

N E W S**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 177 – 185

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

L.R.Sassykova^{1,2}, A.Nalibayeva¹, I.O.Bogdanova¹¹JCC «D.V.Sokol'skii Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan;²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstane-mail: larissa.rav@mail.ru**ZEOLITE-CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS ON THE METAL
BLOCK CARRIERS FOR REDUCTION OF NITROGEN OXIDE BY
HEDROCARBONS**

Abstract. Catalysts on the basis of various metals on metal carriers with honeycomb structure of channels for neutralization of toxic gases of motor transport are prepared. Influence of the nature of the zeolites entered into structure of the secondary carrier and the promoting additives of the transition metals on activity and properties of block catalysts in reaction $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ is studied. The activity of Pd-Mo catalyst carrier is increased by modifying with cations Ce^{4+} , Zr^{4+} . Introduction of titania into the secondary carrier significantly increases the degree of reduction of nitrogen oxides with propylene. High activity has Fe-containing catalyst, modified by zeolite NaY. Degree of NO_x transformation in the studied conditions on synthesized one- and binary systems reached 80.5-100%, hydrocarbons - from 70 to 100%. The complete conversion of CO was in most cases reached.

Keywords: catalyst, exhaust gases, motor transport, the metal block carriers

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

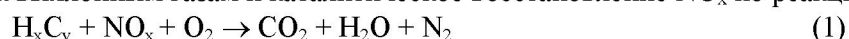
Л.Р.Сасыкова^{1,2}, А.М.Налибаева¹, И.О.Богданова¹¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского»,²Казахский Национальный Университет им.аль-Фараби**ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ**

Аннотация. Приготовлены катализаторы на основе различных металлов на металлических носителях с сотовой структурой каналов для обезвреживания токсичных газов автотранспорта. Изучено влияние природы цеолитов, вводимых в состав вторичного носителя и промотирующих добавок переходных металлов на активность и свойства блочных катализаторов в реакции $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$. Активность Pd-Mo катализаторов увеличивается при модифицировании носителя катионами Ce^{4+} , Zr^{4+} . Введение во вторичный носитель оксида титана значительно увеличивает степень восстановления оксидов азота с помощью пропилена. Высокой активностью обладает Fe-содержащий катализатор, модифицированный цеолитом NaY. Степень превращения NO_x в изученных условиях на синтезированных одно- и двух-компонентных системах достигала 80,5-100%, углеводородов- от 70 до 100%. В большинстве случаев была достигнута полная конверсия CO.

Ключевые слова: катализатор, выхлопные газы, автотранспорт, металлические блочные носители.**Введение**

При сгорании топлива в цилиндрах двигателя автомобиля образуются нетоксичные (водяной пар, углекислый газ) и токсичные вещества, являющиеся продуктами неполного сгорания.

Вредные вещества в составе атмосферных осадков попадают на землю и являются одним из источников загрязнения рек, водоемов, зеленых насаждений и почвы. В конечном итоге они попадают в питьевую воду, продукты питания [1, 2]. 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 (2,8-3,5 МПа) и температуре 813-923К 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 [3-6]. Загрязнение атмосферы выхлопными газами, содержащими оксиды азота (NO_x , NO , NO_2) 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 NO_2 на N_2 и O_2 . 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 [7, 8]. 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) [9, 10]. В таком процессе возможно восстановление оксидов азота до 88-90% и более. 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 [11]. Цеолиты проявляют заметную активность в процессах селективного восстановления оксидов азота низшими углеводородами. Декатионирование цеолитов значительно увеличивает их удельную поверхность, изменяет кислотные свойства, значительно повышает активность [12].

Проблема защиты окружающей среды от вредного воздействия автомобильного транспорта требует незамедлительного решения. Охрана окружающей среды от промышленных и транспортных загрязнений постоянно выдвигает все возрастающие требования к усовершенствованию способов приготовления катализаторов нейтрализации и очистки газовых выбросов от вредных примесей. Катализаторы нейтрализации промышленных выбросов и выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания должны иметь высокую термическую устойчивость, производительность, механическую прочность, устойчивость к ядам, макропористую структуру и низкую стоимость. Проблема создания нового поколения

катализаторов для охраны окружающей среды включает разработку катализаторной массы и технологии ее нанесения на монолитные ячеистые контакторы [13-15]. 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.

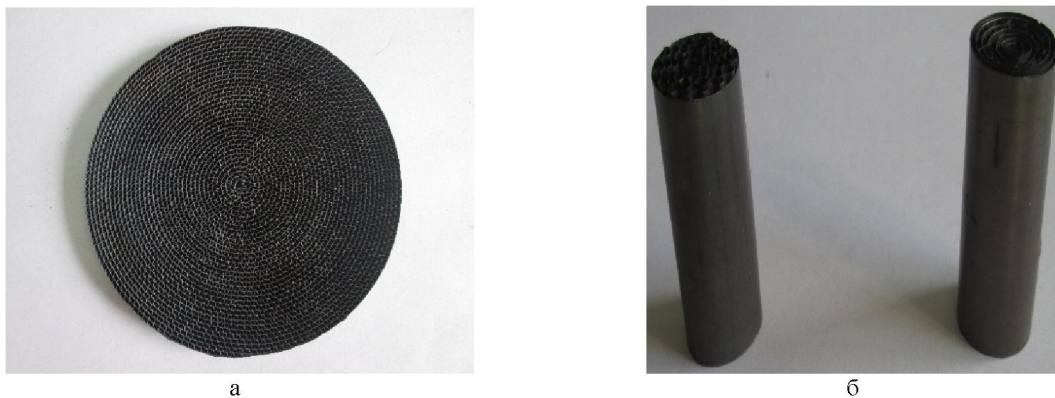
Цель работы - разработка эффективных каталитических систем на основе различных металлов на металлических носителях с сотовой структурой каналов для обезвреживания токсичных газов автотранспорта. Определение влияния природы вторичных носителей на активность и свойства блочных катализаторов в реакции $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$.

Экспериментальная часть

Для изучения процесса восстановления оксида азота углеводородами готовились одно и двух-компонентные каталитические системы на металлических блочных носителях с сотовой структурой канала (рис.1) по методике, разработанной ранее авторами статьи [16-20]. 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.

Для синтеза вторичных носителей использовали оксид алюминия марки А-1 и цеолиты NaY и ZSM-5. При селективном восстановлении NO углеводородами в присутствии кислорода одним из важных факторов, определяющих активность, являются кислотные свойства катализаторов [12-14]. 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. Цеолиты наносили на поверхность металлического блока, используя алюмооксидное связующее. Водородные формы цеолитов получали путем их многократной обработки раствором NH_4Cl с последующей отмывкой от ионов хлора, сушкой при 373-493 К и прокаливанием при 773 К. 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.

В состав катализаторов в качестве легирующих добавок вводили Pt, Co, Ni, Mn, Fe, Ce, Zr, La, Fe, Ti а также их смеси. Содержание активных металлов варьировали в пределах 0,05-2,0 % вес. Внесение модифицирующих катионов проводили методом пропитки оксида алюминия растворами нитратов солей соответствующих металлов с последующей сушкой и прокаливанием блока с нанесенным вторичным носителем при 773-873 К. Количество модифицирующих добавок составляло 3% по отношению к весу Al_2O_3 . Поверхность катализаторов по БЭТ составляла $4,8 \text{ м}^2/\text{г}$ - $15 \text{ м}^2/\text{г}$.

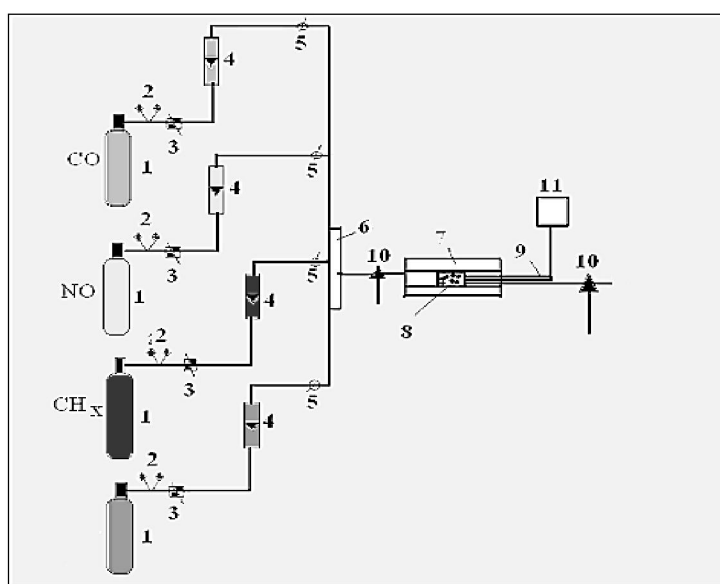


а

б

а-поперечный разрез, б-общий вид
Рисунок 1 – Металлические блочные носители

Изучена реакция $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ при широком варьировании условий процесса. Реакция восстановления оксида азота углеводородами изучалась в проточном дифференциальном реакторе (рис.2) при следующих условиях: реакционной смеси (% об.): 0,05-0,08 $\text{NO} + 0,05\text{C}_3\text{H}_6 + 5$ (или 10) $\text{O}_2 +$ аргон (азот); объемная скорость потока 24000-36000 ч^{-1} 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.

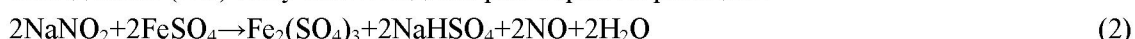


1- Газовый баллон; 2- Манометр; 3- Вентиль тонкого регулирования; 4-Ротаметр; 5- Кран; 6- Смеситель; 7- Система обогрева; 8- Катализатор; 9- Термопара; 10- Отборники проб до и после катализатора; 11 – ИРТ.

Рисунок 2 - Схема проточной установки

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. Каталитическую активность образцов характеризовали степенью превращения NO_x (αNO_x).

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

Катализаторы с составом активной фазы $\text{Pd-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ испытывали в присутствии 10% O_2 (об.) в газовой смеси. Активность цеолит-содержащих катализаторов измеряли в присутствии 5% O_2 (об.), процентное содержание активной фазы было также одинаковым на всех цеолитсодержащих катализаторах. Сравнение Pd-Mo -катализаторов на носителе Al_2O_3 , модифицированном добавками оксидов церия, лантана, циркония, железа и титана (табл.1) показывает, что состав носителя

оказывает существенное влияние на каталитические свойства нанесенного активного вещества. При температуре 573 К добавка церия увеличивает степень превращения NO_x , по сравнению с Al_2O_3 , от 10,0 до 42,0 % и от 11,0 до 42,0% при 623 К. В присутствии циркония $\alpha\text{-NO}_x$ при этих же температурах возрастает до 58,0 и 52,0%, соответственно. Меньшее влияние на активность оказывают добавки La^{3+} и Fe^{3+} при 623 К $\alpha\text{-NO}_x$ на катализаторах с этими добавками составляет 17,0% и 26,0%. Введение Ti^{4+} в состав носителя этой серии катализаторов увеличивает температурный диапазон работы от 623 до 773 К, хотя значительного увеличения активности не наблюдалось.

Таблица 1- Влияние природы и состава вторичного носителя металлического блока на активность оксидных систем в реакции $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 (0,05\text{NO}_x + 0,05\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{Ar}, V = 24.000\text{r}^{-1})$

Катализатор	Содержание O_2 , об. %	Конверсия NO_x , % при различных температурах				
		523 К	623 К	673 К	723 К	773 К
Pd-Mo/ Al_2O_3	10,0	20,0	10,0	11,0	10,0	5,0-8,0
PdMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$	10,0	19,4	40,0	32,0	12,0	14,0
PdMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	10,0	22,5	58,0	52,0	34,0	8,4
PdMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	1,00	18,0	38,0	17,0	14,0	-
PdMo/ Fe_2O_3	10,0	10,0	18,0	26,0	20,0	10,0
Pd/Mo+ TiO_2	10,0	10,0	15,0	30,0	39,0	50,0
PtCu/NaY	5,0	3,0	10,0	21,0	25,0	40,0
PtCu/HY	5,0	18,5	25,6	52,0	68,0	100
PtCu/ZSM	5,0	4,0-5,0	15,6	44,0	69,0	100
PtCu/HZSM	5,0	10,2	32,0	53,0	70,5	-
FeMn/ Al_2O_3	7,5	5,0	13,0	16,0	24,0	39,0
FeMn/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	7,5	29,0	31,0	36,0	49,0	55,0
CoMn/ Al_2O_3	7,5	15,0	36,0	18,0	29,6	-
CoMn/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	7,5	34,0	22,0	28,0	41,0	33,8
CoMnPt/ Al_2O_3	7,5	5,0	16,0	21,6	33,0	43,0
CoMnPt/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	7,5	5,0	12,0	15,0	20,0	8,0

Увеличение активности Pd-Mo катализаторов в реакции $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ в результате модифицирования носителя можно, по-видимому, объяснить влиянием кислотных поверхностных OH-центров, увеличение силы и концентрации которых способствует ускорению лимитирующей стадии процесса- активации углеводорода. Кислотность поверхности катализатора существенно увеличивается при введении в состав носителя высокозарядных катионов Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Mo^{5+} и др. Каталитически активными могут быть не только сами высокозарядные катионы, доступные для реагирующих веществ, но и центры, которые они могут генерировать. Более низкая активность Pd-Mo на оксиде алюминия с добавкой Fe^{3+} , вероятно, обусловлена его более низкими кислотными свойствами, по сравнению с оксидом молибдена, входящим в состав активной фазы, в результате чего понижается общая кислотность поверхности катализатора. Общим для Pt-Cu-катализаторов на цеолитсодержащих носителях было отсутствие снижения конверсии оксидов азота в области высоких температур (673-773 К), т.е. не наблюдалось характерного для этой реакции куполообразного хода зависимости степени превращения NO_x от температуры. Иными словами, не наблюдалось отрицательного влияния кислорода в высокотемпературной области. Катализаторы на носителе на основе H^+ -формы цеолитов NaY и ZSM-5 были более активными в реакции восстановления оксида азота пропиленом, чем на носителе на основе Al_2O_3 . Так, $\alpha\text{-NO}_x$ на катализаторе Pt-Cu/HY при 573 К составляла 25%, при 673 К- 68%, на Pt-Cu/ HZSM-5 при тех же температурах была равна 32 и 70,5%.

Изучены одно- и двух-компонентные системы на основе Fe и Ni. Образцы катализаторов готовили на основе цеолитов ZSM-5 с модулем 30 и NaY с модулем 5,1. В качестве связующего использовали влажный гидрогель гидроксида алюминия, влажность которого составляла 80%. Нанесение активного компонента проводили с использованием метода пропитки по влагоемкости. Кислотные свойства исходных цеолитов и катализаторов на их основе изучали с использованием метода термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД). При температуре до 523 К аммиак десорбируется со слабых кислотных центров, в интервале 523-723 К - с центров средней силы, при температурах более 723 К - с сильных кислотных центров.

Приготовленные никель и железо-содержащие катализаторы испытывались в реакции окисления углеводородов и восстановления оксида азота (Табл.2). Независимо от природы введенного цеолита, заметное превращение NO начиналось при температуре выше 473 К, постепенно увеличивалось с ростом температуры и достигало наибольшей величины при T=773 К. В случае Fe-содержащих блочных катализаторов наибольшей активностью при восстановлении NO пропиленом обладает катализатор, модифицированный цеолитом NaY. Катализатор с этим же составом оказался самым активным и при окислении C₃H₆. При 473 К степень превращения C₃H₆ на этом катализаторе составляет 35,8%, а полное превращение наблюдается при 573 К.

Степень превращения C₃H₆ при 573 К на катализаторах этой серии уменьшалась в ряду: Fe/NaY>Fe/ZSM-5>Fe/Al₂O₃.

Окисление пропилена на Ni-содержащих цеолитах происходило, по сравнению с Fe-содержащими блочными катализаторами, с более низкими степенями превращения: 100%-ное превращение C₃H₆ наблюдалось на Ni/HY образце только при 773 К. Другие образцы катализаторов на основе Ni были менее активными и степень превращения C₃H₆ на них мало изменялась в зависимости от природы цеолита.

В зависимости от природы модифицирующего цеолита активность Ni-содержащих цеолитов в реакции восстановления NO при 573 К уменьшалась в ряду: Ni/HY>Ni/NaY>Ni/ZSM-5.

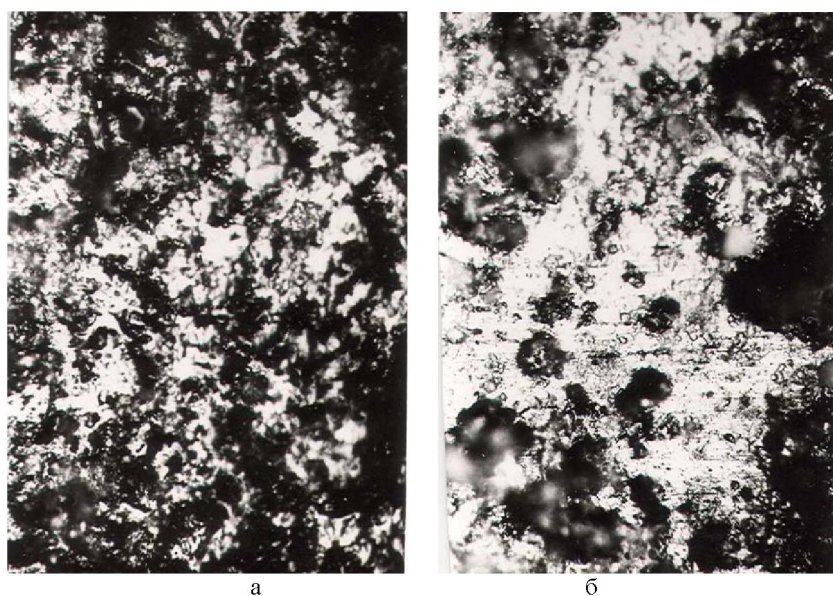
Из двух-компонентных систем в реакции восстановления оксида азота пропиленом в присутствии кислорода изучены Ni+Pt, Fe+Pt- катализаторы (Табл.2). Для Ni+Pt/HY катализатора максимальная степень превращения NO достигалась при 673 К, для образца с добавкой NaY полное превращение NO наблюдалось только при 773 К. При окислении пропилена все Ni-Pt катализаторы проявляли высокую активность (100% при 673 К). В случае с Fe+Pt- катализаторами цеолитные добавки не оказывают значительного влияния на активность катализаторов как в реакции восстановления NO, так и при окислении пропилена. В реакции окисления пропилена катализаторы этой серии проявляют низкую активность.

Таблица 2 - Влияние промотирующих добавок на степень восстановления оксида азота пропиленом в присутствии кислорода -350-600 ppm. Объемная скорость – 25·10³ч⁻¹, концентрация NO-220-400 ppm, концентрация C₃H₆-500-700 ppm

Катализатор	Содержание O ₂ , % об.	Степень превращения при T,К								Концентрация CO, ppm при T,К			
		NO, %				C ₃ H ₆ , %				473	573	673	773
		473	573	673	773	473	573	673	773				
Fe/Al ₂ O ₃	1	11,4	18,6	58,1	100	36,0	54,0	73,0	100	0,01	0,00	0,00	0,00
	3	2,0	19,5	24,7	19,0	2,0	12,0	100	100	0,2	0,01	0,00	0,00
	5	2,0	10,0	16,6	23,8	10,0	20,0	100	100	0,2	0,01	0,00	0,00
Fe/ZSM-5	3	3,0	5,7	12,8	18,5	15,0	14,5	100	100	0,03	0,02	0,01	0,01
	5	0,0	5,0	14,0	13,6	20,0	41,0	100	100	0,02	0,02	0,01	0,01
Fe/NaY	3	10,0	27,9	59,3	57,3	35,8	100	100	100	0,03	0,02	0,01	0,00
Ni/NaY	3	15,7	28,7	100	100	20,0	62,0	67,0	70,0	0,03	0,04	0,09	0,27
Ni+Pt/NaY	5	0	19,2	72,5	100	14,0	54,0	59,7	66	0,05	0,11	0,18	0,27
	10	-	10,2	25,0	100	-	100	100	100	0,01	0,01	0,00	0,00
Ni/HY	3	16,5	58,1	100	100	40,5	70,3	89,2	100	0,01	0,04	0,02	0,04
Ni+Pt/HY	5	-	27,8	100	100	25,0	40,6	100	100	0,00	0,01	0,00	0,00
Ni/ZSM-5	3	0	9,2	30,0	100	42,0	50,8	66,6	70,0	0,04	0,06	0,09	0,09
Ni+Pt/ZSM-5	3	-	32,4	100	80,5	-	100	100	100	-	-	-	-
Fe+Pt/NaY	3	3,5	22,0	32,1	37,6	20,0	66,1	98	100	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe+Pt/ZSM-5	3	0	17,3	30,0	100	-	49,2	68	88	0,01	0,01	0,01	0,00

Приготовленные никель и железо-содержащие цеолитные блочные катализаторы были исследованы на термостабильность при T=973 К в течение 50 ч. в рабочей газовой среде. На Fe-содержащем катализаторе наблюдается незначительное снижение активности при низких температурах (473 К). Степень полного окисления пропилена уменьшается от 35,0 до 17,0%. При более высоких температурах снижение активности не наблюдается. Наиболее стабильным во всем интервале температур оказался катализатор Ni/HY, при 673 К степень превращения NO-67,0%, пропилен – 100%.

Образцы катализаторов исследовались при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом одноступенчатых реплик. В образце с Pt наблюдаются небольшие скопления плотных частиц, которые не срастаются в агрегаты и рассредоточены по поверхности носителя. Размеры частиц составляют, преимущественно, 10 нм, реже 5 нм и 9 нм (Рис.2, а). В образце с Pd наблюдаются отдельные разрозненные плотные частицы размером 12 нм-15 нм (Рис.2, б). Исследование Pt и Pd-содержащих катализаторов методом РФА показало рассеяние рентгеновских лучей, что подтверждает высокую дисперсность катализаторов, полученных путем термического разложения металлоорганических комплексов.



а- Наноразмерные частицы платины, б- наноразмерные частицы палладия

Рисунок 2 - ЭМ - фотографии для катализаторов на основе благородных металлов

Физико-химические исследования катализаторов на основе неблагородных металлов проводились методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-0.7 с медным анодом. Образцы для исследования готовились путем механического разрушения катализатора, нанесенного на блочный металлический носитель. Осыпавшаяся часть катализатора измельчалась в агатовой ступке до 100 мкм и использовалась для исследования методом РФА. Установлено, что оксидные катализаторы представляют собой шпинель с кубической решеткой $NiMnO_4$ с рефлексами 2Å, 52Å, 148Å, 203Å. Имеются также малоинтенсивные рефлексы SeO_2 (308Å) и оксида алюминия (160Å, 256Å). Проведенные исследования носителей и катализаторов методом РФА показали образование структуры TiO_2 -анатаз, рефлексы 3,52; 1,89; 2,38 Å. Носитель на основе V_2O_5 - WO_3 - рефлексы 4,38, 3,4, 2,8 Å, имеет орторомбическую решетку. У активной фазы NiO- кристаллическая решетка не сформировалась. Катализаторы на основе неблагородных металлов были исследованы с помощью электронного микроскопа на приборе ЭМ-125М методом одноступенчатых реплик. На никель-ванадий-вольфрамовом образце наблюдаются скопления плотных частиц, которые не срастаются в агрегаты и рассредоточены на поверхности носителя. Размеры частиц составляют преимущественно 20-15 нм.

С использованием ТПД аммиака изучены кислотные свойства приготовленных катализаторов. Так, например, установлено, что катализаторы на основе $Pt/Ni-Mn/Al_2O_3$ характеризуются наибольшей концентрацией сильных кислотных центров (280 мкмоль/г), у $Pd/Ni-Mn/Al_2O_3$ катализатора наибольшая концентрация слабых кислотных центров - 250 мкмоль/г. В Таблице 3 приведены характеристики катализаторов на основе Pt и Pd, полученные с использованием метода ТПД NH_3 . Как следует из представленных в Таблице 4 данных, суммарная концентрация кислотных центров Pt- и Pd-катализаторов, промотированных оксидами никеля и марганца, выше, чем в исходных алюмо-платиновых и палладиевых катализаторах.

Таблица 4 - Пористая структура и кислотные свойства Pt- и Pd-катализаторов

Образец катализатора	Характеристика пористой структуры		Суммарная концентрация кислотных центров по адсорбции NH ₃ , мкмоль/г
	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	
Pt/Al ₂ O ₃	200	0,348	240
Pd/ Al ₂ O ₃	205	0,356	110
Pd/Ni-Mn/Al ₂ O ₃	350	0,274	620
Pt/ Ni-Mn/Al ₂ O ₃	370	0,290	660

Таким образом, Pt- и Pd-содержащие катализаторы при близких значениях общей концентрации кислотных центров 660-620 мкмоль/г характеризуются разным соотношением центров разной силы, что, по-видимому, определяет различия в их каталитических свойствах.

Выводы

Приготовлены и испытаны одно- и двух-компонентные в каталитические системы на основе различных металлов на металлических носителях с сотовой структурой каналов для обезвреживания токсичных газов автотранспорта. Изучено влияние природы цеолитов, вводимых в состав вторичного носителя и промотирующих добавок переходных металлов на активность и свойства блочных катализаторов в реакции NO_x+C₃H₆+O₂. Степень превращения NO_x в изученных условиях на синтезированных одно и двух-компонентных системах достигала 80,5-100%, углеводородов-от 70 до 100%. В большинстве случаев была достигнута полная конверсия СО. Катализаторы исследованы комплексом физико-химических методов исследования. Определены кислотные свойства исходных цеолитов и катализаторов на их основе.

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.И. 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] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006.
- [6] Kopal I., Kimura K., Ohno Yu., Horino H., Rzeznicka I., Matsushima T. Nitrogen emission process in the decomposition on nitrogen oxides on Pd (110), an angular and velocity distribution study // 12th International Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14, Proceedings. Pt.B.Amsterdam etc. Elsevier, 2000, P.1337-1342.
- [7] Александров Ю.А., Ивановская К.Е., Ворожейкин И.А. Сопряженное окисление оксида углерода и восстановление оксида азота на Pt-содержащем керамическом катализаторе с модифицирующими добавками // Ж.прикл.хим., 2003, Т.76, №8, С.1298-1301.
- [8] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Cold start vehicle emission control using trapping and catalyst technology. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456.
- [9] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [10] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane // Chem. & Eng. News.-1993.-Vol.71, No.15. -P. 34-36.
- [11] Крылов О.В., Третьяков В.Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта // Катализ в промышленности.-2007.-№4.- С.44-54.
- [12] Zhenjin K., Zhenchuan K. Quaternary Oxide of Cerium, Terbium, Praseodymium and Zirconium for Three-Way Catalysts // Journal of Rare Earths.-2006.-Vol.24.-P.314 – 319.
- [13] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U. In situ DRIFTS characterization of wet-impregnated and sol-gel Pd/TiO₂ for NO reduction with CH₄ // Catal. Commun. - 2002. – Vol.3, No.5. – P.199-206.
- [14] Silva R., Cataluña R., Martínez-Arias A. Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol over catalysts of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen // Catalysis Today.-2009.-Vol.-143, No.3-4.-P. 242-246.
- [15] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матьшак В.А., Глебов Л.С. Экологический катализ: достижения и перспективы // 17 Менд.съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003:Тезисы докл., Казань:Типогр. «Центр операт.печ.», 2003.-С.469.
- [16] 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// III Международная конференция «Catalysis: Fundamentals and Application» Novosibirsk, 4-8 july, 2007, Book of Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [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.
- [18] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T.

and Kalykberdiyev M.K.. Creation of high effective nanostructured catalysts on base of Pt, Pd for neutralization of motor transport exhaust // *Int. J. Chem. Sci.*: 14(1), 2016, 206-212.

[19] 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, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)

[20] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The Nanostructured Catalysts of Neutralization of Motor Transport Exhaust // International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM August 2007, Greece.-Corfu,2007.- P.168-169.

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. *Privoda*, 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] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 *TASIS*. Astana, 2006. (In Russ.).
- [6] Kobal I., Kimura K., Ohno Yu., Horino H., Rzeznicka I., Matsushima T., *12th International Congress on Catalysis*, Granada, 2000, July 9-14, Proceedings. Pt. B.Amsterdam etc., Elsevier, 2000, 1337-1342. (In Eng.)
- [7] Alexandrov Yu.A., Ivanovskaya K.E., Vorozheykin I.A., *Journ. of Appl.Chem.*, 2003, 76, 8, 1298-1301. (In Russ.).
- [8] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R., Proceedings, *12th International Congress on Catalysis*, Pt.B., Granada, 2000, July 9-14 Proceedings. Pt. B.Amsterdam etc., Elsevier 2000, 1451-1456. (In Eng.)
- [9] Gryaznov V., Serov Ju., *12th Int.Congress on Catalysis*, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)
- [10] Haggin I., *Chem. & Eng. News.*, 1993, Vol.71, 15, P. 34-36. (In Eng.)
- [11] Krylov O.V, Tretyakov V.Ph., *Catalysis in Industry*, 4, 2007, P.44-54. (In Russ.).
- [12] Zhenjin K., Zhenchuan K., *Journal of Rare Earths*, 2006, Vol.24, P.314 – 319. (In Eng.)
- [13] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U., *Catal. Commun.*, 2002, Vol.3, 5, P.199-206. (In Eng.)
- [14] Silva R., Cataluña R., Martínez-Arias A., *Catalysis Today*, 2009, Vol., 143, 3-4, P. 242-246. (In Eng.)
- [15] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. *Environmental catalysis: Achievements and Prospects, 17 Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry*, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. 2003-P.469. (In Russ.).
- [16] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., "*Catalysis: Fundamentals and Application*", Novosibirsk, 2007, Book of Abstracts, Vol.II., P.532-534. (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] Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh.A., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T.and Kalykberdiyev M.K., *Int. J. Chem. Sci.*, Vol.14, 1, 2016, 206-212. (In Eng.)
- [19] 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, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)
- [20] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., *International Symposium on Metastable and Nano Materials, ISMANAM*, Greece, Corfu, 2007, P.168-169. (In Eng.)

Л.Р. Сасыкова^{1,2}, А.М. Налибаева¹, 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 КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ КӨМЕГІМЕН ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН МЕТАЛЛ БЛОКТЫ ТАСЫМАЛДАУШЫЛАР НЕГІЗІНДЕГІ ЦЕОЛИТ-ҚҰРАМДАС КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕР

Аннотация. Автокөліктің токсинді газдарын залалсыздандыруға арналған әр түрлі металдардың және каналдары көрез құрылымды металл тасымалдаушылар негізіндегі катализаторлар дайындалды. Екінші реттік тасымалдаушылардың құрамына енгізілетін цеолиттердің табиғаты мен аралық металдардың промоутерленген қоспасының $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ реакциясындағы блоктық катализаторлардың белсенділігі мен қасиеттеріне әсері зерттелді. Тасымалдаушыты Ce^{4+} , Zr^{4+} катиондарымен модификацияландырғанда Pd-Mo катализаторының белсенділігі бірнеше есе артты. Титан оксидінің екінші реттік тасымалдаушыға енгізілуі азот оксидінің пропиленнің көмегімен тотықсыздану дәрежесін едәуір арттырды. Ең жоғары белсенділікті NaY цеолитпен модификацияланған Fe-құрамдас катализатор көрсетті. Зерттелген жағдайларда NO_x айналу дәрежесі синтезделген бір және екі компонентті жүйелерде 80,5-100%, көмірсутектерде - 70%-дан 100%-ға дейін жетті. Көп жағдайда CO-ның толық конверсиясы қол жеткізілді.

Түйін сөздер: катализатор, бөлінетін газдар, автокөлік, металл блокты тасымалдаушылар.