

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии
(PhD) по образовательной программе 8D07101 – Нефтехимия
Жылқыбек Мағира «Закономерности стабилизации фазы активного
компонента оксидных катализаторов в глубоком окислении метана»

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена синтезу оксидных катализаторов для глубокой окислительной конверсии метана на композитных материалах на основе Co-Mg, их всестороннему анализу, стабилизации фаз активного компонента и испытаниям каталитической активности.

Актуальность темы

В настоящее время загрязнение атмосферного воздуха и изменение климата являются одними из наиболее актуальных экологических проблем глобального масштаба. Среди парниковых газов особое место занимает метан (CH₄), поскольку его потенциал глобального потепления в несколько раз выше, чем у углекислого газа. Метан поступает в атмосферу в процессе добычи и транспортировки нефти и газа, в угольных шахтах, при разложении твёрдых бытовых отходов, в сельском хозяйстве, а также в составе выхлопных газов автотранспорта и энергетических установок. Накопление метана в атмосфере не только усиливает парниковый эффект, но и способствует образованию тропосферного озона, что оказывает отрицательное воздействие на здоровье человека и экосистемы.

В крупных промышленных и урбанизированных регионах, в том числе в городе Алматы, качество атмосферного воздуха остаётся серьёзной экологической проблемой. В 2024 году, по данным международной организации IQAir, Алматы вошёл в число крупных городов с высоким уровнем загрязнения воздуха. Такая ситуация связана с большим количеством транспортных средств, качеством топлива и промышленными выбросами. Высокие концентрации метана, оксида углерода, оксидов азота и летучих углеводородов в атмосфере повышают экологические риски. Поэтому эффективное обезвреживание газообразных углеводородов, особенно метана, является актуальной научно-технической задачей.

Глубокое каталитическое окисление метана (CH₄ → CO₂ + H₂O) является одним из наиболее эффективных способов его превращения в безвредные продукты. Однако высокая прочность связи C–H в молекуле метана (≈435 кДж/моль) затрудняет его активацию и требует высоких температур. В связи с этим возникает необходимость разработки новых эффективных катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью и стабильностью при низких температурах.

Целью работы. Синтез новых высокоэффективных и термостабильных катализаторов на основе Co–Mg, не содержащих благородных металлов Pt, Pd и Rh для реакции глубокого окисления метана, их комплексная характеристика, а также изучение закономерностей стабилизации фазы активного компонента.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- синтезировать оксидные катализаторы, не содержащие благородных металлов, с соотношением $\text{Co:Mg} = 1:1$, $\text{Co:Mg} = 2:1$ и $\text{Co:Mg} = 4:1$ методом термической обработки для реакции глубокого окисления метана;

- комплексное исследование закономерностей изменения фазового состава, структуры, морфологии и кислородных свойств синтезированных катализаторов в процессе термической обработки методами ИК-спектроскопии, СЭМ, РФА, БЭТ, ЭПР, ТПД и ТПВ- H_2 . На основе полученных результатов будут установлены закономерности стабилизации фазы активного компонента катализаторов;

- исследовать фазовые изменения синтезированных катализаторов при высокотемпературной обработке, их окислительно-восстановительные свойства и термическую стабильность;

- определить оптимальные условия проведения процесса глубокого окисления метана путем изменения технологического параметра температуры.

Объектами исследования процесс глубокого окисления метана и оксидные катализаторы синтезированные методом термической обработки.

Предмет исследования

Синтез высокоэффективных оксидных катализаторов без содержания благородных металлов для глубокой окислительной конверсии метана, стабилизация фазы активного компонента, а также исследование физико-химических свойств и каталитической эффективности данных материалов.

Методы исследования

Синтезированные образцы были исследованы с использованием следующих физико-химических методов: инфракрасная спектроскопия (ИКС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), метод БЭТ для определения удельной поверхности, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), температурно-программируемая десорбция (ТПД) и температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2). Также были проведены лабораторные испытания синтезированных катализаторов в условиях глубокой окислительной конверсии метана. Испытания проводились на автоматизированной проточной каталитической установке. Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии (ГХ).

Положения, выносимые на защиту

1. Синтезированы доступные и высокоэффективные оксидные катализаторы Co-Mg , не содержащие благородных металлов, предназначенные для процесса глубокого окисления метана. Катализаторы получены методом термической обработки; исследованы образцы с мольными соотношениями $\text{Co:Mg} = 2:1$ и $\text{Co:Mg} = 1:1$. Показано, что, несмотря на отсутствие благородных металлов в составе, синтезированные катализаторы демонстрируют высокую каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана.

2. Переход шпинели в твёрдый раствор отразился на профилях ТПВ- H_2 : первый максимум ($410-420^\circ\text{C}$) значительно снизился, а второй сместился в область высоких температур, достигая максимума в интервале $1010-1080^\circ\text{C}$. Обнаруженная вторая область была идентифицирована впервые. При температуре $800-900^\circ\text{C}$ во всех исследованных соотношениях Co:Mg и температурных режимах наблюдался фазовый переход шпинели $\text{Mg}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ в твёрдый раствор

(Co, Mg)O. Только при распаде шпинели образуется «истинный» твёрдый раствор, подчиняющийся закону Вегарда.

3. Исследование активности разработанного 50%Co-50%Mg катализатора с оптимальным соотношением элементов Co:Mg = 1:1 в глубоком окислении метана в реакционной смеси CH₄:O₂:Ar показало высокую конверсию исходного CH₄ 96,6% при температуре 600°C.

Новизна работы

Научная новизна и оригинальность диссертационной работы заключается в следующем впервые:

1. Впервые исследование фазового состава подтвердило наличие фазового перехода от шпинели MgCo₂O₄ к твёрдому раствору CoO-MgO в интервале 650-1000°C, сопровождающегося изменением размера частиц катализатора и их морфологии при повышении температуры термической обработки. Установлено, что в образцах, полученных при низких температурах термообработки, в небольшом количестве присутствуют ионы Co²⁺_{Td}, что соответствует шпинельной фазе Co₃O₄, при переходе к твёрдому раствору MgCo₂O₄ их содержание уменьшается.

2. Впервые методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) показано, что для образцов, прокалённых при температурах ниже области фазового перехода, в низкотемпературной области наблюдаются два пика восстановления кислорода: первый (420-470°C) соответствует переходу Co³⁺_{oh} в октаэдрических положениях шпинельной структуры в Co²⁺_{oh} в структуре CoO, второй (540-620°C) – восстановлению CoO до металлического Co⁰. В случае образцов, прокалённых при более высоких температурах, первый пик существенно снижается, а второй наблюдается в области 900-1100°C и соответствует восстановлению CoO в структуре истинного твёрдого раствора до Co⁰.

3. Установлено, что фазовый переход шпинели Mg_xCo_{2-x}O₄ в твёрдый раствор фазы (Co, Mg)O происходит в интервале 800-900°C для всех исследованных соотношений Co:Mg и во всём рассматриваемом температурном диапазоне. Кубическая фаза в низкотемпературных образцах Co-Mg представляет собой анионно-модифицированную паракристаллическую систему и слабо зависит от исходного соотношения Co:Mg. Истинный твёрдый раствор, подчиняющийся закону Вегарда, формируется только после разложения шпинели.

4. Исследование активности синтезированных катализаторов в реакции глубокого окисления метана показало высокую активность образцов на основе шпинели, а также наличие линейной корреляции между энергией активации реакции и температурой термической обработки. Относительно небольшое изменение барьера активации при переходе от шпинели к истинному твёрдому раствору свидетельствует о сходной природе их активных центров. Полученные значения энергии активации соответствуют общим закономерностям, характерным для оксидных систем Co-Mg, и их зависимости от состава и температуры термической обработки.

Научно-практическая значимость работы

Каталитическая очистка остаточных углеводородов в процессе глубокой окислительной конверсии метана представляет собой одну из актуальных экономических и экологических задач, направленных на решение проблем охраны окружающей среды. Это включает в себя улучшение углеводородного состава моторного топлива и нейтрализацию токсичных компонентов отработанных газов автотранспорта. Понимание механизма глубокой окислительной конверсии метана имеет важное значение для создания эффективных катализаторов, способных к полной очистке от CO, CH₄, SO₂, NO и остаточных углеводородов, а также способствует развитию теоретических основ глубокой окислительной переработки углеводородного сырья, в частности, метана.

Достоверность результатов работы

Достоверность и обоснованность выводов и положений, сформулированных в работе, подтверждаются объёмом экспериментальных данных, полученных с использованием современных аналитических методов на сертифицированном оборудовании. Результаты исследования подтверждены публикациями в ведущих научных журналах с импакт-фактором, статьями в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, патентом Республики Казахстан на полезную модель, а также докладами на международных научных конференциях как в Казахстане, так и за рубежом, с публикацией в соответствующих сборниках материалов.

Источниками исследования являются оригинальные научные труды, приведённые в списке использованной литературы.

Личный вклад автора состоит в проведении литературного обзора, планировании объекта исследования, синтезе оксидных катализаторов на основе Co-Mg и их всестороннем анализе, а также изучении закономерностей стабилизации фазы активного компонента. Автор осуществил анализ экспериментальных данных, подготовил публикации и тезисы докладов по результатам проведённого исследования. Постановка задач и интерпретация полученных данных выполнялись автором в сотрудничестве с научными руководителями.

1. Cobalt–Magnesium Oxide Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons // Catalysts в журнале опубликована исследовательская статья (сбор экспериментальных данных, обработка результатов, подготовка статьи).

2. Patterns of Formation of Binary Cobalt–Magnesium Oxide Combustion Catalysts of Various Composition // Catalysts в журнале опубликована исследовательская статья (сбор экспериментальных данных, обработка результатов, подготовка статьи).

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 (подготовка литературного обзора, получение экспериментальных данных, обработка и интерпретация результатов.).

4. Катализаторы на основе оксидов кобальта и магния для процессов полного окисления углеводородов // Международный конкурс «Лучший молодой учёный»

“Endless Light in Science” (сбор экспериментальных данных, обработка результатов, оформление в виде научных работ).

5. Способ получения оксидного катализатора для глубокой окислительной конверсии метана // Патент Республики Казахстан на полезную модель опубликован (получение экспериментальных данных, обработка и описание результатов).

Публикации

Результаты исследования опубликованы в научных изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, в том числе в журнале Series Chemistry and Technology (Т. 3. № 456, 2023), а также в рецензируемых международных журналах, входящих в базу Scopus, — Catalysts (2024, том 14, вып. 2, стр. 136; том 14, вып. 7, стр. 425). Материалы также представлены в рамках международного конкурса «Лучший молодой учёный» “Endless Light in Science” (2024), а также в патенте на полезную модель Республики Казахстан (№10113, бюл. №4 от 24.01.2025).

Апробация диссертации

Основные положения диссертационной работы были представлены и обсуждены на семинарах факультета химии и химической технологии Казахского национального университета имени аль-Фараби, а также на следующих международных конференциях:

- Международная научная конференция студентов и молодых учёных «Мир Фараби» (2023 г., г. Алматы, Казахстан);

- IX Международная российско-казахстанская научно-практическая конференция «Химическая технология функциональных материалов» (2023 г., г. Новосибирск, Россия);

- X Международная российско-казахстанская научно-практическая конференция «Химическая технология функциональных материалов» (2024 г., г. Алматы, Казахстан).

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами. Данная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ лаборатории окислительного катализа Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского в рамках следующих научных проектов: AP08052090 «Разработка катализаторных систем с регулируемыми свойствами для синтеза ценных товарных продуктов» (2020–2022 гг.); AP14869966 «Развитие теоретических аспектов каталитического синтеза “голубого” водорода как этап перехода к углеродной нейтральности» (2022–2024 гг.); AP19677006 «Каталитическая переработка возобновляемого сырья на основе биоспиртов – биометанола, биоэтанола и биопропанола – в ценные продукты нефтегазохимии» (2023–2025 гг.).

Объем и структура диссертационной работы

Объём диссертационной работы составляет 113 страниц, при этом использовано 272 источников литературы. Работа иллюстрирована 12 таблицами и 46 рисунками. Диссертация состоит из введения, обзорной части, экспериментального раздела, обсуждения результатов, заключения и выводов.