

Жылқыбек Мағираның
8D07101 – Мұнайхимия білім беру бағдарламасы бойынша философия
докторы (PhD) дәрежесін алу үшін «Метанның терең тотығындағы оксидті
катализаторларының белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру
заңдылықтары» тақырыбында жазылған диссертациясына

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс Co-Mg негізінде түзілетін композиттік материалдарда метанның терең тотығы үшін оксидті катализаторларды синтездеуге, оларды жан-жақты талдау әрі белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру және сынақтан өткізуге арналған.

Зерттеудің өзектілігі

Қазіргі кезеңде атмосфералық ауаның ластануы мен климаттың өзгеруі жаһандық деңгейдегі өзекті экологиялық мәселелердің бірі болып отыр. Парниктік газдардың ішінде метан (CH₄) ерекше орын алады, себебі оның жаһандық жылыну потенциалы көмірқышқыл газымен салыстырғанда бірнеше есе жоғары. Метан атмосфераға мұнай-газ өндіру және тасымалдау процестерінде, көмір шахталарында, қатты тұрмыстық қалдықтардың ыдырауында, ауыл шаруашылығында, сондай-ақ автокөлік және энергетикалық қондырғылардың пайдаланылған газдары құрамында бөлінеді. Метанның атмосферада жинақталуы тек парниктік әсерді күшейтіп қана қоймай, сонымен қатар тропосфералық озон түзілуіне ықпал етеді, бұл адам денсаулығына және экожүйелерге кері әсерін тигізеді.

Ірі өнеркәсіптік және урбандалған аймақтарда, соның ішінде Алматы қаласында атмосфералық ауаның сапасы күрделі экологиялық мәселе болып отыр. 2024 жылы IQAir халықаралық ұйымының деректері бойынша Алматы қаласы ауаның ластану деңгейі жоғары ірі қалалардың қатарына енді. Мұндай жағдай көлік құралдарының көптігімен, отын сапасымен және өнеркәсіптік шығарындылармен байланысты. Атмосферадағы метан, көміртегі оксиді, азот оксидтері және ұшпа көмірсутектердің жоғары концентрациясы экологиялық тәуекелді арттырады. Сондықтан газ тәрізді көмірсутектерді, әсіресе метанды тиімді залалсыздандыру өзекті ғылыми-техникалық міндет болып табылады.

Метанның терең каталитикалық тотығы (CH₄ → CO₂ + H₂O) – оны зиянсыз өнімдерге айналдырудың ең тиімді әдістерінің бірі. Алайда метан молекуласындағы C–H байланысының жоғары беріктігі (~435 кДж/моль) оның активтенуін қиындатады және жоғары температураны талап етеді. Осыған байланысты төмен температурада жоғары каталитикалық белсенділік пен тұрақтылық көрсететін жаңа тиімді катализаторларды әзірлеу қажеттілігі туындайды.

Қазіргі уақытта метанды тотығу реакцияларында платина тобы металдарына негізделген катализаторлар Pt, Pd және Rh жоғары белсенділік танытады. Дегенмен, олардың қымбаттығы, сиректігі және күкіртті қосылыстарға сезімталдығы өнеркәсіптік ауқымда кеңінен қолданылуын шектейді. Осы

тұрғыдан алғанда, өтпелі металдар оксидтері негізіндегі катализаторлар экономикалық және технологиялық жағынан тиімді балама болып табылады.

Жұмыстың мақсаты. Метанның терең тотығуындағы Co-Mg негізінде түзілетін жаңа жоғары эффективті және термотұрақты құрамында Pt, Pd және Rh сияқты асыл металдары жоқ катализаторларды синтездеу, оларды жан-жақты талдау, әрі белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру заңдылықтарын зерттеу.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** шешілді:

- метанның терең тотығуы үшін термиялық өңдеу әдісі арқылы құрамында асыл металдары жоқ Co:Mg = 1:1, Co:Mg = 2:1 және Co:Mg = 4:1 қатынасындағы оксидті катализаторларды синтездеу;

- синтезделген катализаторлардың термиялық өңдеу барысында фазалық құрамы, құрылымы, морфологиясы және оттектік қасиеттері өзгеру заңдылықтарын ИҚ-спектроскопия, СЭМ, РФТ, БЭТ, ЭПР, ТБД және ТБТ-Н₂ әдістері арқылы кешенді зерттеу. Алынған нәтижелер негізінде катализаторлардың белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру заңдылықтары анықталады;

- синтезделген катализаторлардың жоғары температуралық өңдеу кезіндегі фазалық өзгерістерін, тотығу-тотықсыздану қасиеттерін және термиялық тұрақтылығын зерттеу;

- метанды терең тотықтыру үрдісін жүргізудің технологиялық параметрін, температураны өзгерту арқылы оңтайлы жағдайларын анықтау.

Зерттеу нысаны метанды терең тотықтыру және термиялық өңдеу әдісімен дайындалған оксидті катализаторлар.

Зерттеу пәні

Метанды терең тотықтыру үшін құрамында асыл металдары жоқ жоғары тиімді оксидті катализаторларды синтездеу, әрі белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру үрдісі, сондай-ақ олардың физика-химиялық қасиеттері мен каталитикалық эффектілігін зерттеу.

Зерттеу әдістері

Синтезделген үлгілер келесі физика-химиялық әдістерді қолдану арқылы зерттелді: инфрақызыл спектроскопия (ИҚС), сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ), рентгенофазалық талдау (РФТ), меншікті беттік ауданды анықтау (БЭТ), электронды парамагниттік резонанс (ЭПР), температуралы-бағдарламаланған десорбция (ТБД) және температуралы-бағдарламаланған тотықсыздану (ТБТ-Н₂). Сондай-ақ синтезделген катализаторларды зертханалық автоматтандырылған ағынды катализдік қондырғыда сынақтан өткізу жүргізілді. Реакцияның өнімдері газды хроматография (ГХ) әдісімен талданды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1. Метанның терең тотығуы үрдісіне арналған құрамында асыл металдары жоқ, қолжетімді әрі жоғары тиімді Co-Mg оксидті катализаторлары синтезделді. Катализаторлар термиялық өңдеу әдісімен дайындалып, Co:Mg = 2:1 және Co:Mg = 1:1 мольдік қатынастарындағы үлгілер зерттелді. Нәтижесінде синтезделген катализаторлардың құрамында асыл металдардың болмауына қарамастан, метанның терең тотығу реакциясында жоғары белсенділік көрсететіні анықталды.

2. Шпинельдің қатты ерітіндіге ауысуы ТБТ-Н₂ профильдерінің өзгеруіне алып келді: бірінші шың (410–420°C) айтарлықтай төмендеді, ал екінші шың жоғары температуралар аймағына елеулі ығысып, 1010–1080°C аралығында максимумға жетіп, осы екінші шың аймағы алғаш рет анықталды және 800-900°C температурада Mg_xCo_{2-x}O₄ шпинелінің қатты ерітіндіге (Co, Mg)O фазалық ауысуы барлық қарастырылған Co:Mg қатынасы мен температура диапазонында байқалып, шпинель ыдыраған кезде ғана Вегар заңына бағынатын "шынайы" қатты ерітінді түзілді.

3. Метанның терең тотығуы CH₄:O₂:Ar реакциялық қоспасында жүргізілді, ұсынылған 50%Co-50%Mg катализаторы қолданылып элементтердің оңтайлы Co:Mg = 1:1 қатынасында CH₄ конверсиясы 600°C температурада 96,6%-ті құрады.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы мен өзіндік ерекшелігі төмендегідей онда алғаш рет:

1. Алғаш рет фазалық құрамды зерттеу катализатор бөлшектерінің мөлшері мен морфологиясының өзгеруімен MgCo₂O₄ шпинелінен 650-1000°C қатты CoO-MgO ерітіндісіне термиялық өңдеу температурасының жоғарылауымен фазалық ауысудың болуын растады. Термиялық өңдеудің төмен температурасында үлгілердің құрамында Co²⁺_{Td} аз мөлшерде болады, бұл сәйкестік Co₃O₄ шпинельдері, олар MgCo₂O₄ қатты ерітіндіге ауысқан кезде азаятындығы дәлелденді.

2. Алғаш рет фазалық ауысу ағынынан төмен температурада күйдірілген үлгілердің ТБТ әдісімен төмен температуралы аймақта оттегінің тотықсыздануының екі шыңы байқалады: біріншісі (420-470°C) Co³⁺_{oh} шпинелінің CoO құрылымының Co²⁺_{oh} – ға ауысуына сәйкес келеді, екіншісі (540-620°C) – CoO-ның Co⁰-ға дейін тотықсыздануына сәйкес келеді. Фазалық конверсия жоғары температурада күйдірілген үлгілер жағдайында бірінші шың айтарлықтай төмендеді, екінші шың 900-1100°C температурада байқалды және Co⁰-ға дейін шынайы қатты ерітінді құрылымындағы CoO тотықсыздануына сәйкес келді.

3. 800-900°C температурада Mg_xCo_{2-x}O₄ шпинелінің қатты ерітіндіге (Co, Mg)O фазалық ауысуы барлық қарастырылған Co:Mg қатынасы мен температура диапазонында байқалады. Төмен температуралы Co-Mg үлгілеріндегі текше фазасы анионды модификацияланған паракристалды жүйе болып табылды және бастапқы Co:Mg қатынасына аз тәуелді және шпинель ыдыраған кезде ғана Вегар заңына бағынатын "шынайы" қатты ерітінді түзілді.

4. Метанның терең тотығу реакциясындағы синтезделген катализаторлардың белсенділігін зерттеу шпинель негізіндегі үлгілердің жоғары белсенділігін және реакцияның активтену энергиясының термиялық өңдеу температурасымен сызықтық корреляциясын көрсетті. Шпинельден шынайы қатты ерітіндіге ауысқан кезде активтендіру тосқауылының өзгеруінің салыстырмалы түрде төмен мәні олардың белсенді орталықтарының табиғатының ұқсастығын көрсетеді. Алынған активтену энергиясының мәндері Co–Mg оксидтік жүйелерінің құрамы мен олардың термоөңдеу температурасына тәуелділігінің жалпы заңдылықтарына сәйкес келді.

Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы

Метанның терең тотығыуы процесінде қалдық көмірсутектерді каталитикалық әдістермен тазарту, экологиялық проблеманы шешуге - мотор отындарының көмірсутек құрамын жақсарту және пайдаланылған газдардың улы компоненттерін бейтараптандыру арқылы автокөліктің пайдаланылған газдарын тазартуға арналған аса маңызды экономикалық және экологиялық мәселелердің бірі болып табылады. Метанды терең тотықтыру үрдісінің механизмін түсіну үшін маңызды сонымен қатар, СО-ны және CH_4 , SO_2 , NO , қалдық көмірсутектерді толықтай тазарту үшін катализаторларды дайындаудың және көмірсутек шикізатын яғни, метанды терең тотықтырудың теориялық негіздерін дамытуға үлкен үлес қосады. Алынған білім болашақта атмосфераның ластану проблемаларын шеше отырып, қоршаған ортаны едәуір тазартуға мүмкіндік беретін нәтижелерді коммерцияландыруға алып келеді.

Алынған нәтижелердің сенімділігі мен негізділігі

Жұмыста жасалған қорытындылар мен ережелердің дұрыстығы сертификатталған жабдықта зерттеудің қазіргі заманғы талдау әдістерін пайдалана отырып алынған эксперименттік деректердің үлкен көлемімен расталады. Алынған нәтижелер импакт-факторы бар жетекші ғылыми журналдардағы жарияланымдар, ҚР БҒМ БҒССҚК ұсынған журналдардағы жарияланым, ҚР пайдалы модельге патенті және ТМД-ның Үздік Жас Ғалымы конкурсында жарияланым арқылы, сондай-ақ, отандық және шетелдердегі халықаралық ғылыми конференциялардың материалдар жинағындағы жарияланымдарының болуымен расталады.

Зерттеудің дереккөздері пайдаланылған әдебиеттер тізімінде келтірілген түпнұсқа ғылыми еңбектер болып табылады.

Автордың жеке үлесі әдеби шолу, зерттеу нысандарын жоспарлаудан тұрады. Автор Со-Mg негізіндегі оксидті катализаторларын дайындау және оларды жан-жақты талдау, белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру заңдылықтарын зерттеу бойынша жұмыстар жүргізді. Алынған эксперименттік мәліметтерге талдау жүргізілді, жүргізілген зерттеу нәтижелері негізінде мақалалар мен баяндама тезистерін жариялады. Тақырыпты ашатын міндеттерді анықтауды және алынған нәтижелерге сараптамаларды автор жетекшілермен бірге кеңесіп жасаған.

1. Cobalt–Magnesium Oxide Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons // Catalysts журналына зерттеу мақаласы жарияланды (эксперименттік деректерді жинау, нәтижелерді өңдеу, мақаланы дайындау).

2. Patterns of Formation of Binary Cobalt–Magnesium Oxide Combustion Catalysts of Various Composition // Catalysts журналына зерттеу мақаласы жарияланды (эксперименттік деректерді жинау, нәтижелерді өңдеу, мақаланы дайындау).

3. Regularities of stabilization of the active component of oxide catalysts in deep oxidation of methane // News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology (әдеби шолу дайындау, тәжірибелік мәліметтерді алу, нәтижелерді өңдеу және сипаттау).

4. Көмірсутектердің толық тотығу процестеріне арналған кобальт – магний оксидінің катализаторлары // Халықаралық конкурс «Луший молодой ученый» “Endless Light in Science” (эксперименттік деректерді жинау, нәтижелерді өңдеу, ғылыми жұмыстар түрінде рәсімдеу).

5. Метанның терең тотығуы үшін оксид катализаторын дайындау әдісі // ҚР пайдалы модельге патенті жарияланды (тәжірибелік мәліметтерді алу, нәтижелерді өңдеу және сипаттау).

Жарияланымдар

Зерттеу нәтижелері ҚР БҒМ БҒССҚК ұсынған ғылыми баспалары Series chemistry and technology журналында (Vol. 3. 456. 2023), Scopus базасына кіретін «Catalysts» (2024, 14(2), 136, 14(7), 425) журналдарында, «Луший молодой ученый» “Endless Light in Science” халықаралық конкурсында 2024 және ҚР пайдалы модельге патентінде (№10113. Бюл. №4, 24.01.2025) жарық көрді.

Диссертациялық жұмысты апробациялау

Диссертацияның негізгі нәтижелері Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың химия және химиялық технология факультетінің семинарларында, сондай-ақ келесі халықаралық конференцияларда ұсынылып, талқыланды:

- «Фараби әлемі» - Халықаралық студенттер мен жастардың ғылыми конференциясы (2023 ж., Алматы қ., Қазақстан);

- «Функционалдық материалдардың химиялық технологиясы» - 9-ші Халықаралық Ресей-Қазақстандық ғылыми-практикалық конференциясы (2023 ж., Новосирбиск қ., Россия);

- «Функционалдық материалдардың химиялық технологиясы» - 10-ші Халықаралық Ресей-Қазақстандық ғылыми-практикалық конференциясы (2024 ж., Алматы қ., Қазақстан);

Диссертация тақырыбының ғылыми зерттеу жобалармен байланысы

Диссертациялық жұмыс «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» тотығу катализ зертханасында жүргізілген ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарларына сәйкес орындалды: АР08052090 «Бағалы тауарлы өнімдерді синтездеу үшін реттелетін қасиеттері бар катализдік жүйелерді жасау» 2020-2022ж; АР14869966 «Келешекте көміртекті бейтараптылыққа өту үшін "көгілдір" сутегін катализдік синтездеудің теориялық аспектілерін дамыту» 2022-2024 ж.; АР19677006 «Биоспирттер негізіндегі жаңартылатын шикізаттар - биометанол, биоэтанол және биопропанолды бағалы мұнай-газ химиясының өнімдеріне катализдік өңдеу» 2023-2025 ж.;

Диссертацияның құрылымы

Диссертациялық жұмыстың көлемі 113 бет құрайды және оны орындау барысында 272 әдебиеттер көзі пайдаланылған. Жұмыс 12 кесте және 46 суретпен көркемделген. Диссертация кіріспе, әдеби шолу, тәжірибелік бөлім, нәтижелер және оларды талқылау бөлімінен, қорытындыдан тұрады.