

«6D060600 -Химия» мамандығы бойынша философия ғылымдарының докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған Тельбаева Молдир Муратбековнаның «Көмірсутекті шикізаттан экологиялық таза энергия тасымалдаушы сутегіні каталитикалық жолмен синтездеу» тақырыбында жазылған диссертациялық жұмысына ресми рецензенттің

## ШІКІРІ

**1. Зерттеу тақырыбының өзектілігі және жалпы ғылыми, жалпы мемлекеттік бағдарламаларымен (практикалық және ғылым мен техника дамуының сұраныстарымен) байланысы.**

Табиғи қазбаларды (мұнай, газ, көмір және т.б.) жағу нәтижесінде өнеркәсіптік кәсіпорындарда қоршаған ортаны ластайтын жылыжай газдары ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}$  және т. б.) пайда болады. Осыған байланысты жылыжай газдардың, әсіресе көмірқышқыл газы мен метанның құнды өнімдерге айналуы барған сайын маңызды бола түсуде. Осы мақсатқа жетудің ықтимал әдісінің бірі болып метанның көмірқышқылдық каталитикалық конверсиясы табылады. Оның себебі 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 (синтез-газ) түзіледі, оларды металлургиялық процестерде тотықсыздандырғыш ретінде қолдануға болады, сонымен қатар олар әртүрлі химиялық қосылыстар (метанол, диметил эфирі және т.б.) өндірісінің тиімді шикізаты және экологиялық таза энергия тасымалдаушысы - сутегі көзі болып табылады. Сондықтан метан және көміртек диоксиді сияқты жылыжай газдардан сутегіні каталитикалық әдіспен алу катализ саласында да, экологияда да өзекті мәселе болып табылады.

Диссертациялық жұмыс метанды құрамында сутек бар қоспаға көмірқышқылдық конверсиялауға (МКК) арналған, құрамында металл оксидтерінің мөлшері аз, 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.

Диссертациялық жұмыс «Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті» КЕ АҚ және Жану проблемалары институтының Тотығу катализі зертханасында орындалған, синтезделген үлгілердің физика-химиялық талдаулары РФА СО «Көмір және көмір химиясы» Федералды зерттеу орталығы мен Ресейдің Кемерово қаласындағы Ұжымдық қолданыс орталығында жүзеге асырылған.

Ғылыми жұмыс ҚР БҒМ Ғылым комитетінің "Ғылымды дамыту" бюджеттік бағдарламасының "2018-2020 жылдарға арналған ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру" кіші бағдарламасы аясында жүзеге асырылған АР05132114 "Жылыжай газдарын қайта өндеуге бағытталған каталитикалық жүйелерді құру" жобасы бойынша орындалған.

## 2. Диссертацияға қойылатын талап деңгейіндегі ғылыми нәтижелері.

Диссертациялық жұмыс бойынша келесідей нәтижелер алынған:

1. Тасымалдаушылардың ( $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3A, 13X, NY) табиғатының МКК реакциясының жүруіне әсерін анықтау бойынша салыстырмалы зерттеулер жүргізілген;

2. Алюминий  $\gamma$  - оксидіне отырғызылған ауыспалы металдар (Ni және Co) негізді монометалды катализаторларда ( $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  және  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) МКК процесі зерттелген;

3. Метанды құрамында сутегісі бар қоспаға дейін көмірқышқылдық конверсиялауда тиімді монометалдық 3%Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  және 15%Co/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторларға дайындау әдістерінің әсері зерттелген;

4. Монометалды катализаторларындағы метанның көмірқышқылдық конверсиясы реакциясында құрамында сутегі бар қоспа синтезінің оңтайлы технологиялық параметрлері анықталған. Технологиялық режимдердің 3%Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  және 15%Co/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  үлгілерінің белсенділігіне әсері 600-ден 850°C-қа дейінгі температура аралығында, 500-ден 4000  $\text{сағ}^{-1}$ -ге дейін көлемдік жылдамдықтарда және бастапқы реакция қоспасындағы  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  компоненттерінің қатынасы 1:1-ден 3:1-ге дейін болатын жағдайларда зерттелген;

5. Ең тиімді биметалды 7%Co-3%Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторында метанның көмірқышқылдық конверсиясы реакциясында құрамында сутегі бар қоспа синтезделуінің оңтайлы технологиялық параметрлерін анықтау бойынша зерттеулер жүргізілген;

6. МКК процесінде синтезделген монометалдық және биметалдық каталитикалық жүйелердің белсенділігі мен олардың физика-химиялық сипаттамалары арасындағы байланысты анықтау үшін заманауи физика-химиялық құрылғылар көмегімен жүйелі зерттеу жүргізілген;

7. Азотты төмен температурада адсорбциялау арқылы БЭТ әдісімен тасымалдаушылар мен катализаторлар үлгілерінің меншікті беттік ауданы мен кеуектілігі анықталған;

8. Электрондық микроскопия әдісімен тасымалдаушылар мен катализаторлардың морфологиясына зерттеулер жүргізілген;

9. Монометалдық 3%Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  және 3%Co/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  және биметалдық 9%Co-3%Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторларының тотығу-тотықсыздану сипаттамаларына сутегімен термобағдарламаланған тотықсыздану әдісімен салыстырмалы зерттеулер жүргізілген;

10. Метанды синтез-газға көмірқышқылдық конверсиялауға арналған гетерогенді тасымалдағышты металл тұздарының (Ni және Co) ерітінділерімен капиллярлы сіндіру әдісі арқылы, церий оксидімен модификацияланған 7%Co-3%Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  эффективті және термотұрақты нанофазалы, биметалды катализатор дайындау ғылыми негізделген;

11. Құрамында сутегінің жоғары концентрациясы бар (63,2 көл.%) өнімдерді алу үшін метанның көмірқышқылдық конверсиясы процесінің

эффективті технологиялық режимдері бастапқы қоспа құрамындағы метанның, көмірқышқыл газының және су буының қатынасы -  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:0,5:1$ ,  $t_p = 800^\circ\text{C}$  және  $W = 1500 \text{ сағ}^{-1}$  жағдайларына сәйкес келетіні анықталған.

### **3. Ізденуші диссертациясында тұжырымдалған әрбір нәтиженің, тұжырымдары мен қорытындыларының негізделуі және шынайылық дәрежесі.**

Диссертациялық жұмыста қойылған барлық міндеттер орындалған. Зерттеу нәтижелері бойынша алынған қорытындылар диссертацияда қойылған міндеттердің мазмұнын толық ашады және ғылыми негіздейді. Алынған нәтижелердің шынайылығы Халықаралық симпозиумдар мен конференцияларда, Қазақстан Республикасының білім беру және ғылым саласындағы бақылау комитетімен бекітілген тізімдегі басылымдарда жариялануымен дәлелденеді. Тәжірибелік жұмыстар сараптамадан өткен ағынды каталитикалық қондырғыда жүзеге асырылған, синтезделген катализаторлардың текстуралық, морфологиялық, құрылымдық қасиеттері зерттеудің заманауи физика-химиялық әдістерін пайдалана отырып жүргізілген.

Жұмыс нәтижелерінің жаңалығы мен шынайылығы жарық көрген мақалалар мен олардың алыс шетел және ТМД елдеріндегі халықаралық конференциялар мен симпозиумдарда материалдарында талқылануымен расталады.

### **4. Ізденушінің диссертациясында тұжырымдалған әрбір ғылыми нәтиже (қағида) мен қорытындының жаңашылдық деңгейі.**

- Тасымалдағыштардың ( $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 3А, 13Х, НУ) табиғатының МКК реакциясының жүруіне әсері анықталған;
- Алғаш рет аз мөлшерде алюминий оксидіне отырғызылған ауыспалы элементтер негізді монометалды катализаторларда МКК процесі зерттелген;
- Метанды құрамында сутегісі бар қоспаға дейін көмірқышқылдық конверсиялауда тиімді монометалды  $3\%\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  және  $15\%\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторларды дайындау әдістерінің әсері зерттелген;
- Монометалды және биметалды катализаторларында МКК реакциясында құрамында сутек бар қоспа синтезінің оңтайлы технологиялық параметрлері анықталған. Технологиялық режимдердің үлгілерінің белсенділігіне температура, көлемдік жылдамдық және бастапқы реакция қоспасындағы реакция компоненттерінің қатынасының әсері кең аймақта өзгерте отырып зерттеген;
- МКК процесінде синтезделген монометалдық және биметалдық каталитикалық жүйелердің белсенділігі мен олардың физика-химиялық сипаттамалары арасындағы байланысты анықтау үшін егжей-тегжейлі және жүйелі зерттеу жүргізілген;

- Физика-химиялық зерттеулердің заманауи кешенімен тасымалдаушылар мен катализаторлардың каталитикалық белсенділігі мен олардың физикалық қасиеттерінің арасындағы байланыс орнатылған;

- Алғаш рет церий оксидімен модификацияланған ғылыми негізделген эффективті және термотұрақты нанофазалы, биметалды катализатор дайындалған;

- Сутектің жоғары шығымын алу үшін метанның көмірқышқылдық конверсиясы процесінің эффективті технологиялық режимдері анықталған: ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:0,5:1$ ,  $T_p = 800\text{ }^\circ\text{C}$  және  $W=1500\text{ сағ}^{-1}$ ).

## **5. Алынған нәтижелердің практикалық және теориялық маңыздылығы.**

Диссертациялық жұмыс өзекті ғылыми және практикалық мәселе экологиялық таза энергия тасымалдаушы - сутегіні каталитикалық жолмен метанды көмірқышқылды газбен конверсиялау арқылы алудың жоғары тиімді, термиялық тұрақты гетерогенді жаңа буын катализаторларын жасауға бағытталған. Екі жылыжай газын қайта өңдеу арқылы құнды химиялық өнімдердің балама көзін алуға ұсынылатын МКК процесі маңызды экономикалық және экологиялық мәселелерді шешуде қомақты роль атқарады. Сондай-ақ МКК процесінде құрамында сутек бар қоспаны алудың жаңа, ғылыми негізделген, нанофазалық катализаторларын, сондай-ақ олардың қатысында осы процестің оңтайлы технологиялық жағдайларын әзірлеу іргелі және қолданбалы катализге өз үлесін қосады.

## **6. Диссертацияның негізгі қағидасының, нәтижесінің, тұжырымдары мен қорытындыларының жариялануының жеткіліктілігіне растама.**

Диссертациялық жұмыс нәтижелері 10 мақала, 2 патент және 14 халықаралық және республикалық конференцияларда жарық көріп айтарлықтай кең тұрғыда талқыланған. Оның ішіне 1 мақала Web of science базасына сәйкес 58 процентильге және Q3 квантиліне ие белсенді басылымда жарық көрген.

## **7. Диссертацияның мазмұнындағы және рәсімдеуіндегі кемшіліктер мен ұсыныстар.**

Диссертациялық жұмыс бойынша жұмыстың өзектілігі мен мазмұнына және құндылығына ешқандай кедергі келтірілмейтін ескертулер төмендегідей:

1. Метанды каталитикалық конверсиялау әдістерінің ішінде көмірқышқылдық конверсия синтез-газда  $\text{CO}:\text{H}_2$ -нің 1:1 қатынасын береді, ал жұмыстың тақырыбына сай мақсат сутек алу болса, оның максималды шығыны үшін булықонверсия әдісі тиімді. Ал синтез-газды өңдеудің технологиялық маршруты кең екенін ескере отырып, жұмыс тақырыбын сәттілеу таңдаған жөн болар еді.

2. Жұмыс барысында Ni мен Co негізіндегі каталитикалық жүйе қатары скрининг сипатты сыналып зерттелген. Жалпы метанды көмірқышқылды

газбен конверсиялау процессінің өндірістік масштабта жүзеге асырыла қоймау себептерінің бірі, бүгінгі таңда әлі механикалық, термиялық және көмірленуге тұрақты катализатор болмай отырғанын ескерсек, осы жұмыста жасалынып, зерттелген катализаторлардың ішіндегі оптималды катализаторлық жүйелердің  $3\%Ni-7\%Co/\gamma-Al_2O_3$  пен  $3\%Ni-7\%Co-1,5\%Ce/\gamma-Al_2O_3$  осы көрсеткіштері салыстырмалы тереңірек зерттелгені жөн болар еді.

3.КҚК барысында бастапқы реагенттер ретінде тазалықтары жоғары реагенттер алынған, ал реалды жағдайда әртүрлі шикізат көзімен жұмыс істелетін болғандықтан жасалынған тиімді катализаторлардың күкіртті және де басқа қоспаларға тұрақтылығы неге зерттелмеген?

4.Синтез-газ алудың белгілі технологияларында реакция жағдайында, жоғары температурада негізгі реакциямен қатар қосымша реакциялар жүретіні белгілі, мысалы  $CH_4 + 2CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2O$  және катализатор бетінде кокс. Жұмыста зерттелген әр түрлі факторларды ескере келсек, мысалы бастапқы реагенттер қатынасы, су буының қосылуы т.с.с олар реакция кинетикасына әсер етпей ме, әлде дайындалған катализаторлар тек негізгі реакцияны катализдей ме деген сұрақтар туындайды.

5.Жұмыс мәтінінде жіберілген кейбір орфографиялық және стилистикалық дәлсіздіктер, басқа тілден тікелей қазақшалау кейбір сөйлемдердің қабылдануын қиындатады.

### **8.Диссертацияның мазмұнының Ғылыми дәреже беру ережелерінің талаптарына сәйкестігі.**

«Көмірсутекті шикізаттан экологиялық таза энергия тасымалдаушы сутегіні каталитикалық жолмен синтездеу» тақырыбындағы диссертациялық жұмыс мазмұны, жалпы мақсаты мен міндеттері бойынша алынған нәтижелердің жаңашылдығы, дәлелділігі, өзара байланысы, олардың ғылыми-практикалық маңыздылығы бойынша ҚР білім мен ғылым саласының «ғылыми дәрежені беру Ережесінің» 2 бөлімінің талаптарына сай келеді. Оның авторы Тельбаева Молдир Муратбековна ғылыми және практикалық маңызы бар экологиялық таза энергия тасымалдаушы - сутегіні каталитикалық жолмен метанды көмірқышқылды газбен конверсиялау арқылы алудың жоғары тиімді, термиялық тұрақты гетерогенді жаңа буын катализаторларын жасағаны үшін 6D060600 – «Химия» мамандығы бойынша философия ғылымдарының докторы (PhD) дәрежесін алуға лайық.

Ресми рецензент:

КЕ АҚ «Қ.И.Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ»

химиялық және биохимиялық

инженерия кафедрасының профессоры

химия ғылымдарының докторы

Бас ғылыми хатшы



Селенова Б.С.

Наурызбаева Д.К.