

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 66.07 (043)

Қолжазба құқығында

ЖЫЛҚЫБЕК МАҒИРА

**Метанның терең тотығуындағы оксидті катализаторларының
белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру заңдылықтары**

8D07101 – Мұнайхимия

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми кеңесші:
химия ғылымдарының кандидаты,
қауымдастырылған профессор
Т.С. Байжуманова

Шетелдік ғылыми кеңесші:
химия ғылымдарының докторы, профессор
"Демокрит" Ұлттық ғылыми зерттеу орталығының
наноғылым және нанотехнология институты
(Афины, Грекия) G.G. Xanthopoulou

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2026

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
АНЫҚТАМАЛАР	5
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	6
КІРІСПЕ	7
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	14
1.1 Метанды терең тотықтыру арқылы СО-ны және қалдық көмірсутектерді каталитикалық әдістермен тазарту	14
1.2 Асыл металдар негізіндегі синтезделген катализаторларда метанды толық тотықтыру	16
1.3 Марс – ван Кревелен механизмімен оксидтік жүйелердегі метан мен басқа көмірсутектердің терең тотығуы	20
1.4 Co_3O_4 , Co/Al_2O_3 , $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ және Co/MgO негізінде синтезделген катализаторларда метанның толық жануы	23
1.4.1 Тұндыру әдісі арқылы синтезделген кобальт негізіндегі катализаторда метанның жануы	27
1.4.2 Co_3O_4 негізіндегі металл монолитті катализаторларында метанның жануы	28
1.5 Метанның каталитикалық парциалды тотығу (МКПТ) реакциясы кезіндегі зерттелген Ni және Co негізіндегі катализаторлар	29
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	32
2.1 Катализаторларды синтездеу	32
2.1.1 Термиялық өңдеу әдісімен катализаторларды синтездеу	32
2.2 Синтезделген катализаторларды физика-химиялық әдістермен зерттеу	33
2.2.1 Рентгенофазалық талдау	34
2.2.2 Инфрақызыл спектроскопия	34
2.2.3 Сканерлі электронды микроскоп	34
2.2.4 Меншікті беттік ауданды анықтау әдісі	35
2.2.5 Электронды парамагниттік резонанс	36
2.2.6 Термобағдарламаланған десорбция (ТБД) әдісі	36
2.2.7 Термобағдарламаланған тотықсыздану (ТБТ-Н ₂) әдісі.....	37
2.3 Синтезделген каталитикалық жүйелердің белсенділігін зерттеу	38
2.3.1 Метанның терең тотығу процесінің қондырғысы	38
2.3.2 Хроматографиялық талдау	40
2.4 Есептеулер	40
3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ	44
3.1 Әртүрлі температурада синтезделген Co-Mg үлгілердің құрамы мен құрылымы	44
3.2 Co-Mg оксидті катализаторлардың байланыс энергиясы және оттегіне реактивтілігі	54
3.3 Co-Mg оксидті катализаторлардың метанды терең	

	тотықтырудағы каталитикалық белсенділігі	62
3.4	Co-Mg оксиді катализаторлардың яғни Co_1Mg_1 , Co_2Mg_1 , Co_4Mg_1 және C_3O_4 үлгілердің фазалық құрамы мен құрылымы	71
3.5	Co_1Mg_1 , Co_2Mg_1 , Co_4Mg_1 және C_3O_4 үлгілердің оттегіне реактивтілігі	82
3.6	Co_1Mg_1 , Co_2Mg_1 , Co_4Mg_1 және C_3O_4 үлгілердің тотығу-тотықсыздану зерттеуі	89
	ҚОРЫТЫНДЫ	93
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	95

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста стандарт талаптарына сәйкес келесі нормативтік сілтемелер пайдаланылды:

МемСТ 13646-68 Дәл өлшеуге арналған сынапты шыны термометрлер, техникалық шарттар.

МемСТ 26703-93 Газды хроматографтар, Жалпы техникалық талаптар және зерттеу әдістері.

МемСТ 7.9-95 Кітапханалық және баспа ісінің ақпараттық стандарттар жүйесі. Реферат және аңдатпа, жалпы талаптар.

МемСТ 25336-82 Зертханалық шыны ыдыс пен құралдар. Типтері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МемСТ 8.563-2009 Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері (әдістері).

МемСТ 6.38–90 Ұйымдастырушылық-жарлықтық құжаттама жүйесі. Құжаттаманың сәйкестендірілген жүйелері. Құжаттарды рәсімдеуге қойылатын талаптар.

МемСТ 2922-91 Градуирленген пипеткалар. Зертханалық шыны ыдыс. ҚРСТ ИСО/МЭК 17025-2007 Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Сынық және калибрлік зертханалар біліктілігінің жалпы талаптары.

МемСТ 8.315-97 Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері, негізгі ережелер. Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе.

МемСТ 7.32–2001 Ғылыми–зерттеу жұмысы жөніндегі есеп. Ресімдеу құрылымы мен ережелері. Ақпарат, кітапхана және баспа істері жөніндегі стандарттар жүйесі.

МемСТ 1770-74 Зертханалық өлшегіш шыны ыдыстар. Мензуркалар, цилиндрлер, колбалар, сынауықтар. Жалпы техникалық шарттар.

МемСТ 6709-72 Дистилденген су.

МемСТ 31610.30-1-2017 30-1 бөлім. Резистивті электр желілік жылытқыштар. Жарылу қаупі бар жерлер, жалпы талаптар және сынақтарға қойылатын талаптар.

МемСТ 20292-74 Сыйымдылығы 100, 200, 500, 1000 мл өлшегіш колбалар, техникалық шарттар.

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар мен аудармалар қолданылған:

Метан – әртүрлі химиялық қосылыстарды синтездеу үшін қолданылатын көміртегі тотығы мен сутегі қоспасы, заманауи синтетикалық отын.

Катализатор – химиялық реакция жылдамдығына әсер етіп процесті тиімді жолмен жүргізуге көмектесетін, бірақ реакция соңында бастапқы қалпын сақтап қалатын химиялық зат.

Кобальт оксиді – бейорганикалық қосылыстар, CoO формуласы бар кобальт металл оксиді, суда ерімейтін қою жасыл (дерлік қара) кристалдар.

Магний оксиді (күйдірілген магнезия) – MgO формуласы бар химиялық қосылыс, суда аз еритін ақ кристалдар, өрт және жарылысқа төзімді. Негізгі оксидтер класына жатады. Негізгі формасы-минерал периклаз.

Шпинель – бұл текше сингония минералы, аралас магний және алюминий оксиді MgAl_2O_4 . Ол минералды қоспалармен түрлі түстермен боялған: қоңыр, қара, қызғылт, қызыл, көк.

Қатты ерітінді – бұл екі немесе бірнеше компоненттерден тұратын біртекті қатты зат, олардың концентрациясы біртектілікті бұзбай өзгертілуі мүмкін. Минералдардың көпшілігі қатты ерітінділер.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

МвК	– Марс-ван Кревелен механизмі
СТГ	– сығылған табиғи газ
ЖЖӘ	– жаһандық жылыну әлеуеті
ТГЖК	– табиғи газбен жүретін көлік
ТГЖКҚХҚ	– Табиғи газбен жүретін көлік құралдарының халықаралық қауымдастығы
АТК	– ашық тізбектегі кернеу
БЫС	– бастапқы ылғалды сіңдіру
ЖС	– жану синтезі
ФТИҚС	– Фурье түрлендіруінің инфрақызыл спектроскопиясы
ЛҚА	– Льюистің қышқылдық аймақтары
ГСКЖ	– газдың сағаттық көлемдік жылдамдығы
МКПТ	– Метанның каталитикалық парциалды тотығуы
БФА	– Бисфенол А
ЭЖБҚ	– эндокриндік жүйені бұзатын қосылыстар
ПМС	– пероксимоносульфаты
ПДС	– пероксидисульфат
ЖТП	– жетілдірілген тотығу процесі
МТТ	– метанның терең тотығуы
РФТ	– рентгенофазалық талдау
СЭМ	– сканерлі электронды микроскопия
БЭТ	– Брунауэр-Эммет-Теллер әдісі
ИҚС	– инфрақызыл спектроскопия
ЭПР	– электронды парамагниттік резонанс
ТБД	– термобағдарламаланған десорбция
ТБТ-Н ₂	– термобағдарламаланған тотықсыздану
ГХ	– газ хроматографы
АКҚ	– ағынды катализдік қондырғы
БРҚ	– бастапқы реакция қоспасы
БТ	– блокты тасымалдағыш
ГШР	– газ шығынын реттегіш
ҚР	– қысым реттегіш
КША	– когерентті шашырау аймақтары
ж.ж.	– жұтылу жолағы
д.м.	– дифрактограмма
W	– шығым
сағ	– сағат
с	– секунд
G _T	– T температурадағы реакцияның Гиббс энергиясы
нм	– нанометр
мл	– миллилитр
W	– көлемдік жылдамдық
T	– температура

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс Co-Mg негізінде түзілетін композиттік материалдарда метанның терең тотығуы үшін оксидті катализаторларды синтездеуге, оларды жан-жақты талдау әрі белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру және сынақтан өткізуге арналған.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қазіргі кезеңде атмосфералық ауаның ластануы мен климаттың өзгеруі жаһандық деңгейдегі өзекті экологиялық мәселелердің бірі болып отыр. Парниктік газдардың ішінде метан (CH_4) ерекше орын алады, себебі оның жаһандық жылыну потенциалы көмірқышқыл газымен салыстырғанда бірнеше есе жоғары. Метан атмосфераға мұнай-газ өндіру және тасымалдау процестерінде, көмір шахталарында, қатты тұрмыстық қалдықтардың ыдырауында, ауыл шаруашылығында, сондай-ақ автокөлік және энергетикалық қондырғылардың пайдаланылған газдары құрамында бөлінеді. Метанның атмосферада жинақталуы тек парниктік әсерді күшейтіп қана қоймай, сонымен қатар тропосфералық озон түзілуіне ықпал етеді, бұл адам денсаулығына және экожүйелерге кері әсерін тигізеді.

Ірі өнеркәсіптік және урбандалған аймақтарда, соның ішінде Алматы қаласында атмосфералық ауаның сапасы күрделі экологиялық мәселе болып отыр. 2024 жылы IQAir халықаралық ұйымының деректері бойынша Алматы қаласы ауаның ластану деңгейі жоғары ірі қалалардың қатарына енді. Мұндай жағдай көлік құралдарының көптігімен, отын сапасымен және өнеркәсіптік шығарындылармен байланысты. Атмосферадағы метан, көміртегі оксиді, азот оксидтері және ұшпа көмірсутектердің жоғары концентрациясы экологиялық тәуекелді арттырады. Сондықтан газ тәрізді көмірсутектерді, әсіресе метанды тиімді залалсыздандыру өзекті ғылыми-техникалық міндет болып табылады.

Метанның терең каталитикалық тотығуы ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) – оны зиянсыз өнімдерге айналдырудың ең тиімді әдістерінің бірі. Алайда метан молекуласындағы C–H байланысының жоғары беріктігі (≈ 435 кДж/моль) оның активтенуін қиындатады және жоғары температураны талап етеді. Осыған байланысты төмен температурада жоғары каталитикалық белсенділік пен тұрақтылық көрсететін жаңа тиімді катализаторларды әзірлеу қажеттілігі туындайды.

Қазіргі уақытта метанды тотығу реакцияларында платина тобы металдарына негізделген катализаторлар – Pt, Pd және Rh – жоғары белсенділік танытады. Дегенмен, олардың қымбаттығы, сиректігі және күкіртті қосылыстарға сезімталдығы өнеркәсіптік ауқымда кеңінен қолданылуын шектейді. Осы тұрғыдан алғанда, өтпелі металдар оксидтері негізіндегі катализаторлар экономикалық және технологиялық жағынан тиімді балама болып табылады.

Әсіресе кобальт оксиді (Co_3O_4) шпинель құрылымды жүйелер метанның төмен температурадағы тотығу реакциясында жоғары белсенділік көрсететіні әдеби деректерде дәлелденген. $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ тотығу-тотықсыздану жұбының болуы және торлық оттегінің қозғалғыштығы реакцияның Марс–ван Кревелен механизмі бойынша жүруіне жағдай жасайды. Сонымен қатар, кобальт

оксидінің беттік оттегі түрлері метан молекуласының алғашқы активтену сатысын жеңілдетеді. Алайда таза Co_3O_4 жүйелерінің термиялық тұрақтылығы мен құрылымдық беріктігін арттыру, сондай-ақ олардың текстуралық сипаттамаларын оңтайландыру мақсатында модификациялау қажеттілігі туындайды. Осыған байланысты MgO енгізу арқылы Co-Mg аралас оксидті шпинель жүйелерін алу перспективалы бағыт болып табылады. Mg^{2+} катиондарының енгізілуі нәтижесінде кристалдық тор параметрлері өзгереді, металл иондарының таралуы реттеледі және оттегінің беткі формаларының концентрациясы артады. Бұл өз кезегінде катализатордың белсенді орталықтарының санын көбейтіп, метанның активтену энергиясын төмендетуге ықпал етеді.

Co-Mg жүйелерінде фазалық құрамның, дисперстіліктің, беттік ауданның және оттегінің қозғалғыштығының өзгеруі каталитикалық белсенділікке тікелей әсер етеді. Mg модификациясы катализатордың термиялық тұрақтылығын арттырып, агломерация процесін баяулатады және ұзақ мерзімді жұмыс істеу қабілетін жақсартады. Сонымен қатар, аралас шпинель құрылымының түзілуі редокс-қасиеттерді оңтайландырып, реакция барысында белсенді оттегінің үздіксіз регенерациялануын қамтамасыз етеді.

Осылайша, Co-Mg оксидті жүйелері негізінде метанды терең каталитикалық тотықтыруға арналған тиімді катализаторларды синтездеу, олардың физика-химиялық қасиеттерін (фазалық құрам, текстуралық сипаттамалар, тотығу-тотықсыздану қасиеттері) кешенді зерттеу және белсенділікпен өзара байланысын анықтау қазіргі заманғы экологиялық және технологиялық талаптарға толық сәйкес келеді. Бұл зерттеу нәтижелері автокөлік шығарындыларын, табиғи газды өңдеу процестерін және өнеркәсіптік газ қоспаларын тазарту жүйелерін жетілдіруге ғылыми негіз бола алады. Сонымен қатар, алынған нәтижелер атмосфералық ауаның сапасын жақсартуға және парниктік газдардың көлемін төмендетуге бағытталған экологиялық стратегияларды жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты. Метанның терең тотығуындағы Co-Mg негізінде түзілетін жаңа жоғары эффективті және термотұрақты құрамында Pt , Pd және Rh сияқты асыл металдары жоқ катализаторларды синтездеу, оларды жан-жақты талдау, әрі белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру заңдылықтарын зерттеу.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:

1. Метанның терең тотығуы үшін термиялық өңдеу әдісі арқылы құрамында асыл металдары жоқ $\text{Co:Mg} = 1:1$, $\text{Co:Mg} = 2:1$ және $\text{Co:Mg} = 4:1$ қатынасындағы оксидті катализаторларды синтездеу.

2. Синтезделген катализаторлардың термиялық өңдеу барысында фазалық құрамы, құрылымы, морфологиясы және оттектік қасиеттері өзгеру заңдылықтарын ИҚ-спектроскопия, СЭМ, РФТ, БЭТ, ЭПР, ТБД және ТБТ- H_2 әдістері арқылы кешенді зерттеу. Алынған нәтижелер негізінде катализаторлардың белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру заңдылықтары анықталады.

3. Синтезделген катализаторлардың жоғары температуралық өңдеу кезіндегі фазалық өзгерістерін, тотығу-тотықсыздану қасиеттерін және термиялық тұрақтылығын зерттеу.

4. Метанды терең тотықтыру үрдісін жүргізудің технологиялық параметрін, температураны өзгерту арқылы оңтайлы жағдайларын анықтау.

Зерттеу нысандары: Метанды терең тотықтыру және термиялық өңдеу әдісімен дайындалған оксидті катализаторлар.

Ғылыми зерттеу пәні. Метанды терең тотықтыру үшін құрамында асыл металдары жоқ жоғары тиімді оксидті катализаторларды синтездеу, әрі белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру үрдісі, сондай-ақ олардың физика-химиялық қасиеттері мен каталитикалық эффектілігін зерттеу.

Зерттеу әдістері: Синтезделген үлгілер келесі физика-химиялық әдістерді қолдану арқылы зерттелді: инфрақызыл спектроскопия (ИҚС), сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ), рентгенофазалық талдау (РФТ), меншікті беттік ауданды анықтау (БЭТ), электронды парамагниттік резонанс (ЭПР), температуралы-бағдарламаланған десорбция (ТБД) және температуралы-бағдарламаланған тотықсыздану (ТБТ-Н₂). Сондай-ақ синтезделген катализаторларды зертханалық автоматтандырылған ағынды катализдік қондырғыда сынақтан өткізу жүргізілді. Реакцияның өнімдері газды хроматография (ГХ) әдісімен талданды.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы мен нәтижелері:

1. Алғаш рет фазалық құрамды зерттеу катализатор бөлшектерінің мөлшері мен морфологиясының өзгеруімен MgCo₂O₄ шпинелінен 650-1000°C қатты CoO-MgO ерітіндісіне термиялық өңдеу температурасының жоғарылауымен фазалық ауысудың болуын растады. Термиялық өңдеудің төмен температурасында үлгілердің құрамында Co²⁺_{Td} аз мөлшерде болады, бұл сәйкестік Co₃O₄ шпинельдері, олар MgCo₂O₄ қатты ерітіндіге ауысқан кезде азаятындығы дәлелденді.

2. Алғаш рет фазалық ауысу ағынынан төмен температурада күйдірілген үлгілердің ТБТ әдісімен төмен температуралы аймақта оттегінің тотықсыздануының екі шыңы анықталды:

- Бірінші шың (420–470°C) – Co³⁺_{Oh} шпинельдік құрылымының Co²⁺_{Oh} құрылымындағы CoO-ға өтуіне сәйкес келеді.

- Екінші шың (540–620°C) – CoO-ның Co⁰-ге дейін тотықсыздануын көрсетті.

Фазалық ауысу температурасынан жоғары күйдірілген үлгілерде бірінші шың айтарлықтай әлсіреп, ал екінші шың 900–1100°C аралығында байқалды, бұл шынайы қатты ерітінді құрылымында CoO-ның Co⁰-ге дейін тотықсыздануына сәйкес келді.

3. 800-900°C температурада Mg_xCo_{2-x}O₄ шпинелінің қатты ерітіндіге (Co, Mg)O фазалық ауысуы барлық қарастырылған Co:Mg қатынасы мен температура диапазонында байқалады. Төмен температуралы Co-Mg үлгілеріндегі текше фазасы анионды модификацияланған паракристалды жүйе

болып табылды және бастапқы Co:Mg қатынасына аз тәуелді және шпинель ыдыраған кезде ғана Вегар заңына бағынатын "шынайы" қатты ерітінді түзілді.

4. Метанның терең тотығу реакциясындағы синтезделген катализаторлардың белсенділігін зерттеу шпинель негізіндегі үлгілердің жоғары белсенділігін және реакцияның активтену энергиясының термиялық өңдеу температурасымен сызықтық корреляциясын көрсетті. Шпинельден шынайы қатты ерітіндіге ауысқан кезде активтендіру тосқауылының өзгеруінің салыстырмалы түрде төмен мәні олардың белсенді орталықтарының табиғатының ұқсастығын көрсетеді. Алынған активтену энергиясының мәндері Co–Mg оксидтік жүйелерінің құрамы мен олардың термоөңдеу температурасына тәуелділігінің жалпы заңдылықтарына сәйкес келді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1. Метанның терең тотығуы үрдісіне арналған құрамында асыл металдары жоқ, қолжетімді әрі жоғары тиімді Co–Mg оксидті катализаторлары синтезделді. Катализаторлар термиялық өңдеу әдісімен дайындалып, Co:Mg = 2:1 және Co:Mg = 1:1 мольдік қатынастарындағы үлгілер зерттелді. Нәтижесінде синтезделген катализаторлардың құрамында асыл металдардың болмауына қарамастан, метанның терең тотығу реакциясында жоғары белсенділік көрсететіні анықталды.

2. Шпинельдің қатты ерітіндіге ауысуы термобағдарламаланған тотықсыздану-Н₂ профильдерінің өзгеруіне алып келді: бірінші шың (410–420°C) айтарлықтай төмендеді, ал екінші шың жоғары температуралар аймағына елеулі ығысып, 1010–1080°C аралығында максимумға жетіп, осы екінші шың аймағы алғаш рет анықталды және 800-900°C температурада Mg_xCo_{2-x}O₄ шпинелінің қатты ерітіндіге (Co, Mg)O фазалық ауысуы барлық қарастырылған Co:Mg қатынасы мен температура диапазонында байқалып, шпинель ыдыраған кезде ғана Вегар заңына бағынатын "шынайы" қатты ерітінді түзілді.

3. Метанның терең тотығуы CH₄:O₂:Ar реакциялық қоспасында жүргізілді, ұсынылған 50%Co-50%Mg катализаторы қолданылып элементтердің оңтайлы Co:Mg = 1:1 қатынасында CH₄ конверсиясы 600°C температурада 96,6%-ті құрады.

Зерттеу нәтижелерінің теориялық және практикалық маңыздылығы. Метанның терең тотығуы процесінде қалдық көмірсутектерді каталитикалық әдістермен тазарту, экологиялық проблеманы шешуге - мотор отындарының көмірсутек құрамын жақсарту және пайдаланылған газдардың улы компоненттерін бейтараптандыру арқылы автокөліктің пайдаланылған газдарын тазартуға арналған аса маңызды экономикалық және экологиялық мәселелердің бірі болып табылады. Зерттеулерді орындау нәтижесінде метанды терең тотықтыру үшін жаңа буынды жоғары температурада термотұрақты әрі активтілігін жоғалтпайтын, оксидті катализаторлар дайындалды. Катализаторлар зертханалық қондырғыда сынақтан өткізілді.

Жаңа оксидті катализаторларды, сондай-ақ метанның терең тотығуы үрдісінде қалдық көмірсутектерді тазартудың қолайлы технологиялық

шарттарын әзірлеу мұнайхимиясына, іргелі және қолданбалы катализге қосылған үлес болып табылады.

Сонымен қатар, зерттеу нәтижелерінің практикалық маңыздылығы метанды терең тотықтыру үшін және алдағы уақытта CO-ны және CH₄, SO₂, NO, қалдық көмірсутектерді толықтай тазартуға көшу үшін арзан, құрамында Pt, Pd және Rh сияқты асыл металдары жоқ катализаторларды пайдалану экономикалық жағынан тиімді. Орындалған зерттеу жұмысының деңгейі Қазақстанда және алыс шетел журналдарында шыққан ғылыми жарияланымдармен апробацияланған нәтижелермен расталады.

Зерттеудің нәтижелері метанды терең тотықтыру үрдісінің механизмін түсіну үшін маңызды сонымен қатар, CO-ны және CH₄, SO₂, NO, қалдық көмірсутектерді толықтай тазарту үшін катализаторларды дайындаудың және көмірсутек шикізатын яғни, метанды терең тотықтырудың теориялық негіздерін дамытуға үлкен үлес қосады. Алынған білім болашақта атмосфераның ластану проблемаларын шеше отырып, қоршаған ортаны едәуір тазартуға мүмкіндік беретін нәтижелерді коммерцияландыруға алып келеді.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми бағдарламалармен байланысы.

Диссертациялық жұмыс «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» тотығу катализ зертханасында жүргізілген ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарларына сәйкес орындалды: AP08052090 «Бағалы тауарлы өнімдерді синтездеу үшін реттелетін қасиеттері бар катализдік жүйелерді жасау» 2020-2022ж; AP14869966 «Келешекте көміртекті бейтараптылыққа өту үшін "көгілдір" сутегін катализдік синтездеудің теориялық аспектілерін дамыту» 2022-2024 ж.; AP19677006 «Биоспирттер негізіндегі жаңартылатын шикізаттар - биометанол, биоэтанол және биопропанолды бағалы мұнай-газ химиясының өнімдеріне катализдік өңдеу» 2023-2025 ж.;

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша жалпы 8 жұмыс жарық көрген, соның ішінде:

- Web of Science және Scopus деректер базасына сәйкес нөлдік емес импакт-факторы (IF = 4,501; Q = 2; процентиль 78) халықаралық журналдағы 2 мақала;

- Қазақстан Республикасының Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті ұсынған ғылыми баспаларында 1 мақала;

- ҚР пайдалы модельге патенті №10113, №4, 24.01.2025

- «ТМД-ның Үздік Жас Ғалымы» конкурсында 1 мақала, «Үздік жас ғалым 2025» және «I-дәрежелі диплом» алынды.

- Халықаралық ғылыми конференцияларда 3 тезис баяндамалары.

Ғылыми басылымдарды жазуға докторанттың қосқан үлесі:

1. M. Zhylybek, B. Khussain, A. Sass, I. Torlopov, T. Baizhumanova, S. Tungatarova, A. Brodskiy, G. Xanthopoulou, K. Rakhmetova, R. Sarsenova, K. Kassymkan and Y. Aubakirov., et al. Cobalt–Magnesium Oxide Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons // Catalysts, 2024, 14(2), 136. <https://doi.org/10.3390/catal14020136>. Q2. Percentile 78. IF 4,501.

(Концептуализация, мәліметтерді қорыту, зерттеу, ресурстар, бағдарламалық қамтамасыз ету, бастапқы нұсқаны жазу).

2. B. Khussain, A. Sass, A. Brodskiy, K. Rakhmetova, I. Torloпов, M. Zhylykybek, T. Baizhumanova, S. Tungatarova, A. Khussain, M. Zhurinov, A. Kenessary, R. Tyulebayeva, A. Logvinenko and Y. Narimanov., et al. Patterns of Formation of Binary Cobalt–Magnesium Oxide Combustion Catalysts of Various Composition // *Catalysts*, 2024, 14(7), 425; <https://doi.org/10.3390/catal14070425> Q2. Percentile 78. IF 4,501. (Концептуализация, мәліметтерді қорыту, зерттеу, ресурстар, бағдарламалық қамтамасыз ету, бастапқы нұсқаны жазу).

3. T. Baizhumanova, M. Zhumabek, G.N. Kaumenova, S.A. Tungatarova, X. Zhang, N. Talasbayeva, M. Zhylykybek, G. Xanthopoulou, A.Y. Tolembek., Catalytic Reforming of Biogas to Produce Environmentally Friendly High Effective Fuels // *Chemical Engineering Transactions*. - 2022. Vol. 94, P. 985-990. IF 0,76. Q3. Percentile 28. <https://doi.org/10.3303/CET2294164>. ЦУР 7: Доступная и чистая энергия. (Әдеби шолу дайындау, тәжірибелік мәліметтерді алу, нәтижелерді өңдеу және сипаттау).

4. M. Zhylykybek, T.S.Baizhumanova, S.A. Tungatarova, M.K. Erkibaeva, G.G.Xanthopoulou., et al. Regularities of stabilization of the active component of oxide catalysts in deep oxidation of methane // *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology*. Vol. 3. 456. 2023. P. 71–83. <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.178>. (Әдеби шолу дайындау, тәжірибелік мәліметтерді алу, нәтижелерді өңдеу және сипаттау).

5. Жылқыбек М., Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Сасс А.С., Торлопов И.И., Аубакиров Е.А. Метанның терең тотығуы үшін оксид катализаторын дайындау әдісі // ҚР пайдалы модельге патенті №10113. Бюл. №4, 24.01.2025 жарияланған.

6. Жылқыбек М., Байжуманова Т.С. Көмірсутектердің толық тотығу процестеріне арналған кобальт – магний оксидінің катализаторлары // Халықаралық конкурс «Лучший молодой ученый» “Endless Light in Science” 2024. P. 214-222. <https://DOI 10.24412/2709-1201-2024-3119-3-11> (Әдеби шолу дайындау, тәжірибелік мәліметтерді алу, нәтижелерді өңдеу және сипаттау).

Ғылыми конференциялар мен съездердің баяндамаларының материалдарын жазуда докторанттың қосқан үлесі (тәжірибелік мәліметтерді алу және сипаттау, талдау нәтижелерін өңдеу және талқылау, тезисті жазу):

1. Жылқыбек М., Байжуманова Т.С., Xanthopoulou G.G. Метанның терең тотығуындағы оксидті катализаторларының белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру заңдылықтары. «Фараби әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференция материалдары. – Алматы, 2023. – P. 281.

2. Жылқыбек М., Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Xanthopoulou G.G. Закономерности стабилизации фазы активного компонента оксидных катализаторов в глубоком окислении метана // Материалы IX Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. – Новосибирск, 2023. – P. 301.

3. Жылқыбек М., Байжуманова Т.С., Xanthoroulou G.G., Тунгатарова С.А., Шораева К., Сарсенова Р. Закономерности стабилизации фазы активного компонента оксидных катализаторов в глубоком окислении метана // Материалы X Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. – Алматы, 2024. – Р. 207.

Автордың жеке үлесіне әдеби зерттеулерді талдау, жұмыстың эксперименттік бөлімін орындау, физика-химиялық әдістерді талдау, алынған эксперименттік мәліметтер мен қорытындыларды жалпылау және түсіндіруді жатқызуға болады.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, әдеби шолудан, тәжірибелік бөлімнен, нәтижелер және тәжірибелік бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертация 113 беттен, 12 кестеден, 46 суреттен, 272 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Алғыс. Автор өзінің ғылыми жетекшілеріне: х.ғ.к., қауымдастырылған профессор Байжуманова Т.С., х.ғ.д., профессор Xanthoroulou G.G., х.ғ.к., Сасс А.С. және кіші ғылыми қызметкер Торлопов И.И. қолдаулары, құнды кеңестері, тәлімгерліктері және автордың жас ғалым ретінде кәсіби дамуына елеулі үлес қосқаны үшін алғыс білдіреді.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Метанды терең тотықтыру арқылы СО-ны және қалдық көмірсутектерді каталитикалық әдістермен тазарту

Әлемдегі халық санының өсуі мен экономиканың қарқынды дамуы энергияға деген сұраныстың тұрақты түрде артуына себеп болып отыр. Қазіргі таңда жыл сайын өндірілетін энергияның шамамен 80% мұнай, көмір, табиғи газ сияқты қазба отындары арқылы қамтамасыз етіледі. Алайда, осы қазба отындарын жандыру нәтижесінде көмірқышқыл газының үлкен көлемі бөлінеді, бұл өз кезегінде жоғары температура, климаттың өзгеруі және басқа да экологиялық мәселелерге әкеледі [1]. Сол себепті экологиялық қауіпсіз, тиімді және балама энергия көздерін зерттеу қазіргі заманғы мемлекеттік саясатта маңызды орын алып, өнеркәсіптік және ғылыми зерттеулердің негізгі бағыттарының бірі болып отыр. Автокөлік қазіргі таңда атмосфералық ауаның ластануына ең көп үлес қосатын көздердің бірі болып саналады. Жыл сайын автокөліктерден бөлінетін пайдаланылған газдар құрамында миллиондаған тонна зиянды заттар атмосфераға таралады. Ірі қалалардағы ауаның ластануының шамамен 70-80% көлік құралдарының үлесіне тиесілі. Мысалы, Алматы қаласында автокөліктерден жылына 150 мың тоннадан астам көміртегі оксиді, шамамен 30 мың тонна көмірсутектер және 12 мың тоннаға жуық көмірқышқыл газы бөлінеді. Атмосфераның ластану деңгейіне әсер ететін маңызды факторлардың бірі – жанармай сапасы, себебі пайдаланылған газдардың құрамы мен көлемі соған тікелей байланысты. Автомобиль бензинінің түрлері мен олардың жану өнімдерінің уыттылығы негізінен оның көмірсутектік құрамымен, әсіресе бензол, ароматты көмірсутектер және олефиндердің мөлшерімен анықталады [2].

Бензол ерекше қауіпті заттардың қатарына жатады, өйткені ол қозғалтқышта баяу жанып, жоғары ұшқыштық қасиетке ие және табиғи жағдайда химиялық тұрғыдан тұрақты болып келеді. Оның жануы кезінде күшті канцерогенді зат – бензипрен ($C_{20}H_{12}$) түзіледі, 1 литр бензин жанғанда пайдаланылған газдарда 81 мкг-ға дейін бензипрен пайда болуы мүмкін. Бензин құрамындағы ароматты көмірсутектердің үлесі неғұрлым жоғары болса, жану температурасы да соғұрлым артып, нәтижесінде пайдаланылған газдардағы азот оксидтерінің мөлшері көбейеді. Атмосферадағы бензолдың 75%-тен астамы автокөлік шығарындыларынан келеді. Сонымен қатар, бензол қозғалтқышқа көміртегі тотығының түзілуін күшейтіп, пайдаланылған газдардағы күйе мөлшерін арттырады, бұл өз кезегінде қозғалтқыштың тозуын жеделдетеді және оның қызмет ету мерзімін қысқартады [3].

Өйткені әлемнің мұнайға тәуелділігі туралы алаңдаушылықтың артуы табиғи газды тиімдірек пайдалануға үлкен қызығушылық тудырды [4]. Басқа қазба отындарымен салыстырғанда табиғи газдың салыстырмалы түрде мол қоры, көміртегі сыйымдылығының төмендігі және отын тиімділігінің жоғарылауының артықшылықтары бар. Табиғи газбен жүретін көліктер ұқсас газбен жүретін көліктерге қарағанда 85% - ға аз NO_x , 70% - ға аз реактивті көмірсутектер және 70% - ға аз СО шығарады. Қазіргі уақытта сығылған табиғи

газ (СТГ) қозғалтқыштары көлік құралдарына кеңінен қолданылады. Дегенмен, табиғи газдың негізгі құрамдас бөлігі CH_4 болып табылады, ол CO_2 -ге қарағанда күштірек парниктік газ болып табылады, оның жаһандық жылыну әлеуеті (ЖЖӘ) CO_2 -ден 72 есе (20 жыл ішінде) жоғары [5]. Көлік құралдарынан CH_4 шығарындылары маңызды экологиялық мәселеге айналды және барған сайын назар аударуда [6, 7]. Сондықтан көлік құралдарының пайдаланылған газдарындағы конверсияланбаған CH_4 -ды кейінгі өңдеу өте маңызды болды. CH_4 молекуласының жоғары тұрақтылығына және СТГ көліктерінің пайдаланылған газдарының төмен температурасына байланысты (сирек 500°C -тан жоғары), қалыпты тотығу процесі разрядталған CH_4 өңдеу үшін тиімді емес [8].

Сонымен қатар, табиғи газбен жұмыс істейтін автокөліктерді кеңінен енгізу көлік секторынан бөлінетін парниктік газдарды азайтудың тиімді жолдарының бірі ретінде қарастырылады. Мұндай көліктерді пайдалану көмірқышқыл газы (CO_2), азот оксидтері (NO_x), түтін газдары мен көмірсутектердің шығарындысын төмендетуге мүмкіндік береді [9]. Алайда, табиғи газбен жүретін көліктер санының артуы қозғалтқыштан шығатын пайдаланылмаған метанның (шамамен 1%) бөлінуін бақылауды қажет етеді, себебі метан табиғи газдың құрамдас бөлігі болып табылады және күшті парниктік әсерге ие (100 жылдық кезеңде оның әсері CO_2 -ден шамамен 25 есе жоғары). Бұл қосылыстың химиялық тұрақтылығы жоғары және түтін газдарындағы концентрациясы төмен (<1 көлемдік пайыз) болғандықтан, оны бейтараптандыру үшін төмен температурада жүретін каталитикалық тотығу процесі ең қолайлы шешімдердің бірі болып саналады. Бұл өңдеу қозғалтқыштың құнын айтарлықтай арттырмауы үшін таңдалған катализатор қол жетімді, экономикалық инвестициямен жоғары белсенділікті көрсетуі керек [10].

Сондай-ақ метан - 100 жыл ішінде жаһандық жылыну бойынша шамамен 28% болатын қуатты парниктік газ және ол барлық парниктік газдардың жалпы радиациялық әсерінің шамамен 20% құрайды, барлық антропогендік көздерден энергия өндіру және тасымалдау метанның ең көп шығарындыларын шығаратын екі сектор болып табылады [11, 12]. Мұнай өңдеу зауыттары немесе табиғи газ зауыттары және табиғи газ қозғалтқыштары сияқты қондырғылар әдетте осы молекуланың жоғары тұрақтылығына байланысты жойылуы қиын метанның төмен концентрациясын шығарады [13]. Бұл газдар әдетте төмен және орташа температурадағы үлкен ағындармен сипатталатындықтан, каталитикалық тотығу метан жанған кездегі шығатын газ шығарындыларын төмендетудің қолайлы әдісі болып табылады [14].

Осыған орай соңғы жылдары өнеркәсіптік кәсіпорындар мен автокөліктердің газ шығарындыларын тазарту мәселесінің өзектілігі артуда, бұл ластанудың белгілі бір түрлерін азайтуға бағытталған әртүрлі технологиялардың дамуы мен әр тараптандырылуына әкеледі. Зиянды шығарындылардың түріне және ластану көздеріне байланысты тазарту әдістері сорбциялық, каталитикалық және мембраналық технологияларға, сондай-ақ олардың комбинацияларына негізделуі мүмкін [15]. Қазіргі таңда тазарту және

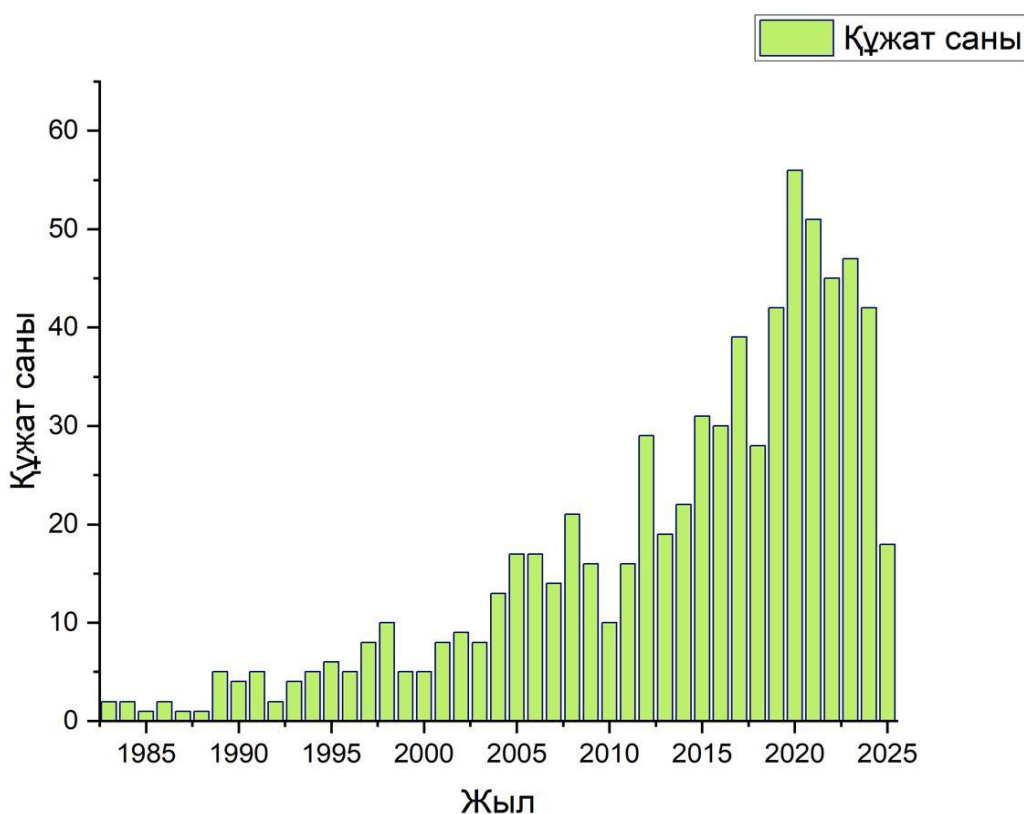
жою технологиялары арасында әртүрлі сұйық және қатты сорбенттер қолданысына негізделген, парниктік газдар шығарындыларын азайту мақсатындағы post-combustion көмірқышқыл газын ұстау технологиялары үлкен маңыздылыққа ие [16]. Дегенмен бұл технологияларды жылу құрылғыларының нақты түтін газдарында қолдану CO, NO_x, SO₂ және қалдық CH_x [17] сияқты қоспалар әсерінен болатын сорбенттердің жылдам дезактивацияланатынын көрсетті. Сол себепті газдарды нәтижесінде CO₂-ні ұстайтын каталитикалық әдістермен алдын-ала мұқият тазартуды қамтитын аралас технологияларды қолдану шығарындыларды азайту әдістерін дамытудың өзекті бағыттарының бірі болып табылады [18]. Осыған байланысты газды тазартудың тиімді, тұрақты және үнемді катализаторларын дайындау, атап айтқанда CO және қалдық көмірсутектерді жағу өте өзекті болып табылады.

1.2 Асыл металдармен синтезделген катализаторларда метанды толық жандыру

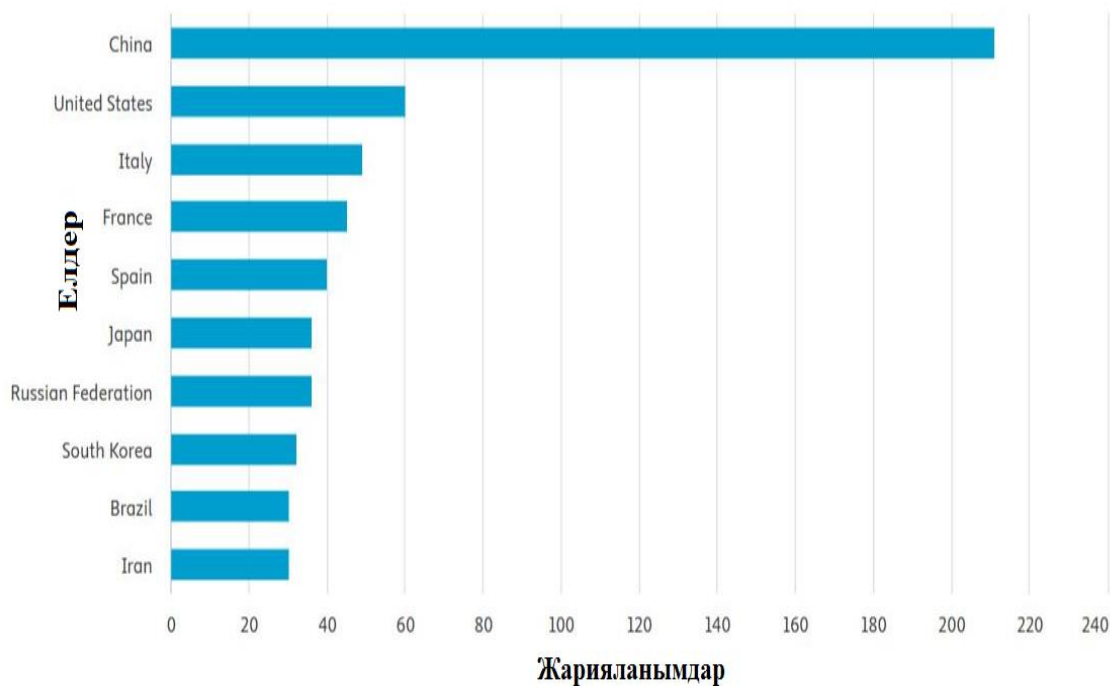
Негізінен метаннан тұратын көмірсутекті газ қоспасы болып табылатын табиғи газдың каталитикалық жануы (жалпы катализатор бетіндегі толық тотығу реакциясы ретінде анықталады) метанды салыстырмалы түрде төмен температурада көмірқышқыл газына айналдыра алатын перспективалы технология болып табылады. Бұл соңғы онжылдықта жан-жақты зерттелді. Бұл процеске деген қызығушылық екі себепке байланысты туындайды: электр энергиясын өндіру және ауаның ластануын азайту. Метанның каталитикалық жануы энергия үшін әдеттегі термиялық жануға тартымды балама ретінде атмосферадағы зиянды және / немесе парниктік газдар шығарындыларының деңгейін төмендету мақсатында қарастырылады [19]. Қазіргі уақытта тұрмыстық техника, каталитикалық қазандықтар, газ турбиналары және техникалық процестер каталитикалық жануды қолдану үшін коммерциялық әлеуетке ие [20]. Энергияны түрлендірудің жоғары тиімділігіне және ауаны ластаушы заттардың төмен шығарындыларына қол жеткізу үшін тұтану белсенділігі жоғары және қыздыруға төзімділігі жоғары катализатор әлі де шұғыл қажет [21]. Бүгінгі таңда қоршаған ортаны қорғау, денсаулық сақтау және энергетикалық қауіпсіздік саласындағы императивтер бүкіл әлемде табиғи газбен жүретін көліктердің (ТГЖК) қарқынды өсуіне ықпал етуде. 2012 жылдың соңында әлемде 16,7 миллионнан астам ТГЖК жұмыс істеді. Табиғи газбен жұмыс істейтін көлік құралдарының халықаралық қауымдастығының (ТГЖКҚХК) мәліметтері бойынша [22], 2003-2012 жылдардан бастап Бүкіл әлем бойынша ТГЖК-нің жылдық өсу қарқыны 21,6% - ға жетті, ал 2020 жылға қарай жолдарда 65 миллион ТГЖК болады. Табиғи газды автомобиль жасау үшін пайдалану бензин мен дизельге қарағанда айтарлықтай экологиялық артықшылықтар береді. Дегенмен, ТГЖК артықшылықтары ішінара жанбаған метанның шығарылуымен теңестіріледі. Метан – көмірқышқыл газына қарағанда жаһандық жылынуға көбірек ықпал ететін парниктік газ [23, 24]. Сондықтан ТГЖК-ден таусылған конверсияланбаған метанды азайту өте маңызды болады. Жанудың жоғарылауы және ұшқынның кешігуі сияқты дұрыс

жұмыс стратегиясы CH_x және CO шығарындыларының азаюына ықпал етуі мүмкін болса да, CH_4 шығарындыларының деңгейі әлі де жоғары және 2013 жылдан бастап күшіне енген Еуро-VI стандартына сәйкес келмейді. ТГЖК-ден CH_4 шығарындыларын одан әрі азайтуға CH_4 тотықсыздануын жақсарту үшін тотығу катализаторларының жетілдірілген жүйесін қолдану арқылы қол жеткізу керек. Метанның каталитикалық жануының электр энергиясын өндірудегі және метан шығарындыларын азайтудағы маңыздылығын ескере отырып, соңғы жылдардағы осы саладағы жарияланымдардың едәуір бөлігі метан реакциясының каталитикалық жануын қамтиды.

Осы тақырып бойынша негізгі шолулар әдебиеттерде қол жетімді, бұл шолулар 2025 жылға дейін жарияланды. Әсіресе каталитикалық ғылымда, нанотехнологияда және есептеу химиясында көптеген жетістіктер болған. АҚШ пен Италияның дәстүрлі метан жану қондырғылары мен электр станцияларынан басқа, соңғы жылдары Қытайдағы зерттеулер басым рөл атқарды, ал Жапония мен Франция да осы салада айтарлықтай өсуді көрсетті. 1-суретте Scopus мәліметтеріне сәйкес, соңғы жиырма жылдықта "метанның каталитикалық жануы" туралы мақалалардың жариялануы жыл сайын артып келе жатқанын көруге болады.



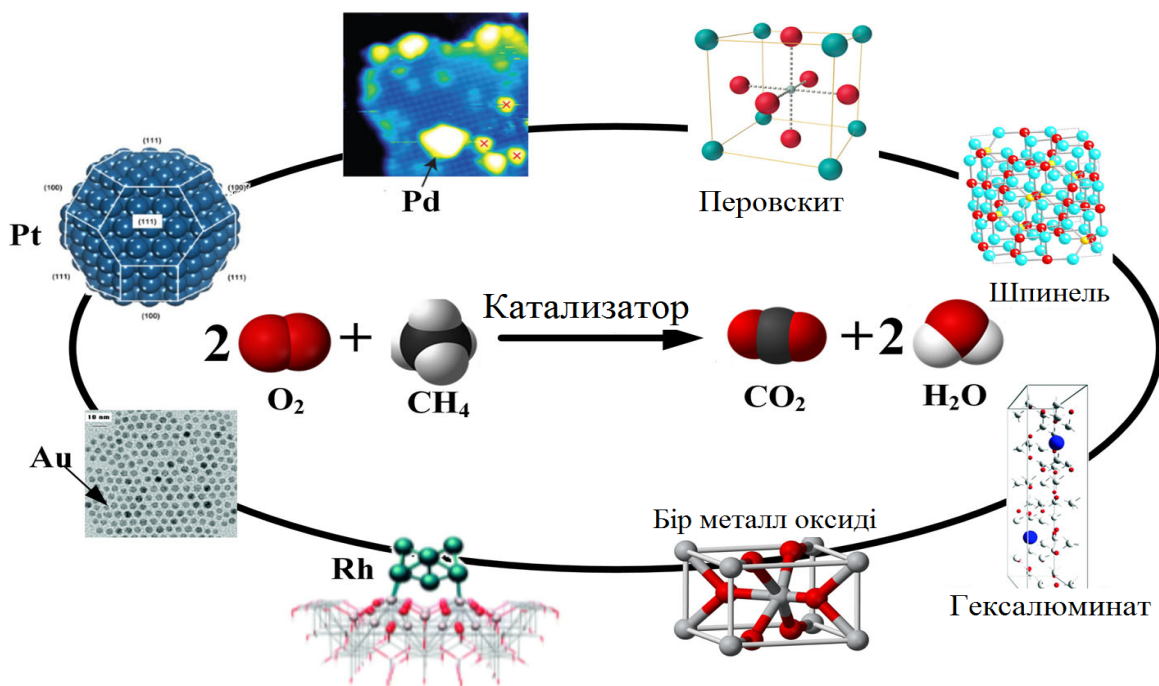
а



б

Сурет 1 – Метан жану реакциясына қатысты жарияланымдар:
 а) жарияланымдар саны б) жыл сайын үздік 10 баспа елдерінде жарияланған

Осылайша, осы зерттеу жұмысы бойынша метанның жанудағы әртүрлі катализаторларын қарастыру және әдебиеттерде бар ақпараттың мол байлығын пайдаланып метанның жануына қатысты маңызды аспектілерді анықтау болып табылады.



Сурет 2 – Метанды толық тотықтыруға қолданылатын катализаторлар

Сол үшін қарастырылған әдебиеттерге негізделе отырып алдымен асыл металл негізіндегі катализаторлардың, содан кейін әртүрлі металл оксиді катализаторларының принциптерін қарастыратын боламыз. Ең алдымен, палладий (Pd), платина (Pt), алтын (Au) және родий (Rh)-ді қолдайтын катализаторлардың қасиеттері туралы қарастырылады. Метанның толық тотығуына арналған әдебиеттерде көрсетілген асыл металл катализаторларына Pd, Pt, Au және т.б. жатады. Олардың ішінде метанның жануы үшін ең жоғары каталитикалық материалдар – бұл белсенді фазаның ең жоғары белсенділігі мен жақсы термотұрақтылығын көрсететін Pd катализаторлары, әсіресе Pd қолдайтын γ -Al₂O₃ катализаторлары. Сонымен қатар, биметалдық жүйелер, әсіресе Pd–Pt негізіндегі жүйелер де қарастырылды. Pd катализаторларының үлгісіндегі метанның жануы бұрыннан зерттелген [25]. Әдебиеттерде негізінен CH₄ тотығуына арналған Pd негізіндегі катализаторлардың ең белсенді күйі болып табылатын кейбір сәйкессіздіктер әлі де бар екеніне қарамастан (металл Pd, PdO немесе аралас фаза Pd⁰/PdO_x), тотығу катализаторлары ретінде Pd белсенді фазасы негізінен PdO ретінде анықталады [26]. Ол O₂ парциалды қысымына және реактивті газ қоспасының құрамына байланысты 650-850°C диапазонында Pd металына ыдырайтыны белгілі [25]. PdO-ның Pd-ге айналуы конверсияны төмендету арқылы каталитикалық реакцияға теріс әсер ететіні туралы айтылған. Алайда, CH₄ жану белсенділігі Pd-ден PdO-на дейін тотықсызданғаннан кейін қайтымды түрде қалпына келтірілді. Pd/Al₂O₃ метан жануының белсенді компоненттерінің табиғатын зерттеген. Оның зерттеуінде 127-ден 857°C-қа дейінгі метанның жану циклі (қыздыру және салқындату) бойынша қарастырылған [27]. Метан реакциясының жануы үшін белсенді Pd түрлерінің қасиеті температураға тәуелді. PdO түрлері реакция үшін өте маңызды, әсіресе реакция температурасы 677°C-тан төмен болса және осы температурадан жоғары болса, Pd реакцияны катализдей алады. Реакция циклі кезінде Pd оксидінің нанобөлшектерінің қайта құрылымдаудан және бірігуден өтеді, бұл екінші кезеңде төмен температурада жану белсенділігінің жоғарылауына әкеледі. Бұл метанның жануы, әсіресе төмен температурада, Pd оксиді бөлшектерінің мөлшеріне байланысты екенін көрсетеді. Ұсынылған қарама-қайшы механизмдерге қарамастан, палладийдің тотықсызданған және тотыққан түрлері (Pd⁰ және PdO_x) метанның тотығуын катализдейді, бірақ әртүрлі температурада тиімділігі де әртүрлі болған [28]. PdO_x-ның болуы және оттегі изотоптарымен жүргізілген көптеген тәжірибелер метанның толық тотығуы Марс – ван Кревеленнің (МвК) тотығу-тотықсыздану механизміне сәйкес жүретінін көрсетеді. Осы механизмге сәйкес, метанның диссоциациялануынан пайда болған CH_x түрлері PdO_x торлы оттегімен әрекеттесуі мүмкін және метан молекуласының бірінші C-H байланысының активтенуі жылдамдықты анықтайтын қадам болып шыққан [29].

Сонымен қатар басқа да әдебиеттерге негізделе отырып осы асыл металдармен синтезделіп алынған катализаторлардың белсенділігі қарастырылған, MeO_x/MA және Pd/MeO_x/Ni-Al/MA катализаторлары (MA-металл қорытпасынан жасалған торлар (фехралды, нихромды, тот баспайтын болат (SS)), Ni-Al/MA-шашыраған Ni-Al қабаты бар металл торлар) MeO_x

оксидтері Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ және $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, бұл катализаторларда екінші реттік тіректер синтезделіп, метанның тотығуында сыналған. Бұл жерде плазмалық тұндыру арқылы синтезделетін жүйелердің фазалық және химиялық құрамы өте күрделі болған. Байқалған фазалық және химиялық түрлендірулер фазалық және бөлшек құрамымен анықталуы мүмкін бастапқы оксидті ұнтақтар, плазма түзетін газдың шығыны және оның құрамы (осы факторлардың әсері болашақта зерттелуі мүмкін), ішкі қабатпен өзара әрекеттесу мүмкіндігі бойынша. Жабынның қасиеттері, әсіресе каталитикалық қасиеттері, жүйеге әсер ететін факторларды өзгерту арқылы әр түрлі болуы мүмкін [30,31].

Метанның тотығуында белсенді катализаторларды металл тіректерге плазмалық шашырату арқылы синтездеу мүмкіндігі көрсетілген. Палладиймен қоспаланбаған катализаторлар 500°C температурада метанның конверсиясы: Ni-Al/SS (11,8 %) > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{/Ni-Al/SS}$ (9,2 %) > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Ni-Al/фехрал}$ (5,5 %) > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{/Ni-Al/SS}$ (3,9 %) > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{/Ni-Al/SS}$ (3,9%) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Ni-Al/нихром}$ (1,5 %) > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Ni-Al/SS}$ (1,4 %) Pd/HC (0,5 %).

Палладий қоспасы бар үлгілер метанның терең тотығуы кезінде 500°C температурада конверсияға сәйкес мына сериялардан тұрған: Pd/Ni-Al/SS (97,7 %) > $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{/Ni-Al/SS}$ (95,3 %) > $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{/Ni-Al/SS}$ (88,9 %) > $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{/Ni-Al/SS}$ (51,1 %) > $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{/Ni-Al/фехрал}$ (30 %) > $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{/Ni-Al/нихром}$ (20,3 %) > Pd/SS (2 %) [30]. Сондықтан асыл әрі қымбат металдар қосылған катализаторлар метанның конверсиясында дерліктей жоғары көрсеткіш көрсете алмаған деп тұжырымдауға болады.

1.3 Марс – ван Кревелен механизмімен оксидтік жүйелердегі метан мен басқа көмірсутектердің терең тотығуы

Белсенді және тұрақты оксидті катализаторлық жүйелерді іздеу жалғасуда және негізінен өтпелі және өтпелі емес металдардың бинарлық және күрделі оксидтер комбинацияларын зерттеумен шектеледі. CO және қалдық көмірсутектердің тотығуындағы ең үлкен белсенділікке Co_3O_4 қосылысы ие, ол әдетте алюмооксидті тасымалдағыштарда қолданылады, бірақ қызып кету кезінде ол тасымалдаушымен әрекеттесіп, белсенділігі төмен кобальт алюминатын түзеді [32, 33]. Әдетте осыған байланысты қыздырғанда алюминий оксидін алюминатқа байланыстыратын үшінші оксид компонентін енгізу ұсынылады, ол өз кезегінде белсенді кобальт фазасын дезактивациядан қорғайды. Көбінесе мұндай компонент ретінде сілтілі жер оксидтері қолданылады, әсіресе магний оксиді MgO [33, 34]. Mg^{2+} және Co^{2+} иондары алюминатты шпинельдер қалыптасуында тетраэдрлік вакансийлерді алу үшін ұқсас энергия мәндеріне ие, бұл олардың осы процесс үшін бәсекелестік табиғатын анықтайды [35].

Бұған дейін метанның тотығу реакциясы кезіндегі магний оксидінің Co-Mg-Al -оксидті жүйесі шеңберіндегі бинарлы стехиометриялық, термиялық өңдеудің кең интервалды Co-Mg катализаторларының құрылымы мен белсенділігіне әсері күрделі зерттеу жұмысының нысаны болды [36]. Co-Mg жүйесі жайындағы деректер толық емес және көбіне қарама-қайшы, бұл бұрын

алынған нәтижелерді ескергенде аталмыш жүйедегі температуралық жағдайларға байланысты берілген фазалардың құрылымы мен құрамының қалыптасу процестерінің күрделі екенін көрсетеді [37].

Бұдан бөлек, оксидтік жүйелердегі метан мен басқа көмірсутектердің терең тотығуы Марс – ван Кревелен механизмі арқылы жүреді [38], осыған байланысты олардың белсенділігінің шешуші рөлін торлы оттегі атқарады. Бұл катализаторлардың тотығу-тотықсыздану қасиеттерін текстуралық және құрылымдық-беріктік сипаттамаларымен қатар сақтаудың маңыздылығын анықтайды, ол құрамында кобальт бар белсенді компонентті инертті тасымалдаушыға қолдану арқылы қамтамасыз етіледі. Әдетте, соңғысының рөлі төмен температуралы модификациядағы Al_2O_3 алюминий оксиді болса, ал ең толық зерттелген Со-бар каталитикалық жүйе Co/Al_2O_3 болып табылады. Бұл жүйе белсенді емес $CoAl_2O_4$ шпинелінің пайда болуына және тасымалдаушы торда белсенді Со орталықтарының бекітілуіне байланысты жоғары температуралық жағдайларда дезактивациямен сипатталады [39-41].

Осыған байланысты перспективалы жүйелердің бірі – Фишер–Тропш каталитикалық процестеріне [39], метан мен басқа көмірсутектердің көмірқышқыл газының конверсиясына [40], органикалық қосылыстардың бу конверсиясына, ішінара және метанның терең тотығуына қатысты зерттелген CoO_x - MgO жүйесі [42]. Со және Mg катиондарының радиустарының жақындығы түзілетін оксид фазаларының кубтық құрылымының тұрақтылығын қамтамасыз етеді [43]. Со-Mg жүйесінің фазалық диаграммасында екі аймақ бар:

- $MgCo_2O_4$ шпинелі пайда болатын төмен температуралы аймақ.
- CoO - MgO үздіксіз қатты ерітіндісінің жоғары температуралы аймағы.

Олардың арасындағы фазалық ауысу $600-900^\circ C$ температурада жүреді [44]. Көптеген зерттеулерде катиондардың құрылымы, қасиеттері және өзара әрекеттесуі қарастырылған CoO – MgO -ның қатты ерітінділері болды [42, 45-47], зерттеулерде қатты ерітіндінің кубтық құрылымның октаэдрлік бос орындарында Co^{2+} иондарын тұрақтандыру қабілетін атап өтеді, бұл иондар этанолдың бу конверсиясы сияқты каталитикалық процестерде белсенді болады [48, 49], басқа жұмыстарда CoO - MgO қатты ерітінділерінің жоғары термиялық тұрақтылығы мен төмен кокстау қабілеті атап өтіледі, бұл олардың көмірқышқыл газын конверсиялау реакциясында жоғары әлеуетке ие болуымен түсіндіріледі [46, 47]. Соңғы уақытта $MgCo_2O_4$ шпинелінің белсенді компоненттер мен катализаторларға арналған тасымалдаушыларды [50-55], сондай-ақ электрокатализге арналған нанокұрылымдық композицияларды [56], энергияны сақтаудың термохимиялық циклдерін, литий-ионды аккумулятор электродтарын және асқын өткізгіштерді іздеуге қатысты зерттеулер саны артты [57].

Алайда, Со-Mg жүйесінің генезисін шпинельдің қатты ерітіндіге ауысуымен қатар жүретін термиялық өңдеуді қарастыратын жұмыстар аз және қарама-қайшылықтарға толы [45, 58]. Метан мен басқа көмірсутектердің терең тотығуы жоғары температурада ($550-800^\circ C$) жүреді [38] және катализатордың жұмыс істейтін аймағы фазалық өтудің аймағымен сәйкес келеді, бұл шпинель

фазасы мен қатты ерітінді арасындағы өзара түрлендірулердің катализатор тиімділігіне әсерін анықтайды. Осыған байланысты, осы типтегі қайтымды фазалық ауысулар катализатордың термосоққысы кезінде немесе жергілікті қызып кету кезінде дезактивациядан кейін регенерациялану қабілетін қамтамасыз етеді [55, 58]. Осы орайда термиялық өңдеу барысында $\text{CoO}_x\text{-MgO}$ жүйесінің қалыптасу заңдылықтарын анықтау, мысалы, метанның тотығу реакциясындағы каталитикалық белсенділігіне әсерін зерттеу ерекше өзекті болып табылады. Бұдан бөлек, алынған нәтижелер құрамы бейстехиометриялық Co-Mg үлгілерінің метан тотығуындағы жоғары белсенділігін көрсетеді. Осыған байланысты әртүрлі температуралық режимдерде стехиометриялық (Co_3O_4 және MgCo_2O_4) және бейстехиометриялық түрлі құрамдағы Co-Mg жүйелерінде белсенді фазалардың пайда болу мәселелері ерекше өзектілікке ие. Бұл жұмыс оларды асыл металдарға негізделген жүйелермен бәсекелесе алатын каталитикалық жүйелерді зерттеу жұмыстарына байланысты қарастырады [59].

Тағы да әдебиеттерге сүйене отырып Марс-ван-Кревелен механизмі кезіндегі кобальт негізіндегі катализаторларды қарастырғанда олар негізінен көптеген экологиялық қолданбаларда тотығу катализаторлары ретінде пайдаланылды, соның ішінде ашық тізбектегі кернеудің (АТК) деңгейін төмендету және күйенің жануын төмендету [60]. Осы тұрғыда металл оксидтерінің осы класына табиғи газбен жүретін көліктердің (жанбаған метан) шығарындыларын бақылау да зерттелді [61]. Co_3O_4 бар кобальт катализаторларын қолдану негізгі белсенді фаза көбінесе жоғары спецификалық белсенділігі дәлелденген қымбат асыл металл негізіндегі катализаторларға арзанырақ өміршең балама ретінде қарастырылады [62]. Бұл металл оксидінің елеулі белсенділігі оның жақсы тотығу-тотықсыздану қасиеттерімен, атап айтқанда, кобальт иондарының оның екі тотығу дәрежесі (+3 және +2) арасында ауысу жеңілдігімен байланысты. Метанның осы типтегі катализаторлармен тотығуы Марс-ван-Кревелен механизмі арқылы жүреді деп есептелетіндіктен, шпинель торындағы оттегі түрлері тотығу реакциясына жауап береді [63], бұл тотығу-тотықсыздану қасиеттері Co_3O_4 негізіндегі катализаторлардың белсенділігі үшін өте маңызды, тіпті құрылымы мен құрылымы нашар катализаторлар да салыстырмалы түрде жақсы өнімділікті көрсете алады [64]. Демек, жоғары белсенді Co_3O_4 катализаторларын жобалаудың тиімді стратегиясын ұсынған кезде шпинельдің құрылымы мен тотығу-тотықсыздану қасиеттерін мүмкіндігінше сақтау өте маңызды.

Жақсартудың ең көп қолданылатын стратегиясы - кобальт оксидін кеуекті ортаның беткі қабатында ұстап тұру, оны тарату және қол жетімді белсенді бетінің көлемін ұлғайту. Әдетте, бұл опция бетінің жоғары спецификалық аймақтары және Co_3O_4 кристаллитінің шағын мөлшері бар катализаторларды шығарады, бірақ ол кобальт оксидінің тотығу-тотықсыздану қасиеттеріне жиі кері әсер ететін күшті кобальт-тірек әрекеттесуі түріндегі үлкен кемшілікті көрсетеді [65]. Нақтырақ айтсақ, тірек глинозем болған кезде, бұл кобальт-тірек әрекеттесуі әдетте Co -тың ішінара азаюын тудырады Co^{3+} иондарының Co^{2+} -ға дейін және олардың кейіннен глинозем торында бекітілуі, бұл кобальт

алюминатының (CoAl_2O_4) түзілуіне әкеледі [66]. Осы фазада бекітілген кобальт иондары барлық дерлік қозғалғыштығын жоғалтады және қалыпты температурада ($< 600^\circ\text{C}$) $+3$ тотығу дәрежесіне орала алмайды, сондықтан тотығу реакциясы үшін белсенді емес болып қалады [67].

Бұл мәселенің ықтимал шешімі - оның тұрақтылығын арттыру және оның үстіне жиналған кобальт оксидімен әрекеттесуге бейімділігін төмендету үшін кобальт түрлерін тұндыру алдында глиноземді тіреуді металл промоторымен өзгерту. Бұл промоторды глиноземді тіректің өзін синтездеу кезінде қосуға болады [68]. Al_2O_3 -ті тұз-гель әдісімен синтездеу кезінде Ва-ды қосу Co^{2+} иондарының қатты күйдегі диффузиясын Co -тұндырудан кейін глиноземге тежейтінін анықтады. Алюминий тотығын қолдайтын мыс-кобальт катализаторын синтездеу кезінде төртінші элементтің қосылуы екі металл катионының да тотықсыздануын жақсартты, әсіресе бұл төртінші элемент Mn немесе Fe болған кезде. Сонымен қатар, промоторды кобальт тұндырылғанға дейін синтезделген глиноземнің бетіне қоюға болады [69,70]. Әр түрлі зерттеулерде Р-дың Al_2O_3 -ке қосылуы AlPO_4 -тің ішінара түзілуіне әкеліп соқтырды, бұл CoAl_2O_4 түзілуін басады. Бұл тежеу әсері Mg немесе Zr сияқты басқа металл промоутерлері үшін де табылды [71,72]. Барлық жағдайларда промоутердің сазбалшыққа тұнбасы кобальт-сазбалшық өзара әрекеттесуі есебінен кобальт-промоутердің өзара әрекеттесуін жақтады. Алайда, бұл өзара әрекеттесу әрдайым кобальт оксидінің тотығу-тотықсыздану қасиеттерінің пайдасына жұмыс істей бермейді. Осы тұрғыдан алғанда, Al_2O_3 бетін Mg -мен қорғаудың әсері туралы алдыңғы зерттеулер нәтижесінде алынған Co-Mg өзара әрекеттесуі төмен тотықсыздандырғыш CoO-MgO қатты ерітіндісінің түзілуіне әкелгенін көрсетті [73].

1.4 Co_3O_4 , $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ және Co/MgO негізінде синтезделген катализаторларда метанның толық жануы

Бүгінгі күні органикалық қосылыстарды соңына дейін жағу үшін ең тиімді катализаторлар блоктық типтегі керамикалық немесе металл тасымалдағышқа қолданылатын Pt және Pd типті асыл металдарға негізделген каталитикалық жүйелер болып табылады [74-76]. Дегенмен, асыл металдардың жоғары құны тиімділігі ұқсас және бағасы төмен өзге каталитикалық жүйелерді іздеуге мәжбүрлейді [75]. Мұндай жүйелер арасында көп компонентті оксидтік жүйелер үлкен әлеуетке ие, олар дайындау технологиясының қарапайымдылығымен, термиялық тұрақтылығымен, регенерацияға қабілеттілігімен және жұмыс мерзімі аяқталғаннан кейін утилизациялау мүмкіндігімен сипатталады. Терең тотығу реакцияларында белсенді оксидтерге Co_3O_4 , CuO , Cr_2O_3 , MnO_2 және олардың комбинациялары жатады [76]. Осыған байланысты 90-жылдардың ортасында ұсынылған алюмомарганецтік жүйелер асыл металдарға немесе оксидтерге негізделген стандартты тотығу катализаторларына қарағанда төмен белсенділікпен сипатталады, алайда олар $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ температурада өте тұрақты болып табылады [77].

Сонымен бірге өтпелі металдарға негізделген шпинель оксидтері де арзан, метанды тотықтырудың перспективалы каталитикалық жүйесі бола алады,

өйткені олардың құны төмен, қолжетімділігі жоғары және СО мен жеңіл көмірсутектерді тотықтыру үшін салыстырмалы түрде жақсы белсенділігі бар [74,75]. Нақтырақ айтсақ, шпинель түріндегі сусымалы кобальт оксиді (Co_3O_4) айтарлықтай тотығу-тотықсыздану қасиеттері негізінде метанның микроэлементтерінің каталитикалық тотығуы үшін асыл металдардан өте жақсы алмастырғышы ретінде қарастырылады [76-80]. Алайда, әдеттегі синтез әдістемелерімен дайындалған кезде [80,81], бұл оксидтің текстуралық және құрылымдық қасиеттері нашар болады. Кейбір маршруттар бұл мәселені ішінара жеңе алатынына қарамастан, олар әдетте өнеркәсіптік пайдалануға дейін кеңейту үшін тым күрделі және қиын [82,83].

Мүмкін болатын баламалардың бірі реакция үшін қол жетімді белсенді бетінің көлемін ұлғайту үшін кобальт оксидіне тірек ретінде кеуекті ортаны пайдалануы мүмкін. Бұл әдетте, алынған катализатордың физика-химиялық қасиеттерінің жоғарылауына әкеледі, бірақ тұндырылған кобальттың тотығу–тотықсыздану қасиеттеріне кері әсер ететін күшті кобальт-тірек әрекеттесуінің пайда болу ықтималдығы жоғары. Нақтырақ айтсақ, таңдалған тірек жоғары беттік гамма-сазбалшық болған кезде, бұл өзара әрекеттесу кобальт алюминаты фазасының (CoAl_2O_4) түзілуін тудырады, ол нашар тотықсыздануымен және соның салдарынан тотығу реакциялары үшін төмен спецификалық белсенділікпен сипатталады [84,85]. Глиноземнің қасиеттерін оның үстіне жиналған Co_3O_4 -ке жақындығын реттеу мақсатында өзгерту болады. Мұны Co_3O_4 тұндырылғанға дейін глиноземге кейбір химиялық промоутерлерді қосу арқылы немесе соңғы $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы пайда болғаннан кейін промоутерлерді қосу арқылы алынады [86]. Al_2O_3 тұз-гель синтезі кезінде Ва-ді қосу Co^{2+} иондарының Со тұндырылғаннан кейін глинозем құрылымына диффузиясының төмендегені айтылған [87]. Әр түрлі зерттеулерде Al_2O_3 -ке фосфордың қосылуы аралас AlPO_4 фазасының түзілуіне әкеліп соқтырғанын байқады, бірақ бұл жерде көмірдің түзілуін ішінара тежеген фаза ол - CoAl_2O_4 [88,89]. $\text{Cu-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторын синтездеу кезінде Mn немесе Fe қосылуы екі белсенді металдың тотығу-тотықсыздану қасиеттерін жақсартқанын анықтады. Сонымен қатар [90] аз мөлшерде Mn және/немесе La қосылған $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторларының СО тотығуының жоғарылауы байқалған.

Сол сияқты катализатордың осы түрінің жұмысын жақсартудың тартымды стратегиясы магнийді модификатор ретінде пайдалану болуы мүмкін. Осы тұрғыдан алғанда, магниймен қапталған және копреципитация әдісімен дайындалған сазбалшықтың жалаңаш сазбалшыққа қарағанда жақсы қасиеттері бар екенін байқады. Кобальт катализаторларын таза магний оксиді арқылы да қолдауға болады, Бұл магний–кобальттың өзара әрекеттесуіне байланысты белсенділігі жоғарылаған жүйелер пайда болады [91-93].

Метанның каталитикалық жануы әдебиеттерге сілтемелерге сәйкес салыстырмалы түрде төмен температурада CH_4 -ды CO_2 және H_2O -ға дейін тотықтырудың әлеуетті технологиясы болып саналады [94-97]. Салыстырмалы түрде мол ресурстар мен төмен шығындарды ескере отырып, Co, Cu, Cr, Mn, Fe және In оксидтері сияқты өтпелі металл оксидтеріне негізделген катализаторлар барған сайын тартымды бола түсуде [98]. Әсіресе, Co_3O_4 CH_4 каталитикалық

жануында тамаша өнімділікті көрсетеді [99]. Бетінің ауданын барынша ұлғайту және кейіннен реактивтілікті арттыру үшін катализатор әдетте тірек материалына бөлінеді. Тек Al_2O_3 -те CH_4 жануының жоғары белсенділігі байқалды, оның үстінде жарықтың сөну температурасы небәрі $500^\circ C$ болды. Al_2O_3 – ресурстарға бай әрі салыстырмалы түрде қолжетімді болған Co катализаторларын дайындауға тиімді бола алатын зат деп айтуға болады. Өкінішке орай, дайындалған Co_3O_4/Al_2O_3 катализаторы Co_3O_4 бөлшектерінің нашар дисперсиясына байланысты CH_4 жануының төмен белсенділігін көрсетті. Дайындау әдісі олардың каталитикалық көрсеткіштеріне әсер ететін металл оксиді катализаторларының дисперсиясына, меншікті бетінің ауданына, морфологиясына және басқа құрылымдық және текстуралық қасиеттеріне маңызды әсер ететіні белгілі. Бастапқы ылғалды сіндіру (БЫС) - гетерогенді катализаторларды синтездеу үшін жиі қолданылатын әдіс. Алайда, БЫС-дің негізгі кемшілігі-біркелкі емес тұндыру. Co_3O_4/Al_2O_3 катализаторы және т.б. Осы әдеттегі әдіспен дайындалды және белсенді компонент, Co_3O_4 , тірек бетінде жақсы таралмаған [100]. Соңғы бірнеше онжылдықта жану синтезі (ЖС), жоғары экзотермиялық және өзін-өзі қамтамасыз ететін реакция, әртүрлі жоғары беттік катализаторларды өндірудің тиімді, жылдам, үнемді және қарапайым әдісі екенін көрсетті [101, 102]. Гетерогенді катализаторларды, соның ішінде әртүрлі тіректердегі өтпелі металл оксидтерін дайындау үшін екі сатылы процесс ретінде БЫС және ЖС біріктірді [103]. Олар бұл әдісте $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ катализаторларына жоғары Co_3O_4 дисперсиясын, құрылымдық ақаулардың жоғарылауын және оттегі стехиометриясын алуға мүмкіндік беретінін анықтады. Дегенмен, осы жаңа әдіспен немесе сіндіру әдісімен дайындалған әртүрлі Co_3O_4 жүктемелері бар тірек катализаторларының құрылымдары туралы егжей-тегжейлі салыстырмалы ақпарат жоқ. CH_4 жануына арналған Co_3O_4/Al_2O_3 катализаторларын зерттеу әдетте катализаторлардың құрылымына бағытталған. Дегенмен, Co түрлері мен тірек арасындағы өзара әрекеттесу әрқашан еленбейді. Алдыңғы басқада жұмыстар бойынша Co_3O_4 -ті интегралды бөлшек ретінде қарастырды және Co_3O_4 дисперсиясына көп көңіл бөлді [100]. Іс жүзінде, Co^{2+} және Co^{3+} бар болған Co бөлшектеріндегі түрлер және каталитикалық процесс кезінде Co^0 де қатысады. Сонымен қатар, Co^{2+} мен Co^{3+} арасындағы тотығудың тотықсыздану циклі CH_4 каталитикалық жануы үшін маңызды. Алайда, Co түрлері, сондай-ақ олардың тотығу-тотықсыздану циклі Co_3O_4/Al_2O_3 катализаторлары CH_4 жануында қарастырылмаған. Осы зерттеуде әртүрлі Co_3O_4 жүктемелері бар $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ катализаторларының сериясы екі әдіспен дайындалған, яғни тек БЫС және ЖС комбинациясы. Синтезделген катализаторлардың құрылымы әртүрлі әдістермен сипатталған (мысалы, Рентгендік дифракция, Раман спектрлері, Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия және т.б.) және олардың тотығу-тотықсыздану қабілеті термобағдарламаланатын сутегі тотықсыздануымен зерттелді. CH_4 каталитикалық жағуға арналған $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ -тің каталитикалық қабілеті 300-ден $750^\circ C$ -қа дейінгі сынақ температурасының диапазонында зерттелген. Қарастырылған екі әдістің (яғни, БЫС және БЫС/ЖС) және Co_3O_4 жүктемелерінің катализатор өнімдеріне әсерін бағалау және Co түрлерінің

рөлін және олардың тотығу-тотықсыздану циклін ашу. CH_4 жануындағы катализаторлардың каталитикалық белсенділігі зерттелген [104].

Сонымен қатар каталитикалық жану бұл отынның жалпы тотығуын қамтамасыз ету үшін қолданылатын стратегия, осылайша жану процесін басқарылатын және энергияны үнемдейтін етеді және ластаушы заттардың шығарындыларын азайтады. Бұл процестің өмірлік маңызды қосымшаларының бірі табиғи газдың (метанның) жоғары температурада каталитикалық жануы газ турбиналарын қозғау үшін қолданылатын электр станцияларында кездеседі. Мұндай жағдайларда қолданылатын катализаторлар ауыр жағдайларға ұшырайды, бұл жағдайда катализатордың белсенділігі мен жылу және механикалық тұрақтылық сияқты қасиеттер арасындағы тепе-теңдікті сақтау қажет. Co_3O_4 метанның жануы үшін жақсы катализатор болып шықты, бірақ, өкінішке орай, 800 К-ден жоғары қарай қатты агломерацияға ұшырайды, бұл оның каталитикалық белсенділігін күрт төмендетеді. Бұл агломерация процесін кобальт иондарының тұрақтануына әкелетін тіректі пайдалану арқылы болдырмауға немесе кем дегенде тежеуге болады [105]. Магний оксиді (MgO) жоғары температурада метанның жануы үшін қолайлы тірек болып табылатыны, жоғары балку температурасы мен термиялық тұрақтылығын көрсететіні және экстремалды реакция жағдайында салыстырмалы түрде жоғары бетінің ауданын ($25 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) сақтай алатыны айтылған. Бұл қолдау сонымен қатар көмірсутектердің тотығуына қатысты қалыпты белсенділікті көрсетеді, оны кобальт қосқанда айтарлықтай арттыруға болады [106,107]. CoO мен MgO арасындағы қатты ерітінділердің түзілуі концентрацияның кең диапазонында жүруі мүмкін екендігі белгілі, бұл негізінен Co^{2+} және Mg^{2+} иондарының ұқсас мөлшеріне байланысты, онда Co^{2+} иондары MgO торында октаэдрлік позицияларды алады [108,109]. Сондықтан Co/MgO жүйелерінде тотығу реакцияларына каталитикалық белсенділікті сақтау үшін тірек қандай да бір жолмен беттік кобальт иондарын тұрақтандыруы керек сияқты. Бұл зерттеу жұмысында 12 (масса) %-қа дейінгі Co жүктемесі бар Co/MgO үлгілерінің сериясы дайындалған. Алайда, каталитикалық процесті және Co жүктемесінің каталитикалық белсенділікке әсерін толығырақ түсіну үшін катализатордың бетін егжей-тегжейлі зерттеу қажет болған. Бұған адсорбцияланған көміртегі тотығы (CO) зонд молекулаларының Фурье түрлендіруінің инфрақызыл спектроскопиясы (ФТИҚС) арқылы қол жеткізілген [110,111]. Льюистің қышқылдық аймақтары (ЛҚА) үшін зонд ретінде CO таңдау жақсы жазылған және CoO-MgO қатты ерітінділерін зерттейтін басқада зерттеулерде айтылған [112]. Осылайша, бұл қарастырылған жұмыс бойынша әртүрлі Co жүктемесі бар үлгілердегі беттік Co аймақтарының таралуын зерттеу және олардың болуын байқау арқылы каталитикалық белсенділікпен байланыстыру болған. Алайда, катализаторлардың беткі қабатының төмендігі катализатордың массалық бірлігіне белсенділіктің төмендеуіне әкеледі. Соңғы кездері кәдімгі сіндіру әдістерімен дайындалған Co/MgO немесе Co/ZrO_2 катализаторлары дизель күйесінің жануы үшін [113,114] және метанның жануы үшін жақсы каталитикалық белсенділік көрсететіні айтылған. Бұл катализаторлардың белсенділігі катализаторлардың бетіндегі Co^{2+} аймақтарымен тікелей

байланысты екендігі көрсетілген. Дегенмен, катализаторды дайындау әдісінің катализатор бетіндегі Co^{2+} аймақтарына әсері әлі де анық емес [115].

1.4.1 Тұндыру әдісі арқылы синтезделген кобальт негізіндегі катализаторда метанның жануы

Метанның каталитикалық жануы әдетте асыл металл негізіндегі катализаторларды (мысалы, Pt, Pd, Au) және өтпелі металл оксидтерінің катализаторларын пайдаланады. Металл негізіндегі асыл катализаторлар төмен температурада керемет каталитикалық белсенділікті көрсете алады [116-118]. Дегенмен, олар жоғары шығындарға, шектеулі ресурстарға және жоғары температурада агломерацияға байланысты өнеркәсіптік қолданбаларда пайдаланылмайды [119]. Өтпелі металл оксидтерінің катализаторлары (мысалы, Mn, Co, Fe, Cr, Cu) төмен құны, мол ресурстары және салыстырмалы түрде жоғары жылу тұрақтылығына байланысты перспективалы нұсқалар болып табылады [120-123]. Соңғы уақытта шпинель түріндегі оксидтерге көбірек көңіл бөлінуде. Шпинель типті оксидтердің катализаторларының ішінде кобальт оксиді әдетте тотығу реакцияларында катализатор ретінде пайдаланылады және бірегей жоғары белсенділікті көрсетеді. Оңай гидротермиялық әдіс арқылы әртүрлі морфологиядағы Co_3O_4 катализаторлары синтезделіп, олардың ішінде кристалл жазықтықтарын қамтитын катализаторлардың каталитикалық белсенділігі ең жоғары екені дәлелденді. Бұл кристалл жазықтықтарының каталитикалық қасиеттерге әсері маңызды екенін растайды [124]. Кобальт-хром оксидтері қосарлы тұндыру әдісі арқылы дайындалып, Co/Cr қатынасы 1:2 болатын Co_1Cr_2 катализаторы метанның жануына қатысты белсенділіктің айтарлықтай артқанын көрсетті. Бұл негізінен Co_1Cr_2 катализаторының басқа катализаторларға қарағанда химиялық адсорбцияланған оттегі түрлерін жақсырақ сіңіруімен түсіндіріледі, нәтижесінде әсіресе төмен температурада каталитикалық тиімділік жақсарды [125]. Co_3O_4 тетраэдрлік аймақтардағы Co^{2+} және октаэдрлік аймақтардағы Co^{3+} -тен тұратыны белгілі. Тотығу реакциялары бойынша кейбір зерттеулерде Co^{3+} белсенді аймақ болып табылды, ал Co^{2+} CO адсорбциясында инертті болып табылды [126]. Co^{3+} -тың көптігі формальдегидтің тотығуын күшейтетін аниондық ақауларды жоғарылатуы мүмкін [127]. Алайда, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ композициясы, оның бетінде Co^{2+} көп түрлері бар, төмен температурада CO тотығуында өте жоғары белсенділікке ие екендігі дәлелденген [128]. Co^{2+} метанның жануының каталитикалық көрсеткіштерінде шешуші рөл атқарғанын көрсетті [129,130]. Сонымен қатар, жоғары беттік Co^{2+} концентрациясы пропан немесе толуолдың тотығуында рөл атқаратын Co_3O_4 бетіндегі оттегі бос орындарының жоғары концентрациясын көрсететіні анықталған [131,132]. Сондықтан беттік кобальт валенттілігі күйлері мен каталитикалық белсенділік арасындағы корреляция әлі де талас-тартыста болып қала береді. Жалпы айтқанда, дайындау әдісі катализаторлардың құрылымдық қасиеттеріне маңызды әсер етеді, мысалы, бетінің ауданы, беттік кобальттың валенттілік күйлері, әрекеттесу беріктігі және компоненттердің дисперсиясы [133]. Тұндыру әдісі – наноөлшемді материалдарды алудың ең көп қолданылатын

әдістерінің бірі, бұл индустрияландыру мен коммерцияландыруға қатысты өте оңай және арзан болып табылады [134]. Тұндыру әдісімен дайындалған кобальт оксидінің катализаторлары метанның жануында да кеңінен таралған. Сонымен қатар, дайындау процесіндегі параметрлер катализатордың микроқұрылымына да маңызды әсер етеді. Бұдан бұрынғы жұмыстарда әртүрлі рН мәндерінде тұндыру әдісімен дайындалған Co_3O_4 катализаторларының сериясы зерттелген және экспозиция уақыты бетінің қасиеттеріне үлкен әсер ететінін және осылайша метанды жағу кезінде каталитикалық өнімділік пен тұрақтылыққа айтарлықтай әсер ететіні анықталған [117]. Біз білетіндей, титрлеудің соңғы нүктесіндегі рН мәндері де дайындық процесінде маңызды рөл атқарады. Дегенмен, әртүрлі рН мәндерінде кобальт оксидін алу бойынша зерттеулер сирек кездеседі.

1.4.2 Co_3O_4 негізіндегі металл монолитті катализаторларында метанның жануы

Каталитикалық жану кәдімгі термиялық жану әдісімен салыстырғанда жану температурасының төмендеуіне байланысты NO_x , CO және жанбаған көмірсутектердің аз шығарындылары бар отын/ауа майсыз қоспаларын тотықтырудың тиімді әдісі ретінде ұсынылды [135-137]. Белсенді компоненттерге сәйкес метанның жану катализаторларын асыл металл катализаторларына (Pd , Pt , Rh және Au) және әртүрлі металл оксиді катализаторларына бір металл оксидтеріне, перовскиттерге, қатты ерітіндіге және гексаалюминаттарға жіктеуге болады [138,139]. Асыл металл негізіндегі катализаторлар өте жоғары спецификалық белсенділікті көрсеткенімен, оларды жанғыштарда пайдалану олардың жоғары құнымен, таза металдар мен олардың оксидтерінің жоғары құбылмалылығымен және қалыпты температурада агломерацияға бейімділігімен шектеледі [135-139]. Метанның жануы үшін неғұрлым қолайлы катализаторларды жасау кезінде олардың жоғары термиялық тұрақтылығы мен салыстырмалы түрде арзан болуына байланысты көмірсутектердің жануы үшін жаңа перспективалы материалдар болып табылатын **қатты ерітінді** катализаторларына көп көңіл бөлінеді. Метанның жануы үшін жақсы белсенді катализатор ретінде Co_3O_4 жан-жақты зерттелді, және ол әдетте қатты ерітінділер түрінде түзілді, MgO , ZrO_2 , TiO_2 және Al_2O_3 агломерация процесін болдырмау немесе кешіктіру үшін кобальт иондарын тұрақтандырды. MgO , атап айтқанда, үлкен концентрация диапазонында CoO бар қатты ерітінді түзе алады, өйткені Mg^{2+} және Co^{2+} иондарының өлшемдері ұқсас. Бұл қатты ерітінділерде Mg жоғары балқу температурасын және термиялық тұрақтылықты көрсетеді және экстремалды реакция жағдайында салыстырмалы түрде жоғары бетті сақтайды [140-143]. Дегенмен, катализатор түйіршіктерімен ретсіз толтырылған тұрақты қабаты бар кәдімгі стационарлық реакторында жоғары қысым дифференциалы және нашар жылу беру бар, бұл экзотермиялық реакция кезінде ыстық нүктелерге әкелуі мүмкін. Демек, газдың сағаттық көлемдік жылдамдығында (ГСКЖ) және метанның каталитикалық жануы сияқты жоғары экзотермиялық каталитикалық газ-қатты реакцияларда катализаторлар агломерацияға бейім, бұл белсенділіктің төмендеуіне әкеледі.

Жақында монолитті катализаторлар мен реакторларға, әсіресе металды катализатордың тірегі ретінде пайдаланатындарға көп көңіл бөлінді [144]. Катализаторлар мен реакторлар реакция түріне байланысты көптеген нысандарда кейбір қолайлы ретті ағын арналарын қамтамасыз ете алады; оларды тіпті ұялы құрылымдары бар монолитті каталитикалық реакторларға айналдыруға болады. Катализатор түйіршіктері тиелген кәдімгі тұрақты қабатты реакторлармен салыстырғанда, металл монолитті катализаторларды пайдаланатындар қысымның төмендеуін, реактордың кішірек өлшемін, жоғары жылу өткізгіштігін және механикалық соққыға төзімділігін және төмен температура градиентін көрсетеді [145,146]. Демек, металл монолитті катализаторлар метанның каталитикалық жану реакциясы сияқты жоғары газ сағаттық кеңістік жылдамдығы мен жылу эффектісі бар реакциялар үшін перспективалы қолданбаларға ие. Әдетте, монолитті катализатор бетінің ауданы жоғары бейорганикалық оксид тасымалдаушысынан, яғни γ - Al_2O_3 -тен тұрады, оның үстіне белсенді компоненттер дисперсті болады [145]. $FeCrAl$ қорытпасынан жасалған фольгаға Al_2O_3 жуғыш заттарды қолдану әдістері туралы бірнеше мәліметтер бар [146, 147]. Алайда, қазіргі уақытта белсенді фазаны металл тіректерге тіреу әдістері туралы аз зерттеулер жүргізілуде. Қарастырылған жұмыста $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-x}/Al_2O_3/FeCrAl$ монолитті катализаторларының сериясы дайындалған ($x=0-1$), және масса алмасу мен жылу берудің, сондай-ақ гидродинамиканың каталитикалық жанудың металл монолитті реакторының жұмысына әсері есептеу гидродинамикасы бағдарламалық жасақтамасымен модельдеу және модельдеу арқылы зерттелді. Бұл зерттеуде $Co_{1-x}Mg_xO$ ($x=0,2-1$) қатты ерітінді катализаторларының және Co_3O_4 негізіндегі металл монолитті катализаторлардың сериясы зерттелген, олардың құрылымы мен метанды жағу үшін каталитикалық белсенділігі зерттелген; монолитті тіректің ($Al_2O_3/FeCrAl$) және Mg компонентінің катализаторлардың белсенділігі мен тұрақтылығына әсері зерттелген [148].

1.5 Метанның каталитикалық парциалды тотығуындағы (МКПТ) реакциясы кезіндегі зерттелген Ni және Co негізіндегі катализаторлар

Метанға бай газ ағындарын синтез газына айналдырудың ең қызықты әдістерінің бірі – Метанның каталитикалық парциалды тотығуы (МКПТ) болып табылады [149]. МКПТ үшін ең көп зерттелген катализаторлардың ішінде өтпелі металдарға негізделген, негізінен Ni және Co қолдайтын катализаторлар жақсы өнімділігіне, көптігіне және салыстырмалы түрде төмен құнына байланысты асыл металдарға негізделген катализаторларға қызықты балама ретінде көрінеді [150]. Керісінше Ni, бірлескен катализаторлардың артықшылығы бар, олар коксты сөндіруге төзімділігі жоғары, дегенмен Co-пен қайта тотықтыру Ni жағдайына қарағанда оңайырақ [151]. МКПТ үшін Co катализаторларының катализаторлық тұрақтылығын жақсартудың әртүрлі стратегиялары ұсынылды, мысалы, дайындау әдісін оңтайландыру, асыл металдар сияқты кейбір модификаторларды енгізу [149,152] немесе тірек модификаторлары ретінде сілтілі жер қосылыстарын таңдау [153-155]. Сол

сияқты, кейбір авторлар тірек ретінде пайдаланылған материалдың МКПТ реакциясындағы каталитикалық өнімділікке әсерін зерттеді [156,157].

Осы тұрғыдан алғанда, MgO және Al₂O₃ металдың тотықсыздануына, сондай-ақ белсенді фазаның тұрақтылығына әсер ететін жақсы катализатор тасымалдаушылары болып табылады [158,159]. Гидротальцит тәрізді қатты денелердің термиялық ыдырауынан алынған аралас оксидтерді [160] пайдалана отырып, Ni негізіндегі МКПТ катализаторларының перспективалы нәтижелерін ұсынатын бірқатар зерттеулерге қарамастан, аралас Mg және Al оксидтерінің Co негізіндегі МКПТ катализаторларында тасымалдаушы ретінде пайдалануға қатысты әдебиеттер бүгінгі күнге дейін аз [153]. Шпинель тәрізді аралас Co/Mg/Al оксидтері жоғары қысымды (20 бар) МКПТ реакциясында нитратты прекурсорлық тұздарды бірге тұндыру арқылы алынған. Гидротальцит тәрізді прекурсорлардан дайындалған Co/Mg-Al МКПТ катализаторларына келетін болсақ, әзірге тек Ассаф тобы зерттеуі туралы айтылған, Дегенмен Ce және La промуоутерлерінің катализатордың жұмысына әсерін бағалауға баса назар аударылды [161].

Дегенмен, Co негізіндегі жүйелердегі катализатордың тұрақтылығына қатысты кейбір маңызды мәселелер бар, олар әлі де тереңірек зерттеуді қажет етеді, мысалы, катализатор бетінде көміртекті шөгінділер түзу арқылы катализаторды залалсыздандыру немесе катализатордағы беттік белсенді фазаның азаюы, бұл металдардың әсерінен қайта тотығуына байланысты болуы мүмкін. Реакция атмосферасы МКПТ немесе өтпелі металдың тасымалдаушымен қатты фазалық реакциясы. Шын мәнінде, Рукенштейннің зерттеуінде алғаш рет MgO-ны қолдану ретінде пайдаланған зерттеулерді қоспағанда, бірлескен Co негізінде дайындалған катализаторларды пайдалана отырып, жүйелі МКПТ зерттеулерінің айтарлықтай жетіспеушілігін атап өтуге болады [156,160,162,163]. Шынында Да, Ванг пен Рукенштейннің зерттеуі [157] Co-ды қолдану арқылы МКПТ-дағы маңызды кезең болып табылатын катализаторлар деп атап көрсеткен. Осы қарастырылған зерттеу жұмысы барысында 24% Co/MgO катализаторы 850°C температурада және жоғары көлемдік жылдамдықта 120 сағаттық жұмыс кезінде өте жоғары тұрақтылықты көрсете отырып, керемет өнімділікті көрсеткен. Зерттеу барысында күйдірілу температурасының әртүрлі түрлердің пайда болуына үлкен әсерін көрсетті, бұл Co бетінің түрлерінің тотықсыздануын каталитикалық белсенділікпен байланыстырды. Сондықтан металды қолдайтын өзара әрекеттесу жоғары белсенді, бірақ сонымен бірге өте тұрақты катализаторларға қол жеткізуде шешуші рөл атқарады, әсіресе МКПТ сияқты реакцияларда, онда реакцияның кейбір шарттары каталитикалық өнімділікке өте оңай нұқсан келтіруі мүмкін.

Тағы да зерттеулерге қарағанда шпинель негізіндегі катализаторлар электрохимиялық және фотохимиялық судың тотығу катализінде де қолданысқа ие екенін көруге болады. Бисфенол А (БФА) поликарбонатты пластмассалар мен эпоксидті шайырларда химиялық зат ретінде кеңінен қолданылады және эндокриндік жүйені бұзатын қосылыстар (ЭЖБҚ) ретінде қарастырылады, қоршаған ортаны қорғауға қатысты үлкен алаңдаушылық туғызды [164]. Ол барлық жерде шөгінділерде, жер шарының бетінде және су

ресурстарында кездеседі [165]. Тіпті өте төмен концентрацияда адамдарға да, қоршаған ортаға да зиянды деп танылған бірқатар елдерде бұған тыйым салынған. Ластанған су ресурстарынан БФА-ны кетіру үшін тиімді, арзан және экологиялық таза деградация технологияларын анықтау қажет [166]. Соңғы бірнеше жылда радикалдарды алу үшін активтендіру пероксимоносульфаты (ПМС) [167] немесе пероксидисульфат (ПДС) [168] арқылы сульфат радикалдарына негізделген жетілдірілген тотығу процестеріне (ЖТП) зерттеулер жүргізілді. Асимметриялық құрылымға байланысты ПМС-ті ПДС-ге қарағанда бірнеше катализаторлар арқылы диссоциациялау оңайырақ. Ni [169], Mn [170], Fe [171], Co [172] және Cu [173] сияқты әртүрлі өтпелі металдар қоршаған ортаны қалпына келтіру үшін ПМС белсендіре алады. Электродтың потенциалы жоғары болғандықтан ($E(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,82 \text{ В}$) Co^{2+} , $\text{Co}^{2+}/\text{ПМС}$ біртекті жүйесі сульфат радикалдарын алу үшін ПМС-ті белсендіруде тиімді.

Шпинельдің типтік құрылымдық материалдары AB_2O_4 , Мұндағы А Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ал В Co^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} немесе басқа металл элементтерін білдіреді, жоғары каталитикалық және электрлік өнімділікті көрсетеді [174,175]. Құрамында қос металл элементтері бар әртүрлі шпинель типті катализаторлар электрохимиялық және фотохимиялық судың тотығу катализінде назар аударып отырып, АББ үшін белсендірек және тұрақтырақ. ПМС-ті тиімді белсендіру үшін CoFe_2O_4 [176], $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [177] және MnFe_2O_4 [178] сияқты шпинельдер қолданылды. Әртүрлі шпинельдердің ішінде MgCo_2O_4 жоғары теориялық сыйымдылықты (3120 F g^{-1}) және литий-ионды аккумуляторлар мен суперконденсаторларда жиі қолданылатын басқа да перспективалы электрохимиялық қасиеттерді көрсетеді. Бұл зерттеуде гидротермиялық әдіспен дайындалған MgCo_2O_4 БФА-ны ыдырату үшін ПМС үшін каталитикалық активатор ретінде пайдаланылды және басқа шпинельдер мен оксидтермен салыстырылған [179-181].

Осылайша, метанның терең тотығу реакцияларындағы асыл элементтер негізіндегі катализаторларды, Марс – ван Кревелен механизмімен оксидтік жүйелердегі, Co_3O_4 , $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ және Co/MgO негізінде синтезделген катализаторларды, тұндыру әдісі арқылы синтезделген кобальт негізіндегі катализаторды, Co_3O_4 негізіндегі металл монолитті катализаторларды пайдалану мәселесінің қазіргі жай-күйі және оның ерекше рөлі қарастырылды. Шолу барысында Co_3O_4 , Co-Mg оксидті катализаторларға негізделген каталитикалық белсенді жүйелерге айтарлықтай көңіл бөлінді. Бірақта, метанның терең тотығу реакциясы үрдісінде катализаторларды синтездеуді одан әрі тереңірек зерттеуді қажет етеді деген тұжырым жасауға болады. Сондықтан, осы диссертациялық жұмыста, Co-Mg негізінде түзілетін жаңа жоғары эффективті және термотұрақты, құрамында қымбат металдары жоқ катализаторларды синтездеу әрі белсенді компонентінің фазасын тұрақтандыру заңдылықтарын ашуға тырыстық.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Катализаторларды синтездеу

Диссертациялық жұмыс бойынша жүргізілген зерттеулер әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, физикалық химия, катализ және мұнайхимиясы кафедрасы және «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтының» тотығу катализі зертханасында катализаторлар термиялық өңдеу әдістерімен синтезделіп, ИҚС, СЭМ, РФТ, БЭТ, ЭПР, ТБД, ТБТ–Н₂ физика-химиялық әдістермен зерттеліп, синтезделген катализаторларды метанның терең тотығуы үрдісінде сынақтан өткізілді.

Реактивтер мен газдар

Катализаторларды синтездеу үшін 1-кестеде көрсетілген химиялық реактивтер қолданылды.

Кесте 1 – Қолданылатын реактивтер және олардың сипаттамалары

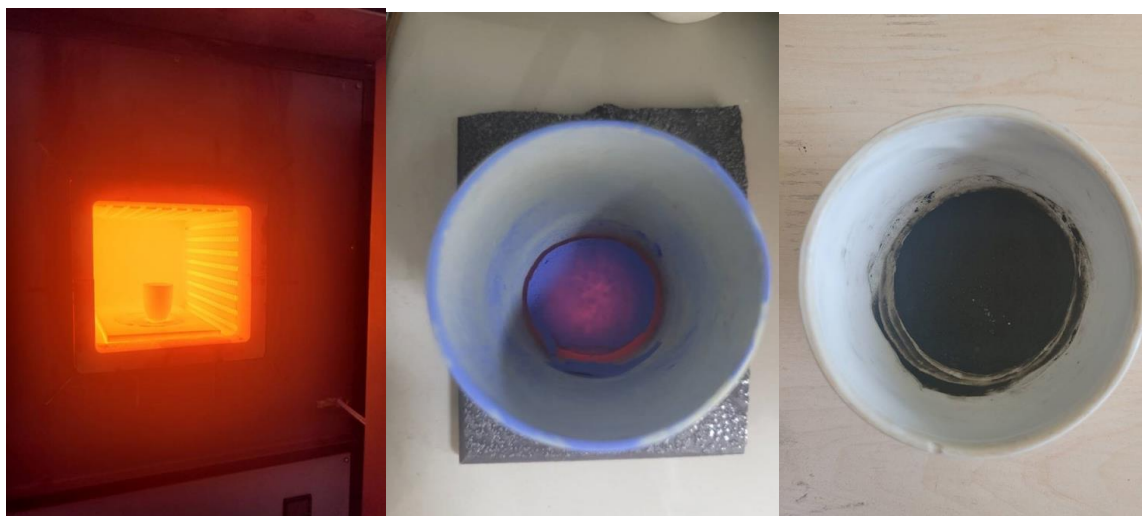
Реактивтер	Формула	Компания	Газалық дәрежесі
Магний нитраты гексагидраты	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	99,0%
Кобальт нитраты гексагидраты	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	98,0%

Зертханалық тәжірибелерде қысымды цилиндрлердегі таза газдар қолданылды: метан (99,99 %), кислород (99,99%), аргон (99,99%).

2.1.1 Катализаторды термиялық өңдеу әдісімен синтездеу

Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша зерттеу жүргізу барысында катализаторлар термиялық өңдеу әдісімен дайындалды. Дайындалған үлгілердің құрамында әр түрлі мөлшерде металл нитраттары бар катализаторлардың сериясы дайындалды. Магний-кобальт оксидті катализаторлары нитрат тұздарының термиялық ыдырауы арқылы синтезделді. Бастапқы реагенттер ретінде магний нитраты ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%, Sigma–Aldrich) және кобальт нитраты ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $\geq 98\%$, Sigma–Aldrich) пайдаланылды. Бұл заттар берілген Co:Mg мольдік қатынасында дистилденген суда ерітілді. Алынған ерітінді магниттік араластырғышта үздіксіз араластырыла отырып, 100-ден 180°C-қа дейін біртіндеп қыздырылып, 8 сағат бойы буландырылды. Судың негізгі бөлігі алынғаннан кейін пайда болған құрғақ өнім муфельді пешке салынып, 275°C температурада 15 сағат бойы термоөңдеуден өтті. Алынған қатты қалдық мұқият ұнтақталып, әрі қарай әртүрлі температурада яғни 300, 400, 550, 650, 700, 750, 800, 900, 1000, 1100, 1300°C–тарда термиялық өңделді. Термоөңдеу муфель пешінде 10°/мин жылдамдықпен қыздырылып, белгіленген температурада 1 сағат бойы ұсталды. Процестің соңында үлгілер пештен алынып, ауада бөлме температурасына

дейін салқындатылды (quenching әдісі). Жұмыста стандартты $\text{Co:Mg} = 2:1$ қатынасы қолданылды, осындай құрамдағы үлгілер Co-Mg(T) деп белгіленді, мұнда T – термоөңдеу температурасы. $\text{Co:Mg} = 1:1$ қатынасындағы үлгілер Co(1)-Mg(1)(T) ретінде белгіленді.



Сурет 3 – Термиялық өңдеу арқылы синтезделген катализатор

$\text{Co:Mg} = 2:1$ қатынасындағы бір үлгі қосымша 1100°C температурада 14 сағат бойы термоөңдеуден өтті. Кейіннен реоксидация әсерін тексеру үшін ол қайтадан термоөңделді. Осылайша алынған үлгілер $\text{Co-Mg}(1100+\text{T})$ деп белгіленді, мұнда T – қайта термоөңдеу температурасы.

Зерттеулерде эталонды үлгілер ретінде кобальт оксиді (Co_3O_4 , $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) және магний оксиді қолданылды. Соңғысы 750°C температурада нитратты термиялық ыдырату арқылы синтезделді.

2.2 Синтезделген катализаторларды физика-химиялық әдістермен зерттеу

Катализаторлардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу Грецияның "Демокрит" Ұлттық ғылыми зерттеу орталығының наноғылым және нанотехнология институтында және Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ институтының тотығу лабораториясында келесі әдістерді қолдана отырып жүргізілді: рентгенофазалық талдау (SIEMENS SPELLMAN DF3 diffractometer), электронды микроскопия ((FEI scanning electron microscope (Quanta Inspect from FEI) together with point EDX elemental analysis), үлгілердің беттік қабаты (GAPP V-Sorb 2800 Analyser).

Катализатор үлгілерінің құрылымын зерттеу үшін рентгендік фазалық талдау (РФТ), азоттың төмен температуралы адсорбциясы (БЭТ), сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ), инфрақызыл спектроскопия (ИҚС), электронды парамагниттік резонанс (ЭПР), температуралық бағдарламаланған оттегі десорбциясы (ТБД) және температуралық-бағдарламаланған сутегімен тотықсыздану (H_2 -ТБТ) әдістері қолданылды.

2.2.1 Рентгенофазалық талдау

Алынған дифракциялық деректер Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институтында дифрактометрдегі рентгендік дифракция әдісімен ДРОН-4-0.7 (Ресей) құрылғысында алынды. Рентгенофазалық талдауды физикалық зерттеу әдістері зертханасының ғылыми қызметкері В.П. Григорьева жүргізді. Рентгенофазалық талдау (РФТ) шарттары: CoK_α сәулелену, $2\theta = 10 - 90^\circ$ бұрыштарының аралығында, ұнтақ әдісімен жүргізілді.

«Демокрит» ұлттық ғылыми зерттеу орталығының (Греция) Наноғылым және нанотехнология институтының заманауи керамика зертханасында х.ғ.д., профессор Ксандопуло Г.Г. жетекшілігімен синтезделген катализаторлар РФТ әдісімен Siemens Spellman DF3 спектрометрінде $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), $2\theta = 10^\circ$ -дан 90° -ға дейінгі аралықта $0,02^\circ$ сәулеленумен зерттелді. DF3 сериялы генераторлардағы жоғары тұрақты ток кернеуі 20 кГц-тен асатын конверсия жиілігінде фазалық ығысумен тізбектелген резонанстық тізбектерде алынған синусоидальды тоқты қолдану арқылы жасалды.

Фазаларды сәйкестендіру үшін алынған дифрактограммалар JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) базасының мәліметтерімен салыстыра отырып анықталды.

РФТ мәліметтері бойынша фазалық құрамды талдау шпинель мен қатты ерітінді фазалары үшін дифракциялық максимумдардың аудандарының шамалары негізінде жүргізілді. Тор параметрлерінің шамалары дифракциялық максимумдардың позициялары бойынша анықталды. Когерентті шашырау аймақтарының орташа өлшемдері (к.ш.а.) Шеррер формуласына сәйкес анықталды [37]:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

Мұндағы d – к.ш.а. өлшемі, (нм); $\lambda = 0,1789$ – толқын ұзындығы (нм), B – шыңның ені жартылай биіктікте (рад), θ – дифракция бұрышы ($^\circ$).

2.2.2 Инфрақызыл спектроскопия

ИҚ әдісімен зерттеу Nicolet is5 (Thermo Fisher Scientific, Италия) ИҚ-Фурье спектрометрінде бөлме температурасында $4000-400 \text{ см}^{-1}$ диапазонында жүргізілді. Үлгілер KBr қатысында жүргізілді.

2.2.3 Сканерлеуші электронды микроскоп

Үлгілердің элементтік құрамы мен құрылымы Грециядағы «Демокрит» Ұлттық ғылыми зерттеулер орталығының Наноғылым және нанотехнология институтындағы заманауи керамика зертханасында Quanta Inspect (FEI D8334, JEOL, Жапония) және EDX элементтік талдауы бар сканерлі электронды микроскоп (СЭМ) арқылы зерттелді. Сонымен қатар, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институтының» физика-химиялық зерттеу әдістері зертханасында JEOL JSM-6610LV сканерлі

электронды микроскопымен қосымша зерттеу жүргізілді. JEOL JSM-6610LV жоғары аналитикалық мүмкіндіктерге ие сканерлі электронды микроскоп болып саналады: оның кеңістіктік ажыратымдылығы 2,5 нм, ал үдеткіш кернеулігі 30 кВ. Бұл құрылғы диаметрі 10 см-ден бастап нанокұрылымды үлгілерді жоғары дәрежеде үлкейту арқылы зерттеуге мүмкіндік береді. Сондай-ақ, ол әмбебап аналитикалық жүйе ретінде қолданылады, себебі оған SDD Oxford 50 мм² X-Мах рентгендік детекторы орнатылған, ол бір уақытта визуализацияны және элементтік талдауды (125 эВ энергиямен және жоғары санау жылдамдығымен) іске асырады. Құрылғы орта өлшемді камерамен және бірнеше қосымша компоненттермен жабдықталған, соның ішінде салқындату/жылыту станциясы және EDS жүйесі де бар. JSM-6610LV және Quanta Inspect (FEID8334) сканерлі электронды микроскоптарының көрінісі 4-суретте келтірілген.



Сурет 4 – Зерттеуде қолданылған Quanta Inspect (FEID8334) және JSM-6610LV сканерлі электронды микроскопы

Зерттелетін үлгілер талдау алдында алюминий цилиндрлік дискке көміртекті желім арқылы бекітіліп, артынан Polarone 5100 құрылғысында алтын буымен қапталады. Алтынмен қаптау 25 мА ток және 2,6 кВ кернеу режимінде, вакуумде 45 секунд ішінде жүзеге асырылады. Ақырында үлгілер 5-10 нм қалыңдықта алтынмен қапталып, талдау жүргізіуге дайындалады.

2.2.4 Меншікті беттік ауданды анықтау әдісі

Дайындалған катализаторлардың беттік қасиеттері (меншікті бетінің ($S_{менш.}$) ауданы), кеуектерінің көлемі мен мөлшері бойынша таралуы GAPPV – Sorb 2800 Thermo Scientific Surfer (Thermo Fisher Scientific, Италия) газ-адсорбциялық порозиметр құрылғысында (Брунауэр – Эммет-Теллер) БЭТ әдісімен жүргізілді. Тасымалдаушы газ ретінде азот (тазалығы 99%) пен гелий (тазалығы 99%) қолданылды. Үлгілердің кеуегінің көлемі мен орташа диаметрі ВЈН әдісімен есептелді.

2.2.5 Электронды парамагниттік резонанс

ЭПР зерттеуі JES–ME–3x спектрометрінде жүргізілді (JEOL, Жапония), толқын ұзындығы 3 см, спектрлерді түсіру бөлме температурасында жүргізілді. Үлгілердің g-факторларының шамалары DFPG стандартына қатысты анықталды.

2.2.6 Термобағдарламаланған десорбция (ТБД) әдісі

Термобағдарламаланған десорбция әдісі алдын ала адсорбцияланған зонд молекулалары арқылы қатты зат бетінде орналасқан әртүрлі негізді-қышқылды орталықтарды сандық сипаттауға мүмкіндік береді. Бұл әдіс оттегінің термодесорбциясы принципіне негізделген, ол термиялық бағдарламаланған тотығуға қарама-қарсы процесс болып саналады және белсенді беттің тотығу-тотықсыздану қасиеттерін сипаттауға мүмкіндік береді. Әртүрлі өнімдердің адсорбцияланған молекулаларының конверсиясын термодесорбция арқылы анықтау катализаторлардың әсер ету механизмдерін зерттеу үшін қолданылады.

Термобағдарламаланған десорбция әдісін ТБД моделінде қолданғанда, әр хемосорбцияланған зонд молекуласының бетінде бір негізді-қышқылды орталық орналасатыны деп есептеледі. Мұндай орталықтарда орналасқан X(бет) зонд молекулаларының десорбциясын жалпы түрде Y(g) арқылы келесі (2) теңдеумен келтіруге болады.

$$X-Y_{(бет)} = X_{(бет)} + Y_{(г)} \quad (2)$$

Десорбциялану мүмкіндігінің термодинамикалық өлшемі – Гиббс энергиясының теріс шамасы болып табылады:

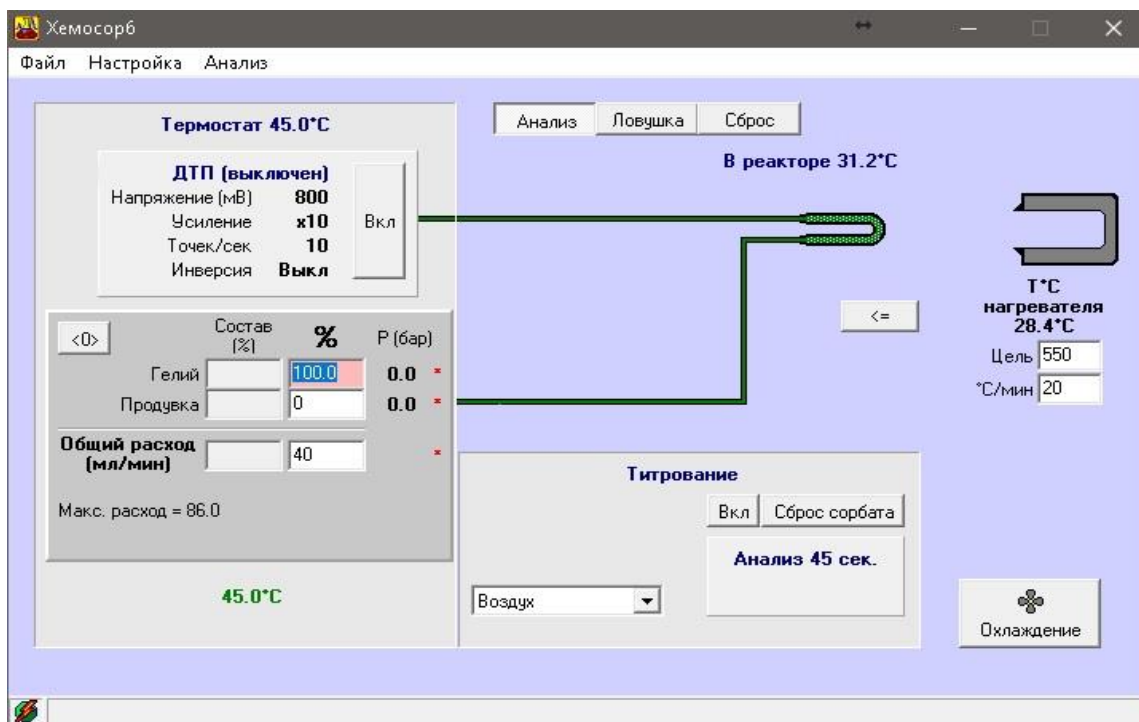
$$\Delta_{дес}G = \Delta_{дес}H_0 - T \times \{\Delta_{дес}S_0 - R \cdot \ln pY\} < 0 \quad (3)$$

Адсорбциялану кезеңінде жүйедегі қалдық қысым Y(g) физикалық адсорбцияланған молекулалардың десорбциясына байланысты болады және сол үшін термиялық белсендіру қажет емес. Ал қызыдыру кезінде хемосорбцияланған зонд молекулаларының десорбциясы орын алғандықтан, термиялық белсендіру жүргізілуі қажет болады.

Термобағдарламаланған десорбция әдісі (ТБД) негізінен алдын ала дайындалған үлгілерді зерттеуге арналған, олар атмосферада сутегі арқылы тотықсыздандырылып, одан кейін изотермиялық жағдайда реакциялық газдармен (мысалы, көміртегі оксиді, аммиак және басқа газдармен) қанықтырылған болады. Қанықтыру процесі таза реакциялық газды немесе инертті газбен сұйылтылған реакциялық газды қолдану арқылы жүзеге асырылуы мүмкін. Белгілі бір уақыттан кейін үлгіні инертті газбен (әдетте гелиймен) үрлеп, алдын ала белгіленген қыздыру жылдамдығымен қыздырады. Үлгінің бетінде десорбцияланған газ жылуөткізгіштік детектор арқылы тіркеледі.

ТБД қондырғысының негізгі құрамдастары – пешке орналастырылған катарометр және құбырлы реактор. Үлгілерді зерттеу Ресейлік

автоматтандырылған «Хемосорб» анализаторы арқылы жүргізіледі. Тәжірибені жүргізу шарттарын енгізуге арналған «Хемосорб» анализаторының бағдарламалық терезесі 5-суретте көрсетілген.



Сурет 5 – «Хемосорб» анализаторы бағдарламасының негізгі басқару терезесі

Анализатордың қалыпты жұмыс істеуі үшін төмендегі шарттар сақталуы керек: атмосфералық қысым 84-106,7 кПА (630-800 мм сын.бағ) шегінде, қоршаған ортаның температурасы 288-303 К (15-30°C) аралығында болуы тиіс. 25°C температурада ауаның салыстырмалы ылғалдылығы 98%-тен аспауы керек. Жұмыс орны жабық бөлме жағдайына арналған санитарлық талаптарға сай болуы қажет, яғни ауада коррозия тудыратын агрессивті булар мен газдардың мөлшері нормадан артық болмауы керек. Құрылғы көлденең орналастырылып, тіке түсетін күн сәулесінің әсерінен қорғалуы қажет. Қоректендіру көзі ретінде жиілігі (50 ± 1) Гц, кернеуі (220 ± 22-33) В болатын айнымалы ток желісі қолданылады.

Үлгілерді тотықсыздандыру Ar құрамындағы 5% H₂ қоспасында жүргізілді. Газ ағынының жылдамдығы 30 см³/мин болды. Қыздыру сызықтық режимде 10°C/мин жылдамдықпен 1100°C-қа дейін жүргізіліп, осы температурада 40 минут бойы термостатталады.

2.2.7 Термобағдарламаланған тотықсыздану әдісі

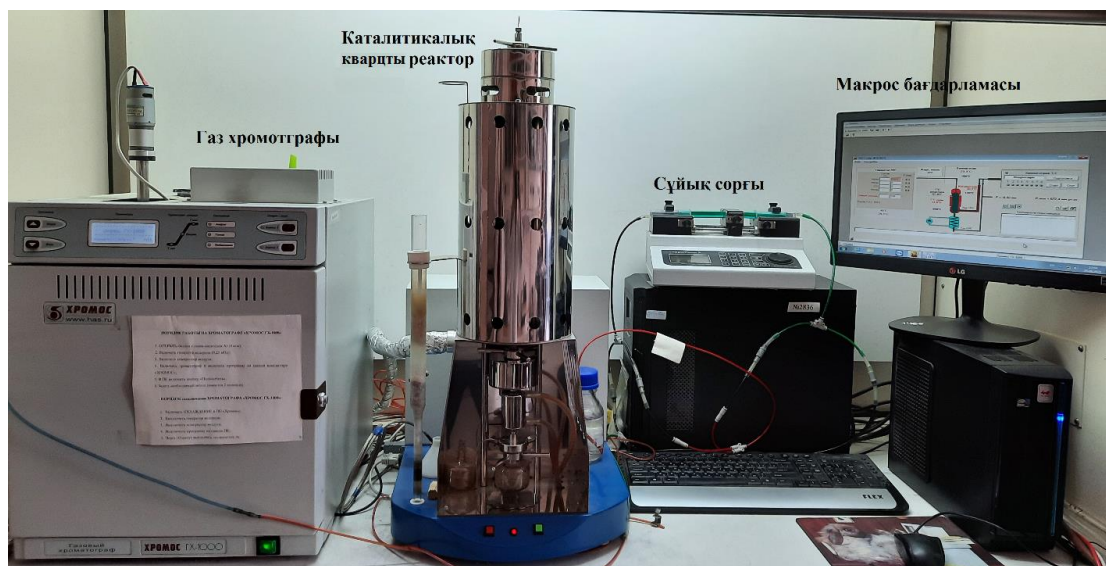
"Хроматек-Кристалл 5000" (Ресей) хроматографында газ ағынын талдай отырып, өз өндірісінің қондырғысында сутегінің температуралық бағдарламаланған тотықсыздануы (H₂-ТБТ) жүргізілді. Катарометр детекторы, үлгілерді қалпына келтіру Ar-да 5% H₂ газ қоспасымен жүргізілді. Ағын

жылдамдығы 30 см³/мин, қыздыру сызықтық режимде 10°C/мин жылдамдықпен 1100°C дейін жүзеге асырылды, содан кейін 40 минут бойы осы температурада термостатталды.

2.3 Синтезделген катализдік жүйелердің белсенділігін зерттеу

2.3.1 Метанның терең тотығу процесінің қондырғысы

Метанның терең тотығу үрдісінде катализаторлардың белсенділігін сынау бойынша жасалынған тәжірибелер ағынды-катализдік қондырғыда зерттелді (6-сурет).

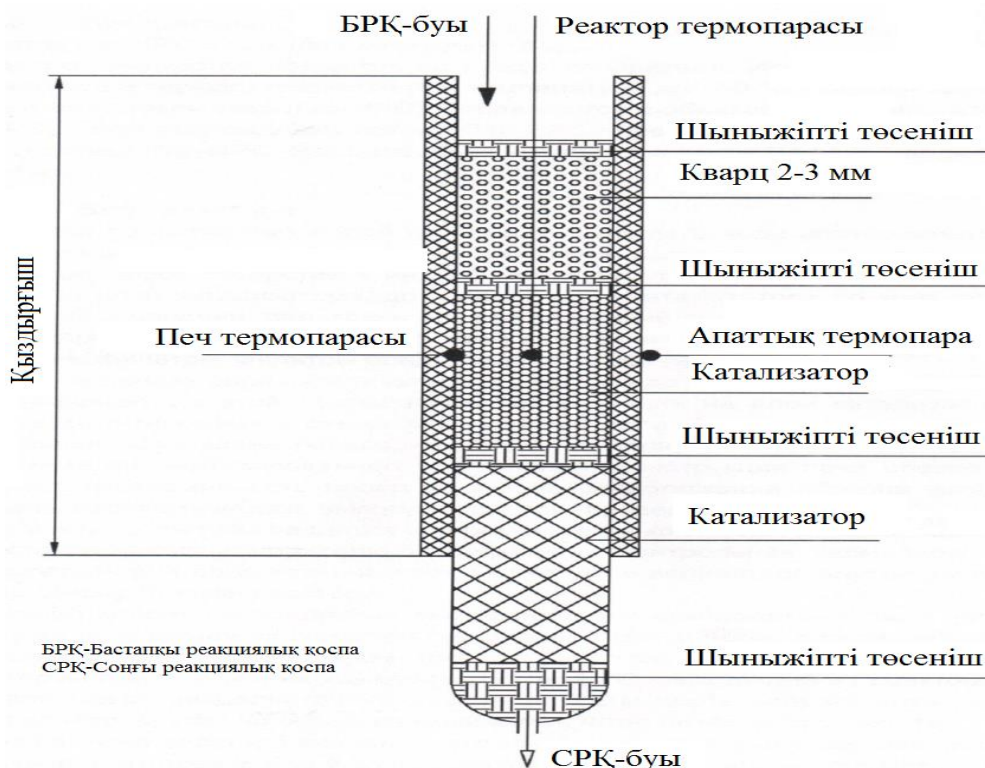


Сурет 6 – Метанның терең тотығу процесінің қондырғысы

Ағынды катализдік қондырғы АКҚ-1 химиялық зертхана жағдайында әртүрлі гетерогенді катализдік процестерді жүзеге асыруға арналған. Бұл қондырғы метанды терең тотықтыру реакциясында катализаторлардың белсенділігін зерттеу мақсатында біз ұсынған сызба негізінде құрастырылды. АКҚ-1 үш негізгі бөлімнен тұрады: ағынды типтегі катализдік кварц реакторы, бастапқы газ қоспасын дайындау жүйесі және реакция өнімдерін талдауға арналған хроматографиялық жүйе. Метанның терең тотығуы бойынша тәжірибелер катализатордың стационарлық қабаты бар құбырлы кварц реакторында, атмосфералық қысымда жүргізілді. Катализатор реактордың орталық аймағына орналастырылды, ал кварц жүні катализатор қабатының астыңғы және үстіңгі бөліктеріне бекітілді. Катализаторлық реакциялар 300–750°C аралығында, құрамында 5% CH₄ және 30% O₂ бар газ қоспасын пайдаланып жасалды, қалған бөлігі – Ar. Катализатордың жүктемесі 1 см³ болғанда газ қоспасының шығыны 300 мл/мин құрады (7-сурет).

Метанды терең тотықтыру процесінде катализаторларды сынауға арналған газ және газ қоспаларын жеткізу жүйесінің технологиялық сызбасы 8-суретте келтірілген. Газ ағындарын реттеу және біріктіру үшін қондырғыда төрт толықтай газ шығынын реттегіштер (ГШР1–ГШР4) орнатылған. Оларға берілген бастапқы газдар шаңға қарсы сүзгілер (Ф) арқылы өтіп, қысым редукторлары (ҚР1–ҚР4) көмегімен 0,34 МПа деңгейіне дейін шектеледі. Газ

баллондары стандартты редукторларға арнаулы полимерлі түтіктер арқылы қосылған. Реттегіштер бірнеше газға калибрленген және бір-бірімен байланыстырылған, бұл буландырғышқы бір немесе бірнеше газ қоспасын бір уақытта жіберуге мүмкіндік береді.

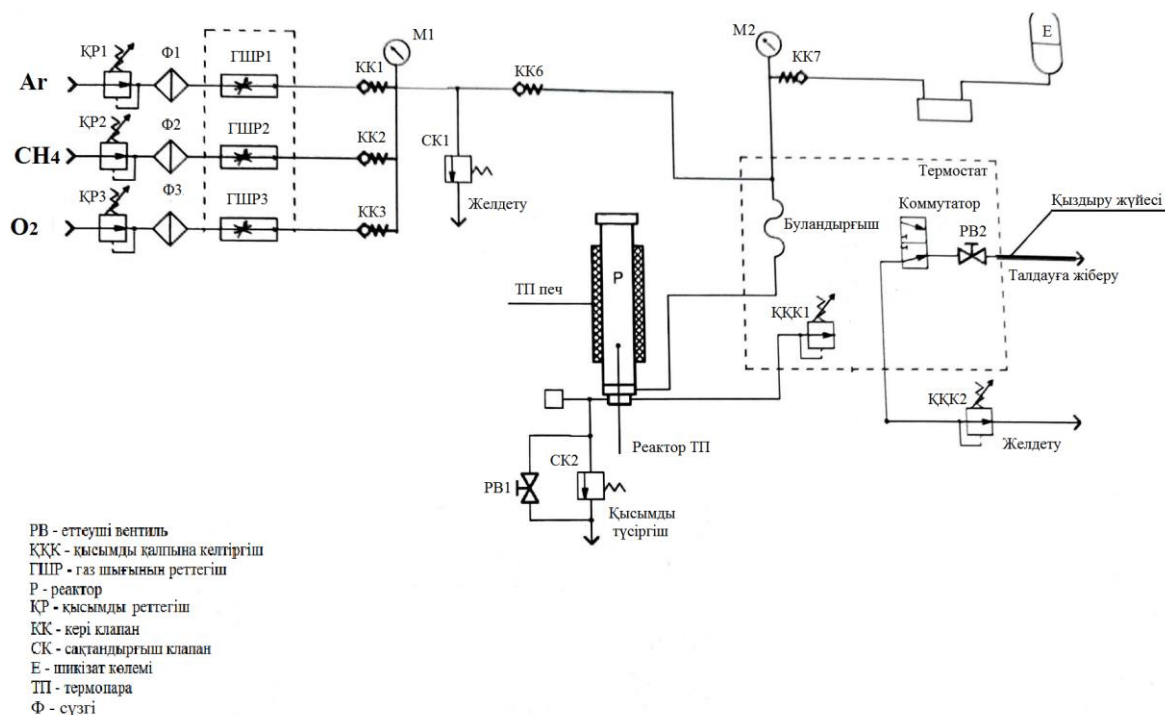


Сурет 7 – Кварцты құбырлы реактордың сызба-нұсқасы

Егер газ тек бір реттегіш арқылы берілсе, онда бұл газдың тиісті ағыны тікелей буландырғышқа түседі. Ал бірнеше реттегіштен шыққан газдар бір уақытта буландырғышқа бағытталған жағдайда, олардың араласу нәтижесінде газ қоспасы қалыптасады. Бұл қоспа бастапқы реакция газ қоспасы деп аталады және қысқаша Газ-БРҚ деп көрсетіледі. Қондырғының жұмысында жоғары қысымды сұйық сорғы қолданылады. Сорғы арқылы берілетін сұйықтық буландырғышқа түсіп, онда біркелкі бу тәрізді қоспаға айналады. Буландырғыштан шыққан бу-БРҚ ағыны реакторға жоғарғы жағынан енгізіледі және реактор бойымен катализатор қабаты арқылы төмен бағытта қозғалады. Реактордан шыққан бу-газ қоспасының ағыны сеператорға бағытталады, бұнда оның бір бөлігі «Куммутатор» краны және қызыдырылатын желі арқылы хроматографиялық анализаторға талдау үшін жіберіледі. Жүйеде газ қоспасының керекті бөлігін бөліп алуға мүмкіндік беретін арнаулы ағын реттегіші (8-сурет).

Қондырғыны басқару арнаулы бағдарламалық қамтамасыз ету арқылы іске асырылады. Бағдарлама іске қосылған жағдайда дербес компьютер экранында қондырғының мнемосызбасы келтірілген негізгі басқару терезесі ашылады. Метанды терең тотықтыру реакциясының өнімдерін талдау реакция басталғаннан кейін 20 минут өткен соң жүргізіледі, әрі қарай катализатордың

әрбір 60 минуттық жұмысынан кейін қайталанып отырады. Кейін реакция температурасы кезек-кезегімен арттырылып, талдау процедурасы тура осылай жалғасады.



Сурет 8 – Қондырғының технологиялық сызбанұсқасы

2.3.2 Хроматографиялық талдау әдісі

Хроматографиялық талдау кезінде, бастапқы газ қоспа мен реакция өнімдерінің талдауы «ХРОМОС GX-1000» хроматографы және Agilent technologies 6890N (АҚШ) құрылғысын қолданып, «Хромос» бағдарламасы арқылы талдау жүргізілді.

Хроматографтар капиллярлық және саптамалы бағандармен жабдықталған. Капиллярлық бағандар қышқылдар, спирттер, кетондар, альдегидтер және ароматты көмірсутектер сияқты сұйық органикалық қосылыстарды талдау үшін қолданылады. Саптамалы бағандар СаА құрамының фазалары негізінде жасалған және олар O_2 , H_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3-C_4 көмірсутектерді, CO және CO_2 талдау үшін қолданылады. Бағанның диаметрі 3 мм, ұзындығы 2 м, жұмыс температурасы $350^{\circ}C$. Тасымалдағыш газ ретінде H_2 қолданылып, оның ағыны 20 мл/мин құрайды, ал АГ-3 құрамының фазалары талдауға қоладанылады. Жылу өткізгіштік детекторының температурасы $200^{\circ}C$, бағанның бастапқы температурасы $40^{\circ}C$, буландырғыш $280^{\circ}C$. Тасымалдағыш газ ретінде Ar қолданылып, оның жылдамдығы 150 мл/мин.

2.4 Есептеулер

Хроматографиялық талдау нәтижелері бойынша өнімдердің шыңдары негізінде сандық есептеулер есептелінді, бұлар әр кнімге арналған калибрлеу қисықтарына негізделе отырып есептелді. Калибрлеу қисықтарын жасау үшін

жұмыс диапазонында әр түрлі концентрациядағы бірнеше қоспа үлгілері алынды. Әр концентрация бірнеше рет хроматографқа енгізіліп, әр бір компонент үшін калибрлеу коэффициенттері есептелді. Одан кейін әр компоненттің алынған калибрлеу коэффициенттерінің орташа мәні анықталды. Хроматографқа таза компоненттер немесе концентрациясы белгілі болған қоспалар микрошприц арқылы дәл өлшеніп енгізілді. Сандық талдау кезінде ең кіші квадраттар әдісі қолданылып, концентрацияларын есептеу кезеңінде алынған мәндер барынша градуировка кезінде алынған мәндерге жақын болатындай етіп функция параметрлері алынды. Калибрлеу коэффициенттерін есептеу келесі формулалар бойынша жүзеге асырылды:

$$K_i = \frac{C_i}{S_i} \cdot \frac{\text{Көлем}}{\text{Ауданы}} \quad (4)$$

Мұндағы, K_i – градуирлену коэффициенті,
 S_i – компоненттің ауданы (немесе ұзындығы),
 C_i – компоненттің белгілі концентрациясы,
 Ауданы, Көлем, – хроматограмма паспортындағы мәліметтер.
 Калибрлеу барысында заттардың мөлшері келесі әдіспен есептелінді:

$$Q_i = C_i \cdot \frac{\text{Көлем}}{\text{Ауданы}} \quad (5)$$

Мұндағы, Q_i – градуирлену барысындағы заттың мөлшері,
 C_i – компоненттің белгілі концентрациясы,
 Аудан, Көлем – хроматограмма паспортындағы мәліметтер.

Хроматографқа енгізілген заттардың мөлшеріне сәйкес шыңдардың өлшенген аудандары негізінде $V = F(S)$ калибрлеу графигі құрылды, мұндаы V – заттың мөлшері (мл), ал S – шың ауданы (см^2). Алынған калибрлеу графигтері арқылы енгізілген өнімдердің концентрациясы анықталды. Жүргізілген талдаудың негізгі көрсеткіштері төмендегі формула бойынша есептелінді:

Метанның конверсиясы (K):

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{баст.}} - [\text{CH}_4]_{\text{әрекет.}}}{[\text{CH}_4]_{\text{баст.}}} \times 100\% \quad (6)$$

Өлшеу нәтижелерінің қателігін есептеу. Өлшеу кезінде қателіктер негізінен үш түрге бөлінеді: жүйелі, кездейсоқ және өрескел қателіктер.

Өрескел қателіктер өлшеу немесе бақылау барысында күтпеген сыртқы жағдайлардың әсерінен, мысалы құрылғының сынуы, соққы алуы немесе тәжірибе жасаушының кездейсоқ әрекеттері салдарынан пайда болады. Мұндай қателіктер жеке өлшемдерді жүргізгенде күрт бұзылулардан келіп шығады.

Жүйелі қателіктер бір шаманы бірнеше рет өлшегенде тұрақты болып қалатын және белгілі бір заңдылықпен өзгертін қателіктерді көрсетеді.

Мысалы, газ немесе сұйықтық көлемін өлшеу кезінде температураның біртіндеп өзгеруін есепке алмау, яғни жылу әсерін ескермеу болып саналады.

Кездейсоқ қателіктер бірдей жағдайларда шаманы бірнеше рет өлшегенде өлшемдердің кездейсоқ ауытқулары арқылы пайда болады. Тұрақты және мұқият өлшеу кезінде нәтижелердегі аз айырмашылықтар осы қателіктің кездейсоқ компоненттерін көрсетеді.

Талдаудың жалпы дәлдігі жүйелі (δ_{жүй.}) және кездейсоқ (δ_{кезд.}) қателіктердің қосындысы түрінде есептеледі.

$$\delta = \delta_{\text{жүй.}} + \delta_{\text{кезд.}} \quad (7)$$

Өлшеудің жүйелі қателігі абсолютті өлшеу қателігінің өлшенетін шаманың алынған немесе нақты мәніне қатынасы ретінде сипатталады. Жүйелі қателіктің пайыздық немесе үлесі мәні келесі формуламен есептелінеді:

$$\delta_{\text{жүй.}} = \frac{\Delta X}{X_n} * 100\% \quad (8)$$

Мұндағы: δ_x – өлшеудің абсолютті қателігі; x – өлшемнің өлшенген немесе нақты мәні.

Әрекеттесуші бастапқы газдар мен реакция өнімдерінің мөлшерін өлшеудегі кездейсоқ қателік келесі формуламен есептелінеді:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (9)$$

Мұндағы: S – стандартты ішінара ауытқу; Мұндағы: S – стандартты ішінара ауытқу; x_i – талдаудың бірлік нәтижесі; n – параллельді нәтижелердің саны; \bar{X} – шаманы өлшеудің бірлік нәтижелерінің n орташа арифметикалық мәні. Өлшеудің қателігі (ΔX) төмендегі формуламен есептелінеді:

$$\Delta X = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_{n,p} \quad (10)$$

Мұндағы: t_{n,p} – n өлшемдер үшін айқындалған нақты деңгейдегі Стьюденттің таралу коэффициенті; n – өлшемдердің саны; p – 0,95 үшін қабылданған нақты деңгейі.

Өлшенетін X шамасының соңғы формуласы төмендегідей болады:

$$X = \bar{X} \pm \Delta X \quad (11)$$

Өлшемнің салыстырмалы қателігін (δ) төмендегі формуламен есептеуге болады:

$$\delta_{\text{кезд.}} = \frac{\Delta X}{X_n} * 100\% \quad (12)$$

Метанның мөлшерін анықтау кезінде өлшеулер саны $n = 4$, ал сенімділік деңгейі 0,95 болған жағдайда хроматографиялық талдаудың салыстырмалы қателігі мына мәнді көрсетті:

Метан – 0,3%.

Осы газды өлшеудің жалпы (жүйелі және кездейсоқ) қателігі төмендегідей мәнге тең болды:

Метан – 2,05%.

Өлшеудің жалпы қателігі кездейсоқ және аспаптық қателіктердің қосындысының квадрат түбірі ретінде анықталды.

$$\Delta = \sqrt{\Delta_n^2 + \Delta_{\text{ст}}^2} \quad (13)$$

Мұндағы $\Delta = t_{\alpha, \infty} * \delta_n / 3$ – Р сенімділік ықтималдығы кезіндегі аспаптық қателік, ал $t_{\alpha, \infty}$ – сенімділік ықтималдығы Р және еркіндік дәрежелерінің шексіз санына сәйкес келетін Стьюдент коэффициенті.

7, 8, 9, 10, 11, 12 және 13 формулалар бойынша жүргізілген есептеулердің нәтижесінде төмендегі кестедегі көрсеткіштер алынды:

Кесте 1 – Метанның терең тотығу үрдісінде жүргізілген өлшемдердің кездейсоқ және жүйелі қателіктері

	F	\bar{x} , %	S	P, %	T (P, f) (табл.)	Δx	$\delta_{\text{жүй.}}$	$\delta_{\text{кезд.}}$	δ (кезд. +жүй.)	Δ
CH ₄	3	96,6	0,183	95	3,182	0,29	2,03	0,30	2,05	1,98

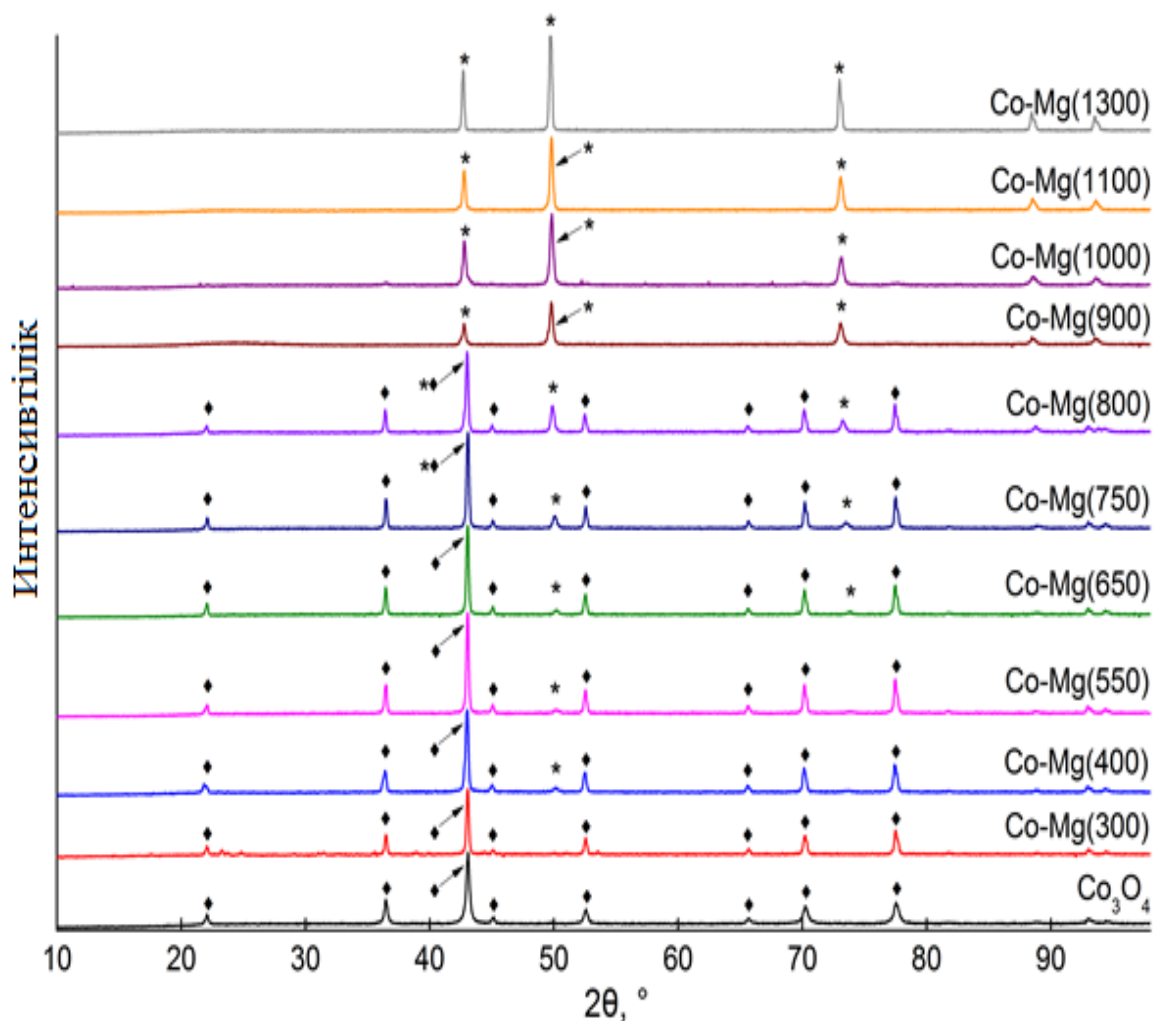
Сонымен, CH₄ конверсияларының жалпы қателігі $X_{\text{CH}_4} = 96,6 \pm 1,98\%$; тең екендігі анықталынды.

3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

Бұл бөлімде Co-Mg оксидті катализаторларында метанның терең тотығуы, сондай-ақ технологиялық параметрді өзгерту арқылы әртүрлі композициялық материалдарды зерттеу жұмыстарының тәжірибелік нәтижелері берілген. Зерттеу жұмысының негізгі мақсаты метанды терең тотықтыру үшін бағалы катализаторларының орнына белсенділігі жоғары және құрамында асыл металдары жоқ арзан композиттік катализаторларды синтездеу.

3.1 Әртүрлі температурада синтезделген Co-Mg үлгілердің құрамы мен құрылымы

Термиялық өңдеу әртүрлі температураларда синтезделген катализатор үлгілерінің құрылымын зерттеу РФТ әдісімен жүргізілді. Рентенофазалық үлгілерді талдау нәтижелері 9-суретте келтірілген, дифракциялық максимумдардың позицияларының алынған мәндері және олардың фазаларға қатынасы 2-кестеде келтірілген.



Сурет 9 – Әртүрлі температурада муфель пеште күйдірілген Co-Mg және Co₃O₄ үлгілерінің анықтамалық дифрактограммалары (◆–шпинель MgCo₂O₄ немесе Co₃O₄, * - (Co, Mg)O)

Кесте 2 – РФТ спектрлерінің дифракциялық максимумдары және әртүрлі температурада күйдірілген үлгілердің сәйкес фазалары

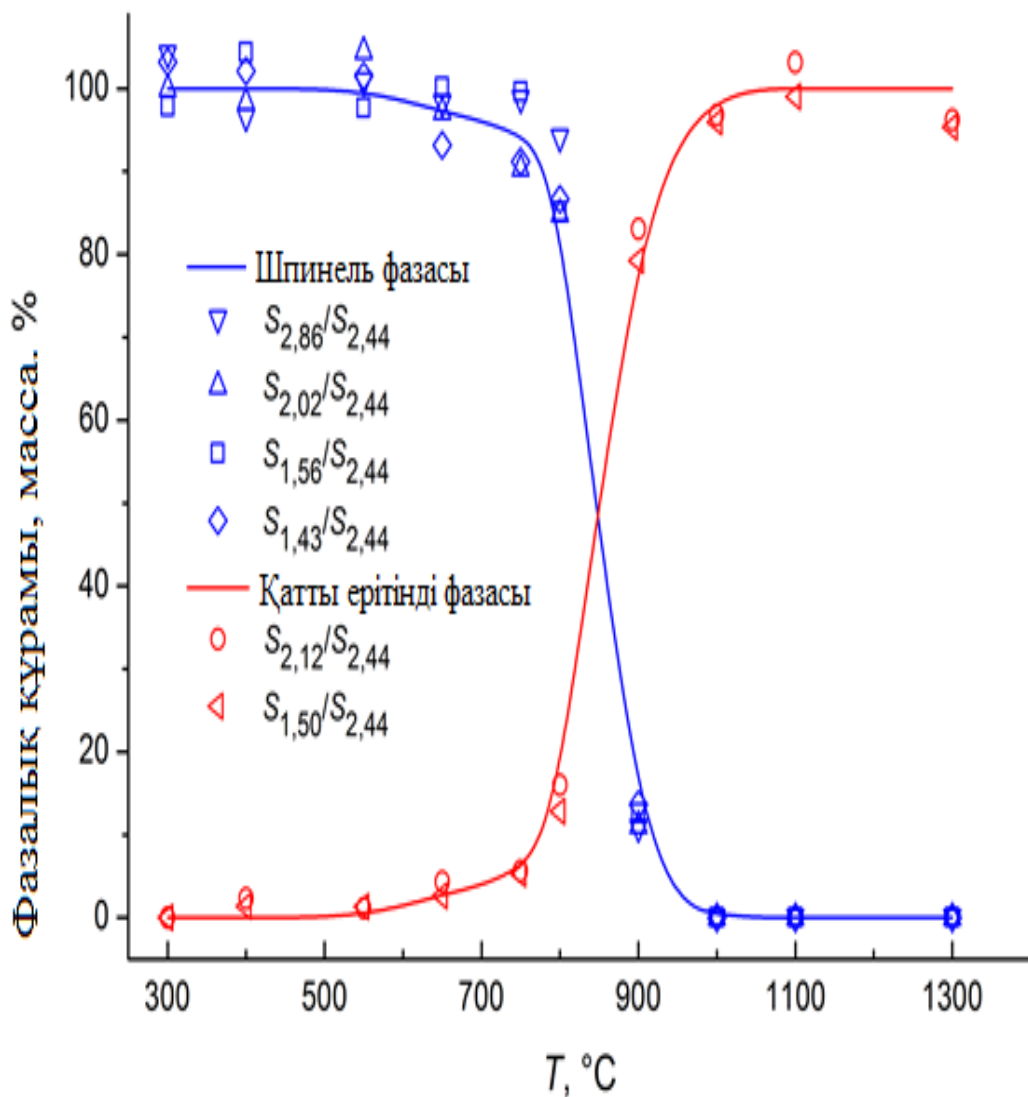
Үлгі	Жазықтық аралық қашықтық, Å	Тор параметрі, Å	Фазалық құрамы
Co-Mg (300)	2.8593, 2.4436, 2.0213, 1.5559, 1.4291	8,086	MgCo ₂ O ₄
Co-Mg (400)	2.8649, 2.4471, 2.0231, 1.5571, 1.4303 2.4471, 2.1118, 1.4912	8,095 4,223	MgCo ₂ O ₄ (Co, Mg)O (MgO)
Co-Mg (550)	2.8598, 2.4438, 2.0219, 1.5564, 1.4296 2.4438, 2.1112, 1.4883	8,088 4,219	MgCo ₂ O ₄ (Co, Mg)O (MgO)
Co-Mg (650)	2.8604, 2.4389, 2.0220, 1.5564, 1.4297 2.4389, 2.1094, 1.4963	8,089 4,219	MgCo ₂ O ₄ (Co, Mg)O
Co-Mg (750)	2.8588, 2.4378, 2.0209, 1.5558, 1.4291 2.4378, 2.1139, 1.4951	8,085 4,228	MgCo ₂ O ₄ (Co, Mg)O
Co-Mg (800)	2.8630, 2.4408, 2.0232, 1.5568, 1.4299 2.4408, 2.1221, 1.5002	8,093 4,244	MgCo ₂ O ₄ (Co, Mg)O
Co-Mg (900)	2.8607, 2.4535, 2.0184, 1.5566, 1.4269 2.4535, 2.1247, 1.5020	8,086 4,249	MgCo ₂ O ₄ (Co, Mg)O
Co-Mg (1000)	2.4542, 2.1254, 1.5029	4,251	(Co, Mg)O
Co-Mg (1100)	2.4543, 2.1256, 1.5028	4,251	(Co, Mg)O
Co-Mg (1300)	2.4585, 2.1283, 1.5041	4,256	(Co, Mg)O
Co-Mg (1100+750)	2,8625, 2,4466, 2,0284, 1,5614, 1,4363 2,4466, 2,1291, 1,5079	8,086 4,246	MgCo ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄ (Co, Mg)O
Co ₃ O ₄	2.8585, 2.4375, 2.0209, 1.5557, 1.4290	8,084	Co ₃ O ₄

Дифрактограммаларда Co–Mg үлгілері үшін шпинель фазасына (Co₃O₄, PDF 42–1467 немесе MgCo₂O₄, PDF 2–1073, PDF 81–671) және MgO (PDF 45–946) мен CoO (PDF 48–1719) оксидтерінің кубтық фазасына немесе олардың қатты ерітіндісіне тән рефлексстер байқалды.

Кобальт оксиді Co₃O₄ – A²⁺B₂³⁺O₄ тікелей типті шпинель болып табылады, мұнда Co²⁺ иондары тетраэдрлік, ал Co³⁺ (Co²⁺[Co³⁺O₄]) – октаэдрлік вакансияларды толтырады [182]. Бұған қоса, B³⁺[A²⁺B³⁺O₄] түріндегі кері шпинельдер де белгілі, онда екі валентті катиондар октаэдрлік орындарды иеленеді, ал үшвалентті катиондардың жартысы тетраэдрлік күйде болады [182–184]. MgCo₂O₄ шпинелі құрылымдық жағынан тікелей және кері шпинельдердің аралығында орналасқан және белгілі бір дәрежеде инверсиялық әсерге ие. Co₃O₄–Al₂O₃ [185] жүйесі негізінде жүргізілген есептеулер шпинельдің инверсия дәрежесі оның тор параметріне пропорционалды екенін көрсетті. Әдеби деректерде MgCo₂O₄ [186–190] шпинелінің тор параметрінің мәндері айтарлықтай өзгерген: (8.123 [209]; 8.086 [187]; 8.139 [188]; 8.107 [189]; 8.09 [190]). Бұл Co–Mg шпинелінің инверсия дәрежесі үлгілерді алу әдістемесіне тәуелді екенін болжауға негіз болады. Бұл зерттеуде шпинельдің тор параметрі термоөңдеу температурасы артқан сайын тұрақты болып қалды (1-кесте), оның орташа мәні 8.089 Å болды, бұл MgCo₂O₄ шпинелінің төмен инверсия дәрежесін көрсетеді [187, 189]. Алайда, тор параметрлерінің өлшеу қателігі жоғары болғандықтан, температураға тәуелсіз тұрақты құрамы бар біркелкі фаза түзілді деп нақты айту мүмкін емес. Сонымен қатар, MgO-ға тән дифракциялық рефлексстердің болмауы бұл жүйеде MgO мен Co₃O₄ қоспасы емес, Mg_xCo_{2-x}O₄ типті қосылыс түзілгенін көрсетеді, бұл бұрынғы зерттеулердің кейбір мәліметтеріне [191] қайшы келеді.

550–650°C жоғары температураларда термоөңдеу барысында Co–Mg қатты ерітіндісінің біртіндеп шпинель фазасынан түзілуі байқалды. Температураның одан әрі жоғарылауы қатты ерітіндінің құрамының күрт артуына және ~1000°C кезінде шпинельдің толық жойылуына әкелді. Сонымен бірге 300–700°C аралығында шпинель фазасы (MgCo₂O₄) басым болып, ал қатты ерітінді фазасы түзіліп бастаған жоқ. 700–900°C аралығында фазалық ауысу жүреді: шпинель мөлшері күрт азайып, керісінше қатты ерітінді мөлшері тез өседі. 900°C-тен жоғары температурада шпинель толық дерлік жойылып, жүйеде (Co,Mg)O қатты ерітінді фазасы басым болады (10-сурет).

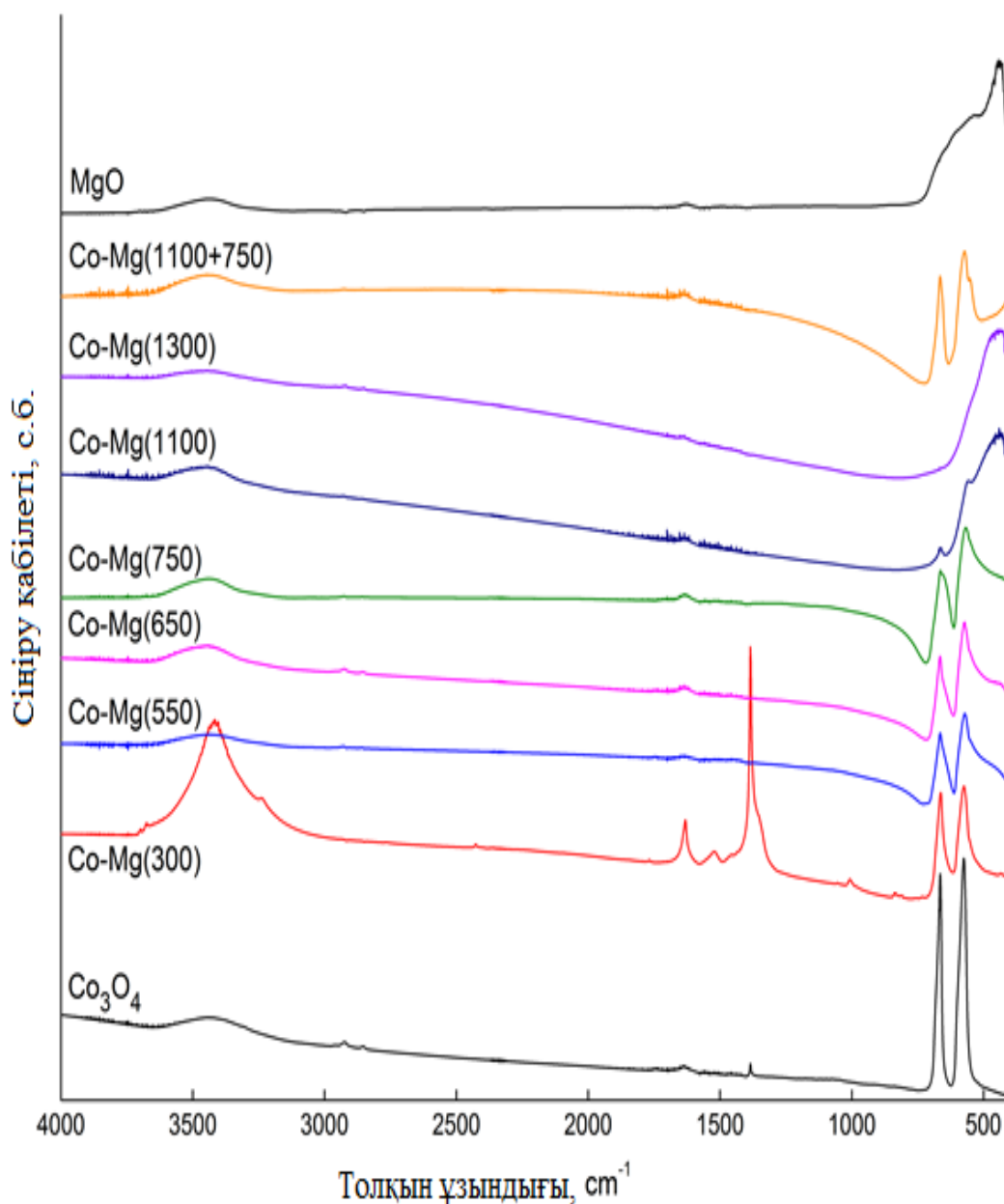
Төмен температурада кубтық оксид фазасының тор параметрі MgO-ға жақын мәндерге ие болды (2-кесте). Қатты ерітінді фазасының қалыптасуымен тор параметрі біртіндеп артып, Mg:Co = 1:2 қатынасына сәйкес мәнге жетті [185, 192, 193–196, 197]. Бұл төмен температураларда бастапқы қоспада Co тапшылығы себебінен қалдық MgO болуы мүмкін екенін көрсетеді. Қатты ерітіндінің тор параметрінің күрт артуы осы фазаның жинақталуына байланысты және кобальттың қатты ерітіндіге қанығуымен түсіндіріледі.



Сурет 10 – РФТ мәліметтері бойынша термиялық өңдеу температурасының шпинель мен қатты ерітінді фазаларының құрамына әсері

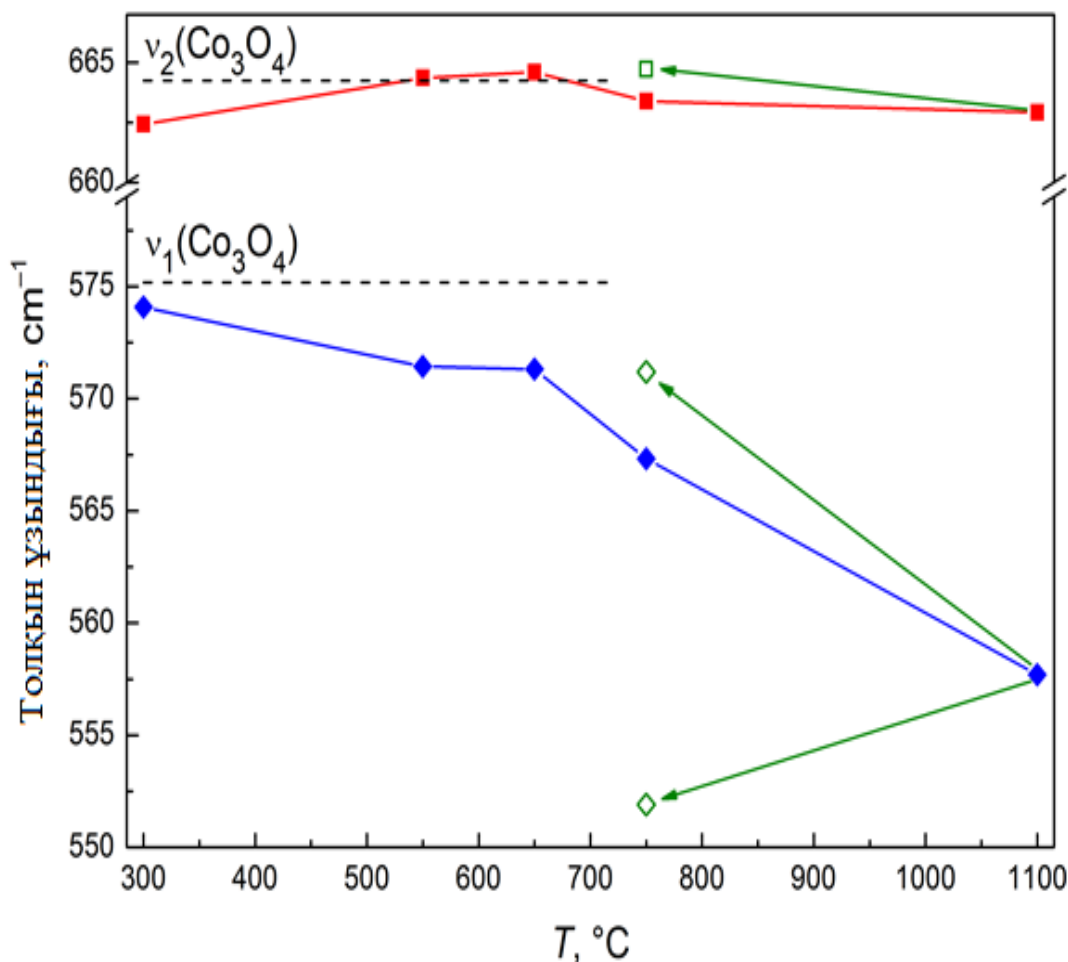
Co–Mg(1100+750) үлгісі (қайта термоөңдеуден өткен) Co–Mg(1100) бастапқы үлгісімен салыстырғанда, рентгенофазалық талдау нәтижелері шпинель фазасының қайта түзілгенін және 1100°C кезінде қалыптасқан қатты ерітіндімен бірге болатындығын көрсетті (2-кесте). Бұл оттегі атмосферасында Co^{2+} иондарының Co^{3+} -ке дейін тотығуы нәтижесінде шпинель фазасының қайта түзілуінің мүмкін екенін дәлелдейді [191]. Алайда, РФТ нәтижелері түзілген шпинель фазасының нақты формуласын (Co_3O_4 немесе $MgCo_2O_4$) нақтылауға мүмкіндік бермейді.

Синтезделген үлгілердің құрылымы бойынша ИҚ-спектроскопиялық зерттеу нәтижелері 11-суретте көрсетілген.



Сурет 11 – Әр түрлі температурада күйдірілген Co-Mg, Co_3O_4 және MgO үлгілерінің анықтамалық ИҚ-спектрлері

Барлық үлгілердің спектрлерінде су молекулаларының тербелістеріне тән $\nu\text{H}_2\text{O}$ ($3420\text{--}3450$, $1630\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$) жолағы анықталды. Co-Mg(300) үлгісінде нитрат иондарының қалдықтарына (3700 , 1630 , 1520 , 1390 cm^{-1}) және OH-топтарына ($3420\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$) тән жолақтар байқалды. $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ аймағы маңызды ерекшелік болып табылады. $1100\text{ }^\circ\text{C}$ -тан төмен температураларда күйдірілген үлгілерде $660\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ және $560\text{--}575\text{ cm}^{-1}$ екі спектр (ν_1 және ν_2 Me-O тербелістері) тіркелді [190, 198-200]. Бұл жолақтардың орналасуы Co_3O_4 (575 және 664 cm^{-1}) мәндеріне сәйкес келеді [201, 202], бірақ термоөңдеу температурасына байланысты аздап ығысуы байқалады (12-сурет).



Сурет 12 – Сынамалардың ИҚ-спектрлеріндегі сіңіру жолақтарының орналасуының термиялық өңдеу температурасына тәуелділігі (көк түспен сызықтар ν_1 , қызыл түспен – ν_2 , жасыл түспен – қайта тотығу кезіндегі жолақтардың орналасуының өзгеруі)

Температураның одан әрі жоғарылауы бұл сипаттамалық жолақтардың толық жойылуына және $440\text{--}445\text{ см}^{-1}$ аймағында кең жолақтың пайда болуына әкелді. Бұл өзгеріс MgO -ға (440 см^{-1}) тән жолақпен сәйкес келеді [198]. Қайта тотығуға ұшыраған $\text{Co-Mg}(1100+750)$ үлгісінде шпинельге тән ν_1 және ν_2 жолақтары сақталған, сонымен қатар ν_1 жолағы екіге бөлініп, 551 және 571 см^{-1} жиіліктерінде байқалған.

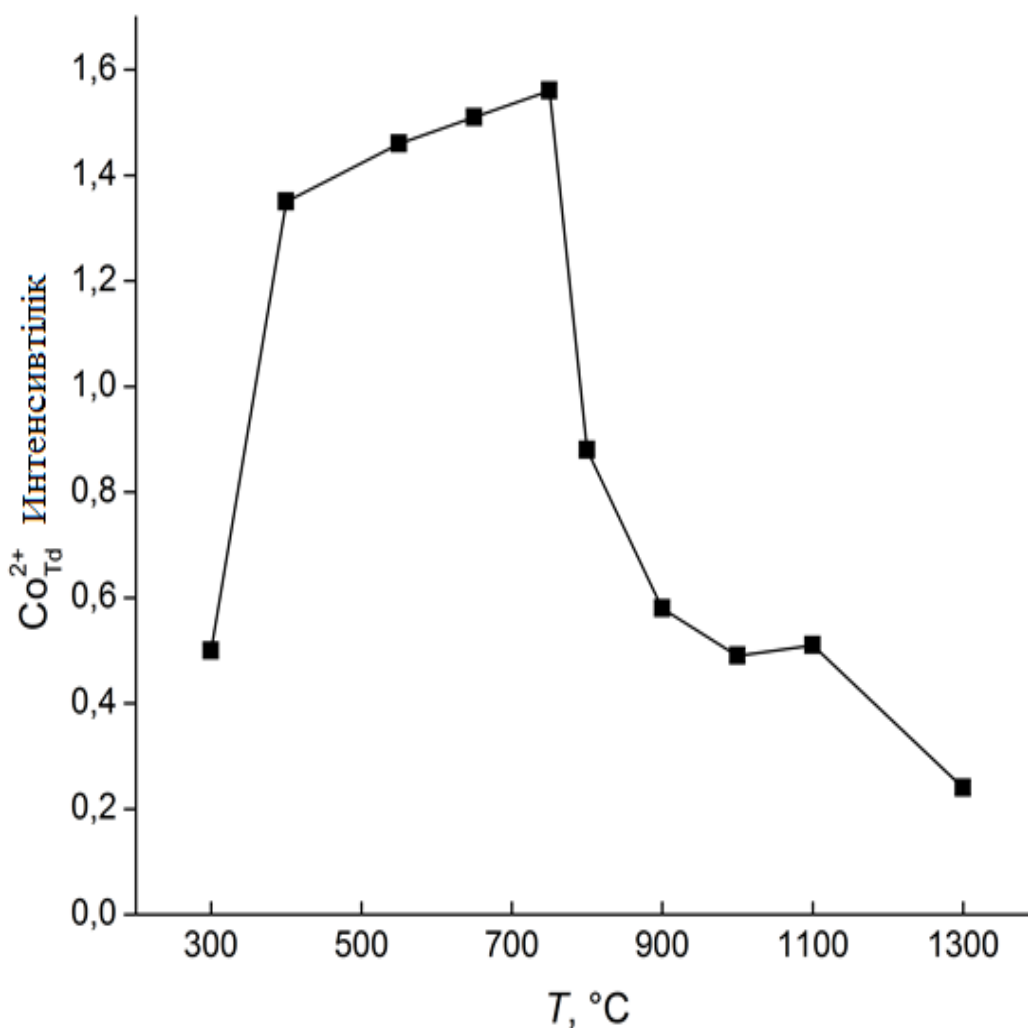
$660\text{--}670\text{ см}^{-1}$ және $560\text{--}575\text{ см}^{-1}$ жолағы Me-O шпинель құрылымындағы валенттік тербелістерге сәйкес келеді. Әдеби деректерге сүйенсек, ν_1 жолағы октаэдрлік вакансиялардағы катиондар арасындағы байланыстармен (O-B_3) байланысты, ал ν_2 жолағы тетраэдрлік және октаэдрлік қуыстардағы катиондар арасындағы байланыстарға (A-B-O_3) сәйкес келеді [201, 202]. ν_1 жолағының төменірек толқындық сандарға ығысуы октаэдрлік вакансиялардағы катиондар байланысының ұзарғанын көрсетеді. Бұл құбылыс әсіресе 650°C -тан жоғары температураларда айқын байқалады, себебі рентгенофазалық талдау (РФТ) деректері бойынша бұл диапазонда шпинель құрылымының ыдырауы және

қатты ерітіндінің түзілуі жүреді. Бұл өзгерістер термоөңдеуден кейінгі жылдам ауада салқындату барысында қатты ерітінді бетінің ішінара қайта тотығуымен түсіндіріледі. Қатты ерітінді фазасының кристалдық торы қалыптасқан шпинель фазасында ақаулар (дефектілер) туғызады. Неғұрлым ұзақ немесе қарқынды қайта тотығу шпинель фазасының қосымша өсуіне және құрылымдық қайта қалыптасуына әкеледі (ақаулардың түзетілуі), бұл ν_1 жолағының 551 см^{-1} аймағында негізгі 571 см^{-1} жолағына иық түрінде сақталуына себеп болады.

Кобальт катиондарының күйін зерттеу үшін ЭПР әдісі қолданылды. MgCo_2O_4 шпинелінде кобальт иондары диамагниттік $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$ күйде болады, сондықтан ЭПР сигналы тіркелмейді. Ал қатты ерітіндіде Co^{2+} иондары октаэдрлік вакансияларды толтырады және $g = 4,23\text{--}4,28$ мәніндегі ЭПР сигналы береді. Алайда, бұл сигнал тек 120 К-ден төмен температураларда байқалады, өйткені Ян–Теллер әсерінен айтарлықтай кеңею орын алады [203–206]. Алайда, синтезделген үлгілердің ЭПР спектрлері $g = 2,25$ мәнімен кең изотропты синглетті көрсетеді, бұл тетраэдрлік ортаның (Co^{2+}) болуын және $3d^7$ электрондық конфигурациясын көрсетеді [202, 207, 208] (3-кесте, 13-сурет).

Кесте 3 – Термиялық өңдеу температурасына байланысты үлгілердің ЭПР салыстырмалы сигналы

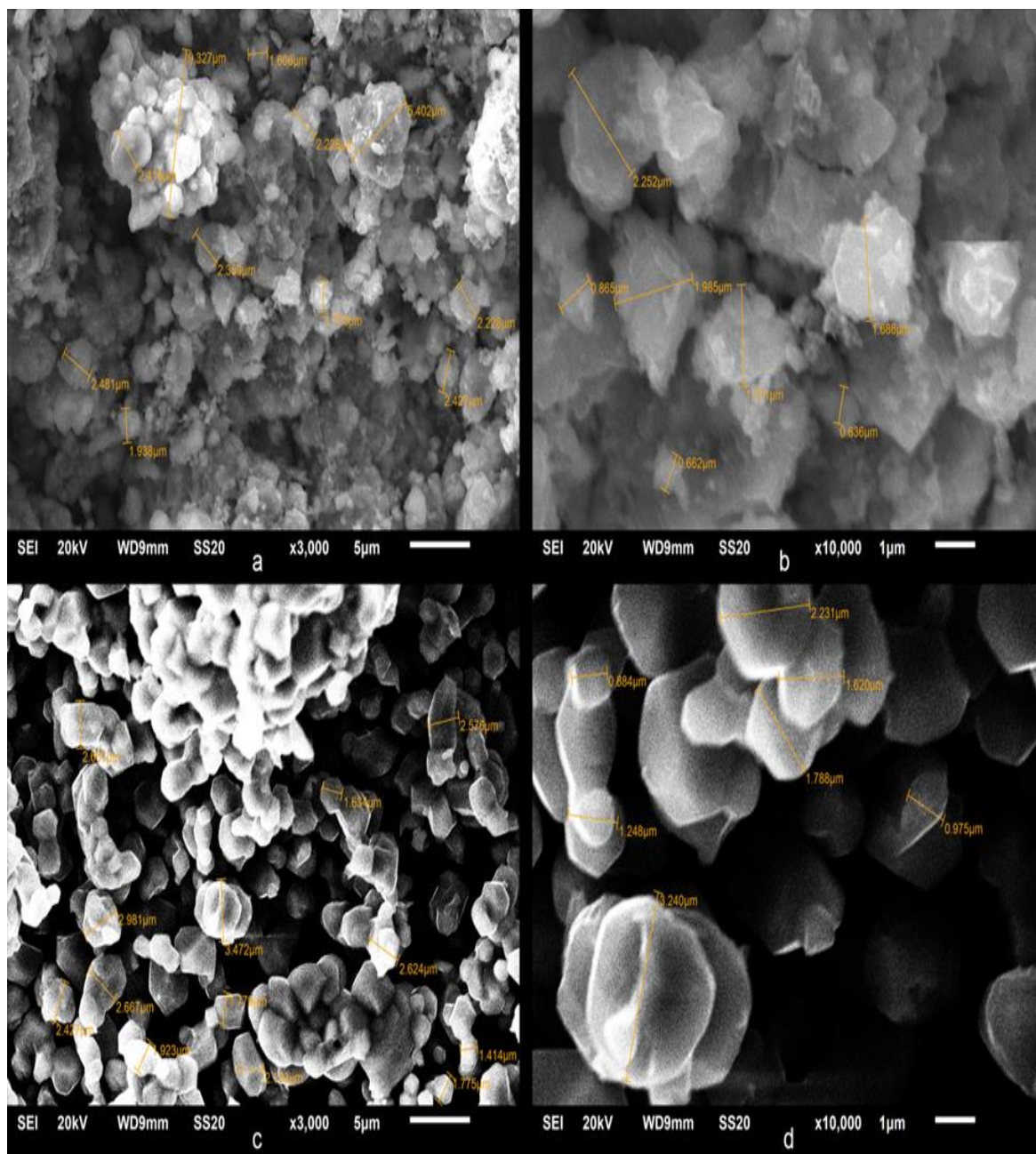
Үлгі	Сигнал мен Эталон қарқындылығының қатынасы
Co-Mg (300)	0,50
Co-Mg (400)	1,35
Co-Mg (550)	1,46
Co-Mg (650)	1,51
Co-Mg (750)	1,56
Co-Mg (800)	0,88
Co-Mg (900)	0,58
Co-Mg (1000)	0,49
Co-Mg(1100)	0,51
Co-Mg(1300)	0,24
Co_3O_4	6,63



Сурет 13 – Co-Mg үлгілерін термиялық өңдеу температурасының $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ иондарының ЭПР сигналының салыстырмалы қарқындылығына әсері

$\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ катиондарының пайда болуы Co_3O_4 шпинелінде ғана мүмкін, ал Co_3O_4 шпинелі теориялық тұрғыдан MgCo_2O_4 -пен қатар кобальт және магний нитраттарының ыдырауы кезінде түзілуі мүмкін. 3-кесте деректеріне сәйкес, $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ (яғни, Co_3O_4) катиондары синтезделген үлгілерде шпинель фазасының ыдырау температурасына дейін (750°C) сақталады. Температураның одан әрі артуы $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ концентрациясының шпинель мөлшерінің азаюына пропорционалды түрде күрт төмендеуіне әкеледі (10-сурет). Жоғары температуралық үлгілердегі $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ қалдықтары, ең алдымен, қатты ерітінді CoO-MgO бетінің термоөңдеуден кейінгі ауада жылдам салқындауы (quenching) кезінде ішінара қайта тотығуымен түсіндіріледі. Осы себептен [209, 210] жұмыстарында шпинель фазасының түзілуін болдырмау үшін инертті, оттегі жоқ орта қолданылған.

Бөлшектердің морфологиясы және бірқатар синтезделген үлгілердің элементтік құрамы сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен зерттелді. Шпинель мен қатты ерітіндінің СЭМ суреттері 14-суретте көрсетілген.



Сурет 14 – СЭМ микроскопиялық фотосуреттері (а, б–Co-Mg үлгісі(400); с, д–Co-Mg үлгісі(1100); а, с-3000 үлкейту; б, д-10000 үлкейту)

Синтезделген үлгілердің бөлшектер морфологиясы және элементтік құрамы сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісімен зерттелді. Шпинель фазасы (14-сурет (а, б)) пластинкалы құрылымды, жақсы кристалданған бөлшектерден тұрады. Бөлшектердің өлшемі: 0.5–2.5 мкм, екінші реттік агрегаттар: 10 мкм-ге дейін болады, жоғары температуралы термоөңдеуден кейінгі Co–Mg қатты ерітінді фазасы октаэдрлік кристалдар түрінде қалыптасады. Кристалл өлшемдері: 1–3 мкм, олар агрегацияға бейім. Бұл мәліметтер қатты ерітіндінің кубтық құрылымы октаэдрлік бөлшектер түзуге бейім деген әдеби деректермен [209, 211,212] сәйкес келеді.

4-кестеде үлгілердің элементтік құрамын талдау нәтижелері келтірілген.

Кесте 4 – Co-Mg үлгілерінің жергілікті элементтік құрамы

Үлгі	Талдау нүктесі	Mg бірлікке келетін элементтің мөлшері			Элементтердің қосындысы
		O	Mg	Co	
Co-Mg (400)	Нүкте 1	1,54	1,00	1,24	3,78
	Нүкте 2	1,78	1,00	1,28	4,06
	Нүкте 3	1,64	1,00	1,32	3,96
	Орташа	1,64	1,00	1,28	3,92
Co-Mg (750)	Нүкте 1	1,85	1,00	1,61	4,46
	Нүкте 2	1,90	1,00	1,81	4,71
	Нүкте 3	1,91	1,00	1,64	4,55
	Орташа	1,89	1,00	1,69	4,58
Co-Mg (1100)	Нүкте 1	3,03	1,00	3,35	7,38
	Нүкте 2	2,95	1,00	3,13	7,08
	Нүкте 3	3,05	1,00	3,24	7,29
	Орташа	3,00	1,00	3,24	7,24
Co-Mg (1100+750)	Нүкте 1	3,30	1,00	6,09	10,39
	Нүкте 2	3,14	1,00	4,59	8,73
	Нүкте 3	1,83	1,00	2,30	5,13
	Орташа	2,51	1,00	3,77	7,28

4-кестеде үлгілердің элементтік құрамын талдау нәтижелері көрсетілген. Үлгілердің элементтік құрамы зерттелгенде термоөңдеу температурасының артуымен, әсіресе, беткі қабаттарда Co:Mg қатынасының монотонды түрде ұлғайғаны анықталды: 400°C-те 1,28:1, 750°C-те 1,69:1 және 1100°C-те 3.24:1. Co шпинель үшін стехиометриялық қатынасқа (2:1) қарағанда аздығы Co-Mg(400) үлгісінде магний нитратының толықтай ыдырамауынан және синтез барысында үлгі түйіршіктерінің бетінде жұқа қабат түзілуінен туындайды [213]. Термоөңдеудің температурасы 750°C-ке дейін артқан кезде Co:Mg қатынасы стехиометрияға жақын мәндерге жетеді. Co-Mg(1100) үлгісінде Co артығымен болуы, ол CoO-MgO қатты ерітіндісін құраған кезде, Mg түйіршіктердің көлеміне миграциясымен және олардың бетінде Co₃O₄ шпинель фазасының қалыптасуымен түсіндіріледі, бұл жағдайда Co₃O₄ пайда болуы ИҚ-спектроскопия нәтижелерімен расталған (11-сурет).

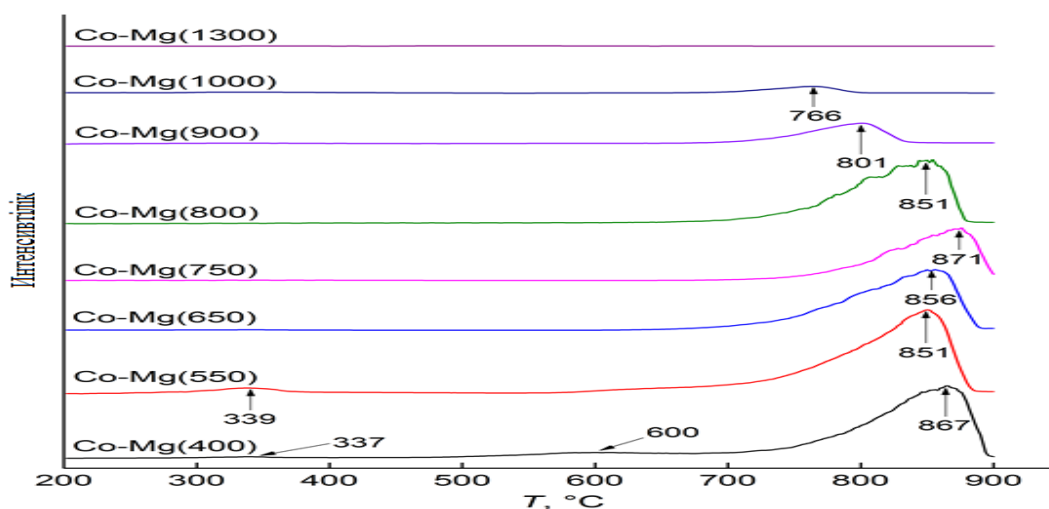
Қатты ерітіндінің қайта тотығуы, әртүрлі өлшеу нүктелерінде Co:Mg қатынасының айтарлықтай таралуын тудырады. Бұл шамасы, қатты ерітіндінің фазасының бөлінуінен және оның бетінде кобальтқа бай шпинель фазасының біркелкі емес қалыптасуынан туындайды.

Барлық үлгілерде оттегінің мөлшері осы құрамы бар жүйедегі кез келген мүмкін қосылыстың стехиометриялық мөлшерінен төмен болды (Co:Mg = 2:1), бұл үлгілердің электронды сәулемен талдау кезінде кобальт оксидтерінің оттегімен жартылай қалпына келуінен туындайды (таза магний оксиді жағдайында осындай әсер байқалмады). Сонымен қатар, бастапқыда тотыққан үлгілерде оттегінің мөлшеріндегі ауытқулар аз болды, бұл олардың біркелкілігін білдіреді. Ал Co–Mg (1100+750) үлгісінде оттегінің мөлшері әртүрлі өлшеу нүктелерінде айтарлықтай ауытқып тұрды, бұл кобальтқа бай шпинель фазасының қалыптасуының қосымша дәлелі болып табылады, ол айтарлықтай оңай ыдырайды.

3.2 Co-Mg оксидті катализаторлардың байланыс энергиясы және оттегінің реактивтілігі

Терең тотығу реакцияларындағы катализдік процестер үшін катализатордың бетімен және құрылымымен байланысқан оттегінің маңызы ерекше [214, 215]. Атап айтқанда, 550–800°C температураларында Марс–ван Кревелен механизмі бойынша өтетін метанның терең тотығу реакциясында, әсіресе, реакцияда реттік оттегі үлкен рөл атқарады, оның мөлшері катализатордың бірлік белсенділігін анықтайды [215]. Осыған байланысты оттегінің әртүрлі түрлерінің мөлшерін зерттеу үшін ТБД және ТБТ–H₂ әдістері қолданылды.

ТБД әдісімен катализаторлардың үлгілерін зерттеу нәтижелері 15-суретте көрсетілген. 5-кестеде үлгілердің термодесорбциясының сандық сипаттамалары көрсетілген: оттегінің бөлінуінің максималды температуралары, десорбция кезінде бөлінген оттегінің көлемдері және әртүрлі аймақтар үшін десорбцияның белсендіру энергиялары.



Сурет 15 – Әртүрлі термиялық өңдеу температураларында синтезделген үлгілердің термиялық десорбция профилдері

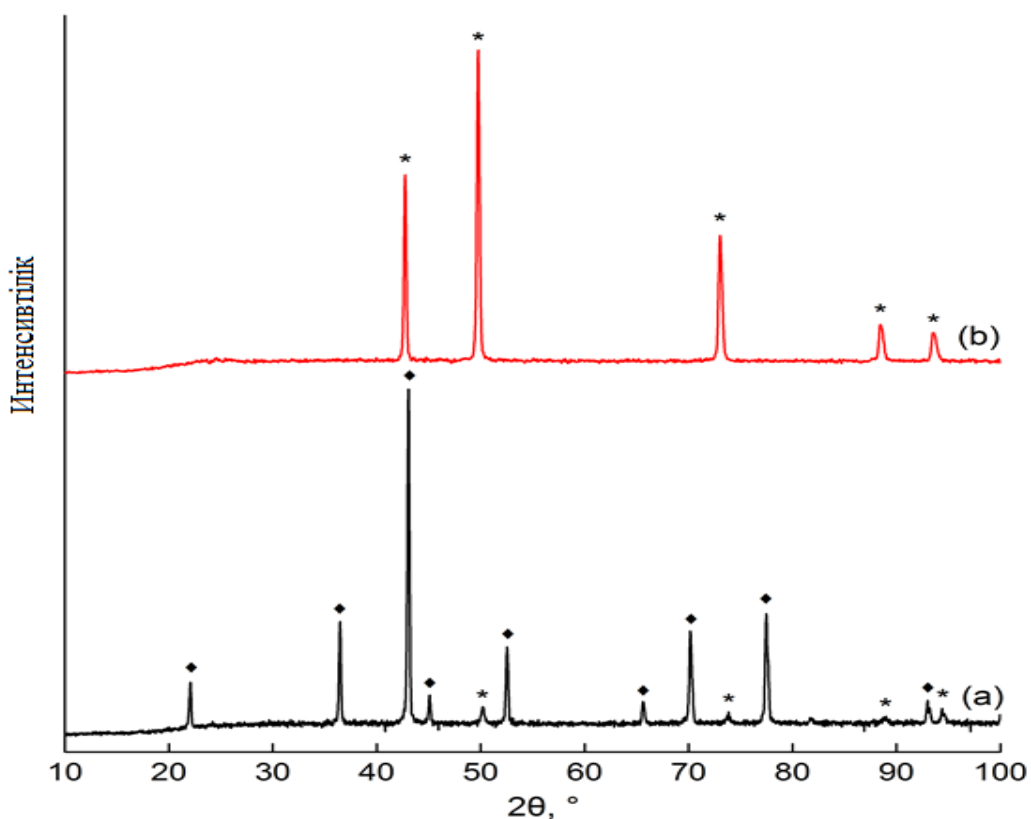
Кесте 5 – Өртүрлі термиялық өңдеу температураларында синтезделген үлгілердің термиялық десорбциясының сипаттамалары

Үлгі	Шыңның температурасы десорбция, °С			Температура аралығындағы O ₂ бөлу көлемі, мл/г		Активтендіру энергиясы, кДж/моль (ккал/моль)		
	1	2	3			1	2	3
Co–Mg (400)	337	600	867	14,32 (200–450)	652,50 (500–900)	49,1 (11,7)	80,6 (19,3)	168,0 (40,1)
Co–Mg (550)	339	651	851	58,60 (200–450)	719,92 (550–900)	44,0 (10,5)	116,1 (27,7)	142,3 (34,0)
Co–Mg (650)	335	—	856	8,02 (200–450)	516,79 (600–900)	9,5 (2,3)	—	192,0 (45,9)
Co–Mg (750)	343	—	871	8,22 (200–450)	459,03 (600–900)	11,0 (2,6)	—	212,5 (50,8)
Co–Mg (800)	—	—	851	11,43 (200–450)	500,64 (600–900)	17,5 (4,2)	—	203,8 (48,7)
Co–Mg (900)	328	—	801	18,44 (200–450)	150,99 (600–900)	18,8 (4,5)	—	201,3 (48,1)
Co–Mg (1000)	335	—	766	12,88 (200–450)	38,46 (600–900)	25,2 (6,0)	—	232,3 (55,5)
Co–Mg(1300)	365	—	695	2,40 (200–450)	6,20 (500–900)	10,4 (2,5)	—	213,9 (51,1)

Оттегінің десорбциясы сипаттамалық максимумдармен (5-кесте) үш аймақта өтеді (15-сурет): 1 – 300–400°С, 2 – 600–650°С, 3 – 650–900°С. Co–Mg (400) үлгісінде 2-аймақта шың бар, ол Co–Mg (550) үлгісіне өту кезінде иыққа айналады да, термоөңдеу температурасы одан әрі артқан сайын байқалмай қалады. Термодесорбция кезінде бөлінген оттегі екі бөлікке бөлінді — төмен температуралы (1-аймақ, физикалық түрде адсорбцияланған оттегінің десорбциясымен сипатталады) және жоғары температуралы (2 және 3-аймақтар, реттік оттегінің сатылы десорбциясымен байланысты) [239].

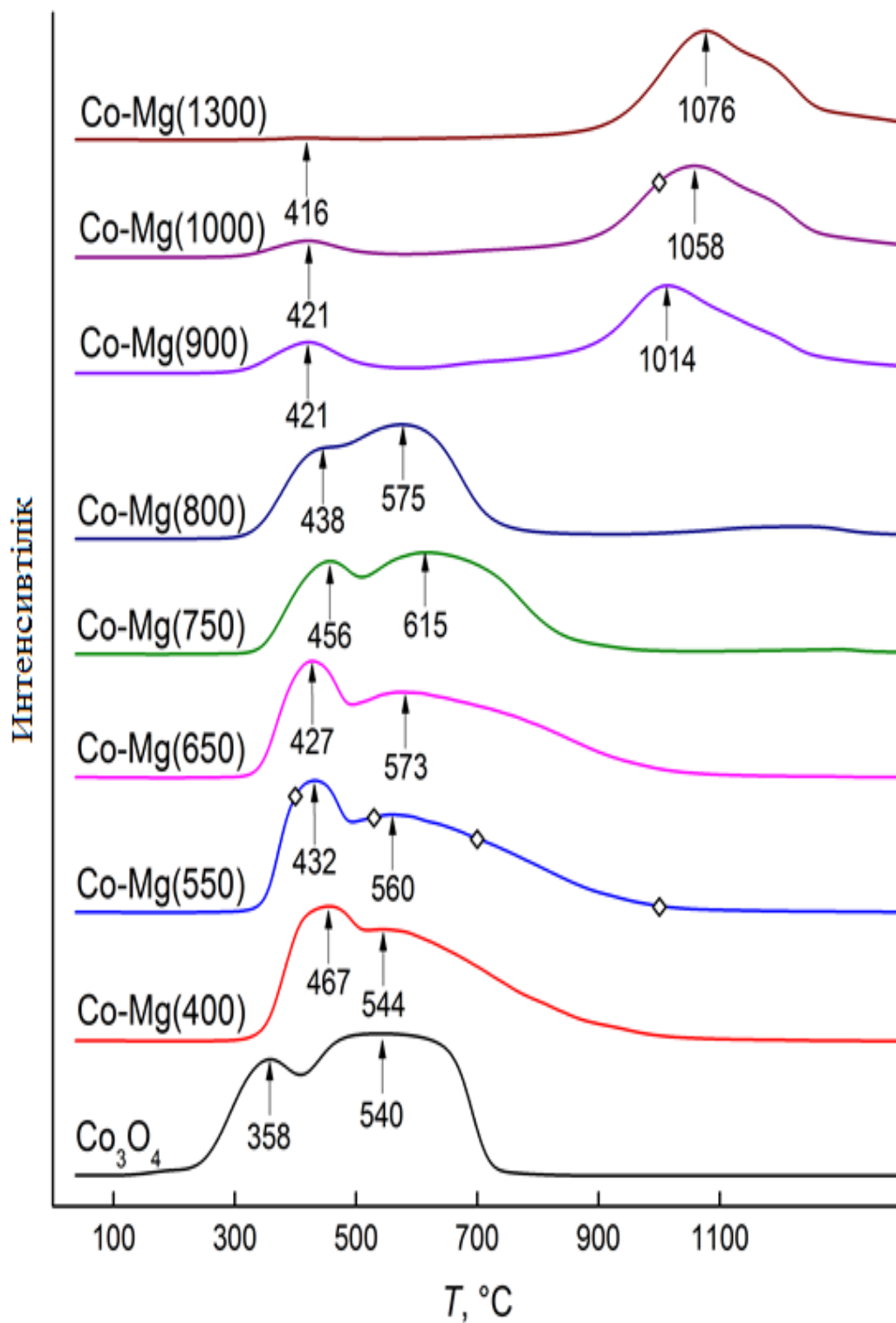
Төмен термиялық өңдеу температураларында (400–550°С) 1-аймақ десорбцияның салыстырмалы түрде жоғары активтену энергиясымен (45–50 кДж/моль) сипатталады. Бұл температураларда үлгілер құрамында бастапқы кобальт және магний нитраттарының толық емес ыдырау өнімдері

болатындығымен түсіндіріледі. Термиялық өңдеу температурасының одан әрі артуы 1-аймақтағы десорбцияның активтену энергиясын 10–25 кДж/моль-ге дейін төмендетеді, бұл физикалық сорбцияланған оттегіге тән. 2 және 3-аймақтар Co–Mg қосылыстарының ыдырауына байланысты оттегінің айтарлықтай қарқынды бөлінуімен сипатталады. Төмен температурада термиялық өңделген үлгілерде (400–550°C) сатылы ыдырау байқалады, бұл, болжам бойынша, шпинельдің кристалдық торының толық қалыптаспағандығымен байланысты. Бұл жағдайда десорбцияның активтену энергиясы бірінші және екінші сатылар үшін сәйкесінше 80–120 және 140–170 кДж/моль құрайды. Термиялық өңдеу температурасының әрі қарай артуымен 2 және 3-аймақтар біртұтас аймаққа бірігеді. 650–1300°C аралығында активтену энергиясы шамамен тұрақты мәнді (190–210 кДж/моль) сақтайды. Бұл температура диапазонында бөлінген оттегінің жалпы мөлшері біртіндеп азаяды, әсіресе 800°C -тан жоғары температурада оның күрт төмендеуі байқалады, бұл қатты ерітінді фазасының түзілуіне сәйкес келеді. 900°C-қа дейін термодесорбцияланған Co–Mg (650) шпинель үлгісінің дифрактограммасында CoO–MgO қатты ерітіндісіне тән рефлексстер тіркелген (16-сурет). Осылайша, жоғары температуралық аймақта десорбцияланатын оттегі MgCo₂O₄ шпинелінің ыдырауына және оның қатты ерітіндіге ауысуына байланысты.



Сурет 16 – 650°C-та күйдірілген үлгінің ТБД-ға дейінгі және 900°C-қа дейін ТБД-дан кейінгі дифрактограммалары: (а) бастапқы күйі, (б) ТБД-дан кейін (◆—шпинель MgCo₂O₄ немесе Co₃O₄, * – (Co, Mg)O)

17-суретте Co_3O_4 -пен салыстыра отырып, термиялық өңдеудің әртүрлі температураларына арналған синтезделген үлгілердің ТБТ профильдері көрсетілген. 6-кестеде үлгілердің ТБТ профильдерінің сандық сипаттамалары келтірілген.



Сурет 17 – Әртүрлі термиялық өңдеу температураларында синтезделген үлгілердің ТБТ- H_2 профильдері (◇ - ТБТ тоқтау нүктелері)

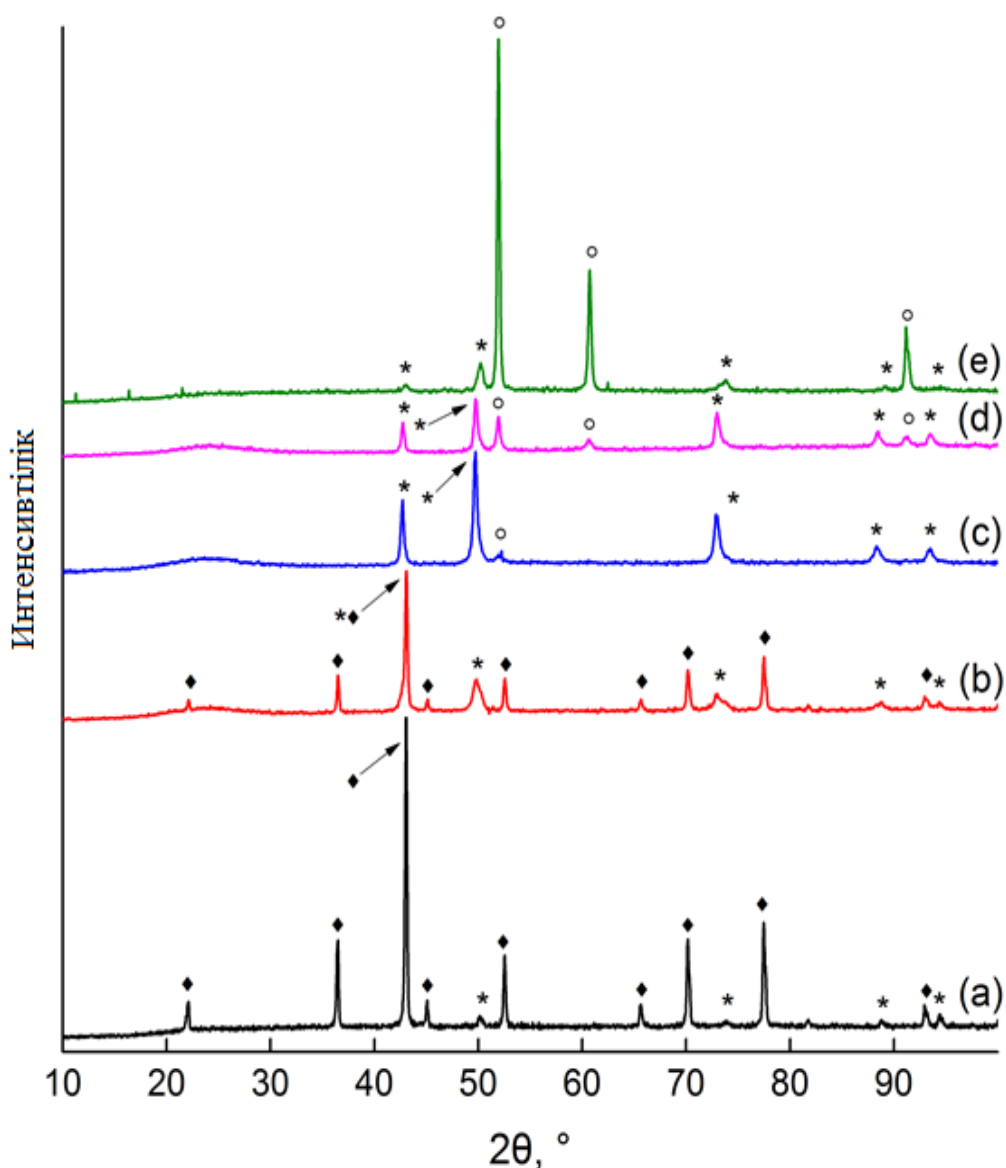
Кесте 6 – Әртүрлі температурада күйдірілген үлгілердің ТБТ шыңдарындағы сіңірілген сутегінің мөлшері және олардың ммоль/г жиынтық саны

Температура, °С	1 шың	2 шың	Шыңдардың жалпы ауданы	Шың аудандарының арақатынасы
Co ₃ O ₄	4,51	13,10	17,61	1:2,90
Co-Mg (400)	5,53	9,34	14,71	1:1,69
Co-Mg (550)	4,81	10,04	14,86	1:2,09
Co-Mg (650)	4,20	10,25	14,48	1:2,44
Co-Mg (750)	3,57	9,74	13,32	1:2,73
Co-Mg (800)	2,82	9,48	12,29	1:3,36
Co-Mg (900)	1,49	9,71	11,19	1:6,52
Co-Mg (1000)	1,03	9,90	10,93	1:9,61
Co-Mg (1300)	0,07	9,76	9,83	–

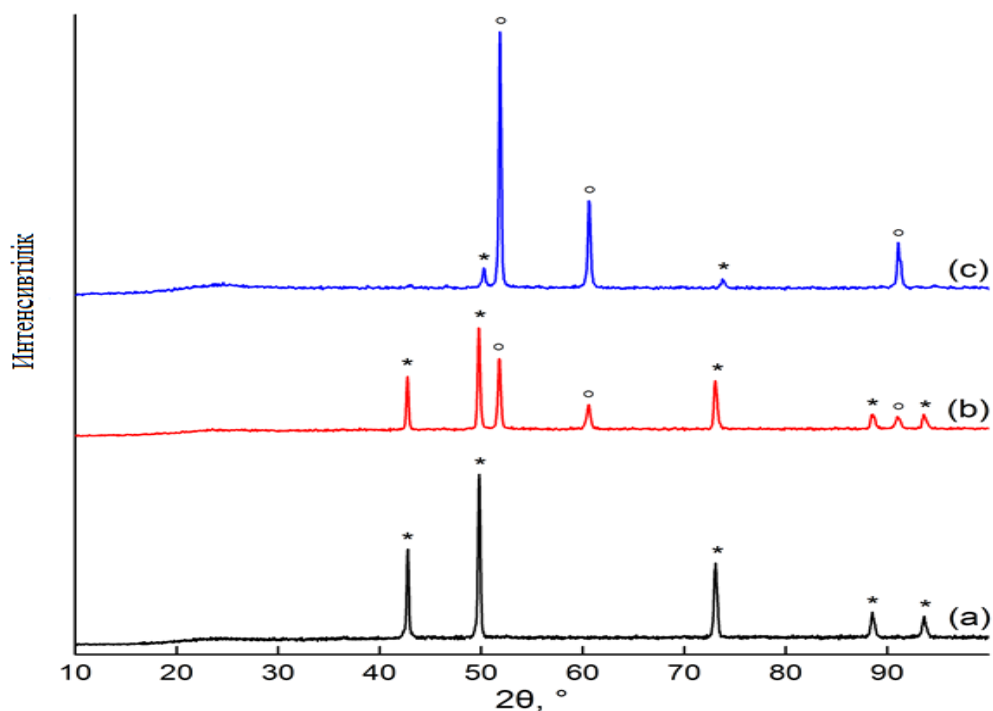
Белгілі болғандай, Co₃O₄ қалпына келтірілуі екі температуралық аймақта өтеді: бірінші аймақта Co³⁺ - Co²⁺ дейін, ал екінші аймақта Co²⁺ - Co⁰ дейін қалпына келеді [201, 215-221, 239]. Осы кезде бірінші және екінші аймақта оттегінің стехиометриялық қатынасы 1:3 тең. Бұл 6-кестедегі мәліметтермен жақсы сәйкес келеді. Осы шпинельде Co орнына Mg енгізілгенде, олардың арасындағы теориялық қатынас 1:2 болуы керек. Бұл қатынас термоөңдеу температурасы 400–650°С болғанда шамамен сақталады, кейін шпинель фазасының қатты ерітіндіге ауысуымен Co³⁺ санының азаюы нәтижесінде бұл қатынас артады. Сонымен қатар, осы температурадан бастап (750°С және одан жоғары) қалпына келуге қабілетті жалпы оттегі мөлшерінің біртіндеп азаюы байқалады (6-кесте). ТБТ аяқталғаннан кейін барлық үлгілер Co⁰ және MgO фазаларына айналды. Температуралық диапазоны 400–800°С аралығында ТБТ (термобағдарламаланған қалпына келтіру) профильдері әдебиетте келтірілген мәліметтерге [192, 197, 205, 215-232] ұқсас сипатқа ие: қалпына келтірудің бірінші шыңы 420–470°С аралығында байқалады, ал екінші, айтарлықтай кең шыңы ~900°С-қа дейін созылып, 540–620°С аралығындағы максимуммен сипатталады. Температураның одан әрі артуы және шпинельдің қатты ерітіндіге ауысуы ТБТ-H₂ профильдерінің өзгеруіне алып келді: бірінші шың (410–420°С) айтарлықтай төмендеді, ал екінші шың жоғары температуралар аймағына елеулі ығысып, 1010–1080°С аралығында максимумға жетті. Бақыланған ТБТ профильдері Ван және Рукинштейннің [192, 222, 233] еңбектерінде ішінара сипатталған, онда ТБТ тіркеу 1000°С температурада

аяқталғанда, сутектің сіңірілуі әлі де артып жатқандығы байқалған, ал сіңірілу максимумына әлі қол жеткізілмеген.

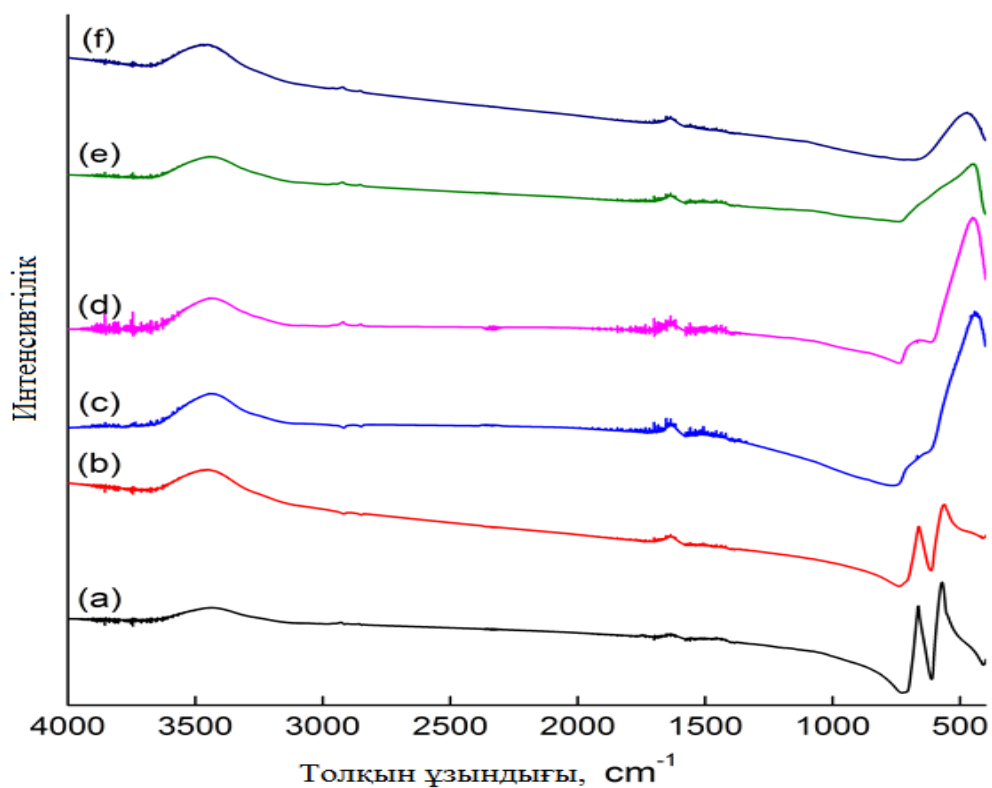
Үлгілерді қалпына келтіру барысында фазалық құрамның өзгеруін егжей-тегжейлі зерттеу үшін белгілі бір температураларда ТБТ үзілуімен бірқатар эксперименттер жүргізілді: Co–Mg(550) үлгісі үшін 400, 530, 700 және 1000°C, ал Co–Mg(1000) үлгісі үшін 1000 және 1100°C температуралары тандалды (17-сурет). Алынған қалпына келтірілген үлгілердің фазалық құрамын талдау нәтижелері 18–20-суреттерде көрсетілген.



Сурет 18 – 550°C-та күйдірілген үлгінің ТБТ-ға дейінгі және ТБТ-дан кейінгі дифрактограммалары: (а) бастапқы күйі, (b) 400°C-қа дейін ТБТ-дан кейін, (c) 530°C-қа дейін ТБТ-дан кейін, (d) 700°C-қа дейін ТБТ-дан кейін және (e) 1000°C-қа дейін ТБТ-дан кейін (◆- $MgCo_2O_4$ немесе Co_3O_4 , * - $(Co, Mg)O$, ○- $\beta-Co^0$)



Сурет 19 – 1000°C-та күйдірілген үлгінің ТБТ-ға дейінгі және ТБТ-дан кейінгі дифрактограммалары: (a) бастапқы күйі, (b) 1000°C-қа дейін ТБТ-дан кейін, (c) 1100°C-қа дейін ТБТ-дан кейін (◆— $MgCo_2O_4$ немесе Co_3O_4 , * – $(Co, Mg)O$, ○ – $\beta-Co^0$)



Сурет 20 – 550°C-та күйдірілген үлгінің ИҚ-спектрлері: ТБТ-ға дейін (a) және ТБТ-дан кейін: (b) 400°C-қа дейін, (c) 530°C-қа дейін, (d) 700°C-қа дейін және (e) 1000°C-қа дейін, сондай-ақ 1000 °C-та күйдірілген үлгінің ТБТ-дан 1000°C-қа дейін өткеннен кейінгі ИҚ-спектрі (f)

Рентгендік фазалық талдау (РФТ) мәліметтеріне сәйкес, Co–Mg(550) үлгісін 400°C-қа дейін қалпына келтіру кезінде (ТБТ бірінші шыңының максимум аймағында) оның дифрактограммасында қатты ерітінді фазасының шыңдары пайда болады, ал шпинель фазасының шыңдары екі есе төмендейді. Бұл жағдайда инфрақызыл (ИҚ) спектрде шпинель фазасына сәйкес жолақтардың қарқындылығының азаюы байқалады. Қалпына келтіру температурасының 530°C-қа дейін жоғарылауы (ТБТ бірінші және екінші шыңдары арасындағы аймақ) дифрактограммадағы шпинель шыңдарының толық жойылуына және CoO–MgO қатты ерітіндісінің рефлекстерінің күшеюіне әкеледі, ал ИҚ спектрі шпинельдің сіңіру жолақтарының жоғалуын және қатты ерітіндіге сәйкес келетін (442 см⁻¹) кең жолақтың пайда болуын көрсетеді. Қалпына келтірудің соңғы температурасының 700°C-қа дейін артуы (ТБТ екінші шыңының максимум аймағы) дифрактограммада кубтық β-формадағы (PDF 15–806) металл Co⁰ фазасының шыңдарының пайда болуына және қатты ерітінді рефлекстерінің қарқындылығының төмендеуіне себепші болады. Металл фазалар ИҚ-спектроскопия әдісімен бақыланбайтындықтан, ИҚ спектрде тек CoO–MgO қатты ерітіндісінің сіңіру жолағы (450 см⁻¹) ғана байқалады. Қалпына келтіру температурасы 1000°C болғанда, РФТ нәтижелері бойынша, металл β-кобальт фазасы пайда болады, ал оның аясында тор параметрлері бойынша CoO–MgO қатты ерітіндісіне қарағанда MgO-ға жататын рефлекстер байқалады. ИҚ спектрі бойынша, қатты ерітіндіге немесе MgO-ға сәйкес келетін 447 см⁻¹ максимумымен сіңіру жолағы тіркелген.

РФТ деректері бойынша қатты ерітінді болып табылатын Co–Mg(1000) үлгісі 1000°C-қа дейін ТБТ жүргізілгеннен кейін қатты ерітінді фазасының және металл кобальттың рефлекстерімен сипатталды, алайда бастапқы үлгімен салыстырғанда шыңдардың жалпы қарқындылығы төмен болды. ИҚ-спектроскопия нәтижелері қатты ерітіндінің (473 см⁻¹) бар екенін растады. 1100°C-қа дейін қалпына келтіру кезінде РФТ нәтижелерінде Co⁰ рефлекстері және олардың аясында MgO фазасының рефлекстері байқалды. Алынған деректерді қорытындылай келе, ТБТ-дың бірінші шыңы үлгінің термиялық өңдеу температурасына қарамастан, шпинель құрылымындағы Co³⁺_{Oh} иондарымен байланысқан оттегінің сіңірілуіне, сонымен қатар Co³⁺_{Oh}-тың CoO құрылымындағы Co²⁺_{Oh}-қа дейін қалпына келуіне сәйкес келеді деп тұжырымдауға болады. Бұл шыңның температурасы Co₃O₄ қалпына келтіруінің бірінші шыңының максимумымен салыстырғанда жоғары, бұл MgCo₂O₄ құрылымындағы оттегінің байланыс энергиясының жоғарырақ болуымен түсіндіріледі.

ТБТ-дың екінші шыңының әрекеті термиялық өңдеу температурасына және үлгідегі Co:Mg қатынасына айтарлықтай тәуелді [192, 222, 233]. Осы зерттеу аясында бастапқы күйінде шпинель фазасын қамтитын төмен температурада өңделген үлгілер Co₃O₄-пен салыстырғанда 540–620°C температура аралығында максимуммен сипатталатын кеңірек екінші ТБТ шыңын көрсетті. Әдеби деректерге сәйкес, катализатордағы Co мөлшері азайған сайын бұл шың кеңейіп, бірінші шыңға қарағанда жоғары температура аймағына қарай ығысады [192, 233]. Жоғары температурада өңделген үлгілер

жағдайында, олар бастапқы күйінде негізінен қатты ерітінді фазасынан тұрады (РФТ деректері бойынша), екінші шың 900–1100°C аймағына қарай ығысқан. Бұл ығысу термиялық өңдеу температурасы 800–900°C аралығында болғанда күрт жүреді. Авторлар [222] Co^{2+} қалпына келуінің қиындығын CoO -нің қатты ерітінді торында диспергирленгендігімен түсіндіреді. Бұл жағдайда CoO құрамындағы оттегі Mg^{2+} катиондарымен байланысқан, ал олар осы шарттарда қалпына келмейді.

MgCo_2O_4 шпинелінің қалпына келуі нәтижесінде ТБТ үдерісі кезінде төмен температуралы үлгілерде түзілетін CoO мен жоғары температуралы үлгілердегі қатты ерітінді фазасындағы CoO табиғаты әртүрлі болуы мүмкін деп болжауға болады. Әдеби деректерге сәйкес, CoO қалпына келу температурасы 480–500°C аралығында [201], бұл төмен температурада өңделген үлгілердің екінші ТБТ шыңы бос CoO қалпына келуімен байланысты екенін көрсетеді. Ал жоғары температурада өңделген үлгілерде CoO қатты ерітінді ішінде байланысқан күйде болады. Сондықтан, екінші шың басталған температураға дейін ішінара қалпына келтірілген Co-Mg (550) және Co-Mg (1100) үлгілерінің дифрактограммалары бірдей болғанымен, олардың сәйкес фазалары табиғаты жағынан ерекшеленеді. Co-Mg (1100) үлгісінде фаза нағыз қатты ерітінді болып табылады, ал Co-Mg (550) жағдайында бұл – CoO мен MgO кристалдық торлары ұқсас екі оксидтің суперпозициясы немесе "жалған"-қатты ерітінді. Бұл "жалған"-қатты ерітінді 800°C-дан жоғары температурада нағыз қатты ерітіндіге айналады. Бұл құрылымдар арасындағы айырмашылықтар олардың дисперстілігі мен морфологиясына да байланысты. ЖҚЭМ (СЭМ) нәтижелері шпинель фазасы және оның негізінде түзілетін оксидтер ретсіз пластинкалы бөлшектерден тұратынын көрсетті. Ал нағыз қатты ерітінді дұрыс пішінді салыстырмалы түрде ірі кристалдардан түзілген (14-сурет). "Жалған" - қатты ерітіндінің қалпына келу кезінде түзілуін дәлелдейтін тағы бір фактор – жеке қосылыс ретінде CoO -нің ТБТ шыңы аймағы мен төмен температуралы үлгілердің екінші ТБТ шыңының сәйкес келуі, сондай-ақ үлгілерді магний оксидімен сұйылта кезінде қалпына келтіру температурасының жоғарылауы.

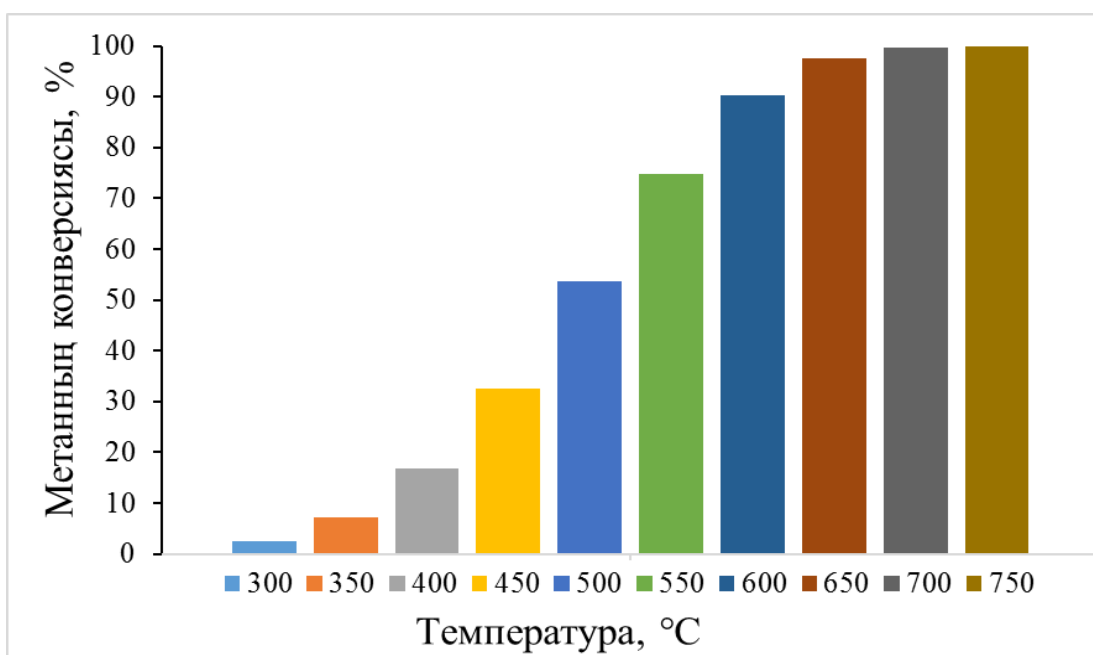
3.3 Co-Mg оксидті катализаторлардың метанды терең тотықтырудағы каталитикалық белсенділігі

Co-Mg 2:1, 1:1 мольдік қатынасында 550, 750, 900 және 1100°C температурада күйдірілген катализатор үлгілерінің метанның терең тотығу реакциясындағы сынақ нәтижелері 21-26 – суреттерде көрсетілген. Сонымен қатар, $\text{Co:Mg} = 1:1$ қатынасында алынған Co-Mg катализаторларының белсенділік нәтижелері де берілген.

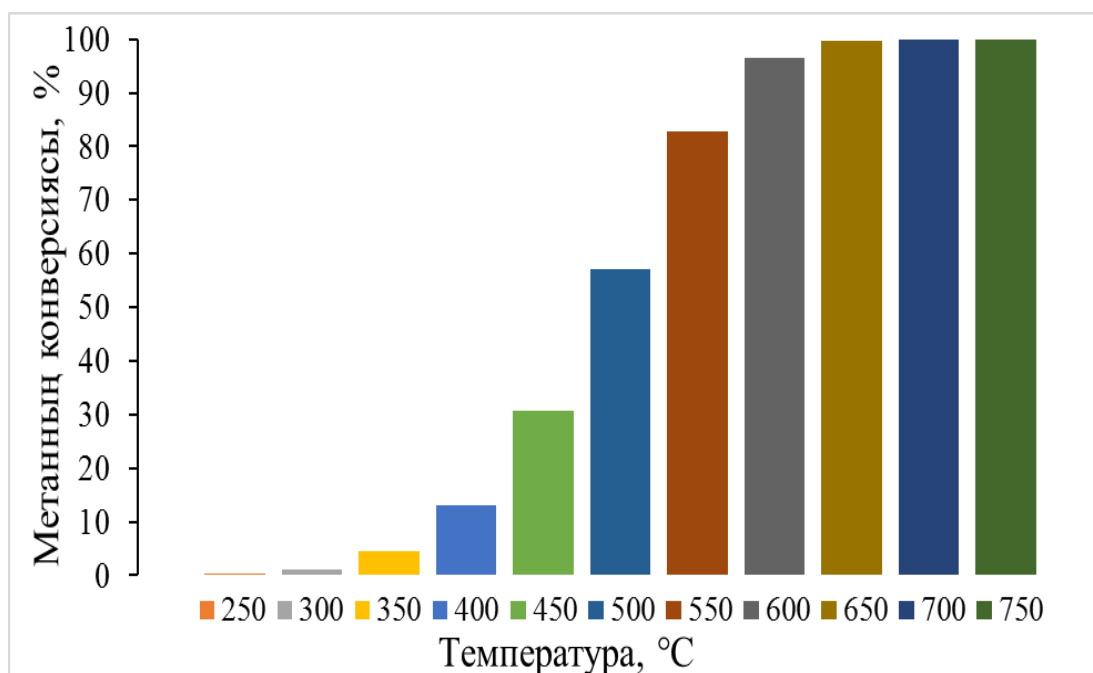
Дайындалған оксидті катализаторлар 300 – 750°C температураларда зерттелді. Бастапқы реакциялық қоспасы 5% CH_4 - 30% O_2 - 64% Ar болатын, метанның терең тотығуында зерттелген барлық үлгілер үшін 750°C-та метан конверсиясы 100 % ең жоғары мәнге жететіндігі анықталды.

21-суретте Co-Mg қатынасы 2:1 болатын (550°C-та дайындалған) катализатордың метанның терең тотығу реакциясындағы температураны өзгерту жағдайында каталитикалық белсенділігі анықталды. Үрдіс 300 – 750°C

аралығында сынақтан өткізілді. Зерттеу нәтижелерінің барысында метанның терең тотығуы төмен температурада яғни 600°C-та метан конверсиясы 90,6% болып, зерттелген катализатор жақсы белсенділік көрсетті деп тұжырымдауға болады.



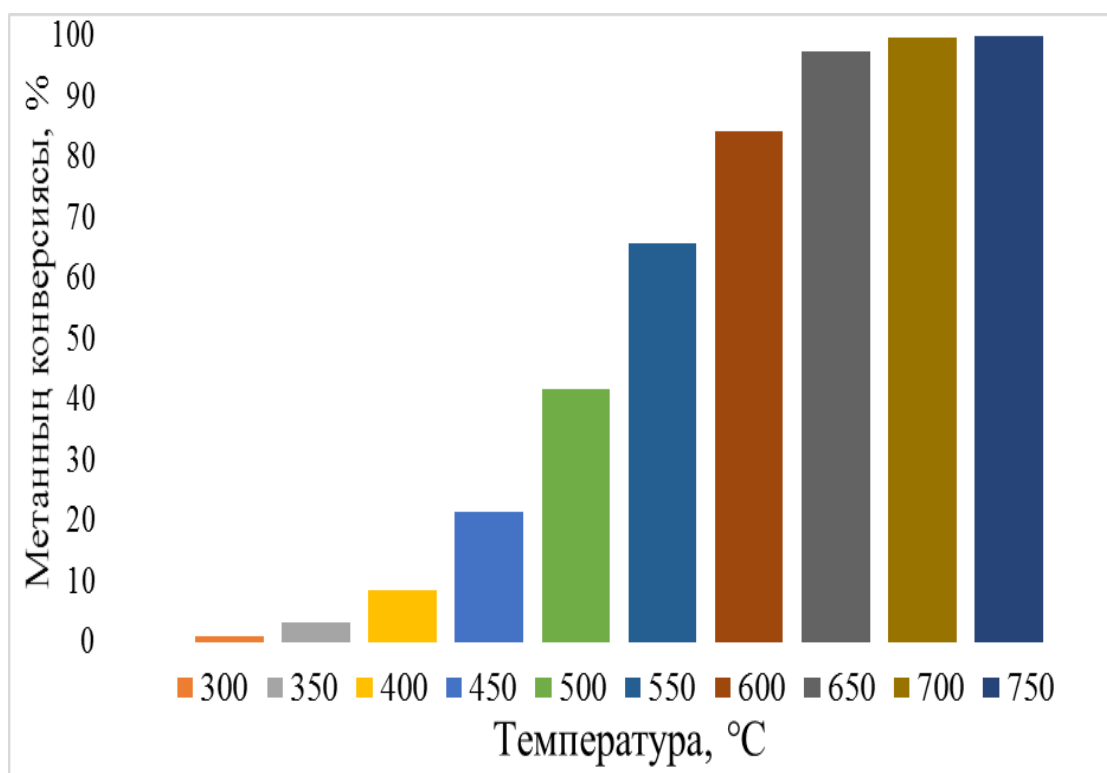
Сурет 21 – Температураны өзгерту жағдайында метанның терең тотығу реакциясындағы Co-Mg қатынасы 2:1 болатын (550°C-та дайындалған) катализатордың каталитикалық белсенділігі



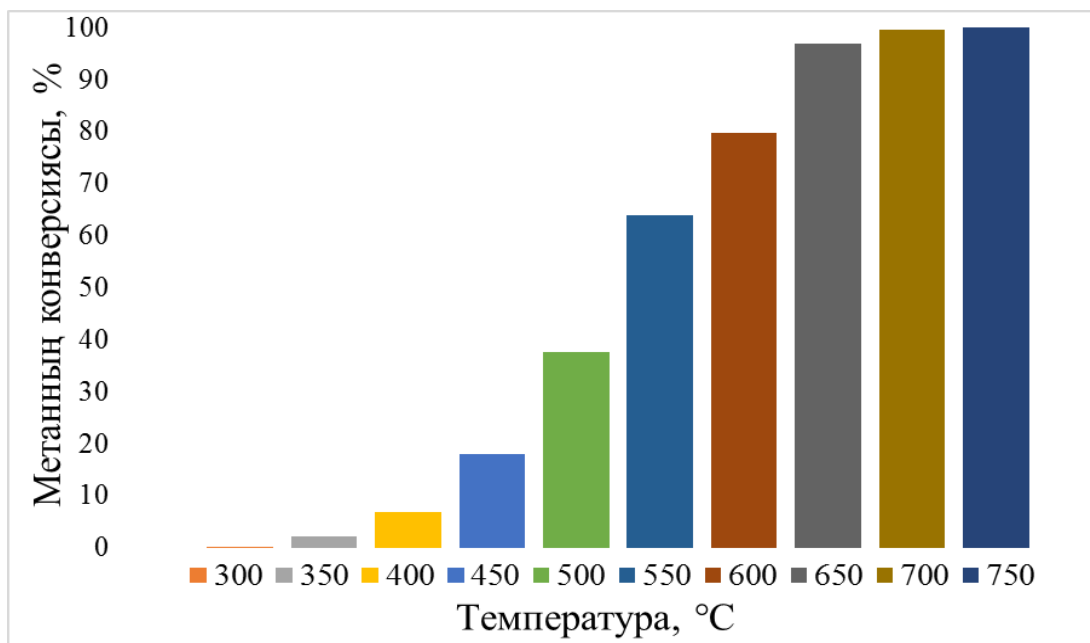
Сурет 22 – Температураны өзгерту жағдайында метанның терең тотығу реакциясындағы Co-Mg қатынасы 1:1 болатын (550°C-та дайындалған) катализатордың каталитикалық белсенділігі

22-суретте Co-Mg қатынасы 1:1 болатын (550°C-та дайындалған) катализатордың метанның терең тотығу реакциясындағы температураны өзгерту жағдайында каталитикалық белсенділігі анықталды. Үрдіс 300 – 750°C аралығында сынақтан өткізілді. Зерттеу нәтижелерінің барысында метанның терең тотығуы осы катализаторда 300°C температурадан бастап тотығуы жүреді, 600°C-та метан конверсиясы 96,6% болып, зерттелген барлық үлгілердің ішінде ең жақсы белсенділік көрсетті.

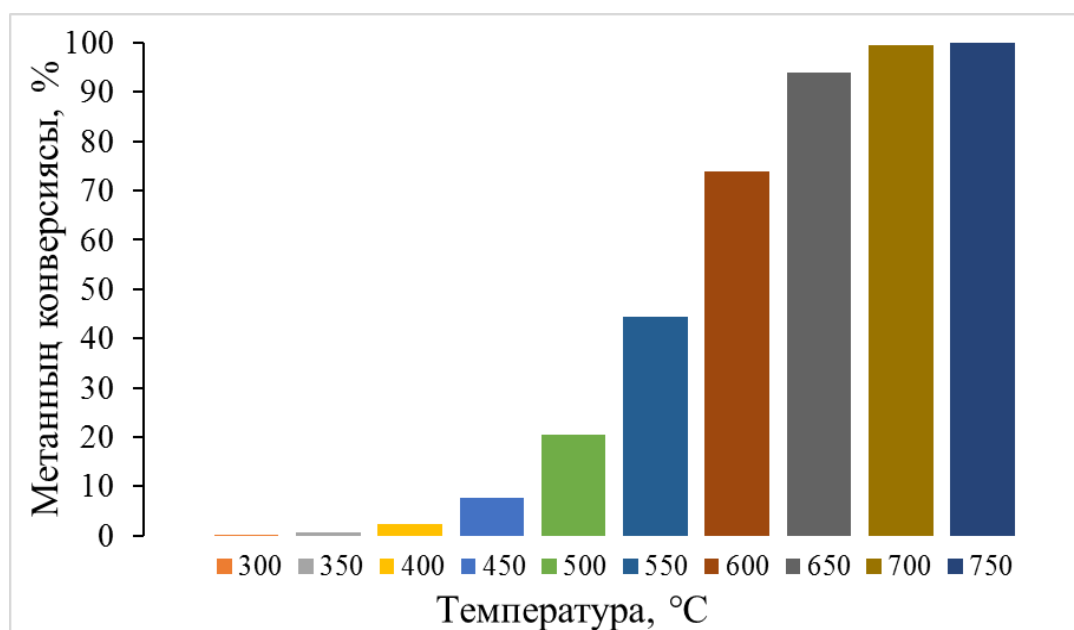
23–25-суреттерде Co–Mg қатынасы 1:1 болатын және 750, 900, 1100°C температураларда дайындалған катализаторлардың метанның терең тотығу реакциясындағы каталитикалық белсенділігі температураға тәуелді түрде зерттелді. Каталитикалық үрдістер 300 – 750°C аралығында жүргізіліп, әртүрлі температура жағдайында метанның конверсия дәрежесі анықталды. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, температураның жоғарылауымен катализаторлардың белсенділігі артып, метанның конверсиясы да сәйкесінше өседі. Атап айтқанда, 600°C температурада метанның конверсиясы 750, 900 және 1100°C-та синтезделген катализаторлар үшін тиісінше 89,3%, 79,8% және 74% құрады. Бұл мәндер Co-Mg қатынасы 1:1 болатын (550°C-та дайындалған) катализатормен салыстырғанда айтарлықтай айырмашылық сақталды.



Сурет 23 – Температураны өзгерту жағдайында метанның терең тотығу реакциясындағы Co-Mg қатынасы 1:1 болатын (750°C-та дайындалған) катализатордың каталитикалық белсенділігі



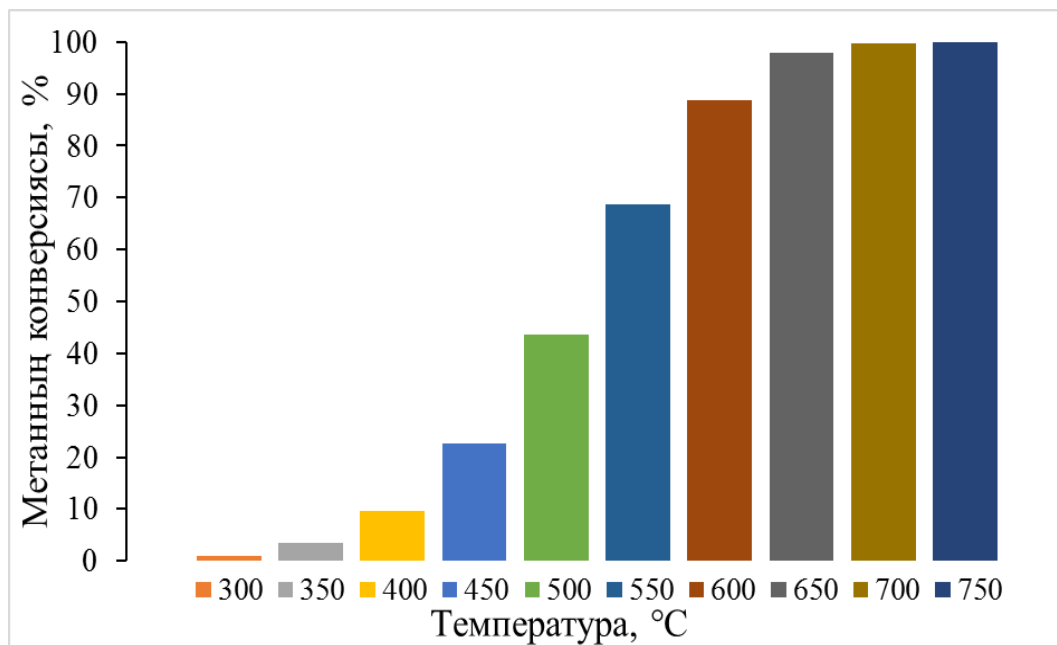
Сурет 24 – Температураны өзгерту жағдайында метанның терең тотығу реакциясындағы Co-Mg қатынасы 1:1 болатын (900°C-та дайындалған) катализатордың каталитикалық белсенділігі



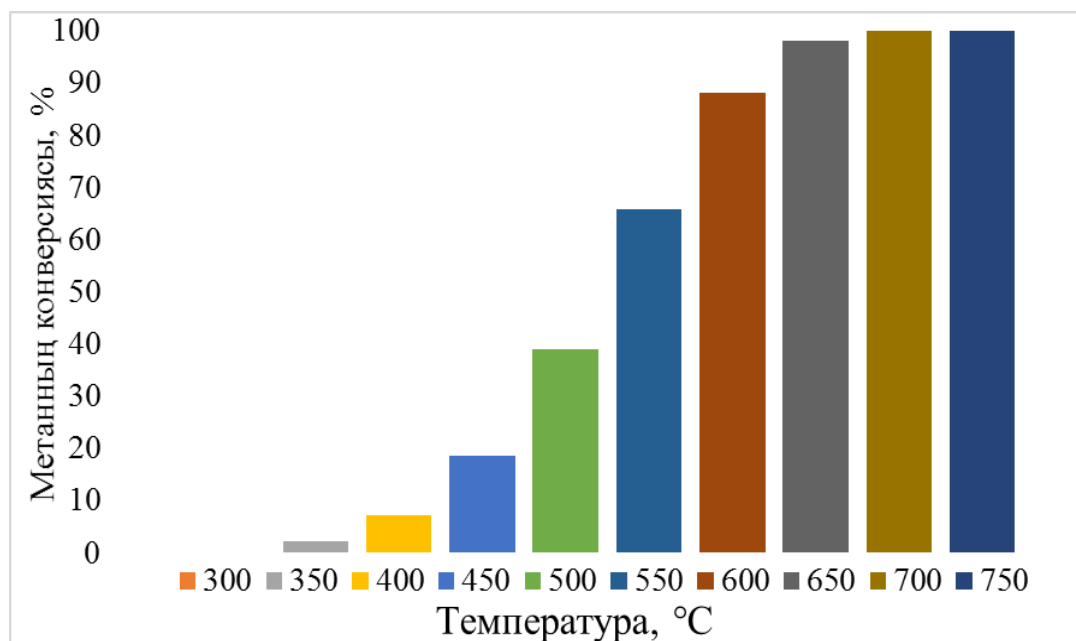
Сурет 25 – Температураны өзгерту жағдайында метанның терең тотығу реакциясындағы Co-Mg қатынасы 1:1 болатын (1100°C-та дайындалған) катализатордың каталитикалық белсенділігі

26-28 суреттерде Co-Mg қатынасы 2:1 болатын (750, 900, 1100°C-да дайындалған) катализаторлардың метанның терең тотығу реакциясындағы температураны өзгерту жағдайында каталитикалық белсенділігі анықталды. Үрдіс 300 – 750°C аралығында сынақтан өткізілді. Зерттеу нәтижелерінің барысында осы катализаторларда 600°C-та метан конверсиясы 88,7%, 88,2%,

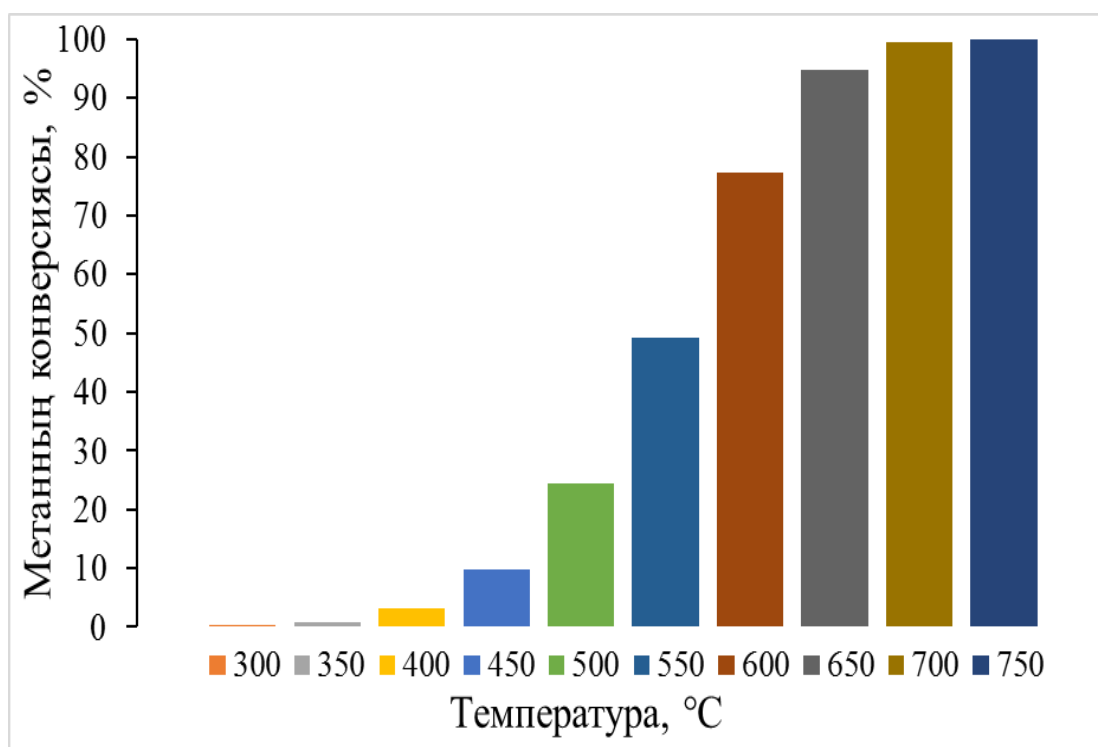
77,3% болып бір ізділікті сақтайды, температураны 750°C-ға дейін көтергенде барлығында метан конверсиясы 100% құрады. Бұл зерттеу нәтижелерінен Co-Mg қатынасы 2:1, 1:1 болатын зерттелген барлық үлгілер үшін төмен температурада яғни 550°C-та синтезделіп алынған катализаторлар өте жақсы белсенділік көрсетті деп тұжырымдауға болады.



Сурет 26 – Температураны өзгерту жағдайында метанның терең тотығу реакциясындағы Co-Mg қатынасы 2:1 болатын (750°C-та дайындалған) катализатордың каталитикалық белсенділігі



Сурет 27 – Температураны өзгерту жағдайында метанның терең тотығу реакциясындағы Co-Mg қатынасы 2:1 болатын (900°C-та дайындалған) катализатордың каталитикалық белсенділігі



Сурет 28 – Температураны өзгерту жағдайында метанның терең тотығу реакциясындағы Co-Mg қатынасы 2:1 болатын (1100°C-та дайындалған) катализатордың каталитикалық белсенділігі

Кесте 7 – Әртүрлі температурада синтезделген Co-Mg оксидті катализаторлардың температураны өзгерту жағдайында метанның терең тотығуы реакциясындағы алынған нәтижелер

Катализаторлар	Co-Mg =2:1 (550)	Co-Mg =2:1 (750)	Co-Mg =2:1 (900)	Co-Mg =2:1 (1100)	Co-Mg =1:1 (550)	Co-Mg =1:1 (750)	Co-Mg =1:1 (900)	Co-Mg =1:1 (1100)
	Метанның конверсиясы, %							
Т, °C	0	0	0	0	0,3	0	0	0
250	0	0	0	0	0,3	0	0	0
300	2,6	1	0	0,2	1,2	0,8	0,1	0,001
350	7,2	3,4	2,3	0,8	4,5	3,1	2,1	0,6
400	16,7	9,6	7,2	3,2	13,1	8,5	6,9	2,3
450	32,5	22,6	18,6	9,7	30,7	21,5	17,9	7,6
500	53,6	43,6	39,1	24,4	57,1	41,7	37,6	20,5
550	74,9	68,7	65,9	49,2	82,8	65,8	63,9	44,4
600	90,2	88,7	88,2	77,3	96,6	84,3	79,8	74
650	97,5	97,8	98	94,9	99,8	97,5	97	94
700	99,6	99,8	99,9	99,6	99,9	99,7	99,6	99,6
750	100	100	100	100	100	100	100	100

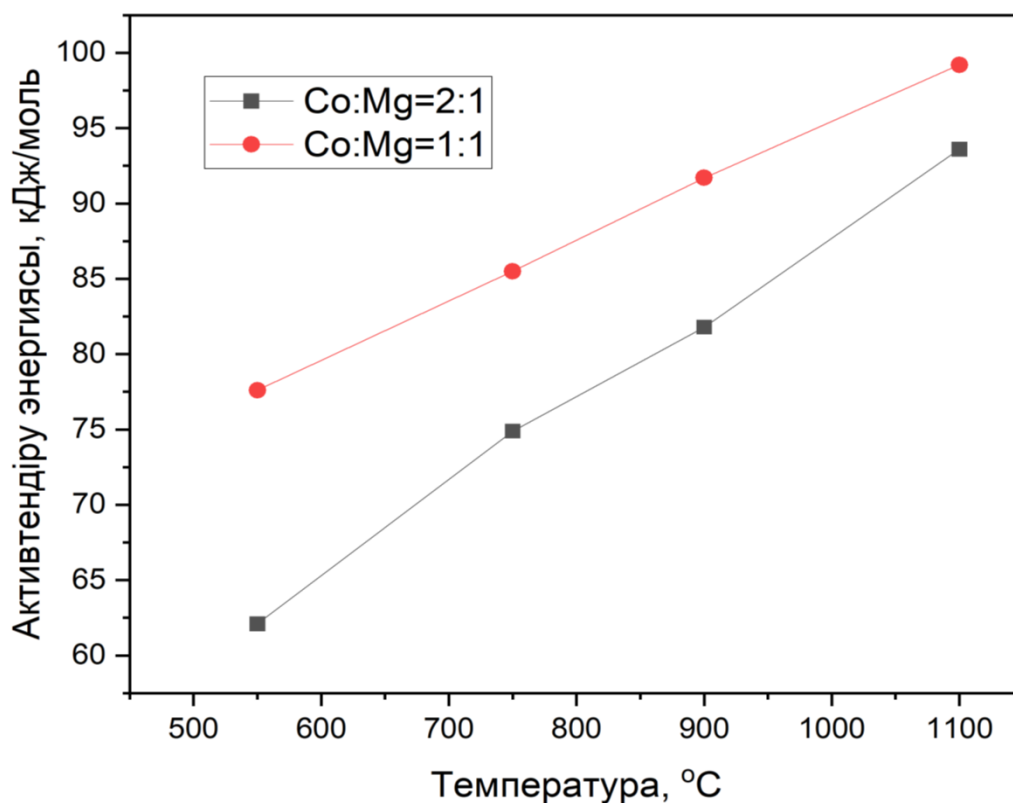
7-кестедегі нәтижелерге сәйкес, катализаторлардың белсенділігі температураның жоғарылауымен төмендейді. Бұл шпинель фазасының қатты ерітіндіге айналуына және бөлшектердің бірігуіне байланысты. Co:Mg = 1:1 қатынасында алынған үлгілердің белсенділігі Co:Mg = 2:1 үлгілерімен салыстырғанда айтарлықтай айырмашылық көрсетпейді. Алайда, бұл жағдайда 50%-дық түрлену дәрежесі маңында қисықтардың көлбеу бұрышы артады. Зерттелген үлгілердің ішінде ең жоғары белсенділік 550°C температурада синтезделген катализаторларға тән, әсіресе Co:Mg = 1:1 қатынасында алынған үлгі ең тиімді деп саналады.

Сынақтан өткізілген катализаторлардың сипаттамалары 8-кестеде көрсетілген. Катализаторларды сынау нәтижелерінен есептелген активтену энергияларының термоөңдеу температурасына тәуелділігі Co:Mg қатынасының екі мәні үшін 29-суретте көрсетілген.

Кесте 8 – Синтезделген катализатор үлгілерінің сипаттамалары

Үлгі	$S_{уд}, м^2/г$	$T_{50\%}, °C$	$E, кДж/моль$
Co–Mg (550)	9,6	492	62,1
Co–Mg (750)	7,7	513	74,9
Co–Mg (900)	3,8	521	81,8
Co–Mg (1100)	2,2	551	93,6
Co(1)–Mg(1) (550)	14,9	488	77,6
Co(1)–Mg(1) (750)	6,9	527	85,5
Co(1)–Mg(1) (900)	3,4	532	91,7
Co(1)–Mg(1) (1100)	2,8	560	99,2

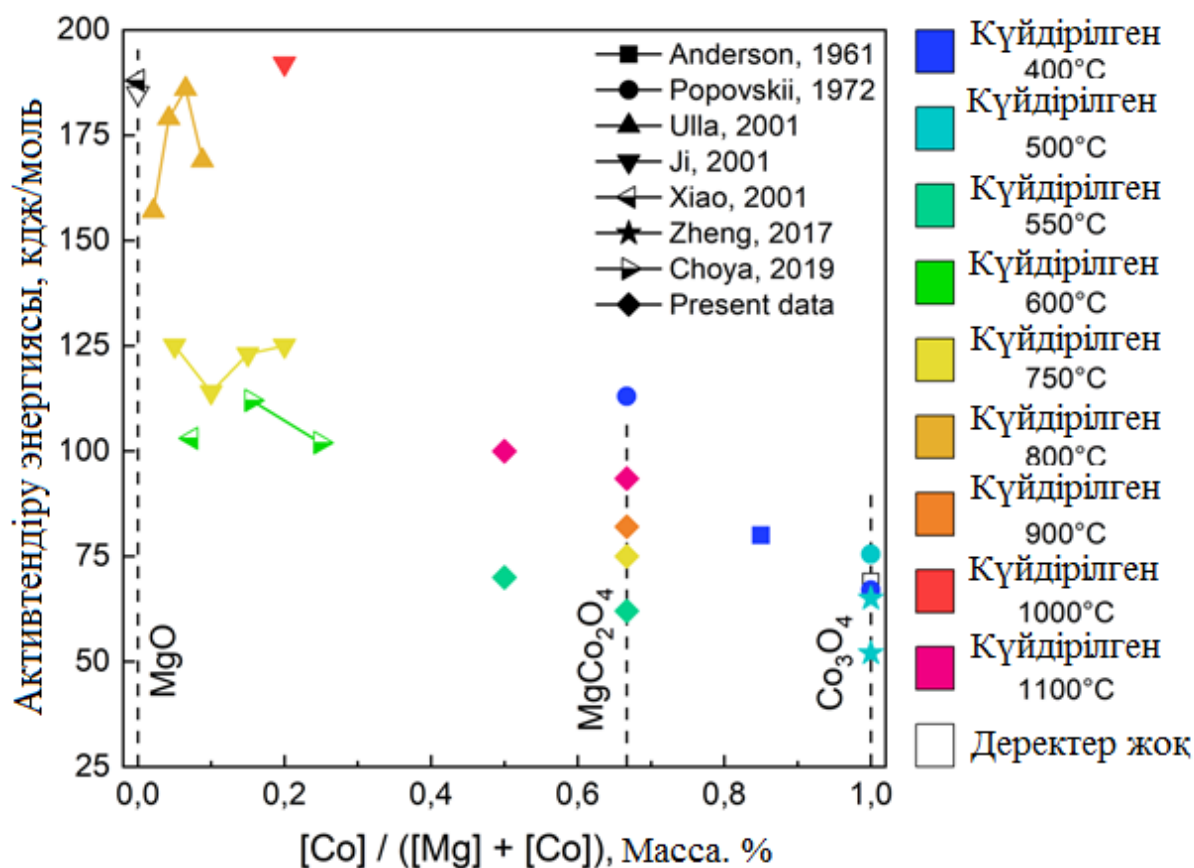
8-кестеде берілген нәтижелерден катализаторларды салыстырмалы түрде төмен температурада өңдеу олардың дамыған меншікті бетінің сақталуына және каталитикалық тұрғыдан анағұрлым қолайлы энергетикалық параметрлердің қалыптасуына мүмкіндік беретіні анық байқалады. Ал жоғары температурада өңдеу құрылымның тығыздалуына әкеліп, бет ауданының азаюына және реакцияның активтену энергиясының артуына себеп болады. Сондықтан катализатордың жоғары белсенділігін қамтамасыз ету үшін синтез және термиялық өңдеу шарттарын оңтайландыру маңызды болып табылады. белсенділігін арттыруда синтез жағдайларын дұрыс таңдау шешуші рөл атқарады.



Сурет 29 – Метанның терең тотығу реакциясының белсендіру энергиясы мен үлгілердің термиялық өңдеу температурасына тәуелділігі

Берілген деректерге сүйене отырып, катализаторларды термоөңдеу температурасы артқан сайын метанның тотығу реакциясының активтену энергиясы сызықты түрде өсетіні анықталды. Сонымен қатар, Co:Mg = 1:1 қатынасы үшін активтену энергиясының мәндері сәл жоғары. Сонымен бірге, Co–Mg(550) (шпинель) мен Co–Mg(1100) (қатты ерітінді) арасындағы активтену бөгетінің өзгеріс шамасы айтарлықтай үлкен емес және 31,5 кДж/моль құрайды, бұл осы үлгілердегі белсенді орталардың табиғатының ұқсастығын көрсетеді. Бұл деректер тотығу процесі барысында қатты ерітіндінің бетінде Co_3O_4 және/немесе MgCo_2O_4 типіндегі шпинель құрылымдарының қайта түзілуімен сәйкес келеді. Мұндай құрылымдар, әсіресе термоөңдеуден кейін үлгілерді салқындату кезінде жылдам тотығу барысында түзіледі, бұған осы үлгілердің ТБТ профильдері (17-сурет) дәлел бола алады. Тіпті 900°C-тан жоғары температурада алынған үлгілерде $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ тотықсыздануына сәйкес келетін алғашқы шың сақталады.

Метанның тотығу реакциясының активтену энергиясының термоөңдеу температурасының артуына байланысты өсуі Co–Mg оксидтік жүйесі үшін осы параметрлердің жалпы тәуелділігі тұрғысынан заңды құбылыс болып табылады. 30-суретте әдебиеттегі және осы зерттеуде алынған деректер негізінде метанның тотығу реакциясының активтену энергиясының құрам мен термоөңдеу температурасына тәуелділігі көрсетілген.



Сурет 30 – Әртүрлі құрамды және әртүрлі температурада термиялық өңделген Co–Mg катализаторларындағы метанның терең тотығу реакциясының белсендіру энергиясы [198, 214, 223, 234-237]

Co₃O₄ үшін метанның толық тотығу реакциясының активтену энергиясы төмен, 50–70 кДж/моль аралығында [215, 234, 237], әрі алыну әдісіне байланысты өзгеруі мүмкін [237]. MgO жағдайында бұл көрсеткіш едәуір жоғары – 185–190 кДж/моль [198, 236].

Аралық жүйелерді шартты түрде екі категорияға бөлуге болады:

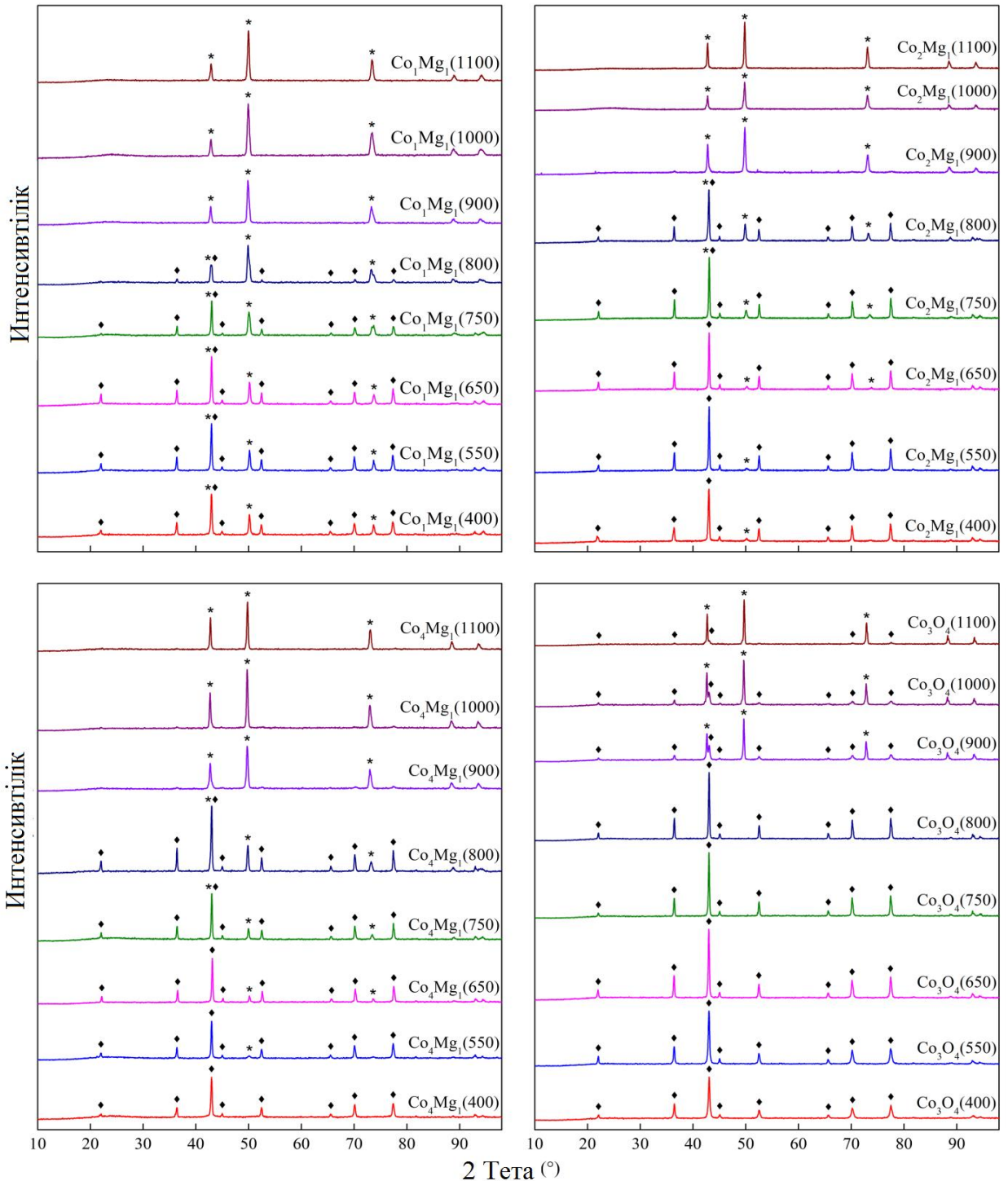
1. Кобальт мөлшері аз жүйелер (Co:Mg < 1:1), олардың метанның тотығу реакциясының активтену энергиясы салыстырмалы түрде жоғары (100–180 кДж/моль) [198, 223, 235, 236] және температураға байланысты күрт өзгеруімен сипатталады [236].

2. Кобальт мөлшері көп жүйелер (Co:Mg > 1:1), бұл жағдайда активтену энергиясы 100 кДж/моль-ден аспайды [215, 234, 237], тек стехиометриялық MgCo₂O₄ шпинелін қоспағанда. Поповский және т.б. зерттеуінде алынған және сыналған бұл қосылыс үшін активтену энергиясы CO₂ адсорбциясының реакцияны тежейтін әсеріне байланысты жоғары мәнге ие болған [215].

Осы жұмыста алынған нәтижелер 30-суретте әдеби деректермен қатар көрсетілген және бұл параметрлер арасындағы жалпы тәуелділікке сәйкес келеді.

3.4 Co-Mg оксиді катализаторлардың яғни Co_1Mg_1 , Co_2Mg_1 , Co_4Mg_1 және Co_3O_4 үлгілердің фазалық құрамы мен құрылымы

Синтезделген үлгілердің құрамы мен термиялық өңдеу температурасының өзгеруі кезіндегі рентгендік фазалық талдау нәтижелері 31-суретте келтірілген.



Сурет 31 – Әртүрлі температурада күйдірілген Co және Mg қатынасы әртүрлі үлгілердің дифрактограммалары (♦—шпинель MgCo_2O_4 немесе Co_3O_4 , * - $(\text{Co}, \text{Mg})\text{O}$)

Синтезделген үлгілердің құрамы мен термиялық өңдеу температурасының өзгеруі кезіндегі фазалық рентген талдауының нәтижелері 31-суретте келтірілген. Дифрактограммаларда (31-сурет) Co_3O_4 (PDF 42–1467) немесе MgCo_2O_4 (PDF 2–1073, 81–671) шпинель фазаларына және MgO (PDF 45–946) және CoO (PDF 48–1719) текше (rocksalt) фазаларына немесе олардың қатты ерітіндісіне тән д.м. байқалады [238-240].

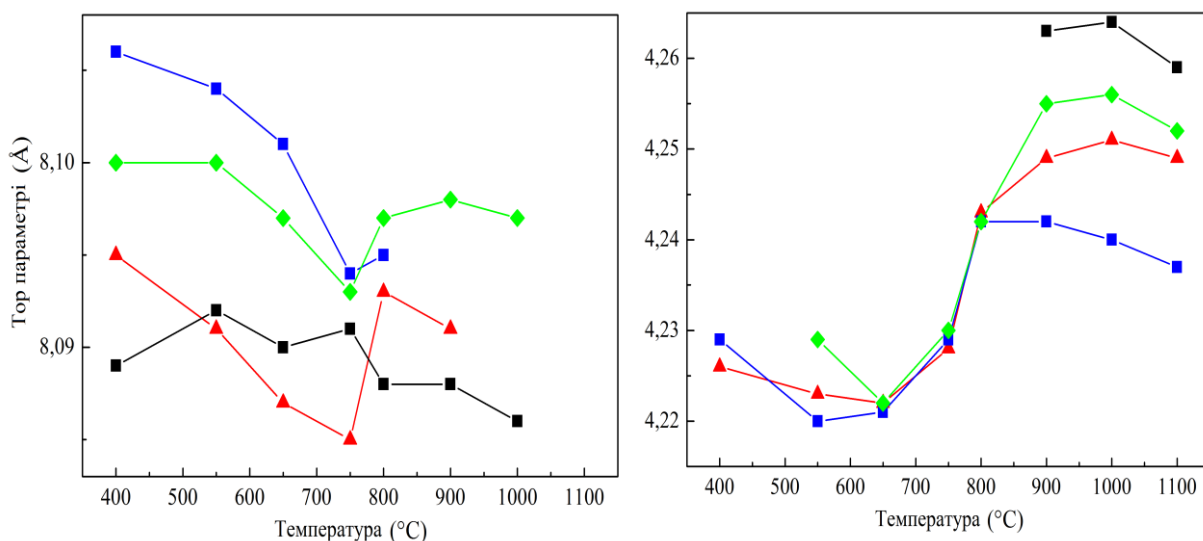
Барлық үлгілер үшін $\text{Co}:\text{Mg}$ қатынасына қарамастан, шпинель фазаларының рефлекстері күйдіру температураларының төмен температуралық диапазонында (400–800°C) байқалады. Осы температуралық аралықта Co_3O_4 негізіндегі үлгілер үшін басқа фазалар байқалмайды, ал құрамында магний бар үлгілер қарқынды д.м. MgCo_2O_4 немесе Co_3O_4 шпинельдерінен басқа, термиялық өңдеу температурасы жоғарылаған сайын қарқындылығы біртіндеп өсетін қатты ерітіндінің $(\text{Co}, \text{Mg})\text{O}$ кубтық фазалық рефлекстер жиынтығының болуымен сипатталады.

$\text{Co}-\text{Mg}$ -шпинель фазасының термиялық ыдырауына сәйкес келетін 800-900°C-тан асатын жоғары температуралы аймақта [239, 241] – үлгілердің дифрактограммаларында негізінен д.м. байқалады, $(\text{Co}, \text{Mg})\text{O}$ қатты ерітінді, ал Co_3O_4 үлгілері Рентгендік флуоресценттік талдау мәліметтері бойынша CoO және Co_3O_4 фазаларын қамтиды. Текше фазасының беттік бөлшектерінің (species) жылдам қайта тотығуынан туындаған бұл құбылыс [239, 242], әсіресе таза Co_3O_4 жағдайында айқын көрінеді және Co фазасының қайта тотығуы қатты ерітіндіге $(\text{Co}, \text{Mg})\text{O}$ қарағанда оңай жүретінін көрсетеді.

9-кестеде және 32-суретте көрсетілген шпинельдік және кубтық фазалардың тор параметрлерінің орташа мәндері, сәйкес д.м. орналасуларынан есептелген.

Кесте 9 – Әртүрлі температурада күйдірілген үлгілердің $\text{Co}-\text{Mg}$ фазалық торларының параметрлері

Үлгі	Тор параметрі, Å			
	Co_1Mg_1	Co_2Mg_1	Co_4Mg_1	Co_3O_4
$\text{Co}-\text{Mg}$ (400)	8,106 / 4,229	8,095 / 4,226	8,100 / –	8,089 / –
$\text{Co}-\text{Mg}$ (550)	8,104 / 4,220	8,091 / 4,223	8,100 / 4,229	8,092 / –
$\text{Co}-\text{Mg}$ (650)	8,101 / 4,221	8,087 / 4,222	8,097 / 4,222	8,090 / –
$\text{Co}-\text{Mg}$ (750)	8,094 / 4,229	8,085 / 4,228	8,093 / 4,230	8,091 / –
$\text{Co}-\text{Mg}$ (800)	8,095 / 4,242	8,093 / 4,243	8,097 / 4,242	8,088 / –
$\text{Co}-\text{Mg}$ (900)	– / 4,242	8,091 / 4,249	8,098 / 4,255	8,088 / 4,263
$\text{Co}-\text{Mg}$ (1000)	– / 4,240	– / 4,251	8,097 / 4,256	8,086 / 4,264
$\text{Co}-\text{Mg}$ (1100)	– / 4,237	– / 4,249	– / 4,252	8,076 / 4,259



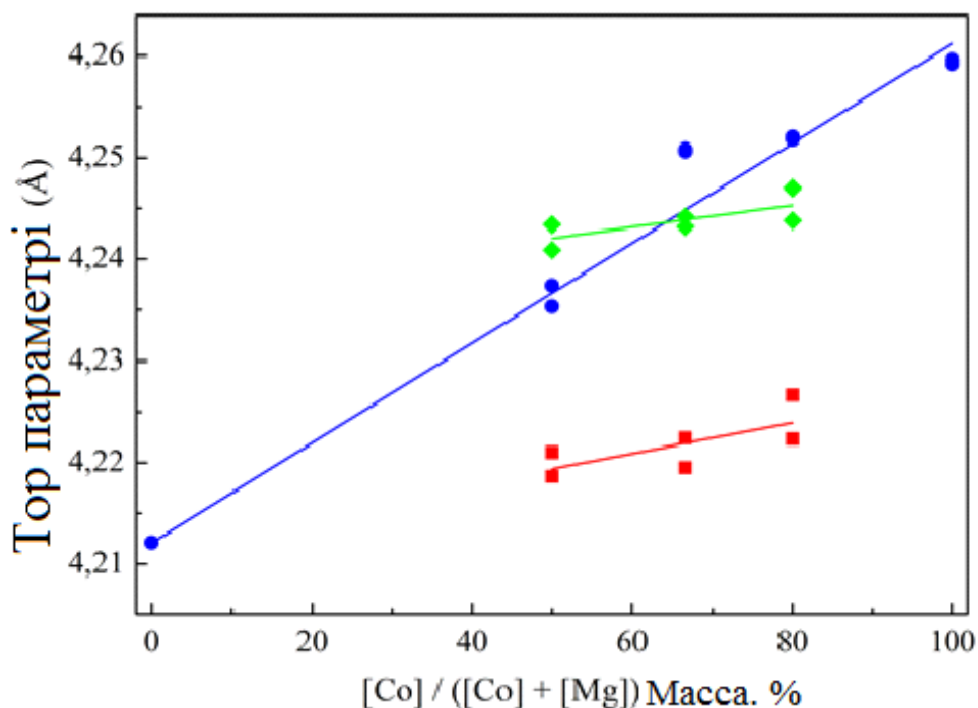
Сурет 32 – Әртүрлі температурадағы Со-Mg үлгілерінің шпинель торының (сол жақта) және текше фазасының (оң жақта) тор параметрлерінің орташа шамаларының тәуелділігі:

— — Co_1Mg_1 , — — Co_2Mg_1 , — — Co_4Mg_1 , — — Co_3O_4

Әртүрлі Со:Мg қатынасы үшін шпинель мен текше фазалық тор параметрлерінің температураға тәуелділігі ұқсас сипатқа ие. Осылай, төмен температуралы аймақтағы Co_3O_4 тор параметрінің шамасы шамамен тұрақты және теориялық мәннен сәл жоғары 8,084 Å, бұл оның торында ақаулар мен суперстехиометриялық оттегінің мүмкін болуына байланысты [243, 244]. Қыздыру температурасы одан әрі жоғарылаған сайын бұл мән төмендейді және теориялық мәнге ұмтылады.

Төмен температуралы аймақтағы әртүрлі құрамдағы Со-Mg шпинельдері жағдайында тор параметрінің мәні термиялық өңдеу температурасының жоғарылауымен біртіндеп төмендейді, бірақ 750-800°C температурада ол күрт артады және егер жоғары температуралы аймақтағы шпинель фазасы байқалуын жалғастырса, шамамен тұрақты мәнді сақтайды (29-сурет). Стехиометриялық кобальт-магний шпинелі (Co_2Mg_1) тор параметрлерінің шамаларының кең таралуымен сипатталады [239, 245, 246], бұл әртүрлі жұмыстардағы шпинель инверсиясының әртүрлі дәрежесімен байланысты. Біздің мәліметтеріміз бойынша [239] Co_2Mg_1 сериясының төмен температуралы үлгілері орташа есеппен 8,089 Å тор параметріне ие болды, бұл нитраттардың ыдырауынан алынған шпинель инверсиясының аз дәрежесі туралы айтуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, Co_1Mg_1 және Co_4Mg_1 серияларының стехиометриялық емес үлгілері олардың өзгеруінің кальцинация температурасына сапалық тәуелділігін сақтай отырып, тор параметрлерінің жоғары мәндерімен (сәйкесінше 8,100 және 8,097 Å) сипатталады. Бұл құбылыс, болжам бойынша, алынған шпинельдердің стехиометриялық емес табиғатымен түсіндіріледі, бұл тор көлемінің ұлғаюына әкеледі, сондай-ақ, осы сериядағы үлгілерде шпинель фазаларының ішінара инверсиясымен байланысты болуы мүмкін.

Оксидтің кубтық фазасының тор параметрлері де әртүрлі құрамдар үшін ұқсас тәуелділіктермен сипатталады. Төмен температуралық аймақта бұл фазаның тор параметрінің мәні, шамасы бойынша, құрамға тәуелсіз болып, $4,225 \pm 0,005 \text{ \AA}$ -ға тең болады. Термиялық өңдеу температурасы одан әрі өскен сайын, бұл мән күрт артады және 900°C температурада әртүрлі композициялар үшін әртүрлі болады, ал жоғары температуралы үлгілер үшін ол кобальт мөлшерінің жоғарылауымен сызықты түрде өседі. Таңдалған қыздыру температуралары үшін тор параметрінің мөлшерінің құрамға тәуелділігі 33-суретте көрсетілген.

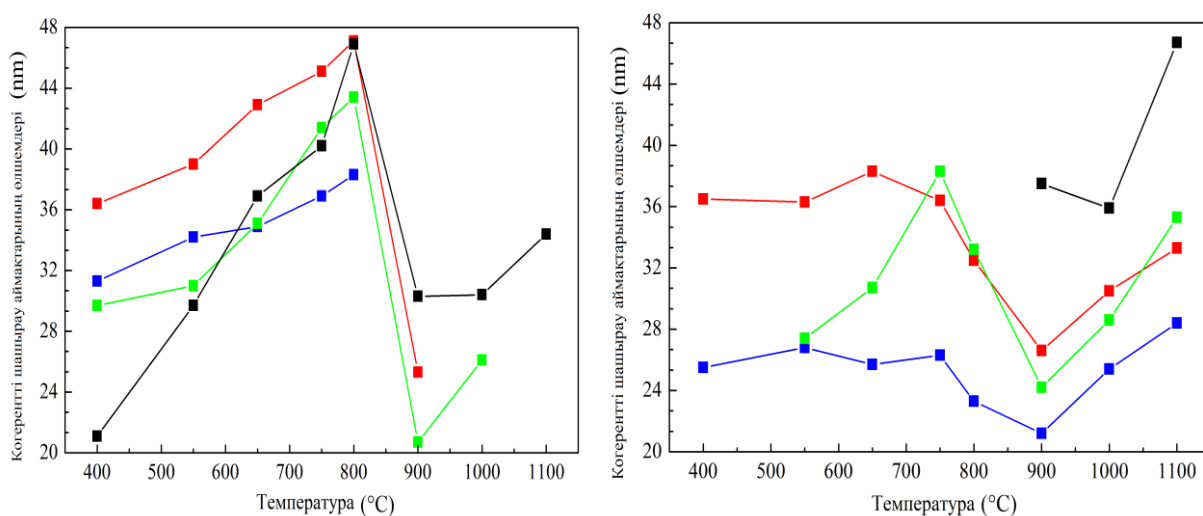


Сурет 33 – Д. М. 2,12 және 1,50 бойынша текше фазалық тор параметрлерінің шамаларының Co-Mg үлгілерінің құрамына тәуелділігі: — — 550°C температурада күйдірілген, — — 800°C температурада күйдірілген, — — 1100°C температурада күйдірілген

Co–Mg-қатты ерітінді торының параметрлерінің шамалары Вегар Заңына бағынатыны белгілі [247-249]. Жоғары температуралы үлгілер үшін бұл тәуелділік шамамен орындалады. Төмен температураларда әртүрлі құрамдағы үлгілердің тор параметрінің тұрақтылығы, болжам бойынша, бұл жағдайда кубтық фаза негізінен магний оксидінен тұратынымен түсіндіріледі. Ол тек шпинельдің термиялық ыдырауы кезінде Co^{2+} -пен қанығып, бастапқы кобальт құрамына (loading) сәйкес келетін қатты ерітінді түзеді. Магний оксидінің төмен температуралық түрінің тор параметрінің теориялық мәні $4,2112 \text{ \AA}$ -ге карағанда жоғарырақ көрсеткіші $4,225 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [240] жұмыста расталады және бұл көрсеткіш аталған жұмыстың авторлары арқылы анионды модификацияланған төмен температуралық оксидтік жүйелердің

паракристалдық құрылымымен түсіндіріледі [251]. Бұл құбылысты, сонымен қатар, олардың құрылымында микрокернеулердің болуымен де түсіндіруге болады [242, 244]. 400-750°C диапазонындағы төмен температуралы шпинель фазасының да, 900-1100°C диапазонындағы текше фазаның термиялық ыдырауы кезінде пайда болған тор параметрлерінің шамаларының төмендеуі, болжам бойынша, кернеулердің босатылуымен және оның реттелуімен бірге жүретін фазалар құрылымындағы аниондық қалдықтардың ыдырауымен түсіндіріледі.

Жүйенің құрамы мен термиялық өңдеу температурасының кристаллит өлшемдеріне әсерін анықтау үшін РФТ деректерінен 34-суретте көрсетілген когерентті шашырау аймақтарының орташа мәндері есептелді.

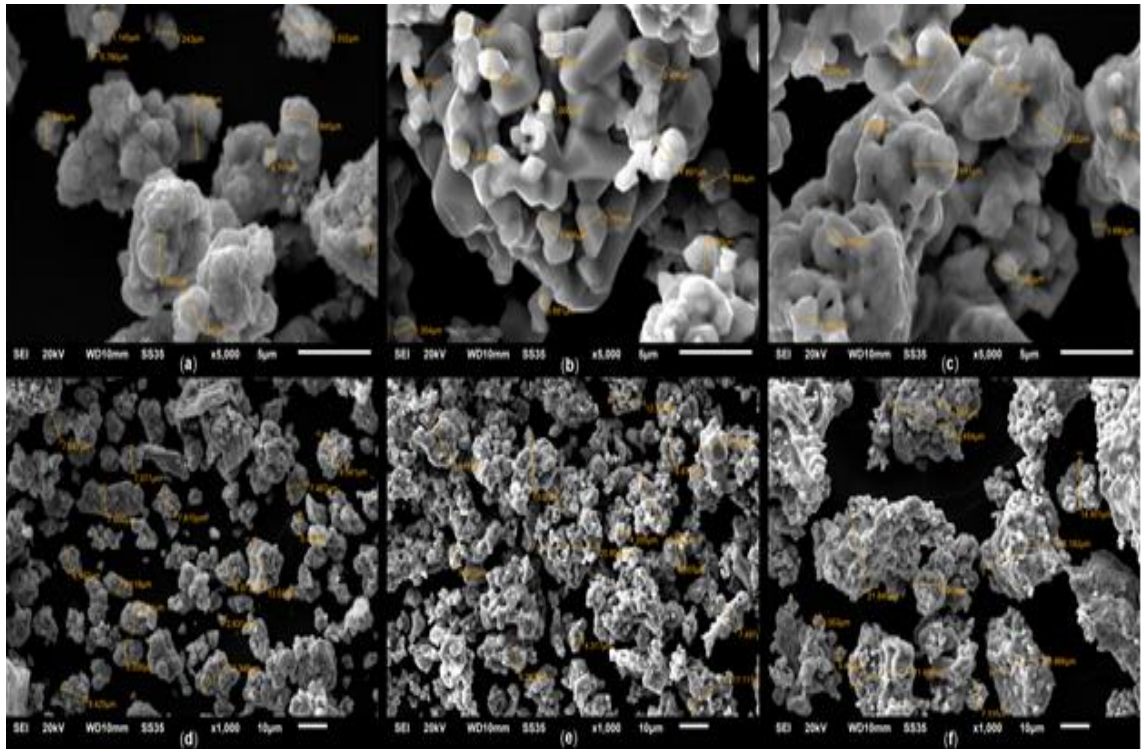


Сурет 34 – К.ш.а. шпинельдің (сол жақта) және Co-Mg үлгілерінің кубтық фазаларының (оң жақта) температураға тәуелділігі:

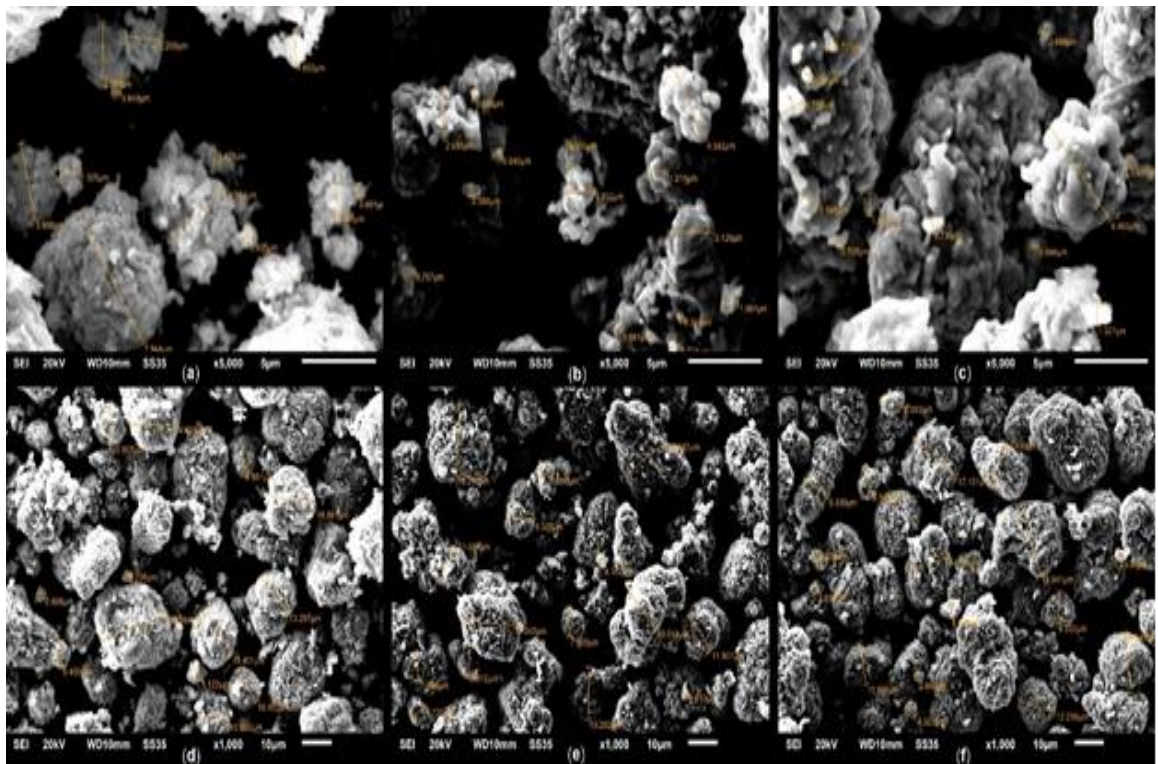
— — Co₁Mg₁, — — Co₂Mg₁, — — Co₄Mg₁, — — Co₃O₄

Есептеу нәтижелері көрсеткендей, шпинель мен текше фазаларының бөлшектерінің орташа өлшемдері, олардың тор параметрлері сияқты, Co:Mg қатынасына тәуелділігі аз. Төмен температурада шпинель фазасының кристаллиттері жағдайында олардың кристаллдылығының жоғарылауымен байланысты бөлшектердің біртіндеп кеңеюі байқалады, ал 900°C температурада шпинель бөлшектерінің өлшемдері шпинельден қатты ерітіндінің пайда болуына байланысты күрт төмендейді, жоғары температуралы аймақтағы шпинель фазасының шағын өлшемдері жылдам салқындалу кезінде қайта тотыққан беткі бөлшектерге жатады. Кубтық фазалық бөлшектер ыдырау температурасына дейін шамамен тұрақты өлшемдерді сақтайды, мұнда қатты ерітіндінің кубтық фазасының құрамының өзгеруіне байланысты олардың төмендеуі орын алады, ал жоғары температурада бөлшектердің агломерациясынан туындаған өсу пайда болады.

Үлгілердің бөлшектерінің өлшемдері мен морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен де зерттелді. Шпинель мен қатты ерітіндінің әдеттегі микрографтары 35 және 36-суреттерде келтірілген.



Сурет 35 – Co_4Mg_1 жүйесі үлгілерінің СЭМ микроскопиялық фотосуреттері (a, d – $\text{Co}_4\text{Mg}_1(750)$; b, e – $\text{Co}_4\text{Mg}_1(1100)$; c, f – $\text{Co}_4\text{Mg}_1(1100+750)$; a, b, c – ұлғайту 5000; d, e, f – ұлғайту 1000)



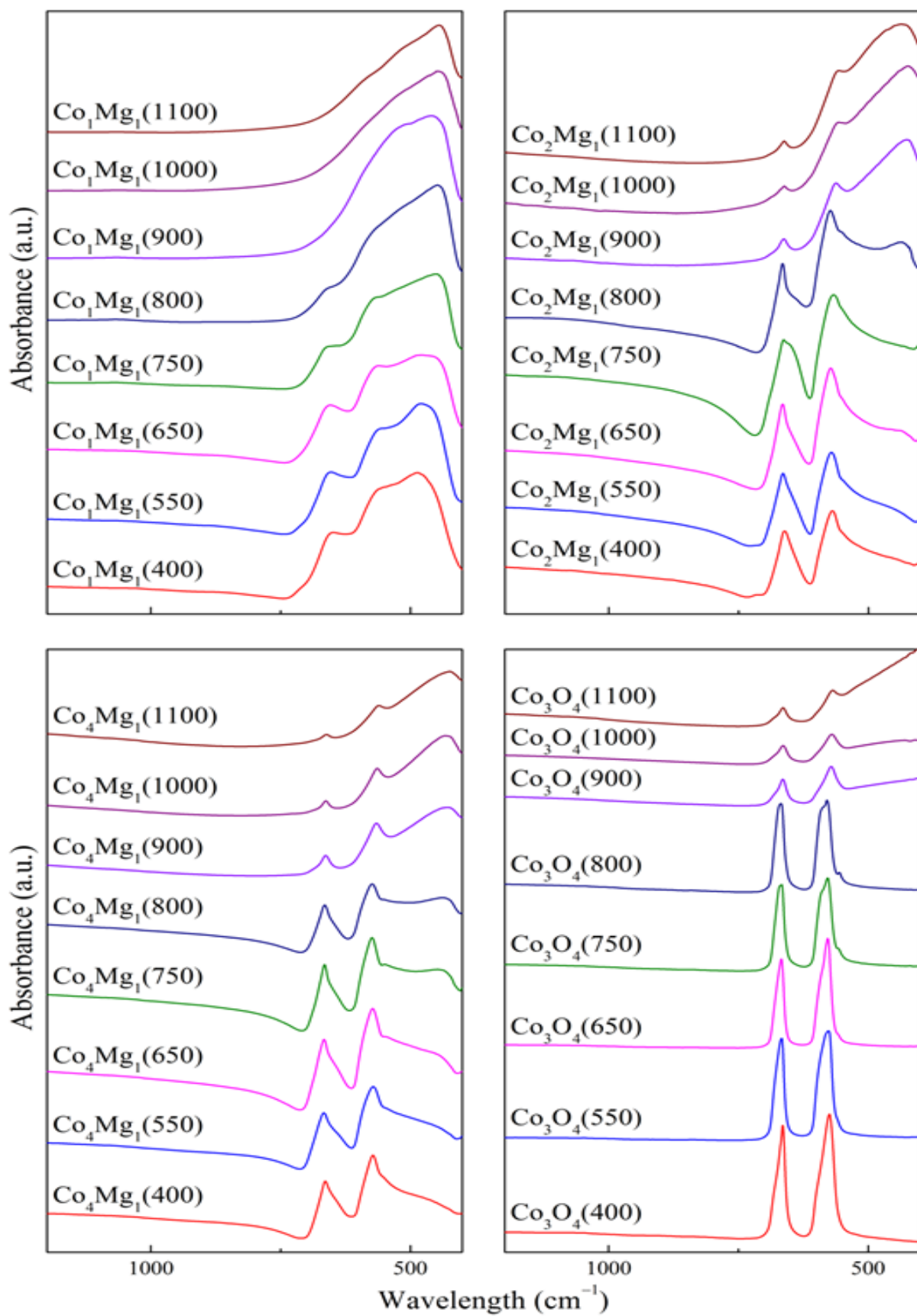
Сурет 36 – Co_3O_4 жүйесі үлгілерінің СЭМ микроскопиялық фотосуреттері (a, d – $\text{Co}_3\text{O}_4(750)$; b, e – $\text{Co}_3\text{O}_4(1100)$; c, f – $\text{Co}_3\text{O}_4(1100+750)$; a, b, c – ұлғайту 5000; d, e, f – ұлғайту 1000)

СЭМ мәліметтері бойынша, бастапқы шпинель фазасы (35, а, d–сурет) 10-15 мкм дейінгі агрегаттарға қосылған 0,7-2,0 мкм өлшемдері бар нашар кристалданған тұрақты емес пластина типті бөлшектерден түзіледі. Термиялық өңдеу нәтижесінде пайда болған қатты ерітіндінің кубтық фазасы - өлшемдері 0,5 мкм-ден бастап, сондай-ақ 20 мкм-ге дейінгі құрылымдарға біріктіруге бейім кесілген октаэдрлік кристаллиттер (33, b, e-сурет). Бұл Co_2Mg_1 жүйесіндегі бөлшектердің құрылымы туралы бұрын алынған мәліметтерге сәйкес келеді [239]. Қатты ерітіндінің қайта тотығуы кристаллиттердің өлшеміне аз мөлшерде әсер етеді, бірақ олардың кристалдануын азайтады, оларды шпинель бөлшектеріне ұқсас етеді (35-сурет, с, f).

Таза Co_3O_4 -тің Co-Mg үлгілерінен айырмашылығы, шпинель мен кубтық фазаларының қайталама агрегаттары айтарлықтай кішірек бөлшектерден түзілетіні көрсетілген (36-сурет, а, d), бұл магний оксидінің әсерінің болмауына байланысты. Co_3O_4 CoO -ға ауысқан кезде қайталама агрегаттар іс жүзінде өзгермейді, бірақ олар түзілген бөлшектер біртіндеп үлкейіп, шектеледі, бірақ Co-Mg үлгілеріне тән өлшемдерге жетпейді (36, b, e - сурет). Инфрақызыл спектроскопия әдісімен үлгілердің құрылымын зерттеу нәтижелері 37-суретте және 10-кестеде көрсетілген.

Кесте 10 – Күйдіру температурасы мен Co:Mg қатынасы әртүрлі Co_3O_4 және Co-Mg үлгілерінің ИҚ-спектрлеріндегі жұтылу жолақтарының позициялары

Температура, °C	ж.ж. Co_1Mg_1 , cm^{-1}	ж.ж. Co_2Mg_1 , cm^{-1}	ж.ж. Co_4Mg_1 , cm^{-1}	ж.ж. Co_3O_4 , cm^{-1}
400	486, (553), 649	569, 661, (712)	(553), 572, 664	575, 665
550	479, 555, 653	571, 665	(548), 572, 667	576, 667
650	478, 562, 655	(437), 573, 665	550, 573, 666	(558), 578, 667
750	449, (565), 658	(431), 567, (652), 663	448, 550, 574, 665	(557), 578, (589), 667, (670)
800	449, (657)	436, (552), 573, (643), 665	439, (550), 573, 665	555, 579, (587), 668
900	460, (504)	426, 562, 663	428, 565, 664	571, 664
1000	447	424, 557, 662	433, 564, 663	570, 664
1100	445	436, 557, 662	423, 561, 661	568, 664



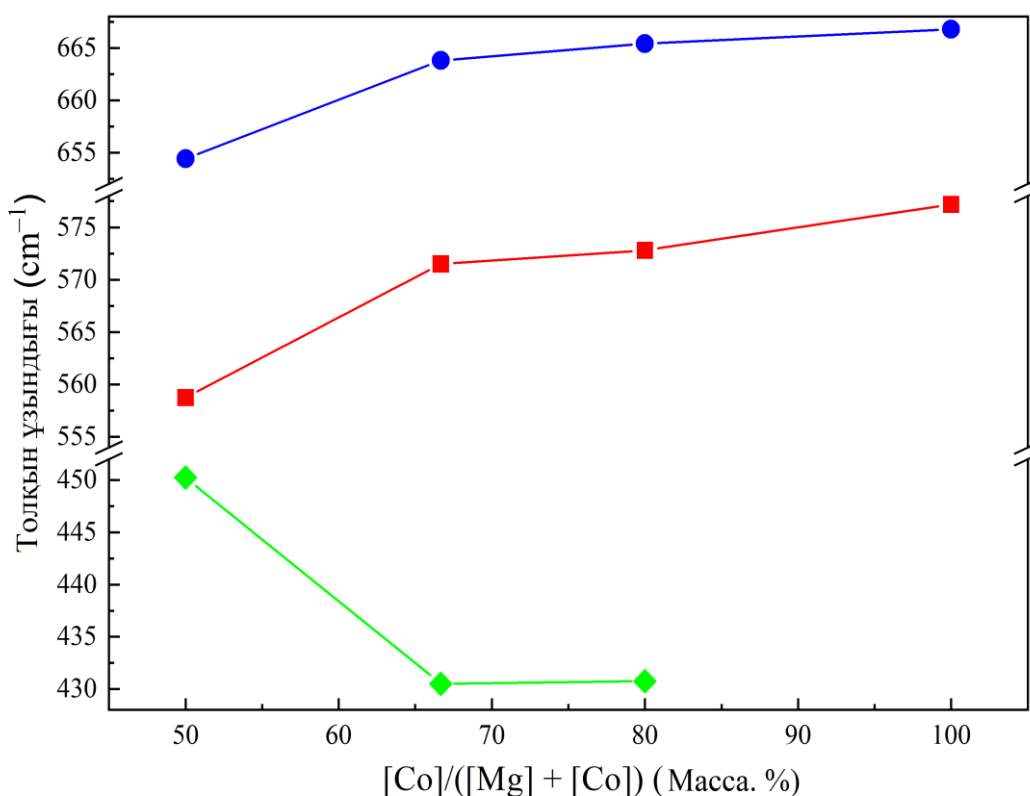
Сурет 37 – Күйдіру температурасы мен Co:Mg қатынасы әртүрлі Co_3O_4 және Co–Mg үлгілерінің ИҚ-спектрлері

Таза Co_3O_4 шпинелі жағдайында (30-сурет) Me-O валенттік тербелістер аймағында 665 және 575 см^{-1} -де екі қарқынды жұтылу жолағы (ж.ж.) байқалады. Бұл жолақтар (ν_1 және ν_2 Me-O сәйкесінше) әдебиетте былай түсіндіріледі: ν_1 — октаэдрлік вакансияларда орналасқан катиондар арасындағы байланыс тербелістерімен (O-V_3), ал ν_2 — бір мезгілде тетраэдрлік және октаэдрлік бос орындардағы катиондар арасындағы байланыс тербелістерімен (A-V-O_3) байланыстырылған [251, 252]. [253] жұмысында көрсетілгендей, AB_2O_4 типті кубтық шпинельдің ИҚ-спектрі төрт жұтылу жолағымен ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$) сипатталады, мұндағы ν_3 және ν_4 , әдетте, алыстағы ИҚС аймағында орналасады. Co_3O_4 шпинелі жағдайында бұл авторлар $672, 590, 392$ және 220 см^{-1} -де жұтылу жолақтарын анықтаған. Біздің нәтижелерге жақын нәтижелер [242] жұмысында алынған, онда жұтылу жолақтары $667, 580$ және 385 см^{-1} -де берілген.

Үлгілердің термиялық өңдеу температурасы жоғарылаған сайын, негізгі ж.ж.-ның бөлінуі байқалды. ν_2 575 см^{-1} -де, "иық" пайда болған кезде, температураның өсуі жеке ж.ж. $555-557 \text{ см}^{-1}$ -де және "иық" $587-589 \text{ см}^{-1}$ -де. Жалпы жағдайда ИҚ спектрі бойлық және көлденең ж.ж., ал жұқа пленкалар жағдайында спектр негізінен көлденең ж.ж., ал спектрдегі бөлшектер өлшемдерінің кең таралуы бар ұнтақтар үшін бойлық айқынырақ және бөлшектердің орташа өлшемі ұлғайған сайын бойлық/көлденең қарқындылық қатынасы төмендейді [254]. Осыған байланысты 575 см^{-1} -де "иықтардың" пайда болуы, қыздыру температурасы 800°C дейін жоғарылаған сайын, Co_3O_4 бөлшектерінің агломерациясымен түсіндіріледі. 900°C және одан жоғары термиялық өңдеу температурасында сақтау ж.ж. Co_3O_4 сынаманы ауамен салқындату кезінде CoO қайта тотығуымен байланысты [242], бұл жағдайда 664 және $568-571 \text{ см}^{-1}$ мәндеріне ауысу байқалады.

Әдебиетте және біздің деректерімізде расталмайтын 507 см^{-1} шамасын беретін [251] жұмысты қоспағанда, ИҚС-диапазонында CoO -на тән ж.ж. фазаларын тіркеген зерттеулер іс жүзінде жоқ. Жоғары CoO сіңіру коэффициенттерін ескере отырып, CoO ИҚ спектрлерінің басым көпшілігі өткізу үшін емес, шағылысу үшін алынып тасталды. Сонымен, [255, 256] мәліметтері бойынша, негізгі ж.ж. CoO спектрдің алыс аймағында байқалды (көлденең ж.ж. 375 см^{-1} кезінде); $\sim 610 \text{ см}^{-1}$ -ден көтерілген кең шыңның иығын тіркеген біздің бақылауларымыз бұл деректерді сапалы растайды.

Магний оксидін Co_3O_4 шпинеліне енгізу зерттелген барлық құрамдағы үлгілердің ИҚ-спектрлерінде шпинель құрылымына тән жұтылу жолақтарын береді (37-сурет). Үлгілердің құрамы өзгерген сайын сипаттамалық ж.ж. фазаларының өзгеруі 38-суретте көрсетілген.



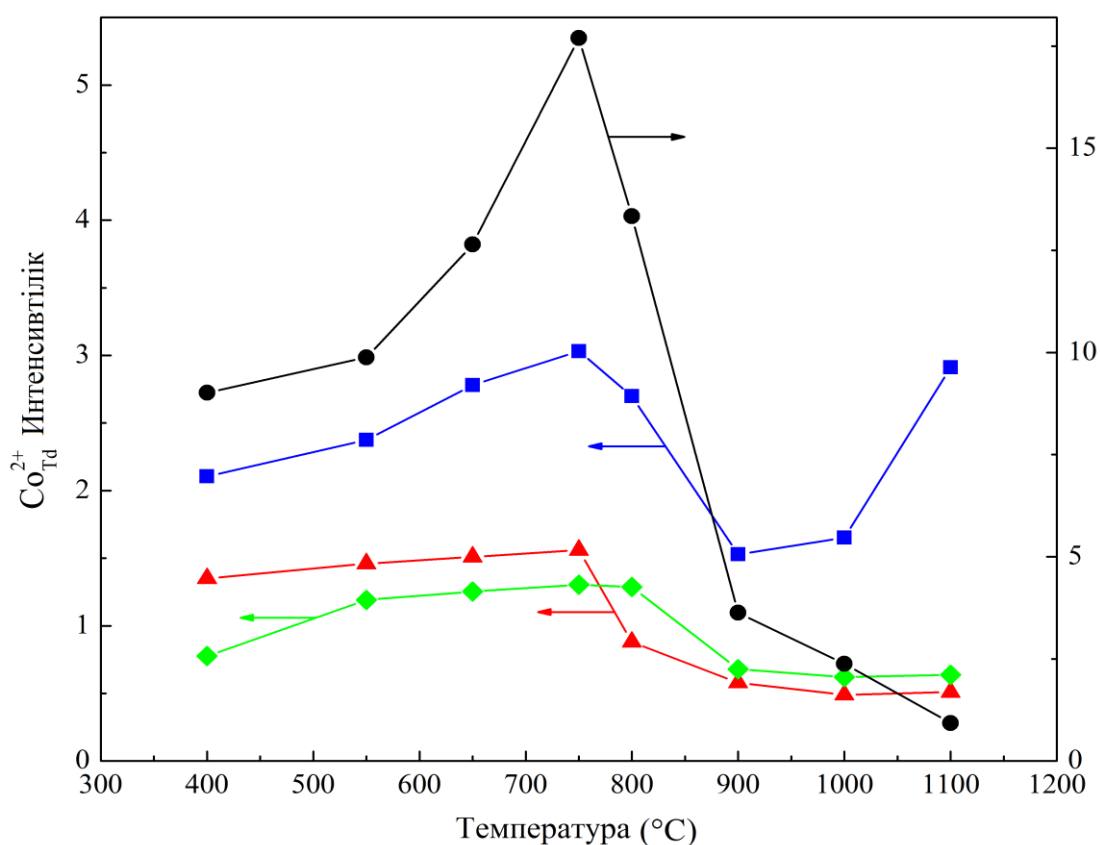
Сурет 38 – Кобальт-магний үлгілерінің құрамының негізгі ж. ж. - ның орташа позициясына әсері: — 400-800°C температурада күйдірілген ν_1 шпинель үлгілері, — 400-800°C температурада күйдірілген ν_2 шпинель үлгілері, — ж. ж. 900-1100°C температурада күйдірілген үлгілердегі Mg-O тербелістері

Шпинельдегі магний мөлшерінің артуы ИҚ-спектрдің пішінін едәуір өзгертеді: 660–670 және 560–575 cm^{-1} аймағындағы жұтылу жолақтары кеңейіп, 420–460 cm^{-1} аймағындағы MgO еркін фазасының немесе Co–Mg қатты ерітіндісінің валенттік тербелістерінен туындаған кең жолақпен қабаттасады. Магний мөлшері артқан сайын бұл жолақтың 423-428–ден 445-460 cm^{-1} -ге ауысуы байқалады. Ж.Ж. шпинельдер де осылай әрекет етеді, бірақ бұл жолақтардың ығысуы ж.ж. MgO-на қарағанда спектрдің ұзын толқындық аймағына өтеді. Co:Mg қатынастарының аралығында, 2:1 және одан жоғары қатынастарда, Co_3O_4 – MgCo_2O_4 жүйесіне сәйкес, шпинельдердің спектрлік жолақтарының орын ауыстыруы аз болады. Алайда, стехиометрияға қатысты артық MgO пайда болған кезде бұл жолақтардың елеулі жылжуы байқалады. 900–1100°C температурада күйдірілген үлгілер үшін Co:Mg арақатынасында Mg–O байланысының спектрлік жолақтарының орындары іс жүзінде өзгермейді, бірақ магнийдің мөлшерін одан әрі көбейту осы жолақтың спектрдің қысқатолқынды аймағына қарай айтарлықтай ауытқуын тудырады.

Co катиондарының күйін зерттеу үшін электронды парамагниттік резонанс (ЭПР) әдісі қолданылды. Зерттеу нәтижелері 11-кестеде және 39-суретте көрсетілген.

Кесте 11 – Co:Mg қатынасы мен термиялық өңдеу температурасына байланысты үлгілердің ЭПР салыстырмалы сигналы

Термиялық өңдеу температурасы, °C	Берілген Co:Mg қатынасындағы сигнал мен эталон қарқындылығының қатынасы			
	Co ₁ Mg ₁	Co ₂ Mg ₁	Co ₄ Mg ₁	Co ₃ O ₄
400	2,11	1,35	0,77	9,02
550	2,37	1,46	1,19	9,88
650	2,78	1,51	1,25	12,64
750	3,03	1,56	1,31	17,70
800	2,70	0,88	1,29	13,34
900	1,53	0,58	0,68	3,63
1000	1,65	0,49	0,62	2,38
1100	2,91	0,51	0,64	0,93



Сурет 39 – Әртүрлі құрамдағы Co-Mg үлгілерінің термиялық өңдеу температурасының байланысы және CO^{2+}_{Td} иондарының ЭПР сигналының салыстырмалы қарқындылығы:
 — — Co₁Mg₁, — — Co₂Mg₁, — — Co₄Mg₁, — — Co₃O₄

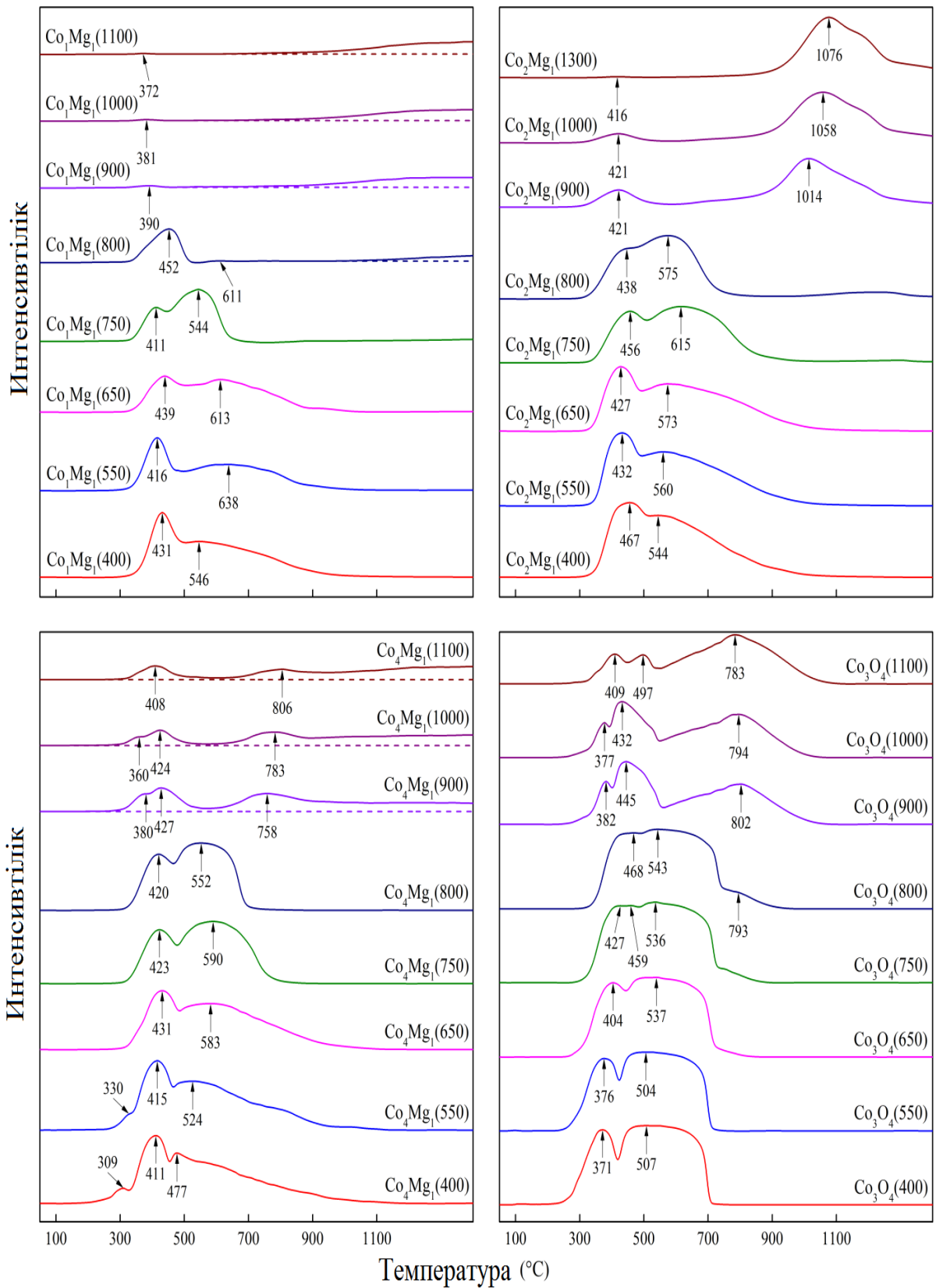
Co_3O_4 құрылымындағы парамагниттік-тетраэдрлік ортадағы Co^{2+} иондары, ЭПР спектрінде g-мен кең изотропты синглет беретіні белгілі $g = 2,25$ [252, 257, 258]. Тетраэдрлік координацияда MgCo_2O_4 тұзу және кері шпинель құрылымдарында Co^{2+} парамагниттік иондары жоқ. CoO-MgO немесе CoO қатты ерітіндісінде Co^{2+} иондары октаэдрлік бос орындарды алады және $g = 4,23-4,28$ [259-261] сигналын береді, ол Ян – Теллер эффектісі арқылы күшті кеңеюге байланысты -153°C және одан төмен температурада байқалады [259, 260]. Осылайша, $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ -ден ЭПР сигналының болуы Co-Mg шпинельдерінде Co_3O_4 мөлшерінің болуын көрсетуі мүмкін. Бұл сигналдарды тек оқшауланған иондарда байқауға болады, өйткені жоғары концентрацияда спин-спиннің өзара әрекеттесуі арқылы сигналдың концентрациялық "сөнуі" жүреді, осыған байланысты осы иондардың абсолютті концентрациясын бағалау қиын. Алайда, Co-Mg үлгілерінің ЭПР мәліметтері бойынша, кобальт мөлшерінің жоғарылауымен интегралды қарқындылық төмендейді (39-сурет) және тек Co_3O_4 үлгілері жағдайында қарқындылықтың өсуі байқалады, бұл оларда магнийдің толық болмауына байланысты болуы мүмкін.

Термиялық өңдеу температурасынан сигнал қарқындылығының өзгеруі соңғысының әсерін сенімді бағалауға мүмкіндік береді. Температураның 750°C -ға дейін өсуімен барлық үлгілерде сигнал қарқындылығының өсуі байқалады, содан кейін $800-900^\circ\text{C}$ температурада күрт төмендейді. Мұндай сипат Co_3O_4 -тің сонымен қатар, MgCo_2O_4 -тің термиялық ыдырауына тән. 1000°C -тан жоғары температурадағы шағын қалдық сигнал Co_3O_4 ыдырағаннан кейін ауадағы ішінара қайта тотығуына байланысты болуы мүмкін. Жоғары температуралы Co_1Mg_1 үлгілерінің қалыптан тыс жоғары қайта тотығуы кобальт дисперсиясының жоғарылауынан және ондағы MgCo_2O_4 шпинельінен гөрі Co_3O_4 түзілуінен туындауы мүмкін.

3.5 Co-Mg оксиді катализаторлардың яғни Co_1Mg_1 , Co_2Mg_1 , Co_4Mg_1 және Co_3O_4 үлгілердің оттегіне реактивтілігі

Терең тотығу катализаторларында олардың құрылымында да, бетінде де оттегінің ерекше рөл атқаратындығы бұрын көрсетілген [239]. Көмірсутектерді, ең алдымен метанды жағу процестері торлы оттегінің қатысуымен жүретіні белгілі [262, 263], ал оксид катализаторларындағы CO тотығуы, соның ішінде Co_3O_4 , сәйкесінше беттік және торлы оттегінің қатысуымен Лангмюр – Хиншельвуд және Марс – ван Кревелен механизмдері арқылы бір уақытта жүреді [264, 265]. Осыған байланысты үлгілерді термобағдарламаланған тотықсыздану (ТБТ) және термобағдарламаланған десорбция (ТБД) әдістерімен зерттеу жүргізілді.

40-суретте Co_3O_4 -пен салыстыра отырып, термиялық өңдеудің әртүрлі температураларына арналған синтезделген үлгілердің ТБТ профильдері көрсетілген.

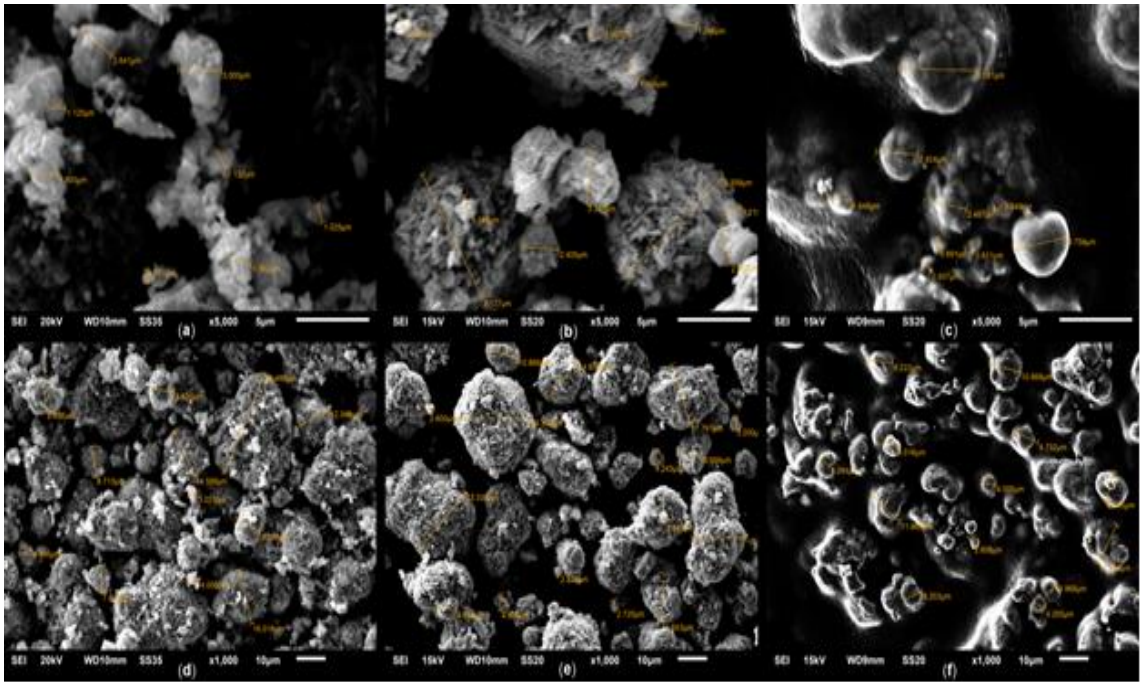


Сурет 40 – Әртүрлі термиялық өңдеу температураларында синтезделіп алынған үлгілердің ТБТ-Н₂ профилдері

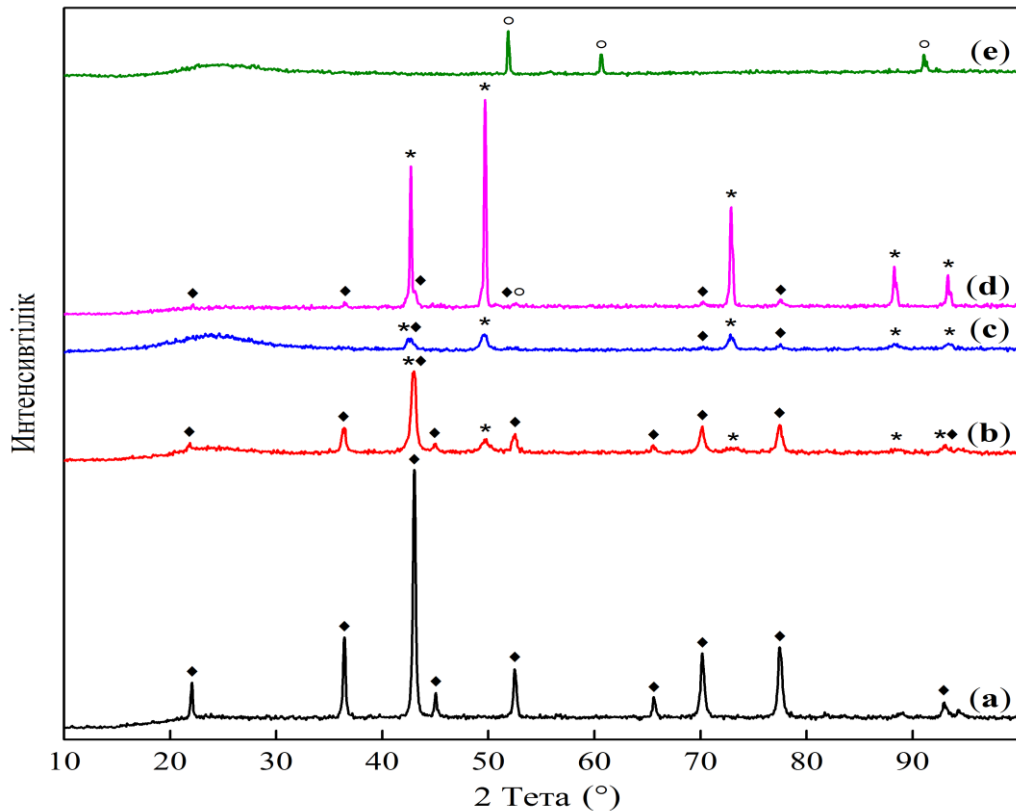
ТБТ Co_3O_4 профилі екі төбеден тұрады: тар, төмен температуралы төбе және кеңірек, тегіс төбе. Бірінші төбе Co^{3+} -тен Co^{2+} -ке дейін, екіншісі Co^{2+} -тен Co^0 -ға дейін төмендеуіне сәйкес келеді [251, 266-269]. Бұл төбелер 400°C -тан 800°C -қа дейінгі температурада күйдірілген үлгі профильдерінде сақталады. Бұл жағдайда олардың бірігуі және ішінара дрейфі алдын-ала термиялық өңдеу температурасы жоғарылаған сайын тотықсыздандыру температурасының жоғарылау аймағына өтеді, бұл Co_3O_4 кристаллиттерінің біртіндеп агломерациялануына (32-сурет) және диффузиялық тежеудің сәйкесінше жоғарылауына байланысты. Жоғары температуралы үлгілер қайта тотығу кезінде CoO бетінде түзілетін Co_3O_4 болуымен сипатталады. Co_3O_4 -тің мұндай қайта тотыққан түрі жер үсті түзілімдері түрінде CoO фазасының бетінде орналасқандықтан және бастапқы шпинельге қарағанда бөлшектердің мөлшері аз болғандықтан, екінші төбенің формасы (қайта тотыққан Co_3O_4 -тен Co -ға дейін төмендетілген CoO ауысуы) диффузиялық қиындықтарды жеңілдету арқылы қатты қысылған, ал тиісті максимумдардың температурасы төмен температуралы аймаққа ығысқан.

Екінші төбенің формасы, мүмкін, CoO -ны Co^0 -ға тотықсыздандыру процесінде күрделі күйлер жиынтығымен байланысты, ол [269] егжей-тегжейлі қарастырылған. Осы мәліметтерге сәйкес, CoO -ні тотықсыздандыру бастапқыда $\text{CoO} + \text{Co}^0$ стехиометриялық қоспасына дейін жүреді, ол одан әрі Co^0 -ға дейін толық тотықсызданады. ТБТ профильдерін өңдеу негізінде CoO -ны тотықсыздандыру Co_2O типті зарядталған кластерлердің аз саны бар Co^0 металл кобальтын шығарады деп болжануда. Бұл қорытынды профильде $\sim 820^\circ\text{C}$ температурада жоғары температуралы "иықтың" болуынан туындайды және әдебиетте расталмаған. Біздің үлгілерімізде мұндай "иық" 650°C және одан жоғары қыздыру температурасында ТБТ профилінде пайда болады (40-сурет) және қыздыру температурасы жоғарылаған сайын оның үлесі артады. 900°C -тан бастап бұл "иық" үшбұрышты пішіннің кең шыңына айналады $T_{\text{макс}} = 783-802^\circ\text{C}$, сипатталғанға ұқсас [251] және шамамен кристалданған CoO -ны тотықсыздандыруға сәйкес келеді (кристалл өлшемдері 36 нм).

Шпинель фазасының тотықсыздануын зерттеу үшін температуралық бағдарламаланатын тотықсыздандыру жүргізіліп, әртүрлі температураларда аралық тоқтаулар жасалды. 41 және 42-суреттердегі СЭМ және РФТ нәтижелері ішінара тотықсыздану кезінде құрылым негізінен сақталғанымен, морфологиялық өзгерістер басталатынын, ал толық тотықсыздануда шпинель құрылымының бұзылып, жаңа фазалардың түзілетінін көрсетеді. РФТ нәтижелері де осыны растайды, ішінара тотықсыздану кезінде шпинель фазасының шындары сақталғанымен, олардың интенсивтілігі төмендейді, ал толық тотықсыздануда жаңа фазаларға тән шындар пайда болады. Осылайша, тотықсыздану процесі кезең-кезеңімен жүріп, температура артқан сайын құрылымдық және фазалық өзгерістер тереңдей түседі.



Сурет 41 – Co_3O_4 СЭМ микроскопиялық фотосуреттері (а, d-ТБТ-ға дейін; b, e - 430°C -қа дейін ТБТ-дан кейін; с, f - 1100°C -қа дейін ТБТ - дан кейін; а, b, с-5000 ұлғайту; d, e, f-1000 ұлғайту)



Сурет 42 – 550°C -та күйдірілген Co_3O_4 дифрактограммалары: (а) бастапқы үлгі, (b) 380°C -қа дейін ТБТ-дан кейін, (с) 380°C -қа дейін ТБТ-дан кейін, (d) 1100°C -қа дейін ТБТ-дан кейін, (е) 1100°C -қа дейін ТБТ-дан кейін (◆ – Co_3O_4 , * – CoO , ○ – $\beta\text{-Co}^0$)

Co_3O_4 ТБТ процесінде 430°C -қа дейін (Co_3O_4 тотықсыздандырудың екі төбесі арасындағы аралық температура) СЭМ микрографтарында агрегаттар мөлшерінің елеулі өзгерістері анықталмайды, алайда олардың беті борпылдақ және кеуекті болады (41, с, е-сурет). Агрегаттардың кеуектілігінің артуы олардың ішіндегі Co_3O_4 құрылымының ыдырауымен байланысты деп санауға болады, өйткені ол газ тәрізді өнімнің бөлінуімен бірге жүреді, агрегаттардың қаңқасын сақтайды. Дифрактограммаларда рентген-аморфты фазадан кең гало пайда болады, ал РФТ бойынша ішінара аморфизация тағы 380°C температурада байқалады (42-сурет). Бұл тұжырым екі тотықсыздандыру температуралары үшін де 12нм болатын Со фазасының орташа когерентті шашырау аймақтарының (к.ш.а.) есептеулерімен расталады.

Екінші төбеге сәйкес келетін оттегі жойылған кезде 1100°C -қа дейінгі ТБТ-дан кейін СЭМ микрографтарында металл кобальттың үлкен дәндері көрінеді (41, с, f-сурет), алайда РФТ деректері оның кристалдануының төмен дәрежесін көрсетеді (гало $2\theta = 20-30^\circ$ аймағында). Микрофотографияны талдау үлгіде осы үлкен дәндердің бетінде дифрактограммада рефлекстер беретін шағын (0,2–1,0 мкм) металл фазалық эмбриондар бар деп айтуға негіз береді. Орташа өлшемдері к.ш.а. Co° 44 нм құрайды. Құрамында магний бар ұқсас Со-Мг үлгілерінде кобальт дәндері мен бастапқы қосылыстарының түзілуі байқалмайды, бұл MgO-ның тотықсыздандыру кезінде пайда болатын фазаларға тұрақтандырушы әсеріне байланысты болуы мүмкін.

Магний қоспалары бар кобальт үлгілерінің $400-800^\circ\text{C}$ термиялық өңдеу температурасындағы ТБТ профильдері Co_3O_4 -тікке ұқсас (40-сурет), бірақ бірінші төбедегі ең жоғары температура $30-50^\circ\text{C}$ жоғары температуралық аймаққа ауысады, ал екінші төбе одан да кеңейеді [266, 267, 270, 271]. Бұл температуралық интервалда қыздыру температурасы жоғарылаған сайын екінші төбенің тарылу үрдісі байқалады, әсіресе алдын-ала қыздыру интервалында $750-800^\circ\text{C}$. Барлық үлгілер құрамы үшін шпинель құрылымдарының ТБТ төбелерінің болуының шекті температурасы 800°C . Жоғары температура аймағындағы ТБТ пішіні бойынша бір-біріне ең жақын профильдерде стехиометриялық Co_3O_4 және MgCo_2O_4 шпинельдері бар, оларда СоО немесе СоО–MgO – қатты ерітіндідегі оттегінің тотықсыздануының айқын бір төбесі бар, ал қатты ерітіндідегі тотықсыздану температурасы таза СоО-нан айырмашылығы $783-802^\circ\text{C}$ -дан $1014-1076^\circ\text{C}$ -ға дейін деректерге сай [270] ығысады [239].

MgO суперстехиометриялық құрамымен сипатталатын Co_1Mg_1 үлгілерінің тотықсыздануы 800°C термиялық өңдеу температурасында Co^{3+} -тің Co^{2+} ауысуына сәйкес келетін $T_{\text{макс}} = 452^\circ\text{C}$ төбесін береді. Бұл магний оксидімен сұйылтылған кезде шпинель құрылымдарының ыстыққа төзімділігінің төмендеуін көрсетеді, яғни MgCo_2O_4 стехиометриясынан асып түседі. Бұл жүйенің жоғары температуралық үлгілері максимумдары 1100°C -тан жоғары қатты ерітіндіні тотықсыздандырудың өте кең аймағымен сипатталады, яғни осы жағдайларда пайда болатын қатты ерітінді фазасы өте тұрақты (40-сурет). Осыған байланысты магний оксидінің (Co_4Mg_1) минималды мөлшері бар ұқсас жоғары температуралы үлгілердің тосын сипаты жеткілікті. Олардың ТБТ

профильдерінде бөлек төбесі бар $T_{\text{макс}} = 758-806^{\circ}\text{C}$ CoO -дан Co_3O_4 термиялық ыдырауынан кейін және одан әрі кең көтерілу $T_{\text{макс}} > 1100^{\circ}\text{C}$, яғни стехиометриялық шпинельдерден айырмашылығы Co_2Mg_1 және Co_3O_4 , тән шыңның пайда болуының стехиометриялық емес үлгілері жағдайында кубтық фазасының тотықсыздануы байқалмайды. Сонымен қатар, магний құрамының жоғарылауымен әртүрлі құрамдағы жоғары температуралы үлгілерде үлгілерді ауада салқындату кезінде қайта тотығу кезінде пайда болған Co_3O_4 тотықсыздану төбелерінің қарқындылығының айтарлықтай төмендеуі байқалады.

Термиялық өңдеу және тотықсыздану кезінде байқалатын қалыптасу және ыдырау заңдылықтарын ішінара кобальт пен магнийдің азот қышқылы тұздарының әртүрлі ыдырау жылдамдығымен түсіндіруге болады. Термиялық талдауға сәйкес кобальт нитраты магний нитратына (450°C дейін) қарағанда ыдырау температурасы төмен (300°C дейін) [272]. Сондықтан бастапқыда Co-Mg шпинелінің түзілуі кобальт оксиді кристалды бастапқы қосылыстарының магний тұздарымен әрекеттесуі кезінде жүреді. Бұл араластыру аморфты оксид фазасының пайда болуына мүмкіндік береді, ол қыздыру температурасы жоғарылаған сайын біртіндеп жақсы кристалданған шпинель түзеді. Құрылымды қайта құру жеткілікті жоғары температураны қажет етеді, бұл төмен температуралы Co-Mg үлгілерінің (650°C -қа дейін) ТБТ деректеріне сәйкес келеді, онда пайда болған стехиометриялық емес құрылымдар сақталады және тек осы температурадан жоғары шпинельге ауыса бастағанда тор қайта құрылады. Бұл жағдайда шпинельге толық ауысу мүмкін емес, өйткені $800-900^{\circ}\text{C}$ Co-Mg шпинелі кубтық оксидтерге және олардың қатты алмастыру ерітіндісіне айналуымен ыдырайды. Бұл жағдайда Co^{3+} байланысты шпинель фазаларының құрылымдық оттегінің жоғалуы орын алады.

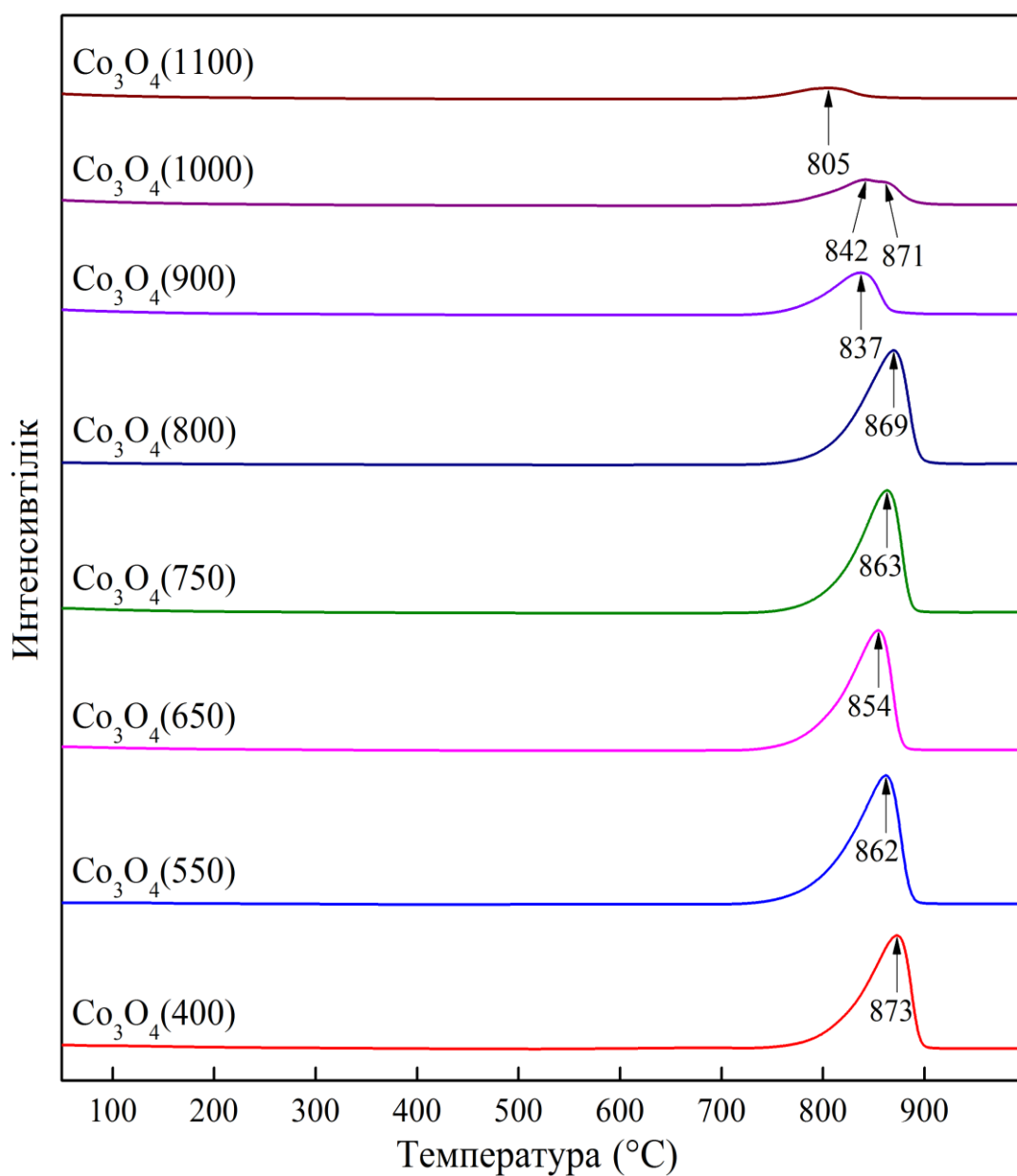
Бұл процестің егжей-тегжейін нақтылау үшін бұл процесті ТБД (термобағдарламаланған десорбция) әдісімен зерттеу жүргізілді. Әр түрлі температурада күйдірілген Co_3O_4 үлгілерінің ТБД профильдері 43-суретте көрсетілген, оттегінің бөлінуі бойынша сандық деректер 12-кестеде келтірілген.

Кесте 12 – Әртүрлі термиялық өңдеу температураларына арналған Co_3O_4 үлгілерінің термиялық десорбциясының сипаттамалары

Үлгі	Десорбция шыңдарының температурасы, $^{\circ}\text{C}$			Температура аралығындағы O_2 бөлу көлемі, мкмоль/г		
	1	2	3	1	2	3
Co_3O_4 (400)	197	680	873	3,711	32,14	2074,69
Co_3O_4 (550)	201	667	862	1,325	2,76	2073,68
Co_3O_4 (650)	257	657	854	0,802	0,90	2047,98
Co_3O_4 (750)	254	—	863	0,758	—	2092,33

Кестенің жалғасы 12

Үлгі	1	2	3	1	2	3
Co ₃ O ₄ (800)	270	—	869	0,979	—	2076,39
Co ₃ O ₄ (900)	284	—	837	0,629	—	801,73
Co ₃ O ₄ (1000)	273	—	842, 871	0,139	—	634,01
Co ₃ O ₄ (1100)	263	—	805	0,115	—	240,26

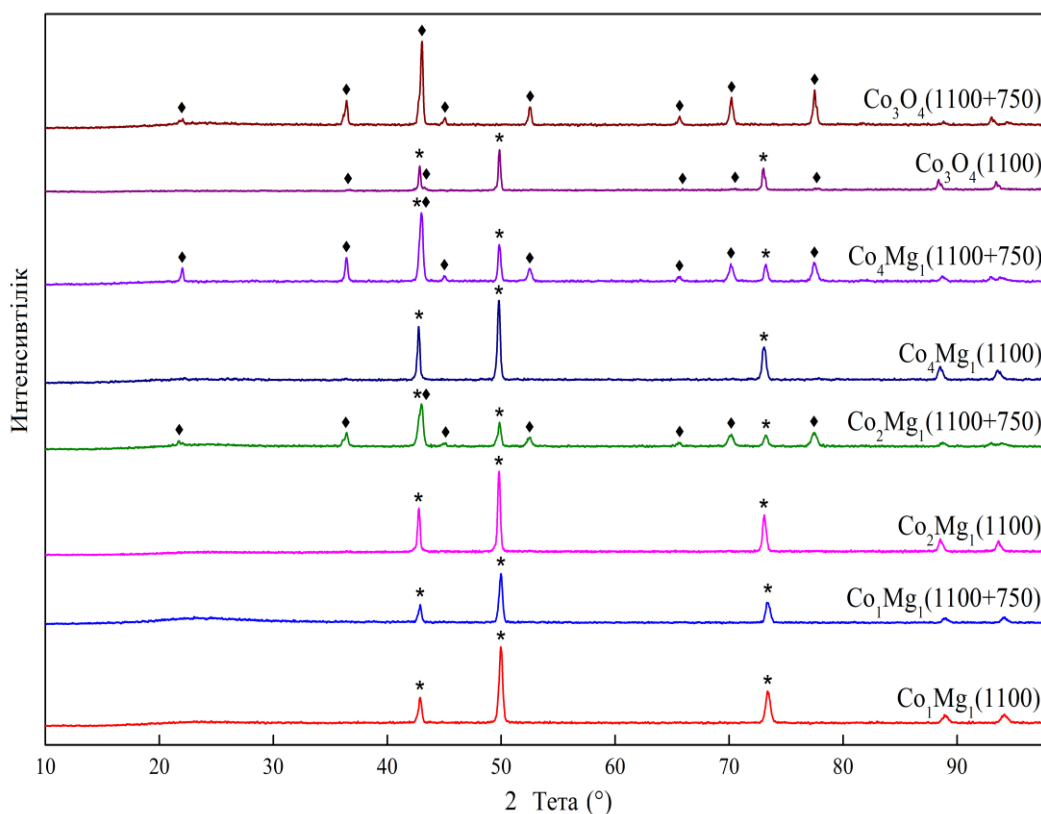


Сурет 43 – Әртүрлі термиялық өңдеу температураларына арналған Co₃O₄ үлгілерінің термиялық десорбция профилдері

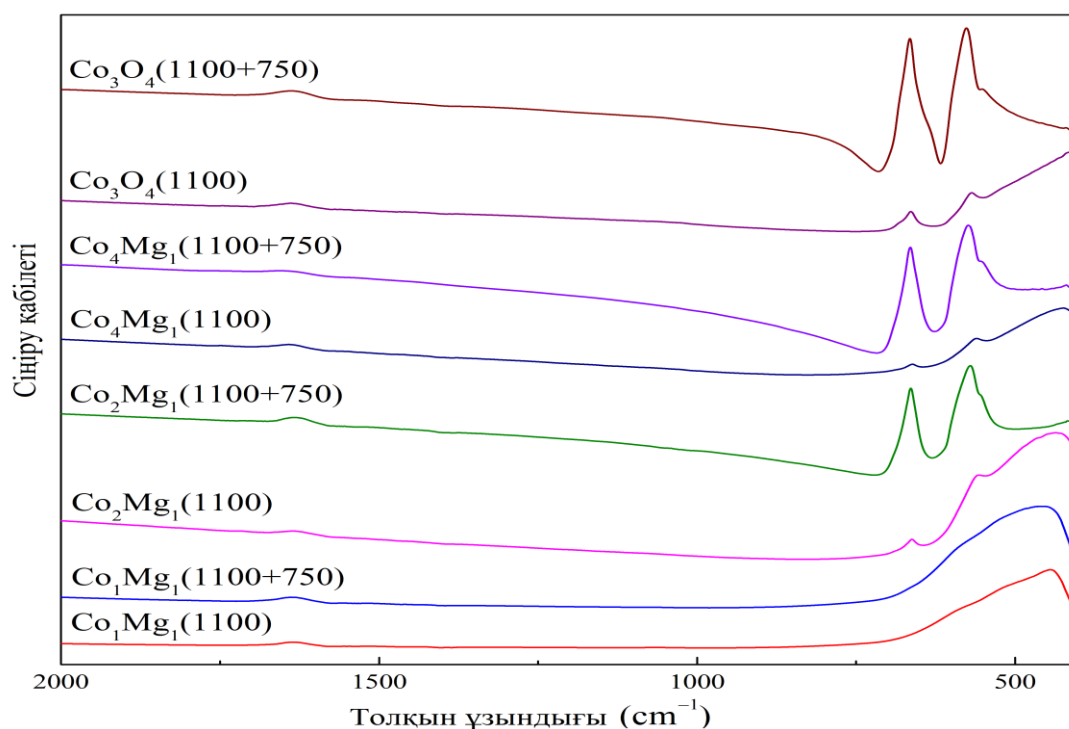
43-суретте және 12-кестеде келтірілген мәліметтерден оттегінің бөлінуі негізінен 150-300, 600-700 және 700-900°C үш аймақта жүреді, бұл ретте Co_3O_4 -тің ыдырауына сәйкес келетін үшінші аймақта CoO түзу үшін басымдығы бөлінеді, бірінші және екінші аймақтармен салыстырғанда, әртүрлі сипаттағы суперстехиометриялық оттегінің десорбциясына жауап береді. 600-700°C температурада ыдырау аймағы төмен температуралы үлгілерге тән және 650°C термиялық өңдеу температурасынан бастап ол иыққа өтеді және одан әрі байқалмайды. 400-800°C қыздыру температурасы аймағында 700-900°C диапазонында оттегінің бөлінуі температура максимумдарының (854-873°C) және бөлінген оттегі көлемінің (2075-2092 мкмоль/г) шамалы ауытқуларымен сипатталады. 900°C-тан жоғары температурада ТБД профильдерінде оттегінің бөлінуі байқалмайды, бұл теориялық тұрғыдан 900°C және одан жоғары температурада кальциленгеннен кейін төбелердің жоқтығын көрсетуі керек. Алайда, жоғарыда айтылғандай, үлгіні салқындату процесінде шпинельдің ыдырау температурасынан төмен реоксидант және оның ішінара регенерациясы жүреді [242]. Шпинельдің пайда болған фазасы CoO текше фазасының бөлшектерінің бетінде орналасқан (41-сурет), шпинельден бөлінетін оттегінің мөлшері қыздыру температурасының жоғарылауымен біртіндеп азаяды. Термиялық өңдеу температурасының жоғарылауымен үлгілердің беті агломерацияланады, соның арқасында қайта тотығу мүмкіндігі азаяды, бұл қыздыру температурасының жоғарылауымен десорбция төбелерінің төмен температура аймағына ауысуымен расталады.

3.6 Co-Mg оксиді катализаторлардың яғни Co_1Mg_1 , Co_2Mg_1 , Co_4Mg_1 және Co_3O_4 үлгілердің реоксидантты зерттеуі

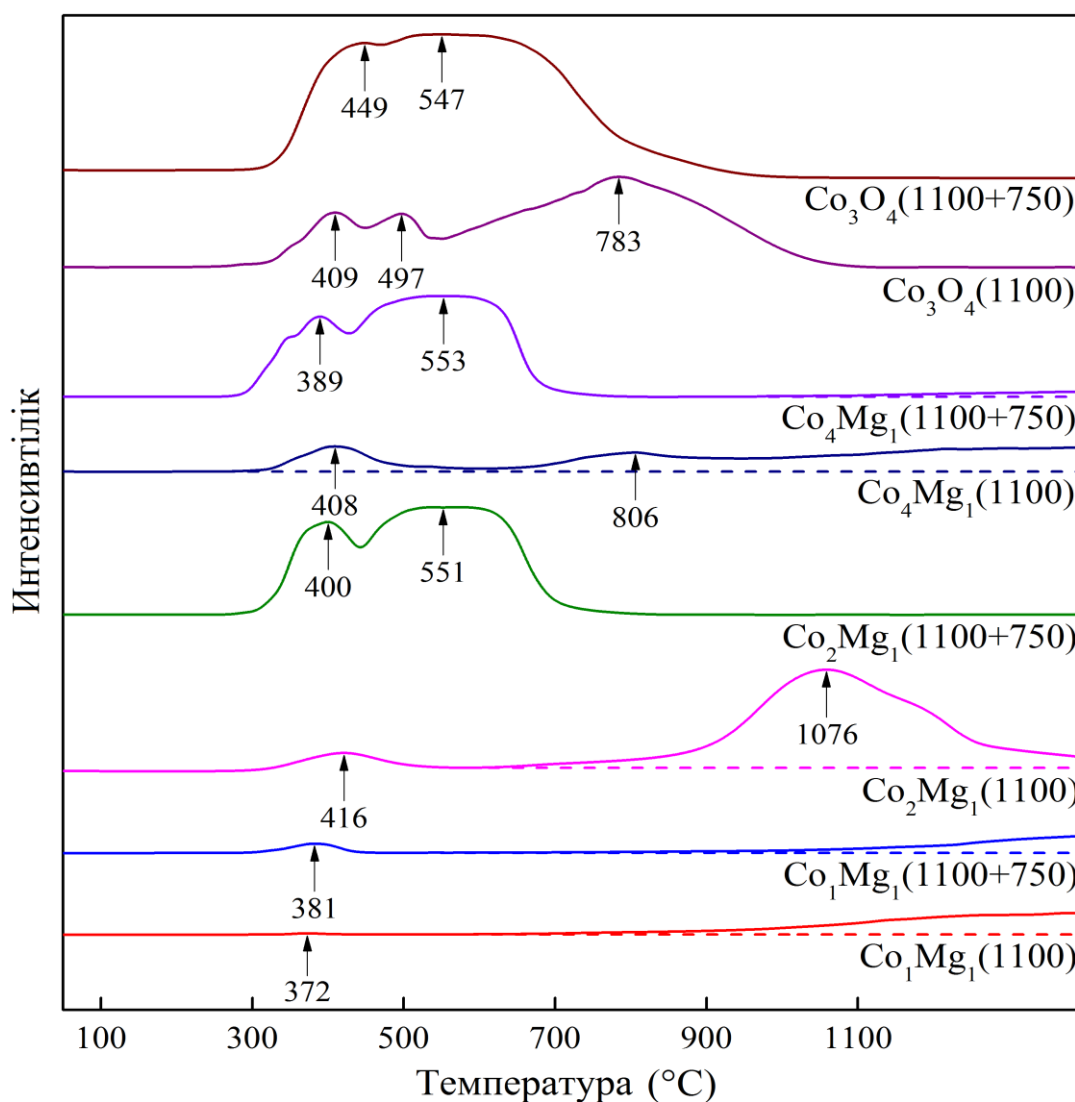
Каталитикалық жүйелердің маңызды қасиеттерінің бірі – жоғары температура әсерінен кейін олардың тотықсыздану қабілетін сақтау мүмкіндігі. Осыған байланысты, берілген жұмыстың негізгі міндеттерінің бірі – жоғары температуралы термиялық өңдеуден кейін шпинель типті жүйелердің тотықсыздану мүмкіндігін жан-жақты бағалау болды. Зерттеу барысында бастапқы үлгілер алдын ала 1100°C температурада қыздырылып, олардың құрылымы жоғары температура жағдайында қалыптастырылды. Бұдан кейін бұл үлгілер шпинельдердің термиялық ыдырау температурасынан төмен болатын 750°C температурада 2 сағат бойы қосымша термиялық өңдеуге ұшыратылды. Мұндай тәсіл материалдың құрылымдық тұрақтылығын және фазалық өзгерістерге бейімділігін анықтауға мүмкіндік береді. Қайта тотығу процесі кезінде үлгілердің құрылымы мен фазалық құрамындағы өзгерістер рентгенфазалық талдау (РФТ), инфрақызыл спектроскопия (ИҚС) және термиялық бағдарламаланған тотықсыздану (ТБТ) әдістерімен зерттелді (44-46 суреттер).



Сурет 44 – 750°C және 1100°C температураларда тотығуға дейін және одан кейін күйдірілген Co_3O_4 және Co–Mg үлгілерінің дифрактограммалары



Сурет 45 – 750°C және 1100°C температураларда тотығуға дейін және одан кейін күйдірілген Co_3O_4 және Co–Mg үлгілерінің ИҚ-спектрлері



Сурет 46 – 750°C және 1100°C температураларда тотығуға дейін және одан кейін күйдірілген Co_3O_4 және Co-Mg үлгілерінің ТБТ профильдері

РФТ мәліметтері бойынша Co_3O_4 (44-сурет), алдын-ала кальциленген үлгілердің қайта тотығу процесінде д. м. тек Co_3O_4 -тен байқалады, алайда дәл сол уақытта CoO фазасынан д.м. толығымен жоғалады; сол сияқты, ИҚ спектрлерінде қайта тотықтыру кезінде (45-сурет) шпинель құрылымының жоғарылауы бір мезгілде көтерілудің жоғалуымен бірге "иық" $400\text{-}600\text{ см}^{-1}$ аймағында, CoO -ға тән. ТБТ профилінде (46-сурет) 783°C температурада төбенің толық жоғалуы байқалады, ал 409 және 497°C температурада аз қарқынды төбелер 750°C температурада кальциленген үлгілерге тән $T_{\text{max}} = 449$ және 547°C бар "классикалық" Co_3O_4 профиліне айналады (40-сурет). Бұл деректер 1100°C температурада термиялық ыдырағаннан кейін Co_3O_4 шпинель құрылымының толық дерлік регенерациясын көрсетеді.

Бұл әсер әсіресе Co_2Mg_1 стехиометриялық шпинелінен Co_1Mg_1 үлгілеріне ауысқанда айқын көрінеді (44-46 суреттер). Co_1Mg_1 жүйесінің регенерациясы айтарлықтай қиын, бұл дифрактограммаларда $20\text{-}30^\circ$ кең гало ұлғаюы және Co-Mg қатты ерітіндісінің д.м. қарқындылығының біршама төмендеуі, ж.ж.

шпинель құрылымдарының ИҚС деректері бойынша сіңірілуінің әлсіз жоғарылауы және ТБТ профиліндегі жоғары температуралы аймақта кең "иықтың" біршама төмендеуімен 381°C-та сіңірудің жоғарылауы түрінде көрінеді.

Co_2Mg_1 және Co_4Mg_1 құрамдарының қайта тотыққан үлгілерінің ТБТ профилдері (46-сурет) тиісті құрамдағы термо соққыға ұшырамаған шпинель үлгілерінің профилдерін толығымен дерлік қайталайды (46-сурет). ИҚ спектрлерінің мәліметтері бойынша үлгілердің ж.ж. позициясы өзгермейді (45-сурет), алайда қайта тотығудан кейінгі дифрактограммаларда д.м. CoO-MgO қатты ерітіндісінің айтарлықтай қарқындылығы сақталады (44-сурет). Жоғарыда айтылғандар таза Co_3O_4 -тен айырмашылығы, $\text{Mg}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ типті шпинельдің ыдырауы нәтижесінде пайда болатын 750°C Co-Mg – қатты ерітінділердегі реоксидант шпинель құрылымының толық регенерациясына әкелмейді, бірақ соған қарамастан жеткілікті терең жүріп жатыр деп айтуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, стехиометриядан артық магний регенерация жылдамдығын айтарлықтай баяулатады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеу нәтижелері бойынша қысқаша қорытындылар:

1. $\text{Co:Mg} = 2:1, 1:1$ және $4:1$ мольдік қатынастардағы Co-Mg оксидті катализаторлары термиялық өңдеу әдісімен синтезделді. Олардың құрылымдық, морфологиялық және текстуралық сипаттамалары физика-химиялық әдістер кешенімен зерттеліп, метанның терең тотығу реакциясындағы каталитикалық белсенділіктері анықталды.

2. Термиялық өңдеу температурасының жоғарылауы нәтижесінде MgCo_2O_4 шпинель фазасынан $650-1000^\circ\text{C}$ аралығында CoO-MgO қатты ерітіндісіне фазалық ауысу жүретіні анықталды. Бұл ауысу катализатор бөлшектерінің мөлшері мен морфологиясының өзгеруімен қатар жүріп, ТБД деректері бойынша шпинель торындағы оттегінің бөлінуімен сипатталды. Төмен температурада өңделген үлгілер құрамында $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ орталықтарының аз мөлшерде болатыны, ал MgCo_2O_4 қатты ерітіндісінің түзілуіне байланысты олардың мөлшері азаятыны көрсетілді.

3. 1100°C температурада күйдірілген катализатор үлгілерінің қайта термиялық өңдеуден кейін тотығу-тотықсыздану арқылы қалпына келу қабілеті бар екені анықталды. Сонымен қатар, қатты ерітінді фазасының кобальтпен байытылған жаңа шпинель фазасын түзе отырып қабаттанатыны дәлелденді. ТБТ- H_2 нәтижелері фазалық күйге тәуелді тотықсыздану механизмін көрсетті: фазалық ауысу температурасынан төмен өңделген үлгілерде екі тотықсыздану шыңы байқалса, жоғары температурада өңделген үлгілерде бірінші шыңның әлсірейтіні, ал екінші шыңның $900-1100^\circ\text{C}$ аралығында көрінетіні анықталды.

4. Синтезделген Co-Mg оксидті катализаторларының метанның терең тотығу реакциясындағы белсенділігі олардың фазалық құрамына және термиялық өңдеу температурасына тәуелді екені анықталды. Зерттелген үлгілердің ішінде $\text{Co:Mg} = 1:1$ қатынасында 550°C температурада синтезделген катализатор ең жоғары каталитикалық белсенділік көрсетті: 600°C -та метан конверсиясы $96,6\%$ -ға жетті. Шпинель типті үлгілер үшін жоғары каталитикалық белсенділік тән екені, ал реакцияның активтену энергиясы термоөңдеу температурасына сызықты түрде тәуелді болатыны айқындалды. Шпинельден шынайы қатты ерітіндіге ауысу кезінде активтену бөгетінің салыстырмалы түрде аз өзгеруі белсенді орталықтар табиғатының ұқсастығын көрсетеді және бұл құбылыс жоғары температурадан кейін салқындату барысында беткі шпинель фазасының түзілуімен түсіндіріледі.

Қойылған міндеттердің орындалу толықтығын бағалау. Диссертациялық жұмыста қойылған міндеттер толық көлемде орындалды. Зерттеу барысында Co-Mg оксидті катализаторларының сериясы әртүрлі мольдік қатынаста синтезделіп, олардың құрамы, құрылымы, морфологиясы және физика-химиялық қасиеттері заманауи талдау әдістері арқылы жан-жақты зерттелді. Термиялық өңдеу жағдайларының катализатор фазасының түзілуіне, құрылымдық өзгерістеріне және каталитикалық белсенділігіне әсері анықталды.

Нәтижелерді нақты пайдалануға арналған ұсынымдар мен бастапқы деректерді әзірлеу. Зерттеу нәтижелері метанның терең тотығу үдерісіне

арналған тиімді катализаторларды әзірлеу саласында практикалық маңызға ие. Ұсынылған Co-Mg оксидті катализаторлары құрамында қымбат бағалы металдардың болмауына, термиялық тұрақтылығына және жоғары каталитикалық белсенділігіне байланысты табиғи газды өңдеу, газ шығарындыларын залалсыздандыру және экологиялық катализ салаларында қолдануға ұсынылады. Жұмыста алынған фазалық құрам, термиялық өңдеу параметрлері, құрылымдық сипаттамалар мен каталитикалық белсенділік жөніндегі мәліметтер жаңа катализаторлық жүйелерді жобалау үшін бастапқы деректер ретінде пайдаланылуы мүмкін. Сонымен қатар, зерттеу нәтижелерін жоғары оқу орындарының химия, мұнай-химия, материалтану және катализ бағыттарындағы білім беру бағдарламаларына енгізуге болады.

Енгізудің техника-экономикалық тиімділігін бағалау. Ұсынылған катализаторларды қолданудың техника-экономикалық тиімділігі олардың қолжетімді шикізат негізінде алынуымен, синтез технологиясының салыстырмалы қарапайымдылығымен және құрамында асыл металдардың болмауымен сипатталады. Co-Mg оксидті жүйелерінің жоғары белсенділігі мен термиялық тұрақтылығы катализатордың пайдалану мерзімін ұзартуға және технологиялық процестегі шығындарды азайтуға мүмкіндік береді. Метанның терең тотығу реакциясында тиімді жұмыс істеуі отынның толық жануына жағдай жасап, зиянды аралық өнімдердің түзілуін төмендетеді. Бұл өндірістік қондырғылардың экологиялық және энергетикалық көрсеткіштерін жақсартуға ықпал етеді. Осыған байланысты әзірленген катализаторларды қолдану өнеркәсіптік тұрғыдан тиімді және экономикалық жағынан негізделген деп бағалануы мүмкін.

Орындалған жұмыстың ғылыми деңгейін үздік жетістіктермен салыстыра бағалау. Орындалған жұмыстың ғылыми деңгейі катализ саласындағы заманауи зерттеулер талаптарына толық сәйкес келеді. Жұмыста Co-Mg оксидті катализаторларының фазалық түрлену заңдылықтары, шпинель құрылымының түзілуі мен өзгеруі, сондай-ақ олардың метанның терең тотығу реакциясындағы белсенділігі арасындағы өзара байланыс алғаш рет кешенді түрде қарастырылды. Катализаторлардың термиялық өңдеу температурасына байланысты құрылымдық эволюциясын және белсенді орталықтарының табиғатын анықтау нәтижелері осы бағыттағы іргелі ғылыми түсініктерді кеңейтеді. Зерттеу нәтижелері асыл металдарсыз тиімді катализаторлар жасау саласындағы озық ғылыми үрдістермен үндеседі және қолданбалы катализдің дамуына нақты үлес қосады. Осы тұрғыдан алғанда, орындалған жұмыс ғылыми жаңалығы, теориялық негізділігі және практикалық құндылығы бойынша үздік зерттеулер деңгейінде орындалған деп бағалауға болады.

Қорытындылай келе, зерттеу нәтижелері мұнай-химия өнеркәсібін дамыту, экологиялық қауіпсіз технологияларды жетілдіру, ресурстарды тиімді пайдалану және жаһандық климаттың жылынуы жағдайында қоршаған ортаға түсетін техногендік жүктемені төмендету бағытындағы басым міндеттерге сәйкес келеді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Ivanov, V.N.; Storchevus, V.K. Ecology and Motorization, 2nd ed.; Budivel'nik: Kyiv, Ukraine, 1990; p. 128.
- 2 Matuzov, G.L.; Akhmetov, A.F. Ways of production of automobile gasoline with improved ecological properties. *Bashkir Chem. J.* 2007, 14, 121-125.
- 3 Akhmetzyanov, D.R.; Nabiyeu, M.S.; Solodova, N.L. Methods of removing benzene from reforming catalyzate. *Bull. Technol. Univ.* 2017, 20, 23– 27.
- 4 A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature* 352 (1991) 225.
- 5 J.H. Li, X. Liang, S.C. Xu, J.M. Hao, *Appl. Catal. B* 90 (2009) 307.
- 6 E.K. Nam, T.E. Jensen, T.J. Wallington, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2005.
- 7 M.E. Popa, M.K. Vollmer, A. Jordan, W.A. Brand, S.L. Pathirana, M. Rothe, T. Rockmann, *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2014) 2105.
- 8 D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *Prog. Solid State Ch.* 35 (2007) 501.
- 9 Raj, A. Methane emission control. *Johns. Matthey Technol. Rev.* 2016, 60, 228–235. [CrossRef]
- 10 Khan, M.I.; Yasmin, T.; Shakoor, A. Technical overview of compressed natural gas (CNG) as a transportation fuel. *Renew. Sust. Energy Rev.* 2015, 51, 785–797. [CrossRef]
- 11 P. Forster, V. Ramaswamy, S. Solomon, D. Qin, M. Manning, M. Marquis, K. Averyt, M.M.B. Tignor, H.L. Miller, Z.L. Chen (Eds.), *Climate Change 2007: Working Group I: The Physical Science Basis*, Cambridge Univ. Press, New York, 2007, p. 234.
- 12 X. Jiang, D. Mira, D.L. Cluff, *Prog. Energy Combust. Sci.* 66 (2018) 176–199.
- 13 E. Long, X. Zhang, Y. Li, Z. Liu, Y. Wang, M. Gong, Y. Chen, *J. Nat. Gas Chem.* 19 (2010) 134–138.
- 14 T. Korakianitis, A.M. Namasivayam, R.J. Crookes, *Prog. Energy Combust. Sci.* 37 (2011) 89–112.
- 15 Larki I., Zahedi A., Asadi M., Forootan M.M., Farajollahi M., Ahmadi R., Ahmadi A. Mitigation approaches and techniques for combustion power plants flue gas emissions: A comprehensive review // *Sci. Total Environ.*, – 2023. – Vol. 903. – 166108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166108>
- 16 Fu L. Ren Z., Si W., Ma Q., Huang W., Liao K., Huang Z., Wang Y., Li J., Xu, P. Research progress on CO₂ capture and utilization technology // *J. CO₂ Util.* – 2022. – Vol. 66. – 102260. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102260>
- 17 Zhang J., Xiao P., Li G., Webley P.A. Effect of flue gas impurities on CO₂ capture performance from flue gas at coal-fired power stations by vacuum swing adsorption // *Energy Procedia.* – 2009. – Vol. 1, Is. 1. – P. 1115-1122. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.147>

- 18 Majchrzak-Kucęba I., Wawrzyńczak D., Zdeb J., Smółka W., Zajchowski A. Treatment of flue gas in a CO₂ capture pilot plant for a commercial CFB boiler // *Energies*. – 2021. – Vol. 14, Is. 9. – 2458. <https://doi.org/10.3390/en14092458>
- 19 Arendt E, Maione A, Klisinska A, Sanz O, Montes M, Suarez S, Blanco J, Ruiz P (2009) *J Phys Chem C* 113:16503–16516
- 20 Yashnik SA, Ismagilov ZR, Kuznetsov VV, Ushakov VV, Rogov VA, Ovsiannikova IA (2006) *Catal Today* 117:525–535
- 21 Yeh TF, Bi JL, Lee HG, Chu KS, Wang CB (2006) *J Alloy Compd* 425:353–356
- 22 Natural Gas Vehicle (NGV) Global (2011) Natural gas vehicle knowledge base. <http://www.iangv.org/current-ngv-stats/>
- 23 Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt KB, Tignor M, Miller HL (2007) *Climate change 2007: the physical science basis*. Cambridge University Press, Cambridge
- 24 Choudhary TV, Banerjee S, Choudhary VR (2002) *Appl Catal A* 234:1- 23
- 25 Specchia S, Finocchio E, Busca G, Palmisano P, Specchia V (2009) *J Catal* 263:134–145
- 26 Burch R, Urbano FJ, Loader PK (1995) *Appl Catal A* 123:173–184
- 27 Matam SK, Aguirre MH, Weidenkaff A, Ferri D (2010) *J Phys Chem C* 114:9439–9443
- 28 Demoulin O, Navez M, Gaigneaux EM, Ruiz P, Mamede AS, Granger P, Payen E (2003) *Phys Chem Chem Phys* 5:4394–4401
- 29 Hayes RE, Kolaczkowski ST, Li PKC, Awdry S (2001) *Chem Eng Sci* 56:4815–4835
- 30 Xanthopoulou G., Vekinis G. Deep oxidation of methane using catalysts and carriers produced by self-propagating high-temperature synthesis // *Applied Catalysis A: General* 199 (2000) 227–238
- 31 Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса - Черногловка: Территория. - 2003. - 368 с.
- 32 Choya A., de Rivas B., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. Comparative study of strategies for enhancing the performance of Co₃O₄/Al₂O₃ catalysts for lean methane combustion // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10, Is. 7. – 757. <https://doi.org/10.3390/catal10070757>
- 33 Massenova A., Kalykberdiyev M., Sass A., Kenzin N., Ussenov A., Baiken A., Rakhmetova K. Catalytic technologies for solving environmental problems in the production of fuels and motor transport in Kazakhstan // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10, Is. 10. – 1197. – <https://doi.org/10.3390/catal10101197>
- 34 Choya A., de Rivas B., González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. On the beneficial effect of MgO promoter on the performance of Co₃O₄/Al₂O₃ catalysts for combustion of dilute methane // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2019. – Vol. 582. – 117099. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.033>
- 35 Zhao L., Ji S., Yin F., Lu Z., Liu H., Li C. Catalytic combustion of methane over Co_{1-x}Mg_xO/Al₂O₃/FeCrAl monolithic catalysts // *J. Nat. Gas. Chem.* – 2006. – Vol. 15. – P. 287-296. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(07\)60008-5](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(07)60008-5)

36 Kiselev V.F., Krylov O.V. Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides. – Berlin: Springer–Verlag, 1989. – 445 p. – ISBN 978-3-642-73887-6

37 Tang Z., Zhang T., Luo D., Wang Y., Hu Z., Yang R.T. Catalytic combustion of methane: From mechanism and materials properties to catalytic performance // ACS Catalysis. – 2022. – Vol. 12, Is. 21. – P. 13457-13474. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03321>

38 Chen J., Arandiyán H., Gao X., Li J. Recent advances in catalysts for methane combustion // Catalysis Surveys from Asia. – 2015. – Vol. 19. – P. 140-171. <https://doi.org/10.1007/s10563-015-9191-5>

39 Wang Q., Peng Y., Fu J., Kyzas G.Z., Billah S.M.R., An S. Synthesis, characterization, and catalytic evaluation of $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as methane combustion catalysts: Significance of Co species and the redox cycle // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 168. – P. 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.016>

40 Choya A., de Rivas B., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. Comparative study of strategies for enhancing the performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for lean methane combustion // Catalysts. – 2020. – Vol. 10, Is. 7. – 757. <https://doi.org/10.3390/catal10070757>

41 Llorca J., Homs N., Sales J., de la Piscina, P.R. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming // Journal of Catalysis. – 2002. – Vol. 209, Is. 2. – P. 306-317. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3643>

42 Choya A., de Rivas B., González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. On the beneficial effect of MgO promoter on the performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for combustion of dilute methane // Applied Catalysis A: General. – 2019. – Vol. 582. – 117099. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.033>

43 Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica A. – 1976. – Vol. 32, Is. 5. – P. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

44 Robin J. Recherches sur la constitution et la stabilité de quelques solutions solides a base d'oxyde de cobalt // Annales de Chimie, 12e série. – 1955. – Vol. 10. – P. 389-412.

45 Wang H.Y., Ruckenstein E. CO_2 reforming of CH_4 over Co/MgO solid solution catalysts — effect of calcination temperature and Co loading // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 209, Is. 1-2. – P. 207-215. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00753-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00753-5)

46 Sukri M.F.F., Khavarian M., Mohamed A.R. Effect of cobalt loading on suppression of carbon formation in carbon dioxide reforming of methane over Co/MgO catalyst // Research on Chemical Intermediates. – 2018. – Vol. 44. – P. 2585-2605. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3248-1>

47 Bao X., Kong M., Lu W., Fei J., Zheng X. Performance of Co/MgO catalyst for CO_2 reforming of toluene as a model compound of tar derived from biomass gasification // Journal of Energy Chemistry. – 2014. – Vol. 23, Is. 6. – P. 795-800. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60214-X](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60214-X)

48 Karim A.M., Su Y., Engelhard M.H., King D.L., Wang Y. Catalytic roles of Co^0 and Co^{2+} during steam reforming of ethanol on Co/MgO catalysts // *ACS Catalysis*. – 2011. – Vol. 1, Is. 4. – P. 279-286. <https://doi.org/10.1021/cs200014j>

49 El-Salamony R.A., Morshedy A.S., El Naggat A.M.A. Elevated CO-free hydrogen productivity through ethanol steam reforming using cubic Co-nanoparticles based MgO catalyst // *Environmental Technology*. – 2022. – Vol. 43, Is. 12. – P. 1860-1869. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1856938>

50 Mirzaei F., Rezaei M., Meshkani F., Fattah Z. Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over Co–MgO mixed oxide nanocatalysts // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 21. – P. 662-667. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.034>

51 Zhang Z., Ai H., Fu M.-L., Hu Y.-B., Liu J., Ji Y., Vasanthakumar V., Yuan B. A new insight into catalytic ozonation of ammonia by MgO/Co₃O₄ composite: The effects, reaction kinetics and mechanism // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 418. – 129461. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129461>

52 Fadlalla M.I., Nyathi T.M., Claeys M. Magnesium as a methanation suppressor for iron- and cobalt-based oxide catalysts during the preferential oxidation of carbon monoxide // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12, Is. 2. – 118. <https://doi.org/10.3390/catal12020118>

53 Zigla A.A., Kox T., Mevoa D., Assaouka H.T., Nsangou I.N., Daawe D.M., Kenmoe S., Kouotou P.M. Magnesium-modified Co₃O₄ catalyst with remarkable performance for toluene low temperature deep oxidation // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12, Is. 4. – 411. <https://doi.org/10.3390/catal12040411>

54 Liu J., Ji X., Wang L., Jian P., Liu B. Dual-site cooperation mediated by synergy in Mg–Co bimetallic oxide for high-performance styrene epoxidation reaction // *Applied Surface Science*. – 2023. – Vol. 637. – 157935. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157935>

55 Veselov G.B., Stoyanovskii V.O., Cherepanova S.V., Vedyagin, A.A. Sol-gel prepared Co–Mg–O oxide systems: Redox behavior, thermal stability and catalytic performance in CO oxidation // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2023. – Vol. 136, Is. 1. – P. 233-250. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02336-1>

56 Jadhav H.S., Roy A., Thorat G.M., Seo J.G. Facile and cost-effective growth of a highly efficient MgCo₂O₄ electrocatalyst for methanol oxidation // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2018. – Vol. 5, Is. 5. – P. 1115-1120. <https://doi.org/10.1039/C7QI00736A>

57 Krishnan S.G., Reddy M.V., Harilal M., Vidyadharan B., Misnon I.I., Ab Rahim M.H., Ismail J., Jose R. Characterization of MgCo₂O₄ as an electrode for high performance supercapacitors // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 161. – P. 312-321. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.081>

58 Wang H.Y., Ruckenstein E. Formation of filamentous carbon during methane decomposition over Co–MgO catalysts // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40, Is. 11. – P. 1911-1917. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00032-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00032-5)

59 Zigla A.A., Kox T., Mevoa D., Assaouka H.T., Nsangou I.N., Daawe D.M., Kenmoe S., Kouotou P.M. Magnesium-modified Co₃O₄ catalyst with remarkable

performance for toluene low temperature deep oxidation // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, Is. 4. – 411. <https://doi.org/10.3390/catal12040411>

60 G. Zhai, J. Wang, Z. Chen, W. An, Y. Men, Chem. Eng. J. 337 (2018) 488–498, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.141>.

61 M. Keenan, R. Pickett, E. Tronconi, I. Nova, N. Kinnunen, M. Suvanto, T. Maunula, K. Kallinen, R. Baert, Top. Catal. 62 (2019) 273–281, <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1127-7>.

62 J. Chen, H. Arandiyana, X. Gao, J. Li, Catal. Surv. Asia 19 (2015) 140–171, <https://doi.org/10.1007/s10563-015-9191-5>.

63 F. Zasada, J. Janas, W. Piskorz, M. Gorczynska, Z. Sojka, ACS Catal. 7 (2017) 2853–2867, <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03139>.

64 F. Zasada, W. Piskorz, J. Janas, J. Grybos, P. Indyka, Z. Sojka, ACS Catal. 5 (2015) 6879–6892, <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01900>.

65 G. Grzybek, K. Ciura, S. Wójcik, J. Gryboś, P. Indyka, M. Inger, K. Antoniak-Jurak, P. Kowalik, A. Kotarba, Z. Sojka, Catal. Sci. Technol. 7 (2017) 5723–5732, <https://doi.org/10.1039/C7CY01575E>.

66 I. Zacharaki, C.G. Kontoyannis, S. Boghosian, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, Catal. Today 143 (2009) 38–44, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.026>.

67 B. Solsona, T.E. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz, S.H. Taylor, Appl. Catal. B: Environ. 84 (2008) 176–184 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.021>.

68 L.F. Liotta, G. Pantaleo, A. Macaluso, G. Di Carlo, G. Deganello, Appl. Catal. A: Gen. 245 (2003) 167–177, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00652-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00652-X).

69 S. Park, G. Kwak, Y. Lee, K. Jun, Y.T. Kim, Bull. Korean Chem. Soc. 39 (2018) 540–547, <https://doi.org/10.1002/bkcs.11431>.

70 J. Park, S. Yeo, T. Kang, I. Heo, K. Lee, T. Chang, Fuel 212 (2018) 77–87, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.090>.

71 Y. Zhang, H. Xiong, K. Liew, J. Li, J. Mol. Catal. A: Chem. 237 (2005) 172–181, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.04.057>.

72 V. Garcilaso, J. Barrientos, L.F. Bobadilla, O.H. Laguna, M. Boutonnet, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Renew. Energy 132 (2019) 1141–1150, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.080>.

73 M.A. Ulla, R. Spretz, E. Lombardo, W. Daniell, H. Knözinger, Appl. Catal. B: Environ. 29 (2001) 217–229, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00204-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00204-6).

74 Hu, J.; Zhao, W.; Hu, R.; Chang, G.; Li, C.; Wang, L. Catalytic activity of spinel oxides MgCr₂O₄ and CoCr₂O₄ for methane combustion. Mater. Res. Bull. 2014, 57, 268–273. [CrossRef]

75 Ma, Z. Cobalt oxide catalysts for environmental remediation. Curr. Catal. 2014, 3, 15–26. [CrossRef]

76 Pu, Z.; Zhou, H.; Zheng, Y.; Huang, W.; Li, X. Enhanced methane combustion over Co₃O₄ catalysts prepared by a facile precipitation method: Effect of aging time. Appl. Surf. Sci. 2017, 410, 14–21. [CrossRef]

77 Zasada, F.; Piskorz, W.; Janas, J.; Grybos, J.; Indyka, P.; Sojka, Z. Reactive oxygen species on the (100) facet of cobalt spinel nanocatalyst and their relevance in

$^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ isotopic exchange, deN_2O , and deCH_4 processes—A theoretical and experimental account. *ACS Catal.* 2015, 5, 6879–6892. [CrossRef]

78 Liotta, L.F.; Wu, H.; Pantaleo, G.; Venezia, A.M. Co_3O_4 nanocrystals and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MO}_x$ binary oxides for CO, CH_4 and VOC oxidation at low temperatures: A review. *Catal. Sci. Technol.* 2013, 3, 3085–3102. [CrossRef]

79 Liotta, L.F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Venezia, A.M.; Deganello, G. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ interaction and catalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* 2006, 66, 217–227. [CrossRef]

80 Videla, A.H.M.; Stelmachowski, P.; Ercolino, G.; Specchia, S. Benchmark comparison of Co_3O_4 spinel-structured oxides with different morphologies for oxygen evolution reaction under alkaline conditions. *J. Appl. Electrochem.* 2017, 47, 295–304. [CrossRef]

81 Chen, Z.; Wang, S.; Liu, W.; Gao, X.; Gao, D.; Wang, M.; Wang, S. Morphology-dependent performance of Co_3O_4 via facile and controllable synthesis for methane combustion. *Appl. Catal. A Gen.* 2016, 525, 94–102. [CrossRef]

82 Fei, Z.; He, S.; Li, L.; Ji, W.; Au, C. Morphology-directed synthesis of Co_3O_4 nanotubes based on modified Kirkendall effect and its application in CH_4 combustion. *Chem. Commun.* 2012, 48, 853–855. [CrossRef], [PubMed]

83 Hu, L.; Peng, Q.; Li, Y. Selective synthesis of Co_3O_4 nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16136–16137. [CrossRef] [PubMed]

84 Wang, Q.; Peng, Y.; Fu, J.; Kyzas, G.Z.; Billah, S.M.R.; An, S. Synthesis, characterization, and catalytic evaluation of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ as methane combustion catalysts: Significance of Co species and the redox cycle. *Appl. Catal. B Environ.* 2015, 168–169, 42–50. [CrossRef]

85 Solsona, B.; Davies, T.E.; Garcia, T.; Vázquez, I.; Dejoz, A.; Taylor, S.H. Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 2008, 84, 176–184. [CrossRef]

86 Liotta, L.F.; Pantaleo, G.; Macaluso, A.; Di Carlo, G.; Deganello, G. CoOx catalysts supported on alumina and alumina-baria: Influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C_3H_6 in lean conditions. *Appl. Catal. A Gen.* 2003, 245, 167–177. [CrossRef]

87 Park, S.; Kwak, G.; Lee, Y.; Jun, K.; Kim, Y.T. Effect of H_2O on slurry-phase Fischer–Tropsch synthesis over alumina-supported cobalt catalysts. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2018, 39, 540–547. [CrossRef]

88 Park, J.; Yeo, S.; Kang, T.; Heo, I.; Lee, K.; Chang, T. Enhanced stability of Co catalysts supported on phosphorus-modified Al_2O_3 for dry reforming of CH_4 . *Fuel* 2018, 212, 77–87. [CrossRef]

89 Cheng, J.; Yu, J.; Wang, X.; Li, L.; Li, J.; Hao, Z. Novel CH_4 combustion catalysts derived from Cu-Co/X-Al (X = Fe, Mn, La, Ce) hydrotalcite-like compounds. *Energy Fuels* 2008, 22, 2131–2137. [CrossRef]

90 El-Shobaky, H.G.; Shouman, M.A.; Attia, A.A. Effect of La_2O_3 and Mn_2O_3 -doping of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ system on its surface and catalytic properties. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2006, 274, 62–70. [CrossRef]

- 91 Riad, M. Influence of magnesium and chromium oxides on the physicochemical properties of γ -alumina. *Appl. Catal. A Gen.* 2007, 327, 13–21. [CrossRef]
- 92 Ulla, M.A.; Spretz, R.; Lombardo, E.; Daniell, W.; Knözinger, H. Catalytic combustion of methane on Co/MgO: Characterisation of active cobalt sites. *Appl. Catal. B Environ.* 2001, 29, 217–229. [CrossRef]
- 93 Ji, S.; Ji, S.; Wang, H.; Flahaut, E.; Coleman, K.S.; Green, M.L.H. Catalytic combustion of methane over cobalt-magnesium oxide solid solution catalysts. *Catal. Lett.* 2001, 75, 65–71. [CrossRef]
- 94 L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B* 66 (2006) 217.
- 95 I.E. Beck, V.I. Bukhtiyarov, I.Y. Pakharukov, V.I. Zaikovskiy, V.V. Kriventsov, V.N. Parmon, *J. Catal.* 268 (2009) 60.
- 96 W. Tang, Z. Hu, M. Wang, G.D. Stucky, H. Metiu, E.W. McFarland, *J. Catal.* 273 (2010) 125.
- 97 V.Y. Bychkov, Y.P. Tyulenin, M.M. Slinko, D.P. Shashkin, V.N. Korchak, *J. Catal.* 267 (2009) 181.
- 98 V.R. Choudhary, S. Banerjee, A.M. Rajput, *Appl. Catal. A* 234 (2002) 259.
- 99 M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, T.A. Griffin, *Catal. Rev.* 35 (1993) 319.
- 100 T.C. Xiao, S.F. Ji, H.T. Wang, K.S. Coleman, M.L.H. Green, *J. Mol. Catal. A* 175 (2001) 111.
- 101 G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 87.
- 102 P. Palmisano, N. Russo, P. Fino, D. Fino, C. Badini, *Appl. Catal. B* 69 (2006) 85.
- 103 U.F. Zav'yalova, V.F. Tret'yakov, T.N. Burdeinaya, V.V. Lunin, N.B. Shitova, N.D. Ryzhova, A.N. Shmakov, A.I. Nizovskii, P.G. Tsyrul'nikov, *Kinet. Catal.* 46 (2005) 752.
- 104 N. Bahlawane, *Appl. Catal. B* 67 (2006) 168.
- 105 M. Berg, S. Järås, in: H. Arai (Ed.), *Proceeding of the International Workshop on Catalytic Combustion, Tokyo, Japan, 18–20 April 1994*, p. 32.
- 106 M. Berg, S. Järås, *Appl. Catal. A.: General* 114 (1994) 227.
- 107 E. Giamello, E. Garrone, S. Coluccia, G. Spoto, A. Zecchina, in: G. Centi, F. Trifiró (Eds.), *New Developments in Selective Oxidation*, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 817.
- 108 A. Hagan, M. Lofthouse, F. Stone, M. Trevethan in: B. Delmon, P. Grange, P. Jacob, G. Poncelet (Eds.), *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 417.
- 109 A. Cimino, F.S. Stone, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 2*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 845.
- 110 H. Knözinger, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 2*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p.707.
- 111 H. Knözinger, in: E. Umbach, H.J. Freund (Eds.), *Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films*, Springer, Berlin, 1993.

- 112 D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, S. Coluccia, A. Zecchina, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (3) (1992) 291.
- 113 C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedran and E.E. Miro, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 5.
- 114 C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla and E.E. Miro, *Appl. Catal. B* 20 (1999) 165.
- 115 M.A. Ulla, R. Spretz, E. Lombardo, W. Daniell and H. Knözinger, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 217.
- 116 T.H. Lim, S.J.Cho, H.S. Yang, M.H. Engelhard, D.H. Kim, Effect of Co/Ni ratios in cobalt nickel mixed oxide catalysts on methane combustion, *Appl. Catal. A* 505 (2015) 62-69.
- 117 Z.Y. Pu, H. Zhou, Y.F. Zheng, W.Z. Huang, X.N. Li, Enhanced methane combustion over Co_3O_4 catalysts prepared by a facile precipitation method: Effect of aging time, *Appl. Surf. Sci.* 410 (2017) 14-21.
- 118 J.H. Chen, W.B. Shi, J.H. Li, Catalytic combustion of methane over cerium-doped catalysts, *Catal. Today* 175 (2011) 216-222.
- 119 H.F. Li, G.Z. Lu, D.S. Qiao, Y.Q. Wang, Y. Guo, Y.L. Guo, Catalytic methane combustion over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite oxides prepared by modified citrate sol-gel method, *Catal. Lett.* 141 (2011) 452-458.
- 120 E.E. Svensson, M. Boutonnet, S.G. Järås, Catalytic methane combustion over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite oxides prepared by modified citrate sol-gel method, *Appl. Catal. B* 84 (2008) 241-250.
- 121 E. Campagnoli, A. Tavares, L.Fabbrini, I. Rossetti, Y.A. Dubitsky, A. Zaopo, L. Forni, Effect of preparation method on activity and stability of LaMnO_3 and LaCoO_3 catalysts for the flameless combustion of methane, *Appl. Catal. B* 55 (2005) 133-139.
- 122 T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary, Catalysts for combustion of methane and lower alkanes, *Appl. Catal. A* 234 (2002) 1-23.
- 123 K.G. Chandrappa, T.V. Venkatesha, Generation of Co_3O_4 microparticles by solution combustion method and its Zn- Co_3O_4 composite thin films for corrosion protection, *J. Alloy Compd.* 542 (2012) 68-77.
- 124 Z.P. Chen, S. Wang, W.G. Liu, X.H. Gao, D.N. Gao, M.Z. Wang, S.D. Wang, Morphology-dependent performance of Co_3O_4 via facile and controllable synthesis for methane combustion, *Appl. Catal. A* 525 (2016) 94-102.
- 125 J.H. Chen, X.Y. Zhang, H. Arandiyani, Y. Peng, H.Z. Chang, J.H. Li, Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides, *Catal. Today* 201 (2013) 12-18.
- 126 H. Yang, K. Lv, J. Zhu, Q. Li, D. Tang, W. Ho, M. Li, S. Carabineiro, Effect of mesoporous g- C_3N_4 substrate on catalytic oxidation of CO over Co_3O_4 , *Appl. Surf. Sci.* 400 (2017) 333-340.
- 127 B. Bai, H. Arandiyani, J. Li, Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano- Co_3O_4 , 2D- Co_3O_4 , and 3D- Co_3O_4 catalysts, *Appl. Catal. B* 142 (2013) 677-683.
- 128 C. Jia, M. Schwickardi, C. Weidenthaler, W. Schmidt, S. Korhonen, B.M. Weckhuysen, F. Schüth, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanocomposite: a very active catalyst for CO

oxidation with unusual catalytic behavior, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11279-11288.

129 Y.N. Sun, J.W. Liu, J.J. Song, H.H. Huang, N.T. Yang, J. Zhang, Y.H. Sun, Y. Zhu, Exploring the Effect of Co_3O_4 nanocatalysts with different dimensional architectures on methane combustion, *Chem. Cat. Chem.* 8 (2016) 540-545.

130 S. Trivedi, R. Prasad, Reactive calcination route for synthesis of active Mn- Co_3O_4 spinel catalysts for abatement of CO- CH_4 emissions from CNG vehicles, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1017-1028.

131 B. Puértolas, A. Smith, I. Vázquez, A. Dejoz, A. Moragues, T. Garcia, B. Solsona, The different catalytic behaviour in the propane total oxidation of cobalt and manganese oxides prepared by a wet combustion procedure, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 547-558.

132 W.D. Zhang, F. Wu, J.J. Li, Z.X. You, Dispersion-precipitation synthesis of highly active nanosized Co_3O_4 for catalytic oxidation of carbon monoxide and propane, *Appl. Surf. Sci.* 411 (2017) 136-143.

133 U. Zavyalova, P. Scholz, B. Ondruschka, Influence of cobalt precursor and fuel on the performance of combustion synthesized $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for total oxidation of methane, *Appl. Catal. A* 323 (2007) 226-233.

134 Z.L. Zhang, H.R. Geng, L.S. Zeng, B. Du, Characterization and catalytic activity for the NO decomposition and reduction by CO of nanosized Co_3O_4 , *J. Alloy Compd.* 392 (2005) 317-321.

135 Sirnplicio L M T, Brandao S T, Sales E A, Lietti L, Rozon-Verduraz F. *Appl Catal B*, 2006, 63(1-2): 9

136 Oliva C, Cappelli S, Kryukov A, Chiarello G L, Vishniakov A V, Forni L. *J Mol Catal A*, 2006, 247(1-2): 248

137 Persson K, Ersson A, Jansson K, Iverlund N, Jaeras S. *J Catal*, 2005, 231(1): 139

138 Choudhary T V, Banerjee S, Choudhary V R. *Appl Catal A*, 2002, 234(1-2): 1

139 Querini C A, Ulla M A, Requejo F, Soria J, Sedran U A, Miro E E. *Appl Catal B*, 1998, 15(1-2): 5

140 Ji S F, Xiao T C, Wang H T, Flahaut E, Coleman K S, Green M L H. *Catal Lett*, 2001, 75(1-2): 65

141 Xiao T C, Ji S F, Wang H T, Coleman K S, Green M L H. *J Mol Catal A*, 2001, 175(1-2): 111

142 Ulla M A, Spretz R, Lombard0 E, Daniel1 W, Knozinger H. *Appl Catal B*, 2001, 29(3): 217

143 Giroux T, Hwang S, Liu Y, Ruettinger W, Shore L. *Appl Catal B*, 2005, 56(1-2): 95

144 Roy S, Heibel A K, Liu W, Boger T. *Chem Eng Sci*, 2004, 59(5): 957

145 Zhao S, Zhang J, Weng D, Wu X. *Surf Coat Technol*, 2003, 167(1): 97

146 Wu X D, Weng D, Zhao S, Chen W. *Surf Coat Tech-nol*, 2005, 190(2-3): 434

147 Kucharczyk B, Tylus W, Kepinski L. *Appl Catal B*, 2004, 49(1): 27

- 148 Yin F, Ji S, Chen N, Zhang M, Zhao L, Li C, Liu H. *Catal Today*, 2005, 105(3-4): 372
- 149 B.C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen, Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures, *J. Catal.* 262 (2009) 188–198.
- 150 Y.H. Hu, E. Ruckenstein, Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming, *Adv. Catal.* 48 (2004) 297–345.
- 151 Å. Slagtern, H.M. Swaan, U. Olsbye, I.M. Dahl, C. Mirodatos, Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co- and Fe-based catalysts, *Catal. Today* 46 (1998) 107–115.
- 152 R. Lødeng, E. Bjørgum, B.C. Enger, J.L. Eilertsen, A. Holmen, B. Krogh, et al., Catalytic partial oxidation of CH₄ to H₂ over cobalt catalysts at moderate temperatures, *Appl. Catal. A Gen.* 333 (2007) 11–23.
- 153 M.P. Makoa, N.J. Coville, V.D. Sokolovskii, Characterisation of Co/Mg/Al₂O₃ high pressure partial oxidation catalysts, *Catal. Today* 49 (1999) 11–16.
- 154 V. Sokolovskii, N. Coville, A. Parmaliana, I. Eskendirov, M. Makoa, Methane partial oxidation, *Chall. Perspect. Catal. Today* 42 (1998) 191–195.
- 155 H.Y. Wang, E. Ruckenstein, Partial oxidation of methane to synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported cobalt catalysts, *J. Catal.* 199 (2001) 309–317.
- 156 V.R. Choudhary, A.M. Rajput, V.H. Rane, Low temperature oxidative conversion of methane to synthesis gas over Co/rare earth oxide catalysts, *Catal. Lett.* 16 (1992) 269–272.
- 157 V.R. Choudhary, S.D. Sansare, A.S. Mamman, Low-temperature selective oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over cobalt-MgO catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 90 (1992) L1–L5.
- 158 Y.-F. Chang, H. Heinemann, Partial oxidation of methane to syngas over Co/MgO catalysts. Is it low temperature? *Catal. Lett.* 21 (1993) 215–224.
- 159 E. Ruckenstein, H.Y. Wang, Effect of calcination conditions on the species formed and the reduction behavior of the cobalt-magnesia catalysts, *Catal. Lett.* 70 (2000) 15–21.
- 160 T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, M. Kondo, Y. Wang, K. Takaki, et al., Partial oxidation of methane over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors, *Appl. Catal. A Gen.* 223 (2002) 35–42.
- 161 A.F. Lucrédio, G. Jerkiewicz, E.M. Assaf, Cobalt catalysts promoted with cerium and lanthanum applied to partial oxidation of methane reactions, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 106–111.
- 162 E. Ruckenstein, H. Wang, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 204 (2000) 257–263.
- 163 E. Ruckenstein, H.Y. Wang, Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over supported cobalt catalysts, *Catal. Lett.* 73 (2001) 99–105.

164 D. Chen, K. Kannan, H. Tan, Z. Zheng, Y.L. Feng, Y. Wu, M. Widelka, Bisphenol Analogues Other Than BPA: Environmental Occurrence, Human Exposure, and Toxicity-A Review, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 5438–5453.

165 G.-X. Huang, C.-Y. Wang, C.-W. Yang, P.-C. Guo, H.-Q. Yu, Degradation of Bisphenol A by Peroxymonosulfate Catalytically Activated with Mn_{1.8}Fe_{1.2}O₄ Nanospheres: Synergism between Mn and Fe, *Environ. Sci. Technol.* 51 (21) (2017) 12611–12618.

166 R. Luo, M. Li, C. Wang, M. Zhang, M.A. Nasir Khan, X. Sun, J. Shen, W. Han, L. Wang, J. Li, Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition, *Water Res.* 148 (2019) 416–424.

167 M. Nihemaiti, D.B. Miklos, U. Hübner, K.G. Linden, J.E. Drewes, J.-P. Croué, Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/H₂O₂ and UV/ PDS, *Water Res.* 145 (2018) 487–497.

168 S. Zhu, X. Li, J. Kang, X. Duan, S. Wang, Persulfate Activation on Crystallographic Manganese Oxides: Mechanism of Singlet Oxygen Evolution for Nonradical Selective Degradation of Aqueous Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 307–315.

169 V.D. Karate, K.V. Marathe, Simultaneous removal of nickel and cobalt from

aqueous stream by cross flow micellar enhanced ultrafiltration, *J. Hazard. Mater.* 157 (2-3) (2008) 464–471.

170 J. Wang, S. Wang, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 1502–1517.

171 J.H.B. Wang, M. Yang, R. Liu, C. Hu, H. Liu, J. Qu, Anaerobically-digested sludge disintegration by transition metal ions-activated peroxymonosulfate (PMS): Comparison between Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ and Mn²⁺, *Sci. Total Environ.* 713 (2020), 136530.

172 P. Hu, M. Long, Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications, *Appl. Catal. B-Environ.* 181 (2016) 103–117.

173 Y. Liu, Y. Wang, Gaseous elemental mercury removal using combined metal ions and heat activated peroxymonosulfate/H₂O₂ solutions, *AIChE J.* 65 (1) (2019) 161–174.

174 C.W. Cady, G. Gardner, Z.O. Maron, M. Retuerto, Y.B. Go, S. Segan, M. Greenblatt, G.C. Dismukes, Tuning the Electrocatalytic Water Oxidation Properties of AB₂O₄ Spinel Nanocrystals: A (Li, Mg, Zn) and B (Mn, Co) Site Variants of LiMn₂O₄, *ACS Catal.* 5 (2015) 3403–3410.

175 S. Fan, X. Li, L. Zeng, M. Zhang, Z. Yin, T. Lian, A. Chen, Relationships Between Crystal, Internal Microstructures, and Physicochemical Properties of Copper-Zinc-Iron Multinary Spinel Hierarchical Nano-microspheres, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (42) (2018) 35919–35931.

- 176 J. Li, M. Xu, G. Yao, B. Lai, Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe_2O_4 activated peroxymonosulfate (PMS) process: Kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation, *Chem. Eng. J.* 348 (2018) 1012–1024.
- 177 H. Lin, S. Li, B. Deng, W. Tan, R. Li, Y. Xu, H. Zhang, Degradation of bisphenol A by activating peroxymonosulfate with $\text{Mn}_0.6\text{Zn}_0.4\text{Fe}_2\text{O}_4$ fabricated from spent Zn-Mn alkaline batteries, *Chem. Eng. J.* 364 (2019) 541–551.
- 178 Y. Yang, J. Liu, B. Zhang, F. Liu, Mechanistic studies of mercury adsorption and oxidation by oxygen over spinel-type MnFe_2O_4 , *J. Hazard. Mater.* 321 (2017) 154–161.
- 179 Y. Wang, J. Sun, S. Li, Y. Zhang, C. Xu, H. Chen, Hydrothermal synthesis of flowerlike MgCo_2O_4 porous microstructures as high-performance electrode material for asymmetric supercapacitors, *J. Alloy. Compd.* 824 (2020) 153939, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153939>.
- 180 S.G. Krishnan, M. Harilal, A. Yar, B.L. Vijayan, J.O. Dennis, M.M. Yusoff, R. Jose, Critical influence of reduced graphene oxide mediated binding of M (M = Mg, Mn) with Co ions, chemical stability and charge storability enhancements of spinel-type hierarchical MCo_2O_4 nanostructures, *Electrochim. Acta* 243 (2017) 119–128.
- 181 E. Ekebas, A. Cetin, A.M. Onal, E. Nalbant Esenturk, Magnesium substituted cobalt spinel nanostructures for electrocatalytic water oxidation, *J. Appl. Electrochem.* 49 (3) (2019) 315–325.
- 182 Casas-Cabanas M., Binotto G., Larcher D., Lecup A., Giordani V., Tarascon J.-M. Defect chemistry and catalytic activity of nanosized Co_3O_4 // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 1939-1947. <https://doi.org/10.1021/cm900328g>
- 183 Sickafus K.E., Wills J.M., Grimes N.W. Structure of spinel // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1999. – Vol. 82, Is. 12. – P. 3279-3292. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>
- 184 McCormack S. J., Navrotsky A. Thermodynamics of high entropy oxides // *Acta Materialia.* – 2021. – Vol. 202. – P. 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.10.043>
- 185 Ichimura H., Komatsu W. Distribution of various dopants cations (Li^+ , Al^{3+} , Ga^{3+} , and In^{3+}) in cobalt spinel // *Journal of the Chemical Society of Japan.* – 1972. – No. 4. – P. 690-695. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1972.690>
- 186 Holgersson S., Karlsson A. Röntgenographische untersuchungen einiger mischkristallsysteme mit monoxyden als komponenten // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1929. – Vol. 182, Is. 1. – P. 255-271. <https://doi.org/10.1002/zaac.19291820125>
- 187 Peshev P., Toshev A., Gyurov G. Preparation of high-dispersity MCo_2O_4 (M = Mg, Ni, Zn) spinels by thermal dissociation of coprecipitated oxalates // *Mater. Res. Bull.* – 1989. – Vol. 24, Is. 1. – P. 33-40. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(89\)90005-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90005-6)
- 188 Krezhov K., Konstantinov P. On the cationic distribution in $\text{Mg}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinels // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1992. – Vol. 4. – P. L543-L548. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/42/001>
- 189 Yagi S., Ichikawa Y., Yamada I., Doi T., Ichitsubo T., Matsubara E. Synthesis of binary magnesium-transition metal oxides via inverse co-precipitation //

Jap. J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 52. – 025501.
<https://doi.org/10.7567/JJAP.52.025501>

190 Syeda A.F., Khan M.N. Spin state of cobalt and electrical transport in MgCo₂O₄ system // J. Supercond. Nov. Magn. – 2018. – Vol. 31. – P. 3545-3551.
<https://doi.org/10.1007/s10948-018-4598-7>

191 Robin J. Recherches sur la constitution et la stabilité de quelques solutions solides a base d'oxyde de cobalt // Annales de Chimie, 12e série. – 1955. – Vol. 10. – P. 389-412.

192 Wang H.Y., Ruckenstein E. CO₂ reforming of CH₄ over Co/MgO solid solution catalysts — effect of calcination temperature and Co loading // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 209, Is. 1-2. – P. 207-215.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00753-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00753-5)

193 Aukrust E., Muan A. Activities of components in oxide solid solutions: the systems CoO–MgO, CoO–MnO, and CoO–FeO at 1200°C // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1963. – Vol. 227. – P. 1378-1380.

194 Cimino A., Lo Jacono M., Porta P., Valigi M. Structural and magnetic investigations of oxide solid solutions. IV. Cobalt oxide in magnesium oxide // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. – Bd. 70. – S. 166-178.
https://doi.org/10.1524/zpch.1970.70.3_6.166

195 Cimino A., Pepe F. Activity of cobalt ions dispersed in magnesium oxide for the decomposition of nitrous oxide // Journal of Catalysis. – 1972. – Vol. 25, Is. 3. – P. 362-377. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90238-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90238-2)

196 Hagan A.P., Lofthouse M.G., Stone F.S., Trevethan M.A. High surface area oxide solid solution catalyst // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1979. – Vol. 3. – P. 417-438. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60228-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60228-7)

197 Wang H.Y., Ruckenstein E. Formation of filamentous carbon during methane decomposition over Co–MgO catalysts // Carbon. – 2002. – Vol. 40, Is. 11. – P. 1911-1917. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00032-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00032-5)

198 Jadhav H.S., Roy A., Thorat G.M., Seo J.G. Facile and cost-effective growth of a highly efficient MgCo₂O₄ electrocatalyst for methanol oxidation // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2018. – Vol. 5, Is. 5. – P. 1115-1120.
<https://doi.org/10.1039/C7QI00736A>

199 Ya M., Wang J., Li G., Gao G., Zhao X., Cui J., Wu H., Li L. Surface engineering in MgCo₂O₄ spinel oxide for an improved oxygen evolution reaction // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2023. – Vol. 11, Is. 2. – P. 744-750.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06201>

200 Wang C.-W., Wang C.-B., Chien S.-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS // Thermoch. Acta. – 2008. – Vol. 473, Is. 1-2. – P. 68-73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.04.015>

201 Nayak S., Dasari K., Joshi D.C. et al. Spectroscopic studies of Co₂TiO₄ and Co₃O₄ two-phase composites // Phys. Status Solidi B. – 2016. – Vol. 253, Is. 11. – P. 2270-2282. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600295>

202 Dyrek K., Sojka Z. Coordination and dispersion of Co²⁺ ions in CoO–MgO solid solutions // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical

Chemistry in Condensed Phases. – 1982. – Vol. 78. – P. 3177-3185.
<https://doi.org/10.1039/F19827803177>

203 Gazzoli D., Occhiuzzi M., Cimino A., Cordischi D., Minelli G., Pinzari F. XPS and EPR study of high and low surface area CoO-MgO solid solutions: Surface composition and Co²⁺ ion dispersion // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996. – Vol. 92. – P. 4567-4574.
<https://doi.org/10.1039/FT9969204567>

204 Querini C.A., Ulla M.A., Requejo F., Soria J., Sedrán U.A., Miró E.E. Catalytic combustion of diesel soot particles. Activity and characterization of Co/MgO and Co, K/MgO catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 1998. – Vol. 15, Is. 1-2. – P. 5-19. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00032-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00032-5)

205 Low W. Paramagnetic and optical spectra of divalent cobalt in cubic crystalline fields // Phys. Rev. – 1958. – Vol. 109, No. 2. – P. 256-265.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.256>

206 Angelov S., Zhecheva E., Stoyanova R., Atanasov M. Bulk defects in Co₃O₄, pure and slightly doped with lithium, revealed by EPR of the tetrahedral Co²⁺ ions // J. Phys. Chem. Solids. – 1990. – Vol. 51, No. 10. – P. 1157-1161.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90095-W](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90095-W)

207 Dutta P., Seehra M.S., Thota S., Kumar J. A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co₃O₄ // J. Phys. Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – 015218. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/01/015218>

208 Hagan A.P., Lofthouse M.G., Stone F.S., Trevethan M.A. High surface area oxide solid solution catalyst // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1979. – Vol. 3. – P. 417-438. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60228-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60228-7)

209 ЖЫЛҚЫБЕК М., Байжуманова Т.С. Көмірсутектердің толық тотығу процестеріне арналған кобальт – магний оксидінің катализаторлары // Халықаралық конкурс «Луший молодой ученый» “Endless Light in Science” 2024. P. 214-222. <https://DOI.10.24412/2709-1201-2024-3119-3-11>

210 Cimino A., Lo Jacono M., Porta P., Valigi M. Structural and magnetic investigations of oxide solid solutions. IV. Cobalt oxide in magnesium oxide // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. – Bd. 70. – S. 166-178.
https://doi.org/10.1524/zpch.1970.70.3_6.166

211 Gardner T.J., Messing G.L. Magnesium salt decomposition and morphological development during evaporative decomposition of solutions // Thermochemica Acta. – 1984. – Vol. 78, Is. 1-3. – P. 17-27.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)87128-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87128-2)

212 Tang Z., Zhang T., Luo D., Wang Y., Hu Z., Yang R.T. Catalytic combustion of methane: From mechanism and materials properties to catalytic performance // ACS Catalysis. – 2022. – Vol. 12, Is. 21. – P. 13457-13474.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03321>

213 Golodets G.I. Heterogenous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1983. – Vol. 15. – P. 437-469.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64840-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64840-5)

214 Mirzaei F., Rezaei M., Meshkani F., Fattah Z. Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over Co–MgO mixed oxide nanocatalysts // Journal of

Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 21. – P. 662-667.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.034>

215 Batista M.S., Santos R.K., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli E.A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol // *Journal of Power Sources*. – 2003. – Vol. 124, Is. 1. – P. 99-103. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00599-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00599-8)

216 Zhao L., Ji S., Yin F., Lu Z., Liu H., Li C. Catalytic combustion of methane over $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ monolithic catalysts // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2006. – Vol. 15. – P. 287-296. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(07\)60008-5](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(07)60008-5)

217 Zhang Z., Ai H., Fu M.-L., Hu Y.-B., Liu J., Ji Y., Vasanthakumar V., Yuan B. A new insight into catalytic ozonation of ammonia by $\text{MgO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ composite: The effects, reaction kinetics and mechanism // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 418. – 129461. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129461>

218 Fadlalla M.I., Nyathi T.M., Claeys M. Magnesium as a methanation suppressor for iron- and cobalt-based oxide catalysts during the preferential oxidation of carbon monoxide // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12, Is. 2. – 118. <https://doi.org/10.3390/catal12020118>

219 Zigla A.A., Kox T., Mevoa D., Assaouka H.T., Nsangou I.N., Daawe D.M., Kenmoe S., Kouotou P.M. Magnesium-modified Co_3O_4 catalyst with remarkable performance for toluene low temperature deep oxidation // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12, Is. 4. – 411. <https://doi.org/10.3390/catal12040411>

220 Veselov G.B., Stoyanovskii V.O., Cherepanova S.V., Vedyagin, A.A. Sol-gel prepared Co–Mg–O oxide systems: Redox behavior, thermal stability and catalytic performance in CO oxidation // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2023. – Vol. 136, Is. 1. – P. 233-250. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02336-1>

221 Wang H.Y., Ruckenstein E. Partial oxidation of methane to synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported cobalt catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol. 199, Is. 2. – P. 309-317. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3190>

222 Choya A., de Rivas B., González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. On the beneficial effect of MgO promoter on the performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for combustion of dilute methane // *Applied Catalysis A: General*. – 2019. – Vol. 582. – 117099. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.033>

223 Sukri M.F.F., Khavarian M., Mohamed A.R. Effect of cobalt loading on suppression of carbon formation in carbon dioxide reforming of methane over Co/MgO catalyst // *Research on Chemical Intermediates*. – 2018. – Vol. 44. – P. 2585-2605. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3248-1>

224 Batista M.S., Santos R.K., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli E.A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol // *Journal of Power Sources*. – 2003. – Vol. 124, Is. 1. – P. 99-103. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00599-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00599-8)

225 Tuti S., Pepe F. On the catalytic activity of cobalt oxide for the steam reforming of ethanol // *Catalysis Letters*. – 2008. – Vol. 122. – P. 196-203. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9370-8>

- 226 Karim A.M., Su Y., Engelhard M.H., King D.L., Wang Y. Catalytic roles of Co^0 and Co^{2+} during steam reforming of ethanol on Co/MgO catalysts // *ACS Catalysis*. – 2011. – Vol. 1, Is. 4. – P. 279-286. <https://doi.org/10.1021/cs200014j>
- 227 Furusawa T., Tsutsumi A. Development of cobalt catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 278, Is. 2. – P. 195-205. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.034>
- 228 Moral A., Reyero I., Llorca J., Bimbela F., Gandía L.M. Partial oxidation of methane to syngas using Co/Mg and Co/Mg-Al oxide supported catalysts // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 333. – P. 259-267. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.003>
- 229 Guo X., Li Y., Shi R., Liu Q., Zhan E., Shen W. Co/MgO catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 371, Is. 1-2. – P. 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.037>
- 230 Zamudio M.A., Bensaid S., Fino D., Russo N. Influence of the MgCo_2O_4 preparation method on N_2O catalytic decomposition // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, Is. 5. – P. 2622-2627. <https://doi.org/10.1021/ie100658w>
- 231 Fattah Z., Rezaei M., Biabani-Ravandi A., Irankhah A. Preparation of Co–MgO mixed oxide nanocatalysts for low temperature CO oxidation: Optimization of preparation conditions // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2014. – Vol. 92, Is. 6. – P. 948-956. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2013.12.003>
- 232 Liu J., Ji X., Wang L., Jian P., Liu B. Dual-site cooperation mediated by synergy in Mg–Co bimetallic oxide for high-performance styrene epoxidation reaction // *Applied Surface Science*. – 2023. – Vol. 637. – 157935. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157935>
- 233 Anderson R.B., Stein K.C., Feenan J.J., Hofer L.J.E. Catalytic oxidation of methane // *Industrial Engineering Chemistry*. – 1961. – Vol. 53, No. 10. – P. 809-812. <https://doi.org/10.1021/ie50622a024>
- 234 Ulla M.A., Spretz R., Lombardo E., Daniell W., Knözinger H. Catalytic combustion of methane on Co/MgO: characterisation of active cobalt sites // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – Vol. 29, Is. 3. – P. 217-229. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00204-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00204-6)
- 235 Ji S.-F., Xiao T.-C., Wang H.-T., Flahaut E., Coleman K.S., Green M.L.H. Catalytic combustion of methane over cobalt-magnesium oxide solid solution catalysts // *Catalysis Letters*. – 2001. – Vol. 75, No. 1-2. – P. 65-71. <https://doi.org/10.1023/A:1016711207912>
- 236 Xiao T.-C., Ji S.-F., Wang H.-T., Coleman K.S., Green, M.L. Methane combustion over supported cobalt catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – Vol. 175, Is. 1-2. – P. 111-123. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00205-9)
- 237 Zheng Y., Liu Y., Zhou H., Huang W., Pu Z. Complete combustion of methane over Co_3O_4 catalysts: influence of pH values // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 734. – P. 112-120. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.008>
- 238 Massenova A., Kalykberdiyev M., Sass A., Kenzin N., Ussenov A., Baiken A., Rakhmetova K. Catalytic technologies for solving environmental problems in the

production of fuels and motor transport in Kazakhstan // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10, Is. 10. – 1197. – <https://doi.org/10.3390/catal10101197>

239 Zhylykybek M., Khussain B., Sass A., Torlopov I., Baizhumanova T., Tungatarova S., Brodskiy A., Xanthopoulou G., Rakhmetova K., Sarsenova R., Kassymkan K., Aubakirov Y. Cobalt–magnesium oxide catalysts for deep oxidation of hydrocarbons // *Catalysts*. – 2024. – Vol. 14, Is. 2. – 136. <https://doi.org/10.3390/catal14020136>

240 Veselov G.B., Stoyanovskii V.O., Cherepanova S.V., Vedyagin, A.A. Sol–gel prepared Co–Mg–O oxide systems: Redox behavior, thermal stability and catalytic performance in CO oxidation // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2023. – Vol. 136, Is. 1. – P. 233-250. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02336-1>

241 Robin J. Recherches sur la constitution et la stabilité de quelques solutions solides a base d'oxyde de cobalt // *Annales de Chimie, 12e série*. – 1955. – Vol. 10. – P. 389-412.

242 Busca G., Guidetti R., Lorenzelli V. Fourier-transform infrared study of the surface properties of cobalt oxides // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1990. – Vol. 86, Is. 6. – P. 989-994.

243 Casas-Cabanas M., Binotto G., Larcher D., Lecup A., Giordani V., Tarascon J.-M. Defect chemistry and catalytic activity of nanosized Co_3O_4 // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 1939-1947. <https://doi.org/10.1021/cm900328g>

244 Raveau B., Seikh M. Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics. – Weinheim: Wiley–VCH, 2012. – 333 p. – ISBN 978-3-527-64552-7

245 Syeda A.F., Khan M.N. Spin state of cobalt and electrical transport in MgCo_2O_4 system // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2018. – Vol. 31. – P. 3545-3551. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4598-7>

246 Krezhov K., Konstantinov P. On the cationic distribution in $\text{Mg}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinels // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1992. – Vol. 4. – P. L543-L548. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/42/001>

247 Aukrust E., Muan A. Activities of components in oxide solid solutions: the systems CoO–MgO, CoO–MnO, and CoO–FeO at 1200°C // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1963. – Vol. 227. – P. 1378-1380.

248 Cimino A., Lo Jacono M., Porta P., Valigi M. Structural and magnetic investigations of oxide solid solutions. IV. Cobalt oxide in magnesium oxide // *Z. Phys. Chem.: Neue Folge.* – Bd. 70. – S. 166-178. https://doi.org/10.1524/zpch.1970.70.3_6.166

249 Hagan A.P., Lofthouse M.G., Stone F.S., Trevethan M.A. High surface area oxide solid solution catalyst // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1979. – Vol. 3. – P. 417-438. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60228-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60228-7)

250 Ketchik S.V., Plyasova L.M., Chigrina V.A., Minyukova T.P., Yurieva T.M. Phase transformation in the cupric magnesium oxide system // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1980. – Vol. 14. – P. 135-140. <https://doi.org/10.1007/BF02061277>

251 B. Khussain, A. Sass, A. Brodskiy, K. Rakhmetova, I. Torlopov, M. Zhylykybek, T. Baizhumanova, S. Tungatarova, A. Khussain, M. Zhurinov, A. Kenessary, R. Tyulebayeva, A. Logvinenko and Y. Narimanov., et al. Patterns of

Formation of Binary Cobalt–Magnesium Oxide Combustion Catalysts of Various Composition // *Catalysts*, 2024, 14(7), 425; <https://doi.org/10.3390/catal14070425>

252 Tang C.-W., Wang C.-B., Chien S.-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS // *Thermoch. Acta.* – 2008. – Vol. 473, Is. 1-2. – P. 68-73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.04.015>

253 Nayak S., Dasari K., Joshi D.C. et al. Spectroscopic studies of Co_2TiO_4 and Co_3O_4 two-phase composites // *Phys. Status Solidi B.* – 2016. – Vol. 253, Is. 11. – P. 2270-2282. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600295>

254 Preudhomme J., Tarte P. Infrared studies of spinels. III: The normal II–III spinels // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 1971. – Vol. 27, Is. 9. – P. 1817-1835. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80235-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80235-0)

255 Li Y., Qiu W., Qin F., Fang H., Hadjiev V.G., Litvinov D., Bao J. Identification of cobalt oxides with Raman scattering and Fourier transform infrared spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120, Is. 8. – P. 4511-4516. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11185>

256 Gielisse P.J., Plendl J.N., Mansur L.C., Marshall R., Mitra S.S., Mykolajewycz R., Smakula A. Infrared properties of NiO and CoO and their mixed crystals // *J. Appl. Phys.* – 1965. – Vol. 36, Is. 8. – P. 2446-2450. <https://doi.org/10.1063/1.1714508>

257 Kant C., Rudolf T., Schrettle F., Mayr F., Deisenhofer J., Lunkenheimer P., Eremin M.V., Loidl A. Optical spectroscopy in CoO: Phononic, electric, and magnetic excitation spectrum within the charge-transfer gap // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78, Is. 24. – P. 245103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.245103>

258 Angelov S., Zhecheva E., Stoyanova R., Atanasov M. Bulk defects in Co_3O_4 , pure and slightly doped with lithium, revealed by EPR of the tetrahedral Co^{2+} ions // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1990. – Vol. 51, No. 10. – P. 1157-1161. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90095-W](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90095-W)

259 Dutta P., Seehra M.S., Thota S., Kumar J. A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co_3O_4 // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2008. – Vol. 20. – P. 015218. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/01/015218>

260 Dyrek K., Sojka Z. Coordination and dispersion of Co^{2+} ions in CoO–MgO solid solutions // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* – 1982. – Vol. 78. – P. 3177-3185. <https://doi.org/10.1039/F19827803177>

261 Gazzoli D., Occhiuzzi M., Cimino A., Cordischi D., Minelli G., Pinzari F. XPS and EPR study of high and low surface area CoO–MgO solid solutions: Surface composition and Co^{2+} ion dispersion // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.* – 1996. – Vol. 92. – P. 4567-4574. <https://doi.org/10.1039/FT9969204567>

262 Querini C.A., Ulla M.A., Requejo F., Soria J., Sedrán U.A., Miró E.E. Catalytic combustion of diesel soot particles. Activity and characterization of Co/MgO and Co, K/MgO catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 1998. – Vol. 15, Is. 1-2. – P. 5-19. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00032-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00032-5)

263 Feng X., Jiang L., Li D., Tian S., Zhu X., Wang H., He C., Li K. Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane // *J. Energy Chem.* – 2022. – Vol. 75. – P. 173-215. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.08.001>

264 Tang Z., Zhang T., Luo D., Wang Y., Hu Z., Yang R.T. Catalytic combustion of methane: From mechanism and materials properties to catalytic performance // *ACS Catal.* – 2022. – Vol. 12, Is. 21. – P. 13457-13474. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03321>

265 Zasada F., Janas J., Piskorz W., Gorczynska M., Sojka Z. Total oxidation of lean methane over cobalt spinel nanocubes controlled by the self-adjusted redox state of the catalyst: experimental and theoretical account for interplay between the Langmuir–Hinshelwood and Mars–van Krevelen mechanisms // *ACS Catal.* – 2017. – Vol. 7, Is. 4. – P. 2853-2867. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03139>

266 Mekhemer G.A., Rabee A.I., Gaid C.B., Zaki M.I. Cobalt oxide-catalyzed CO oxidation under steady-state conditions: influence of the metal oxidation state // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2023. – Vol. 663. – 130992. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.130992>

267 Zigla A.A., Kox T., Mevoa D., Assaouka H.T., Nsangou I.N., Daawe D.M., Kenmoe S., Kouotou P.M. Magnesium-modified Co_3O_4 catalyst with remarkable performance for toluene low temperature deep oxidation // *Catalysts.* – 2022. – Vol. 12, Is. 4. – 411. <https://doi.org/10.3390/catal12040411>

268 Veselov G.B., Stoyanovskii V.O., Cherepanova S.V., Vedyagin, A.A. Sol-gel prepared Co–Mg–O oxide systems: Redox behavior, thermal stability and catalytic performance in CO oxidation // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2023. – Vol. 136, Is. 1. – P. 233-250. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02336-1>

269 Rabee A.I., Gaid C.B., Mekhemer G.A., Zaki M.I. Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co_3O_4 // *Mater. Chem. Phys.* – 2022. – Vol. 289. – 126367. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126367>

270 Wang H.Y., Ruckenstein E. Partial oxidation of methane to synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported cobalt catalysts // *J. Catal.* – 2001. – Vol. 199, Is. 2. – P. 309-317. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3190>

271 Zhao L., Ji S., Yin F., Lu Z., Liu H., Li C. Catalytic combustion of methane over $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ monolithic catalysts // *J. Nat. Gas. Chem.* – 2006. – Vol. 15. – P. 287-296. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(07\)60008-5](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(07)60008-5)

272 Atlas of Thermoanalytical Curves: Vol. 3 / ed. G. Liptay. – Budapest: Akadémiai Kiadó, 1974. – 160 p. – ISBN 963-05-0216-X