

6D060600-«Химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD)  
дәрежесін алу үшін

**Тельбаева Молдир Муратбековнанын**

**«Көмірсутекті шикізаттан экологиялық таза энергия тасымалдаушы  
сутегіні каталитикалық жолмен синтездеу»  
тақырыбында дайындалған диссертациясына**

### **АҢДАТПА**

#### **Диссертациялық жұмыстың жалпы сипаттамасы:**

Диссертациялық жұмыс метанды құрамында сутек бар қоспаға көмір қышқылдық конверсиялауға (МКК) арналған аз мөлшерде металл оксидтері (Ni, Co) тасымалдағышқа отырғызылған катализаторлардың жаңа, ғылыми негізделген түрлерін әзірлеуге; МКК процесінде никель мен кобальт негізіндегі монометалдық және биметалдық катализаторларды салыстырмалы зерттеуге; катализаторлардың физика-химиялық сипаттамалары мен олардың зерттелетін процестегі белсенділігі арасындағы өзара байланысты орнатуға арналған.

Зерттеу нәтижелері 3%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және 3%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> монометалды катализаторларымен салыстырғанда 3% Ni-7%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> биметалды үлгісі 600°C процестің температурасы кезінде термодинамикалық тепе-теңдік жағдайында байқалатын метанның конверсиясын қамтамасыз ете отырып, метанның көмірқышқылдық конверсиясы реакциясында жоғары белсенділік танытатынын көрсетті.

Сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен катализаторлардың морфологиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері Монометалды катализаторлармен салыстырғанда биметалды катализатор дисперсті болып келетіні, түйіршіктерінің бетіндегі белсенді фазаның (Ni, Co) наноөлшемді бөлшектері тасымалдағыштың (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) беттігінде біртекті дисперсия түрінде таралатыны анықталды.

Монометалдық 3%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және 3%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және биметалдық 3%Ni-9%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторларының тотығу-тотықсыздану сипаттамаларын сутекпен температуралық-бағдарламаланған тотықсыздану әдісімен салыстырмалы түрде зерттеу биметалдық катализаторда NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> құрамындағы никельдің тотықсыздануына сәйкес келетін  $T_{\max}^4$  пигінің қарқындылығы төмендейді. Бұл кобальттың қосылуы NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> түзілуіне кедергі келтіруі мүмкіндігін, осылайша отырғызылған бөлшектердің құрамындағы Ni<sup>2+</sup> үлесін арттырады.

Модификацияланған қоспалардың (La, Nd, Ce оксидтері) 3%Ni-7%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының белсенділігіне әсерін анықтау зерттелген қоспалардың ішінде церий оксидінің ең модификациялаушы әсеріне ие екенін көрсетті, метанның конверсиясы 91-ден 99-ға дейін өсті %.



Байланыс уақыты, реакция температурасы, реакция компоненттерінің қатынасы сияқты МКК процесінің технологиялық параметрлері жақсартылды. Бұл параметрлер кең аралықта зерттелді: байланыс уақыты 0,33-тен 7,2 сек-ке дейін, реакция температурасы 650-ден 800 °С-қа дейін, БРҚ құрамындағы реакция компоненттерінің қатынасы 1:1-ден 1-ге дейін 1:3 (1:1; 2:1; 3:1; 1:2 және 1:3). Метанның көмірқышқылдық конверсиясымен құрамында сутек бар қоспаны алу үшін модификацияланған катализатордың тиімді құрамы анықталды – 3%Ni-7%Co-1,5%CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. МКК процесін жүргізудің оңтайлы технологиялық режимдері белгіленді.

3%Ni-7%Co-1,5%Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында құрамында мөлшері жоғары сутек бар қоспаны алу үшін процестің тиімді параметрлері: Тр-800°С, τ-2,4 сек. және CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> =3:1, реакция өнімдерінің шығымы H<sub>2</sub>~60 көл.%-ды және СО~28 көл.%-ды (H<sub>2</sub>/СО=2,1) құрайды;

- құрамында СО – ның мөлшері жоғары реакция өнімдерін алу үшін оңтайлы жағдайлар -Тр-800°С, τ-2,4 сек. және CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> =1:3, синтез-газ шығымы H<sub>2</sub>~25 көл.%-ды және СО ~60 көл.%-ды (H<sub>2</sub>/СО=0,4%) құрайды;

- H<sub>2</sub>/СО қатынасы бірге жақын синтез-газын алу үшін оңтайлы жағдайлар - Тр-800°С, τ-2,4 сек. және CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1, синтез-газ шығымы H<sub>2</sub>~56 көл.%-ды және СО ~50 көл.%-ды (H<sub>2</sub>/СО=0,9) құрайды.

Дайындалған катализатор метанның құрамында сутек бар қоспаға көмірқышқылдық конверсиясы кезінде тұрақты екендігі анықталды. Процестің жағдайларында (Тр-800°С, W - 1500 сағ<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> =1:1) катализатор 100 сағат ішінде МКК реакциясында өзінің белсенділігін жоғалтпайды. Метанның конверсиясы 99,7 %-ды, сутек 56 %-ды және көміртегі монооксиді 50 % -ды құрайды.

Физика-химиялық әдістермен 7%Co-3%Ni-1,5%Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы нанофазалы (4 нм-ден аз) екендігі анықталды. Никель-кобальтты биметалды катализаторды церий оксидімен модификациялау катализатор құрамында оңай тотықсызданатын фаза - NiCo қорытпасының түзілуіне алып келеді. Қорытпаның пайда болуы РФТ нәтижелерімен расталады. Қалыптасқан қорытпа МКК процесінде құрамында Ni-Co бар катализаторлардың көміртектенуіне төзімділікті арттырады және зерттелген реакциядағы катализатордың белсенділігіне оң әсер ететін оттегінің белсенді түрлерінің қозғалғыштығын жақсартуға көмектеседі. Ni-Co қорытпасының түзілуі рентген фазалық талдау нәтижелерімен расталады. Бұл өзгерістер құрамында сутегі бар қоспаға МКК реакциясындағы катализатордың белсенділігі мен тұрақтылығына оң әсер етеді.

#### **Зерттеу жұмысының өзектілігі:**

Табиғи қазбаларды (мұнай, газ, көмір және т.б.) жағудың нәтижесінде өнеркәсіп орындарында қоршаған ортаны ластайтын жылыжай газдары (СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, NO және т. б.) түзіледі. Осыған байланысты жылыжай газдардың, әсіресе көмірқышқыл газы мен метанның құнды өнімдерге айналуы барған сайын маңызды бола түсуде. Метанның көмірқышқылдық конверсиясының каталитикалық процесі СН<sub>4</sub> және СО<sub>2</sub>-ны құрамында сутек бар қоспаға айналдыру арқылы осы мақсатқа жетудің потенциалды әдісін ұсынады.



Метанның көмірқышқылдық конверсиясы бірнеше себептерге байланысты ерекше қызығушылық тудырады: бастапқы шикізат ретінде екі негізгі жылыжай газдары ( $\text{CO}_2$  және  $\text{CH}_4$ ) қолданылады; реакция өнімдерінде сутек пен көміртегі монооксиді түзіледі, оларды металлургиялық процестерде тотықсыздандырғыш ретінде қолдануға болады, сонымен қатар әртүрлі химиялық қосылыстарды (метанол, диметил эфирі және т.б.) алу үшін шикізат ретінде қолдануға болады; сутек - энергияны көп қажет ететін және экологиялық таза энергия тасымалдаушысы. Сонымен қатар, МКК биомассаны ашыту арқылы алынған қайта қалпына келетін биогазды (құрамында метан және көмірқышқыл газы бар) кеңінен қолдануға мүмкіндік береді.

Катализатордың қатысуымен жүретін метанның көмірқышқылдық конверсиясы бүкіл Әлемдегі зерттеушілердің назарын аударады. Асыл металдарға негізделген катализаторлар (Pt, Ru, Rh және т.б.) жоғары белсенділік пен осы реакция кезінде көміртегі шөгінділерінің пайда болуына төзімділікті көрсетеді, бірақ олардың жоғары құны мен шектеулі ресурстарына байланысты оларды өнеркәсіптік масштабта қолдануға болмайды. МКК реакциясында катализаторлардың тиімділігіне, дегенмен метанның құрғақ риформингіне бірқатар факторлар әсер етеді, соның ішінде белсенді фаза мен тасымалдағыштың құрамы, негізінен дайындау әдістері, катализаторларды алдын-ала өңдеу шарттары және т.б. Зерттеушілердің күш-жігері ауспалы металдар негізіндегі белсенді, тұрақты және қол жетімді катализаторды жасауға бағытталған. Олардағы белсенді компонент негізінен Ni немесе Co болып табылады. Зерттеулер құрамында монометалдық Ni және Co бар катализаторларда да, Ni - Co биметалды жүйелерінде де жүргізіледі. Бірқатар жұмыстарда биметалға (Ni - Co) қарағанда монометалды Ni-немесе Co-катализаторлардың белсенді екені, ал басқа жұмыстарда биметалды үлгілерінің тиімділігі жоғары көрсетілген. Әдеби мәліметтердің сәйкессіздігі МКК реакциясы туралы одан әрі егжей-тегжейлі және жүйелі зерттеулер жүргізу қажеттілігін көрсетеді.

#### **Зерттеудің мақсаты:**

Жұмыстың мақсаты – метаннан құрамында сутек бар қоспаны көмірқышқылдық синтездеуге арналған ауыспалы валентті (Ni, Co) металл оксидтерін аз мөлшерде тасымалдағышқа отырғызылған термотұрақты және тиімді катализаторларын дайындау болып табылады. Синтезделген катализаторлардың белсенділігі мен олардың физика-химиялық сипаттамалары арасындағы байланысын анықтау.

#### **Жұмыстың міндеттері:**

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі тапсырмалар қойылды:

1. никель және кобальт негізді монометалды және биметалды катализаторларды тасымалдығыштың ылғал сыйымдылығы бойынша капиллярлы сіңіру әдісімен, диспергирлеуші қоспаларды қоса отырып кезекпен капиллярлы сіңіру әдісімен синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеу;

2. процестің параметрлерін өзгерту арқылы процестің оңтайлы



жағдайларын анықтау (температура, көлемдік жылдамдық, реакция қоспасының компоненттерінің қатынасы, белсенді фазаның құрамы), бұл шикізат пен энергияны ұтымды пайдалану жағдайында өнімнің максималды шығымын алуға мүмкіндік береді;

3. каталитикалық жүйелердің белсенділігі мен тұрақтылығын анықтайтын факторларды анықтау үшін катализаторлардың қасиеттерін әртүрлі физика-химиялық әдістермен зерттеу;

4. метанның құрамында сутек бар қоспаға көмірқышқылдық конверсиясы процесіндегі катализаторлардың белсенділігін, тұрақтылығын зерттеу;

5. катализаторлардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттерінің өзара байланысын анықтау.

### **Зерттеу әдістері:**

Синтезделген катализаторлардың белсенділігін тестілеу процестің технологиялық режимдерін кең аралықта (температура, көлемдік жылдамдық және т.б.) өзгерту кезінде динамикалық жағдайда автоматтандырылған каталитикалық қондырғыда жүргізілді. Шикізат пен реакция өнімдерінің құрамы тексерістен өткен хроматографтарда газды хроматография әдісімен талданды. Композициялық материалдардың физика-химиялық сипаттамалары заманауи әдістердің кешенімен зерттелді - СЭМ, РФТ, КБРШ, ТБТ, БЭТ.

**Зерттеу нысаны** ретінде жылыжай газдары - метан және көміртегі диоксиді, ауыспалы валенттілік металл оксидтері негізіндегі катализаторлар болып табылады.

**Зерттеу пәні** құрамында сутек бар қоспаға метанды көмірқышқылдық айналдыру процесі. Метанның көмірқышқылдық конверсиясы процесінде синтезделген катализаторлардың құрамы мен олардың құрылымы және каталитикалық қасиеттері арасындағы өзара байланысты орнату; дайындалған катализаторлардың белсенділігі мен термотұрақтылығын анықтайтын факторларды табу болып келеді.

### **Жұмыстың ғылыми жаңашылдығы:**

Тасымалдағыштың ылғал сыйымдылығы бойынша капиллярлы сіңіру әдісімен дайындалған, құрамындағы Ni және Co оксидтерінің мөлшері төмен жаңа биметалды никель-кобальтты катализатор өңделді.

$3\%Ni/\gamma-Al_2O_3$  и  $3\%Co/\gamma-Al_2O_3$  монометалды катализаторлармен салыстырғанда биметалды никель-кобальтты үлгілер метанның көмірқышқылдық конверсиясы реакциясында жоғары белсенділік көрсететіні анықталды.

Құрамында 3 мас.% никель оксиді, 7 мас.% кобальт оксиді және 90 мас.% алюминий оксиді бар биметалды никель-кобальтты катализатордың тиімді құрамы анықталды.

Төмен процентті никель-кобальтты жүйелердің тұрақтылығы МКК процесінде анықталды, катализатор өзінің белсенділігін 100 сағат бойы төмендетпейді.



Никель және кобальттың мөлшері төмен монометалды және биметалды катализаторлардың МКК процесі үшін тиімді технологиялық режимдер анықталды.

Монометалды  $3\%Ni/\gamma-Al_2O_3$  және  $3\%Co/\gamma-Al_2O_3$  катализаторларымен салыстырғанда биметалды  $3\%Ni-7\%Co/\gamma-Al_2O_3$  катализаторы дисперсті, белсенді фазаның нанобөлшектері (Ni, Co) тасымалдағыш түйіршік ( $Al_2O_3$ ) бетінде біртекті дисперсия күйінде таралады. МКК процесінде биметалды катализаторлардың монометалдылармен салыстырғанда каталитикалық белсенділігінің артуы Ni-Co қорытпасының түзілуімен шартталған, осы кезде катализатордың белсенді орталығы – металды бөлшектердің концентрациясының өсуін қамтамасыз ететін катализатордың тотықсыздануы жеңіл жүреді.

Жүзеге асырылған зерттеудің жоғары ғылыми дәрежесі Қазақстандағы, сондай-ақ алыс шетел журналдарындағы ғылыми жарияланымдармен, халықаралық конференциялар мен симпозиумдарда нәтижелердің апробациясымен дәлелденеді.

#### **Диссертациялық жұмыстың теориялық маңыздылығы:**

Теориялық тұрғыдан синтезделген катализаторлардың белсенділігі мен олардың құрылымы мен морфологиясы арасындағы байланысы метанның көмірқышқылдық конверсиясы процесінде анықталды.

Зерттеулер нәтижесінде  $CH_4$  және  $CO_2$ -ден құрамында сутек бар қоспаны селективті алуға арналған жаңа термиялық тұрақты жоғары тиімді жаңа буын катализаторлары жасалды. Құнды химиялық өнімдердің балама көзін ұсынатын екі жылыжай газын қайта өңдеу маңызды экономикалық және экологиялық проблемалардың бірі болып табылады.

#### **Диссертациялық жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы:**

Метанның көмірқышқылдық конверсиясы процесінде құрамында сутек бар қоспаны алудың ғылыми негізделген, жаңа нанофазиялық катализаторларды, сондай-ақ оңтайлы технологиялық жағдайларын әзірлеу іргелі және қолданбалы катализге үлес болып табылады.

#### **Қорғауға ұсынылатын негізгі жағдайлар:**

1. Метанның құрамында сутек бар қоспаға дейінгі көмірқышқылдық конверсиясына арналған биметалды және монометалды катализаторлардың оңтайлы құрамы; Тасымалдағышқа отырғызылған каталитикалық жүйелерді дайындау әдісінің олардың метанның конверсиясындағы белсенділігіне әсері.

2. Тасымалдағышқа төмен мөлшерде никель және кобальт отырғызылған катализаторлардың қатысуымен метанның көмірқышқылдық конверсиясын жүргізудің оңтайлы технологиялық режимдері (температура, көлемдік жылдамдық және т.б.).

3. Композиттердің физика-химиялық сипаттамалары (текстуралық, морфологиялық, тотығу-тотықсыздануы және т.б. қасиеттері) мен олардың зерттеліп отырған процесітегі каталитикалық қасиеттерінің арасындағы корреляциялық тәуелділігі.



### Негізгі нәтижелер:

1. Тасымалдағыштардың табиғатының ( $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3А, 13Х, НУ) МКК реакциясының бағытына әсерін анықтау бойынша салыстырмалы зерттеулер жүргізілді. Алынған нәтижелерден МКК реакциясында зерттелген оксидті және цеолитті тасымалдағыштардың белсенділігі процестің бірдей технологиялық жағдайларында әр түрлі екені көрінеді. Тасымалдағыштардың белсенділігінің олардың меншікті беттік ауданына тәуелділігін салыстыру осы шамалардың арасында симбаттық тәуелділік жоқ екенін көрсетті. МКК реакциясында белсенді фаза ретінде ауыспалы валентті металдарды (Cu, W, Zr, Mo, V, Cr, Zn, Co, Fe, Ni, La) отырғызу үшін тиімді тасымалдағыштар ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13Х, НУ) таңдалды.

2. Алюминий оксидіне отырғызылған ауыспалы элементтер негізіндегі монометалды катализаторлардағы МКК процесін зерттеу  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  және  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  үлгілері құрамында сутек бар қоспаға МКК реакциясында ең тиімді болып табылатындығын көрсетті.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ке отырғызылған никель және кобальт оксидтері мөлшері МКК реакция өнімдерінің шығуына әсері зерттелді. Тасымалдағыштағы оксидтердің мөлшері 1-ден 20 мас.%-ға дейінгі аралықта өзгертілді. Никель оксидінің мөлшері 1-ден 3 мас.%-ға дейін өскен кезде метан мен көмірқышқыл газының конверсиясының, сондай-ақ реакция өнімдеріндегі сутек пен көміртегі оксидінің концентрациясының күрт өсуі байқалады. Осы кезде 3%  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ең белсенді катализаторы үшін МКК реакция өнімдерінің конверсиясы мен концентрациясының көрсеткіштері:  $X_{\text{CH}_4}$  - 89 %,  $X_{\text{CO}_2}$  - 93 %,  $S_{\text{H}_2}$  - 45,4 %,  $S_{\text{CO}}$  - 42,4 %-ды құрайды, 15%  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторында метанның конверсиясы 95%, көмірқышқыл газының конверсиясы - 98%, сутек пен көміртегі монооксидінің концентрациясы тиісінше 56 және 46 көл.%-ға жетеді.

3. Метанды құрамында сутек бар қоспаға көмірқышқылдық конверсиясында тиімді монометалды 3% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  және 15% $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторларының белсенділігіне оларды дайындау әдістерінің әсері зерттелді. Катализаторлар тасымалдағышты терең және тамшылатып сіңдіру әдісімен, сондай-ақ дисперсті қосылыстарды (М, Г, ШҚ) қолдана отырып, ауыспалы металл ерітінділерінің тұздарымен ылғал сыйымдылығы бойынша тасымалдағыштарды кезекпен тамшылатып сіңіру әдісімен дайындалды. Никель катализаторы үшін белсенді компоненттің ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}$ ) түйіршіктің сыртқы бетіне таралуы арқасында метанның көмірқышқылдық конверсиясымен құрамында сутек бар қоспаны алу үшін оның каталитикалық белсенділігін арттыруға мүмкіндік беретін тиімді дайындау әдісі (тасымалдағышты тамшылатып сіңіру әдісі) таңдалды. Реакция жағдайлары:  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ ,  $T_p = 800^\circ\text{C}$ ,  $W=1500 \text{ сағ.}^{-1}$  болғанда конверсия, өнімнің шығымдылығы және селективтіліктің мәні:  $X_{\text{CH}_4}$  - 89 %,  $X_{\text{CO}_2}$  - 93 %,  $S_{\text{H}_2}$  - 45,4 көл.%,  $S_{\text{CO}}$  - 42,4 көл.%,  $S_{\text{H}_2}$  - 50 %,  $S_{\text{CO}}$  - 47,5 % болады.

4. МКК реакциясындағы 15% $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  тиімді катализатордың белсенділігіне дайындау әдісінің әсерін зерттеу катализатордың белсенділігіне диспергирлеуші қосылыстың табиғаты да, тасымалдағышты сіңіру реттілігі де әсер ететіндігін көрсетті. Отырғызудың ең тиімді тізбегі



келесідей: тасымалдағышқа диспергатор отырғызылады, содан кейін тасымалдағыш кептіріледі, содан кейін кобальттың азот қышқылды ерітіндісі отырғызылады (15 мас.%CoO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ДҚ). Г және ШҚ диспергаторларымен салыстырғанда (М) диспергирлеу қосылысын пайдалану катализатор белсенділігінің артуына алып келеді. Реакция өнімдеріндегі сутектің концентрациясы 49,5 көл.%-ды, СО концентрациясы-38,8 көл.%-ды құрайды.

5. Метанның құрамында сутек бар қоспаға көмірқышқылдық конверсиясы биметалды никель-кобальтты катализаторларында жүргізілді. 3%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы құрамындағы кобальттың мөлшері 1-ден 9 мас.% аралығында өзгертілді. Тестілеу нәтижелері бойынша тиімді 3%Ni-7%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (XCH<sub>4</sub>=99%) катализаторы таңдалды.

6. Ең тиімді биметалдық 3%Ni-7%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында метанның көмірқышқылдық конверсиясы реакциясында құрамында сутек бар қоспаны синтездеудің оңтайлы технологиялық режимдерін анықтау бойынша зерттеулер жүргізілді. Технологиялық режимдердің әсерін анықтау кең аралықта зерттелді: реакция температурасы 600-ден 850 °С-қа дейін, 50 °С қадаммен 500-ден 11000 сағ.<sup>-1</sup> – ге дейін. 3%Ni-7%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында МКК процесінің ең оңтайлы режимдері мыналар болып табылатыны анықталды: CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> қатынасы 1:1, Тр-800°С, көлемдік жылдамдығы 1500 сағ.<sup>-1</sup>. Осы жағдайларда 3%Ni-7%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы МКК процесін сутектің концентрациясы 54 көл.% болатын және көміртегі монооксиді 48,3 көл.%-ды, метанның конверсиясы 99 %-ды, көміртегі диоксиді 96,1%-ды құрайтын құрамында сутек бар қоспаның түзілу жағына бағыттайды.

7. Модификациялаушы қоспалардың (церий, лантан және неодим оксидтері) УКМ процесіндегі биметалдық 7%Co-3%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының белсенділігіне әсері зерттелді. Синтезделген катализаторлардың белсенділігі 600-85°С температура аралығында зерттелді. Ең модификациялаушы белсенділікті церий оксиді көрсетті. Белсенді модификатор (CeO<sub>2</sub>) мөлшерінің никель-кобальт катализаторының белсенділігіне әсері бойынша зерттеулер жүргізілді. Кобальт-никельді катализаторының құрамындағы церий оксидінің концентрациясы 0,5-тен 2 мас.%-ға дейін өзгертілді (0,5; 1; 1,5; 2). МКК-де кобальт-никельді катализаторының белсенділігіне ең модификациялаушы әсер құрамында 1,5 мас.% церий оксиді бар катализаторы қамтамасыз етіді, метанның конверсиясы 99,7% құрайды, бұл ретте реакция өнімдеріндегі Н<sub>2</sub> және СО концентрациясы тиісінше 56,0 және 50 көл.% құрайды.

8. Эффе́ктивті катализатордың жаңа құрамы өңделді (3%Ni-7%Co-1,5%Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ол метанның көмірқышқыл газын құрамында сутек бар қоспаға түрлендіруде тұрақты. Процестің оңтайлы жағдайларында (Тр-800°С, W - 1500 сағ<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> =1:1) катализатор 100 сағат ішінде МКК реакциясында өзінің белсенділігін жоғалтпайды. Метанның конверсиясы 99,7 %, сутек 56 % және моно көміртегі оксиді 50 % құрайды.

9. Аралас СО<sub>2</sub> тотықтырғыштары мен су буы құрамының метан конверсиясына және МКК реакциясы өнімдерінің шығымына 3%Ni-7%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатордағы концентрациясына әсері зерттелді. Сутектің жоғары



концентрациясын алу үшін (63,2 көл.% ) бастапқы қоспадағы метанның, көмірқышқыл газының және судың тиімді құрамы -  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:0,5:1$  қатынасында болатыны анықталды, осы кезде реакциясының  $T_p = 800^\circ\text{C}$  және  $W = 1500 \text{ сағ}^{-1}$  тең. Сондықтан, бастапқы реакциялық қоспада метанның, көмірқышқыл газының, сондай-ақ аралас тотықтырғыштың ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) қатынасын өзгерте отырып, басқа химиялық қосылыстарды (метанол, диметил эфиірі, сірке қышқылы және т.б.) алу үшін бастапқы шикізат ретінде қолданылатын  $\text{H}_2$  және  $\text{CO}$  –ны түрлі қатынастағы сутекқұрамды қоспаны алуға болады.

10. Катализаторлардың морфологиялық қасиеттері сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен зерттеу нәтижелері Монометалды катализаторлармен салыстырғанда биметалды катализатор дисперсті болып келетіні, түйіршіктерінің бетіндегі белсенді фазаның ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ) наноөлшемді бөлшектері тасымалдағыштың ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) беттігінде біртекті дисперсия түрінде таралатыны анықталды.

11. Монометалдық  $3\%\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  және  $3\%\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  және биметалдық  $3\%\text{Ni}-9\%\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторларының тотығу-тотықсыздану сипаттамаларын салыстырмалы түрде сутекпен термобағдарланған тотықсыздану әдісімен зерттеу нәтижелері биметалдық катализаторда  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  құрамындағы никельдің тотықсыздануына сәйкес келетін жататын  $T_{\text{max}}^4$  пигінің қарқындылығы төмендейтінін көрсетті. Бұл кобальттың қосылуы  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  түзілуіне кедергі келтіруі мүмкіндігін, осылайша отырғызылған бөлшектердің құрамындағы  $\text{Ni}^{2+}$  үлесін арттырады.

12. Өңделген  $7\%\text{Co}-3\%\text{Ni}-1,5\%\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторы нанофазалы (4 нм-ден аз) екендігі анықталды. Никель-кобальтты биметалды катализаторды церий оксидімен модификациялау катализатор құрамында оңай тотықсызданатын фаза -  $\text{NiCo}$  қорытпасының түзілуіне алып келеді. Қорытпаның пайда болуы РФТ нәтижелерімен расталады. Қалыптасқан қорытпа МКК процесінде құрамында  $\text{Ni-Co}$  бар катализаторлардың көміртектенуіне төзімділікті арттырады және зерттелген реакциядағы катализатордың белсенділігіне оң әсер ететін оттегінің белсенді түрлерінің қозғалғыштығын жақсартуға көмектеседі.  $\text{Ni-Co}$  қорытпасының түзілуі рентген фазалық талдау нәтижелерімен расталады. Бұл өзгерістер құрамында сутегі бар қоспаға МКК реакциясындағы катализатордың белсенділігі мен тұрақтылығына оң әсер етеді.

**Жұмыстың талқылануы:** Диссертациялық жұмыстың нәтижелері Халықаралық симпозиумдарда және ғылыми-практикалық конференцияларда баяндалды және талқыланды: II симпозиум «Нанокатализатордың қазіргі заманғы мәселелері 2017» (Киев, 2017); «Жаңартылатын қайта қалпына келетін ресурс көздеріне арналған катализ: отын, энергия, химиялық заттар CRS-4» төртінші халықаралық конференциясы: (Италия, 2017); Жану проблемалары институтының 30-жылдығына арналған студенттер мен жас ғалымдардың конференциясы (Алматы, 2017 ж.); IX Халықаралық «Жану және плазмалық химия» симпозиумы (Алматы, 2017); V Халықаралық Фараби оқулары, «Функционалдық материалдардың химиялық технологиясы» атты 4-



ші Халықаралық Ресей-Қазақстандық ғылыми-практикалық конференциясы (Алматы, 2018); XX «Технология 2018» ғылыми-техникалық конференциясы (Северодонецк, 2018); Мұнай-химия бойынша жас ғалымдардың XII Халықаралық конференциясы (Алматы, 2018 ж.); Химреактор - 23 химиялық реакторларына арналған XXIII Халықаралық конференция (Чент. Бельгия, 5-9 қараша 2018 ж.); Қайта қалпына келетін ресурстар көздері: отын, энергетика, химиялық заттарды катализдеудің бесінші халықаралық конференциясы (Крит, Греция, 2019); Жалпы және қолданбалы химия бойынша XXI Менделеев конгресі (Санкт-Петербург, 2019); Химия және химиялық технологиялар бойынша Бірімжанов атындағы 10-шы Халықаралық конгресс (Алматы, 2019); VIII Халықаралық «Кузбасс көмір химиясы және экологиясы» орыс-қазақ симпозиумы (Кемерово, 2019).

**Жарияланым:** Диссертациялық жұмыстың материалы бойынша 26 бірлескен автор баспа жұмыстары баспа бетіне шығарылды, соның ішінде Қазақстан Республикасының Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті бекіткен тізбедегі басылымдарда 3 мақала, Scopus базасының рецензияланатын журналдарында 4 мақала, алыс шетел және ТМД елдеріндегі халықаралық конференциялар мен симпозиумдар материалдарында 16 баяндама тезистері толық жарияланды. Пайдалы модельге Қазақстан Республикасының 2 патенті.

**Диссертацияның құрылымы мен көлемі:** Диссертация 3 бөлімнен, қорытындыдан, 117 пайдаланылған әдебиеттер көзінен тұрады. Жұмыс 98 бетке жазылған, 39 сурет пен 8 кестеден тұрады.

**Ғылыми-зерттеу жұмыстарымен және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы**

Ғылыми жұмыс Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университетінің химия кафедрасы мен Жану проблемалары институтының Тотықсыздану катализі зертханаларында 217 "Ғылымды дамыту" бюджеттік бағдарламасы, 102 "2018-2020 жылдарға арналған ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру" кіші бағдарламасы шеңберінде орындалатын AP05132114 "Жылыжай газдарын қайта өңдеуге бағытталған каталитикалық жүйелерді құру" жобасы бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарына сәйкес орындалды, сонымен қатар, Ресей ғылым академиясының Сібір бөлімінің Көмір және көмір химиясы федералды зерттеу орталығы мен Кемерова ұжымдық қолданыс орталығында жүзеге асырылды.

**Автордың жеке қосқан үлесі:** әдеби зерттеулерді талдау, жұмыстың эксперименттік бөлігін орындауында, алдаудың физика - химиялық әдістермен талдау жасауға қатысуында, сонымен қатар алынған эксперименттік мәліметтер мен қорытындыларды жалпылау және түсіндіруде.

Ғылыми жетекші қызметі

Х.Ғ.К.



Ергазиева Г.Е.

Қолы

Подпись

Растаймын: «Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті» КеАҚ HR қызметі

Заверено: НАО «Казакский национальный женский педагогический университет» HR служба