



УДК 66.09: 66.094.3.097: 66.097.5

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27>

Научная статья

Research article



Синтез в процессе низкотемпературного горения на основе природной опоки Co–Mn-катализаторов глубокого окисления СО и пропана

Р. И. Джусупкалиева¹, И. М. Быстрова²,С. И. Помогайло², В. Н. Борщ²¹ Запдно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир Хана
Республика Казахстан, 090009, г. Уральск, ул. Жангир Хана, 51² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук
Россия, 142432, Московская обл, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8✉ pomogsvetlana@mail.ru

Аннотация. Природная опока Таскалинского месторождения Республики Казахстан использована как носитель Co–Mn-катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов. После предварительной подготовки ее образцов путем промывки водой (опока I), прокалки при температуре 500 °С (опока II), обработки HCl (опока III) или обработки HCl и прокалки при 500 °С (опока IV) на них в процессе низкотемпературного горения смеси нитратов металлов и мочевины была нанесена активная фаза (АФ) состава 5 мас. % Со + 5 мас. % Мп в пересчете на металлы. Образцы носителя и катализатора исследовались методами РФА и SEM/EDS, измерена удельная поверхность по БЭТ. Показано, что основными фазами в составе носителей и катализаторов являются различные модификации SiO₂, а также Na-, Са- и Mg-алюмосиликаты. Компоненты АФ вследствие их низкого содержания в виде оксигидроксида кобальта и манганита калия были обнаружены только на двух образцах катализаторов. Согласно данным SEM/EDS в ходе обработки опоки и после нанесения АФ исходные наноразмерные сотовые структуры на поверхности практически полностью разрушаются. Имеет место неравномерность элементного состава на поверхности разных гранул как носителя, так и катализатора, связанная, по-видимому, с неоднородностью природной структуры опоки. Установлено, что по мере усложнения обработки опоки ее удельная поверхность монотонно возрастает в 3 раза – с 21,0 до 64,1 м²/г. С другой стороны, удельная поверхность катализаторов на основе этих образцов опоки изменяется нерегулярно. Испытания полученных катализаторов в процессе глубокого окисления СО и пропана в интервале температур от 150 до 540 °С выявили их достаточно высокую активность, причем наилучшие характеристики показал катализатор на основе промытой водой опоки без последующей обработки. На этом образце 100 %-ная конверсия СО была получена уже при T = 500 °С, а конверсия пропана при 540 °С достигла 97 %. Таким образом, природная опока с минимальной обработкой может служить эффективным носителем катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов.

Ключевые слова: опока, носитель, низкотемпературное горение, Co–Mn-катализаторы, оксид углерода, пропан, глубокое окисление

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзадания ИСМАН и при финансовой поддержке АО Центр международных программ «Болашақ» Республики Казахстан.

Для цитирования: Джусупкалиева Р.И., Быстрова И.М., Помогайло С.И., Борщ В.Н. Синтез в процессе низкотемпературного горения на основе природной опоки Co–Mn-катализаторов глубокого окисления СО и пропана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):17–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27>

Synthesis of Co–Mn catalysts for deep oxidation of CO and propane based on natural opoka by low-temperature combustion

R. I. Jussupkaliyeva¹, I. M. Bystrova²,
 S. I. Pomogailo², V. N. Borshch²

¹ Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian Technical University

51 Zhangir Khan Str., Uralsk 090009, Republic of Kazakhstan

² Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences

8 Academician Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

✉ pomogsvetlana@mail.ru

Abstract. Natural opoka from the Taskalin deposit in the Republic of Kazakhstan was used as a support for Co–Mn catalysts in the deep oxidation of CO and hydrocarbons. After preliminary preparation of the opoka samples by water washing (opoka I), calcination at 500 °C (opoka II), HCl treatment (opoka III), or combined HCl treatment and calcination at 500 °C (opoka IV), an active phase (AP) consisting of 5 wt. % Co + 5 wt. % Mn (based on metals) was applied via low-temperature combustion of a metal nitrates and urea mixture. The support and catalyst samples were analyzed using XRD and SEM/EDS, and their specific surface area was measured by the BET method. The primary phases identified in the support and catalyst compositions were various modifications of SiO₂, as well as Na-, Ca-, and Mg-aluminosilicates. Due to their low content, AP components in the form of cobalt oxyhydroxide and potassium manganite were detected only on two of the catalyst samples. According to SEM/EDS data, the original nanoscale honeycomb structures on the opoka surface were almost completely destroyed during opoka processing and after AP application. Elemental composition showed notable variability across different granules of both the support and the catalyst, likely due to the natural structural heterogeneity of opoka. It was established that as the complexity of opoka treatment increased, its specific surface area tripled, from 21.0 to 64.1 m²/g. In contrast, the specific surface area of catalysts based on these opoka samples varied irregularly. Testing of the resulting catalysts in the deep oxidation of CO and propane over a temperature range of 150–540 °C revealed substantial activity, with the best performance observed in the catalyst based on water-washed opoka without further treatment. This sample achieved 100 % CO conversion at $T = 500$ °C and 97 % propane conversion at 540 °C. Thus, natural opoka with minimal processing can serve as an effective support for deep oxidation catalysts for CO and hydrocarbons.

Keywords: opoka, support, low-temperature combustion, Co–Mn catalysts, carbon monoxide, propane, deep oxidation

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the State Assignment of ISMAN and with the financial support of JSC Center for International Programs “Bolashak” of the Republic of Kazakhstan.

For citation: Jussupkaliyeva R.I., Bystrova I.M., Pomogailo S.I., Borshch V.N. Synthesis of Co–Mn catalysts for deep oxidation of CO and propane based on natural opoka by low-temperature combustion. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(6):17–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27>

Введение

Нанесенные катализаторы представляют собой наиболее широко распространенный класс гетерогенных катализаторов. Очень часто в качестве носителей активных фаз (АФ) используются простые и сложные оксиды элементов главных подгрупп середины Периодической системы, такие как γ -Al₂O₃, SiO₂ (обычно в гидратированной форме – силикагеля), аморфные и кристаллические алюмосиликаты и их комплексы с оксидами переходных металлов и редких земель. Как правило, применяются синтетические материалы с фиксированным набором физико-химических свойств. Тем не менее до сих пор значительный интерес для использования в качестве носителей вызывают природные высокопористые материалы, которые отличаются дешевизной и экологичностью.

Задача обычно состоит в приведении их к некоторой стандартной форме, поскольку даже в пределах одного месторождения наблюдается заметный разброс их состава и свойств.

В литературе известно использование таких природных минералов, как бентонитовые глины (в частности, монтмориллонит), представляющие собой гидроксिलированные нанослоистые алюмосиликаты, в качестве кислотно-основных катализаторов [1], носителей катализаторов [2; 3] и фотокатализаторов [4; 5]. Особый интерес представляет их дегидратированная модификация – многослойные алюмосиликатные нанотрубки, известные как природный минерал галлузит [6; 7]. Также достаточно популярна в литературе как носитель катализаторов различных процессов высокопористая кремнеземная порода – диатомит [8; 9]. По составу и свойствам к диатомиту

близко примыкает опока – микропористая и высококремнеземная осадочная горная порода, содержащая до 92–98 мас. % $^1\text{SiO}_2$. В качестве тепло- и звукоизоляционного материала она широко применяется в строительстве, а благодаря высоким адсорбционным, фильтрационным и ионно-обменным свойствам, опоку применяют в качестве адсорбента и наполнителя фильтров [10–14]. Однако сведения о ее использовании как носителя АФ в катализе в литературе отсутствуют.

Процессы глубокого каталитического окисления лежат в основе очистки техногенных газовых выбросов и сохраняют высокую актуальность с экологической точки зрения уже длительное время. Кроме того, они находят применение в беспламенных генераторах тепла и каталитических горелках, в топливных элементах, системах контроля состава газовой среды на пожаро- и взрывоопасных производствах и др. Согласно литературным данным разработка катализаторов для этих процессов продолжается с высокой интенсивностью. Как известно, наиболее активными в таких реакциях являются катализаторы с АФ, содержащие благородные металлы, как в окислении СО [15; 16], так и в глубоком окислении углеводородов [17–19].

Тем не менее кроме высокой стоимости их существенным недостатком является низкая устойчивость к каталитическим ядам (см, например, [20]). Поэтому значительное место в мировой литературе занимают разработки и исследования новых каталитических систем на основе неблагородных переходных элементов и редких земель, особенно в наноформе. Среди самых высокоактивных элементов в составе этих систем наиболее часто рассматриваются Со и Мн как в нанесенном виде на различных носителях (сиалоне [21], уже упомянутом диатомите [8], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [22], модифицированном оксидом алюминия силикагеле [23], вспененном силикалите-1 [24], наноструктурированном CeO_2 [25] и др.), так и в монолитной сложнооксидной форме [26–29].

Одним из перспективных способов получения нанесенных катализаторов является метод низкотемпературного горения, или самораспространяющийся поверхностный термосинтез [22; 23; 30; 31]. Его суть заключается в пропитке носителя смесью растворов окислителей (чаще всего нитратов активных металлов) и восстановителя или горючего (водорастворимого органического соединения), сушке и нагреве образца до начала инициирования реакции горения. Преимуществами этой технологии перед традиционными методами пропитки являются малые затраты энергии, короткое время реакции, возможность образования высокодисперсных (в том числе наноразмерных) оксидных и/или металлических активных фаз на

поверхности пор носителя и отсутствие вредных газовых выбросов (как правило, только CO_2 , азота и паров воды). Низкая температура горения (в нашей практике $\leq 360^\circ\text{C}$) способствует образованию минимальных количеств продуктов взаимодействия АФ с носителем и предотвращает спекание частиц образующейся АФ.

Ранее по этой методике нами были получены Со-, Мн- и Ni-содержащие катализаторы на основе различных носителей [7; 22; 23], которые продемонстрировали высокую активность в процессе глубокого окисления пропана и СО.

Цель настоящей работы – синтез в режиме низкотемпературного горения и исследование физико-химических и каталитических свойств новых образцов катализаторов 5 % Со – 5 % Мн с АФ, нанесенной на предварительно обработанную опоку Таскалинского месторождения Республики Казахстан [32] (далее – 5Со5Мн/опока I–IV). Катализаторы были испытаны в процессе глубокого окисления пропана и СО.

Перед нанесением АФ образцы природной опоки были подвергнуты ряду процедур предварительной обработки. Общей для всех них являлась процедура промывки для удаления примесей водорастворимых солей и легко отмывающихся глинистых примесей. Цель прокалики при температуре 500°C состояла в отжиге на воздухе органических примесей, а также дегидратации оставшихся глинистых примесей. Обработка раствором HCl осуществлялась для отмывки примесей оксидов, сложных оксидов и карбонатов с участием переходных металлов, прежде всего железа, а также карбонатов щелочно-земельных металлов. Эти процедуры были распределены по нескольким образцам, чтобы выявить влияние каждой из них.

Методика исследования

Перед использованием все образцы опоки были размолоты с выделением фракции 0,1–0,3 мм, предварительно промыты несколько раз дистиллированной водой и высушены в сушильном шкафу при 90°C . Первая часть (опока I) была выделена без последующей обработки, вторая (опока II) дополнительно прокалена при температуре 500°C , третья (опока III) промыта 10 %-ным раствором HCl и затем снова дистиллированной водой, а четвертая (опока IV) также промыта 10 %-ным раствором HCl , затем дистиллированной водой, после чего прокалена при 500°C .

Подготовленные носители массой по 5 г пропитывали смесью растворов нитратов металлов ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и мочевины, соотношение концентраций которых рассчитывали на получение чистых металлов. Образец высушивали при 90°C и помещали в трубчатый кварцевый реактор с плоским дном, закрытый сверху системой

¹ Здесь и далее имеются в виду мас. %, если не указаны другие.

пылеулавливания и продуваемый аргоном. Включали подогреватель дна реактора, мощность которого не меняли в течение всего процесса. Температуру контролировали термопарой, помещенной в слой образца по центру реактора. После прохождения реакции и остывания образец в реакторе в среде аргона подвергали стабилизации 5 %-ным раствором H_2O_2 для предохранения от самовоспламенения на воздухе возможных высокодисперсных металлических фаз в составе активной фазы, промывали дистиллированной водой, а затем высушивали при 90 °С. Из полученного катализатора удаляли фракцию <0,1 мм. Более подробно схема установки и процедура синтеза были описаны ранее [22; 23].

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (Россия), излучение FeK_{α} .

Морфологию и элементный состав поверхности катализаторов исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 («Carl Zeiss», Германия) с системой микроанализа INCA Energy 350 XT фирмы «Oxford Instruments». Удельную поверхность измеряли путем физической адсорбции азота по БЭТ на установке, созданной по схеме и методике ГОСТ 23401-90.

Полученные образцы испытывали на каталитической установке с проточным кварцевым реактором с неподвижным слоем катализатора (1 см³ фракции 0,1–0,3 мм). Анализ исходной газовой смеси и продуктов реакции глубокого окисления прово-

дили с помощью 5-компонентного газоанализатора Автотест 02.03П нулевого класса точности («Мета», Россия). Исходная газовая смесь имела следующий состав, об. %: пропан – 0,15, CO – 0,6, O₂ – 1,6, азот – до 100 %. Объемная скорость подачи газа составляла 120 000 ч⁻¹. Эксперименты проводили в температурном диапазоне от 150 до 540 °С с интервалом в 50 °С. Конверсии CO и пропана в процессе глубокого окисления рассчитывали по формуле

$$X_{R,T} = \frac{C_{R,0} - C_{R,T}}{C_{R,0}} 100 \%,$$

где $C_{R,0}$ и $C_{R,T}$ – концентрации реагента (CO или пропана) в исходной газовой смеси и на выходе из реактора при температуре T соответственно, об. %.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены термограммы процесса синтеза катализаторов на подготовленных по вышеописанной процедуре образцах опоки. Зафиксированы температуры самовоспламенения (T_s) в начале прохождения волны горения и максимальные температуры (T_{max}) в волне горения. Как можно видеть, значения T_s для образцов на опоках I и II практически совпадают, но T_{max} на опоке II заметно выше. Максимальные температуры самовоспламенения (192 °С) и горения (322 °С) зафиксированы при синтезе на образце III. На опоках I–III заметны вторичные пики максимумов с более низкой

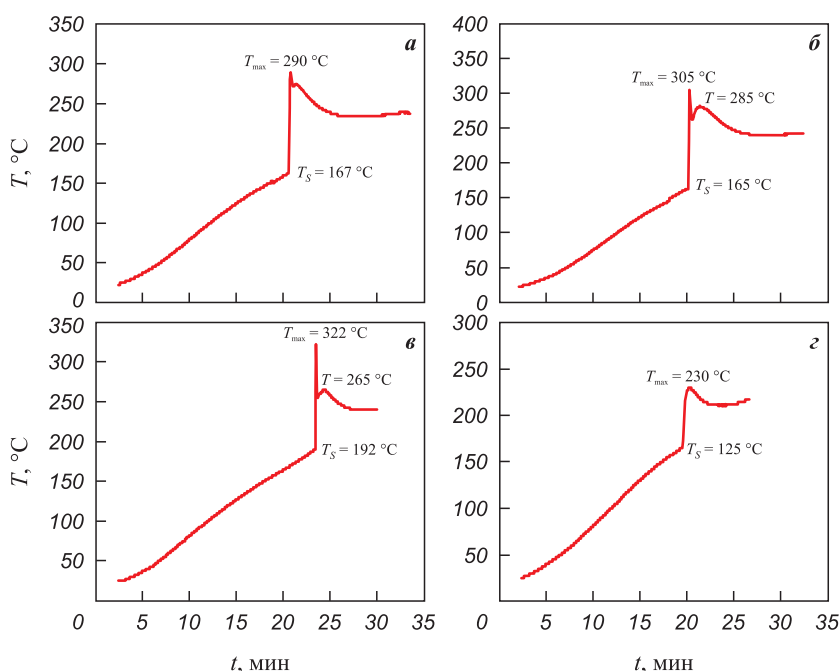


Рис. 1. Термограммы процесса синтеза катализаторов 5Co5Mn/опока I (а), II (б), III (в), IV (г)

Fig. 1. Thermograms of the synthesis process for catalysts 5Co5Mn/opoka I (a), II (б), III (в), and IV (г)

температурой, соответствующие, по-видимому, прохождению волны догорания. Такое явление наблюдалось нами ранее при синтезе катализатора с близкой АФ на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [22]. Синтез на опоке *IV* протекал в низкоинтенсивном режиме с минимальными значениями T_S и $T_{\max}$.

Дифрактограммы подготовленных носителей и катализаторов на их основе приведены на рис. 2 и 3. Можно отметить, что образцы опоки *I* и *II* содержат примесные сложнооксидные железоманганиевые фазы, которые исчезают после обработки раствором HCl (см. рис. 2). Основными фазами являются SiO_2 в различных модификациях, а также Na-, Ca- и Mg-алюмосиликаты, причем заметна большая доля аморфных фаз.

Как можно судить по рис. 3, Co- и Mn-содержащие АФ проявились только на двух образцах катализаторов – на основе опок *I* и *III*, причем отдельно: на образце *I* – предположительно оксогидроксид 3-валентного Co, а на опоке *III* – калиевый манганит. По-видимому, это происходит из-за низкого, на пределе чувствительности РФА, содержания компонентов АФ. Алумосиликатные фазы сохранились только

на образцах на основе опок *I* и *II*, а на образцах с носителями *III* и *IV* увеличилось количество модификаций кремнеземных фаз.

Морфология и элементный состав поверхности носителей *II* и *IV*, а также катализатора на основе опоки *II* были исследованы методом SEM/EDS. Результаты представлены на рис. 4–6.

Можно отметить, что характерной особенностью поверхности гранул носителей как до (рис. 4), так и после (рис. 5) кислотной отмытки является наличие наноразмерных сотовых структур со стенками толщиной ≤ 50 нм, хорошо заметных на рис. 4. После обработки HCl и прокалки стенки сот заметно оплывают и утолщаются (рис. 5), однако только нанесение АФ практически полностью приводит к разрушению этих образований (рис. 6). Сохраняются лишь отдельные элементы сотовых структур. Обращает на себя внимание, что по мере усложнения процедуры обработки образцов (опока *I* $\rightarrow$ опока *II* $\rightarrow$ опока *III* $\rightarrow$ опока *IV*, а затем нанесение АФ) морфология поверхности гранул носителей и катализаторов приобретает все более «обломочный», бесформенный характер.

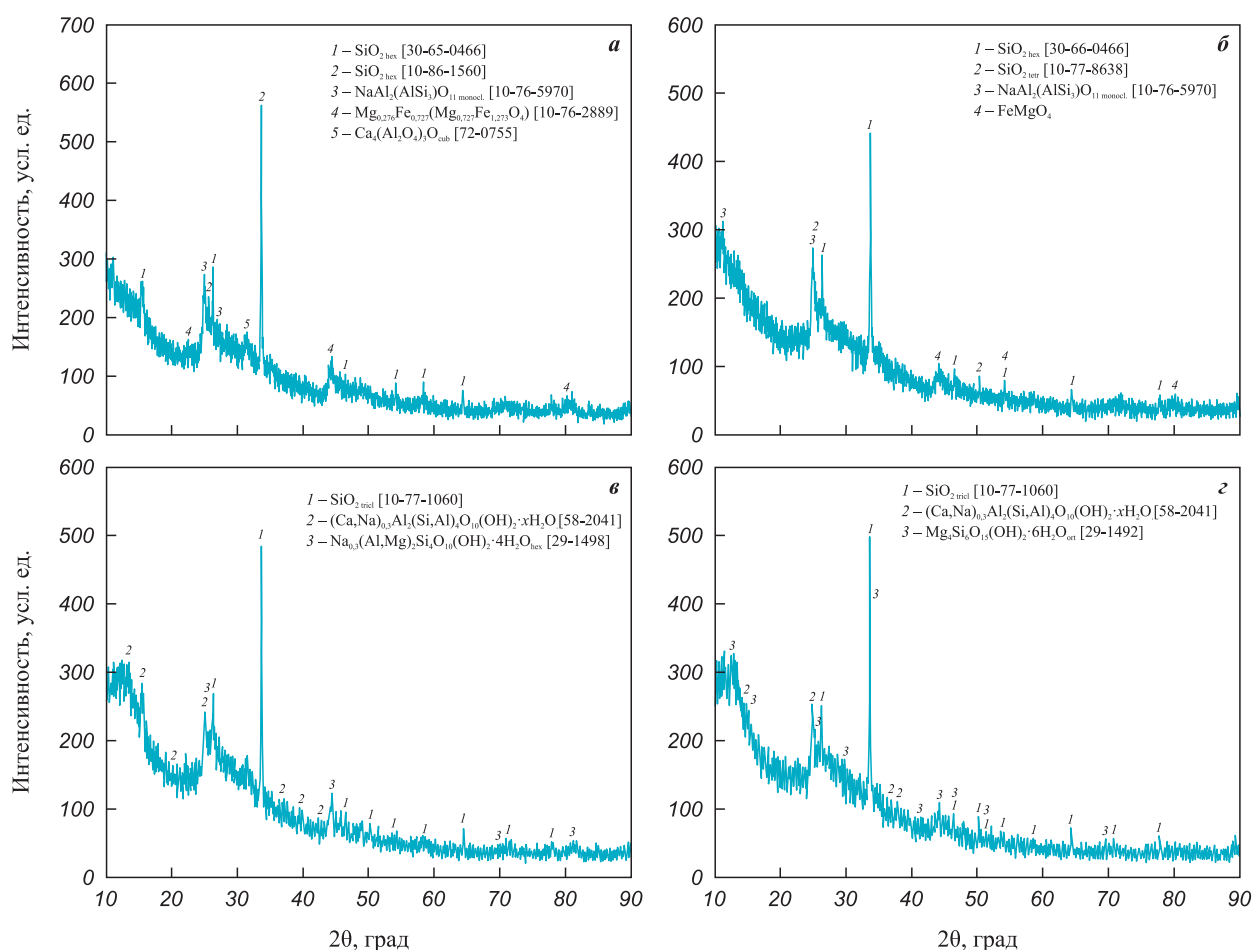


Рис. 2. Рентгенограммы образцов носителя опок *I* (а), *II* (б), *III* (е), *IV* (з)

Fig. 2. XRD patterns of support samples opoka *I* (a), *II* (b), *III* (e), and *IV* (z)

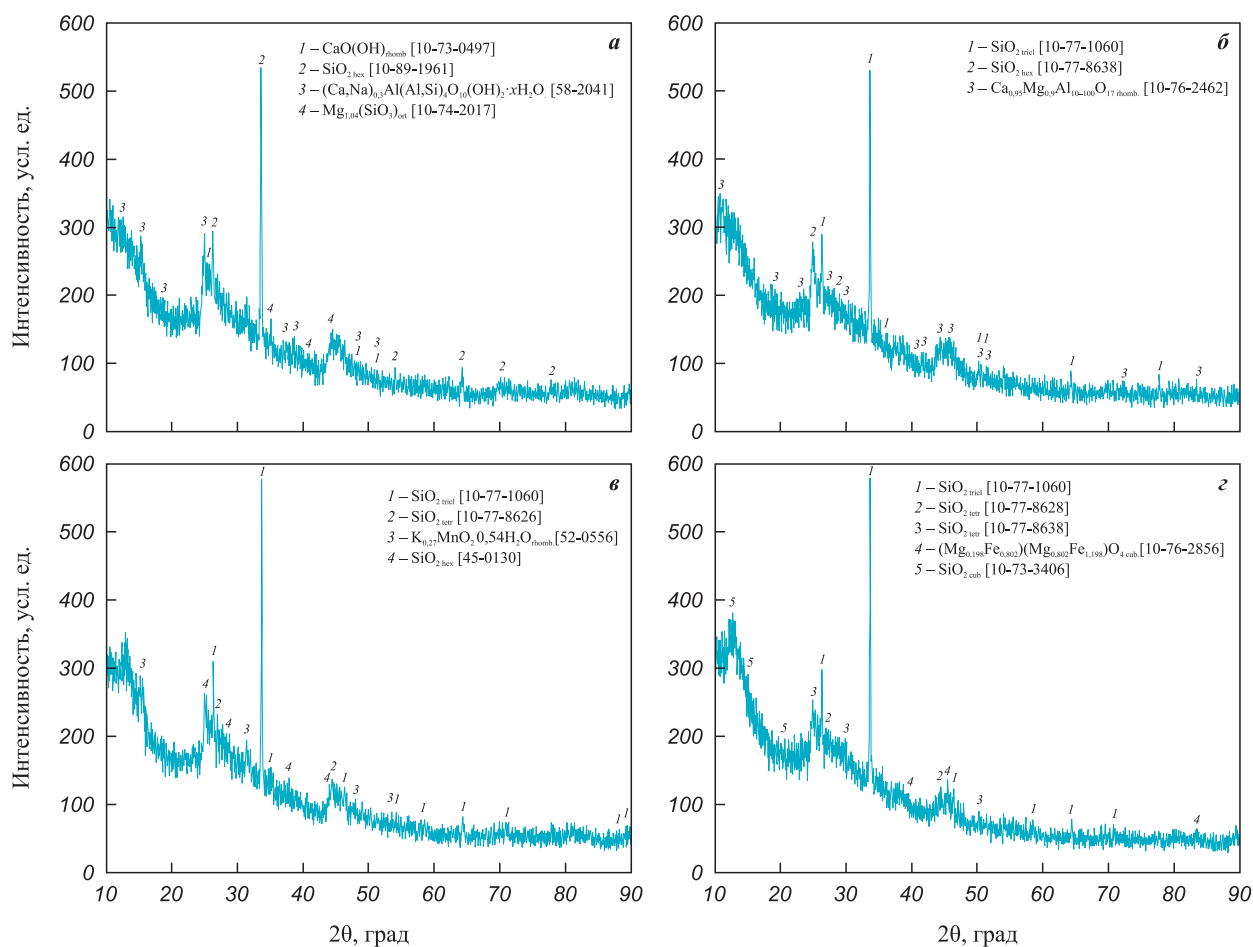


Рис. 3. Результаты РФА образцов катализаторов 5Co5Mn/опока I (а), II (б), III (в), IV (г)

Fig. 3. XRD patterns of catalysts 5Co5Mn/opoka I (a), II (б), III (в), and IV (г)

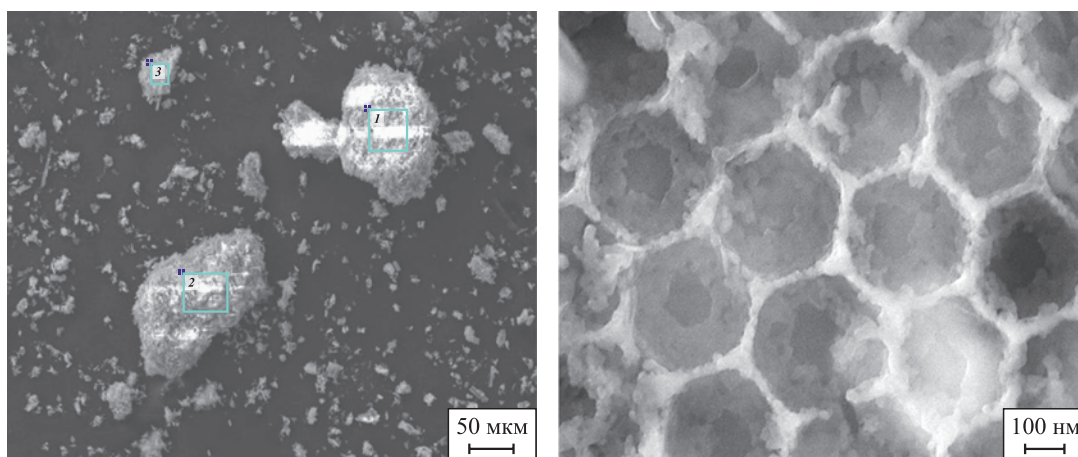
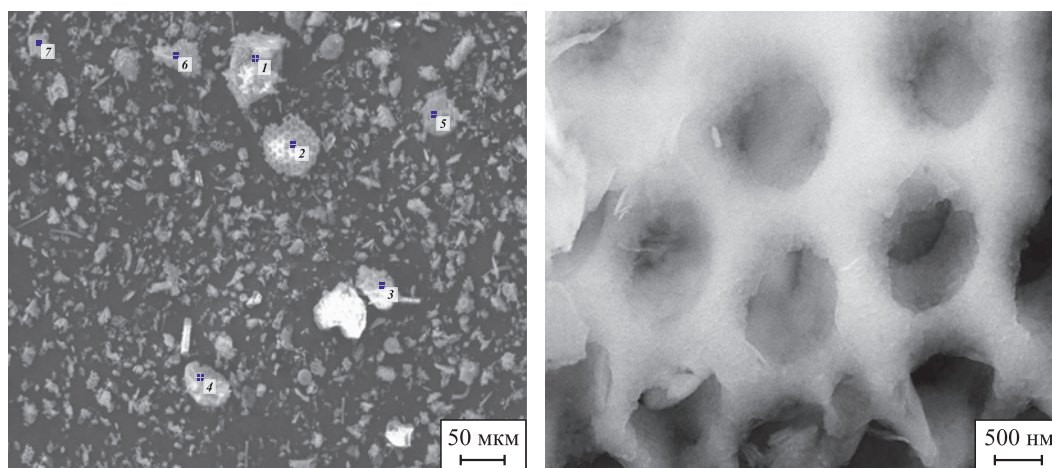


Рис. 4. Морфология поверхности образца опоки II (СЭМ) и элементный состав в отмеченных областях

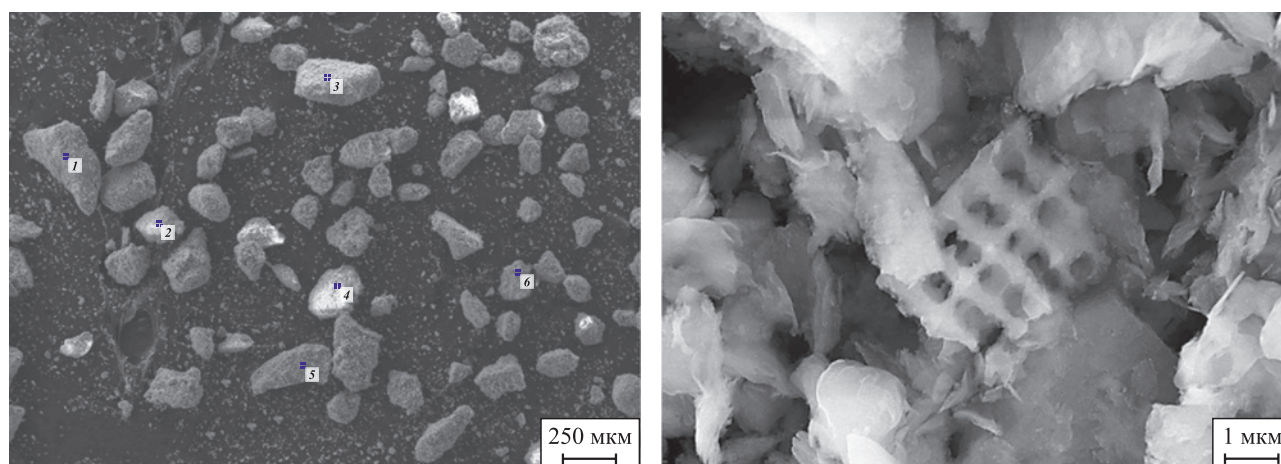
Fig. 4. Surface morphology of opoka II sample (SEM) and elemental composition at marked points



Точки	Содержание, мас. %						
	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	0,16
Среднее	65,50	0,28	4,11	24,87	0,64	3,42	1,19

Рис. 5. Морфология поверхности образца опоки IV (СЭМ) и элементный состав в отмеченных точках

Fig. 5. Surface morphology of opoka IV sample (SEM) and elemental composition at marked points



Точки	Содержание, 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	21,22	3,54	0,19	0	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
Среднее	35,68	0,66	7,43	28,06	1,12	0,71	8,96	6,35	9,68

Рис. 6. Морфология поверхности образца катализатора 5Co5Mn/опока II (СЭМ) и элементный состав в отмеченных точках

Fig. 6. Surface morphology of the 5Co5Mn/opoka II catalyst sample (SEM) and elemental composition at marked points

Данные элементного микроанализа показывают заметный разброс содержания элементов на отдельных гранулах как носителей, так и катализатора. Это относится не только к примесным, но и к структурообразующим элементам (Si, Al). Возможно, это связано со структурной неоднородностью природных минералов, уже отмеченной выше. На некоторых образцах заметно содержание титана, который не проявляется в РФА по причине, скорее всего, низкой концентрации, даже в виде каких-то соединений. Но, с другой стороны, магний, содержание которого на поверхности составляет доли процента, уверенно детектируется в форме магниевого силиката на дифрактограммах, особенно образца опоки IV (см. рис. 2, г). Нанесение АФ на образец опоки II привело к заметному уменьшению содержания кислорода на его поверхности (сравни данные таблиц на рис. 4 и б), и это с учетом стабилизации поверхности раствором пероксида водорода после синтеза. Можно предположить, что какая-то доля слабосвязанного кислорода на поверхности носителя прореагировала в процессе горения при нанесении АФ. Отмечаются также значительные колебания концентраций Co и Mn на поверхности гранул катализатора как по абсолютной величине, так и по соотношению их величин. Здесь также имеет место, по-видимому, отмеченная выше неоднородность структуры, прежде всего количества открытых пор, куда вследствие капиллярного эффекта попадает раствор прекурсоров АФ перед синтезом.

Удельная поверхность ($S_{уд}$) некоторых образцов носителей и катализаторов на их основе, определенная методом БЭТ, представлена ниже, m^2/g :

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

Заметна характерная особенность обработки носителей: по мере ее усложнения удельная поверхность образцов растет, по-видимому, в результате вскрытия все большего количества мелких пор. Но нанесение АФ по-разному проявляется в ее величине. Как можно видеть, катализатор на основе опоки I имеет вдвое более высокое значение $S_{уд}$, чем у исходного носителя. С другой стороны, у катализатора на основе опоки II эта зависимость обратная, а у образца 5Co5Mn/опока IV изменений практически не произошло. Речь может идти о различной дисперсности АФ, получаемой в процессе синтеза, на различной по морфологии и, отчасти, по элементному составу поверхности разных образцов носителей.

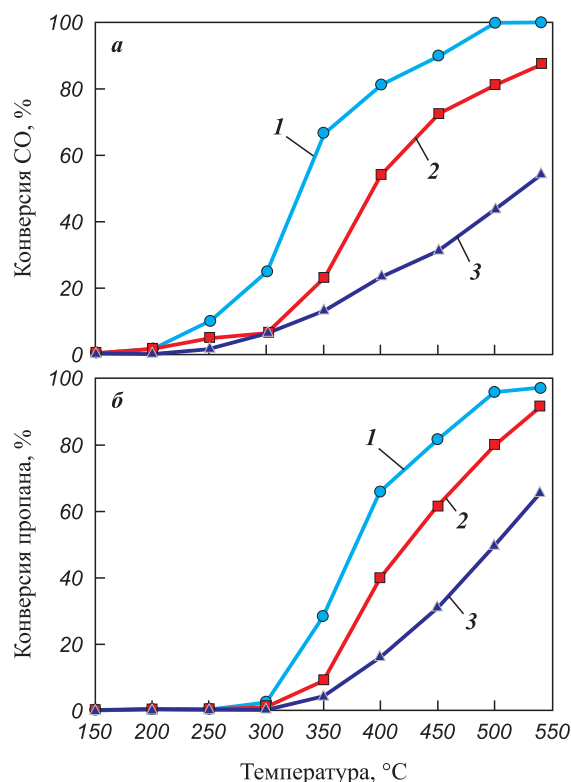


Рис. 7. Зависимости конверсий CO (а) и пропана (б) от температуры на исследуемых образцах катализаторов 1 – 5Co5Mn/опока I, 2 – 5Co5Mn/опока II, 3 – 5Co5Mn/опока IV

Fig. 7. Temperature dependences of CO (a) and propane (б) conversions on catalyst samples 1 – 5Co5Mn/опока I, 2 – 5Co5Mn/опока II, 3 – 5Co5Mn/опока IV

Ряд катализаторов на основе обработанной опоки был испытан в процессе глубокого окисления пропана и CO. Результаты представлены на рис. 7. Как следует из его данных, полученные на основе опоки катализаторы продемонстрировали достаточно высокую активность как в реакции окисления CO, так и в процессе глубокого окисления пропана. В первом случае 100 %-ная конверсия CO получена при 500 °C на катализаторе 5Co5Mn/опока I (рис. 7, а), и его активность выше во всем интервале температур, во втором – на этом же катализаторе конверсия пропана достигает 97 % при 540 °C (рис. 7, б). Наименьшей активностью в рассматриваемых процессах обладает образец на основе опоки IV, несмотря на наибольшую в данном ряду величину его удельной поверхности. Следует отметить, что на образцах 5Co5Mn/опока II и 5Co5Mn/опока IV конверсия пропана в высокотемпературной области (≥ 500 °C) превышала конверсию CO.

Закключение

Впервые методом низкотемпературного горения смесей нитратов Co и Mn с мочевиной получены

катализаторы с CoMn–АФ (5 % + 5 % в расчете на металлы) на основе различным образом обработанной опоки. По результатам РФА было выявлено, что из образцов опоки после кислотной обработки с последующим прокаливанием удаляются примесные сложнородные железомagneйные фазы, а основными являются фазы кремнезема в различных модификациях, а также Na-, Са- и Mg-алюмосиликаты, причем заметна большая доля аморфных фаз.

Исследование методом SEM/EDS морфологии и элементного состава поверхности носителей и катализатора показало деградацию первоначальных наноразмерных сотовых структур по мере усложнения процесса обработки опоки, усиливающуюся при нанесении АФ. Имеет место заметный разброс содержания элементов в отдельных гранулах как носителей, так и катализатора, связанный, по-видимому, со структурной неоднородностью этого природного минерала.

Удельная поверхность образцов носителей возрастает по мере усложнения их обработки, но у катализаторов она изменяется немонотонно. Испытание нескольких катализаторов показало, что ряд активности в процессе глубокого окисления как СО, так и пропана выглядит следующим образом: 5Co5Mn/опока I > 5Co5Mn/опока II > 5Co5Mn/опока IV, причем конверсия СО достигала 100 % при 500 °С, а пропана – 97 % при 540 °С на образце 5Co5Mn/опока I. Наименьшей активностью в рассматриваемых процессах обладал образец на основе опоки IV, несмотря на наибольшую среди исследуемых катализаторов величину удельной поверхности (62,8 м²/г).

Таким образом, природная опока с минимальной обработкой может являться эффективным носителем для катализаторов глубокого окисления углеводородов и СО.

Список литературы / References

1. Gandhi D., Bandyopadhyay R., Soni B. Naturally occurring bentonite clay: Structural augmentation, characterization and application as catalyst. *Materials Today: Proceedings*. 2022;57(1):194–201. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.346>
2. Borah D., Nath H., Saikia H. Modification of bentonite clay & its applications: A review. *Reviews in Inorganic Chemistry*. 2022;42(3):265–282. <https://doi.org/10.1515/revic-2021-0030>
3. Vaculíková L., Valovičová V., Plevová E., Napruszewska B.D., Duraczyńska D., Karcz R., Serwicka E.M. Synthesis, characterization and catalytic activity of cryptomelane/montmorillonite composites. *Applied Clay Science*. 2021;202(1):105977. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.105977>
4. 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;249(1):107240. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107240>
5. 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*. 2004;38(1):269–275. <https://doi.org/10.1021/es034515c>
6. Massaro M., Noto R., Riel S. Halloysite nanotubes: Smart nanomaterials in catalysis. *Catalysts*. 2022;12(2):149. <https://doi.org/10.3390/catal12020149>
7. 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 галлузита для глубокого окисления углеводородов, СО и метанирования СО₂. *Кинетика и катализ*. 2022;63(6):845–857. <https://doi.org/10.31857/S0453881122060028>
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*. 2022;63(6):775–786. <https://doi.org/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;477:147102. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147102>
9. Liang L., Miao C., Ke X., Peng Y., Chen G., Ouyang J. A superior strategy for CO₂ methanation under atmospheric pressure: Organic acid-assisted Co nanoparticles assembly on diatomite. *Fuel*. 2023;351:128931. <https://doi.org/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.
11. Smol M., Włóka D. Use of natural sorbents in the processes of removing biogenic compounds from the aquatic environment. *Sustainability*. 2022;14:6432. <https://doi.org/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;4:47–59. <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/249>
Kotlyar V.D., Bratskiy D.I., Ustinov A.V. Material composition and pre-firing ceramic properties of clay flasks. *Inzhenernyi vestnik Dona*. 2010;4:47–59. (In Russ.). <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/249>
13. Makarov D.V., Manakova N.K., Suvorova O.V. Production of rock-based foam-glass materials. *Glass and Ceramics*. 2023;79(9):411–417. <https://doi.org/10.1007/s10717-023-00522-8>
14. Kurmangazhy G., Tazhibayeva S., Musabekov K., Sydykbayeva S., Zhakipbaev B. Magnetite-gaize composite sta-

- bilized with polyacrylic acid. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. 2020;98(3):12–17.
<https://doi.org/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. *Journal of Catalysis*. 2020;383:264–272.
<https://doi.org/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/CeO₂ system for CO oxidation. *Molecular Catalysis*. 2024;558:114013.
<https://doi.org/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/Al₂O₃ to promote methane combustion. Effect of Pd and Ca loading. *Catalysis Today*. 2018;299:212–218.
<https://doi.org/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/ZrO₂ catalyst. *Molecular Catalysis*. 2024;558:114015.
<https://doi.org/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;61(5):809–823.
<https://doi.org/10.1134/S0023158420050110>
 20. Montenegro N.D., Epling W.S. Effects of SO₂ poisoning and regeneration on spinel containing CH₄ oxidation catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023;336:122894. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122894>
 21. Борщ В.Н., Жук С.Я., Вакин Н.А., Смирнов К.Л., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Силаны как новый класс носителей катализаторов окисления. *Доклады Академии наук*. 2008;420(4):496–499.
 Borshch V.N., Zhuk S.Ya., Vakin N.A., Smirnov K.L., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Silanes as a new class of supports for oxidation catalysts. *Doklady Physical Chemistry*. 2008;420(2):121–124.
<https://doi.org/10.1016/10.1134/S0012501608060018>
 22. Borshch V.N., Dement'eva I.M., Khomenko N.Yu. Supported polymetallic catalysts by self-propagating surface synthesis. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019;28(1):45–49.
<https://doi.org/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. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2023;32(2):126–138.
<https://doi.org/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;28:2319–2327.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.06.019>
 25. Liu Z., Li J., Wang R. CeO₂ nanorods supported M–Co bimetallic oxides (M = Fe, Ni, Cu) for catalytic CO and C₃H₈ oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020;560:91–102.
<https://doi.org/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;566:104–112.
<https://doi.org/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 Mn₃O₄ spinel structure for efficient total oxidation of propane: Structural effects and reaction mechanism determination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023;328:122528.
<https://doi.org/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 CuMn₂O₄ for low-temperature CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 2024;682:119823.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119823>
 29. González-Cobos J., Mylonoyannis B., Chai G., Zhang W., Tian C., Kaddouri A., Gil S. Low-temperature gas-phase toluene catalytic combustion over modified CoCr₂O₄ spinel catalysts: Effect of Co/Cr content and calcination temperature. *Applied Catalysis A: General*. 2023;657:119162.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119162>
 30. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Шитова Н.Б., Рыжова Н.Д., Шмаков А.Н., Низовский А.И., Цырульников П.Г. Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисления СО и углеводородов. *Кинетика и катализ*. 2005;46(5):795–800.
 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., Tsyryul'nikov P.G. Self-propagating synthesis of supported oxide catalysts for deep oxidation of CO and hydrocarbons. *Kinetics and Catalysis*. 2005;46(5):752–757.
<https://doi.org/10.1007/s10975-005-0132-6>
 31. Kotolevich Y.S., Mamontov G.V., Vodyankina O.V., Petrova N.I., Smirnova N.S., Tsyryul'nikov P.G., Trenikhin M.V., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Smirnov M.Y., Goncharov V.B. Catalytic Pd–Ag nanoparticles immobilized on fiber glass by surface self-propagating thermal synthesis. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2017;26(4):234–239.
<https://doi.org/10.3103/S1061386217040045>
 32. Смирнов П.В., Жакипбаев Б.Е., Староселец Д.А., Дерягина О.И., Баталин Г.А., Гареев Б.И., Вергунов А.В.. Диатомиты и опоки месторождений Западного Казахстана: литология, структурно-текстурные параметры, потенциал использования. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2023;334(7):187–201.
<https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4046>

Smirnov P.V., Zhakipbayev B.E., Staroselets D.A., Deryagina O.I., Batalin G.A., Gareev B.I., Vergunov A.V. Diatomites and opoka from Western Kazakhstan deposits: lithogeochemistry, structural and textural parameters, po-

tential of use. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov*. 2023;334(7)187–201. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4046>

Сведения об авторах



Роза Ибраимовна Джусупкалиева – магистр технических наук, ст. преподаватель Индустриально-технологического института Западно-Казахстанского аграрно-технического университета им. Жангир хана

ORCID: 0000-0001-8916-0008

E-mail: rozaid2@mail.ru

Инна Михайловна Быстрова – мл. науч. сотрудник лаборатории каталитических процессов Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

ORCID: 0000-0003-3739-7390

E-mail: inna2019@ism.ac.ru

Светлана Ибрагимовна Помогайло – к.х.н., ст. науч. сотрудник лаборатории каталитических процессов ИСМАН

ORCID: 0000-0001-8200-0706

E-mail: pomogsvetlana@mail.ru

Вячеслав Николаевич Борщ – к.х.н., вед. науч. сотрудник лаборатории каталитических процессов ИСМАН

ORCID: 0000-0001-5827-4942

E-mail: borsch@ism.ac.ru

Information about the Authors

Roza I. Jussupkaliyeva – Master Sci. (Tech.), Senior Lecturer at Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian Technical University

ORCID: 0000-0001-8916-0008

E-mail: rozaid2@mail.ru

Inna M. Bystrova – Junior Researcher, Laboratory of Catalytic Processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences (ISMAN)

ORCID: 0000-0003-3739-7390

E-mail: inna2019@ism.ac.ru

Svetlana I. Pomogailo – Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Scientist, Laboratory of Catalytic Processes, ISMAN

ORCID: 0000-0001-8200-0706

E-mail: pomogsvetlana@mail.ru

Vyacheslav N. Borshch – Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of Catalytic Processes, ISMAN

ORCID: 0000-0001-5827-4942

E-mail: borsch@ism.ac.ru

Вклад авторов



Р. И. Джусупкалиева – определение целей и задач исследования, сбор данных для исследования, проведение экспериментов, анализ полученных первичных данных, обработка результатов.

И. М. Быстрова – проведение экспериментов, анализ полученных первичных данных, участие в обсуждении результатов.

С. И. Помогайло – участие в обсуждении результатов.

В. Н. Борщ – формирование основной концепции, руководство исследованием, организация работ, обсуждение результатов исследования.

R. I. Jussupkaliyeva – defining the research goals and objectives, data collection, conducting experiments, analyzing the obtained data, and processing results.

I.M. Bystrova – conducting experiments, analyzing the obtained data, and participating in the discussion of results.

S.I. Pomogailo – participation in the discussion of results.

V.N. Borshch – developing the main concept, research supervision, organizing the work, and discussing the research results.

Все авторы в равной степени участвовали в написании рукописи, и несут ответственность при обнаружении плагиата, самоплагиата или других неэтических проблем.

All authors contributed equally to writing the manuscript and share responsibility for identifying any instances of plagiarism, self-plagiarism, or other ethical issues.

Статья поступила 13.08.2024 г.
Доработана 23.08.2024 г.
Принята к публикации 28.08.2024 г.

Received 13.08.2024
Revised 23.08.2024
Accepted 28.08.2024