

Джетписбаева Гулим Данебаевна

8D05311– «Химия» БББ бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін «Синтез-газдан спирттерді алу үшін тиімділігі жоғары Со-құрамдас катализаторларды құру және физика-химиялық қасиеттерін зерттеу» тақырыбындағы диссертациясына

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертациялық жұмыс синтез-газдан спирттер алу үшін кобальт негізіндегі белсенді және талғамдылығы жоғары перовскит құрылымды катализаторларды әзірлеуге, олардың катализдік қасиеттеріне синтездеу әдістерінің әсерін зерттеуге, сондай-ақ физика-химиялық қасиеттері мен синтездеу әдістері арасындағы өзара байланысты анықтауға бағытталған.

Жұмыстың өзектілігі

Синтез-газды Фишер-Тропш процесі арқылы көмірсутектер мен спирттерге катализдік жолмен түрлендіру – құнды химиялық өнімдер алудың экологиялық жағынан тиімді тәсілдерінің бірі болып саналады. Табиғи және ілеспе газды, биомассаны немесе көмірді өңдеу арқылы алынатын синтез-газдың химиялық құрамының икемділігі мен реакциялық қабілетінің жоғары болуы оның синтетикалық спирттерге жоғары тиімділікпен айналуына мүмкіндік береді және зерттеушілер тарапынан жоғары қызығушылық тудырады. Спирттер экологиялық таза отын ретінде немесе отын компоненттері ретінде қолданылып, отынның октандық және цетандық көрсеткіштерін арттыруға жағдай жасайды. Соңғы үш онжылдықта синтездің метанолдан жоғары спирттерге (C_2+OH) өтуі бойынша қарқынды зерттеулер жүргізіліп келеді. Жоғары спирттер балама отын, отын қоспалары және өнеркәсіптік шикізат немесе химиялық қосылыстар үшін аралық өнімдер ретінде көптеген салаларда қолданылады. Бүгінгі күні синтез газдан C_2+ спирттерін алудың коммерциялық процесі жүзеге асырылған жоқ. Бұның себебі өнімдерге талғамдылық мәселесі әліде ашық күйде қалып отыр. Катализаторды алу әдісі, оның құрамы мен құрылымы, сондай-ақ реакция жүргізу шарттары — осы үдерістегі аралық өнімдердің нақты түзілуін анықтайтын негізгі факторлар болып табылады.

Бүгінгі таңда көмірсутектер мен спирттерді Фишер-Тропш әдісімен синтездеуде экономикалық жағынан ең тиімдісі — кобальт негізіндегі катализаторлар болып табылады. Олардың белсенді компоненті — тасымалдағыштың (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) бетінде тұрақтандырылған Co^0 нанобөлшектері болып табылады. Мұндай бөлшектердің синтезі — беттік ауданы жоғары оксидтік жүйелерді алу әдістері арқылы жүзеге асырылады.

Тұрақты оксидтер негізінде белсенді орталықтардың түзілуіне жағдай жасайтын тұрақты фазаларға шпинель, делафоссит және перовскит тәрізді аралас оксидтік құрылымдар жатады. Әсіресе перовскит типті күрделі оксидтер құрамы бойынша жоғары икемділігімен ерекшеленеді,

катализатордың жалпы құрамын және оның беттік қасиеттерін мақсатты түрде реттеуге мүмкіндік береді. Мұндай құрамдық бейімдеу реакция өнімдерінің талғамдылығын арттыруға және процестің бағытталуын басқаратын тиімді катализдік орталықтарды қалыптастыруға ықпал етеді. Соңғысы — химиялық құрамын икемді түрде өзгерту мүмкіндігіне байланысты — катализатордың және оның бетінің оңтайлы құрамын таңдауға мүмкіндік береді және өнімдердің талғамдылығына тиімді әсер етуге жол ашады.

Перовскит құрылымды күрделі оксид C_{2+} спирттерінің синтезінде белсенді, тұрақты Со нанобөлшектерін түзу үшін перспективті бастапқы қосылыс болуы мүмкін.

Зерттеу мақсаты:

Синтез-газдан спирттерді алу үшін жоғары белсенді және талғамды перовскит құрылымды кобальт құрамды катализаторларды синтездеу және олардың катализдік қасиеттеріне синтездеу әдістерінің әсерін зерттеу.

Зерттеу міндеттері:

1. Лантан мен кобальттың әртүрлі қатынасы бар перовскит құрылымды $LaCoO_3$ күрделі оксидін жұмсақ темплат – этиленгликольдің қатысында бірге тұндыру әдісімен, сондай-ақ қатты темплат – мезокеуекті кремний диоксидті КИТ-6 қатысында цитрат әдісімен синтездеу.

2. Үлгілердің құрылымдық, текстуралық және беттік сипаттамаларына синтез әдісінің әсерін зерттеу.

3. Синтез-газдан спирттерді алу процесінде үлгілердің катализдік қасиеттерін температураға байланысты зерттеу. Үлгілердің катализдік қасиеттері мен олардың физика-химиялық сипаттамалары арасындағы байланысты орнату.

4. Катализдік зерттеулерден кейін катализатор үлгілерінің физика-химиялық күйін зерттеу.

Зерттеу әдістері

Диссертациялық жұмыстағы зерттеулер синтез-газдан спирттер алу процесіне арналған катализаторларды синтездеу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу саласындағы отандық және шетелдік ғалымдардың еңбектеріне негізделген (Фишер–Тропш синтезі). Ақпарат көзі ретінде мерзімді және ғылыми басылымдар, сондай-ақ мемлекеттік стандарттар пайдаланылды.

Перовскит құрылымды кобальт құрамды катализаторлардың физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу үшін келесі әдістер қолданылды: атомды-эмиссиялық спектроскопия (АЭС), Брунауэр–Эмметт–Теллер (БЭТ) әдісі бойынша азоттың физикалық адсорбциясы, ұнтақты рентгенфазалық талдау (ҰРФТ), EDX-үйлесімді ажыратымдылығы жоғары трансмиссиялық электрондық микроскопия (АЖ ТЭМ), сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ), термогравиметриялық талдау (ТГТ).

Синтез-газдан спирттер синтезі реакциясындағы үлгілердің катализдік қасиеттері газ және сұйық өнімдердің хроматографиялық талдауы бар тұрақты қабаты бар ағынды болат реакторда зерттелді.

Диссертациялық жұмыстың зерттеулері М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті «Химия және химиялық технология» кафедрасының ғылыми зертханасында, Новосибирск мемлекеттік университеті ғылыми зерттеу орталығында (Новосибирск), Ресей ғылым академиясы Сібір бөлімшесі (РГА СБ), Г.К. Боресков атындағы катализ институты, федеральды зерттеу орталығының «Гетерогенді катализ» бөлімінде (Новосибирск) жүргізілді.

Зерттеу объектілері

Гидротермалды жағдайда жұмсақ темплаттың қатысында бірге тұндыру әдісімен және қатты темплат қатысында цитрат әдісімен дайындалған, синтез газдан спирттерді синтездеуге қабілетті перовскит құрылымды кобальт құрамды катализаторлар.

Зерттеу пәні

Синтездеу әдістерінің Со-құрамды катализаторлардың физика-химиялық қасиеттеріне әсерін және олардың синтез-газдан спирттерді алу процесіндегі катализдік белсенділігімен өзара байланысын анықтау. Синтезделген катализатор үлгілерінің белсенділігі мен талғамдылығын айқындайтын негізгі факторларды анықтау.

Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер:

1. Гидротермалды жағдайда жұмсақ темплат этиленгликольдің қатысында бірге тұндыру әдісі LaCoO_3 перовскиттік құрылымға (JCDD PDF2 00-025-1060) ие күрделі оксидтерді алуға мүмкіндік береді.
2. Мезокеукті кремний диоксидті КІТ-6 қатты темплатын қолдану LaCoO_3 үлгісінің меншікті беттік ауданын 9,5-тен 220 м²/г дейін арттыруға мүмкіндік береді.
3. Меншікті беттік ауданы ұлғайған LCO/КІТ-6 үлгісі 240°C тұрақты температурада жүргізілген катализдік реакцияларда белсенділігі жоғары. Спирттер үшін жалпы талғамдылықтың төмендігіне қарамастан (S_{ROH} , 61%), бағалы жоғары спирттердің түзілуіне айтарлықтай ығысады (Y_{ROH} , 80 мг/гкат•сағ).

Зерттеудің негізгі нәтижелері

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу

Жұмсақ темплат – этиленгликольдің қатысында гидротермалдық жағдайда бірге тұндыру әдісі арқылы перовскит құрылымды кобальт құрамды LaCoO_3 күрделі оксидтері синтезделді.

Рентгенфазалық талдау, энергодисперсиялық спектроскопия, трансмиссиялық электрондық микроскопия және термогравиметриялық талдау әдістері арқылы LaCoO_3 және $\text{LaCoO}_3/\text{КІТ-6}$ перовскиттік күрделі оксидтерінің физика-химиялық қасиеттеріне синтез әдістерінің әсері зерттелді.

LaCoO_3 және $\text{LaCoO}_3/\text{КІТ-6}$ катализаторларының синтез-газдан спирттер алу реакциясындағы катализдік белсенділігі мен талғамдылығы зерттеліп, олардың физика-химиялық сипаттамаларымен өзара байланысы анықталды.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. LCO-1 және LCO-2 катализатор үлгілері жұмсақ темплат этиленгликольдің қатысында бірге тұндыру әдісі арқылы гидротермалдық жағдайда синтезделді. Ал LCO/KIT-6 үлгісі қатты темплат KIT-6 қатысуымен цитрат әдісі арқылы синтезделді. 750°C температурада термоөңдеуден кейін рентгенфазалық талдау нәтижелері бойынша перовскит фазасы -LaCoO_3 түзілгені анықталды (JCDD PDF2 00-025-1060).

2. Катализаторлардың (LCO-1, LCO-2, LCO/KIT-6) құрылымдық, текстуралық және беттік қасиеттеріне синтез әдістерінің әсері келесі әдістермен зерттелді: атомды-эмиссиялық спектроскопия (АЭС), БЭТ әдісі (Брунауэр–Эмметт–Теллер), рентгенфазалық талдау (РФА), энергодисперсиялық рентгендік микроанализ, трансмиссиялық электрондық микроскопия (ТЭМ), сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ), термогравиметриялық талдау (ТГТ).

3. Синтез-газдан спирттер алу процесінде зерттелген перовскит типті кобальт құрамды катализаторлардың ішіндегі ең жоғары катализдік белсенділік цитрат әдісімен синтезделген LCO/KIT-6 үлгісінде байқалды (спирт шығымы —80 мг/гкат·сағ). Қатты темплат – кремний диоксидті KIT-6 қолдану нәтижесінде катализатордың беттік ауданы 220 м²/г дейін ұлғайды. Жалпы спирттер бойынша талғамдылық 61% көрсеткенімен, құнды жоғары спирттердің түзілуіне айтарлықтай ығысу байқалды.

4. Синтез-газдан спирттерді алу реакциясынан кейін катализаторлардың физика-химиялық күйі ҰРФТ, СЭМ және ТЭМ әдістерімен зерттелді. Реакция барысында перовскит құрылымды күрделі оксидтер фазалық және морфологиялық өзгерістерге ұшырады, перовскит фазасы бұзылып, нәтижесінде түзілген La(OH)_3 және La_2O_3 фазаларының бетінде диаметрі 9–20 нм болатын кобальт нанобөлшектері түзілді. Катализдік реакциядан кейін барлық катализатор үлгілері қайтымсыз бұзылуға ұшырады.

Диссертациялық жұмыс АР25794577 «Синтез газ айналымы үшін кобальт құрамды катализаторды құру және оны зерттеу» жобасы аясында 2025-2027 жылдарға арналған «Жас Ғалым» жас ғалымдардың зерттеулерін мемлекеттік гранттық қаржыландыру негізінде жүзеге асырылды.

Диссертация "Экология, қоршаған ортаны қорғау және табиғи ресурстарды ұтымды пайдалану", сондай-ақ "Энергетика, перспективалы материалдар және көлік" сияқты ғылым дамуының басым бағыттарына толық сәйкес келеді.

Зерттеу авторының жеке үлесі Автор зерттеу тақырыбы бойынша арнайы ғылыми әдебиеттерге талдау жасау, үлгілерді синтездеу, әртүрлі физика-химиялық зерттеулердің көмегімен алынған мәліметтерді талдау, катализдік мәліметтерге талдау жүргізді. Автор мақсатты қоюға, алынған нәтижелерді талқылауға, сондай-ақ синтез-газдан спирттердің синтезі реакциясындағы үлгілердің белсенділігі мен талғамдылығы арасындағы байланысты анықтауға, олардың физикалық-химиялық сипаттамаларына, сондай-ақ алынған нәтижелер бойынша жарияланымдарды баспаға дайындауға қатысты.

Докторанттың әр басылымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы:

Диссертациялық зерттеу жұмысының нәтижелері бойынша 10 жұмыс жарияланды, оның ішінде: *Scopus ғылыми-метриялық дерекқорына енгізілген халықаралық ғылыми журналдарда 1 мақала (Open Chemistry, процентиль 54, Q3 және) жарияланды:*

1. LaCoO₃ perovskite-type catalysts in syngas conversion. Open Chemistry. – 2020. – 18 (1). – P. 482-487. Әдістеме, тұжырымдама жасау, формалды талдау, жазу.

ҚР ҒЖБМ Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған жарияланымдарда 5 мақала жарияланды:

1. Synthesis of perovskite-like Co-containing catalyst. Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясының хабарлары. «Химия және технология» сериясы. – 2020. – 440 (2). – P. 115-119. Тұжырымдама жасау, зерттеу, жазу (бастапқы қолжазба)

2. Со-құрамдас перовскит типті құрылымды катализаторларға шолу. Алынуы және қолданылуы. Қазақ-Британ университетінің хабаршысы. – 2020. – №3(54). – 54-63 б. Әдістеме, тұжырымдама жасау, формалды талдау, жазу.

3. The influence of temperature change on the process of obtaining higher alcohols from syngas. Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясының баяндамалары. – 2021. – № 340 (6). – P.126-130. Тұжырымдама жасау, әдістеме, формалды талдау, жазу – түпнұсқа қолжазба.

4. Трансмиссиялық электронды микроскопияның көмегімен перовскит тәрізді күрделі оксидтерді зерттеу. Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының хабарлары. «Химия және технология» сериясы. – 2024. – №459(2). – 62-69 б. Тұжырымдама жасау, әдістеме, формалды талдау, зерттеу, жазу – түпнұсқа қолжазба.

5. Фишер-Тропш синтезінің Со-құрамды катализаторларының талғамдылығы мен тұрақтылығына синтездеу әдістерінің әсері. Academic scientific journal of chemistry. – 2025. – Vol.3(464). –P.64-74. Формалды талдау, зерттеу, жазу – түпнұсқа қолжазба.

Халықаралық ғылыми-практикалық конференция материалдарында 3 баяндама тезистері жарияланды:

1. Синтез перовскитоподобного катализатора и его физико-химические свойства. «Функционалдық материалдардың химиялық технологиясы» атты 6-шы Халықаралық Ресей-Қазақстандық ғылыми-практикалық конференция материалдары. – Алматы. – 2020. – 52-55 б.

2. Превращение синтез-газа на перовскитоподобных катализаторах LaCoO₃. «Жаһандану жағдайындағы ғылым мен білімнің даму тенденциялары мен перспективалары» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік интернет-конференция материалдары, Переяслав 22 желтоқсан, - 2020. 66 шығарылым. 282-285 б.

3. Моносахаридтердің қатысында перовскит құрылымды катализаторларды алу. Химия және химиялық технология бойынша XI халықаралық Бірімжанов съезінің еңбектері. – Алматы. – 2021. – 153-154 б.

Жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс стандартты бөлімдерден құралған: нормативтік сілтемелер, белгілеулер мен қысқартулар, кіріспе, әдебиеттік шолу, тәжірибелік бөлім, тәжірибе нәтижелері және оларды талқылау, пайдаланылған әдебиеттер тізімі және қосымша.