерітіндісімен капиллярлық сіңдіру әдісімен дайындалды. Синтезделген композиттер $300\text{ }^\circ\text{C}$ температурада (2 сағат) кептірілген және $500\text{ }^\circ\text{C}$ температурада үш сағат бойы күйдірілген.

Метанның ыдырауындағы тасымалдаушылардың және синтезделген композиттердің белсенділігін сынау мынадай шарттарда зертханалық ағынды қондырғыда жүргізілді: қысым $P = 0,1\text{ МПа}$, реакция температурасы $T_p = 550 - 850\text{ }^\circ\text{C}$, этанол ағынының көлемдік жылдамдығы $\text{WHSV} = 4900\text{ сағ}^{-1}$. Орнату схемасы 2.1-суретте көрсетілген.



1-Үлгілі газ қоспасы бар цилиндр; 2-Газ редукторы; 3-10 атм үшін манометр; 4-Басқару клапаны; 5-Терможұп; 6-Каталитикалық реактор; 7-Ауа термостат; 8-Бөлшектерді жинауыш; 9-Хроматограф; 10- Газ көбік шығынын өлшегіш; 11-Компьютер.

2.1 - сурет – Ағындық каталитикалық зертхана қондырғысының схемасы

Композиттің көлемі (2 мл) кварц реакторына (ұзындығы 36 см, ішкі диаметрі 1,7 см) орналастырылған, реакцияны бастамас бұрын композиттер сутегі/азот (1:15) ағынында 750 °С температурада 3 сағат бойы тотықсыздандырылды. Тотықсыз данудан кейін сутегі реакциялық жүйеден ағынмен шығарылды, содан кейін 160 мл/мин ағын жылдамдығымен, 750 °С температурада метан/азот $\text{CH}_4:\text{N}_2$ қоспасы берілді, бастапқы реакция қоспасындағы метан мөлшері 6 көл.% құрады. Бастапқы реагенттердің концентрациясын анықтау және метанның ыдырау реакциясының өнімдерін талдау хроматографта (Хромос-1000) жүргізілді: N_2 , H_2 және O_2 ні анықтауға арналған СаА молекулалық елеуіш колоннасы; CH_4 , CO_2 және CO ні анықтау үшін HP/ PlotQ колоннасында.

2.1 Темір оксидінің белсенділігіне тасымалдаушылар табиғатының әсерін анықтау

Жұмыстың бастапқы кезеңінде әртүрлі табиғаттағы тасымалдаушылар, цеолитті - 3А, HZSM-5, оксид - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 (Syn.), 550 - 850 °С температура диапазонында метанның ыдырауында зертханалық ағынды қондырғыда сынақтан өтті, бастапқы реакциялық қоспадағы метан мөлшері 10 көл.%,

Кесте 2.1 – Метанның ыдырауына тасымалдаушылардың табиғаты мен реакция температурасының әсері

Үлгілер	Реакция температурасы, °С	Метан конверсиясы, %	Концентрация H_2 , көл.%
Бос тәжірибе	700	0	0
	750	0	0
	800	2	1,2
	850	3	1,4
3А	700	1	0
	750	1,2	0,1
	800	2,5	0,2
	850	4,0	0,4
HZSM-5	700	1	0,1

2.1 – кестенің жалғасы

HZSM-5	750	1,5	0,18
	800	3	0,5
	850	4	1,5
γ -Al ₂ O ₃	700	1	0,12
	750	1,8	0,3
	800	4	1,9
	850	8	4,8
SiO ₂ (син)	700	0	0
	750	0	0
	800	0,5	0,2
	850	1,8	0,5

Тәжірибе нәтижелері 550-650 °С температура диапазонында метанның бұл тасымалдағыштарда ыдырауы болмайтынын көрсетті, сондықтан 2.1 - кестеде 700 - 850 °С аралығын да алынған нәтижелер көрсетілген.

2.1 – кестеде келтірілген нәтижелерге қарай, температура әсерінен метан 800 °С-тан ыдырай бастайды, ал метанның конверсиясы 2 % болса, реакция өнімдерінде 1,2 көл.% сутегі түзіледі. 3А, HZSM-5 және γ -Al₂O₃ тасымалдаушылары болған кезде метанның ыдырауы 700 °С температура да басталады. Метанның ең жоғары конверсиясы (8 %) тасымалдаушы алюминий оксидінде байқалады, 4,8 көл.% сутегінің түзілуі осы реакция өнімдерінде байқалады.

Әрі қарай, капиллярлық ыдырату арқылы метанды (HZSM-5 және γ -Al₂O₃) ыдырату кезінде тиімді нәтиже көрсеткен тасымалдаушыларға салмағы 5 % мөлшерінде темір оксиді қосылды. Синтезделген композиттер метанның ыдырауында да зерттелген. Алынған нәтижелер 2.2 – кестеде көрсетілген.

Алынған нәтижелерден темір оксидін қолданғанда тасымалдаушылардың белсенділігі арта түсетінін көруге болады. сал.5% Fe/HZSM-5 композитінде метан 700 °С-тан бастап ыдырай бастайды, метанның конверсиясы 1,8 % құрайды. Метанның ең жоғары конверсиясы (4,1 %) реакция температурасы 850 °С болғанда жүреді, осы реакция өнімдерінде 2,1 көл.% сутегі түзіледі. Салмағы 5%Fe/ γ -Al₂O₃ композитінде метан 700 °С-тан бастап ыдырайды, метанның конверсиясы 1 %, сутегі концентрациясы 0,8 көл.% Метанның ең жоғары конверсиясы (13 %) 850 °С температурада байқалады, осы реакция кезінде сутегі концентрациясы 5,8 көл.% мөлшерін құрады.

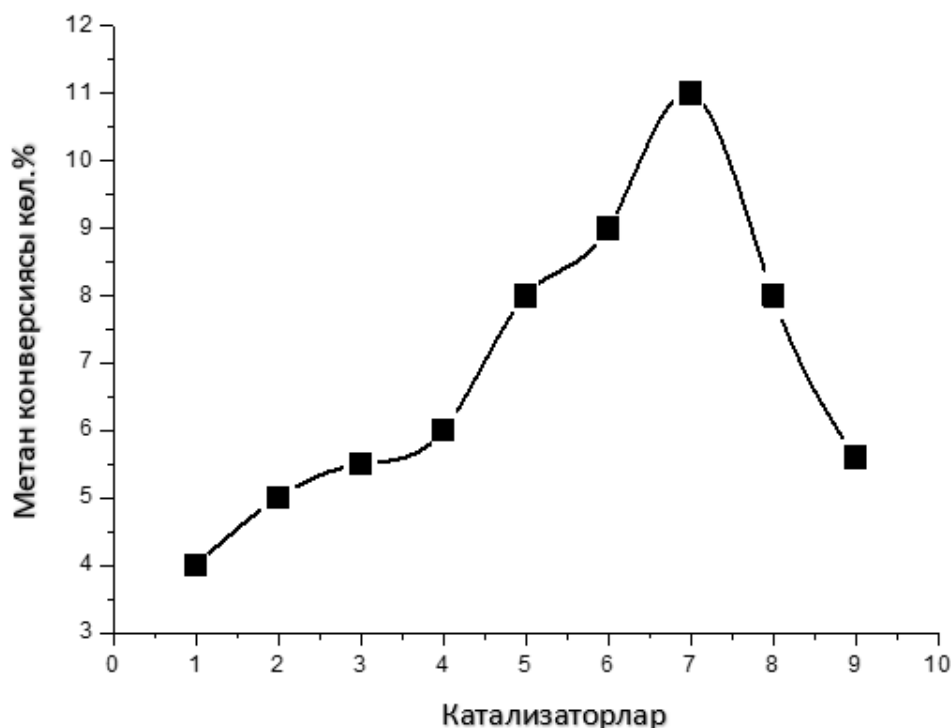
Кесте 2.2 – Метанның ыдырауына катализатор табиғаты мен реакция температурасының әсері

Үлгілер	Реакция температурасы, °С	Метан конверсиясы, %	Концентрация H ₂ , көл. %
5 сал. % Fe/HZSM-5	700	1,8	0,1
	750	2,0	0,3
	800	2,8	0,6
	850	4,1	2,1
5 сал. % Fe/ γ -Al ₂ O ₃	700	1	0,8
	750	3	1,5
	800	6	3,0
	850	13	5,8

Осылайша, метанның сутегіге дейін ыдырауына тасымалдаушылар табиғатының әсері анықталды. Белсенді фазаны, темір оксидін пайдалану үшін тиімді тасымалдаушылар таңдалды. Метанның капиллярлық сіңдіру әдісімен ыдырауында тиімді жұмысын (Al₂O₃ және HZSM-5) көрсеткен тасымалдаушыларға темір оксиді қолданылды. Тасымалдаушы мен синтезделген композиттер метанның сутегіге дейін ыдырау процесінде сынақтан өтті. Синтезделген композиттердің каталитикалық қасиеттерін тәжірибелік зерттеудің алынған нәтижелері зерттелген тасымалдаушылардың ішінде метанның ыдырауында Al₂O₃ және HZSM-5 ең тиімді екенін көрсетті. HZSM-5 және γ -Al₂O₃ тасымалдаушыларында метанның ыдырауы 700 °С температурада басталады. Метанның ең жоғары конверсиясы (8 %) γ -Al₂O₃-те байқалады, сутегі реакция өнімдерінде 4,8 көл. % мөлшерінде түзіледі. Темір оксидін қолдану композиттің белсенділігінің артуына әкелетіні анықталды. Сал. 5% Fe/HZSM-5 композитінде метан 700 °С-тан бастап ыдырай бастайды, метанның конверсиясы 1,8 % құрайды. Метанның ең жоғары конверсия (4,1 %) реакция температурасы 850 °С болғанда жүреді, реакция өнімдерінде 2,1 көл. % сутегі түзіледі. Сал 5.% Fe/ γ -Al₂O₃ композитінде метан да 700 °С-тан бастап ыдырайды, метанның конверсиясы 2 %, сутегі концентрациясы 0,8 көл. % Метанның ең жоғары конверсиясы (13 %) 850 °С температурада байқалады, сутегі 5,8 көл. % концентрациясы бар реакция өнімдерін түзеді.

2.2 Тасымалдаушыдағы темір оксидінің оңтайлы мөлшерін анықтау

Әрі қарай Fe_2O_3 тиімді $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ тасымалдаушысына 10, 15, 20, 25 және 30 сал.% көлемінде қосылды (2.2 - сурет)

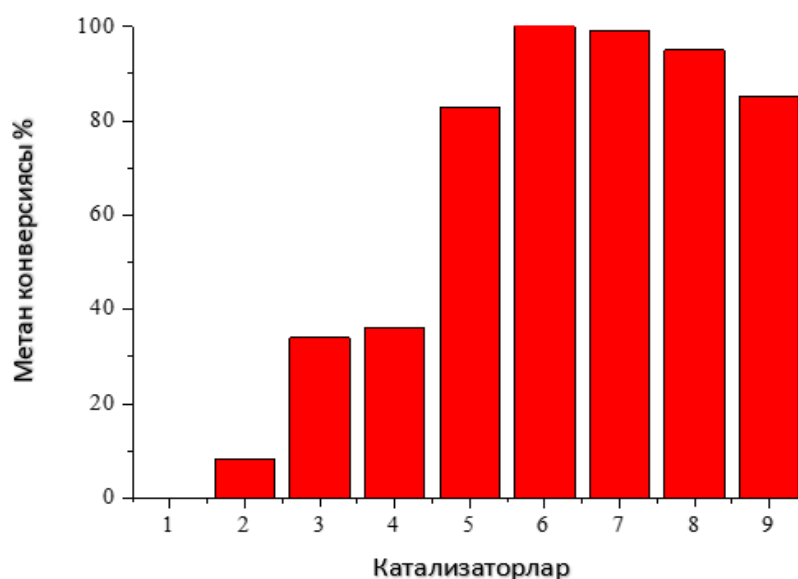


1 – 0,5сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – 1сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – 3сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4 – 5сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 5 – 7сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 6 – 10сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 7 – 20сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 8 – 25сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 9 – 30 сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.2 - сурет – Құрамындағы темір оксидінің, тасымалдаушыға, метанның конверсиясына әсері, реакция температурасы 650 °С

Реакция температурасы 650 °С кезінде катализаторлардың белсенділігін салыстыру көрсеткендей, тасымалдаушыдағы темір оксидінің мөлшері 0,5 - тен 30 сал.%-ға дейін жоғарылағанда, метанның конверсиясы 4 - тен 5,6 %-ға дейін артады. Тасымалдағыштағы темір оксидінің мөлшері 20 сал.% кезінде конверсия жоғарыдағы нәтиже алынды. Яғни катализделген метанның конверсиясы 20 сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ мөлшер кезінде 11 % ды құрайды.

Әрі қарай 850 °С реакциялық температурада тасымалдаушыға темір оксидінің құрамының метанның конверсиясына әсер ету нәтижелері салыстырылды, нәтижелер 2.3 - суретте диаграмма түрінде берілген.



1 – 0,5сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃; 2 – 1 сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃; 3 – 3сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃; 4 – 7 сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃; 5 – 10 сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃; 6 – 15 сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃; 7 – 20 сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃; 8 – 25 сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃; 9 – 30 сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃

2.3 - сурет – Темір оксидінің құрамының, тасымалдаушыға, метанның конверсиясына әсері, реакция температурасы 850 °С

Суреттен көретініміз 850 °С реакция температурасында 650 °С-пен салыстырғанда катализаторлардың белсенділігінің өзгеретінін көруге болады, ең белсендісі темір оксиді 15 сал.% құрайтын катализатор, метанның конверсиясы 100 % құрайды. Метанның конверсиясының белсенділігіне қарай катализаторларды келесі ретпен орналастыруға болады:

15сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃(X_{CH₄}=100 %)>20сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃
 (X_{CH₄}=99,8 %)>25сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃(X_{CH₄}=95,4 %)>30сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃
 (X_{CH₄}=85 %)>10сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃(X_{CH₄}=83 %)>7сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃
 (X_{CH₄}=36 %)>3сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃(X_{CH₄}=34 %)>1сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃
 (X_{CH₄}=8 %)>0,5 сал.%Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ (X_{CH₄}=0,02 %)

Осылайша, тиімді тасымалдағыштағы (γ-Al₂O₃) темір оксидінің құрамының 0,5 - тен 30 сал.%-қа дейінгі өзгеру нәтижелері метанның конверсиясының 0,02 - ден 85 % - ға дейін жоғарылауына әкеледі және құрамында 15 сал.% темір оксиді болған кезде максимумнан өтеді. Метанның ыдырауындағы композиттердің белсенділігінің темір оксидінің (0,5 - 30 сал. % Fe₂O₃) тасымалдаушыға және реакция температурасына тәуелділігіне тәжірибелік нәтижелер алынды. Тиімді тасымалдаушы темір оксидінің ең оңтайлы мөлшері 15 сал.% Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ және 20 сал.% Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ кезінде екені анықталды.

Процесс кезінде көлемдік реакция жылдамдығы 4980 сағ^{-1} , $T_p=850 \text{ }^\circ\text{C}$, қатынасы $\text{CH}_4:\text{N}_2= 1:15$, катализаторларда метанның конверсиясы 15 сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ және 20 сал.% Fe_2O_3 . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 % және 99,8 %.

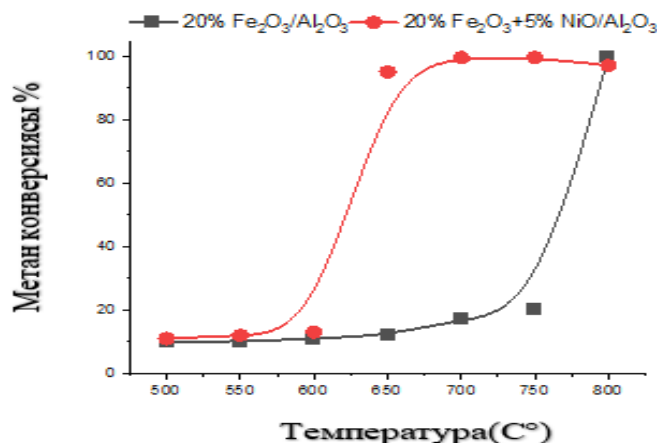
2.3 Темір негізіндегі композиттің белсенділігіне никель оксидінің әсері

Салыстырмалы түрде төмен температурада құрамында темірі бар катализаторлардың каталитикалық белсенділігін жақсарту үшін модификациялаушы қоспаның, никель оксидінің әсері зерттелді.

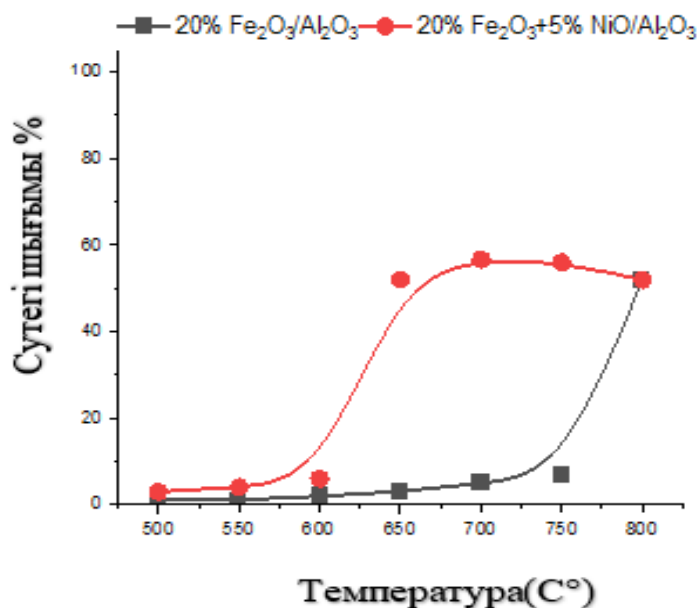
Модификациялайтын қоспаның мөлшері 5 сал.% құрады. Зерттеулер 4980 сағ^{-1} реакция көлемінің жылдамдығында, реакциялық қоспаның компоненттерінің қатынасы $\text{CH}_4:\text{N}_2 = 1:15$, $500 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$ температура диапазонын да жүргізілді. Катализаторлар метан ыдырауында сыналғанға дейін сутегі ағынында тотықсызданбаған. Алынған нәтижелер 2.4 - суретте көрсетілген.

2.4 - суреттен көрініп тұрғандай, никель оксидінің қосылуы $700, 750 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада катализаторлардың белсенділігінің артуына әкеледі, ал 20 % $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы $800, 850 \text{ }^\circ\text{C}$ жоғары температурада белсенділік көрсетеді. Метанның конверсия нәтижелерін және сутегі шығымын салыстыру реакцияның негізгі өнімі сутегі екенін көрсетеді.

Осылайша, алынған нәтижелер никель оксидінің модификациялаушы әсерге ие екенін көрсетті. $700 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада метанның конверсиясы 99,5 % жетеді сутегі шығымы 56,7 %, ал осы температурада модификацияланбаған 20 сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторында метанның конверсиясы 15 %, сутегі шығымы 2,5 %.



2.4 - сурет – Модификациялайтын қоспалар табиғатының метанның конверсиясын әсері



2.5 - сурет – Модификациялайтын қоспалар табиғатының сутегі шығымына әсері

2.4 Темір композиттерінің текстуралық, морфологиялық және қалпына келтіру сипаттамаларына модификациялық қоспаның әсерін анықтау

Метанды сутегіге дейін ыдырату процесінде синтезделген композиттердің құрылымы мен каталитикалық белсенділігі арасындағы байланысты білу үшін қазіргі заманғы әдістер кешенін-сканерлеуші электронды микроскопияны (СЭМ), Брунауэр – Эметт – Тейлор (БЭТ), рентгендік фазалық талдауды (РФТ) және температуралық-бағдарламаланған қалпына келтіруді (ТПВ), термогравиметриялық талдауды (ТГ) қолдана отырып, физика-химиялық сипаттамаларына зерттеу жүргізілді талдау.

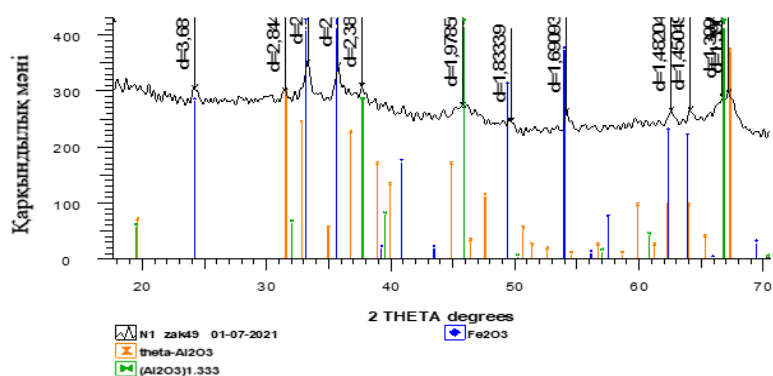
Бетінің ауданы, сондай-ақ кеуектер саны, көлемі және өлшемі, яғни кеуекті құрылымы катализаторлардың маңызды сипаттамалары болып табылады. Төмендегі катализаторлардың меншікті бетінің ауданы БЭТ әдісі бойынша төмен температурадағы азот адсорбциясы арқылы анықталды (2.3 – кесте).

Кесте 2.3 – Катализаторлардың текстуралық сипаттамалары

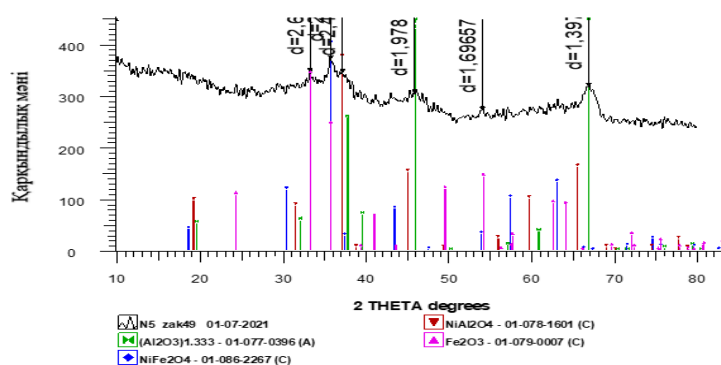
γ -Al ₂ O ₃ ке енгізілген катализаторлар	Меншікті беті, м ² /г
5%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	106.15
15%Fe/ γ -Al ₂ O ₃	134.82
15%Fe-5%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	126.71

2.3 – кестеден 15%Fe/ γ -Al₂O₃-ті никель оксидімен модификациялау нәтижесі катализатордың меншікті бетінің төмендеуіне әкелетінін көруге болады.

15%Fe/ γ -Al₂O₃, 15%Fe-5%Ni/ γ -Al₂O₃ катализаторларының фазалық құрамын зерттеу нәтижелері суреттерде көрсетілген.



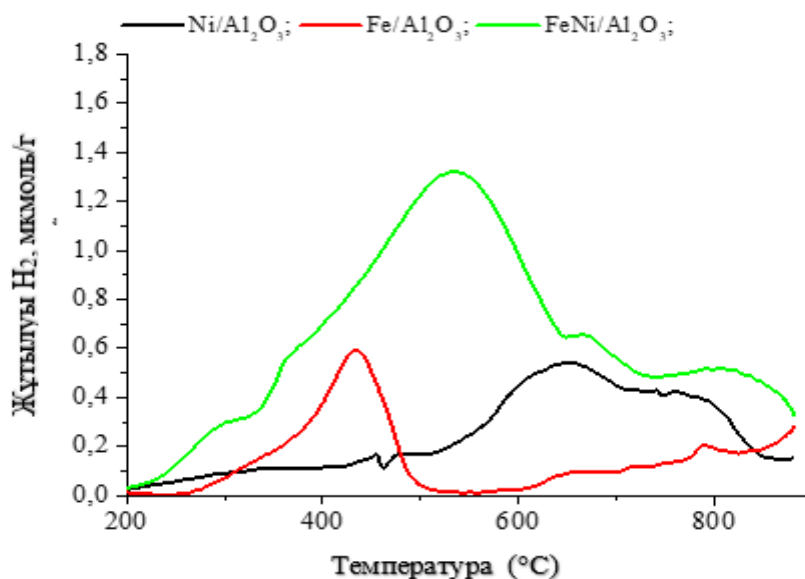
2.6 - сурет – Рентгенограмма 15 % Fe/ γ -Al₂O₃



2.7 - сурет – Рентгенограмма 15 % Fe-5 % Ni/ γ -Al₂O₃

2.6 – суретте көрсетілген нәтижелерге сай темірдің $15\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ катализаторының құрамында Fe_2O_3 оксиді түрінде болатыны көрсетілген. $15\%Fe-5\%Ni/\gamma-Al_2O_3$ катализаторының құрамында темір Fe_2O_3 түрінде болады, $NiAl_2O_4$ және $NiFe_2O_4$ фазаларының никель алюминатының шағылысулары байқалады.

Катализаторлардың тотығу-тотықсыздану сипаттамалары ТПВ- H_2 әдісімен зерттелді. Алынған нәтижелер 2.8 - суретте көрсетілген.



2.8 - сурет – Катализаторлардың ТПВ профилдері

$Ni/\gamma-Al_2O_3$ катализаторы үшін ТПВ- H_2 қисықтарында сутегінің сіңірілуі температурасының максимумдарымен төрт шың байқалады $T^1_{max}=487^{\circ}C$, (сутегінің мөлшері $A=13$ мкмоль/гКт), $T^2_{max}=652^{\circ}C$, ($A=369$ мкмоль/гКт), $T^3_{max}=740^{\circ}C$, ($A=44$ мкмоль/гКт) және $T^4_{max}=780^{\circ}C$, ($A=135$ мкмоль/гКт). Әдебиеттерге сәйкес [15] T^1_{max} шыңы тасымалдаушымен байланыспаған NiO бөлшектерінің құрамындағы никель катиондарының тотықсыздануын білдіреді. T^2_{max} және T^3_{max} шыңдары никель оксиді бөлшектерінің тотықсыздануын білдіреді, олар «әлсіз» және «күшті» металл және тасымалдаушы арасындағы өзара әрекеттесуімен сипатталады [16]. $T^4_{max}=780^{\circ}C$ температурадағы қарқынды шыңы үлгіде $Ni/\gamma-Al_2O_4$ дисперсті шпинель тәрізді формаларының болуына байланысты.

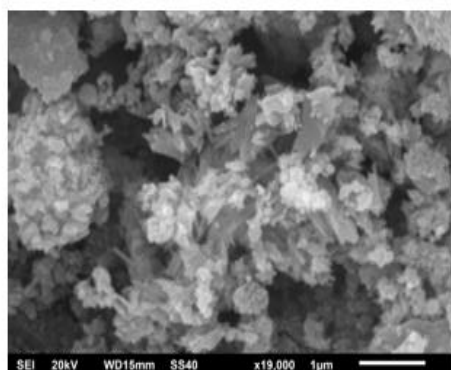
Fe/Al_2O_3 үлгісінің ТПВ профилі максимум $T^1_{max}=434^{\circ}C$, ($A=342$ мкмоль/гКт) кезінде жоғары қарқынды шыңды, сондай-ақ $T^2_{max}=660^{\circ}C$, ($A=10$ мкмоль/гКт), $T^3_{max}=717^{\circ}C$, ($A=2$ мкмоль/гКт) және $T^4_{max}=790^{\circ}C$ ($A=9$ мкмоль/гКт) төмен қарқынды шыңдарды көрсетеді. Әдебиеттегі [17] деректер бойынша, $T^1_{max}=434^{\circ}C$ кезінде шың Fe_2O_3 оксидінің болуымен

байланысты және ол $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ дейін тотықсызданады. 650-720 °C аймағындағы шыңдар Fe_3O_4 оксидінің FeO -ке дейін тотықсыздануымен байланысты болуы мүмкін. Бірнеше шыңдардың болуы әртүрлі күштермен сипатталатын металл-тасымалдаушының өзара әрекеттесуін көрсетуі мүмкін. Максимум $T_{\text{max}}^4=790$ °C шыңының болуы қиын тотықсызданатын $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ фазасының болуымен байланысты болуы мүмкін.

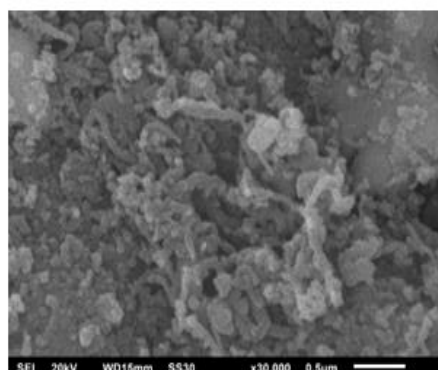
$\text{FeNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ биметалдық катализаторы үшін монометалдық катализаторлар мен салыстырған да сутегінің жоғары шығыны байқалады, бұл Ni және Fe арасындағы өзара әрекеттесу бар екенін көрсетуі мүмкін. $\text{Fe-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ТПВ профилі максималды $T_{\text{max}}^3=530$ °C ($A=1356$ мкмоль/гКт) бар қарқынды шыңды көрсетеді, Әдебиттерге сәйкес [18] 300-380 °C аймағындағы шыңдардың пайда болуы Fe-Ni арасындағы қорытпаның түзілуімен сәйкестендіруге болады $T_{\text{max}}^4=669$ °C ($A=201$ мкмоль/гКт) шыңы, ең алдымен, никель оксидінің азаюымен, $T_{\text{max}}^5=806$ °C ($A=173$ мкмоль/гКт) никель алюминатының түзілуімен байланысты. Айта кету керек, биметалл катализаторында NiAl_2O_3 тотықсыздану температурасы жоғары температуралық аймаққа ауысады, ал тотықсыздануға жұмсалатын сутегі мөлшері 135-тен 173 мкмоль/гКт-қа дейін артады.

2.9 - сурет 15% $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторының процеске дейінгі (сурет-2.9 а) және метанның ыдырау реакциясында сыналған (сурет-2.9 б).

СЭМ микрографтары көрсетілген.



а)



б)

2.9 - сурет – СЭМ микрофотографии а -15 % $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (процеске дейін); б -15 % $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (процестен кейін)

2.9 а-суретте 15% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ әртүрлі пішіндегі бөлшектерден тұратыны көрсетілген, олар Al_2O_3 және Fe_2O_3 кристалдары болуы мүмкін. Метанның ыдырау реакциясында сынаудан кейін катализатордың бетінде жіп тәрізді көміртек байқалады.

Сонымен, ТПВ- H_2 және РФТ нәтижелерінен никель оксидін енгізген кезде 15% $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ каталитикалық белсенділігінің артуы жеңіл төмендетілген NiFe_2O_4 фазасының түзілуімен байланысты екендігі шығады. Бұл жағдайда

катализатордың тотықсыздандырғыштығы жеңілдетіледі, бұл металл бөлшектерінің белсенді орталықтардың концентрациясының жоғарылауын қамтамасыз етеді, бұл монометаллдармен салыстырғанда биметаллдық катализаторлардың каталитикалық қасиеттерінің жоғарылауына себеп болуы мүмкін.

3 Экономикалық бөлім

3.1 Зерттеулер жүргізуге кеткен шығындарды есептеу

Тәжірибе кезінде қолданылған негізгі және қосымша материалдар ға сонымен қатар химиялық талдауға кеткен шығындарды есептейміз.

Негізгі және көмекші материалдардың шығыны тәжірибеге есептелінеді. Есептеулердің нәтижесі 3.1 кестеде келтірілген.

Кесте 3.1 – Негізгі және қосымша материалдардың шығыны

Материал атаулары	Материал шығыны	Бағасы, тг	Жалпы соммасы, тг
15% Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ катализатор, кг	0,3	15000	4500
Темір оксиді, кг	0,3	15000	4500
Күкірт қышқылы, кг	3	2000	6000
Щавель қышқылы, кг	1,5	3000	4500
Al ₂ O ₃ тасымалдағыш, кг	3,2	574	1836
Тұз ерітіндісі, л	2	980	1960
Барлығы:			23296

Сонымен, екі айға негізгі және қосымша материалдардың шығындары 6761,2 тг құрайды.

3.1 Зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігін және рентабелінесептеу

Рентабелі 10 % болғанда, экономикалық нәтижелігі мынаны құрау

$$\mathcal{E}_0 = (Z + A) \cdot 0,1, \quad (3.1)$$

$$\mathcal{E}_0 = (48220,65 + 271041) \cdot 0,1 = 31926,165 \text{ тг.}$$

Жұмыс, бір ай жүргізілгендіктен уақыт бойынша экономикалық нәтижелігі,

$$\mathcal{E}_1 = [3 + C_{\text{п}} \cdot I \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^1] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12}, \quad (3.2)$$

$$\mathcal{E}_1 = [48220,65 + 250500 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^1] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12} = 1221,730 \text{ тг.}$$

10 % рентабель кезіндегі ғылыми – зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігі бірінші жыл нәтижелері бойынша:

$$27957,3 + 819,00 = 28776,3 \text{ тг.}$$

Екінші жылға ғылыми – зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігі мына формуламен анықт

$$\mathcal{E}_2 = [3 + C_{\text{п}} \cdot I \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^2] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12}, \quad (3.3)$$

$$\mathcal{E}_2 = [48220,65 + 250500 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^2] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12} = 1303,72 \text{ тг.}$$

Ғылыми – зерттеу жұмысының 10 % кезінде екінші жылға рентабелі мынаған тең:

$$31926,165 + 11303,72 = 43229,89 \text{ тг.}$$

Өнім бірлігіндегі жобаның сатып алу мерзімі, мына формуламен есе

$$T = \frac{K}{U} \quad (3.4)$$

мұндағы K – бір уақыттағы шығындар;
 U - өзіндік құнның өзгеруі.

$$T = \frac{250500}{3634 \cdot 12} = 5,7 \text{ жыл}$$

Сонымен, жобаның сатып алу мерзімі 1,4 жыл құрайды.

4 Еңбекті қорғау

4.1 Еңбекті қорғау заңдары мен зиянды және қауіпті өндірістік факторлардың анализі

Нақты тарау Қазақстан Республикасының Заңына сәйкес жазылған:

- 22.05.2007 жылдан Қазақстан Республикасының еңбек туралы Заңы, ҚР Еңбек кодексі;
- 22.05.2007 жылдан өрт қауіпсіздігі туралы Заң;
- «Қауіпті өндіріс объектілеріндегі өндірістік қауіпсіздігі туралы Заң», 15.05.2007 жылғы №251 – 3 – II ҚРЗ.

Еңбекті қорғау – еңбек кезіндегі адамның жұмыс істеу қабілеті мен денсаулық сақтау қауіпсіздігін қамтамасыз ететін заңды актілер, әлеуметтік-экономикалық, ұйымдастыру, техникалық, гигиеналық, емдік-профилактикалық іс-шаралар мен құралдар жүйесі.

Берілген жұмысты жүргізу кезінде техника қауіпсіздігін бұзылғанда, өндірістік жарақатталуы мүмкін, атап айтқанда:

– жөнделмеген электрқұралмен жұмыс істегенде электр тоғынан зақымдалу, сонымен қатар құрылғыға химиялық активті ортаның әсерлесу кезінде зақым алу;

– қышқыл, сілті ерітінділерімен, сонымен қатар, органикалық қосылыстармен жұмыс істегенде.

Іс жүзінде сынаптың өндіру процесстерінің барлық кезеңдерінде бірге аз, басқаға көбірек, аса үлкен өндірістік зияндық және жарақттанушылықтың потенциалдық көздері бар.

Жалпы қауіп-қатерден тысқары организмнің өндірістік жарақаттар алуының себептері болып электр токтар, механикалық құрылымдар және т.б., химиялық жарақаттану қауіп-қатері кездеседі, олар химия өндірісіне тән заттар. Мысалы, мұндай жарақаттанулар және кәсіби ауруларды, ыстық концентрленген күкірт және азот қышқылы, азотты екі тотық, сусыз аммиак, тұтанғыш сутегілер, улы еріткіштер және басқа қауіпті заттар қатары салдарынан пайда болады.

Сынап өндірісі үшін атап өтуге болатын маңызды фторқұрамды заттарды атап өту керек: балқытқыш қышқылы, сусыз фтор сутегісі (булар) және элементарлы фтор (фтор газы).

Бұл атап өтілген заттардың қасиетін, сипаттамасын және олармен дұрыс жұмыс істеуді білмегендерге өте қауіпті, қорқынышты зат болып табылады. Дегенмен де сынап және оның қосылыстары зиянды улы заттар, тірі организм үшін тек қана күшті у болатын ең зиянды улы заттар болып табылады. Олардың зияндылығы жалпыға танымал мышьяк, фосфор, сынап, қорғасын, сүрме өндірісіндегі өнеркәсіптік улар зияндығымен мөлшерлес болып келеді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Белсенді фазаны, темір оксидін енгізу үшін тиімді тасымалдаушылар (Al_2O_3 және HZSM-5) таңдалды. Сал.5% Fe/HZSM-5 композитінде метанның ең жоғары конверсиясы (4,1 %) 850°C реакция температурасында жүреді және реакция өнімдерінде 2,1 көл.% сутегі түзіледі. Сал.5% Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ композитінде метанның ең жоғары конверсия (13 %) 850°C температурада байқалады, сутегі концентрациясы 5,8 көл.% бар реакция өнімдерінде түзіледі.

Темір оксидінің құрамын тиімді тасымалдаушыға ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 0,5-тен 30 сал.% дейін өзгерту бойынша зерттеулер жүргізілді. Құрамындағы темір оксидінің 0,5-тен 30 сал.%-ға дейін артуы композиттің белсенділігінің артуына әкелетіні анықталды. Процесс жағдайында көлемдік реакция жылдамдығы 4980 сағ^{-1} , $T_p=850^\circ\text{C}$, қатынасы $\text{CH}_4:\text{N}_2=1:15$, катализаторларда метанның конверсиясы 15 сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ және 20 сал.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 % және 99,8 % құрайды.

Модификациялайтын қоспаның (никель оксиді) табиғатының 20 салмақтық % $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ белсенділігіне әсері зерттелді 5 сал.% NiO енгізу үлгінің төменгі температурада белсенділігінің артуына әкелетіні көрсетілген.

Никель оксидін енгізген кезде 15%Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ каталитикалық активтілігінің артуы жеңіл тотықсыздандырылатын NiFe_2O_4 фазасының түзілуімен байланысты екені көрсетілген. Бұл жағдайда катализатордың тотықсыздандырғыштығы жеңілдетіледі, бұл металл бөлшектерінің - белсенді орталықтардың концентрациясының жоғарылауын қамтамасыз етеді, бұл монометаллдармен салыстырғанда биметаллдық катализаторлардың каталитикалық қасиеттерінің жоғарылауына себеп болуы мүмкін.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Y. Song, X. Zhang, K. Xie, G. Wang, X. Bao, Adv. Mater. 31 (2019) 1902033.
- 2 X. Duan, J. Xu, Z. Wei, J. Ma, S. Guo, S. Wang, H. Liu, S. Dou, Adv. Mater. 29 (2017) 1701784.
- 3 J.F. Dean, Science 367 (2020) 846-848.
- 4 H. Dotan, A. Landman, S.W. Sheehan, K.D. Malviya, G.E. Shter, D.A. Grave, Z. Arzi, N. Yehudai, M. Halabi, N. Gal, N. Hadari, C. Cohen, A. Rothschild, G.S. Grader, Nat. Energy 4 (2019) 786-795.
- 5 D.C. Upham, A. Khechfe, Z.R. Snodgrass, M.J. Gordon, H. Metiu, E.W. McFarland, Science 358 (2017) 917-921.
- 6 S. Stephens-Romero, M. Carreras-Sospedra, J. Brouwer, D. Dabdub, S. Samuelsen, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 9022-9029.
- 7 U.P.M. Ashik, W.M.A. W. Daud, H.F. Abbas, Renew. Sustain. Energy Rev. 44 (2015) 221-256.
- 8 A. Zuttel, Naturwissenschaften 91 (2004) 157-172.
- 9 S.B. Atkinson, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, Nat. Mater. 3 (2004) 17-27.
- 10 IEA, The Future of Hydrogen. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>, 2019 (accessed 20 September 2019).
- 11 H.F. Abbas, W.M.A. W. Daud, Int. J. Hydrog. Energy 35 (2010) 12268-12276.
- 12 IEA, Global demand for pure hydrogen, 1975-2018. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-demand-for-pure-hydrogen-1975-2018>, 2019 (accessed 20 September 2019).
- 13 IEA, Hydrogen production costs by production source, 2018. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/hydrogen-production-costs-by-production-source-2018>, 2019 (accessed 20 September 2019).
- 14 M. Balat, M. Balat, Int. J. Hydrog. Energy 34 (2009) 3589-3603.
- 15 A.E. Awadallah, A.A. Aboul-Enein, A.H. Mahmoud, S.S. Abd El Rehim, A.K. El-Ziaty, A.K. Aboul-Gheit, Int. J. Green Energy 15 (2018) 568-576.
- 16 M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov, G.G. Kuvshinov, Appl. Catal. A-Gen. 201 (2000) 61-70.
- 17 A.J. Martín, J. Pérez-Ramírez, Joule 3 (2019) 1-20.
- 18 A. Dupuis, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 929-961.
- 19 Y. Li, J. Li, W. Yang, X. Wang, Nanoscale Horiz. 5 (2020) 1174-1187.
- 20 S. Chandrasekaran, L. Yao, L. Deng, C. Bowen, Y. Zhang, S. Chen, Z. Lin, F. Peng, P. Zhang, Chem. Soc. Rev. 48 (2019) 4178-4280.
- 21 Q. Ji, S. Tabassum, S. Hena, C.G. Silva, G. Yu, Z. Zhang, J. Cleaner Prod. 126 (2016) 38-55.
- 22 P. Nikolaidis, A. Poullikkas, Renew. Sustain. Energy Rev. 67 (2017) 597-611.
- 23 C. Palmer, D.C. Upham, S. Smart, M.J. Gordon, H. Metiu, E.W. McFarland, Nat. Catal. 3 (2020) 83-89.

24 J. Zhang, X. Li, H. Chen, M. Qi, G. Zhang, H. Hu, X. Ma, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 19755-19775.

25 J.X. Qian, T.W. Chen, L.R. Enakonda, D.B. Liu, J.-M. Basset, L. Zhou, *Int. J. Hydrog. Energy* 45 (2020) 15721-15743.