

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 82 – 88

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED CATALYSTS BASED ON PALLADIUM FOR NEUTRALIZING OF HARMFUL EMISSIONS OF MOTOR TRANSPORT

**A. T. Massenova, Sh. A. Gil'mundinov, D. Sh. Kassenova, L. R. Sassykova,
K. S. Rakhmetova, V. N. Bunin, Zh. T. Basheva, A. K. Ussenov**

«D. V. Sokolsky Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry» JCC, Almaty, Kazakhstan.
E-mail:dilara.kasenova@mail.ru

Key words: ecology, motor transport, exhaust gases, catalysts, cleaning, palladium

Abstract. Reducing of emissions of vehicles to international standards now possible only with catalytic methods. Aim of the work the test of a palladium catalyst in the process of cleaning the exhaust gases of vehicles on the installation of catalytic tubular reactor with integral type, and optimized parameters of the catalyst bed.

Catalysts on the basis of metal organic compounds were developed and tested in reactions of oxidation of CO, C₃H₈ and in reactions of reduction of NO_x. Concentration of palladium was varied - from 0.1 to 0.2 weight of %. The method of preparation of the catalyst includes impregnation of the carrier with a secondary active layer of oxide of an alumina by water solution of compound of palladium, the subsequent drying and heat treatment. It was established that, the promotion of catalysts by acetates of metals considerably increases activity of catalysts in reaction of reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons. Metals of platinum group provide high activity, heat stability.

Block catalysts on a basis the metal organic of compounds of platinum are developed and reactions of oxidation of CO, C₃H₈ and reduction of NO_x in the wide temperature interval are studied. Reduction of NO_x at various catalysts, at 300° C shows high degree transformation – from 35% to 59%. Extent of transformation of CO at various (200-500°C) is oxidized from 93.2 to 100%, and C₃H₈ at high temperatures 500°C is reached 100% of oxidation.

The catalysts were studied by various physico- chemical methods of research. With the electron microscope, the distribution of active catalyst component on the entire surface of the corrugated medium was shown. It is found that the active metal is distributed throughout the carrier surface substantially uniformly.

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

АВТОКӨЛКТЕРДІҢ УЛЫ ТАСТАНДЫЛАРЫН БЕЙТАРАПТАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ ПАЛЛАДИЙ НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРДЫ СИНТЕЗДЕУ

**А. Т. Масенова, Ш. А. Гильмундинов, Д. Ш. Касенова, Л. Р. Сасыкова,
К. С. Рахметова, В. Н. Бунин, Ж. Т. Башева, А. К. Усенов**

АҚ «Д. В. Сокольский атындағы жанар май, катализ және электрохимия институты», Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: экология, автокөлік, шығынды газдар, катализаторлар, тазалау, палладий.

Аннотация. Автокөліктедің зиянды шығындыларын халықаралық нормаға сай төмендетуді қазіргі таңда тек катализдік әдіспен жүзеге асыруға болады.

Жұмыстың мақсаты - интеграл типтес құбырлы реакторлры катализдік қондырғыда және катализатордың оңтайландырылған параметрлері қабатында автокөліктің тастанды газдарын тазарту процестерінде палладий негізіндегі катализаторларды сыйнау.

Палладий коспалары бар металорганикалық негізіндегі блокты катализаторлар өндедлі, CO, C₃H₈-ді тотықтыру реакциясы кезіндегі әсері және NO_x-тің түрлі температурада тотықсыздану процестері зерттелді. Палладий концентрациясы 0,1-ден 0,2 салмақ % өзгертілді. Катализаторларды дайындау әдістері катарына тасымалдағышка алюминий оксидін палладий қосылыстары ерітінділерімен активті қабатта сіндіру, әрі карай кептіру және термоөндөу әдістері жатады. Азот оксидін көмірсүтектермен тотықсыздандыру реакцияларында катализаторларды металл ацетаттарымен промоторлау катализаторлардың активтілігін едәуір жоғарылататындығы анықталды. Платина тобының металдары жоғары активтілікті және термотұрақтылыкты қамтамасыз етеді.

Платинаның металорганикалық қосылыстары негізіндегі блокты катализаторлар жасалынып, олар кең температуралық интервалда CO, C₃H₈ тотықтыру және NO_x тотықсыздандыру реакцияларында зерттелді. NO_x әр түрлі температурада тотықсыздандырылды, 300°C температурада жоғары алмасу дәрежесін көрсетіп отыр - 35%-тен 59% дейін. CO алмасу дәрежесі әр түрлі температурада (200-500°C) - 93,2-ден 100%, ал C₃H₈ тотығуы 500°C температурада 100% дейін барады.

Катализаторлар әр түрлі физика-химиялық әдістермен зерттелді. Электронды микроскоп көмегімен гоффленген тасымалдағыштың бетіндегі катализатордың активті компонентінің орналасуы байқалды. Тасымалдағыштың бетінде активті металдың біртекті орналасатындығы анықталды.

Кіріспе. Заманауи қалалар тұрғындарының барлығын атмосфера тазалығы мәселесі қызықтырады және қобалжытады. Әр адамның өз қаласының ауа бассейнін корғау мәселесіне ерекше назар аударуынан барлық адамзаттың өмір сүру жағдайы мен денсаулығы тәуелді. Автокөлік – коршаган ортаны ластау-шылардың бірі.

Автокөліктің зиянды тастандыларының негізін тәмендергілер құрайды: көміртегі оксиді, көмірсүтектер және азот оксидтері, алайда тұрғындар денсаулығына қауіпті канцерогенді заттар (құрым, бензол, қорғасын, 1,3-бутадиен) және органикалық заттар (формальдегид, акролеин, толуол, ксиоллдар) [1-6].

Автокөліктердің зиянды тастандыларын халықаралық нормаға сай тәмендету қазіргі таңда тек катализдік әдіспен жүзеге асыруға болады. Өндіріс орындары мен автокөліктерден шығатын зиянды тастандыларды катализдік тазалау - атмосферадағы зиянды заттар қолданысқа ие. Тазалау катализаторларына қазіргі таңда талап қатан: катализаторлар жоғары активті, қолемі мен бағасы тәмен болуы керек. Негізгі металл оксидтері кобальт оксиді, мыс хромиті мен хром оксиді сияқты CO және көмірсүтектерді активті тотықтыру катализаторы болғанымен, асыл металдар өзінің жоғары катализдік активтілігіне ие және іштей жану қозғалтқышының шығаратын шығынды газдарын тазалауға сай келеді.

Платина тобының металдары қанықкан көмірсүтектерді тотықтыру кезінде жоғары активтілікке ие, құқірттің әсерінен аз дезактивацияланады және құрамы негізгі металл оксидтерінің катализаторларымен салыстырғанда термотұрақты. Негізі палладий металды катализаторлар тәмен температурада жоғары активтілігімен, ұзақ қолданылуымен және қолемді жоғарғы температурада тұрақты жұмыс істеу қасиеттеріне ие. Катализаторлардың көп қолемде пайдалануына байланысты бірқатар ғылыми орталықтардың жұмысы келесі мақсаттарға бағытталған: өндеу әдістерін жақсартса отырып шығынды азайту немесе активті асыл металдарды жартылай қарапайым металдармен алмастыру. Активті фазаны тасымалдаушыға енгізу дәстүрлі әдістермен дайындалған катализаторлар полидисперсті болып келеді және бөлшектердің тен мөлшерде жайылу қасиетіне ие. Алғаш қолданылған катализаторлар ретінде платина металдарының коллоидтық ерітінділері мен металорганикалық қосылыстарын пайдалану - бұл салада келешегі мол бағыт болып табылады. Металорганикалық қосылыстар синтезделген катализаторлар сініру әдісімен алынған. Енгізілген металды катализаторлар бөлшектерінің қолемі бойынша жінішке болып таралуымен ерекшеленеді. Иштей жану қозғалтқышының шығынды газдарындағы азот оксидтерін қайта тотықсыздандыру және көмірсүтектермен CO-ны толығымен тотықтырудың тиімді катализатордың құрамындағы платина тобының металдарының мөлшерін тәмендету үлкен практикалық мәселе. Бөлшектердің қолемі реттелетін, біртекті негізі коллоидты металдардан тұратын тәмен процентті енгізілген катализаторларды синтездеу - осындағы катализаторды өндеуге мүмкіншілік береді [7-13].

Автокөліктердің зиянды қалдықтарын толық тотықтыру процесстеріне арналған жаңа буынды жоғары тиімді катализаторлар жасау Қазақстан Республикасының экологиялық мәселелерін шешуге мүмкіндік береді.

Тәжірибелік бөлім

Жұмыстың мақсаты – көмірсүтектерді тотықтыру және азот оксидтерін тотықсыздандыру реакцияларын зерттеу.

Зерттеуге арналған катализаторлар зертханада жасалған әдіс бойынша дайындалып тасымалдағыш ретінде металл блоктары қолданылды (зерттеліп отырған процесс үшін палладийдің металорганикалық қосылыстарының негізінде блокты тасымалдағыш катализаторлары өндөлген).

Тастанды газдарды тазалауға арналған металл блокты катализаторларды сынау үшін интегралды типті құбыр тәрізді реакторы бар ағынды қондырғы қолданылды. Көмірсүтектер және көміртек оксидтері реакторға дейінгі және кейінгі талдауы 100°C температурада алаулы – ионды детек-торлы 3700 хроматографында жүргізілді. Азот оксидінің талдауын «ОПТОГАЗ – 500.3» газоанализаторында жүргізілді. Құрылғылар таза газдар көмегімен реттелді. Катализаторда зерттеу температурасы 150°C-нен 500°C аралығында 50°C интервалымен өзгерту арқылы жүргізілді. Газ қосын-дыларының көлемді жылдамдығын 24000сар⁻¹-тан 100000сар⁻¹-қа ара-лығында өзгертіліп отырды. Зерттеліп отырған газ құрамына көмірсүтектер (пропилен, пропан-бутан, метан) көміртек оксиді, азот оксиді, ауадағы оттегі, азот енді. Блокты тасымалдағышты дайыдау үшін ені мен ұзындығы өлшенген, қалындығы 50 мкм болатын, ыстыққа төзімді фольга кесіп алынады. Кейіннен фольга гофрленіп, жұмсақ фольгаға гофрленген лентаны қойып, цилиндр тәріздес блок жасап орайды [14-17]. Каналдары ұялы құрылымды металл блокты тасымалдағышқа екінші реттік тасымалдағыш жағылады. Азот оксидтерін тотықсыздандыру және көмірсүтектер мен СО-ны тотықтыру реакциясында платиналы катализатордың активтілігін арттыру мақсатында платиналы металдар коллоидты жағдайға келтірілді. Бұл беттігі дамыған, қеуектілігі реттелетін, жоғары активті және термотұракты катализаторлар жасауға мүмкіншілік берді.

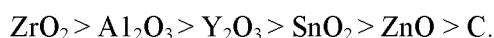
Алдын ала өлшелінген блоктар Pd ацетаттарының ерітіндісіне салынып, блоктың каналдарының арасында қалған артық ерітіндіден тазарту үшін аздаپ сілкіп, сосын 100°C-да 4 сағат бойы кептірілген, одан кейін труба тәрізді электр пешінде қыздырылды, онда 500°C-де 2 сағат бойы алдымен аргон, кейіннен сутегі жіберіліп отырды. Осы кезде тасымалдағыштың бет-тігінде палладийдің ұсақ дисперсті бөліктегі пайда бола отырып металл тұздары ыдырай бастайды. Блоктарды қайтадан өлшеп, отырғызылғанға дейінгі және кейінгі салмақтарына қарап отырғызылған металдың концент-рациясы анықталды. Палладий ацетаты ерітіндісін 3%-ті HNO₃ құрамды сірке қышқылында Pd-ді еріту жолымен дайыннады. Азот қышқылы азот оксиді толығымен бөлініп шыққанша буландыру процесі кезінде жойылды. Pd-дің активті компоненттері алдын ала өзірленген ерітінділері алдын ала өлшелінген блокты тасымалдағыштарға ылгал сіңіргіштігіне байланысты орналастырылды, кейіннен 2 сағат көлемінде 100°C температурада блоктар қыздырылды.

Катализаторлар интеграл типтес құбырлы реакторлы катализаторлардың онтайландырылған параметрлер қабатты ағынды катализдік қондырғыда сыйналды. Реактор диаметрі - 10 мм, катализатор көлемі 2 см³.

Катализаторларды зерттеу температурасы 200°C-тан 500°C-қа дейін аралығы 50°C интервалда болды. Газ қоспаларын беру жылдамдығы 36000с⁻¹. Газ қоспасы құрамына пропилен, пропан-бутан қоспасы, метан, азот оксиді, азотпен араластырылған ауа кіреді [18-20]. Процессін сапалы және сандық сараптамасы Кристаллюкс 2000М, Хром 3700 хроматографында және ГИАМ-15 газ анализаторында жасалды. Катализаторлардың меншікті беті БЭТ әдісі бойынша “Accusorb” азот адсорбциясы қондырғысында анықталды.

Нәтижелер мен талқылаулар

Тасымалдағыштың құрамы отырғызылған активті заттардың катализдік қасиеттеріне едәуір әсер етеді. Мысалы, иттрий-құрамдас катализаторларды зерттеуде Al₂O₃ пен салыстырғанда NO_x алмасу дәрежесі 10-нан 42% жоғары-лайды. Цирконий қатысында α-NO_x конверсиясы 58-ден 52 % өседі (300 және 350°C температурада, сәйкесінше). Активтілігі төмендеуіне байланысты тасымалдағыштарды келесі қатарға орналастыруға болады:



Зерттеу нәтижелері азот оксидін көмірсүтектермен тотықсыздандыру реакцияларында катализаторларды металл ацетаттарымен промотирлеу катализаторлардың активтілігін едәуір жоғарылатындығын көрсетіп отыр.

Никель ацетатымен промотирленген катализатордың активтілігі NO нің N₂ айналуы реакциясында жоғары активтілікке ие (55%). Никель формиаты негізінде дайындалған катализаторларда NO айналу дәрежесі 50% және берілген температуралық интервалда сақталады. Кобальт негізінде дайын-далған катализаторлар төмен активтілік көрсетті.

1-кестеде азот оксидін пропанмен оттегінің артық мөлшерінде тотықсыздандырудың нәтижелері көрсетілген.

1-кесте – NO (9600 ppm), C₃H₈(0,1%), O₂ (11%) әр түрлі катализаторларда тотықсыздандыру

№	Катализатор	NO, % алмасу дәрежесі						
		Зерттеу температурасы, °C						
		200	250	300	350	400	450	500
1	Co+Pd (0,2%)	12,0	15,0	35,0	30,0	15,0	10,0	10,0
2	Co +Mn+Pd(0,2%)	18,0	33,0	45,0	40,0	20,0	15,0	15,0
3	Ni+Pd(0,2%)	20,0	39,0	55,0	50,0	42,0	40,0	30,0
4	Ni+Mn+Pd(0,2%)	14,0	43,0	59,0	35,0	20,0	20,0	15,0

Mn-Ni промоторын отырығызғанда NO алмасу дәрежесі 59% жоғарылайды, ал CO - 100%, CH_x - 97% тотығады. Mn-Co қоспалар активтілікке аз әсер етеді, 300°C NO алмасу дәрежесі 45%. Көп мөлшерде немесе тотықтырығыш - көмірсүтектер ара қатынасында кобальтті катализатор СоО дейін тотықсызданады және өз тиімділігін жоғалтады.

2-кестеде Pd ацетаты негізіндегі блокты металды катализаторлардың CO, C₃H₈ тотығуы және NO_x әр түрлі температурада тотықсыздануы реакциялары нәтижелері көрсетілген.

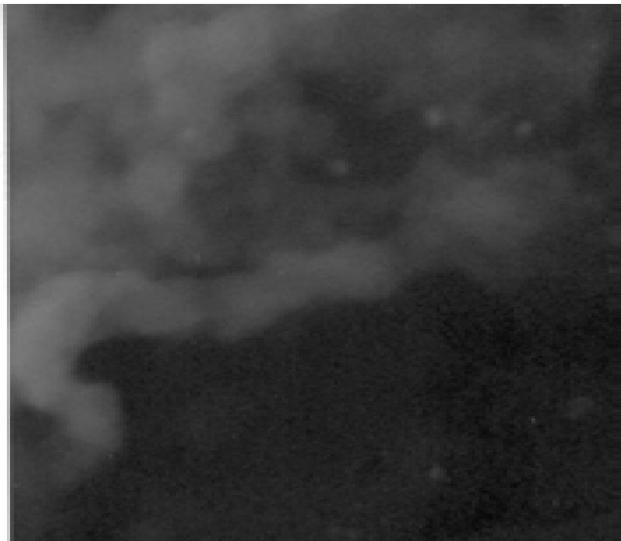
2-кесте – Pd ацетаты негізіндегі катализаторларды CO, C₃H₈ тотығуы және NO_x тотықсыздануы реакцияларында сынау

Активті металл концентрациясы, %	Алмасу дәрежесі, %											
	CO				C ₃ H ₈				NO _x			
	Зерттеу температурасы, °C				Зерттеу температурасы, °C				Зерттеу температурасы, °C			
	500	350	250	200	500	400	350	200	500	350	250	200
0,1	100	100	100	70	87	79	12	0	53	30	22	20,1
0,15	100	100	100	81,6	96	82	35	6	41	33	19	13,2
0,2	100	100	100	93,2	100	90	54	21	47	43	22,6	14,5

Катализаторлар әр түрлі физика-химиялық әдістермен зерттелді. Беттік орналасу және палладидің дисперстілігін зерттеу үшін металл тасымалдағыштан бір сатылы репликаларды алу әдістері арқылы блокты ЭМ- 125 К катализаторынан фрагменттерді алу жолдарымен зерттелетін үлгілер жасалынды. Электронды микроскоп көмегімен гоффланған тасымалдағыш бетінде активті компоненттің орналасуы байқалды. Активті металл тасымалдағыштың бетіне айтартықтай біркелкі орналасады.

Pd үлгісінде жеке шашыраңқы мөлшері 12 және 15 нм болатын тығыз бөліктер көрінеді (сурет). Pd құрамды катализаторларды РФА әді-сімен зерттегендеге рентген сөулелерінің таралғанын көрсетті, ол дегеніміз металорганикалық комплекстерді термиялық ыдырату жолы арқылы алынған катализаторлардың жоғары дисперсті болуын дәлелдейді. Осылайша, электрономикроскопиялық және РФА зерттеулерінің нәтижесі бойынша зерттелген катализаторлар жоғары дисперстілігімен (10-12 нм) тасымалдағыш беттігіндегі металдың біркелкі жайылуымен ерекшеленеді.

Мыс анодты ДРОН-4-0.7 рентгенде дифрактометрде рентгендіфазалық сараптама жасалынды. Pd рентгендіфазалық сараптамасы спектрдің шашы-рауын көрсетті, бұл металдың жоғары дисперстілігін дәлелдейді.



Тасымалдығыштарғы Pd-дің электронды-микроскопиялық таралуы
Pd үлгісінде жеке тығыз 12-15нм бөлшектер байқалады

C_1-C_4 көмірсүтектерін температурада толық тотықтыру процесстерінде әр түрлі оксидті және көміртекті тасымалдағыштарға (Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2) отырғызылған Pd-катализаторларға зерттеулер жүргізілді. Катализаторлардың активтілігін реакция қоспасы құрамы көмегімен 5% және 10% (көлем) O_2 анықталды: $NO_x + C_3H_6 + O_2$ ($0,05NO_x + 0,05C_3H_6 + O_2 + Ar; V = 24000\text{ч}^{-1}$), барлық катализаторларда активті фазаларының процентті мөлшері бірдей болды.

Температура 250-ден 500°C-қа жоғарылаған сайын пропан конверсиясы 20-дан 5-8% дейін төмендейді. Тасымалдағыштарды активтілігі төмен-деген сайын мына қатарға орналастыруға болады:



Процесті 10% (көлем) O_2 сондай реакциялық құрамда зерттеу катализаторлардың активтілігін аз ғана жоғарылауын көрсетті, конверсия 400°C -та 23% -ке жетті.

Корытынды. Активті фаза ретінде палладий ацетаты қолданылған блокты тасымалдағыштардағы катализаторлар дайындалды. Co, Co+Mn, Ni, Ni+Mn катализаторларының промотирлеудін $NO_x + C_3H_6 + O_2$ ($0,05 NO_x + 0,5C_3H_6 + N_2, V = 36\ 000\ \text{сағат}^{-1}$) реакцияларындағы активтілікке әсері зерттелді. Азот оксидін көмірсүтектермен тотықсыздандыру реакцияларында катализаторларды металл ацетаттарымен промотирлеу катализаторлардың активтілігін едәуір жоғарылататындығы анықталды. Промоторлар ретінде Co, Mn, Ni ацетаттары мен формиаттары қолданылды. Палладий концентрациясы 0,1-ден 0,2 салмақ % өзгертілді. Pd-катализаторларының активтілігі әр түрлі оксидті тасымалдағыштарға Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 және көміртегіге отырғызылған C_1-C_4 көмірсүтектердің толық тотығуы процесстерінде 250-500°C температуралық диапазонда зерттелді. Тасымалдағыштың құрамы отырғызылған активті заттың катализдік қасиетіне айтарлықтай әсер етеді.

Тасымалдағыштарды активтілігі төмендеген сайын мына қатарға орналастыруға болады:



ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахатов А. Г. Экология и международное право. Ecology & International Law.- М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- [2] Выстрабец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изв-во МНЭПУ, 2000.- 112с.
- [3] Практика Комитета по соблюдению Орхусской конвенции (2004-2008) / Под ред. А. Андрусевич, Т. Алге, К. Клеменс, З. Козак. - Львов, 2008. - 78 с.
- [4] Иноzemцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа.- 2001.- №1.- С.20-29.

- [5] FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol. UNFCCC Conference of the Parties, Seventh session, 10 November, 2001.
- [6] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [7] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TASIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [8] 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, No.1-3.-P.131-134.
- [9] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst//Applied Catalysis A: General 302 (2006) 257–263.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] The effects of yttrium on the hydrogenation performance and surface properties of a ruthenium-supported catalyst Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu./ J. Serb. Chem. Soc. 70 (12) 1419–1425 (2005)
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. The high effective catalysts for neutralization of the exhaust gases of motor transport // ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, 23-26 Sept.2012, Tlemcen, Algeria.- P. 121
- [14] GilmundinovSh.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., GilmundinovSh.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., Lemecoff Norberto O., Semanscina 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. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456.
- [20] Mamede A.S., Leclerc G., Payen E., Grimbott J., Granger P. Surface Raman spectroscopic study of NO transformation over Pd-based cata-lysts//Phys.Chem.Chem.Phys,2003, 5, №20, P.4402-4406.

REFERENCES

- [1] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: AST-PRESS, 1996, 512 (In Russ.).
- [2] Vystrebots E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: Izdatelstvo MNEPU, 2000, 112 (In Russ.)
- [3] The practice of Committee on compliance of Aarhus convention (2004-2008). Pod redaktsiei A. Andrusevich, T.Alge, K.Klemens, Z.Kozak. L'vov, 2008, 78p. (In Russ.).
- [4] Inozemtsev V.L. Priroda, 2001, 1, 20-29 (In Russ.).
- [5] FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol. UNFCCC Conference of the Parties, Seventh session, 10 November, 2001 (In Eng.)
- [6] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April Washington, DC, USA 2001, 15, (In Eng.)
- [7] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TASIS. Astana, 2006 (In Russ.).
- [8] 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.)
- [9] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. *Applied Catalysis A: General* 302, 2006, 257–263 (In Eng.)
- [10] Gryaznov V., Serov Ju. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, 1583-1588 (In Eng.)
- [11] Lucena P., Vadillo J.M., Josema J.J. *J.Appl.Spectrosc.*, 2001, 55, 3, 267-272 (In Eng.)
- [12] Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu. *J. Serb. Chem. Soc.* 2005, 70 (12), 1419–1425, (In Eng.)
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. ISCS2012, Intern.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, 2, 177, 255 (In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., GilmundinovSh.A., Bulin 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., Lemecoff 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, 1451-1456 (In Eng.)
- [20] Mamede A.S., Leclerc G., Payen E., Grimblot J., Granger P. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2003, 5, 20, 4402-4406 (In Eng.)

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ АВТОТРАНСПОРТА

**А. Т. Масенова, Ш. А. Гильмундинов, Д. Ш. Касенова, Л. Р. Сасыкова,
К. С. Рахметова, В. Н. Бунин, Ж. Т. Башева, А. К. Усенов**

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

Ключевые слова: экология, автотранспорт, выхлопные газы, катализаторы, очистка, палладий

Аннотация. Снижение вредных выбросов автотранспорта до международных норм в настоящее время возможно только катализитическими методами.

Цель работы - испытание катализаторов на основе палладия в процессах очистки выхлопных газов автотранспорта на катализитической установке с трубчатым реактором интегрального типа и оптимизированными параметрами слоя катализатора.

Были разработаны катализаторы на основе металлоорганических соединений, и испытаны в реакциях окисления CO, C₃H₈ и в реакциях восстановления NO_x. Концентрацию палладия варьировали - от 0,1 до 0,2 вес %. Способ приготовления катализатора включает пропитку носителя с вторичным активным слоем оксида алюминия водным раствором соединения палладия, последующую сушку и термообработку. Было установлено что, промотирование катализаторов ацетатами металлов значительно повышает активность катализаторов в реакции восстановления оксидов азота углеводородами. Металлы платиновой группы обеспечивают высокую активность, термостабильность.

Разработаны блочные катализаторы на основе металлорганических соединений платины и изучены реакции окисления CO, C₃H₈ и восстановления NO_x в широком температурном интервале. Восстановление NO_x при различных катализаторах, при 300°C показывает высокую степень превращение – от 35 % до 59%. Степень превращения CO при различных (200-500°C) окисляется от 93,2 до 100%, а C₃H₈ при высоких температурах 500°C достигает 100% окисления.

Катализаторы исследованы различными физико-химическими методами исследования. С помощью электронного микроскопа было рассмотрено распределение активного компонента катализатора по всей поверхности гофрированного носителя. Установлено, что активный металл распределяется по всей поверхности носителя практически равномерно.

Поступила 29.07.2015г.