**АННОТАЦИЯ**
**диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D073900 – Нефтехимия**
**Ахметовой Фирузы Жантасқызы**
**«Разработка катализаторов на основе модифицированных природных цеолитов для процессов переработки полимерных отходов»**

**Общая характеристика работы.** Работа посвящена получению модифицированных новых композитных катализаторов на основе природного цеолита для реализации технологии термокаталитической обработки углеродсодержащих отходов, таких как промышленные бытовые отходы, пластмассы и тяжелые нефтяные отходы, в моторное топливо и ценные органические соединения и их всестороннему анализу и испытанию.

**Актуальность темы**

В настоящее время в Республике Казахстан и во многих других странах мира ежегодно накапливается большое количество углеродсодержащих отходов, таких как изношенные автошины и пластмассы. С одной стороны, они относятся к трудно поддающимся биологическому разложению и неразрушающимся отходам, которые представляют серьезную угрозу для окружающей среды., с другой стороны - это большие запасы вторичного сырья для переработки их в альтернативные виды топлива и органические материалы, Многие передовые страны мира интенсивно работают над совершенствованием и созданием новых технологий по переработке шин и пластмассовых отходов, а также улучшением показателей процессов переработки, что в целом значительно повышает эффективность метода. При этом большое внимание уделяется экологическим аспектам переработки, а именно безотходной и малоотходной переработке, а также ресурсосберегающим технологиям. Переработка производственно-бытовых и пластмассовых отходов является одной из актуальных задач и для Республики Казахстан.

В Казахстане практически отсутствуют технологии по переработке пластиковых отходов. Перспективной является термокаталитическая обработка производственно-бытовых и пластмассовых отходов в моторные топлива и ценные органические соединения. Преимущество этого метода связано с ростом темпов переработки нефти и увеличением нефтяных отходов в виде мазута и гудрона – дополнительного сырья для получения продуктов синтетического топлива.

В этой связи, для охраны окружающей среды, рационального использования природных ресурсов, производства источников энергии и дополнительных видов ценных органических соединений необходимо получение новых модифицированных композитных катализаторов на основе природного цеолита высокой эффективности и разработка технологий термокаталитической обработки производственно-бытовых отходов вместе с тяжелыми отходами нефти.

В настоящее время импортируются катализаторы технологически важных процессов. В связи этим актуальной задачей является разработка недорогих

отечественных катализаторов с высокой эффективностью. Из-за своей структуры цеолиты обладают свойством молекулярной селективности, вследствие чего цеолиты могут поглощать только вещества с определенным количеством молекул. По этим свойствам цеолиты в настоящее время проявляют каталитическую активность при получении синтетического топлива в нефтехимических процессах.

**Целью работы** является разработка композитных катализаторов на основе природного цеолита, модифицированных переходными металлами для процесса переработки полимерных отходов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– определение оптимальных параметров технологии комплексной переработки производственно-бытовых отходов в моторное топливо;

– разработка и испытание композитных катализаторов на основе природного цеолита для процесса термокаталитического гидрирования полимерных отходов;

– изучение физико-химических характеристик и каталитических свойств полученных композитных катализаторов;

– определение основных физико-химических показателей целевых продуктов, полученных в процессе гидрогенизационной термокаталитической обработки отходов;

– опытно-производственные испытания и исследования технологии совместной переработки и изготовления резиновых и пластмассовых отходов в топливные материалы и ценные продукты.

**Объектами исследования** являются новые композитные катализаторы на основе природного цеолита, модифицированные солями молибдена и вольфрама, природный цеолит месторождения «Тайжузген», отходы автошины и пластмассы, тяжелый нефтяной остаток месторождения Кумколь.

**Предметом изучения** является разработка композиционных катализаторов на основе модифицированного природного цеолита для процессов переработки полимерных отходов.

**Методы исследования**

В работе использованы следующие физико-химические методы исследования и расчеты: адсорбционная порометрия (БЭТ), ИК-спектроскопия, рентгенофазовый и рентгенофотоэлектронный анализ, термогравиметрический анализ, электронная микроскопия, газовый хромато-масс-спектрометрический анализ.

**Положения, выносимые на защиту**

1. Оптимальные условия термокаталитического гидрирования отходов пластика и автомобильных шин: отходы пластика: $t_{процесс}$ = 400 ºС, $r_{нач}$ = 0,5 МПа, $\tau_{выдержка}$ = 15 мин, Полимер : Пастообразователь = 1 : 1, $m_{кат}$ = 2%; отходы шин: $t_{процесс}$ = 450 ºС, $r_{нач}$ = 0,5 МПа, $\tau_{выдержка}$ = 60 мин, Шина: Пастообразователь = 1 : 1, $m_{кат}$ = 2%.

2. Эффективные катализаторы термокаталитической переработки полимерных отходов: 2,0%Mo/цеолит (61,56%), 2,0%W/цеолит (60,14%), 1%Mo1%W/цеолит (69,71%). Удельная поверхность катализатора

увеличивается от 2,1 (активированный цеолит) до 6,1 $м^2/г$ (1%Mo1%W/цеолит) и проявляет активность в мезопористой форме.

3. Валентное состояние металлов в композиционных катализаторах $Mo^{4+}$, $Mo^{6+}$, $W^{6+}$, при этом в процессе образуется сероводород ($H_2S$), $MoS_2$ (молибденит и иордизит), $MoS_3$ (трисульфид молибдена) и $WS_3$ (сульфид вольфрама) образуют сульфиды. В результате процесса количество серы увеличивается в твердых отходах (с 2,13 % до 2,47 %), а в жидких продуктах снижается (0,097 – 0,038 % по массе).

**Новизна работы**

Диссертация представляет следующие оригинальные результаты:

1. На основе природного цеолита впервые синтезированы доступные, недорогие и высокоактивные композиционные катализаторы 2%Mo/цеолит, 2%W/цеолит, 1%Mo1%W/цеолит для процесса термокаталитической переработки изношенных автошин и пластмасс в альтернативные моторные топлива и ценные органические соединения;

2. Проведено комплексное исследование разработанных катализаторов методами ИК-спектроскопии, рамановской спектроскопии, адсорбционной порометрии (БЭТ), электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгенофотоэлектронного анализа и определена эффективность катализаторов на основе природных цеолитов, модифицированных переходными металлами за счет их элементного состава, характеристик и наличия центров активации, для процесса термокаталитической переработки углеродсодержащих отходов в топливные дистилляты;

3. Установлено, что каталитическая активность $Mo^{4+}$, $Mo^{6+}$, $W^{6+}$ увеличивается в присутствии сероводорода, образующегося в процессе образования промежуточных фрагментов, а также доказано, что $MoS_2$ (молибденит и йордизит), $MoS_3$ (трисульфид молибдена) и $WS_3$ (сульфид вольфрама) переходят в активную форму;

4. Гидрирующая и крекирующая активность композиционного катализатора на основе природного цеолита подтверждена электроноакцепторными свойствами (апротонными центрами Льюиса), наблюдаемыми при термической активации исходного цеолита (673-723 К).

**Научно-практическая значимость работы**

Термокаталитическая переработка изношенных автомобильных покрышек, пластиковых отходов и отходов тяжелой нефти в качестве вторичного сырья позволяет решить проблемы охраны окружающей среды, рационального использования сырья и разработки технологий получения альтернативных видов источников энергии. Перспектива исследуемой проблемы обусловлена ростом спроса на синтетические моторные топлива, активизацией работ по решению рассматриваемых проблем в мире и в Казахстане.

**Достоверность результатов работы**

Достоверность выводов и положений, сделанных в работе, подтверждается многочисленными экспериментальными данными, полученных с использованием современных методов анализа и исследований на сертифицированных оборудованиях. Полученные результаты опубликованы

ведущих научных журналах с высоким импакт-фактором, а также в журналах, рекомендованных Комитетом образования и науки Республики Казахстан и в сборниках материалов отечественных и зарубежных международных научных конференций.

**Источниками исследования** являются оригинальные научные труды, указанные в списке использованной литературы.

**Личный вклад автора** заключается в проведении литературного обзора, составлении лабораторной установки для процесса термокаталитической обработки углеродсодержащих бытовых отходов, планировании объектов исследования. Также автором изготовлены новые катализаторы на основе цеолита Тайжузгенского месторождения, проведено модифицирование переходными металлами и изучены их кислотные и каталитические свойства. Проведен анализ полученных экспериментальных данных, на основании результатов проведенного исследования опубликованы статьи и тезисы докладов. Определение задач, раскрывающих тему, и экспертиза полученных результатов были разработаны автором совместно с руководителями.

1. Thermo-catalytic processing of polymer waste over catalysts on the basis of natural zeolite from the Tayzhuzgen field (Kazakhstan) modified by molybdenum / В журнал Rasayan Journal of Chemistry опубликована исследовательская статья (сбор экспериментальных данных, обработка результатов, подготовка статьи).
2. Табиғи цеолитке отырғызылған молибден катализаторы қатысында полимер қалдықтарын гидрогенизациялық термокатализдік өңдеу // Вестник КБТУ. (непосредственное участие в сборе экспериментальных данных, обработке и интерпретации результатов, подготовке статьи).
3. Полимер қалдықтарын гидрогенизациялық термокатализдік өңдеу процестері үшін Тайжүзген табиғи цеолиті негізіндегі катализаторларды зерттеу // Вестник КазНИТУ (проведение экспериментов, обработка и интерпретация полученных результатов, оформление их в виде научных работ).
4. Research of composite catalysts for the process of thermocatalytic hydrogenation processing of plastic waste // International Journal of Biology and Chemistry (сбор экспериментальных данных, обработка результатов, формализация в виде научных работ).
5. Көмірсутекті қалдықтарды термокаталитикалық гидрогендеу процесі үшін табиғи цеолитке отырғызылған вольфрам катализаторларын зерттеу // Вестник КБТУ (сбор экспериментальных данных, обработка и интерпретация полученных результатов, подготовка статьи).
6. Определение кинетики потери массы образцов отхода автошины и тяжелого остатка нефти по результатам тга с использованием интегрального метода coats-redfern // Вестник КБТУ (сбор и описание экспериментальных данных, обсуждение результатов анализа, подготовка статьи).
7. Recycling of waste plastics to liquid fuel mixture over composite zeolites catalysts. Chemical Bulletin of Kazakh National University (сбор и описание экспериментальных данных, обработка результатов, подготовка статьи).

**Публикации**

Результаты исследования представлены научными издателями МОН РК в Вестнике КБТУ ISSN 1998-6688 (Алматы, (Т 15, №1, 2018), в Вестнике КазНИТУ(№5 (135), 2019), ISSN 1998-6688 в Вестнике КБТУ (Алматы, (Т 17, №2, 2020), ISSN 1998-6688 в Вестнике КБТУ (Алматы, (Т 17, №3, 2020), в International Journal of Biology and Chemistry (№1, 2020), Вестник Казну серия химии ISSN 1563-0331 (Т 101, №2, 2021) и «Rasayan journal of chemistry» ISSN 0974-1496 (2019, Vol. 12, No. 4).

**Апробация диссертации**

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на семинарах факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби, а также на международных конференциях:

– на Международной научной конференции студентов и молодых ученых "Фараби әлемі", г. Алматы, 2018 г.;

– «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ» - 4-я Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция (2018, Алматы, Казахстан);;

– на Международной научной конференции студентов и молодых ученых "Фараби әлемі ", г. Алматы, 2019 г.

**Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами.** Данная работа выполнялась в соответствии с проектами на грантовое финансирование научных исследований по теме: «Ресурсосберегающие технологии совместной переработки твердых горючих ископаемых и промышленно-бытовых отходов в жидкие моторные топлива» (4434/ГФ-4, 2015-2017 гг.) и на грантовое финансирование исследований молодых ученых по проекту «Жас ғалым» по теме «Разработка композитных катализаторов для процесса термокаталитической обработки изношенных полимерных отходов в топливные дистилляты» (AP25794283, 2025-2027 гг.).

**Объем и структура диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из обзора литературы, объектов и методов исследования, результатов и обсуждения, заключения, списка использованных источников из 131 наименований. Работа содержит 122 страниц, 64 рисунков и 26 таблиц.