

Химиялық технологияда ферроқорытпа катализаторларын қолдану

Нүргүл Сатыбалдиева¹, Акнұр Беркинбаева^{1*}, Жанар Есенбаева¹, Сандуғаш Абилкасова², Сауле Алмагамбетова²

¹И. Сәтбаев Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университеті
050013. Алматы, Сәтбаев 22а көшесі, Қазақстан,
n.satybaldiyeva@satbayev.university,
aknur.berkinbayeva@satbayev.university,
zh.yessenbayeva@satbayev.university

²Алматы Технологиялық Университеті, Алматы қ, Төле би көшесі
100, Қазақстан, sandy_ao@mail.ru,

*Корреспонденция: aknur.berkinbayeva@satbayev.university

Аңдатпа. Бұл мақалада металлургия мен мұнай-химия салаларында кеңінен қолданылатын ферроқорытпа катализаторларының химиялық тұрақтылығы мен каталитикалық белсенділігі зерттелінген.

Зерттеудің мақсаты ферроқұймалар қоспасы бар кобальт катализаторларының, ксилит өндірісіндегі катализдік белсенділігін анықтап, толуолдан метилциклогександы алудың тиімді технологияларының ғылыми-техникалық негіздері қарастырылған. Сонымен қатар ферроқұймалармен модифицирленген никельдік байланыстардың физика-химиялық, құрылымдық және адсорбциялық сипаттамалары анықталды.

Мақалада жұмыстың негізгі өзектілігі ферроқұймаларды бинарлы никельді катализаторлардың құрамына енгізу, оларды бір уақытта ферроқұймалардың құрамында болатын бірнеше металдармен жаңартылуына мүмкіндік беріп және химиялық құрамы бойынша дайындалып, никель негізіндегі қаңқалы 80 катализаторлары жасалып, катализаторлардың тұрақтылығы мен тиімділігі едәуір жоғарылады. Өндірістегі лигерлеуші металдардың табиғатын және мөлшерін таңдау модифицирленген қосындылар классификациясына негізделеді. Никель катализаторлары металл ферроқұйма қосымшаларымен кесінді немесе ұнтақ түрінде еңгізіліп, экзотермиялық реакция нәтижесінде балқу температурасында алынды, сондай-ақ сандық және сапалық құрамына нақты әсер етеді.

Бұл мақаланың аспектісінде катализаторлардың селективтілігі маңызды рөл атқарады, өйткені ол қажетті өнімдерді жоғары таза күйінде синтездеп алуға және қосымша өнімдер түзілуін азайтуға мүмкіндік береді. Ферротитанмарганец (ФТiMn), ферромарганец (ФMn) және ферромолибденмарганец (ФМоMn) ферроқұймаларымен жаңартылған құймалы никель катализаторларында толуолды гидрлеу арқылы метилциклогександы жоғары таза күйінде және жоғары шығыммен алу мүмкіндігі көрсетілген.

Дәйексөз: Сатыбалдиева, Н., Беркинбаева, А., Есенбаева, Ж., Абилкасова, С., Алмаганбетова, С. (2025). Химиялық технологияда ферроқорытпа катализаторларын қолдану. Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ-нің хабаршысы. Химия. География. Экология сериясы, 151(2), 87-102.
<https://doi.org/10.32523/2616-6771-2025-151-2-87-102>

Академиялық редактор:
Э.Е. Копишев

Редакцияға түсті: 16.01.2025
Түзетілді: 26.06.2025
Қабылданды: 27.06.2025
Басылымға шықты: 30.06.2025



Copyright: © 2025 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

Алынған нәтижелер негізінде зерттелген катализаторлар $\text{Ni-Al-ФMn} > \text{Ni-Al-ФMoMn} > \text{Ni-Al-ФTiMn.Co-(70\% Al)}$. Қорытынды бойынша Ni-Al-ФMn және Ni-Al-ФMoMn катализаторларды пайдалану мерзімі осы уақытқа дейін өндірісте пайдаланылып жүрген Ni-Al-TiMn катализаторларымен салыстырғанда екі есе артық екендігі қарастырылды.

Түйін сөздер: метал құймалары, синтез, ферроқұймалар, катализатор, модифицирленген, ароматты қосылыстар.

1.Кіріспе

Өнеркәсіпте гидрогенизациялау процестері металл оксидтерінің катализаторларында қатаң жағдайларда (жоғарғы температура және сутегі қысымында) жүзеге асырылады, ондағы металдың құрамы – Co, Mo, Ni және тағы басқа ауыспалы металдардан тұрады. Соңғы кездері гидрогенизациялау процестерінде өте арзан және тұрақты катализаторлар дайындау қолға алынууда (Andre, R., Meyniel, L. және т.б., 2022).

Никельді катализаторлардың механикалық беріктігін, тұрақтылығын және белсенділігін арттыру үшін жаңа әдістердің ашылуы химиялық өндірісте маңызды жетістіктердің бірі болып табылады. Бұл әдістер катализаторлардың құрылымын, құрамын және дайындау технологияларын жетілдіру арқылы жүзеге асырылады. Орталық Азия өңірі үшін мұнайдың жеңіл фракцияларын, оның ішінде бензинді деароматизациялау процестері іс жүзінде жүргізілмейді. Мұның себебі, біріншіден, төмен өнімділік және қысқа мерзімде пайдаланылатын өнеркәсіптік катализаторлардың қызметтері, екіншіден, өнеркәсіптік маңызды катализаторлар мен технологиялардың жеткіліксіз ассортименти (Andre, R., Meyniel, L. және т.б. 2022; Andrade, L., Muchave, G., және Maciel, S., 2022). Сондықтан өнеркәсіптің хош иісті қосылыстарды селективті гидрлеу өнімдеріне деген қажеттілігінің артуына қарамастан, мәселе жаңа жоғары тиімді және қолданыстағы модификацияларды әзірлеу өнеркәсіптік мақсаттағы катализаторлар осы уақытқа дейін шешілмеген.

Алынған катализаторлар бензол гидрлеу үшін және физика-химиялық зерттеулерде пайдаланылды. Гидрлеу арасындағы химиялық реакция молекулалық сутегі (H_2) және басқа қосылыс немесе элемент, әдетте никель, палладий немесе платина сияқты катализатор қатысуымен жүреді. Бұл процесс әдетте органикалық қосылыстарды қалпына келтіру немесе қанықтыру үшін қолданылады (Antoniak-Jurak, K., Kowalik P. және Narowski, R., 2011). Реакция үшін катализаторлар қажет; каталитикалық емес гидрлеу бұл өте жоғары температурада ғана қолдануға болады. Гидрлеу компоненттер: қанықпаған субстрат, сутегі (немесе сутегі көзі) және, тұрақты, катализатордан тұрады. Реакция әр түрлі температурада және қысымда жүзеге асырылады субстратқа және катализатордың белсенділігіне байланысты болады (Ashirov, A.M., Satybaldieva, N.K., т.б. және Dyusebekova A.M., 2015).

Алынған қорытпа құрамында Ni, Al, NiAl , NiAl_3 бар. Көптеген ғалымдар (Chakraborty, S., Pizsel, P., және Brennessel, W.A., 2015). ең белсенді катализаторлар NiAl_3 және Ni_2Al_3 компоненттік қосылыстары деп санайды. Құрылымның қалыптасуы Ni_2Al_3 катализаторы қаңқа сатысы деп аталады, онда қаңқаның бір бөлігі ыдырап, никельдің ұсақ бөлшектерін түзеді. Жоғары сапалы катализаторды алуда оңай тотығатын катализаторлар мен қаңқаны келтіру әдісін таңдауға никель маңызды рөл беріледі (Claude, V., Mahy, J.G т.б., және Lambert, S.D. 2019; Ibragimova, D.I., және Kedelbaev, B.Sh., 2006). Катализаторларды сумен жууда метанолмен немесе алифатты қатардағы басқа спирттермен мұқият жүргізу ұсынылады. Сонымен қатар, катализаторларды ең жақсы тәсілі суды кетіру процесі төмен қысым мен температурада келтіріледі (Kameoka, S., Kimura, T., және Tsai, A.P., 2009).

Қаңқа никель катализаторларының белсенділігі қорытпалардағы NiAl_3 фазасының негізімен анықталады, сондықтан берілген фаза шексіз органикалық қосылыстардың гидрогенизация реакцияларында белсенді болып табылады. Бұл реакцияларды жүргізу үшін өнеркәсіпте Ni_2Al_3 , Ni (50% Al) қорытпасынан қаңқа никелі қолданылады, ол негізінен мыналардан тұрады алюминий, NiAl_3 , Ni_2Al_3 . Ni-Al-ға әртүрлі металл қоспаларын енгізу

қорытпалар жоғары өнімді модификацияланған никель қаңқа катализаторларын алудың ең тиімді жолы болып табылады, жоғары белсенділікке, селективтілікке және тұрақтылыққа ие гидрогенизациялық процестер болады (Kedelbaev, B.Sh., Lakhanova, және Turabdzhanov, S., 2021). Никель қорытпаларына модификациялық қоспаларды енгізу атап айтқанда алюминидтер, сілтіленген қорытпалардың яғни қаңқа катализаторларының фазалық құрамын өзгертеді, жаңа қосымша белсенділік көрсетеді (Kedelbaev, B.Sh., және Satybaldieva, N.K., 2015), Никель катализаторлары жеткілікті түрде зерттелгендіктен, біз фазалық құрылымның деректерін келтірумен шектелдік; алюминий-никель негізіндегі қорытпалар мен катализаторлардың меншікті беті ферроқорытпалармен модификацияланған қорытпалар. Айта кету керек, әдебиетте қорытпа алюминий-никельдің физика-химиялық қасиеттеріне арналған ферроқорытпалар катализаторлар әсері жеткілікті түрде қамтылмаған. Осыған байланысты біз ферросиликохромның (бұдан әрі ФСХ), ферромолибден (бұдан әрі ФМо), ферротитан (ФТі) және ферросиликокальций (бұдан әрі ФСК) алюминий-никельдің фазалық құрамы мен құрылымына қорытпалар мен катализаторлар әсері зерттелген (Kedelbaev, B. және т.б.2015). Түрлендіргіш компоненттер ретінде таңдау ферроқорытпалардың қаңқа катализаторлары олардың оңай қол жетімділігіне байланысты жұмыста (Leont'ev, L.I., Zhuchkov, V.I., және т.б., Mikhailova, L.Yu., 2022), көрсетілгендей, никель қаңқасына С, Мо, Со, Fe қосымшаларын енгізгенде – бензолды гидрлеу кезінде никель белсенділігіне әсер етеді. Меншікті белсенділіктің аз ғана өзгеруін, авторлар былай түсіндіреді, яғни бұл металдар үлкен емес дәрежеде никельмен бірге қатты ерітіндіге кіреді және электронды құрылысын өзгертпейді. Араласқан байланыстардың белсенділігі, қосымша енгізгенде каталитикалық процестің бір сатысының өзгеруіне негізделеді.

Мақалада (MacIntosh, K., және Beaumont, S. 2020, және Masenova, A.T., 2008). Ni-Co жүйесіндегі құймалар зерттелді, олар сол металдардың карбонаттарымен бірге тұнбаға түсіріп алынады. Катализаторлар белсенділігі бензолды гидрлеу реакциясының жылдамдығымен анықталады. 140 - 170°C температура интервалында, реакция жылдамдығы бензол бойынша нөлдік реттілік теңдеуімен сипатталатыны табылды. Жоғарғы беттерінің үлгілерін анықтау, никельге кобальт қосқанда катализатордың меншікті жоғарғы бетінің нақты артқанын көрсетті. Меншікті каталитикалық белсенділік құймада кобальт құрамы көбейген сайын түзу сызық бойынша жоғарылайды (Mejia, H., Vogt, C. және Weckhuysen, B.M., 2020).

Бұл зерттеу конденсатталған және полиядерлі хош иісті қосылыстардың гидрлеу-дегидрлеу реакциялары негізінде жұмыс істейтін каталитикалық жүйелерде сутекті сақтау әдісін жасауға арналған. Ол өнеркәсіп үшін сутегі генераторында, функционалды, онда өндірістік өнеркәсіптік генераторларда, автомобильдердегі жанар май элемент-терінде, сонымен қатар басқада сутекті қозғалтқыштармен жабдықталған қондырғыларда пайдаланылуы мүмкін (Pina, G., Louis, C., және Keane, M., 2005).

Құрамдағы ароматты көмірсутектерді төмендету мәселесі көптеген әдістермен шешілуі мүмкін, оның ішінде оларды адсорбциямен немесе экстракциямен бөліп алу және де басқа аз қауіпті қоспаларға ауыстыру. Жанармайлардың пайдаланыс қасиеттерін, әсіресе бензиннің, жақсартудың ең тиімді әдістерінің бірі ретінде катализаторлар қатысуымен ароматты көмірсутектерді гидрлеу процесіне негізделген гидродеароматтау болып табылады.

Өндірісте гидрогениздеу процестері қатаң шарттарда (жоғары температура және сутегі қысымы) темір, Со, Мо, Ni, Cu, W және басқа да ауыспалы металдарда жүреді. Соңғы уақытта гидрогениздеу процесіндегі ең арзан және оңай қол жеткізуге болатын катализаторлар модифицирленген құймалы никель болып табылады (Popova, N.M., Salakhova, R.Kh., т.б., және Tungatarova, S.A., 2008).

Бензолды сұйық фазада гидрлеу газдағыға қарағанда келешекті болып келеді, өйткені, ең төменгі температурада шығымы және тазалық дәрежесі жоғары циклогександы алуға мүмкіндік береді.

Әдебиетті (Prakash, M., Mahalakshmy, R., және Krishnamurthy K., 2017) шолу көрсеткендей гидрогенизация процесінде соңғы уақытта ферроқұймамен модифицирленген құймалы никельді катализаторлар ең арзаны және оңай қол жеткізерліктей болып табылады.

2. Материалдар мен әдістер

Көптеген зерттеулер нәтижелері Ақтөбе ферроқорытпа зауытының (АФҚЗ) ферроқұймаларын зерттеу жұмыстарында қолдануға болатын бірнеше ғылыми мақалалар мен зерттеулерді анықтай отырып, металлургия зауыттардың жартылай өнімдері - ферроқұймалар ксилозаны гидрлеу кезінде құймалы мыс катализаторларының белсенділігін арттыратын модифицирлеуші қоспалар ретінде пайдаланылуы мүмкін екендігін карастырып, сондай-ақ мақалада академик Д.В. Сокольскийдің басшылығымен әртүрлі металдармен модифицирленген (жаңартылған) құймалы катализаторлар қатысында толуолды гидрогенизациялау реакциясы нақты зерттелген. Ферроқұймалармен промотрленген никель катализаторларында толуолды сутектендіру реакциясына қазіргі уақытқа дейін зерттеу жүргізілмеген. Автордың өзі жүргізген зерттеулердің мақсаты – ферроқұймалы қоспалары бар модифицирленген өндірістік-маңызды катализаторларды алудың технологиясы мен синтездің ғылыми негізін жасау болып табылады. Бұрын жарияланған зерттеулерді ескере отырып, А.Яссауи атындағы ШИ МКТУ-нің тәжірибелік-эксперименталды өндірісінде және М.Әуезов атындағы ОҚМУ-нің зертханасында катализаторларды сынау әдістерімен растала отырып, ферроқұймалармен промотирленген жаңа никельді, гидрлеу катализаторлары анықталған.

Анықтау барысында құймалы никельді катализаторлардың сериясы зерттелген болатын, олар ауыспалы металдармен (V, Cr, Mn, Fe, Nb, Mo, Ta, W, Re, Ir) және лантаноидтармен (Sm, Gd и La_2O_3) промотрленген. Құймаларды белгілі әдіс бойынша жоғарғы тазалықтағы және жиіліктегі балқытқыш пештерде дайындайды (Satybaldieva, N.K., Kedelbaev, B.Sh., және Kudasova, D.E. 2008). Ағымдық жағдайларда зерттелетін катализаторларды 20% NaOH ерітіндісімен 373 K температура кезінде 1 сағат аралығында активтейді (белсенділігін арттырады) (1 г құймаға 80 мл 20% NaOH). Содан соң катализаторды бейтараптау реакциясына дейін сумен жуып, ылғалды этанолмен кептіреді. Стационарлы катализатордың активациясын келесідей әдіс бойынша жүргізеді. Катализатор камерасына, ол реактор ішінде орналасады, 170 г құйма салады және 10% сулы NaOH ерітіндісімен сілтілейді, ал сілтілеудің дәрежесін газ есептегіші бойынша бақылайды. Құймадан 20% алюминийдің бөлінуіне эквивалентті H_2 мөлшері бөлінген соң, сілтілеуді тоқтатады, катализаторды бейтараптау реакциясына дейін шаяды, ылғалды этанолмен жоғалтып, 123 K кезінде H_2 ағымында кептіреді. Содан соң реакторды циклогексанмен толтырады және бензолды сутегімен жібереді.

Жұмыс кезінде 0,25 л көлеміндегі кезеңдік әрекетпен автоклав және колонна түріндегі ($V_{\text{кол}}=0,1$ л) ағымдық қондырғы қолданылады. Реакция өнімдерін, сынауықтарды хроматография әдісімен анализдейді.

Құймалық катализаторлардың меншікті жоғарғы бетін төменгі температурада аргонның адсорбция әдісімен құймалардың фазалық құрамын (Prakash, M., Mahalakshmy, R., және Krishnamurthy, K., 2017) әдістеме бойынша МИМ-7 металлографикалық микроскопта анықтайды. Кесінді сызықтар көмегімен Ni-Al-құймаларының La_2O_3 , Sm мен Gd қосындыларымен фазаларының көлемдік құрамы есептелді және олардың мөлшеріне қайта есептеу жүргізілді (кесте 1).

Кесте 1. Промотрленген никель-алюминий құймаларының фазалық құрамы

Құйма құрамы, салм.,%	Фаза ауданы, %				
	ақ Ni ₂ Al ₃	қара NiAl ₃	Майда дәнді эвтектика Al+NiAl ₃	невой Фх	Ni – Al ₃ / Ni ₂ Al ₃
Ni-Al=50:50	44,0	53,0	3,0	Қанық ақ жолақтар	1,20
Ni-La ₂ O ₃ -Al=49,8:0,2: :50,48:2:50	47,4	50,8	1,8	-	1,07
	36,4	63,0	-	0,6	1,73
Ni-Sm-Al=49:1,0:50	60,0	30,0	10,0	-	0,50
Ni-Gd-Al=49,5:0,5:50	60,5	39,2	-	0,3	0,65
Ni-Fe-Al=48:2:50	46,2	50,4	3,4	-	1,09
Ni-Fe-V-Al=46:5:2:50	34,4	64,0	0,9	1,0	1,88
Ni-Fe-Nb-Al=43:2:5:50	42,0	56,0	0,8	1,0	1,33
Ni-Fe-Mo-Al=43:2:5:50	58,0	40,8	-	1,2	0,70
Ni-Fe-Mn-Al=47:2:1:50	42,0	54,8	1,1	2,1	1,30

Ni-Al = 50:50 алынған құйма, Ni₂Al₃ (ақ түстес) фазасын құрайды, NiAl₃ (қанық) және майда дәнді эвтектика, 3% жуық ауданды алады. Ni-Al құймасында La₂O₃ құрамын көбейту NiAl₃ фазасы алатын жоғарғы беттің ауданын 50,8-ден 63% дейін кеңейтеді және белгісіз фазаның (0,6%) пайда болуына әсер етеді. Sm және Gd қосындылары NiAl₃/Ni₂Al₃=30:60 (Sm) мен 39,2:60,5 (Gd) қатысты Ni-Al=1:1 фазалары орын алатын аудандар қатынасын өзгертеді. Самарий жағдайында эвтектика жоғарғы бетінің ауданы шамамен 2 есе көбейеді, ал Gd енгізген кезде белгісіз фаза (0,3%) пайда болады. Fe, Fe-Nb, Fe-Mn қосындылары NiAl₃/Ni₂Al₃ (1,09-1,33) қатынасын аз өзгертеді, бірақ NiAl₃ интерметаллидпен орын алатын аудан, құймаға бір уақытта Fe мен V (2% бойынша) енгізгенде 64% дейін көбейеді, ал Fe мен Mo қосқан кезде 40,8% дейін төмендейді.

Жұмыста зерттеу материалдары ретінде үштік Ni-Al 50% Al (мұнда ФTiMn, ФMn, ФMoMn) жүйесінде дайындалған никель негізіндегі қаңқалы 80 катализаторлар құрамының физика-химиялық қасиеттері осы жұмыста зерттеледі. Лигерлеуші металдардың табиғатын және мөлшерін таңдау модифицирленген қосындылар классификациясына негізделеді.

Құймалар (2 кестеде көрсетілгендей) жоғары жиіліктегі ОКБ-8020 маркалы балқытқыш пешінде технологиясы бойынша дайындалды. Кварцты тигельге есептелген мөлшерде Al құйма түрінде орналастырады және біртіндеп 1000 - 1100⁰С дейін қыздырады, содан кейін есептелген мөлшерде никель катализатор-ларын металл ферроқұйма қосымшаларымен кесінділер немесе ұнтақ түрінде енгізеді. Экзотермиялық реакция нәтижесінде балку температурасы 1700-1800⁰С дейін көтеріледі, индукционды аймақта араластыру 3-5 минутқа дейін созылады. Графитті қалыптарда құймаларды ауада суытады және 0,25мм дәніне дейін майдалайды. Құймалардың активациясын келесідей түрде жүргізеді: 1,0г құйманы 40 см³ көлемде алынған 20% сулы күйдіргіш натрий ерітіндісімен 1 сағат бойы қайнап тұрған су моншасына қойып сілтілейді, содан кейін катализаторды сілгіден фенолфталеинмен бейтараптану реакциясына дейін жуады. Осындай түрде алынған катализаторларды толуолды гидрлеу және физика-химиялық зерттеулер үшін қолдандық.

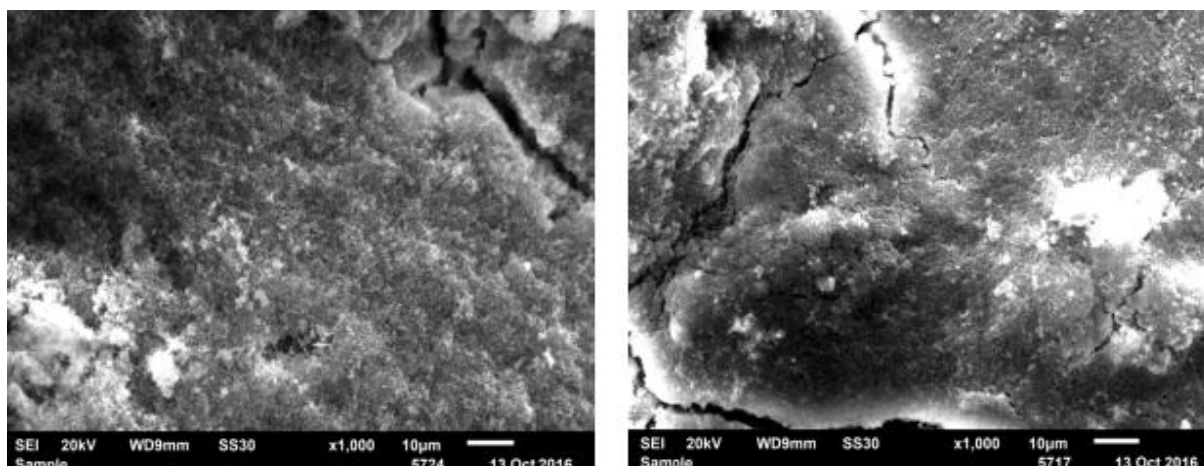
Ферроқорытпа зауытының күлшлам қалдықтарынан ферроқорытпа өндірісі қалдықтары негізінде алынған катализаторлардың электронды - микроскопиялық зерттеулерінің нәтижелері келтірілген. Катализатор түйіршіктер бетінің морфологиясы мен каталитикалық белсенді Fe, Cr және Mn металдар кристаллиттерінің беткі таралуы сипатталған. Катализаторды дайындау барысында металл кристаллиттерінің ірі агломераттарының көрінбейтін біркелкі, кеуекті беті алынғаны, металл компоненттері құрамдас бөліктерінің біркелкі болуы, кристаллиттердің өлшемі бірдей екендігі, бөлшектердің ұсақ дисперстілігі көрсетілді.

Экзотермиялық реакция нәтижесінде балқу температурасы 1700-1800°C дейін көтеріледі, ал индукциялық аймақта араластыру 3-5 минутқа дейін созылады. Графитті қалыптарда құймаларды ауада суытады және 0,25 мм дәніне дейін майдалайды. Құймалардың активациясы келесідей жүргізіледі: 1,0 г құйманы 40 см³ көлемдегі 20% сулы күйдіргіш натрий ерітіндісімен 1 сағат бойы қайнап тұрған су моншасына қойып сілтейді, содан кейін катализаторды сілтіден фенолфталеинмен бейтараптандыру реакциясына дейін жуады. Осы әдіспен алынған катализаторлар толуолды гидрлеу және физика-химиялық зерттеулер үшін қолданылды. Катализатор ретінде қаңқалы никель, тасымалдағыштағы никель, молибден, вольфрам сульфиді немесе оксиді (Kedelbaev, B.Sh., Satybaldieva, N.K. 2015) қолданылады. Никельді катализаторлар стереоселективтілігімен ментол түзуде мынадай қатарға орналасады: Ni-Cr₂O₃(55%)~ Ni-Al₂O₃ (55%)~Ni-формиатты (55%)> Ni-қаңқалы (48%)> Ni-кизелыур (35%) алынады. Бастапқы тимолдың конверсиясы 99-100% құрайды.

3. Нәтижелер

Алынған нәтижелерге сәйкес, зерттелген катализаторлар Ni-Al 50% Al (мұнда ФТiMn, FMn, FMoMn) жүйесінде дайындалған никель негізіндегі қаңқалы катализаторлар болып табылады, олардың физико-химиялық қасиеттері осы жұмыста қарастырылған. Зерттелген катализаторлардың нәтижелері бойынша олар төмендегідей ретпен орналасты: Co-(70%Al) <Co-Mo <Co-Fe <Co-Ti <Co-Nb <Co-Cr <Co-Zr <Co-Ru.

Лигерлеуші металдардың 1 суретте көрсетілгендей табиғаты мен мөлшерін таңдау модификацияланған қосындылардың классификациясына негізделеді.



Сурет 1. Ферроқорытпа зауытының күлшлам қалдықтарынан ферроқорытпа өндірісі қалдықтары негізінде алынған катализаторлардың электронды - микроскопиялық нәтижелері

Құймалық алюмо-никель катализаторларының физика-химиялық қасиеттеріне ферроқұймалардың әсері әдебиеттерде толықтай қарастырылмаған. Осы себепті біз алюмо-никель құймалары мен катализаторларының құрылымы мен фазалық құрамына ФТiMn, FMn және FMoMn әсерлері бойынша зерттеулер жүргізілді. Нәтижелер 1-кестеде көрсетілгендей модификациялаушы металдар бастапқы құймалар мен катализаторлардың құрылымына, сондай-ақ сандық және сапалық құрамына нақты әсер етеді. Ni-Al (50:50) құймалары үшін NiAl₃, Ni₂Al₃-фазасымен (NiAl₃+Al) эвтектикадан басқа, әлі анықталмаған Фх жаңа фазалар пайда болады. Қиылысу әдісі арқылы жеке фазалар орын алатын аудандардың шамалары анықталды.

Кесте 2. Ферроқұймалары қосылған катализаторлар мен алюминикельді құймалардың сипаттамасы

Модифицир леуші қосым- шалар	Құймалар					Катализаторлар		
	фаза ауданы, %				NiAl ₃ Ni ₂ Al ₃	Кристалл торының параметрл ері (а), нм	Кристалл өлшемі (L), нм	Меншік- ті жоғарғы беті (S) м ² /Г
	NiAl ₃	Ni ₂ Al ₃	Al+NiAl ₃ эвтектика					
Ni – Al = 50 – 50								
-	50	40	10		1,25	0,353	5,4	1,5
Ni – 50% Al – ФTiMn								
3-10,0	50	39	7		1,28	0,353	4,7	110
Ni – 50% Al – ФMn								
3-10,0	45	33	11	10	1,36	0,353	3,4	112,5
Ni – 50% Al – ФMoMn								
3-10,0	44	39	11	8	1,33	0,353		122,4

* Ескерту: деректер негізінде құрастырылған [25]

NiAl₃ және Ni₂Al₃ фазалар ауданы 44 -50 мен 33 - 44% аралығында ауытқиды және олар құймадағы металдардың концентрация өсімімен төмендейді. Құрамында эвтектикалық қоспа және Фх болуы құймада қосымшалар мөлшері өскенде 12% дейін жоғарылайды. Промотрленген құймаларда NiAl₃/Ni₂Al₃ қатынасы қосымшасыз Ni–Al (50:50) құймасына карағанда (1,25), жоғары болады (1,28-1,37); легирлеуші металдар концентрациясы өсімімен төмендейді немесе ферросиликокальций құраушыдан ферротитан құраушы құймаларға дейін жоғарылайды.

Катализаторлар қаңқалы никельден γ -Al₂O₃, Ni₂Al₃ және Фх фазаларын құрайды. Модифицирлеуші қосымшалар никель кристалл торларының параметрлеріне әсер етпейді, бірақ оның кристалдарын айтарлықтай майдалайды (5,4-тен 3,2 нм-ге дейін), бұл катализатордың меншікті бетінің ауданын 130,0 м²/г-қа дейін арттырады. Осылайша, Ni–50% Al құймасына ферроқұймалар қосымшаларын енгізу фаза құрамына, құрылысына және қаңқалы никель катализаторларының меншікті жоғарғы бетіне едәуір әсер етеді.

Бұл жұмыста (Ророва, N.M., Salakhova, R.Kh., т.б., және Tungatarova, S.A., 2008). ферроқұймалармен – ферросиликохром (ФСК) мен ферромолибден (ФМо) сұйық фазада модифицирленген құймалық никель катализаторларда модельді қосылыстар – бензол мен толуюлды гидрлеу процесінің зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттелетін катализаторлар ароматты қосылыстарды гидрлеу кезінде әртүрлі белсенділік пен селективтілік көрсетеді. Ферроқұймалармен промотирленген никель катализаторларында әртүрлі жылдамдық пен конверсия дәрежесінде ароматты сақина циклогексанға дейін гидрленеді. Сондай-ақ ескеретін нәрсе, сақинаны ашу реакциясында – жүргізілген тәжірибелерде нафтендердің деструкциясы байқалмайды. Ароматты көмірсутектерді гидрлеу реакциясының өте үлкен бастапқы жылдамдығы, жекелегенде бензолда, Ni-Al-ФСХ катализаторында байқалады, онда Ni-Al-ФМо катализаторында тұрақтылық жоғары болады.

Құймалық никельді катализаторлардың белсенділігі олардың меншікті бетіне тәуелді болады, ал ол 363-373 К температура кезінде Ni₃Al, NiAl₃, Ni₂Al₃ интерметаллидтерін қалыптастыруға қабілетті алюминий мөлшері, сілтілендіру ұзақтығы (0-50 минут) және құймада никельдің мөлшері көбейгенде үлкейеді. Ni-Al құймасын сілтілендіру кезіндегі алюминийді еріту нәтижесінде сутегі бөлінеді. Никель жоғарғы бетінде адсорбцияланып натрий алюминаты NaAl(OH)₂ және гидроаргиллит Na₃[Al(OH)₆] түзілуі, оның белсенділігін төмендетеді, басқа жағынан алғанда бөлінетін сутегі никельдің жоғарғы беті мен саңылауларын қанықтырады және байланыстырғыштың белсенді құрылысын

қалыптастырады, өйткені NiAl_3 қарағанда, Ni_2Al_3 фазасы баяу сілтіленеді, сондықтан NiAl_3 е-фазасымен қаныққан катализаторлар көп сорбцияланған H_2 құрайды және үлкен белсенділікке ие болады.

Осылайша, қаңқалы Ni-катализаторларының физика-химиялық қасиеттері жоғарғы бет қабаттарының химиялық құрамы мен көлемдік қасиеттеріне тәуелді болады (Kedelbaev, B.Sh., Satybaldieva, N.K. 2015).

Келтірілген материал, оптимальды технологиялық сипаттамаларға ие (тұрақтылық, белсенділік, таңдау мүмкіндігі) қаңқалы никель катализатор-ларының әрі қарай дамытылуы тиіс екендігін көрсетеді.

4. Талдау

Ферроқорытпа катализаторларының химиялық технологиядағы маңыздылығын арттыру үшін жаңа зерттеулер мен технологиялық шешімдер қажет. Қазіргі таңда нанотехнологиялардың дамуы ферроқорытпалардың катализдік қасиеттерін жақсартуға зор мүмкіндіктер береді. Нанокұрылымды ферроқорытпа материалдарын жасау арқылы олардың беттік ауданын ұлғайтуға және реакцияға қатысатын белсенді орталықтардың санын арттыруға болады. Бұл өз кезегінде катализатордың белсенділігін, селективтілігін және тұрақтылығын арттыруға мүмкіндік береді.

ФМоМн, ФТiМн және ФМн ферроқұймаларының қосымшалары бар қаңқалы никель катализаторларының гранулометриялық құрамы зерттелді. 3-кестеде келтірілген микроскопия және электронды-микроскопиялық зерттеулердің нәтижелерінен байқалатыны фракциялар бойынша бөлшектердің орналасу сипаттамасы, бастапқы никель құймаларындағы модифицирлеуші қосымшалар құрамына және табиғатына байланысты болады.

Барлық катализаторларда $R=0-2\text{ мкм}$ бөлшектері басым, олардың концентрациясы 75-89% жетеді. Құймаларда қосымшалар мөлшері 3-тен 9% дейін өскенде катализаторларда аталған бөлшектер концентрациясы легир-леуші металдардың табиғатына байланысты 89-75% аралығында төмендейді. Бұдан басқа, модифицирлеуші қосымшалар, сондай-ақ $R=2-4\text{ мкм}$ бөлшектер концентрациясын жоғарылатады. Оптикалық микроскопияның нәтижелері көрсеткендей, барлық зерттелінетін қаңқалы никель катализаторлары $R_{\text{макс}} = 1-5\text{ мкм}$ бөлшектерімен 90-99 % қанықтырылған.

$R_{\text{макс}} < 1\text{ мкм}$ бөлшектерді орналастыру мәліметтерін, сондай-ақ электронды-микроскопиялық зерттеулер көмегімен алуға болады. 10- кестеден көрінетіні (соңғы баған) промотрленген никельді катализаторлар бөлшектерінің орташа жоғары бетінің өлшемі (T_3) 0,35-0,45 мкм аралығында ауытқиды, бұл қосымшасыз қаңқалы никельге (50% Al) қарағанда 1,6-4,0 есе жоғары [154].

Кесте 3. Ферроқұймалар қоспалы қаңқалы никельді (50% Al) катализаторларды микроскопиялы және электронды-микроскопиялы зерттеулер нәтижелері

Катализатор	Бөлшектерді R, мкм өлшемдерімен жіктеу, (%)					
	0-2	2-4	4-6	6-8	> 8	T_3
Ni (50% Al)	77	8	6	2	7	0,12
Ni-3-10% ФТiМн	78	8	8	4	2	0,45
Ni-3-10% ФМн	85	6	5	2	1	0,35
Ni-3-10% ФМоМн	83	6	6	3	1	0,36

Осылайша, гранулометриялық құрамын зерттеу нәтижелері қаңқалы никель катализаторларының бөлшектермен қанығуы $R_{\text{макс}} = 1\text{ мкм}$ мен $T_3 < 1$ сәйкес келетінін дәлелдейді. Модифицирлеуші металдар 0-6мкм өлшемді бөлшектер үлесін жоғарылатады.

Никель катализаторлары жеткілікті түрде зерттелгендіктен, біз тек берілген фазаның құрамын, құрылысын, сондай-ақ ферроқұймалармен модификацияланған алюмо-никель

құймаларының негізіндегі катализаторлардың меншікті жоғары бетін қарастырумен шектелдік.

Осылайша, Ni–50% Al құймасына ферроқұймалар қосымшаларын енгізу фаза құрамына, құрылысына және қаңқалы никель катализаторларының меншікті жоғары бетін едәуір өзгеруі талданды. Бастапқы құймалар мен катализаторлардың химиялық құрамына локальды рентгенспектральды анализ әдісімен Сатеса фирмасының "Сатевых" микроанализаторында талдау жүргізілді. Нәтижелер 4-кестеде көрсетілген. Кестеден көрініп тұрғандай, құймалардың химиялық құрамы шихталауға сәйкес келеді, ал бақылаудағы айырмашылықтар өлшеу қателігінің шегінде болды. Модифицирленген катализаторларда алюминий құрамы қосымшасыз қаңқалы никельге (50% Al) қарағанда 2,3-3,2 есе жоғары. Бұл белгісіз құрамдағы Фх қосылысының коррозияға жоғары тұрақтылығымен байланысты. Композиттік материалдарды қолдану да ферроқорытпа катализаторларының тиімділігін арттырудың бір жолы болып табылады. Ферроқорытпаларды басқа материалдармен (мысалы, металл оксидтері, цеолиттер, көміртекті нанотүтікшелер) біріктіру арқылы синергетикалық әсерге қол жеткізуге болады. Мұндай композиттік материалдар ферроқорытпаның артықшылықтарын сақтай отырып, оның кемшіліктерін жоюға көмектеседі.

Сонымен қатар, ферроқорытпаны жоғары беттік ауданы бар тасымалдаушымен (поддержка) біріктіру оның дисперстілігін арттырып, агломерациялануын болдырмайды және беттік модификациялау әдістерін қолдану арқылы ферроқорытпа катализаторларының қасиеттерін жақсартуға болады. Сілтілеу, қышқылдау, плазмалық өңдеу сияқты әдістер катализатордың беттік құрамын өзгертуге және оның реакциялық қабілетін арттыруға мүмкіндік береді. Бұл әдістер ферроқорытпаның бетінде белсенді орталықтарды қалыптастыруға және реагенттердің адсорбциясын жақсартуға ықпал етеді.

Ферроқорытпа катализаторларын зерттеу және дамыту бағытындағы жұмыстар химиялық өнеркәсіптің көптеген салаларында жаңа технологиялар мен процестерді енгізуге жол ашады. Бұл өз кезегінде өндіріс тиімділігін арттыруға, қоршаған ортаға зиянды әсерді азайтуға және жаңа өнімдер алуға мүмкіндік береді.

Кесте 4. Катализаторлар мен бастапқы құймалардың химиялық құрамының рентгеноспектральды микроанализінің нәтижелері

Құрамы	Үлгі	Компонент құрамы, % масс.		
		Ni	Al	Me
Ni–Al	шихта	50,0	50,0	-
	құйма	48,7	51,3	-
	катализатор	96,8	3,2	-
Ni–Al–ФТi Mn	шихта	45,0	50,0	5,0
	құйма	43,2	52,0	4,8
	катализатор	83,0	7,5	9,5
Ni–Al– ФMoMn	шихта	45,0	50,0	5,0
	құйма	44,15	51,0	4,85
	катализатор	79,9	10,5	9,6
Ni–Al–ФMn	шихта	45,0	50,0	5,0
	құйма	44,15	51,0	4,85
	катализатор	81,02	9,0	9,98

* Ескерту: деректер негізінде құрастырылған (Satybaldieva, N.K. және т.б., 2008).

Рентгенографиялық және рентгеноспектральды зерттеулер нәтижелері көрсеткендей, элементтердің таралуын анықтауға мүмкіндік береді және модифицирлеуші металдардың дисперстік немесе гомогенді таралғанын көрсетіп, катализаторларда модифицирлеуші металдар бос күйде емес, еріген күйде кездеседі.

Осылайша, Ni-Al-де ФМоMn, ФTiMn және ФMn ферроқұймаларының қосымшалары бар қаңқалы никель катализаторларының құймалар мен катализаторлардың құрылысын, химиялық құрамдарын зерттеу нәтижелері көрсеткендей, модифицирлеуші металдар құймаларда NiAl₃/Ni₂Al₃ қатынасына әсер етеді, кристалдарды бөлшектейді, катализаторлар бөлшектерінің өлшемін үлкейтеді, олардың меншікті жоғарғы бетін жоғарылатады және үлкен өлшемдердегі саңылау көлемдерін және бір уақытта микро және супермикро саңылаулар үлесін көбейтеді. Зерттелетін легирлеуші металдар сілтіде ерімейді және катализаторда еріген күйлерде болады. Алынған нәтижелерге сүйеніп катализаторларды мына қатарға орналастыруға болады: Ni-Al-ФMn > Ni-Al-ФМоMn > Ni-Al-ФTiMn.

Рентгенографиялық (XRD) және рентгеноспектральды (EDS/XRF) зерттеулер нәтижелері көрсеткендей, барлық зерттелген Ni-Al негізіндегі ферроқорытпа катализаторларында модифицирлеуші металдар (Mn, Mo, Ti) бос күйде емес, ферроқорытпа матрицасында еріген күйде орналасқан. Бұл олардың тор құрылымына ықпал етіп, катализдік қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Алынған құрылымдық және элементтік талдау нәтижелеріне сүйене отырып, катализаторларды катализдік белсенділігі бойынша келесі қатармен орналастыруға болады: Ni-Al-Ф_Mn > Ni-Al-Ф_MoMn > Ni-Al-Ф_Ti Mn.

Бұл қатар модифицирлеуші элементтердің катализатор құрылымына әсер ету деңгейін көрсетеді:

Mn – ферроқорытпа торында жақсы ериді, біркелкі таралады, бұл белсенді орталықтардың қалыптасуын қамтамасыз етеді және катализатордың белсенділігін арттырады;

Mo – шектеулі түрде ериді, кей жағдайларда жеке фазалар түзуі мүмкін, бұл белсенділікті орташа деңгейде ұстап тұрады;

Ti – ферроқорытпа торында нашар еритін және жеке фаза ретінде шоғырлануға бейім, бұл белсенді орталықтарды жауып, жалпы катализдік белсенділікті төмендетеді.

Осылайша, рентгенографиялық және рентгеноспектральды әдістер катализаторлар құрамындағы құрылымдық өзгерістер мен олардың функционалдық қасиеттері арасындағы байланысты дәлелді түрде бағалауға мүмкіндік береді. Температураны 50-ден 100°C дейін көтергенде толуолдың гидрлеу жылдамдығы белсенді емес Ni-Al-3% ФTiMn-те 1,5 есе, ал белсенді Ni-Al-ФMn-не 2,0 есеге өседі. Екінші қосымшалар және ферроқұймалардың промотрлеуші әсерін бастапқы құймалар және катализаторлардың адсорбциялық және физика-химиялық қасиеттерімен түсіндіруге болады. Осы кезде қосымша жаңа фазалар түзіліп мөлшері өзгереді.

Никель катализаторының қатысында толуолды гидрлеу механизмі мен кинетикасына сутегі қысымының әсерін Д.В. Сокольский мен оның қызметкерлерімен толық зерттелген болатын (Sheldon, G.S., т.б., және Keane, M.A. 2016). Көрсетілгендей, гидрлену жылдамдығы пропорциональды түрде сутегі қысымының артуымен белгілі аралыққа дейін өседі. Шекті қысым өлшемі гидрленетін қосылыстың, еріткіштің, катализатордың табиғатына, сондай-ақ сынақ температурасына тәуелді болады. Сутегі бойынша реакция реттілігі бірден нөлге дейін өзгереді, ал гидрленетін зат бойынша процесті жүргізу жағдайына байланысты

Өнеркәсіпте катализатор құрамына Co, Mo, Ni және басқа да ауыспалы металдар кіреді, гидрогенизациялау процестері металл оксидтерінің катализаторларында қатаң жағдайларда (жоғарғы температура мен сутегі қысымында) жүзеге асырылады (Subotin, V.V., Ivanytsya, M.O., және Terebilenko, A.V., 2023)..

Соңғы уақытта гидрогенизация процесінде кеңінен қолданылып жүрген катализаторлар қатарына сирек жер элементтерінің қосындылары бар катализаторлар жатады, өйткені олардың өндірісте қолданылуын дәлелдейтін нәтижелер қазіргі таңда бар. Гидрогенизациялау процесі мұнай фракцияларының құрамын және көмірсуларды реттеу үшін өнеркәсіпте қолданылады (Tashkaraev, R.A. т.б., және Ormanova, A.B. 2020). Гидрогенизациялау процестерінің негізгісі - арендерді гидрлеу (Tashkarayev, R.A., Kedelbaev, B.Sh., т.б., және Mahkmudov, Z.U., 2018).

Мұнай құрамында арендер 15%-тен 50%-ға дейін болады. Ароматты көмірсутектерді гидрогенизациялау процесін зерттеу қазіргі уақытта, әсіресе толуол құрамындағы мотор отынының талаптары қатаң болғандықтан, органикалық синтездің маңызды мәселелерінің бірі болып табылады.

Ароматты көмірсутектер, әсіресе полициклдық қосылыстар, ішкі жану қозғалтқыштарында көміртек қалдықтарының түзілуіне ықпал етеді, бұл өз кезегінде шығарылатын газдардағы CO_2 деңгейінің артуына әкеледі.

Ароматты көмірсутектердің құрамын төмендету мәселесі көптеген әдістермен шешіледі, соның ішінде адсорбция мен экстракциялық бөліп алу, сондай-ақ оларды басқа зиянсыз заттарға айналдыру арқылы жүзеге асырылады. Жағармайдың, әсіресе бензиннің қолдану қасиеттерін жақсартудың тиімді әдістерінің бірі – оны деароматизациялау, мұнда катализаторлардың қатысында ароматты көмірсутектер сутектенеді.

Бұл аспектіде катализаторлардың селективтілігі маңызды рөл атқарады, (Zakarina, N.A., Djumabaeva, L.S., және Akulova, G.V., 2020). өйткені ол қажетті өнімдерді жоғары таза күйінде синтездеп алуға және қосымша өнімдер түзілуін азайтуға мүмкіндік береді. Ферротитанмарганец (ФТiMn), ферромарганец (FMn) және ферромолибденмарганец (ФМоMn) ферроқұймаларымен жаңартылған құймалы никель катализаторларында толуолды гидрлеу арқылы метилциклогександы жоғары таза күйінде және жоғары шығыммен алу мүмкіндігі көрсетілген.

5. Қорытынды

Мақалада ферроқұймаларды бинарлы никельді катализаторлардың құрамына енгізу, оларды бір уақытта ферроқұймалардың құрамында болатын бірнеше металдармен жаңартуға мүмкіндік береді және катализаторлардың тұрақтылығы мен тиімділігін едәуір жоғарылатады.

Ферроқұймалар қоспасы бар кобальт катализаторларының, ксилит өндірісіндегі катализдік белсенділігі қарастырылып, толуолдан метилциклогександы алудың тиімді технологияларының ғылыми-техникалық негіздері анықталды. Сонымен қатар ферроқұймалармен модифицирленген никельдік байланыстардың физика-химиялық, құрылымдық және адсорбциялық сипаттамалары анықталды.

Мақалада жұмыстың негізгі өзектілігі ферроқұймаларды бинарлы никельді катализаторлардың құрамына енгізу, оларды бір уақытта ферроқұймалардың құрамында болатын бірнеше металдармен жаңартылуына мүмкіндік беріп және химиялық құрамы бойынша дайындалып, никель негізіндегі қаңқалы 80 катализаторлары жасалып, катализаторлардың тұрақтылығы мен тиімділігі едәуір жоғарылады. Катализаторларды ферроқорытпа негізінде алу экономикалық көрсеткіші анықталып, өнеркәсіптік қолданыстағы Mn–Fe және Ni–Fe негізіндегі катализаторлармен салыстырмалы талдау қосылды. Жаңадан алынған катализаторлардың белсенділігі жоғары әрі арзан екені анықталды.

Мұндай қорытынды бойынша Ni–Al–FMn және Ni–Al–FМоMn катализаторларды пайдалану мерзімі осы уақытқа дейін өндірісте пайдаланылып жүрген Ni–Al–TiMn катализаторларымен салыстырғанда екі есе артық екендігі қарастырылды.

Қаңқалы Ni (50% Al) катализаторының тұрақтылығы мен белсенділігін жоғарылату мақсатында оны әртүрлі металдармен модифицирлеу жолымен толуолды кезеңдік гидрлеу реакциясындағы әртүрлі металдар қосымшаларымен қаңқалы никель катализаторларының каталитикалық қасиеттері зерттелді.

Бастапқы никель-алюминий құймасына легирлеуші металдарды енгізу қосымша жаңа фаза құрамдарын түзуге себеп болады, олар FeAl , MoAl_3 , CrAl_7 , TiAl_3 , NbAl_3 , TaAl_3 , CoAl_2 , CoAl_3 , ZrAl_3 және басқалар. Құймада жаңа фазаның (Me_xAl_3) мөлшерін жоғарылату NiAl концентрациясының төмендеуімен бірге жүреді. Кристалл тордың параметрлері тұрақты болып қалады, бірақ оның кристалдарының өлшемі өзгереді. Модифицирлеуші

қосымшалардың мөлшері және табиғатына байланысты, катализаторлардың меншікті жоғарғы беті әртүрлі болып жоғарылайды.

Мақалада (5 кестеде көрсетілгендей) құймалардан алынған құймалық никель катализаторларының каталитикалық қасиеттері зерттелді. Қосымшалар ретінде - Fe, Cr, Ti, Mo және ферроқұймалар – ферромолибденмарганец (ФМоMn), ферромарганец (ФMn) және ферротитанмарганец (ФTiMn) қолданылды. 5 кестеде көрсетілгендей, промотрленген ферромарганец катализатор-ларының белсенділігі, қаңқалы никельге қарағанда, жоғары және құймада промотордың құрамы 1-ден 3 сал.% дейін өскенде бірден жоғарылайды, ал әрі қарай ферромарганец мөлшерін 10,0 сал. % дейін өсіру кезінде катализаторлар белсенділігінің төмендеуі байқалады. Өте үлкен каталитикалық белсенділікті құрамында 3 салм. % гадолиний бар байланыстырушы көрсетеді, ондағы метилциклогексанның шығымы 60 минут ішіндегі гидрлеуде 88,3% жетеді.

Кесте 5. МПа және 160⁰С кезінде ферромарганец қосымшаларымен қаңқалы никель катализаторында толуолды гидрлеудің нәтижелері. Жағдайы: 200 мл толуол, катализатор мөлшері – 0,5 г, гидрлеу ұзақтығы – 60 минут

№	Салмақтағы құйма құрамы, салм. %	Уақыт бойынша (минут) метилциклогексан шығымы, %					
		10	20	30	40	50	60
1	Ni:Al = 50	9,4	18,8	30,4	40,8	51,0	60,5
2	Ni:ФMn:Al= 49:1:50	11,4	22,2	33,0	44,5	56,3	70,7
3	Ni:ФMn:Al = 47:3:50	24,7	37,8	56,3	66,4	78,0	88,3
4	Ni:ФMn:Al=45:5:50	16,0	31,3	48,6	59,9	72,3	85,8
5	Ni:ФMn:Al =43:7:50	12,3	22,8	34,6	47,2	60,0	78,6
6	Ni:ФMn:Al =40:10:50	8,5	13,0	26,4	37,3	56,1	67,4

Жүргізілген рентгенографиялық және рентгеноспектральды зерттеулер нәтижелері ферроқорытпа негізіндегі Ni-Al катализаторларында қолданылған модифицирлеуші металдардың (Mn, Mo, Ti) бос күйде емес, ферроқорытпа матрицасына еріген күйде таралғанын көрсетті. Бұл құрылымдық өзгерістер катализаторлардың физика-химиялық қасиеттеріне, әсіресе катализдік белсенділігіне тікелей әсер ететіні дәлелденді.

Элементтік талдау нәтижелері модификаторлар торда біркелкі немесе бейбіркелкі таралуы мүмкін екенін көрсетті. Mn модификаторы ферроқорытпа құрылымына жақсы еніп, біркелкі таралса, Mo жартылай еніп, кейбір жеке фазалар түзеуі мүмкін, ал Ti көбінесе жеке бөлшек түрінде қалып, активті орталықтарды жапқан. Зерттеу нәтижелері негізінде катализаторлардың катализдік белсенділігін келесі қатар бойынша бағалауға болады: Ni-Al-ФMn>Ni-Al-ФМоMn>Ni-Al-ФTiMn. Бұл қатар модифицирлеуші элементтердің ферроқорытпа матрицасында еру қабілетіне, олардың құрылымдық тұрақтылыққа әсеріне және катализдік орталықтардың қалыптасуына ықпалына негізделген. Бұл элементтер елімізде кеңінен таралған және экономикалық тұрғыда тиімді, себебі олар жергілікті шикізат негізінде алынуы мүмкін және сирек кездесетін және қымбат элементтерді пайдалануға қарағанда, Mn негізіндегі катализаторлардың өндірісі арзан әрі отандық ресурстарға сүйенеді.

Сондықтан, Ni-Al-ФMn катализаторы тек жоғары каталитикалық белсенділігімен ғана емес, сонымен қатар экономикалық тұрғыдан тиімділігімен, ресурстық қолжетімділігімен және экологиялық қауіпсіздігімен ерекшеленеді. Бұл оны Қазақстандағы өнеркәсіптік

процестерде (мысалы, көмірсутектерді қайта өңдеу, сутек өндіру немесе газдан сұйық отын алу) пайдалануға қолайлы үміткер етеді.

Mn модификаторы белсенді орталықтардың түзілуін оңтайландырып, жоғары катализдік белсенділік көрсетсе, Mo орташа әсер етті, ал Ti модификаторы активтілікке тежеу салды. Ферроқорытпа катализаторлары химиялық технологияда тиімді, тұрақты және экологиялық жағынан қолайлы шешім болып табылады. Олардың кеңінен қолданылуы өнеркәсіптік процестердің тиімділігін арттырып, өнім сапасын жақсартуға мүмкіндік береді. Алдағы уақытта нанокұрылымды ферроқорытпа катализаторларын әзірлеу бұл саланың дамуына жаңа серпін беруі мүмкін.

6. Қосымша материалдар: қосымша материалдар жоқ.

7. Авторлық үлестер

Концептуализация, әдістемелерді әзірлеу, жетекшілік – Н.С.; түпнұсқа жобасын дайындау, қамтамасыз ету – А.Б.; зеттеу материалдармен қамтамасыз ету – Ж.Е.; мәтінді өңдеп және көрсеткіштерін анықтау – С.А.; визуализация – С.А.

8. Автор туралы ақпарат

Сатыбалдиева Нұргүл Қырғызбаевна – химия ғылымының кандидаты. Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу университеті (Satbayev University) Сәтбаев 22а көшесі, Алматы, Қазақстан, 050013; эл. почта: n.satybaldiyeva@satbayev.university, <https://orcid.org/0009-0002-7133-5011>

Беркинбаева Акнұр Сабитовна – PhD доктор. Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу университеті (Satbayev University) Сәтбаев 22а көшесі, Алматы, Қазақстан, 050013; эл. почта: aknur.berkinbayeva@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0002-1115-5644>

Есенбаева Жанар Жеңісқызы – PhD доктор. Қ.И. Сәтпаев атындағы ҚазҰТЗУ (Satbayev University), Сәтбаев 22а көшесі, 050013 Алматы, Қазақстан; эл. почта: zh.yessenbayeva@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7737-548X>

Абилкасова Сандұғаш Орынбаевна – техника ғылымының кандидаты. Алматы Технологиялық Университеті, Төле би көшесі 100. 050012, «химия, химиялық технология және экология» кафедрасының профессор ассистенті. эл. почта: sandy_ao@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8322-4592>

Алмагамбетова Сауле Тулегеновна – техника ғылымдарының кандидаты. Алматы Технологиялық Университеті, Төле би көшесі 100. 050012, «химия, химиялық технология және экология» кафедрасының қауымдастырылған профессоры. эл. почта: s.almag@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4779-8243>

9. Қаржыландыру: Бұл ғылыми мақала сыртқы қаржыландыруды алған жоқ.

10. Алғыстар: жоқ

11. Мүдделер қақтығыстары: Мүдделер қақтығысы жоқ деп мәлімдейміз.

12. Әдебиеттер тізімі

1. Andre, R., Meyniel, L., Carenco, S. (2022). Nickel carbide (Ni₃C) nanoparticles for catalytic hydrogenation of model compounds in solvent. *Catalysis Science & Technology*, 12(14), 4572–4583. <https://doi.org/10.1039/D2CY00894G>
2. Andrade, L., Muchave, G., Maciel, S. (2022). Vegetable oil and derivatives hydroprocessing using Ni as catalyst for the production of hydrocarbons. *Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1155/2022/6402004>
3. Antoniuk-Jurak, K., Kowalik, P., Narowski, R. (2011). Investigations on hydrogenation of

- selected organic sulfur compounds on the Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst in terms of natural gas desulfurization. *Chemia*, 66(1), 106–114. <https://doi.org/10.2478/v10063-011-0011-0>
4. Ashirov, A.M., Satybaldieva, N.K., Erimova, A.Zh., Dysebekova, A.M. (2015). Issledovanie vliyaniya granulometricheskogo sostava poristyy alyumo-nikelevykh katalizatorov pri gidrirovaniya toluola. [Study of the effect of particle size distribution of porous alumino-nickel catalysts during toluene hydrogenation] *KazKKA Khabarshysy [The Bulletin of KazATC]* 2–3, 93.
 5. Chakraborty, S., Piszal, P., Brennessel, W.A. (2015). Single nickel catalyst for the acceptorless dehydrogenation of alcohols and hydrogenation of carbonyl compounds. *Organometallics*, 34(21), 5203–5206. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00824>
 6. Claude, V., Mahy, J.G., Douven, S., Pirard, S.L., Courson, C., Lambert, S.D. (2019). Ni- and Fe-doped γ -Al₂O₃ or olivine as primary catalyst for toluene reforming. *Materials Today Chemistry*, 182–197. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem>
 7. Ibragimova, D.I., Kedelbaev, B.Sh. (2006). Optimizatsiya protsessa gidrirovaniya ksilozy na splavnykh katalizatorakh [Optimization of the xylose hydrogenation process on alloy catalysts.]. *Yasaui universitetiniñ khabarshysy: Khimiya, tekhnologiya [Bulletin of Khoja Akhmet Yassawi University: Chemistry, Technology]* 3, 15–20.
 8. Kameoka, S., Kimura, T., Tsai, A.P. (2009). A novel process for preparation of unsupported mesoporous intermetallic Ni-Zn and Pd-Zn catalysts. *Catalysis Letters*, 131, 219–224. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0045-5>
 9. Kedelbaev, B.Sh., Lakhanova, K., Iztleuov, G. Turabdzhannov, S. (2021). Research of the process of continuous hydrogenation of benzene with modified catalysts. *Technical Science and Innovation*. <https://doi.org/10.51346/tstu-01.21.1-77-0099>
 10. Kedelbaev, B.Sh., Satybaldieva, N.K. (2007). Modifitsirovannyye katalizatory gidrogenizatsii toluola [Modified catalysts for toluene hydrogenation]. *Respublikanskaya nauchnaya konferentsiya «Innovatsionnoe razvitiye i vostrebovannost nauki v sovremennom Kazakhstane» Seriya khimicheskaya [Republican Scientific Conference «Innovative Development and Demand for Science in Modern Kazakhstan» Series Chemistry]*. Almaty, 4, 129–130.
 11. Leont'ev, L.I., Zhuchkov, V.I., Zayakin, O.V., Sychev, A.V., Mikhailova, L.Yu. (2022). Potential for obtaining and applying complex niobium ferroalloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-1-10-20>
 12. MacIntosh, K., Beaumont, S. (2020). Nickel-catalysed vapour-phase hydrogenation of furfural: Insights into reactivity and deactivation. *Topics in Catalysis*, 63, 15–18. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01341-9>
 13. Masenova, A.T. (2008). Gidrirovaniye aromaticheskikh uglevodorodov dlya polucheniya ekologicheskii chistykh topliv. [Hydrodearomatization of aromatic hydrocarbons for the production of environmentally friendly fuels] *Izvestiya Natsional'noy akademi nauk Respubliki Kazakhstan. [Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan]*
 14. Mejia, H., Vogt, C., Weckhuysen, B.M. (2020). Stable niobia-supported nickel catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide to hydrocarbons. *Catalysis Today*, 343, 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.036>
 15. Pina, G., Louis, C., Keane, M. (2005). Nickel particle size effects in catalytic hydrogenation and hydrodechlorination: Phenolic transformations over nickel/silica. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3. <https://doi.org/10.1039/B212407F>
 16. Popova, N.M., Salakhova, R.Kh., Shapovalov, A.A., Umbetkaliev, A.K., Dosumov, K.D., Tungatarova S.A. (2008). Termodesorbtsiya vodoroda iz Ni-Cu-Cr katalizatora na modifitsirovannom tseriem. Kinetika i kataliz. [Thermal Desorption of Hydrogen from a Ni–Cu–Cr Catalyst Supported on Cerium-Modified Carrier] *Kinetics and Catalysis*, 50, 567–576. <https://doi.org/10.1134/S0023158406060140>
 17. Prakash, M., Mahalakshmy, R., Krishnamurthy, K. (2017). Nickel based catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde – influence of support phases. *European Chemical*

Bulletin, 6(3). <https://doi.org/10.17628/ecb.2017.6.125-131>

18. Satybaldieva, N.K., Kedelbaev, B.Sh., Қыdasova, D.E. (2008). Alyumo-nikeldi katalizatorlar fiziko-khimiya kasiyterin zertteu [Study of the physicochemical properties of alumino-nickel catalysts. In *Proceedings of the VIII Satbayev International Scientific Conference*. https://www.rusnauka.com/17.2015/Chimia/8_194809.doc.htm
19. Sheldon, G.S., Ding, E., Park, C., Keane, M.A. (2016). Vapor phase hydrogenation of phenol over silica supported Pd and Pd-Yb catalysts. *Catalysis Communications*, 3, <https://doi.org/10.1134/S0023158416010110>
20. Subotin, V.V., Ivanytsya, M.O., Terebilenko, A.V. (2023). Air-stable efficient nickel catalyst for hydrogenation of organic compounds. *Catalysts*, 13(4), <https://doi.org/10.3390/catal13040706>
21. Sunil Kumar, T. (2024). Valorization from waste: Combined reduction of chromite ore processing tailing and sub-grade manganese ore to produce 200 series stainless steel scrap. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 41, 297–309. <https://doi.org/10.1007/s42461-024-00915-5>
22. Tashkaraev, R.A., Kedelbaev, B.Sh., Makhmudov, Z.U., Ormanova, A.B. (2020). Promotirovannye ferrosplavami nikel'evye katalizatory dlya gidrirovaniya benzola [Nickel catalysts promoted with ferroalloys for benzene hydrogenation]. *Chemical Journal of Kazakhstan*, 4, 60–69.
23. Tashkaraev, R.A., Kedelbaev, B.Sh., Makhmudov, Z.U., Ormanova, A.B. (2020). Promotirovannye ferrosplavami nikel'evye katalizatory dlya gidrirovaniya benzola. *Chemical Journal of Kazakhstan* [Nickel catalysts promoted with ferroalloys for benzene hydrogenation]. *Vestnik Natsional noy akademii nauk Respubliki Kazakhstan* [Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan].
24. Zakarina, N.A., Djumabaeva, L.S., Akulova, G.V. (2020). Synthesis of nanosized Pd-catalysts on activated and Al–Zr-pillared montmorillonite and their catalytic behavior in the isomerization of n-hexane. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(7). <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17867>

Prospects of using ferroalloy catalysts in chemical technology

Nurgul Satybaldieva, Aknur Berkinbayeva, Zhanar Yessenbayeva, Sandugash Abilkasova, Saule Almagambetova

Abstracts. This article examines the chemical stability and catalytic activity of ferroalloy catalysts, which are widely used in the metallurgy and petrochemical industries.

The purpose of this study is to determine the catalytic activity of cobalt catalysts with ferroalloy additives in the production of xylitol, and to consider the scientific and technical foundations of effective technologies for the production of methylcyclohexane from toluene. In addition, the physicochemical, structural, and adsorption characteristics of nickel compounds modified with ferroalloys were determined.

The main relevance of the work in the article is the introduction of ferroalloys into the composition of binary nickel catalysts, allowing them to be simultaneously updated with several metals contained in ferroalloys and prepared according to their chemical composition, and the stability and efficiency of the catalysts were significantly increased. The choice of the nature and amount of alloying metals in production is based on the classification of modified compounds. Nickel catalysts are introduced into the metal ferroalloy in the form of pieces or powders, which are obtained at the melting temperature as a result of an exothermic reaction, and also have a significant effect on the quantitative and qualitative composition.

In this aspect of the article, the selectivity of the catalysts plays an important role, since it allows for the synthesis of the desired products in a high-purity state and reduces the formation of by-products. The possibility of obtaining methylcyclohexane in a high-purity state and high yield by hydrogenation of toluene on cast nickel catalysts upgraded with ferrotitanium manganese (FTiMn),

ferromanganese (FTmn), and ferromolybdenum manganese (FTmoMn) ferroalloys was demonstrated.

Based on the results obtained, the studied catalysts were Ni-Al-FTmn>Ni-Al-FTmoMn>Ni-Al-FTiMn.Co-(70% Al). In conclusion, it was determined that the service life of Ni-Al-ФMn and Ni-Al-ФMoMn catalysts is twice as long as that of Ni-Al-TiMn catalysts used in production until now.

Keywords: metal ingots, synthesis, ferroalloys, catalyst, modified, aromatic compounds.

Перспективы использования ферросплавных катализаторов в химической технологии

Нургуль Сатыбалдиева, Акнур Беркинбаева, Жанар Есенбаева, Абилкасова Сандугаш, Сауле Алмагамбетова

Аннотация. В статье исследуется химическая стабильность и каталитическая активность ферросплавных катализаторов, широко используемых в металлургической и нефтехимической промышленности.

Целью исследования является определение каталитической активности кобальтовых катализаторов с добавками ферросплавов в производстве ксилита и научно-техническое обоснование эффективных технологий получения метилциклогексана из толуола. Кроме того, были определены физико-химические, структурные и адсорбционные характеристики никелевых связок, модифицированных ферросплавами.

Основная актуальность работы в статье заключается во введении в состав бинарных никелевых катализаторов ферросплавов, что позволяет одновременно обновлять их несколькими металлами, содержащимися в ферросплавах и приготовленными по их химическому составу, в результате чего создаются каркасные катализаторы на основе никеля, что существенно повышает стабильность и эффективность работы катализаторов. Выбор природы и количества легирующих металлов в производстве основан на классификации модифицируемых соединений. Никелевые катализаторы вводятся в металлический ферросплав в виде кусков или порошков и получают при температуре плавления в результате экзотермической реакции, а также оказывают существенное влияние на его количественный и качественный состав.

В этом аспекте статьи селективность катализаторов играет важную роль, так как она позволяет синтезировать целевые продукты высокой чистоты и снижает образование побочных продуктов. Показана возможность получения метилциклогексана высокой чистоты и с высоким выходом гидрированием толуола на литых никелевых катализаторах, модернизированных ферросплавами ферротитанмарганец (FTiMn), ферромарганец (FMn) и ферромолибденмарганец (FMoMn).

На основании полученных результатов исследованными катализаторами являются Ni-Al-ФMn>Ni-Al-ФMoMn>Ni-Al-ФTiMn.Co-(70% Al). В заключение установлено, что срок службы катализаторов Ni-Al-ФMn и Ni-Al-ФMoMn в два раза превышает срок службы катализаторов Ni-Al-TiMn, используемых в производстве до настоящего времени.

Ключевые слова: слитки металлов, синтез, ферросплавы, катализатор, модифицированные, ароматические соединения.