

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 55 – 64

UDC 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

A.Nalibayeva¹, L.R.Sassykova^{1,2}, G.N.Kotova¹, I.O.Bogdanova¹

¹ JCC «D. V. Sokol'skii Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan;

² al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

e-mail: larissa.rav@mail.ru

SYNTHESIS AND TESTING OF THE STABLE TO POISONS ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS ON THE METAL BLOCKS FOR REDUCTION OF NITROGEN OXIDE BY HYDROCARBONS

Abstract. The aim of work was development of the catalysts supported on metal block carriers for cleaning of exhaust gas of motor transport, in particular for decrease in content of nitrogen oxides. Stability of the carrier and active phase of the catalysts supported on the metal blocks to poisons : to SO₂, oxygen, water vapour, is investigated. Into structure of the secondary carrier zeolites : ZSM-5 (module-30), NaY, KB-1, HY, zeokar were entered. For poisons resistance of catalysts was also entered into the composition of the carrier or the modified natural clinoptilolite of Shankanaysky field (5%) or H-form of NAY zeolite. The composition of active metal was modified by Pt, Co, Ni, Mn, Fe - both individually and in mixtures. For catalysts based on Fe, supported on zeolites of different types, the greatest degree of NO_x conversion (100% at 500 ° C) is achieved on the carrier with addition of H form of NaY zeolite. The composition of active metal was modified by Pt, Co, Ni, Mn, Fe - both individually and in mixtures. For catalysts based on Fe, supported on zeolites of different types, the greatest degree of NO_x conversion (100% at 500°C) is achieved on the carrier with addition of H form of NaY zeolite. The experiments were carried out to study the possibility of NO interaction with the soot deposited on the catalysts block. It is found that the inhibition effect of the reaction of SO₂ occurs both in the presence of oxygen and in the absence thereof. The introduction in the content of a secondary carrier of Shankanay deposit clinoptilolite increases the stability of the catalyst to poisoning by poisons. The Ni-Mn catalyst with an additive of 0,1%(weight.) of Pt is the most resistant to oxygen influence. In the presence of water vapor extent of transformation of nitrogen oxide on the catalysts which aren't promoted by Pt decreases to zero whereas the catalysts promoted by 0,1% of Pt (weight.) kept higher activity during 50 h experiment.

Keywords: catalyst, zeolite, nitrogen oxide, exhaust gases, motor transport, catalyst poisons

УДК 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

А.М.Налибаева¹, Л.Р.Сасыкова^{1,2}, Г.Н.Котова¹, И.О.Богданова¹

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан;

²Казахский Национальный Университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ К ЯДАМ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОКАХ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ

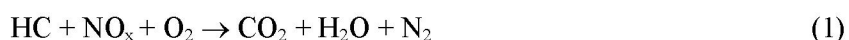
Аннотация. Целью работы являлась разработка катализаторов, нанесенных на металлические блочные носители, для очистки выхлопных газов автотранспорта, в частности, для снижения содержания оксидов азота. Исследована устойчивость носителя и активной фазы катализаторов, нанесенных на металлические блоки, к ядам: к SO₂, кислороду, водяным парам. В состав вторичного носителя вводили цеолиты: ZSM-

5(модуль-30), NaY, KB-1, HY, цеокар. Для устойчивости катализаторов к ядам в состав носителя вводили также или модифицированный природный клиноптилолит Шанканайского месторождения (5%) или H-формы цеолита NaY. Состав активного металла модифицировали Pt, Co, Ni, Mn, Fe - как в отдельности, так и в смесях. Для катализаторов на основе Fe, нанесенного на цеолиты разного вида, наибольшая степень превращения NO_x (100% при 500°C) достигается на носителе с добавкой H-формы цеолита NaY. Проведены опыты по исследованию возможности взаимодействия NO с сажей, нанесенной на блочные катализаторы. Установлено, что эффект торможения реакции SO₂ проявляется как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии. Введение в состав вторичного носителя клиноптилолита Шанканайского месторождения увеличивает устойчивость катализаторов к отравлению ядами. Наиболее устойчив к воздействию кислорода Ni-Mn катализатор с добавкой 0,1% Pt (вес.). В присутствии водяных паров степень превращения оксида азота на катализаторах, не промотированных Pt, снижается до нуля, тогда как катализаторы, промотированные 0,1 % Pt (вес.) сохраняли более высокую активность в течение 50 ч. эксперимента.

Ключевые слова: катализатор, цеолит, оксид азота, выхлопные газы, автотранспорт, каталитические яды.

Введение. Оксиды азота присутствуют в составе выхлопных газов в виде окиси и двуокиси азота. Образуются они в результате реакции между атмосферным азотом и кислородом или водяным паром при высоком давлении (28-35 атм.) и температуре 540-650°C во время каждого сжатия в цилиндрах. Топливо непосредственно в этой реакции не участвует. Оксиды азота очень ядовиты. В наиболее типичных случаях отравление оксидами азота начинается легким кашлем, который через некоторое время проходит. При относительно высоких концентрациях раздражение дыхательных путей увеличивается: наблюдается сильный кашель, иногда головная боль, рвота и т.д. При отравлении двуокисью азота характерен отек легких с последующей бронхопневмонией. При некоторых условиях погоды возможна фотохимическая реакция, способствующая образованию из оксидов азота веществ, разъедающих слизистую оболочку глаз, а также растения и даже резину. Оксиды азота по действию на человеческий организм являются наиболее токсичными компонентами выхлопных газов, и их обезвреживание путем каталитического разложения или восстановления приобретает особенное значение [1-4].

Загрязнение атмосферы выхлопными газами, содержащими оксиды азота (NO_x, NO, NO₂) является в настоящее время глобальной проблемой. Идеальным катализатором для снижения уровня NO_x в богатых кислородом средах до норм стандартов мог бы быть катализатор разложения NO₂ на N₂ и O₂. Но на сегодняшний день таких катализаторов не существует, поэтому альтернативой является добавление автомобильного топлива к выхлопным газам и каталитическое восстановление NO_x по реакции :



Этот тип реакции открыт в конце 70-начале 80-х годов XX-века и изучается весьма интенсивно применительно к очистке выхлопных газов от оксидов азота. В качестве катализаторов восстановления NO_x используются минералы, шпинели, силикаты, оксид алюминия и различного рода цеолиты с введенными в них методом ионного обмена или нанесением на поверхность переходными, редкоземельными или благородными металлами. Однако до настоящего времени все ещё не получено достаточно активного и стабильного катализатора. Существование прочного катализатора восстановления NO_x с помощью углеводородов, образующихся в двигателе автомобиля при температуре выше, позволило бы резко снизить вредность выбросов дизельных, а также бензиновых двигателей, работающих на бедных топливных смесях. Снижение содержания оксидов азота, выбрасываемых в атмосферу в составе топочных газов электростанциями и промышленными предприятиями и выхлопных газов автотранспорта - один из важных и актуальных аспектов в решении экологической проблемы загрязнения окружающей среды [5-7]. Наиболее эффективный метод извлечения оксидов азота из продуктов горения различных видов топлива, промышленных отходов, выхлопных газов автотранспорта является процесс восстановления оксидов азота до инертного газообразного азота посредством реакции с редуцирующим агентом с использованием технологии селективного каталитического восстановления (СКВ) [8,9]. В таком процессе возможно восстановление оксидов азота до 88-90% и более. Охрана окружающей среды от промышленных и транспортных загрязнений ежедневно ставит перед человечеством требования к улучшению методов синтеза катализаторов нейтрализации и очистки газовых выбросов от вредных примесей. Наиболее эффективным

средством очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания автомобилей является каталитический способ. В качестве катализаторов окисления CO, углеводородов и разложения оксидов азота, в основном, используются благородные металлы на носителях, которые обладают высокой каталитической активностью, термостойкостью к ядам. Монолитные блоки - наиболее подходящие носители катализаторов, используемых для решения экологических проблем благодаря их техническим характеристикам : развитой поверхности, низкому перепаду давления, высокой термической и механической устойчивости, легкости расположения в реакторе и возможности использования их в роли подложки для вторичного носителя катализатора [10]. Природные цеолиты (мордениты, клиноптилолиты) проявляют заметную активность в процессах селективного восстановления оксидов азота низшими углеводородами. Декатионирование этих минералов значительно увеличивает их удельную поверхность, изменяет кислотные свойства, значительно повышает активность [11]. Производство высокоэффективных катализаторов и применение их для снижения токсичных выбросов позволит значительно улучшить состояние воздуха. Таким образом, разработка физико-химических основ и создание новых эффективных и стабильных катализаторов для очистки выхлопных газов является актуальной проблемой в области катализа для охраны окружающей среды. В ходе каталитической реакции катализатор может быть отравлен, даже если реактивная система содержит лишь незначительную концентрацию яда. Специалистами интенсивно изучается отравляющее влияние каталитических ядов на свойства катализаторов : водяного пара и SO₂ [12]. Отравления серой - это один из наиболее важных факторов в уменьшении каталитической активности катализатора. Целью работы являлось приготовление катализаторов на металлических блочных носителях и изучение их активности в реакции восстановления оксида азота углеводородом (пропаном), в процессах полного окисления NO_x, CO, C₃H₈ и реакции NO_x+C₃H₆+O₂. Определение устойчивости носителя и активной фазы катализаторов, к каталитическим ядам: SO₂, кислороду и водяным парам, в процессах очистки выхлопных газов.

Экспериментальная часть

В работе использовали катализаторы на металлических блоках. Синтез катализаторов проводили по методике, разработанной авторами настоящей статьи [13-17]. Использовали жаростойкую фольгу толщиной 50 мкм, которую гофрировали. На гладкий лист фольги накладывали лист гофрированной фольги, затем листы сворачивали в блок и соединяли контактной сваркой на концах. На приготовленные таким образом блочные металлические носители с сотовой структурой каналов наносился вторичный носитель, который представлял из себя суспензию из солей алюминия с различными добавками. Далее после стадий сушки и прокаливания проводилось нанесение активных компонентов катализатора на металлический блок. Нанесенные соли металлов разлагались с образованием оксидов металлов на поверхности блочных носителей. На рисунке 1 показаны образцы катализаторов на металлических блоках.

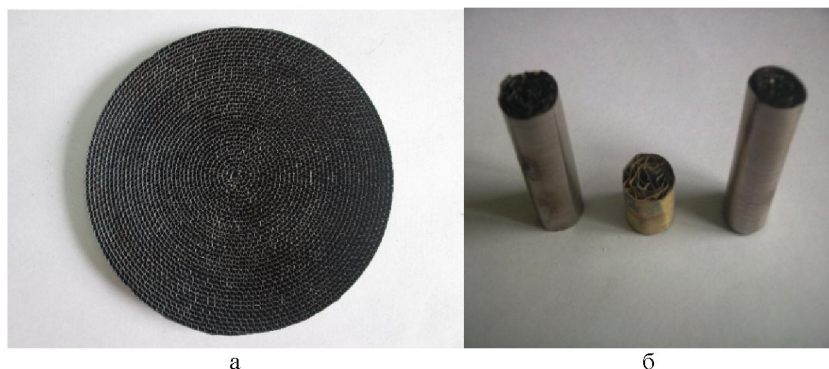


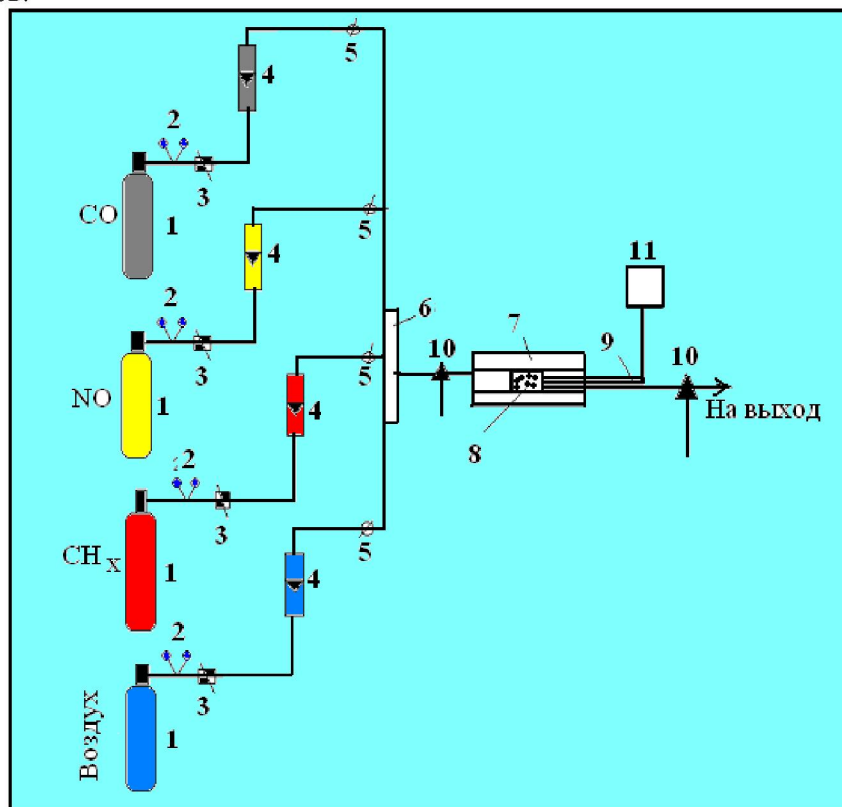
Рисунок 1 - Катализаторы на металлических блочных носителях: а- поперечное сечение полноразмерного образца для испытаний в реальных условиях эксплуатации, б- общий вид образцов для лабораторных испытаний

При селективном восстановлении NO углеводородами в присутствии кислорода одним из важных факторов, определяющих активность, являются кислотные свойства катализаторов [18]. Учитывая этот фактор, во вторичный носитель металлического блока вводили добавки цеолитов,

таких как ZSM-5(модуль-30), NaY, KB-1, HY, цеокар, которые влияют на кислотные свойства носителя. Для придания катализаторам устойчивости к ядам, в частности, к сере, в состав носителя вводили также или модифицированный природный клиноптиллолит Шанканайского месторождения (5%) или высококремнеземный цеолит ZSM-5, или H-формы цеолита NaY. Химический состав исходной клиноптиллолит-содержащей породы (% вес): SiO_2 -65; Al_2O_3 -6; Fe_2O_3 -4; Na_2O_3 -0,3; K_2O_3 -0,5. Для улучшения состава вторичного носителя и наносимой на носитель активной фазы катализатора варьировались природа металлов, их концентрация на носителе, исходные соединения, из которых получали активную фазу катализатора (нитраты, ацетаты, гетерополисоединения), а также условия проведения каталитической реакции. При приготовлении модифицированного клиноптиллолита для декатионирования и деалюминирования исходный образец обрабатывали растворами 0,25-5,0 н серной кислоты в течение 3 часов при температуре 100°C и соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, затем отмывали дистиллированной водой и добавляли 0,2 н раствор хлористого аммония. Далее образцы прокаливали при температуре 550°C в течение 4 часов в атмосфере воздуха. Проводили также обработку цеолита NaY водяным паром с целью определения изменений в каркасе цеолита, его состав и состояние элементов, а также активность в реакции восстановления оксида азота углеводородами.

В состав катализаторов в качестве легирующих добавок вводили платину, кобальт, никель, марганец, железо, а также их смеси. Содержание активных металлов варьировали в пределах 0,05-2,0 % вес. Поверхность катализаторов по БЭТ составляла $4,8 \text{ м}^2/\text{г}$ - $15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Целью работы являлась разработка катализаторов, нанесенных на металлические блочные носители, для очистки выхлопных газов автотранспорта, в частности, для снижения содержания оксидов азота. Исследование устойчивости носителя и активной фазы катализаторов, нанесенных на металлические блоки, к ядам: к SO_2 , кислороду, водяным парам, в процессах очистки выхлопных газов.



1- Газовый баллон; 2- Манометр; 3- Вентиль тонкого регулирования; 4-Ротаметр;
5- Кран; 6- Смеситель; 7- Система обогрева; 8- Катализатор; 9- Термопара;
10- Отборники проб до и после катализатора; 11 – ИРТ.

Рисунок 2- Проточная каталитическая установка с трубчатым реактором интегрального типа

Реакция восстановления оксида азота углеводородами изучалась в проточной установке (рис.2) при атмосферном давлении. Установка состоит из баллонов (1), содержащих исследуемые газы (углеводороды, оксид углерода, оксид азота, азот). В систему подается воздух, газы подаются из баллонов, через вентили тонкой регулировки (3) поступают на ротаметры (4), откалиброванные индивидуально под каждый газ и предназначенные для регулировки скорости подачи газа, который затем подается в смеситель (6), где газы перемешиваются и поступают в кварцевый реактор (7) диаметром 10 мм. Реактор обогревается трубчатой печью, температура в котором измеряется хромель-алюмелевой термопарой (9). Температура в реакторе регулируется прибором ИРТ (11), откалиброванным по э.д.с. термопары.

Порядок проведения эксперимента был следующий. Перед испытанием образец катализатора выдерживали в реакторе в течение 30 мин. в потоке реакционной смеси при 500°C. После этого температуру газа снижали до заданных значений и определяли степень превращения NO и углеводорода. Фиксировали также возможное образование CO в ходе реакции. Об активности катализаторов судили по степени превращения NO и углеводорода.

Оксид азота (NO) получали в водных растворах по реакции :

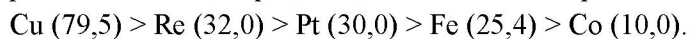


Анализ углеводородов и оксида углерода до и после реактора проводился на хроматографах 3700, "Кристалл-2000", ЦВЕТ-500 с пламенно-ионизационным детектором. Анализ оксидов азота проводился на газоанализаторах ОПТОГАЗ-500.3 и ГИАМ-14.

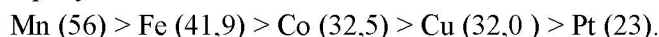
Результаты и их обсуждение

Проводилась работа по подбору и оптимизации составов и определение активных блочных металлических катализаторов в процессе селективного восстановления низких концентраций оксидов азота (0,02 - 0,04 об. %) углеводородами (пропиленом, пропан - бутаном) в большом избытке кислорода (0,3 - 10 % об.).

Для катализаторов на основе Fe, нанесенного на цеолиты разного вида, наибольшая степень превращения NO_x (100% при 500°C) достигается на носителе с добавкой H-формы цеолита NaY. По степени превращения NO_x (%) катализаторы с носителем, модифицированным добавкой H-формы цеолита NaY, при 350°C и концентрации O₂ - 3 % об. можно расположить в ряд :



В аналогичных условиях активность этих же металлов (степень превращения NO_x (α_{NO}, %) на носителе Al₂O₃ снижается в ряду:



Полученные результаты свидетельствуют о том, что каталитическая активность изученных металлов в этой реакции не является простой функцией кислотности носителя.

Как известно, сажа и оксиды азота (NO)_x являются побочными продуктами горения на воздухе любого углеродсодержащего материала, загрязняющего атмосферу, способны к химическому взаимодействию друг с другом и окружающей средой. Основными продуктами взаимодействия сажи с NO₂ является CO₂ и NO :



В связи с этим были проведены опыты, в которых исследовалась возможность взаимодействия NO с сажей, нанесенной на блочные катализаторы. Сажа была отобрана при помощи фильтра из выхлопных газов автобусов и нанесена на поверхность блока из спиртовой суспензии с последующей сушкой при 40°C. Катализатор с нанесенной на него сажей испытывали в среде NO + Ag и NO + O₂ + Ag при температурах 100 - 500°C и V_{об} = 25·10³ ч⁻¹.

Данные ИКС подтверждают наличие в саже выхлопных газов остатков органических и серосодержащих соединений. При взаимодействии катализатора с газовой смесью NO + Ag с повышением температуры от 100 до 500°C наблюдалось уменьшение содержания NO от 195 ppm до 113 ppm, вероятно, за счет взаимодействия NO с нанесенной сажей. В продуктах реакции присутствовали также следовые количества оксида углерода, образующегося при окислении углерода в присутствии недостаточного количества кислорода. При прохождении газовой смеси, содержащей NO+O₂+Ag через углеродсодержащий металлический блок, с повышением

температуры от 100 до 300°C наблюдалось превышение количества NO над исходным (от 260 ppm исходной смеси до 293 ppm при 100 - 300°C), а затем с увеличением температуры от 300 до 500°C-снижение содержания NO. Наблюдавшееся превышение, по-видимому, связано с тем, что образовавшийся диоксид азота (NO₂) в смеси с NO при прохождении через катализатор с сажей при 100 - 300°C сначала восстанавливается до NO, в результате чего и наблюдается превышение содержания NO над исходным количеством, а при дальнейшем росте температуры от 300 до 500°C происходит восстановление до N₂.

В работе изучена активность свежеприготовленного и отработанного в присутствии SO₂ (после длительных испытаний в течение 50 часов) катализаторов в процессе СКВ. Методом РФЭС установлено, что в спектрах отработанного катализатора имеются интенсивные полосы, характерные для 2-р-электронов серы, концентрация которой сопоставима с концентрацией активного металла [19, 20]. РФЭС-исследования подтвердили, что причиной снижения активности платиносодержащих катализаторов в процессе очистки продуктов сгорания топлива является накопление сернистых соединений. Эффект снижения реакции превращения SO₂ проявляется как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии. Максимальную активность в реакции показали предварительно обработанные кислотой образцы катализаторов. Эти образцы катализаторов оказались более устойчивыми к воздействию диоксида серы. Активность предварительно обработанных кислотами образцов катализаторов в присутствии SO₂ в реакционной смеси даже немного выше, чем в его отсутствие. В таблице 1 приведены данные о кислотных свойствах образцов клиноптилоллита, полученные методом термопрограммированной десорбции аммиака. Обработка образца более разбавленной кислотой (0,25-0,5 н) приводит к увеличению концентрации сильных кислотных центров, при этом увеличивается активность этих образцов в СКВ-процессе.

Результаты эмиссионного спектрального анализа образцов, обработанных серной кислотой различной концентрации, показали различную степень деалюминирования, то есть снижение суммарной концентрации кислотных центров связано со значительным уменьшением содержания Al₂O₃ в клиноптилоллите, обработанного серной кислотой.

Таблица 1-Свойства природного клиноптилоллита, обработанного серной кислотой с различной концентрацией

Образец (обработка серной кислотой)	Концентрация кислотных центров, ммоль/г			Активность в процессе взаимодействия NO-C ₃ -C ₄ , %
	240-250 °C	450-570 °C	Суммарная концентрация	
НМ	0,57	0,42	0,99	24
НМ (0,50)	0,63 (0,77)	0,53 (0,56)	1,16 (1,33)	70
НМ (2,50)	0,65	0,55	1,20	48
НМ (6,00)	0,38	0,25	0,63	25

Таблица 2 – Изменение активности Н-формы природного клиноптилоллита в СКВ-процессе при различных условиях модифицирования

№ образца	Концентрация серной кислоты	Степень деалюминирования, %	Степень превращения NO, % (деалюминированные образцы)	Степень превращения NO % (активированные образцы)
1	6,0	38,5	12,5	25,0
2	2,0	31,1	30,0	43,0
3	1,0	23,2	38,0	42,0
4	0,5	13,7	46,0	70,0
5	0,25	5,9	-	62,0

Максимальную активность показали Н-формы природного клиноптилоллита, при обработке которых применяли 0,25-0,5 н растворы серной кислоты. Вероятно, существует зависимость между концентрацией H₂SO₄, используемой для обработки катализаторов, и активностью полученного катализатора в процессе (табл.2). Активность Н-формы образцов природного клиноптилоллита,

при модифицировании которого использовали растворы серной кислоты различной концентрации, прямо пропорционально увеличивает активность катализатора с уменьшением концентрации серной кислоты. При модифицировании вторичного носителя клиноптиллолитом H-формы Fe- и Co-содержащими компонентами установлено постоянство активности этих катализаторов в реакционных смесях с SO_2 при восстановлении NO.

Методами ИКС, РФА и спектрально - эмиссионным изучено влияние обработки цеолита NaY водяным паром на изменения в каркасе цеолита, его состав и состояние элементов. Исследования методом РФА показали, что исходная форма цеолита NaY содержит аморфную составляющую и сформированный каркас, что проявляется в не высоких интенсивностях пиков и аморфной гала с близким порядком ($3.51\text{\AA}$). Относительная степень кристалличности составила по интенсивности рефлексов ($3.79\text{\AA}$) ($3.32\text{\AA}$), 50% сформированный каркас и 50% аморфная часть. Параметры кристаллической решетки рассчитывали по характерным рефлексам цеолита NaY ($3.79\text{\AA}$) ($3.32\text{\AA}$). С увеличением степени деалюминирования при $T=300^\circ\text{C}$ элементарная ячейка увеличивается с $24,8205\text{\AA}$ до $24,9067\text{\AA}$, при $T=300^\circ\text{C}$ и 5 ч. деалюминирования происходит уменьшение элементарной ячейки до $24,8790\text{\AA}$. При $T=600^\circ\text{C}$ при варьировании времени деалюминирования параметры возрастают от $24,8205\text{\AA}$ до $24,9107\text{\AA}$ за 2 часа, затем происходит уменьшение элементарной ячейки до $24,8608\text{\AA}$. По - видимому, деалюминирование образца вызывает изменения в структуре цеолита вследствие протекания процессов - выхода алюминия из решетки с образованием структурного дефекта и «залечивания» дефекта кремнием. Вышедший из каркаса алюминий может присутствовать в цеолите в виде гидроксилсодержащих катионов, компенсирующих заряд решетки, а также нейтральных внеструктурных соединений в виде полимерных гидроксо - и оксоалюминиевых ассоциатов. С увеличением продолжительности деалюминирования протекает гидролиз части связей каркасного алюминия в составе мостиковых группировок Si-O-Al (мостиковый алюминий) с образованием концевых гидроксильных групп Si-OH и Al-OH без выхода алюминия из каркаса, а также образование внеструктурных соединений алюминия. В процессе деалюминирования в ИК-спектрах наблюдаются характерные изменения: полоса поглощения двойных шестичленных колец смещается к 595 см^{-1} , при этом относительная интенсивность полосы уменьшается. Количество атомов алюминия в элементарной ячейке каркаса и параметр элементарной ячейки (a_0) определяли по положению полосы симметричных валентных колебаний связей T-O (где T=Si, Al) в области $\nu=745\text{ см}^{-1}$. Слабое плечо полосы поглощения 695 см^{-1} деалюминированного цеолита NaY образцов 2;3;6;7 трансформируется и сдвигается в низкочастотную область. Максимум полосы симметричных внешних колебаний связей Si-O и Al-O смещается к частоте 850 см^{-1} . Это смещение сопровождается ростом относительной интенсивности полосы при некотором сужении. Соотношение интенсивностей полос косвенно свидетельствует о невысокой степени кристалличности образцов. При деалюминировании NaY, обладающего удельной поверхностью 154,14, наблюдается уменьшение удельной поверхности. При деалюминировании при $T=600^\circ\text{C}$ в течение 1,0 или 2,0 (3,0) часов в образцах происходит уменьшение удельной поверхности с 154,14 до $54,90\text{ м}^2/\text{г}$, при увеличении времени деалюминирования (4,5 ч.) удельная поверхность возрастает до $86,45\text{ м}^2/\text{г}$. В образцах, деалюминированных паром, характер распределения кристаллитов алюминия сохраняется, т. е. Поверхностные слои остаются обогащенные кремнием. Различие в содержании кремния и алюминия на поверхности и в объеме несколько увеличивается с возрастанием времени деалюминирования. При этом образуются большие полости внутри кристалла цеолита, что приводит к возникновению бидисперсной структуры. Полученные в работе результаты физико-химических исследований катализаторов и носителей согласуются с литературными данными [18-20].

В работе также исследовано влияние кислорода на активность и устойчивость катализаторов. В присутствии 3% кислорода на катализаторах наблюдается резкое возрастание активности при повышении от 200° к 300°C , особенно заметное для Co+Mn и Ni+Mn. Повышение содержания кислорода до 10% снижает эффективность катализаторов. Влияние кислорода заметно проявилось в интервале температур $250\text{--}300^\circ\text{C}$ (таблица 3). Наиболее устойчив к воздействию кислорода - Ni-Mn-катализатор, промотированный 0,1 вес. % Pt.

Таблица 3 – Степень превращения оксида азота пропан-бутановой смесью при различных температурах и концентрациях кислорода

Катализатор	Степень превращения оксида азота, % при различном содержании кислорода (%)							
	3,0		5,0		7,0		10,0	
	250°C	300°C	250°C	300°C	250°C	300°C	250°C	300°C
Ni+Mn+Pt	65,0	75,0	62,0	70,0	40,0	58,0	12,0	25,0
Co+Mn+Pt	69,0	75,0	23,0	65,0	0,0	35,0	0,0	20,0
Fe+Mn+Pt	71,0	80,0	0,0	38,0	0,0	16,0	0,0	0,0
Co+Mn	23,0	72,0	0,0	32,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni+Mn	35,0	88,0	0,0	38,0	0,0	10,0	0,0	0,0
Fe+Mn	52,0	60,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0

В выхлопных газах автотранспорта в процессе сжигания топлива образуется водяной пар, поэтому в работе были проведены исследования устойчивости синтезированных катализаторов к водяному пару, содержание которого составляло 5% в азоте. Добавление в газовую смесь водяного пара осуществлялось с помощью сатуратора, выдерживаемого при 50°C в термостате и откалиброванного по изменению объема воды при постоянной скорости подачи через него азота. При добавлении водяных паров некоторые катализаторы резко снизили свою активность (таблица 4).

Таблица 4 – Изменение активности катализаторов, обработанных водяным паром и в отсутствие водяного пара, в реакции восстановления оксида азота пропиленом при 5% содержании кислорода

Образцы катализаторов	Степень превращения NO при различных температурах		
	300°C	400°C	500°C
Ni+Mn+Pt	70,0	80,0	73,0
Ni+Mn+Pt (H ₂ O)	64,0	71,0	61,0
Co+Mn+Pt	65,0	77,0	74,0
Co+Mn+Pt (H ₂ O)	54,0	58,0	49,0
Fe+Mn+Pt	38,0	52,0	50,0
Fe+Mn+Pt (H ₂ O)	30,0	47,0	40,0
Co+Mn	32,0	54,0	47,0
Co+Mn (H ₂ O)	28,0	29,0	22,0
Ni+Mn	38,0	53,0	50,0
Ni+Mn (H ₂ O)	32,0	51,0	48,0
Fe+Mn	25,0	42,0	40,0
Fe+Mn (H ₂ O)	0,0	10,0	4,0

В присутствии водяных паров при 400°C активность данных катализаторов становилась неустойчивой. Так, например, при 300°C на катализаторах, не промотированных Pt, степень превращения оксида азота снижалась до нуля, в то время, как в отсутствие водяных паров на этих катализаторах степень превращения оксида азота достигала 30-38%. Co-Mn и Ni-Mn-катализаторы, промотированные 0,1%Pt, сохраняли более высокую активность, которая не снижалась в течение 50-ти часового эксперимента. Результаты эксперимента показали, что отравление водяным паром обратимо, и катализаторы вновь активируются путем прогрева при температуре 300° в токе сухого воздуха в течение 4 часов.

Выводы

Разработаны катализаторы, нанесенные на металлические блочные носители, для очистки выхлопных газов автотранспорта, в частности, для снижения содержания оксидов азота. Исследована устойчивость носителя и активной фазы катализаторов, нанесенных на металлические блоки, к ядам: к SO₂, кислороду, водяным парам. В состав вторичного носителя вводили цеолиты: ZSM-5(модуль-30), NaY, KB-1, HY, цеокар. Для устойчивости катализаторов к ядам в состав носителя вводили также или модифицированный природный клиноптиллолит Шанканайского месторождения (5%) или H-формы цеолита NaY. Установлено, что для катализаторов на основе Fe, нанесенного на цеолиты разного вида, наибольшая степень превращения NO_x (100% при 500°C) достигается на носителе с добавкой H-формы цеолита NaY. Проведены опыты по исследованию возможности взаимодействия NO с сажей, нанесенной на блочные катализаторы. Данные РФЭС свежеприготовленного и отработанного (после длительных

испытаний 50 часов) катализаторов показали, что причина снижения активности Pt-содержащих катализаторов в процессе очистки продуктов сгорания топлива связана с накоплением сернистых соединений. Активность катализатора, содержащего H-формы природного клиноптилолита, симбатно зависит от концентрации серной кислоты, используемой для декатионирования природного цеолита. Наиболее устойчив к воздействию кислорода Ni-Mn катализатор, промотированный 0,1 %Pt (вес.). Отравление катализаторов, промотированных Pt, водяным паром, обратимо, катализаторы активируются вновь путем прогрева при $T=300^{\circ}\text{C}$ в токе сухого воздуха в течение 4 часов. В присутствии водяных паров степень превращения оксида азота на катализаторах, не промотированных Pt, снижается до нуля, тогда как катализаторы, промотированные 0,1 % Pt (вес.) сохраняли более высокую активность в течение 50 ч. эксперимента. Введение катионов Ni и Co в H-формы клиноптилолита приводит к получению активных сероустойчивых блочных катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами. Разработаны кобальт и никель-марганцевые катализаторы, устойчивые к отравлению водяным паром и соединениями серы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review) // *Appl.Catalysis*. 7. –1983. – P.249-282.
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [3] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // *Природа*. -2001. - №1. - С.20-29.
- [4] Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Промышленно-транспортная экология. – М.: Высшая школа, 2001. – 273 с.
- [5] Калыгин В.Г. Промышленная экология. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. – 239 с.
- [6] Инженерная экология / Под ред. В. Т. Медведева. – М.: Гардарики, 2002. – 687 с.
- [7] Ахатов А. Г. Экология и международное право. *Ecology&International Law*. - М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- [8] Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. - 112с.
- [9] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [10] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide // *Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.- 2003.- Vol.221,№0.1-3.-P.131-134.
- [11] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12thInt.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [12] Lucena P., Vadillo J.M., Josema J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry//*J.Appl.Spectrosc.*, 2001, V.55, №3, P.267-272.
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. The high effective catalysts for neutralization of the exhaust gases of motor transport // *ISCS2012, Interm.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals*, 23-26 Sept.2012, Tlemcen, Algeria.- P. 121
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk 4–8 July 2007, Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. Development of the block catalysts of new generation for cleaning of exhaust gases of motor transport.// 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 71-17 July 2012. Abstract.- PP-03- 456.
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The catalysts for synthesis of dimethyl ether - new ecologically pure fuel The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)**Taipei, Taiwan**, October 13-17, 2013, P2-177, Abstracts P. 255.
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. The effective catalytic systems on the base of colloid platinum metals for oxidation of CO, methane and decomposition of nitrogen oxides //Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014. -P.181-187.
- [18] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // *Microporous and Mesoporous Mater. : Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials*. - 2002. –Vol.55, № 2. -P. 217-230.
- [19] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Cold start vehicle emission control using trapping and catalyst technology. Proceedings. Pt.B. 12thInt.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456.
- [20] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. Surface Raman spectroscopic study of NO transformation over Pd-based catalysts//*Phys.Chem.Chem.Phys*,2003, 5, №20, P.4402-4406.

REFERENCES

- [1] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review), *Appl.Catalysis*, 7, **1983**, 249-282. (In Eng.)
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [3] Inozemtsev V.L. *Priroda*, **2001**, 1, 20-29 (In Russ.).

- [4] Lukanin V.N., Trofimenko Y.V. Industrial and transport ecology. M.: Visshay shkola, 2001, 273 p. (In Rus).
- [5] Kalygin V.G. Industrial ecology. M.: MNEPU, 2000, 239 p. (In Russ).
- [6] Medvedev V.T. Engineering ecology. M.: Gardariki, 2002, 687 p. (In Russ).
- [7] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: AST-PRESS, 1996, 512 (In Russ.).
- [8] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: Izdatelstvo MNEPU, 2000, 112 (In Russ.)
- [9] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [10] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 221,1-3, 131-134(In Eng.).
- [11] Gryaznov V., Serov Ju., 12th Int.Congress on Catalysis, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)
- [12] Lucena P., Vadillo J.M., Josema J.J., J.Appl.Spectrosc., 2001, 55, 3, 267-272 (In Eng.)
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. ISCS 2012, Internn.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, Tlemcen, Algeria, 2012, 121(In Eng.)
- [14] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., Catalysis:Fundamentals and Application, Novosibirsk, 2007, Abstracts, II, 532-534 (In Eng.)
- [15] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 2012, PP.03,456 (In Eng.).
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), Taipei, Taiwan, 2013, P2-177, 255(In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S., Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources, Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014, 181-187 (In Eng.)
- [18] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Microporous and Mesoporous Mater.: Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials, 2002, 55, 2, 217-230 (In Eng.)
- [19] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R., Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456 (In Eng.)
- [20] Mamede A.S., Leclerc G., Payen E., Grimblot J., Granger P., Phys.Chem., 2003, 5, 20, 4402-4406 (In Eng.)

А.М.Налибаева¹, Л.Р.Сасыкова^{1,2}, Г.Н.Котова¹, И.О.Богданова¹

¹ Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан,

² әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

АЗОТ ОКСИДІН КӨМІРСУТЕКТЕРМЕН ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН УЛАРҒА ТӨЗІМДІ ЖӘНЕ ҚҰРАМЫНДА ЦЕОЛИТ БАР МЕТАЛЛ БЛОКТАРЫНДАҒЫ КАТАЛИЗАТОРЛАДЫҢ СИНТЕЗІ МЕН СЫНАҚТАМАСЫ

Аннотация. Жұмыстың мақсаты: автокөліктердің пайдаланылған газдарын тазартуға, соның ішінде, құрамындағы азот оксидінің мөлшерін кемітуге арналған металл блокты тасымалдаушыға отырғызылған катализаторды әзірлеу. Металл блоктарына отырғызылған катализатор тасымалдаушысы мен активтік фазаның төзімділігі мына уларға зерттелді: SO₂ газына, оттекке, су буына. Екіншілік тасымалдаушының құрамына енгізілген цеолиттер: ZSM-5(модуль-30), NaY, KB-1, HY, цеокар. Катализатордың уларға төзімділігін арттыру мақсатында тасымалдағыш құрамына біресе түрлендірілген табиғи Шанханайлық клиноптилолит (5%), біресе H-формалы NaY цеолит енгізілді. Бөлек те, қоспада да активтік металдың (Pt, Co, Ni, Mn, Fe) құрамы модификацияланды. Цеолиттің әр түріне түсірілген темірдің (Fe) негізіндегі катализаторлар үшін NO_x (500°C-та 100%) ең жоғары өзгеру дәрежесі тасымалдағышқа H-формалы NaY цеолиттің қосуы арқылы қол жеткізілді. Блоктық катализаторларға түсірілген күйе мен NO-ның әрекеттесу мүмкіндіктерін зерттеу бойынша тәжірибелер жүргізілді. SO₂ реакциясының тежелу әсері оттектен бар кезде де, жоқ кезде де байқалатыны анықталды. Екіншілік тасымалдағыш құрамына Шанханайлық клиноптилолиттің енгізілуі катализатордың улануына қарсы төзімділігін арттырды. Оттектің әсіріне неғұрлым төзімді катализатор – Ni-Mn-тің 0,1% Pt (салм.) қоспасы. Су буының қатысуында Pt-мен промоутерленбеген катализаторлардағы азот оксидінің өзгеру дәрежесі нөлге дейін төмендеді, ал өз кезегінде 0,1 % Pt (салм.) промоутерленген катализатор өзінің жоғары активтілігін 50 сағ. бойы сақтады.

Түйін сөздер: катализатор, цеолит, азот оксиді, пайдаланылған (автокөліктерден бөлінетін зиянды) газдар, автокөлік, каталитикалық улар.