

**Жумабек Манапханның**  
6D073900-«Мұнайхимия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD)  
дәрежесін алу үшін ұсынылған  
**«Табиғи газ метанын ерітіндінің жану процесінде қалыптасқан  
композитті материалдарда синтез-газға каталитикалық қайта өңдеу»**  
тақырыбындағы диссертациялық жұмысының

## АҢДАТПАСЫ

### **Зерттеу тақырыбының өзектілігі.**

Атмосферадағы парниктік газдардың концентрациясының өсуі нәтижесінде ХХІ ғасырда адамзат баласы жаһандық Жер климатының өзгеруінің мәселесінен зардап шегуде. Қазірдің өзінде адамзат парниктік эффектінің әсерін сезінуде. Бүгінгі күні табиғи және ілеспе мұнай газдарын ұтымды кәдеге жарату және оларды алауларда жағуды тоқтату мәселесі өзекті және шешілмеген экологиялық мәселелердің бірі болып табылады.

Табиғи газдың негізгі құрамы 90-98% метаннан тұратындықтан мұнай мен тас көмірге қарағанда экологиялық таза және энергетикалық тұрғыдан тиімді отын көзі болып табылады. Отынның барлық түрлерін утилизациялау кезінде атмосфераға жыл сайын 25 млрд. тонна көміртегі қостотығы шығарылады екен, ол жаһандық жылынуды туындататын парниктік эффектінің түзілуінің негізгі себебі болып табылады. Жоғарыдағы аталған барлық мәліметтер көмірсутекті отынға нақты балама көзін табу өте өзекті мәселе екенін білдіреді.

Қазіргі уақытта энергетика саласының көптеген мамандарының және қоршаған ортаны қорғаудағы қоғамдық қозғалыстардың белсенділерінің сүтегі отынының келешекте қолданылуына деген көзқарасы артып келеді. Бензиннің орнына сүтегі отынын кеңінен қолдануға бағытталған зерттеулер үнемі жүргізіліп жатыр. Сүтекті көлікте және энергетикада пайдалану шет елдерде келешегінен үлкен үміт күттіретін бағыт болып саналады. Сондықтан, жаңа буынды наноөлшемді катализаторлардың көмегімен табиғи және ілеспе мұнай газдарындағы (құрамында 65-тен 98% - ға дейін метан бар) метанды белсендіру арқылы органикалық синтездің жартылай өнімдерін және отын композицияларын мақсатты түрде бір сатылы үрдісте алу органикалық катализ саласындағы өзекті және маңызды міндеттердің бірі болып табылады. Метанның селективті тотығуы үрдісін терең зерттеу Қазақстанның жеке көмірсутек шикізаттарын пайдалану саласын дамытудың басымдықтарына сәйкес келеді.

### **Зерттеу жұмысының мақсаттары мен міндеттері.**

Зерттеу жұмысының *мақсаты* көмірсутектік бейтараптылықтың жетістіктері мен декарбонизациялану мәселелерін шешуде экологиялық таза синтез-газ өндірісі үшін ерітіндіде жану әдісімен дайындалған заманауи тиімді композиттік катализаторларды жасау болып табылады.

Қойылған мақсатқа қол жеткізу үшін келесі міндеттер орындалған:

- Синтез-газ және сүтекқұрамды отын қоспаларын өндіру үшін дәстүрлі

сіндіру әдісімен, заманауи өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (ӨЖС) және оның қазіргі заманғы модификациялық түрі болып табылатын ерітіндіде жану әдістерімен массивті, сіндірілген және блокты катализаторларды синтездеу;

- Ұзақ уақыт пайдалану кезінде катализдік жүйелердің белсенділігі мен тұрақтылығына әсер ететін факторларды анықтау үшін ЖЭМ, СЭМ, РФТ, БЭТ, ТБД және т.б. әдістерімен катализаторлардың текстуралық сипаттамаларын, элементтік және фазалық құрамын, микроқұрылымын, морфологиясы мен адсорбциялық қасиеттерін зерттеу. Катализаторлардың катализдік және физика-химиялық қасиеттерінің өзара байланысын анықтау;

- Дайындалған катализаторларды метанның риформингісі үрдісінде сынақтан өткізу. Синтезделген катализаторлардың қасиеттері мен құрамының катализдік белсенділікке тәуелділігін анықтау;

- Үрдісті жүргізудің технологиялық параметрлерін (температураны, көлемдік жылдамдықты, реакциялық қоспа компоненттерінің арақатынасын, тасымалдағыштардағы белсенді фазаның құрамын және т. б.) өзгерту арқылы оңтайлы жағдайларын анықтау;

- Метанның риформингіленуінде оңтайлы катализаторларды анықтау. Ірілендірілген автоматтандырылған қондырғыда сынақтар жүргізу.

### **Зерттеу әдістері.**

Дайындалған катализаторларды реакторлардағы катализаторлардың белгіленген қабаты бар зертханалық автоматтандырылған ағынды катализдік қондырғыда және сондай-ақ ірілендірілген автоматтандырылған қондырғыларда сынақтан өткізу жүргізілді. Дайындалған катализаторлардың қасиеттері жарықтандырғыш электронды микроскопия (ЖЭМ), сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ), рентгенофазалық талдау (РФТ), температуралы-бағдарламаланған десорбция (ТБД) және Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдістерімен зерттелді. Реакцияның өнімдері газды хроматография (ГХ) әдісімен талданды.

### **Қорғауға ұсынылатын негізгі (дәлелденген ғылыми гипотезалар және жаңа білім болып табылатын басқа да қорытындылар) тұжырымдар:**

- метанның парциалды тотығуы (МПТ) және метанның көмірқышқылды конверсиялануы (МКК) үшін белсенді және селективті Со-Аl/карбамид, Со-Mg(+V)/карбамид, Со-Аl-Mg-Mn/карбамид, Ni-Аl-Mg/карбамид, Ni-Аl-Mg-Mn/карбамид катализаторларын ерітіндіде жану әдісімен дайындау тәсілі;

- метанның тотығу үрдісіне арналған катализаторлардың оңтайлы құрамы: 30% Со - 70% Аl/60% карбамид, 60% Со - 40% Mg/22% карбамид - 37% Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>, 20% Со - 20% Аl - 5% Mg - 5% Mn/50% карбамид, 10% Ni - 35% Аl - 5% Mg/50% карбамид, 20% Ni - 20% Аl - 5% Mg - 5% Mn/50% карбамид;

- МПТ және МКК үрдісін жүргізудегі келесі композиттік катализаторлардың қатысуымен орындалатын оңтайлы шарттар: 60%Со-40%Аl үшін: 900°С-та СН<sub>4</sub>конверсиясы - 98%, СО<sub>2</sub>конверсиясы - 86%, Н<sub>2</sub> шығымы - 99% және СО шығымы - 85%; 60%Со-40%Mg үшін 900°С және W = 2500 сағ<sup>-1</sup>:

CH<sub>4</sub> конверсиясы - 90%, H<sub>2</sub> селективтілігі - 92% және CO - 95%; 20%Al-20%Co-5%Mn-5%Mg үшін 900°C және W = 2500 сағ<sup>-1</sup>: CH<sub>4</sub> конверсиясы - 98%, H<sub>2</sub> шығымы - 98% және CO - 43%; 10%Ni-35%Al-5%Mg: үшін 900°C және W = 2500 сағ<sup>-1</sup> CH<sub>4</sub> тотығу үрдісінде: CH<sub>4</sub> конверсиясы 98%, H<sub>2</sub> шығымы - 98%, CO шығымы - 40%; ал CH<sub>4</sub> көмірқышқылды конверсиясы үшін 900°C және W = 2000 сағ<sup>-1</sup>: CH<sub>4</sub> конверсиясы - 99%, CO<sub>2</sub> конверсиясы - 98%, H<sub>2</sub> шығымы - 51%, CO шығымы - 36%; 20%Ni-20%Al-5%Mg-5%Mn үшін 900°C және W = 6500 сағ<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>: шығымы - 98%, CO - 43%, H<sub>2</sub> бойынша селективтілігі- 99%, ал CO бойынша 98%;

- Co-Mg катализаторларына H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> қосудың нәтижесінде кристалдық тордың параметрлерінің өсуіне әсер ететін шпинельдердің түзілуінде Co<sup>2+</sup> ионының B<sup>3+</sup> және Mg<sup>2+</sup> иондарымен орын алмасуының рөлі;

- пайдаланылатын судың рөлі, катализаторларды дайындау кезінде қолданылатын су мөлшерінің 15 мл-ге дейін төмендеуімен дендриттердің түзілуінің артуы және олардың жануының әлдеқайда қарқынды жүретіндігі сонымен қатар, өнімдердегі реакцияға түспеген никель оксидтерінің аз мөлшерінің және сәйкесінше синтезделген катализаторлардың белсенді болуына ықпал ететін көп мөлшерде шпинельдердің түзілетіндігі анықталды.

#### **Ғылыми жаңалығы.**

Метаннан синтез-газ бен сутек алу үшін заманауи ерітіндіде жану әдісі бойынша жаңа белсенді, тиімді және термотұрақты жаңа буынды катализаторлар дайындалды.

- 30% Co - 70% Al/60% карбамид, 20% Co - 20% Al - 5% Mg - 5% Mn/50% карбамид, 10% Ni - 35% Al - 5% Mg/50% карбамид, 20% Ni - 20% Al - 5% Mg - 5% Mn/50% карбамид катализаторларының серияларын дайындауда алғаш рет көлемдік жану режимінің температуралы-уақыттық профилі анықталды;

- Алғаш рет 30% Co - 70% Al/60% карбамид катализаторының құрамындағы CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> шпинелінің концентрациясының өсуіне сонымен қатар, метанның түрленуі барысында құрылымдық өзгерістерсіз кристалл торының параметрлерінің өзгеруіне әсер ететін Al-дің рөлі көрсетілді. Мұндай стехиометриялық емес шпинельдер өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез кезінде өте жоғары жылдамдықпен қыздырылу мен суытудың нәтижесінде пайда болады және бұл катализдің белсенді орталығы болып табылатын катализаторлардағы дефектінің жоғары концентрациясының түзілуіне әкеледі;

- Алғаш рет тотығу үрдісіндегі реакцияларда маңызды рөл атқаратын оттектің адсорбциялануының екі орталығы анықталды. Оттегінің берік байланысқан түрі анағұрлым реакцияға қабілетті болып келеді және парциалды тотығу реакцияларына қатысады;

- Катализаторларды дайындау барысында алғаш рет Ni-Al-Mg/карбамид катализаторлары үшін бастапқы ерітіндідегі қолданылатын судың көлемінің түзілген катализаторлардың физикалық қасиеттеріне және атомдық құрылымына әсер ететіндігі анықталды. Катализаторларды синтездеу барысында қолданылатын су көлемінің азаюы NiO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sup>2+</sup> →

$Ni^{3+}$  реакциясы арқылы түзілетін  $NiAl_2O_4$  шпинелінің концентрациясының жоғарылауына әкеледі;

- Құрамында  $NiAl_2O_4$  шпинелінің мөлшері көп, бірақ беттік көлемі төмен катализаторлардың ең белсенді екендігі көрсетілген. Бұл аталған реакция үшін химиялық құрамы шешуші фактор болып табылатындықтан реакция метанның адсорбциясымен шектелмейтіндіктен және беттік көлемі алынатын нәтижеге әсер етпейді;

- Алғаш рет дайындалған катализаторларда метанды заманауи экологиялық таза сутекқұрамды отынға айналдыру үрдісінің шарттары ұсынылды;

- Дайындалған катализаторлардың құрамы бойынша ҚР пайдалы модель бойынша 2 патентімен қорғалған.

### **Тақырыптың ғылыми-зерттеу жұмыстарымен және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы.**

Жұмыс ҚР БҒМ қаржыландыратын келесі гранттық жобалар аясында орындалды: АР05132348 «Жаңа буынды заманауи композитті материалдардан газ тәрізді табиғи шикізаттан әртүрлі мақсатта қолданылатын қазіргі заманғы түрлендірілген көмірсутектер мен отындар алу» (мемлекеттік тіркеу №0118РК00272, 2018-2020 жж.); АР08855562 «Экологиялық таза, тиімділігі жоғары отындарды әзірлеу үшін жаңартылған табиғи шикізат-биогаздың каталитикалық риформинг іргелі аспектілерін дамыту» (мемлекеттік тіркеу №0120РК00479, 2020-2022 жж.).

### **Жұмыстың практикалық нәтижелерін және жарияланымдарын апробациялаудағы автордың жеке үлесі.**

Автордың жеке үлесіне әдеби зерттеулерді талдау, жұмыстың эксперименттік бөлімін орындау, физика-химиялық әдістерді талдау, алынған эксперименттік мәліметтер мен қорытындыларды жалпылау және түсіндіруді жатқызуға болады.

Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері бірлескен 16 авторлық басылымда, оның ішінде Scopus және Thomson Reuters мәліметтер базасына кіретін халықаралық ғылыми басылымдарда 5 мақала; ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда 1 мақала; халықаралық және республикалық ғылыми конференциялардың 8 материалында жарияланды. Бірлескен авторлықтағы жұмыс нәтижелері бойынша өтінімдер пайдалы модель бойынша 2 патент алынды.

Диссертацияның негізгі нәтижелері мен тұжырымдары келесі ғылыми конференцияларда ұсынылды:

- 12<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium NGCS, June 2-6, 2019, San Antonio, USA;

- 22<sup>nd</sup> Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES19, October 20-23, 2019, Crete, Greece;

- 26<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting NAM26, June 23-28, 2019, Chicago, USA;

- The 8<sup>th</sup> Asia-Pacific Congress on Catalysis, August 4-7, 2019,

Bangkok, Thailand;

- V International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals CRS-5, September 2-6, 2019, Crete, Greece;

- 2<sup>nd</sup> Intern. Conf. on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis RKMC, May 20-22, 2021, Budapest, Hungary;

- 24<sup>th</sup> Intern. Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, March 15-18, 2021, Prague, Czech Republic;

- XXIV International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-24, September 12-17, 2021, Milan, Italy.