Ахметова Фируза Жантасқызының
6D073900 – Мұнайхимия мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін «Полимер қалдықтарын өңдеу үрдісі үшін модифицирленген табиғи цеолит негізіндегі композитті катализаторлар жасау» тақырыбында жазылған диссертациясына

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Бұл жұмыс өндірістік тұрмыстық қалдықтар, пластмассалар және мұнайдың ауыр қалдықтары сияқты құрамында көміртегі бар қалдықтарды мотор отындарына және құнды органикалық қосылыстарға термокаталитикалық өңдеу технологиясын жүзеге асыру үшін табиғи цеолит негізіндегі модифицирленген жаңа композитті катализаторларды алу, оларды жан-жақты талдау және сынақтан өткізуге арналған.

Зерттеудің өзектілігі

Қазіргі уақытта Қазақстан Республикасында және әлемнің көптеген басқа елдерінде жыл сайын тозған автошиналар мен пластмассалар сияқты құрамында көміртегі бар қалдықтардың көп мөлшері жинақталады. Олар қиын биологиялық ыдырайтын және бұзылмайтын қалдықтарға жатады, бір жағынан қоршаған ортаға үлкен қауіп төндіреді, екінші жағынан балама отындар мен органикалық материалдарға қайта өңдеу үшін қайталама шикізаттың үлкен қоры болып табылады. Әлемнің көптеген алдыңғы қатарлы елдері шиналар мен пластмасса қалдықтарын қайта өңдеу бойынша жаңа технологияларды жетілдіру және құру, сондай-ақ өңдеу процестерінің көрсеткіштерін жақсарту бойынша қарқынды жұмыс істеуде, бұл тұтастай алғанда әдістің тиімділігін едәуір арттырады. Бұл ретте қайта өңдеудің экологиялық аспектілеріне, атап айтқанда қалдықсыз және аз қалдықты өңдеуге, сонымен қатар ресурс үнемдеуші технологияларға көп көңіл бөлінеді.

Өндірістік-тұрмыстық және пластмасса қалдықтарын өңдеу Қазақстан Республикасы үшін де өзекті міндеттердің бірі болып табылады. Қазақстанда пластмасса қалдықтарын қайта өңдеу бойынша технологиялар іс жүзінде жоқ. Өндірістік-тұрмыстық және пластмасса қалдықтарын мотор отындары мен құнды органикалық қосылыстарға термокаталитикалық өңдеу өте перспективалы болып табылады. Бұл әдістің артықшылығы мұнайды қайта өңдеу қарқынының өсуі және мазут пен гудрон түріндегі мұнай қалдықтарының артуы – синтетикалық отын өнімдерін алу үшін қосымша шикізат болуымен байланысты. Осыған байланысты, қоршаған ортаны қорғау, табиғи ресурстарды ұтымды пайдалану, энергия көздері мен бағалы органикалық қосылыстардың қосымша түрлерін өндіру үшін тиімділігі жоғары табиғи цеолит негізіндегі модифицирленген жаңа композитті катализаторлар алу және өндірістік-тұрмыстық қалдықтарды мұнайдың ауыр қалдығымен бірге термокаталитикалық өңдеу технологияларын әзірлеу қажет.

Қазіргі уақытта технологиялық маңызды процестердің катализаторлары импортталады. Осыған байланысты қазіргі уақытта ең **өзекті** міндет –тиімділігі жоғары арзан отандық катализаторларды дамыту. Құрылымының ерекшелігіне

байланысты цеолиттер молекулалық селективтілік қасиетке ие, яғни цеолиттер белгілі бір молекула мөлшері бар заттарды ғана сіңіре алады. Осындай қасиеттерге сәйкес цеолиттер қазіргі уақытта мұнайхимия процестерінде синтетикалық отын алуда каталитикалық белсенділік көрсетеді.

Жұмыстың мақсаты

Полимер қалдықтарын өңдеу үрдісі үшін ауыспалы валентті металдармен модифицирленген табиғи цеолит негізіндегі композитті катализаторлар жасау.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** шешілді:

- өндірістік-тұрмыстық қалдықтарды мотор отындарына кешенді өңдеу технологиясы үшін оңтайлы параметрлерді анықтау;
- полимер қалдықтарын термокаталитикалық гидрогенизация процесі үшін табиғи цеолит негізіндегі композитті катализаторлар жасау және процеске сынау;
- алынған композитті катализаторлардың физика-химиялық сипаттамаларын және каталитикалық қасиеттерін зерттеу;
- қалдықтарды гидрогенизациялық термокаталитикалық өңдеу процесі арқылы алынған мақсатты өнімдердің негізгі физикалық-химиялық көрсеткіштерін анықтау;
- резина және пластмасса қалдықтарын отын материалдарына және бағалы өнімдерге бірге өңделуі мен дайындалу технологиясын тәжірибелік-өндірістік сынау және зерттеу.

Зерттеу нысаны

Жұмыстың зерттеу нысаны ретінде "Тайжүзген" кен орнының табиғи цеолиті, молибден және вольфрам тұздарымен модифицирленген табиғи цеолит негізіндегі жаңа композитті катализаторлар, автошина және пластмасса қалдықтары, Құмкөл кен орнының ауыр мұнай қалдығы алынды.

Зерттеу пәні

Полимер қалдықтарын өңдеу процестері үшін модифицирленген табиғи цеолит негізіндегі композитті катализаторлар жасау болып табылады.

Зерттеу әдістері

Жұмыста келесі физика-химиялық зерттеу әдістері мен есептеулер қолданылды: адсорбциялы порометрия (БЭТ), ИҚ-спектроскопия, рентгенофазалық және рентгенофотоэлектронды талдаулар, термогравиметриялық талдаулар, электрондық микроскопия, газды хромато-масс-спектрометриялық талдау.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1. Пластмасса және автошина қалдықтарын термокаталитикалық гидрогендеу процесінің оңтайлы шарттары: пластмасса қалдықтары: $t_{процесс}$ = 400 ºС, $p_{баст}$ = 0,5 МПа, $\tau_{ұсталу}$ = 15 мин, Полимер : Пастатүзгіш = 1 : 1, $m_{кат}$ = 2%; автошина қалдықтары: $t_{процесс}$ = 450 ºС, $p_{баст}$ = 0,5 МПа, $\tau_{ұсталу}$ = 60 мин, Автошина : Пастатүзгіш = 1 : 1, $m_{кат}$ = 2%.
2. Полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу процесі үшін тиімді катализаторлар: 2,0%Mo/цеолит (61,56%), 2,0%W/цеолит (60,14 %), 1%Mo1%W/цеолит (69,71 %). Катализатордың меншікті беті 2,1-ден

(активтелген цеолит) 6,1 $м^2$/г -ге (1%Mo1%W/цеолит) артады және мезокеуекті формада активтілік көрсетеді.

3. Композитті катализаторлардағы металдардың валенттілік күйі Mo^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+} болады, процесс барысында түзілетін күкіртсутекпен (H_2S) MoS_2 (молибденит және йордизит), MoS_3 (үшкүкіртті молибден) және WS_3 (күкіртті вольфрам) сульфидтер түзеді. Процесс нәтижесінде күкірт мөлшері қатты қалдықта (2,13 %-дан 2,47 %-ға) артады, сұйық өнімдерде (0,097 - 0,038 мас.%) төмендейді.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы мен өзіндік ерекшелігі төмендегідей онда **алғаш рет**:

1. тозған автошиналар мен пластмассаларды баламалы мотор отындары мен құнды органикалық қосылыстарға термокаталитикалық өңдеу процесі үшін табиғи цеолит негізінде қолжетімді, арзан және активтілігі жоғары композитті катализаторлар 2%Mo/цеолит, 2% W/цеолит, 1%Mo1% W/цеолит синтезделді;

2. ИҚ-спектроскопия, Раман спектроскопиясы, адсорбциялы порометрия (БЭТ), электронды микроскопия, рентгенофазалық және рентгенді фотоэлектронды, талдау әдістерімен әзірленген катализаторларға кешенді зерттеу жүргізілді, нәтижесінде элементтік құрамы, сипаттамалары және активтендіру орталықтарының болуы әсерінен ауыспалы валентті металдармен модифицирленген табиғи цеолит негізіндегі катализаторлардың құрамында көміртегі бар қалдықтарды отын дистилляттарына термокаталитикалық өңдеу процесі үшін тиімділігі анықталды;

3. аралық фрагменттердің процесс барысында түзілетін күкіртсутек қатысында Mo^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+} каталитикалық активтілігі артатындығы анықталды, сонымен қатар MoS_2 (молибденит және йордизит), MoS_3 (үшкүкіртті молибден) және WS_3 (күкіртті вольфрам) активті формаға ауысатындығы дәлелденді;

4. табиғи цеолит негізіндегі композитті катализатордың гидрлеу және крекингтеу активтілігі бастапқы цеолитті термиялық активтеу (673-723 К) кезінде байқалатын электронакцепторлы қасиеттері (Льюис апротонды орталықтары) арқылы көрсетілді.

Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы

Екіншілік шикізат көзі ретінде тозған автомобиль шиналарын, пластмасса қалдықтарын және мұнайдың ауыр қалдығын термокаталитикалық өңдеу арқылы қоршаған ортаны қорғау, шикізатты ұтымды пайдалану және энергия көздерінің балама түрлерін алу технологиясын әзірлеу мәселелерін шешуге мүмкіндік береді. Зерттелетін мәселенің болашағы синтетикалық мотор отындарына деген сұраныстың өсуіне байланысты, қарастырылып отырған мәселелерді шешу жұмыстарының әлемде және Қазақстанда қарқындалуына негізделген.

Алынған нәтижелердің сенімділігі мен негізділігі

Жұмыста жасалған қорытындылар мен ережелердің дұрыстығы сертификатталған жабдықта зерттеудің қазіргі заманғы талдау әдістерін пайдалана отырып алынған эксперименттік деректердің үлкен көлемімен расталады. Алынған нәтижелер импакт-факторы бар жетекші ғылыми

журналдардағы жарияланымдар және ҚР БҒМ БҒССҚК ұсынған журналдардағы жарияланымдар арқылы, сондай-ақ, отандық және шетелдердегі халықаралық ғылыми конференциялардың материалдар жинағындағы жарияланымдарының болуымен расталады.

Зерттеудің дереккөздері пайдаланылған әдебиеттер тізімінде келтірілген түпнұсқа ғылыми еңбектер болып табылады.

Автордың жеке үлесі әдеби шолу және құрамында көміртегі бар тұрмыстық қалдықтарды термокаталитикалық өңдеу процесіне арналған зертханалық қондырғыны құрастырудан, зерттеу нысандарын жоспарлаудан тұрады. Автор цеолит катализаторларын дайындау және модификациялау, олардың қышқылдық және каталитикалық қасиеттерін зерттеу бойынша жұмыстар жүргізді. Алынған эксперименттік мәліметтерге талдау жүргізілді, жүргізілген зерттеу нәтижелері негізінде мақалалар мен баяндама тезистерін жариялады. Тақырыпты ашатын міндеттерді анықтауды және алынған нәтижелерге сараптамаларды автор жетекшілермен бірге кеңесіп жасаған.

1. Thermo-catalytic processing of polymer waste over catalysts on the basis of natural zeolite from the Tayzhuzgen field (Kazakhstan) modified by molybdenum / Rasayan Journal of Chemistry журналына зерттеу мақаласы жарияланды (эксперименттік деректерді жинау, нәтижелерді өңдеу, мақаланы дайындау).

2. Табиғи цеолитке отырғызылған молибден катализаторы қатысында полимер қалдықтарын гидрогенизациялық термокатализдік өңдеу // КБТУ Хабаршысы. (эксперименттік деректерді жинауда, нәтижелерді өңдеу және интерпретациялауда тікелей қатысу, мақаланы дайындау).

3. Полимер қалдықтарын гидрогенизациялық термокатализдік өңдеу процестері үшін Тайжүзген табиғи цеолиті негізіндегі катализаторларды зерттеу // КазҰТЗУ Хабаршысы (эксперименттерді жүргізу, алынған нәтижелерді өңдеу және интерпретациялау, ғылыми жұмыстар түрінде рәсімдеу).

4. Research of composite catalysts for the process of thermocatalytic hydrogenation processing of plastic waste // International Journal of Biology and Chemistry (эксперименттік деректерді жинау, нәтижелерді өңдеу, ғылыми жұмыстар түрінде рәсімдеу).

5. Көмірсутекті қалдықтарды термокаталитикалық гидрогендеу процесі үшін табиғи цеолитке отырғызылған вольфрам катализаторларын зерттеу // ҚБТУ хабаршысы (эксперименттік деректерді жинау, алынған нәтижелерді өңдеу және интерпретациялау, мақаланы дайындау).

6. Определение кинетики потери массы образцов отхода автошины и тяжелого остатка нефти по результатам тга с использованием интегрального метода coats-redfern // ҚБТУ хабаршысы (эксперименттік деректерді жинау және сипаттау, талдау нәтижелерін талқылау, мақаланы дайындау).

7. Recycling of waste plastics to liquid fuel mixture over composite zeolites catalysts. Chemical Bulletin of Kazakh National University (эксперименттік деректерді жинау және сипаттау, нәтижелерді өңдеу, мақаланы дайындау).

Жарияланымдар

Зерттеу нәтижелері ҚР БҒМ БҒССҚК ұсынған ғылыми баспалары ҚБТУ хабаршысында ISSN 1998-6688 (Алматы, (Т 15, №1, 2018), ҚазҰТЗУ хабаршысында (№5 (135), 2019), ҚБТУ хабаршысында ISSN 1998-6688 (Алматы, (Т 17, №2, 2020), ҚБТУ хабаршысында ISSN 1998-6688 (Алматы, (Т 17, №3, 2020), International Journal of Biology and Chemistry журналында (№1, 2020), ҚазҰУ хабаршысы Химия сериясы ISSN 1563-0331 (Т 101, №2, 2021) және Scopus базасына кіретін «Rasayan journal of chemistry» ISSN 0974-1496 (2019, Vol. 12, No. 4) журналдарында жарық көрді.

Диссертациялық жұмысты апробациялау

Диссертацияның негізгі нәтижелері Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың химия және химиялық технология факультетінің семинарларында, сондай-ақ келесі халықаралық конференцияларда ұсынылып, талқыланды:

- «Фараби әлемі» - Халықаралық студенттер мен жастардың ғылыми конференциясы (2018 ж., Алматы қ., Қазақстан);
- «Функционалдық материалдардың химиялық технологиясы» - 4-ші Халықаралық Ресей-Қазақстандық ғылыми-практикалық конференциясы (2018 ж., Алматы қ., Қазақстан);
- «Фараби әлемі» - Халықаралық студенттер мен жастардың ғылыми конференциясы (2019 ж., Алматы қ., Қазақстан).

Диссертация тақырыбының ғылыми зерттеу жобалармен байланысы

Жұмыс ҚР ҒЖБМ «Қатты жанғыш қазбалар мен өнеркәсіптік-тұрмыстық қалдықтарды сұйық мотор отындарына бірлесіп өңдеудің ресурс үнемдеуші технологиялары» (4434/ГФ-4, 2015-2017 жж.) жобасы және «Тозған полимер қалдықтарын отын дистилляттарына термокаталитикалық өңдеу процесі үшін композитті катализаторларды жасау» (AP25794283, 2025-2027 жж) тақырыбы бойынша «Жас ғалым» ғылыми жобасы шеңберінде орындалды.

Диссертацияның құрылымы

Диссертациялық жұмыстың көлемі 122 бет құрайды және оны орындау барысында 131 әдебиеттер көзі пайдаланылған. Жұмыс 26 кесте және 64 суретпен көркемделген. Диссертация кіріспе, тәжірибелік бөлім, нәтижелер және оларды талқылау бөлімінен, қорытындыдан тұрады.