

6D072100 - «Органикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесіне іздену үшін ұсынылған Егембердиева Салтанат Жумабековнаның «Карбонил құрамды қосылыстарды гидрлеу арқылы бутил спирттерін алу технологиясын жасау» тақырыбындағы диссертациялық жұмысының

## АҢДАТПАСЫ

**Тақырыптың өзектілігі.** Жергілікті екіншілік ресурстары негізінде бутил спирттерін алу үшін тиімділігі жоғары катализаторлар және жаңа технологиялар жасау экономикалық тұрғыдан өзекті болып табылады.

Ациклді қатардың қаныққан альдегидтерін - қанықпаған көмірсутектерді гидроформилдеу арқылы алады, оның қайта өңдеу оксоөнімдері (спирттер, жартылай ацетальдар, ацетальдар және т.б.) бұрыннан зерттеушілердің назарын өзіне аударып келеді, мысалы май альдегидтерін шикізат ретінде пайдаланып, құрамында окси тобы бар жаңа органикалық қосылыстарды синтездеудің бастапқы нысаны болады. Мұнайхимиялық өнеркәсіптерде альдегидтерді қанықпаған этилендік көмірсутектерін гидроформилдеу арқылы оксосинтез технологиясы бойынша алынады. Бутил спирттерінің негізгі шикізаты май альдегиді болып табылады, ол пропиленді гидроформилдеу кезінде түзіледі.

Бутил спирттерінің ірі өндірушілері - АҚШ, Қытай, Германия, Жапония, Малазия, Ресей және тағы басқалар. Қазіргі уақытта Қазақстанда органикалық оксоқосылыстардан бутил спирттері өндірісі жоқ. Бутил спирттерін тұтынудың тұрақты өсу тенденциясы Қазақстан Республикасында химия өнеркәсібі санының өсуімен түсіндіріледі.

Органикалық карбонил құрамды қосылыстарды тиісті спирттерге гетерогенді каталитикалық гидрлеу процестері көбінесе қатаң жағдайларда (жоғары температура және қысым) жүреді, сондықтан гидрлеудің жаңа жолдарын жұмсақ жағдайларда (төмен температура және қысым) жүргізу және зиянсыз экологиялық таза жоғары - критикалық сұйықтық су еріткіш ретінде пайдалану «жасыл химия» негізгі бағыттарының бірі болып табылады.

Қазақстан Республикасы Президентінің 2013 жылғы 30 мамырдағы № 577 Жарлығына сәйкес «Қазақстан Республикасының «жасыл экономикаға» көшуі жөніндегі тұжырымдама туралы». Қазақстан Республикасының Заңы 2016 жылғы 28 сәуірдегі № 506-V ҚРЗ сәйкес «Қазақстан Республикасының кейбір заңнамалық актілеріне Қазақстан Республикасының «жасыл экономикаға» көшуі мәселелері бойынша өзгерістер мен толықтырулар енгізу туралы». Ауаның ластануын азайту және экожүйелерді сақтап қалумен қатар, оларды тиімді басқару бағыттары бойынша «жасыл экономикаға» көшу жөніндегі іс-шаралар Тұжырымдамаға сәйкес жүзеге асырылатын болады.

Қазіргі уақытта екі компонентті қаңқалы никель катализаторлары жоғары белсенділігіне байланысты химия-фармацевтика, мұнайхимия және бояу өнеркәсібінде кеңінен қолданылады. Олар оттегі және азот құрамды органикалық қосылыстарды сұйық фазада гидрлеу реакцияларында жоғары белсенділік пен селективтілікті көрсетеді.

Карбонил құрамды алифатты органикалық қосылыстарды гидрлеу үшін модифицирленген құймалы никель катализаторларын синтездеу және қаныққан спирттерді алудың оңтайлы технологиялық параметрлерін таңдау жұмыстары жүргізілуде.

Жалпы, әдеби дерек көздеріне шолу және сала бойынша технология деңгейлерін талдау нәтижелері бутил спиртіні өндіру технологиясын дамытуға бағытталған диссертациялық зерттеу жұмысын жүргізу үшін таңдалған тақырып жоғары өзектілігін көрсетеді.

**Жұмыстың мақсаты** - мұнай альдегидін бутил спиртіне селективті гидрлеу процесінде қаңқалы Ni-Al каталитикалық қасиеттеріне модифицирлеуші Ru және Rh қоспалардың әсерін зерттеу болып табылады.

Аталған мақсаты шешу үшін келесі **міндеттер** қойылды:

-модифицирленген құймалы никель катализаторларын синтездеу және олардың физика-химиялық және адсорбциялық қасиеттерін зерттеу;

-катализаторлардың физика-химиялық сипаттамаларының белсенділікке және селективтілікке байланыстығын май альдегидін бутил спиртіне гидрлеу реакциясы арқылы анықтау;

-май альдегидін бутил спиртіне гидрлеу процесінің технологиялық параметрлерін анықтау және белгілі бір уақыт аралығында катализатордың белсенділігі мен селективтілігін табу.

**Зерттеу әдістері.** Зерттеу жұмыстағы міндеттерге қол жеткізу үшін келесі физика-химиялық және аналитикалық зерттеу тәсілдері таңдалды: рентгенографиялық талдау (ДРОН-50UM) және рентгеноспектралдық микроталдау (Камебакс SX50), катализаторлардың меншікті бетін және кеуектілік құрылымын зерттеу (БЭТ), катализаторлардың гранулометриялық құрамын микроскопиялық зерттеу (МНМ-7), катализатордың электронды-микроскопиялық зерттеу (TECLA 242E), термосорбциялық талдау, ИҚ-Фурье-спектроскопия (Shimadzu JR Prestige-21), хроматографиялық талдау (Хром-4). Эксперименттік зерттеулердің нәтижелерін өңдеу кезінде математикалық модельдеу және мәліметтерді статистикалық өңдеу әдістері қолданылды.

**Зерттеу жұмысының нысандары және қызығушылық аймағы.**

Диссертациялық жұмыстың зерттеу нысандары - бастапқы шикізатты *n*-май альдегидтері, соңғы өнімдер - бутил спирті, сонымен қатар синтездеп алынған құймалы катализатор.

**Зерттеу қызығушылық аймағы** Ni-Ru және Ni-Rh құймалы катализаторларын қолдана отырып, май альдегиді гидрлеу арқылы бутил спиртіні алу технологиясы.

**Қорғауға ұсынылатын негізгі нәтижелер:**

-май альдегидін жұмсақ жағдайда гидрлеу әдісі әзірленді, бұл энергия шығындарының төмендеуіне ықпал етеді (пайдалы модельге патент алынған);

-рутений немесе родий қоспа құрамды құймалы никель катализаторы негізінде жаңа тиімді каталитикалық жүйелер жасалды, бұл гидрлеу процесінің жылдамдығын қоспасыз қаңқалы никель катализаторымен салыстырғанда 1,7-1,9 есе арттырады;

-май альдегидін жұмсақ жағдайда гидрлеу жоғары селективтілікпен және тұрақтылықпен жүреді, мақсатты өнімнің сапасын стандартқа сай қамтамасыз етеді және бутил спиртіні алу технологиясын жетілдіруге практикалық қызығушылық тудырады;

-әзірленген технология бойынша «HILL Corporation» ЖШС кәсіпорнында өндірістік сынақтар өткізілді.

#### **Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу:**

-май альдегидін бутил спиртіне селективті гидрлеу үшін катализатордың белсенді компоненті ретінде, сутегінің атомарлы және молекулярлы адсорбцияланған формаларын құрайтын металл - никельді қолданған маңыздылау;

-модифицирлеуші (Ru және Rh) қоспалары - Al және  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> қатысты электронды акцепторлы екендігі анықталды, олар >C=O тобының беткі қабатпен үйлесуін күшейтеді және сутегіне қосымша активтендіру орталықтарын құрайды;

-май альдегидін селективті гидрлеу реакциясы модифицирлеуші қоспалардың мөлшеріне тікелей байланысты процесс. Синтезделген никель-рутений катализаторлары қатысында еріткіш табиғатының май альдегиді конверсиясына әсері алғаш рет зерттелді, май альдегиді конверсиясы 100% және бутил спиртінің селективтілігі 96% құрайды.

-май альдегидін бутил спиртіне селективті гидрлеу үшін қасиеттері белгілі жаңа катализаторларды синтездеудің ғылыми негіздерін қалыптастыру мүмкіндіктері анықталды.

**Теориялық маңыздылығы.** Бұл жұмыс көміртектен оттек қос байланысымен сипатталатын карбонил құрамды органикалық қосылыстары гидрлеу арқылы бутил спиртінің түзілу механизмдерін (күрделі) түсіну үшін өте маңызды. Маңыздылығы тек осы жоғарыда аталған химиялық өзгерістің тиімділігі мен селективтілігінде ғана емес, сонымен қатар оның экологиялық және экономикалық маңыздылығында. Жаңа катализаторлық жүйелерді, реакциялық шарттарды және процестерді оңтайландыруды зерттей отырып, бұл диссертациялық жұмыс гидрлеу реакцияларын түбегейлі түсінуге ықпал етеді, катализаторлардың жаңа конструкцияларын және тиімдірек, энергияны аз жұмсайтын және жанама өнімдердің аз түзілу реакция жолдарын анықтайды. Сонымен қатар, бұл зерттеу реакциялардың кинетикасы мен термодинамикасы туралы түсінік бере алады, бұл процесті зертханадан өнеркәсіптік масштабқа дейін масштабтауға мүмкіндік береді. Әзірленген әдістемелерді бутил спиртіні алудан басқада гидрлеу процестеріне қолдануға болады, осы себепті бұл жұмысты қолдану аймағы кеңейе береді.

**Практикалық маңыздылығы** оның өндірістік процестерге тікелей қолданылуында және химиялық өндіріске айтарлықтай әсер ету мүмкіндігінде. Бұл жұмыста жаңа гидрлеу процесі нақты сипатталып, бірнеше негізгі өнеркәсіптік мәселелерді шешеді: ол энергияны тұтынуды және пайдалану шығындарын азайтатын және алынған бутил спиртінің өнімділігі мен тазалығын арттыратын әдістерді ұсынады. Бұл химиялық өнімдерді өндірушілердің кірістілігі мен бәсекеге қабілеттілігін арттыруға тікелей алып

келеді. Бутил спиртінің өндірудің тиімділігі мен тұрақтылығын арттыра отырып, бұл диссертация химиялық технология мен катализ саласына айтарлықтай үлес қосады және химия өнеркәсібі кәсіпорындары үшін экономикалық және экологиялық маңызы зор.

Ғылыми-техникалық зерттеулердің нәтижелері бойынша жұмсақ жағдайларда май альдегидін гидрлеу әдісі әзірленді, бұл энергия шығынын азайтуға ықпал етеді (пайдалы моделіне патент алынды «*n*-бутил спиртінің алу әдісі» №6406, 10.09.2021 жыл, бюл. №36).

#### **Жұмыстың ғылыми бағдарламалар жоспарымен байланысы.**

Диссертация жұмысы «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті», «Мұнай өңдеу және мұнайхимиясы» кафедрасында Б-16-02-03 «Қазақстан Республикасының перспективті кен орындары мұнайларының құрамы мен қасиеттерін зерттеу, оларды өңдеудің оңтайлы технологияларын құрастыру» (2015-2020ж.) және ГБ-21-05-04 «Қаныққан және қанықпаған оксоқосылыстарды селективті гидрлеуге жаңа оңтайлы каталитикалық жүйелер жасау» (2021-2025ж.) тақырыптарымен жүзеге асырылды.

**Дәйектілік принципі** заманауи компьютерлік технологияларды қолдана отырып, ауқымды эксперименттік жұмыстар мен мұқият физика-химиялық талдаулардан алынған эмпирикалық мәліметтермен негізделген. Бұл тәсіл ұсынылған технологияның берік ғылыми негізін құра отырып, нәтижелердің сенімділігі мен қайталануының жоғары дәрежесін қамтамасыз етеді. Заманауи аналитикалық әдістермен қамтамасыз етілген бұл дәлелді база диссертацияның химиялық технология саласына қосқан үлесінің дәйектілігі мен қолданылуын күшейтеді.

**Мақалалар.** Диссертацияның негізгі ережелері, нәтижелері, талқылаулары мен қорытындылары 12 баспа жұмыстарында баяндалған, оның ішінде: 3 мақала - ҒЖБССҚК ұсынылған журналдарда, 1 мақала - «Research Journal of Chemical and Environmental Sciences», Индия, 2020ж. ғылыми журналында, 1 мақала - «Catalysis communications» Нидерланды, 2021ж, «Scopus» базасына кіретін ғылыми журналында, 7 мақала - халықаралық ғылыми конференциялар жинақтарында, соның ішінде 1 мақала - шетелдік конференция материалдарында жарияланған, 1 пайдалы модельге - ҚР патент алынған.

#### **Докторанттың әрбір басылымды дайындауға қосқан жеке үлесі:**

1. «Catalysis Communications» журналындағы «Liquid-phase hydrogenation of butyl aldehyde promoted on skeletal nickel catalysts» мақалада зерттеудің тұжырымдамасы, атап айтқанда, бутил альдегидін гидрлеу кезінде қаңқалы никель катализаторларының тиімділігі туралы гипотеза, деректерді жинау, талдау және түсіндіру.

2.«ҚазҰТЗУ Хабаршысы» журналындағы «Молекуладағы қанықпаған байланыстарды сутегімен гидрлеу» мақалада экспериментті әзірлеу және мұқият жоспарлау, қолжазбаны дайындау.

3. «ҚазҰТЗУ Хабаршысы» журналындағы «Катализатор атомдары мен сутегі молекулаларының химиялық байланыстарының жылу активациясы» мақалада қолжазба жазу, тұжырымдамалау және экспериментті жоспарлау.

4.«Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» журналындағы «A comprehensive review on butyl alcohols synthesis through different methods» мақалада зерттеу тақырыбы бойынша мәліметтерге жан-жақты шолу жасау, қолжазбаны дайындау және жазу.

**Диссертация көлемі және құрылымы.** Көлемі 105 беттен тұратын диссертациялық жұмыс кіріспеден, негізгі бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс компьютерлік баспа беттерінде баяндалған, 41 сурет, 25 кесте, 162 пайдаланылған әдебиеттер тізімі, 3 қосымша келтірілген.