МРНТИ 61.13.21 **https://doi.org/10.58805/kazutb.v.2.31-1431**

БАТЫС ҚАЗАҚСТАННЫҢ МИНЕРАЛДЫҚ ЖӘНЕ КӨМІРСУТЕКТІ ШИКІЗАТЫ НЕГІЗІНДЕ КАТАЛИЗАТОРЛАР ӘЗІРЛЕУ

[1]Р.И. Джусупкалиева✉, [1]Н.М. Жумагалиева, [1]А.Б. Кыдрашов, [2]С.И. Помогайло, [2]В.Н. Борщ, [2]Е.В. Пугачева, [3]А.В. Рухов

[1]«Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, Орал Қазақстан,
[2]А.Г. Мерзханов атындағы Құрылымдық макрокинетика және материалтану мәселелері институты, Ресей Ғылым академиясы, Москва, Ресей,
[3]Тамбов мемлекеттік технологиялық университеті, Тамбов,Ресей

✉ *Корреспондент-автор: rozaid2@mail.ru*

Бұл мақалада 5Co5Mn катализаторларын синтездеу және олардың құрылымдық-фазалық сипаттамалары мен каталитикалық белсенділігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Катализаторлар табиғи опока негізінде төмен температуралы жану әдісімен дайындалды. Зерттеу барысында алынған үлгілердің морфологиялық және физика-химиялық қасиеттері рентгенофазалық талдау, электрондық микроскопия және BET әдістерімен анықталды. Нәтижелер көрсеткендей, табиғи опока катализатордың жоғары дисперстілігі мен белсенді орталықтарының біркелкі таралуын қамтамасыз ететін тиімді тасымалдағыш болып табылады. 5Co5Mn жүйесінің үлгілері көмірсутектер мен көміртек тотығын терең тотықтыру реакцияларында жоғары каталитикалық белсенділік көрсетті. Осылайша, табиғи опоканы аз өңдеумен қолдану қоршаған ортаға қауіпсіз және экономикалық тиімді катализаторлар алу жолдарының бірі ретінде қарастырылуы мүмкін.

Түйін сөздер: катализатор,опока, төмен температуралы жану әдісі,марганец,кобальт, тасымалдағыш,тотықтыру реакциясы.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

[1]Р.И. Джусупкалиева✉, [1]Н.М. Жумагалиева, [1]А.Б. Кыдрашов, [2]С.И. Помогайло, [2]В.Н. Борщ, [2]Е.В. Пугачева, [3]А.В. Рухов

[1]НАО «Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана», Уральск, Казахстан,
[2]Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Москва, Россия,
[3]Томбовский государственный технологический университет, Тамбов, Россия,
e-mail: rozaid2@mail.ru

В статье представлены результаты синтеза катализаторов 5Co5Mn и исследования их структурно-фазовых характеристик и каталитической активности. Катализаторы были получены методом низкотемпературного горения на основе природной опоки. Морфологические и физико-химические свойства образцов исследованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и BET. Установлено, что природная опока является эффективным носителем, обеспечивающим высокую дисперсность и равномерное распределение активных центров катализатора. Катализаторы системы 5Co5Mn проявили высокую активность в реакциях глубокого окисления углеводородов и оксида углерода. Таким образом, использование природной опоки с минимальной обработкой может рассматриваться как перспективный и экологически безопасный способ получения эффективных катализаторов.

Ключевые слова: катализатор, опока, метод низкотемпературного горения, марганец, кобальт, носитель, реакция окисления.

DEVELOPMENT OF CATALYSTS BASED ON MINERAL AND HYDROCARBON RAW MATERIALS OF WESTERN KAZAKHSTAN

[1]R.I. Jussupkaliyeva✉, [1]N.M. Zhumagaliyeva, [1]A.B. Kydrashov, [2]S.I. Pomogailo, [2]V.N. Borshch, [2]E.V. Pugacheva, [3]A.V. Rukhov

[1]NJSC “Zhangir khan West Kazakhstan Agrarian and Technical University”, Uralsk, Kazakhstan,
[2]A.G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences, Moskva, Russia,
[3]Tambov State Technological University Tambov, Russia,
e-mail: rozaid2@mail.ru

The paper includes the synthesis of 5Co5Mn catalysts and a detailed study of the structural, phase and catalytic properties. The catalysts were prepared through low-temperature combustion process of natural opoka. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and surface area measurements of the BET were used to analyse their morphology and physicochemical properties. The findings indicate that natural opoka has a great dispersion and even distribution of active sites. The catalysts are also active in the deep oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide. Thus, natural opoka can be discussed as an inexpensive, but the environmentally friendly support of oxidation catalysts.

Keywords: catalyst, opoka, low-temperature combustion method, manganese, cobalt, support, oxidation reaction.

Кіріспе. Жабын катализаторлары гетерогенді катализаторлардың кең таралған түріне жатады. Белсенді фазалар тасымалдағыш ретінде γ-Al_2O_3, SiO_2, алюмосиликаттар және басқа оксидтер жиі қолданылады. Соңғы жылдары арзан әрі экологиялық тиімді табиғи кеуекті материалдарға қызығушылық артып отыр [1-3].

Әдебиеттерде табиғи минералдар, соның ішінде бентонит саздары, галлуазит және диатомит катализаторлар мен олардың тасымалдағыштары ретінде кеңінен зерттелген [1-9]. Осыған ұқсас қасиеттерге ие жыныстардың бірі құрамында 92-98% SiO_2 болатын микрокеуекті кремнеземді жыныс – опока. Ол адсорбент және сүзгі материалы ретінде қолданылғанымен, катализатор тасымалдағышы ретінде жеткілікті зерттелмеген [10-14].

Терең каталитикалық тотығу процестері газ тәрізді ластағыштарды жоюда маңызды рөл атқарады. Бұл процестерде асыл металдар жоғары белсенділік көрсеткенімен, олардың жоғары құны мен тұрақтылығының төмендігі балама жүйелерді іздеуді талап етеді [15-20]. Осыған байланысты Co және Mn негізіндегі катализаторлар перспективалы болып табылады [21-29].

Жабынды катализаторларды алудың тиімді әдістерінің бірі – төмен температуралы жану әдісі. Бұл әдіс қысқа уақыт ішінде жоғары дисперсті белсенді фазаларды алуға мүмкіндік береді және энергия шығынын азайтады [30,31].

Осы жұмыстың мақсаты-Тасқалалық кен орнының табиғи опокасы негізінде алынған 5Co5Mn катализаторларын синтездеу және олардың құрылымдық-фазалық, физика-химиялық және каталитикалық қасиеттерін зерттеу.

БФ жабынын енгізер алдында табиғи опока үлгілері алдын ала өңдеудің бірнеше кезеңінен өткізілді. Барлық үлгілерге ортақ кезең-суда еритін тұздар мен оңай жуылатын сазды қоспаларды кетіру мақсатында жуу процедурасы болды.500 °C температурада күйдірудің мақсаты-ауада органикалық қоспаларды жағу және қалған сазды минералдардың дегидратациясын қамтамасыз ету еді. HCl ерітіндісімен өңдеу ауыспалы металдардың (ең алдымен темірдің) оксидтері, күрделі оксидтері мен карбонаттарын, сондай-ақ сілтілі-жер металдарының карбонаттарын кетіру үшін жүргізілді. Бұл процедуралар әртүрлі үлгілерге жеке қолданылып, олардың әрқайсысының әсерін анықтау көзделді.

Материалдар мен әдістер. Қолданар алдында барлық опока үлгілері ұнтақталып, 0,1–0,3 мм фракция бөлініп алынды, бірнеше рет дистилденген сумен жуылып, 90 °C температурада кептіргіш шкафта кептірілді. Бірінші бөлігі (опока I) қосымша өңдеусіз қалдырылды, екінші бөлігі (опока II) 500 °C температурада қосымша күйдірілді, үшінші бөлігі (опока III) 10%-дық HCl ерітіндісімен жуылып, содан кейін қайтадан дистилденген сумен шайылды, ал төртінші бөлігі (опока IV) де 10%-дық HCl ерітіндісімен жуылып, қайта дистилденген сумен шайылып, кейін 500 °C температурада күйдірілді.

Дайындалған тасымалдағыштар (әрқай-

сысы 5г) металл нитраттары ($Co(NO3)_2$•$6H_2O$ +$Mn(NO3)_2$•$6H_2O$) мен карбамид ерітінділерінің қоспасымен сіңірілді. Ерітінді концентрациялары таза металдарды алу есебінен есептелді. Үлгілер 90 °С-та кептіріліп, жалпақ түбі бар кварцты түтікшелі реакторға орналастырылды. Реактор үстінен шаң ұстағыш жүйемен жабылып, аргон газымен үрленді. Реактор түбіндегі қыздырғыштың қуаты бүкіл процесс бойы өзгеріссіз сақталды. Температура реактор ортасына орналастырылған термопара арқылы бақыланды.

Реакция өткеннен кейін және үлгі салқындаған соң, ол реактор ішінде аргон ортасында 5%-дық H_2O_2 ерітіндісімен тұрақтандырылды. Бұл белсенді фазада болуы мүмкін жоғары дисперсті металл фазаларының ауада өздігінен тұтануынан қорғау үшін жасалды. Кейін үлгі дистилденген сумен жуылып, 90 °С-та кептірілді. Алынған катализатордан <0,1 мм фракциясы бөлініп тасталды. Қондырғының сызбасы мен синтез процедурасы бұған дейінгі жұмыстарда егжей-тегжейлі сипатталған [22,23].

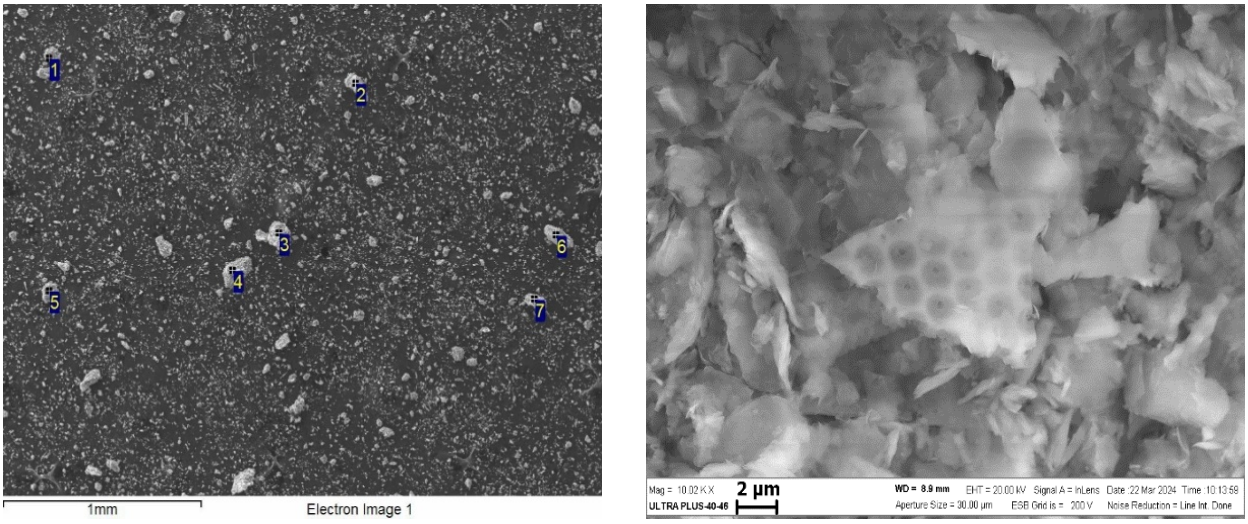
Рентгенофазалық талдау (РФА) үлгілеріне ДРОН-3М (Ресей) дифрактометрінде FeKα сәулеленуімен жүргізілді. Катализаторлардың беткі морфологиясы мен элементтік құрамы Германиялық «Carl Zeiss» компаниясының Zeiss Ultra Plus (Ultra 55 базасында) аса жоғары айқындығы бар автоэмиссиялық сканерлеуші электрондық микроскопында, «Oxford Instruments» фирмасының INCA Energy 350 XT микроанализ жүйесі арқылы зерттелді. Меншікті беттік аудан азоттың физикалық адсорбциясы арқылы БЭТ әдісімен ГОСТ 23401-90 стандартына сәйкес жасалған қондырғыда өлшенді.

Алынған үлгілер катализатордың бекітілген қабаты бар (көлемі 1 см³, фракциясы 0,1-0,3 мм) кварцты ағындық реакторда орнатылған каталитикалық қондырғыда сыналды. Бастапқы газ қоспасының және терең тотығу реакциясы өнімдерінің құрамы Ресейдің «Мета» компаниясы шығарған Автотест 02.03П бес компонентті газ талдағышының (нөлдік дәлдік класы) көмегімен анықталды.

Бастапқы газ қоспасының құрамы (көлемдік %): пропан-0,15; CO-0,6; O_2-1,6; азот-100%-ға дейін. Газ беру көлемдік жылдамдығы 120000 сағ $^{-1}$ болды. Тәжірибелер 150–540 °С температура аралығында, әр 50 °С сайын жүргізілді. CO мен пропанның терең тотығу барысындағы конверсиясы келесі формула бойынша есептелді:

$$X_{R,T} = \left[\frac{C_{R,0} - C_{R,T}}{C_{R,0}}\right] \cdot 100\%,$$

мұндағы CR,0 және CR,T- бастапқы газ қоспасындағы және реактордан Т -температурада шыққан кездегі реагенттің (CO немесе пропанның) концентрациялары, көлемдік пайызбен көрсетілген.



1-сурет. Алдын ала өңделген опока II үлгісінің беткі морфологиясы (SEM), наноөлшемді ұяшықты құрылымның бастапқы күйі

Нәтижелер және талқылау. II және IV үлгідегі тасымалдағыштардың, сондай-ақ II үлгі опокасы негізіндегі катализатордың беткі морфологиясы мен элементтік құрамы SEM/EDS әдісі арқылы зерттелді. Нәтижелер 1-3-суреттерде келтірілген.

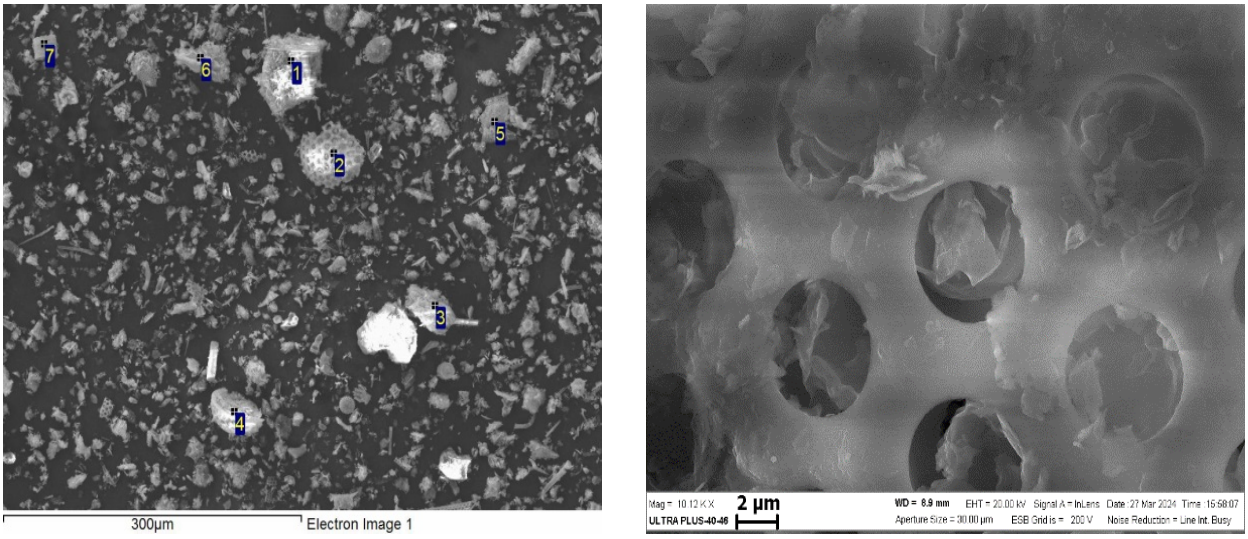
Айта кетерлігі, тасымалдағыш түйіршіктерінің беткі құрылымына тән ерекшелік-қышқылмен өңдеуге дейінгі (1-сурет) және кейінгі (2-сурет) наноөлшемді ұяшықты құрылымдардың болуы. Бұл құрылымдардың қабырғаларының қалыңдығы ≤ 50 нм шамасында және 4-суретте айқын көрінеді. HCl ерітіндісімен өңдеу мен күйдіруден кейін ұяшық қабырғаларының пішіні өзгеріп, олар біраз «еріп» жуандайды (2-сурет). Алайда БФ жабынын енгізу бұл құрылымдардың іс жүзінде толық бұзылуына әкеледі (3-сурет). Тек ұяшықты құрылымдардың жекелеген элементтері ғана сақталады.

Байқалған тағы бір жайт-опока үлгілерін өңдеу процедурасы күрделене түскен сайын (опока I → опока II → опока III → опока IV, әрі қарай БФ енгізу), тасымалдағыш пен катализатор түйіршіктерінің бет морфологиясы барған сайын «бұзылған», бейберекет пішінді сипатқа ие бола бастайды.

Элементтік микроанализ деректері тасымалдағыштар мен катализатордың жекелеген түйіршіктерінде элементтердің мөлшері айтарлықтай өзгеріп отыратынын көрсетеді. Бұл құбылыс тек қоспалық элементтерге ғана емес, сондай-ақ құрылым түзуші элементтерге (Si, Al) де тән. Мұндай айырмашылықтар жоғарыда атап өтілген табиғи минералдардың құрылымдық біртектілігінің болмауымен түсіндірілетін сияқты.

1-кесте. Белгіленген аймақтардағы элементтік құрамы

Аумағы	Құрамы, салм. %							
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
1	58,18	0,14	0,83	8,68	28,18	1,29	0,42	2,30
2	57,39	0,10	0,82	8,50	28,71	1,59	0,14	2,77
3	65,16	0,00	0,66	6,31	25,61	0,88	0,08	1,32
Орташа	60,24	0,08	0,77	7,83	27,50	1,25	0,21	2,13



2-сурет. Қышқылмен өңделіп және күйдірілген опока IV үлгісінің беткі морфологиясы (SEM), құрылымның ішінара өзгеруі

2-кесте. Белгіленген нүктелердегі элементтік құрамы

Нүктелер	Құрамы, салм. %						
	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
1	62,65	0,29	3,04	10,58	0,15	22,59	0,70
2	57,52	0,42	4,58	35,79	0,69	0,21	0,78
3	65,74	0,12	5,19	22,04	1,78	0,75	4,41
4	70,59	0,25	2,87	25,39	0,46	0,06	0,40
5	76,34	0,18	2,98	19,91	0,28	0,03	0,28
6	64,15	0,61	9,21	23,07	1,05	0,32	1,59
7	61,48	0,06	0,90	37,29	0,11	0,00	0,16
Орташа	65,50	0,28	4,11	24,87	0,64	3,42	1,19

Кейбір үлгілерде титанның болатыны байқалады, алайда ол, ең ықтимал себеп оның төмен концентрациясына байланысты, тіпті қандай да бір қосылыс түрінде болса да РФА нәтижелерінде анықталмайды. Ал магний, оның беттегі мөлшері пайыздың үлес бөлігімен ғана өлшенсе де, дифрактограммаларда, әсіресе опока IV үлгісінде (2г-суретті қараңыз), магний силикат түрінде сенімді түрде тіркеледі.

Опока II үлгісіне БФ жабынын енгізу оның бетінде оттегінің мөлшерінің айтарлықтай төмендеуіне әкелді (1 және 3-суреттердегі кесте деректерін салыстырыңыз). Бұл нәтиже синтезден кейін үлгінің беті сутек пероксиді ерітіндісімен тұрақтандырылғанын ескерсек те байқалады. Мұны тасымалдағыштың бетінде әлсіз байланысқан оттегінің бір бөлігі БФ енгізу кезіндегі жану процесі барысында реакцияға түсуімен түсіндіруге болады.

Сондай-ақ катализатор түйіршіктері бетінде Co мен Mn элементтерінің концентрацияларының абсолюттік мәндері бойынша да, олардың өзара қатынасы бойынша да елеулі ауытқулар байқалады. Бұл құбылыс, жоғарыда айтылғандай, құрылымдық біртектіліктің болмауымен, ең алдымен ашық кеуектердің саны мен таралу ерекшеліктерімен байланысты, өйткені дәл осы аймақтарға капиллярлық әсер арқылы БФ прекурсорларының ерітіндісі синтезге дейін енеді.

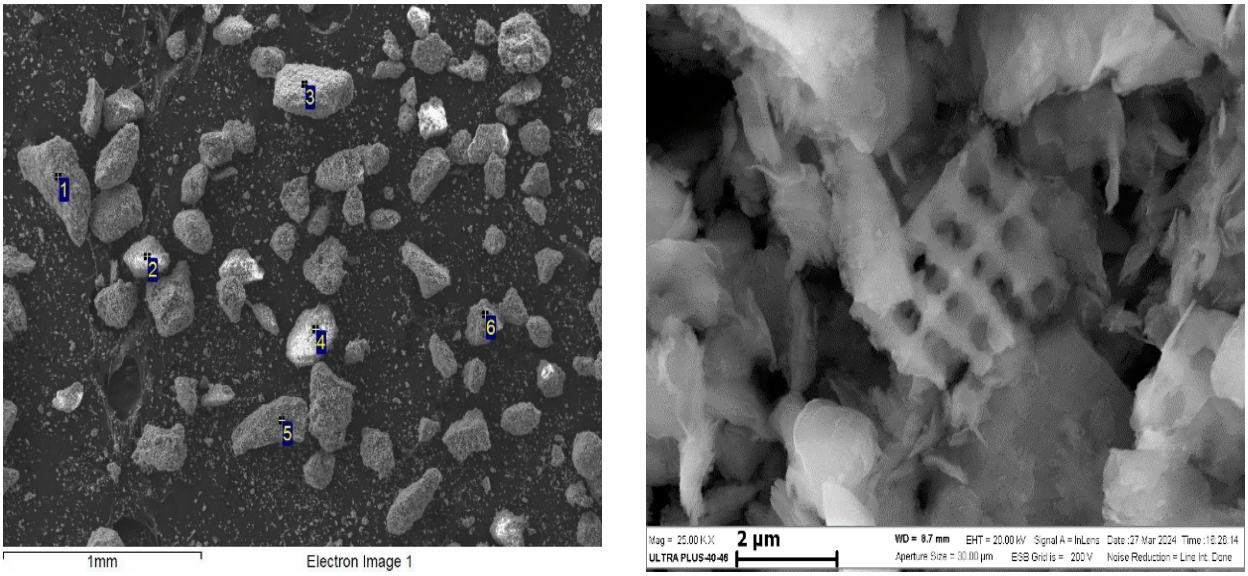
Меншікті бет ауданы (Sуд) БЭТ әдісімен анықталған кейбір тасымалдағыштар мен олардың негізіндегі катализатор үлгілерінің мәндері төменде келтірілген ($м^2/г$):

Опока I …… 21,0
Опока II …….. 42,0
Опока IV ……. 64,1
5Co5Mn/опока I ……40,6
5Co5Mn/опока II …….. 29,5
5Co5Mn/опока IV ……. 62,8

Суреттерді талдау нәтижесінде опока бетінде бастапқыда айқын байқалатын наноөлшемді ұяшықты құрылымдардың бар екендігі анықталды (1-сурет). Қышқылмен өңдеу және күйдіру нәтижесінде бұл құрылымдар ішінара деформацияланып, қабырғалары жуандайды (2-сурет). Белсенді фаза енгізілгеннен кейін (3-сурет) бастапқы құрылымдардың басым бөлігі бұзылып, беті бейреттелген морфологияға ие болады. Бұл өзгерістер катализатордың белсенді орталықтарының таралуына және оның каталитикалық қасиеттеріне тікелей әсер етеді.

Тасымалдағыштарды өңдеудің айқын бір ерекшелігі байқалады: өңдеу күрделенген сайын үлгілердің меншікті бет ауданы арта түседі, бұл, шамасы, ұсақ кеуектердің көбірек ашылуының нәтижесі. Алайда БФ жабынын енгізу бұл көрсеткішке әртүрлі әсер етеді. Көріп тұрғандай, опока I негізіндегі катализатордың Sуд мәні бастапқы тасымалдағышқа қарағанда екі есе жоғары. Керісінше, опока II негізіндегі

катализаторда бұл тәуелділік кері сипатта, ал 5Co5Mn/опока IV үлгісінде іс жүзінде ешқандай өзгеріс байқалмайды. Мұны әртүрлі тасымалдағыш үлгілерінің морфологиясы мен, белгілі бір дәрежеде, элементтік құрамының айырмашылығына байланысты синтез кезінде алынған БФ-тың дисперстілік дәрежесінің әртүрлі болуымен түсіндіруге болады.



3 - сурет. 5Co5Mn/опока II катализаторының беткі морфологиясы (SEM), белсенді фаза енгізілгеннен кейінгі құрылымның бұзылуы

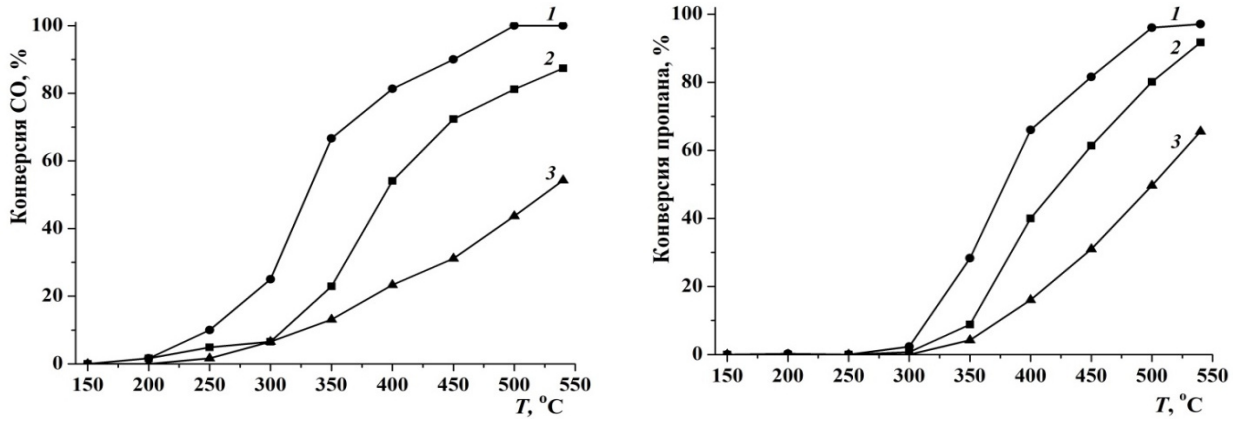
3-кесте. Белгіленген нүктелердегі элементтік құрамы

Нүктелер	Құрамы, мас. %								
	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Mn	Fe	Co
1	64,39	0,50	4,56	26,05	0,34	0,07	1,50	0,84	1,73
2	38,39	0,99	0,35	35,77	1,86	0,57	5,55	3,39	5,12
3	14,66	0,00	21,22	3,54	0,19	0,00	17,19	21,98	21,23
4	5,05	0,83	3,66	47,53	1,61	3,20	16,08	5,90	16,15
5	36,58	0,74	7,40	30,93	1,63	0,17	9,03	4,46	9,05
6	55,00	0,89	7,40	24,52	0,79	0,23	4,38	1,63	5,14
Орташа	35,68	0,66	7,43	28,06	1,12	0,71	8,96	6,35	9,68

Өңделген опока негізіндегі бірқатар катализаторлар пропан мен CO-ның терең тотығу процесінде сыналды. Нәтижелер 4-суретте көрсетілген. Келтірілген деректерге сәйкес, опока негізінде алынған катализаторлар CO тотығу реакциясында да, пропанның терең тотығу процесінде де жеткілікті жоғары белсенділік танытты. Бірінші жағдайда 5Co5Mn/опока I катализаторында (4а-сурет) 500 °C температурада CO-ның 100%-дық конверсиясы байқалды, және бұл катализатор барлық температура диапазонында ең жоғары белсенділік көрсетті. Ал екінші жағдайда, сол катализаторда пропанның конверсиясы 540 °C-та 97%-ға жетті (4б-сурет).

Зерттелген үлгілер арасында ең төмен белсенділік опока IV негізіндегі катализаторға тән болды, бұл оның осы қатардағы ең үлкен меншікті бет ауданына ие болуына қарамастан байқалды.

Айта кетерлік жайт, 5Co5Mn/опока II және 5Co5Mn/опока IV үлгілерінде жоғары температура аймағында (≥ 500 °C) пропанның конверсиясы CO конверсиясынан асып түсті.



4-сурет. Зерттелген катализаторлар үшін CO (а) және пропанның (б) конверсиясының температураға тәуелділігі:
1 – 5Co5Mn/опока I; 2 – 5Co5Mn/опока II; 3 – 5Co5Mn/опока IV

4-суретте көрсетілгендей, температура артқан сайын барлық үлгілерде CO және пропан конверсиясы өседі. Ең жоғары каталитикалық белсенділік 5Co5Mn/опока I үлгісінде байқалады, бұл белсенді фазаның тиімді таралуымен және тасымалдағыштың қолайлы құрылымымен байланысты. Опока IV негізіндегі катализатордың белсенділігі төмен болғанымен, оның меншікті бет ауданы жоғары. Бұл белсенді орталықтардың қолжетімділігі мен таралуының біркелкі еместігін көрсетеді.

Қорытынды. Бірінші рет төмен температуралы жану әдісі арқылы Co және Mn нитраттарының карбамидпен қоспасынан әртүрлі тәсілмен өңделген опока негізінде CoMn–БФ (5 % + 5 % металл есебімен) құрамды катализаторлар алынды. РФА нәтижелері бойынша қышқылмен өңдеуден кейінгі және одан кейінгі күйдіру сатыларынан өткен опока үлгілерінен темір мен магнийдің күрделі оксидтік қосылыстары түріндегі қоспа фазалар жойылатыны анықталды. Негізгі фазалар ретінде әртүрлі модификациядағы кремний тотығы, сондай-ақ Na-, Ca- және Mg-алюмосиликаттар анықталды. Сонымен қатар аморфты фазалардың едәуір үлесі байқалды.

SEM/EDS әдісімен тасымалдағыштар мен катализатордың бет морфологиясы мен элементтік құрамын зерттеу нәтижесінде опоканы өңдеу процесі күрделенген сайын бастапқы наноөлшемді ұяшықты құрылымдардың біртіндеп бұзылатыны және бұл құбылыс БФ жабынын енгізу кезінде одан әрі күшейетіні анықталды. Сондай-ақ тасымалдағыштар мен катализатор түйіршіктерінде элементтердің мөлшері бойынша айтарлықтай ауытқулар байқалды, бұл, шамасы, табиғи минералдың құрылымдық біртектілігінің болмауымен байланысты.

Тасымалдағыш үлгілерінің меншікті бет ауданы олардың өңдеу процесі күрделенген сайын арта түсетіні байқалды, алайда катализаторларда бұл көрсеткіш бірқалыпты өзгермейді. Бірнеше катализаторды сынау нәтижесінде CO мен пропанның терең тотығу процесіндегі белсенділік келесі ретпен анықталды:
5Co5Mn/опока I > 5Co5Mn/опока II > 5Co5Mn/опока IV.

5Co5Mn/опока I үлгісінде 500 °C температурада CO-ның 100%-дық, ал 540 °C-та пропанның 97%-дық конверсиясы байқалды. Зерттелген катализаторлар арасында ең төмен белсен-

ділік опока IV негізіндегі үлгіге тән болды, бұл оның зерттелгендердің ішінде ең үлкен меншікті бет ауданына (62,8 м²/г) ие болуына қарамастан байқалды.

Осылайша, минималды өңдеуден өткен табиғи опока көмірсутектер мен CO-ның терең тотығуы үшін тиімді катализатор тасымалдағышы бола алады.

Алынған нәтижелер ұсынылған катализаторларды өнеркәсіптік газдарды тазарту жүйелерінде, соның ішінде көмірсутектер мен көміртек тотығын залалсыздандыруда қолдануға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, олар каталитикалық жану құрылғыларында, экологиялық қауіпсіз жылу генераторларында және энергетикалық қондырғыларда пайдалануға перспективалы болып табылады.

Алғыс білдіру *Жұмыс Ресейдің Материалтану ғылыми-зерттеу институтының (ИСМАН) мемлекеттік тапсырмасы аясында және Қазақстан Республикасының «Болашақ» халықаралық бағдарламалар орталығы» АҚ-ның қаржылық қолдауымен орындалды.*

Әдебиеттер

1. Gandhi D., Bandyopadhyay R., Soni B. Naturally occurring bentonite clay: Structural augmentation, characterization and application as catalyst. //Materials Today: Proceedings. -2022.-Vol.57(1). -P.194-201. DOI 10.1016/j.matpr.2022.02.346.

2. Borah D., NathH., Saikia H.Modification of bentonite clay & its applications: A review. //Reviews in Inorganic Chemistry. - 2021. -Vol.42(3):265-282. DOI 10.1515/revic-2021-0030.

3. Zhou D., Jiang D., Jing H., Yin C., Li C. Natural aluminosilicate nanoclay mineral for photocatalytic applications: Influence of the surface properties in photocatalysis. //Applied Clay Science. -2024.-Vol.249(1):107240. DOI 10.1016/j.clay.2023.107240.

4. Feng J., Hu X., Yue P.L. Novel bentonite clay-based Fe-nanocomposite as a heterogeneous catalyst for Photo-Fenton discoloration and mineralization of orange II. //Environmental Science & Technology. -2003.-Vol.38(1):269-275. DOI 10.1021/es034515c.

5. Massaro M., Noto R., Riela S. Halloysite nanotubes: Smart nanomaterials in catalysis. // Catalysts. -2022.-Vol.12(2):149. DOI 10.3390/catal12020149.

6. Борщ В.Н., Быстрова И. М., Пугачева Е. В., Смирнова Е.М., Ставицкая А.В., Винокуров В.А. Синтез в режиме низкотемпературного горения катализаторов на основе галлуазита для глубокого окисления углеводородов, CO и метанирования CO_2. //Кинетика и катализ. -2022. - Т.63. - № 6. - С.845-857. DOI 10.31857/S0453881122060028.

7. Borshch V.N., Bystrova I.M., Pugacheva E.V., Smirnova E.M., Stavitskaya A.V., Vinokurov V.A. Low-temperature combustion synthesis of halloysite-based catalysts for the deep oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide and the methanation of carbon dioxide. //Kinetics and Catalysis. - 2023. - Vol.63.-P.801-812. DOI 10.1134/S0023158422060027.

8. Liu Q., Li M., Wang S., Lv S., Han F., Xi Y., Cao Z., Ouyang J. Ultrathin 3D CoMn nanoflowers coupled diatomite for highly efficient catalytic oxidation of CO and propane. //Chemical Engineering Journal. -2023.-Vol.477: 147102. DOI 10.1016/j.cej.2023.147102.

9. Liang L., Miao C., Ke X., Peng Y., Chen G., Ouyang J. A superior strategy for CO_2 methanation under atmospheric pressure: Organic acid-assisted Co nanoparticles assembly on diatomite. //Fuel. -2023.-Vol.351:128931. DOI 10.1016/j.fuel.2023.128931.

10. Малькова В. Н. Способ получения сорбента для очистки твердых поверхностей и воды от нефти и жидких нефтепродуктов. //Патент 2642799. (РФ). -2018. Бюллетень №3.

11. Smol M., Włóka D. Use of natural sorbents in the processes of removing biogenic compounds from the aquatic environment. //Sustainability. - 2022.-Vol.14(11):6432. DOI 10.3390/su14116432.

12. Котляр В. Д., Братский Д.И., Устинов А. В. Вещественный состав и дообжиговые керамические свойства глинистых опок. //Инженерный вестник Дона. - 2010. -№ 4. - С.1-13.

13. Makarov D.V., Manakova N.K., Suvorova O.V. Production of rock-based foam-glass materials. Glass and Ceramics. //Springer Nature link. -2023.- Vol.79.- P.411-417. DOI 10.1007/s10717-023-00522-8.

14. Құрманғажы Г., ТәжібаеваС.М., Мұсабеков Қ.Б, СыдықбаеваС.А., Жақыпбаев Б.Е. Полиакрил қышқылымен тұрақтандырылған магнетит-опока композиті/ Chem Bull Kaz Nat Univ.-2020. - № 3(98)- Б.12-17. DOI 10.15328/cb1160.

15. Schilling C., Ziemba M., Hess C., Ganduglia-Pirovano M.V. Identification of single-atom active sites in CO oxidation over oxide-supported Au catalysts. //Catalysis. -2020.-Vol.383.-P.264-272. DOI 10.1016/j.jcat.2020.01.022.

16. Fan J., Hu S., Li C., Wang Y., Chen G. Effect of loading method on catalytic performance of Pt/CeO_2 system for CO oxidation. //Molecular Catalysis. -2024.-Vol.558:114013. DOI 10.1016/j.mcat.2024.114013.

17. Auvray X., Lindholm A., Milh M., Olsson L. The addition of alkali and alkaline earth metals to Pd/Al_2O_3 to promote methane combustion. Effect of Pd and Ca loading. //Catalysis Today. -2018. - Vol.299.- P.212–218. DOI 10.1016/j.cattod.2017.05.066.

18. Zhang W-X., Zhao X., Xu L-Y., Xia S., Zhou Y-F., Chen C-L., He H-H., Luo M-F., Chen J. Unveiling the crucial active sites responsible for CO, n-heptane, and toluene oxidation over Pt/ZrO_2 catalyst. //Molecular Catalysis. -2024.Vol.558:114015. DOI 10.1016/j.mcat.2024.114015.

19. Shikina N.V., Yashnik S.A., Gavrilova A.A., Nikolaeva O.A., Dovlitova L.S., Ishchenko A.V., Ismagilov Z.R. Effect of the conditions of solution combustion synthesis on the properties of monolithic $Pt–MnO_x$ catalysts for deep oxidation of hydrocarbons. //Kinetics and Catalysis. -2020.-Vol.61(5). - P.809-823. DOI 10.1134/S0023158420050110.

20. Montenegro N.D., Epling W.S.Effects of SO_2 poisoning and regeneration on spinel containing CH4 oxidation catalysts. Applied Catalysis//Environmental. - 2023.-Vol.336:122894. DOI 10.1016/j.apcatb.2023.122894.

21. Borshch V.N., Zhuk S.Ya., Vakin N.A., Smirnov K.L., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Sialons as a new class of supports for oxidation catalysts. //Doklady Physical Chemistry. -2008.-Vol.420.- P.121-124. DOI 10.1016/10.1134/S0012501608060018.

22. Borshch V.N., Dement’eva I.M., Khomenko N.Yu. Supported polymetallic catalysts by self-propagating surface synthesis. //Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2019.-Vol.28.-P.45-49. DOI 10.3103/S1061386219010059.

23. Borshch V.N., Bystrova I.M., Boyarchenko, O.D., Khomenko N.Yu., Belousova O.V. Low-temperature combustion synthesis and characterization of Co-containing catalysts based on modified silica gel. //Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2023.-Vol.32.- P.126-138. DOI 10.3103/S1061386223020024.

24. Guan Y., Shen H., Guo X., Mao B., Yang Z., Zhou Y., Liang H., Fan X., Jiao Y., Zhang J. Structured hierarchical Mn–Co mixed oxides supported on silicalite-1 foam catalyst for catalytic combustion. //Chinese Journal of Chemical Engineering. -2020.- Vol.28.- P.2319-2327. DOI 10.1016/j.cjche.2020.06.019.

25. Liu Z., Li J., Wang R. CeO_2 nanorods supported M–Co bimetallic oxides (M = Fe, Ni, Cu) for catalytic

CO and C_3H_8 oxidation. //Colloid and Interface Science. -2020.-Vol.560.- P.91-102. DOI 10.1016/j.jcis.2019.10.046.

26. Zhang X., Ye J., Yuan J., Cai T., Xiao B., Liu Z., Zhao K., Yang L., He D. Excellent low-temperature catalytic performance of nanosheet Co–Mn oxides for total benzene oxidation. //Applied Catalysis A: General. - 2018.-Vol.566.-P .104-112. DOI 10.1016/j.apcata.2018.05.039.

27. Feng C., Chen C., Xiong G., Yang D., Wang Z., Pan Y., Fei Z., Lu Y., Liu Y., Zhang R., Li X. Cr-doping regulates Mn_3O_4 spinel structure for efficient total oxidation of propane: Structural effects and reaction mechanism determination. //Applied Catalysis B: Environmental. - 2023. -Vol.328:122528. DOI 10.1016/j.apcatb.2023.122528.

28. Shen K., Wang C.-Y., Rai R.K., Stach E.A., Vohs J.M., Gorte R.J. Synthesis of thin-film $CuMn_2O_4$ for low-temperature CO oxidation. //Applied Catalysis A: General. - 2024. -Vol.682:119823. DOI 10.1016/j.apcata.2024.119823.

29. Gonzalez-Cobos J., Mylonoyannis B., Chai G., Zhang W., Tian C., Kaddouri A., Gil S. Low-temperature gas-phase toluene catalytic combustion over modified $CoCr_2O_4$ spinel catalysts: Effect of Co/Cr content and calcination temperature. //Applied Catalysis A: General. -2023.-Vol.657:119162. DOI 10.1016/j.apcata.2023.119162.

30. Zav'yalova U.F., Tret'yakov V.F., Burdeinaya T.N., Lunin V.V., Shitova N.B., Ryzhova N.D., Shmakov A.N., Nizovskii A.I., Tsyrul'nikov P.G. Self-propagating synthesis of supported oxide catalysts for deep oxidation of CO and hydrocarbons. //Kinetics and Catalysis. -2005.- Vol.46.-P.752-757. DOI 10.1007/s10975-005-0132-6.

31. Kotolevich Y.S., Mamontov G.V., Vodyankina O.V., Petrova N.I., et.all. Catalytic Pd–Ag nanoparticles immobilized on fiber glass by surface self-propagating thermal synthesis. // Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2017. - Vol.26.- P.234-239. DOI 10.3103/S1061386217040045.

References

1. Gandhi D., Bandyopadhyay R., Soni B. Naturally occurring bentonite clay: Structural augmentation, characterization and application as catalyst. //Materials Today: Proceedings. -2022.-Vol.57(1). -P.194-201. DOI 10.1016/j.matpr.2022.02.346.

2. Borah D., NathH., Saikia H.Modification of bentonite clay & its applications: A review. //Reviews in Inorganic Chemistry. - 2021. -Vol.42(3):265-282. DOI 10.1515/revic-2021-0030.

3. Zhou D., Jiang D., Jing H., Yin C., Li C. Natural aluminosilicate nanoclay mineral for photocatalytic applications: Influence of the surface properties in photocatalysis. //Applied Clay Science. -2024.-Vol.249(1):107240. DOI 10.1016/j.clay.2023.107240.

4. Feng J., Hu X., Yue P.L. Novel bentonite clay-based Fe-nanocomposite as a heterogeneous catalyst for Photo-Fenton discoloration and mineralization of orange II. //Environmental Science & Technology. -2003.-Vol.38(1):269-275. DOI 10.1021/es034515c.

5. Massaro M., Noto R., Riela S. Halloysite nanotubes: Smart nanomaterials in catalysis. // Catalysts. -2022.-Vol.12(2):149. DOI 10.3390/catal12020149.

6. Borshh V.N., Bystrova I. M., Pugacheva E. V., Smirnova E.M., Stavickaja A.V., Vinokurov V.A. Sintez v rezhime nizkotemperaturnogo gorenija katalizatorov na osnove galluazita dlja glubokogo okislenija uglevodorodov, CO i metanirovanija CO2. //Kinetika i kataliz. -2022. - T.63. - № 6. - S.845-857. DOI 10.31857/S0453881122060028. [in Russian]

7. Borshch V.N., Bystrova I.M., Pugacheva E.V., Smirnova E.M., Stavitskaya A.V., Vinokurov V.A. Low-temperature combustion synthesis of halloysite-based catalysts for the deep oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide and the methanation of carbon dioxide. //Kinetics and Catalysis. - 2023. - Vol.63.- P.801-812. DOI 10.1134/S0023158422060027.

8. Liu Q., Li M., Wang S., Lv S., Han F., Xi Y., Cao Z., Ouyang J. Ultrathin 3D CoMn nanoflowers coupled diatomite for highly efficient catalytic oxidation of CO and propane. //Chemical Engineering Journal. -2023.-Vol.477: 147102. DOI 10.1016/j.cej.2023.147102.

9. Liang L., Miao C., Ke X., Peng Y., Chen G., Ouyang J. A superior strategy for CO_2 methanation under atmospheric pressure: Organic acid-assisted Co nanoparticles assembly on diatomite. //Fuel. -2023.- Vol.351:128931. DOI 10.1016/j.fuel.2023.128931.

10. Mal’ kova V. N. Sposob poluchenija sorbenta dlja ochistki tverdyh poverhnostej i vody ot nefti i zhidkih nefteproduktov. //Patent 2642799. (RF). -2018. Bjulleten’ № 3. [in Russian]

11. Smol M., Włóka D. Use of natural sorbents in the processes of removing biogenic compounds from the aquatic environment. //Sustainability. - 2022.-Vol.14(11):6432. DOI 10.3390/su14116432.

12. Kotljar V. D., Bratskij D.I., Ustinov A. V. Veshhestvennyj sostav i doobzhigovye keramicheskie svojstva glinistyh opok. //Inzhenernyj vestnik Dona. - 2010. -№ 4. - S.1-13. [in Russian]

13. Makarov D.V., Manakova N.K., Suvorova O.V. Production of rock-based foam-glass materials. Glass and Ceramics. //Springer Nature link. -2023.- Vol.79.- P.411-417. DOI 10.1007/s10717-023-00522-8.

14. Құрманғazhy G., TəzhibaevaS.M., Мұsabekov Қ.B, SydықbaevaS.A., Zhaқypbaev B.E. Poliakril қyshқylymen tұraқtandyrylғan magnetit-opoka kompoziti/ Chem Bull Kaz Nat Univ.-2020. - № 3(98)- B.12-17. DOI 10.15328/cb1160. [in Kazakh]

15. Schilling C., Ziemba M., Hess C., Ganduglia-Pirovano M.V. Identification of single-atom active sites in CO oxidation over oxide-supported Au catalysts. //Catalysis. -2020.-Vol.383.-P.264-272. DOI 10.1016/j.jcat.2020.01.022.

16. Fan J., Hu S., Li C., Wang Y., Chen G. Effect of loading method on catalytic performance of Pt/CeO_2 system for CO oxidation. //Molecular Catalysis. -2024.-Vol.558:114013. DOI 10.1016/j.mcat.2024.114013.

17. Auvray X., Lindholm A., Milh M., Olsson L. The addition of alkali and alkaline earth metals to Pd/Al_2O_3 to promote methane combustion. Effect of Pd and Ca loading. //Catalysis Today. -2018. - Vol.299.- P.212–218. DOI 10.1016/j.cattod.2017.05.066.

18. Zhang W-X., Zhao X., Xu L-Y., Xia S., Zhou Y-F., Chen C-L., He H-H., Luo M-F., Chen J. Unveiling the crucial active sites responsible for CO, n-heptane, and toluene oxidation over Pt/ZrO_2 catalyst. //Molecular Catalysis. -2024. Vol.558:114015. DOI 10.1016/j.mcat.2024.114015.

19. Shikina N.V., Yashnik S.A., Gavrilova A.A., Nikolaeva O.A., Dovlitova L.S., Ishchenko A.V., Ismagilov Z.R. Effect of the conditions of solution combustion synthesis on the properties of monolithic $Pt–MnO_x$ catalysts for deep oxidation of hydrocarbons. //Kinetics and Catalysis. -2020.-Vol.61(5). - P.809-823. DOI 10.1134/S0023158420050110.

20. Montenegro N.D., Epling W.S.Effects of SO_2 poisoning and regeneration on spinel containing CH4 oxidation catalysts. Applied Catalysis//Environmental. - 2023.-Vol.336:122894. DOI 10.1016/j.apcatb.2023.122894.

21. Borshch V.N., Zhuk S.Ya., Vakin N.A., Smirnov K.L., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Sialons as a new class of supports for oxidation catalysts. //Doklady Physical Chemistry. -2008.-Vol.420.- P.121-124. DOI 10.1016/10.1134/S0012501608060018.

22. Borshch V.N., Dement’eva I.M., Khomenko N.Yu. Supported polymetallic catalysts by self-propagating surface synthesis. //Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2019.-Vol.28.-P.45-49. DOI 10.3103/S1061386219010059.

23. Borshch V.N., Bystrova I.M., Boyarchenko, O.D., Khomenko N.Yu., Belousova O.V. Low-temperature combustion synthesis and characterization of Co-containing catalysts based on modified silica gel. //Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2023.-Vol.32.- P.126-138. DOI 10.3103/S1061386223020024.

24. Guan Y., Shen H., Guo X., Mao B., Yang Z., Zhou Y., Liang H., Fan X., Jiao Y., Zhang J. Structured hierarchical Mn–Co mixed oxides supported on silicalite-1 foam catalyst for catalytic combustion. //Chinese Journal of Chemical Engineering. -2020.- Vol.28.- P.2319-2327. DOI 10.1016/j.cjche.2020.06.019.

25. Liu Z., Li J., Wang R. CeO_2 nanorods supported M–Co bimetallic oxides (M = Fe, Ni, Cu) for catalytic CO and C_3H_8 oxidation. //Colloid and Interface Science. -2020.-Vol.560.- P.91-102. DOI 10.1016/j.jcis.2019.10.046.

26. Zhang X., Ye J., Yuan J., Cai T., Xiao B., Liu Z., Zhao K., Yang L., He D. Excellent low-temperature catalytic performance of nanosheet Co–Mn oxides for total benzene oxidation. //Applied Catalysis A: General. - 2018.-Vol.566.-P .104-112. DOI 10.1016/j.apcata.2018.05.039.

27. Feng C., Chen C., Xiong G., Yang D., Wang Z., Pan Y., Fei Z., Lu Y., Liu Y., Zhang R., Li X. Cr-doping regulates Mn_3O_4 spinel structure for efficient total oxidation of propane: Structural effects and reaction mechanism determination. //Applied Catalysis B: Environmental. - 2023. -Vol.328:122528. DOI 10.1016/j.apcatb.2023.122528.

28. Shen K., Wang C.-Y., Rai R.K., Stach E.A., Vohs J.M., Gorte R.J. Synthesis of thin-film $CuMn_2O_4$ for low-temperature CO oxidation. //Applied Catalysis A: General. - 2024. -Vol.682:119823. DOI 10.1016/j.apcata.2024.119823.

29. Gonzalez-Cobos J., Mylonoyannis B., Chai G., Zhang W., Tian C., Kaddouri A., Gil S. Low-temperature gas-phase toluene catalytic combustion over modified $CoCr_2O_4$ spinel catalysts: Effect of Co/Cr content and calcination temperature. //Applied Catalysis A: General. -2023.-Vol.657:119162. DOI 10.1016/j.apcata.2023.119162.

30. Zav’yalova U.F., Tret’yakov V.F., Burdeinaya T.N., Lunin V.V., Shitova N.B., Ryzhova N.D., Shmakov A.N., Nizovskii A.I., Tsyrul’nikov P.G. Self-propagating synthesis of supported oxide catalysts for deep oxidation of CO and hydrocarbons. //Kinetics and Catalysis. -2005.- Vol.46.-P.752-757. DOI 10.1007/s10975-005-0132-6.

31. Kotolevich Y.S., Mamontov G.V., Vodyankina O.V., Petrova N.I., et.all. Catalytic Pd–Ag nanoparticles immobilized on fiber glass by surface self-propagating thermal synthesis. // Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2017. - Vol.26.- P.234-239. DOI 10.3103/S1061386217040045.

Авторлар туралы мәлімет

Джусупкалиева Р.И.-техника ғылымдарының магистрі, «Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, Орал, Қазақстан, e-mail: rozaid2@mail.ru;

Жумагалиева Н.М.-техника ғылымдарының магистрі, «Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, Орал, Қазақстан, e-mail: zhumagaliyeva.nurzhamal@inbox.ru;

Кыдрашов А. Б.- PhD докторы, қауымдастырылған профессор, «Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, Орал, Қазақстан, e-mail: a.kydrashov@mail.ru,;

Помогайло С. И.-химия ғылымдарының кандидаты, А.Г. Мержанов атындағы Құрылымдық макрокинетика және ма-

териалтану мәселелері институты, Мәскеу, Ресей, e-mail: pomogsvetlana@mail.ru;

Борщ В. Н.-химия ғылымдарының кандидаты, Г.Мержанов атындағы Құрылымдық макрокинетика және материалтану мәселелері институты, Мәскеу, Ресей, e-mail: borsch@ism.ac.ru;

Пугачева Е. В.-химия ғылымдарының кандидаты, А.Г. Мержанов атындағы Құрылымдық макрокинетика және материалтану мәселелері институты, Мәскеу, Ресей, e-mail: help@ism.ac.ru;

Рухов А В.-техника ғылымдарының докторы, профессор, Тамбов мемлекеттік технологиялық университеті, Тамбов, Ресей, e-mail: rukhov.av@gmail.com.

Information about the authors

Jussupkaliyeva R. I.- Master of Technical Science, NJSC «Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian and Technical University», Uralsk, Kazakhstan, e-mail: rozaid2@mail.ru;

Zhumagaliyeva N. M.-Master of Technical Science, NJSC «Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian and Technical University», Uralsk, Kazakhstan, e-mail: zhumagaliyeva.nurzhamal@inbox.ru;

Kydrashov A. B.- PhD doctor, Associate Professor, NJSC «Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian and Technical University», Uralsk, Kazakhstan, e-mail: a.kydrashov@mail.ru;

Pomogailo S.I.-Candidate of Chemical Sciences, A.G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS, Moscow, Russia, e-mail: pomogsvetlana@mail.ru;

Borshch V. N.-Candidate of Chemical Sciences, A.G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS, Moscow, Russia, e-mail: borsch@ism.ac.ru;

Pugacheva E. V.-Candidate of Chemical Sciences, A.G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS, Moscow, Russia, e-mail: help@ism.ac.ru;

Rukhov A. V. -Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Tambov State Technological University, Tambov, Russia, e-mail: rukhov.av@gmail.com.