

**Чжан Сюйляньның**

6D073900 – Мұнайхимия мамандығы бойынша философия докторы (PhD)  
дәрежесін алу үшін

**“Биогаздың синтез-газға каталитикалық конверсиясы”**

тақырыбына дайындаған диссертациясына

**АҢДАТПА**

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.** Газ тәрізді көмірсутектердің және олардың құрамындағы газ қоспаларының, ең алдымен табиғи газ бен оның негізгі компоненті – метанның кең қоры адамзаттың энергия мен көмірсутек шикізатына деген қажеттіліктерін қамтамасыз ете алатын келешектегі маңызды ресурс көзі болып табылады. Табиғи газдың қол жетімді және салыстырмалы түрде арзан ресурстарын химиялық шикізат ретінде пайдалануға қызығушылықтың артуына байланысты газ химиясы қазіргі заманғы отын-энергетика кешенінің серпінді дамып келе жатқан салаларының біріне айналуда. Таяу жылдары оның дамуы айтарлықтай дәрежеде әлемдік энергетика мен химия өнеркәсібі дамуының жалпы үрдістерін және атап айтқанда, құрылымын айқындайтын болады. Бұл әсіресе газ конденсаттары мен табиғи газдың айтарлықтай қоры бар Қазақстан үшін өзекті мәселе. Алынған көмірсутек шикізатының негізгі бөлігі алдын ала өңдеусіз ТМД елдеріне және алыс шетелдерге экспортталады немесе тұрмыстық газ ретінде пайдаланылады. Қазіргі уақытта газ өңдеу зауыттары (Жаңаөзен, Қарашығанақ), негізінен, тұрмыстық қажеттіліктерге  $C_1$ - $C_4$  алкандарын қолдану үшін газдарды судан, көмірқышқыл газынан және күкіртті сутек қоспаларынан тазартумен айналысады. Бұл жағдай жеңіл көмірсутектердің бағытталған өңдеуінің жаңа каталитикалық технологияларының болмауына немесе жетіспеушілігіне байланысты. Қазіргі газ химиясының маңызды мәселелерінің бірі көмірсутектерді соңғы химиялық өнімдер мен сұйық отынға айналдырудың негізгі аралық өнімі болып табылатын синтез-газға түрлендірудің жоғары құны болып қала береді. Синтез-газды өндіру үшін неғұрлым тиімді және үнемді (табиғи газдың бу және автотермиялық реформингімен салыстырғанда) технологияларды іздеу энергетика мен газ химиясының негізгі ғылыми-техникалық бағыттарының біріне айналуда. Сонымен қатар бұл экологиялық таза көлік пен сутегі энергетикасы үшін арзан және қол жетімді сутегін алуға мүмкіндік береді. **Диссертациялық жұмыстың мақсаты** биогазды синтез-газға конверсиялау үрдісін таңдамалы жүргізетін белсенді және температураға тұрақты тасымалданған монометалды Ni- және Co-, сондай-ақ биметалды Ni-Co катализаторларын әзірлеу болып табылады.

Мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** қойылды:

- ауада ылғал сыйымдылығы бойынша дәстүрлі сіңіру әдісімен, сондай-ақ заманауи ӨЖС әдісімен катализаторларды синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеу;

- шикізат пен энергияны ұтымды тұтыну кезінде өнімнің максималды шығымын алу үшін үдеріс жағдайларын (температура, көлемдік жылдамдық, реакция қоспасындағы газдардың қатынасы, активті фазаның құрамы) өзгерту арқылы реакцияның оңтайлы параметрлерін анықтау;

- үздіксіз режимде әзірленген катализаторлардың активтілігі мен тұрақтылығын анықтайтын факторларды анықтау мақсатында әртүрлі физика-химиялық әдістермен катализаторлардың қасиеттерін зерттеу;

- биогазды синтез-газға каталитикалық конверсиялау үдерісінде әзірленген катализаторлардың активтілігі мен тұрақтылығын зерттеу;

- катализаторлардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттерінің байланысын анықтау.

**Зерттеу әдістері:** Жұмыста катализатордың қозғалмайтын қабаты бар реактордағы ағынды жағдайларда үлгілерді сынау нәтижелері келтірілген. Әзірленген катализаторлардың қасиеттері физика-химиялық әдістер кешенімен зерттелді: жарық түсетін электронды микроскопия (ЖТЭМ), сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ), рентгенофазалық анализ (РФА), Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісі, температуралық-бағдарламаланған тотықсыздану (ТПТ), температуралық-бағдарламаланған тотығу (ТПТ), температураны бағдарламалаумен  $\text{CO}_2$  десорбциясы (ТПД), элементтік анализ (CHNS). Реакция өнімдері газ хроматографиясы (GC) әдісімен талданды.

#### **Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер:**

- биогаздың синтез-газға каталитикалық конверсиясы үшін активті және тұрақты катализаторларды сіңіру әдісімен және ӨЖС-пен дайындау әдісі;

- биогаздың синтез-газға каталитикалық конверсиясы үшін дайындалған катализаторлардың оңтайлы құрамдары;

- шпинель типті метал оксидінің гранеорталықтанған куб тәрізді аралас Co-Ni метал құрылымына фазалық ауысуы;

- оксидті тасымалданған катализаторлардың қатысуымен МКК-сын жүргізудің оңтайлы жағдайлары.

#### **Зерттеудің негізгі қорытындылары:**

1. Дәстүрлі сіңіру әдісімен дайындалған 10% Ni/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9% Ni-1%Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7% Ni-3%Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% Ni-5% Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3% Ni-7% Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1% Ni-9% Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторлар сериясы мен заманауи ӨЖС әдісімен дайындалған 100% Ni, 90% Ni-10% Co, 70% Ni-30% Co, 50% Ni-50% Co, 30% Ni-70% Co, 10% Ni-90% Co, 100% Co катализаторлар сериясы биогаздың синтез-газға каталитикалық конверсиясы үшін әзірленген.

2. Синтезделген катализаторлар физика-химиялық әдістермен сипатталды және метанның құрғақ риформингінде 700°C температурада сыналды. ПЭМ

нәтижелері бойынша монометалды 10% Co/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және 10% Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> үлгілері үшін метал оксиді кристаллиттерінің ең аз мөлшері табылғанын көрсетті. Биметалды катализаторларда РФА әдісімен Co-Ni шпинелі мен оксидті қорытпаның фазаларының түзілуі анықталды.

3. Биметалды құрамдар ішінде 5% Ni-5% Co/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында бастапқы жоғары белсенділік 700°C кезінде сәйкесінше CH<sub>4</sub> және CO<sub>2</sub> конверсиялары 75% және 82% болғанда анықталды. Алайда, уақыт өте келе белсенділік тез төмендеді, ал РФА мәліметтері бойынша шпинель типті метал оксидінің гранецентрленген куб тәрізді аралас Co-Ni металл құрылымына фазалық ауысуы болды.

4. Ең тұрақты катализатор 10% Ni /  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> монометалды катализаторы екені анықталды, бұл катализатор үшін 100 сағ ішінде бір мезгілде Co-Ni аралас оксидінен гранецентрленген куб тәрізді метал қорытпасына өзгергенде, сутектің шығымы 56% -дан 45% -ға дейін төмендеді.

5. Биогаздың синтез-газға каталитикалық конверсиясы үшін әзірленген катализаторларда ең оңтайлы жағдайлар: T = 900 °C, CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : Ar = 1 : 1 : 1 және газдың көлемдік жылдамдығы 6000 сағ<sup>-1</sup> екендігі анықталды.

6. Алғаш рет 100 сағат ішінде биогаздың синтез-газға конверсиясы үшін ӨЖС әдісімен дайындалған 10% Ni-90% Co катализаторының тұрақтылығы белгіленді.

**Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу.** Биогазды синтез-газға каталитикалық конверсиялауда жоғары белсенділік пен тұрақтылықты көрсететін, ылғал сыйымдылығы бойынша дәстүрлі сіңіру мен заманауи ӨЖС әдістерімен дайындалған жаңа оксидті катализаторлар әзірленді.

- Монометалды 10% Co/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және 10% Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> үлгілері үшін метал оксиді кристаллиттерінің ең аз мөлшері табылғаны анықталды. Биметалды катализаторларда РФА әдісімен Co-Ni шпинелі мен оксидті қорытпа фазаларының түзілуі анықталды.

- Биметалды құрамдар ішінде 5% Ni-5% Co/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында жоғары бастапқы активтілік 700°C кезінде сәйкесінше CH<sub>4</sub> және CO<sub>2</sub> конверсиялары 75% және 82% болғанда анықталды. Алайда, уақыт өте келе белсенділігі тез төмендегендіктен, алынған РФА мәліметтері бойынша шпинель типті метал оксидінің гранеорталықтанған куб тәрізді аралас Co-Ni металлды құрылымына фазалық ауысуы болатыны анықталды.

- Ең тұрақты катализатор 10% Ni /  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> монометалды катализаторы екені анықталды, бұл катализатор үшін 100 сағат ішінде бір мезгілде Co-Ni аралас оксидінен гранеорталықтанған куб тәрізді метал қорытпасына өзгергенде, сутектің шығымы 56% -дан 45% -ға дейін төмендейтіні анықталды.

- Алғаш рет биогаздың синтез-газға 100 сағат ішінде конверсиясы үшін ӨЖС әдісімен дайындалған 10% Ni-90% Co катализаторының тұрақтылығы анықталды.

- Заманауи ӨЖС әдісімен дайындалған катализаторда шикізат конверсиясы мен синтез-газ шығымының жоғары мәндері ылғал сыйымдылығы бойынша сіңіру әдісімен алынған катализатордан төмен екендігі анықталды.

**Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы.** Қазіргі уақытта әлемде экологиялық мәселелер өзекті тақырып болып табылады. Адамзаттың қарқынды өсуі дамып келе жатқан өндірістік қызметіне байланысты атмосфераға  $\text{CH}_4$  және  $\text{CO}_2$  көп мөлшерде шығарылуда. Өнеркәсіптік революция қарқынды дами басталғаннан бері  $\text{CO}_2$  концентрациясы 45%-дан асқан, ал 18 ғасырдың ортасында 280 ppm-ден 2019 жылы 415 ppm-ге дейін өскені анықталған. Биогаз негізінен 50-87% метаннан, 13-50% көмірқышқыл газынан және басқа газдардан тұрады. Биогаздың конверсиясы екі маңызды мәселені шешеді: парниктік газдарды кәдеге жарату және Фишер-Тропш синтезі реакциясын жүргізу арқылы бензин, авиациялық керосин, этанол және басқа да оттегі бар қосылыстар өндіруге болатын оңтайлы 1:1 қатынасымен синтез-газды алу мүмкіндігі. Жаңа тасымалданған катализаторларды, сондай-ақ биогаздың каталитикалық конверсия үдерісінде синтез-газ алудың оңтайлы технологиялық жағдайларын әзірлеу мұнайхимия секторына, атап айтқанда газды өңдеуге өндірісіне үлкен үлес қосады.

Жүргізілген зерттеудің жоғары ғылыми деңгейі Қазақстанда да, алыс шетел журналдарында да ғылыми жарияланымдармен, сондай-ақ халықаралық конференциялар мен симпозиумдардағы нәтижелердің апробациясымен расталады.

**Тақырыптың ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарымен және әртүрлі Мемлекеттік бағдарламалармен байланысы.** Жұмыс ҚР БҒМ қаржыландыратын жобалар шеңберінде орындалды: AP05133881 «Өнеркәсіптік маңызды газ-мұнай химиялық мономерлерге көмірсутектерді  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  каталитикалық өңдеу» (мемлекеттік тіркеу № 0118PK00275, 2018-2020 жж.); AP08052090 «Бағалы тауар өнімдерін синтездеу үшін реттелетін қасиеттері бар каталитикалық жүйелер құру» (мемлекеттік тіркеу № 0120pk00141, 2020-2022 жж.).

**Докторанттың әр жарияланымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы.** Докторант Mono- and bimetallic Ni Co catalysts in dry reforming of methane (2021, Vol. 6, P.3424-343. IF 1,811. Quartile Q2 <https://doi.org/10.1002/slct.2021>) мақаласын ChemistrySelect басылымында жарыққа шығару үшін катализаторларды дайындап, эксперименттік деректерді алды, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Докторант Catalytic reforming of methane into synthesis-gas мақаласын Materials Today: Proceedings (2020, Vol.31, P.595-597. <https://doi:10.1016/j.matpr.2020.07.406>) басылымында жарыққа шығару үшін катализаторларды дайындап, эксперименттік мәліметтерді алды.

Докторант Oxide Ni-Cu catalysts for the purification of exhaust gases мақаласын Chemical Engineering Transactions (2020) Vol. 81, – P. 925-930. IF 0,68. Quartile Q3 <https://doi.org/10.3303/CET2081155>) басылымында жарыққа шығару

үшін катализаторларды дайындауға, эксперименттік мәліметтерді алуға, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге қатысты.

Докторант Catalytic processing of natural gas into olefins мақаласын Chemical Engineering Transactions (2020) – Vol. 81, – P. 1057-1062. IF 0,68. Quartile Q3 (<https://doi.org/10.3303/CET2081177>) басылымында рәсімдеу үшін катализаторларды дайындауға, эксперименттік мәліметтерді алуға, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Докторант Catalytic conversion of methane into syngas and ethylene мақаласын News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan Series Chemistry and Technology ( 2019. - Vol. 3, No 435. - P. 6-12. IF 0,251. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.22>) журналында рәсімдеу үшін катализаторларды дайындауға, эксперименттік деректерді алуға, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Докторант Catalytic processing of propane into important petrochemical products мақаласын News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology (2020. – Vol. 3(441). – P. 110-119. IF 0,251. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.51>) журналында рәсімдеу үшін эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Докторант Selective catalytic oxidation and steam oxygen conversion of methane into synthesis gas мақаласын News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology (2020. - Vol. 3(441). - P. 96-103. IF 0,251) журналында рәсімдеу үшін катализаторларды дайындауға, эксперименттік деректерді алуға, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Докторант пайдалы модельге №5701 Синтез газ алу үшін катализаторды дайындау әдісіне патентті (Бюл. №52 25.12.20 ж.) рәсімдеу үшін катализаторларды дайындауға, эксперименттік деректерді алуға, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты.

Сонымен қатар, докторант халықаралық конференциялардың 10 тезисінде жарияланған эксперименттік деректерді алуға және талқылауға тікелей қатысты.