

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.15>

Volume 1, Number 439 (2020), 116 – 122

UDC 502.(47+57); 544.4; 544.47

B.Kh. Khussain¹, M.Zh. Zhurinov¹, A.Z. Abilmagzhanov¹, A.S. Sass¹, B.B. Teltayev²

¹D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry JSC, Almaty, Kazakhstan;

² Kazakhstan Highway Research Institute, Almaty, Kazakhstan
bolatbekh@mail.ru

**NEW NANOSTRUCTURAL CATALYSTS
FOR NEUTRALIZATION OF TOXIC GASES IN INDUSTRY**

Abstract. One of the key environmental problems is the protection of the air basin in the cities and industrial zones of the Republic of Kazakhstan. The environmental situation is increasingly affecting the economic well-being of the state, and becoming the most significant factor in the development of the country. The catalytic methods for cleaning exhaust gases from harmful components are a great help in solving these problems. The main advantage of the catalysts is their autonomy, ease of use and accessibility to users. The main indicators of catalysts include such parameters as activity, productivity, resistance to poisons, price, etc. This article shows the presence of active in the complete oxidation reaction of alumina nanoclusters formed during sorption from aqueous solutions of chloroplatinic acid and provides the technological scheme for the production of industrial catalysts.

Keywords: Catalysts, oxidation, carrier, platinum, aluminum.

Introduction

Purification the atmosphere of very toxic exhaust gases from motor vehicles and gas emissions from industrial enterprises is one of the pressing problems of humankind, attracting the attention of the public and scientists of the leading countries of the world.

The level of air pollution of many industrial cities of Kazakhstan exceeds the existing regulatory limits due to emissions of motor vehicles, boiler houses and industrial plants.

Complete catalytic oxidation of organic substances contained in gases to carbon dioxide and water, sulphur dioxide and reduction of nitrogen oxides is one of the most effective ways to utilize and neutralize harmful emissions from industry and vehicles.

We have developed a technology on the basis of which the production of catalytic converters is organized [1,2].

Noble metal catalysts are the most commonly used in solving environmental problems of the sources of emissions of both motor vehicle and stationary pollutants. Typically, the carrier for such catalysts is alumina in pure form or with additives of cerium oxides, lanthanum, zirconium, etc. Alumina during the deposition of platinum from a solution of $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ chloroplatinic acid forms a complex which upon further heating, is converted into nanosized active sites. The early existence of similar complexes with the carrier is shown in a number of works. So, in [3], 2 absorption peaks of H_2 were detected at 200 °C and 340°C by the TPR method on Pt/ Al_2O_3 calcined at 500°C in air. The first peak belongs to the reduction of massive platinum oxides, higher temperature peak is at the most strongly bonded to the oxide surface of the carrier, difficult to reduce forms of platinum oxides [4,5]. In [6], a strong interaction was found with the five-coordinated unsaturated platinum carrier sites, which prevents further sintering of the metal. As shown in [7], the surface platinum atoms may be in two Pt^0 and Pt^δ states. The latter is a low-ligand platinum cluster consisting of several platinum atoms with a degree of oxidation of +1 to +2 and exists due to the presence of electron-negative chlorine and oxygen atoms in its coordination sphere.

Experimental research

We have observed that the order of application of the active components is of great importance when introducing platinum-competing cobalt and manganese cations. Varying the order of application of the active components showed that the initial application of a noble metal, and then a mixture of manganese and cobalt was from their nitrates formed the most active catalyst (Fig.1 curve 1), the least active catalyst was formed in the reverse order of application (Fig.1 curve 3), and the intermediate catalyst was formed from a common solution of chloroplatinic acid and cobalt and manganese nitrates (Fig.1 curve 2). Quantitative data on propane conversion in the complete oxidation reaction are shown in Table 1.

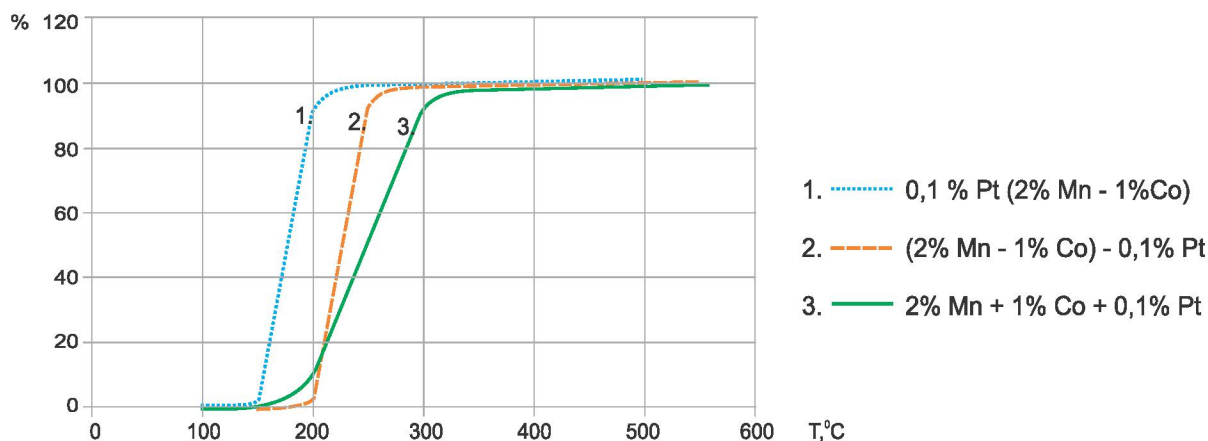


Figure 1 - Temperature dependences of propane conversion in air (1:35) on various catalysts

Table 1 - Effect of varying the order of application of the active components on the activity of the catalysts in the propane air oxidation reaction (1:35)

T, °C	Propane conversion, %		
	0,1 % Pt (2% Mn - 1% Co)	(2% Mn - 1% Co) - 0,1% Pt	2% Mn + 1% Co + 0,1% Pt
50	0	0	0
100	2,40	1,77	0,56
150	3,36	0,45	1,94
200	91,70	1,18	10,91
250	97,79	92,52	59,25
300	98,63	98,74	92,45
350	99,20	99,89	97,82
400	99,30	99,92	99,63
450	100	100	100
500	100	100	100

This indicates the presence of specific stabilization sites on the surface of alumina, as it was shown in [3–8]. They are common to both platinum complexes and other variable valence metals (Mn, Co).

Not only alumina but also chlorine ions in the composition of chloroplatinic acid play a very important role in the formation of nanoscale active sites. In our work [8] catalysts for oxidation of hydrocarbons with platinum-based air applied on oxide Al-Ce-carriers have been investigated. During the study using a transmission electron microscope, chlorine-containing phases were detected in samples of oxidized catalysts. The microdiffraction pattern represented by rows of reflections corresponds to the $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS, 8-453) phase, and the ring set to the $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3(\text{ClO}_3)_2$ (JCPDS, 28-4) phase. Chlorates and perchlorates are known to be formed by oxidation of chlorides, and the presence of Pt on the catalysts, apparently, contributes to this process. It should be noted that when heated, chlorates (KClO_3) and perchlorates (KClO_4) decompose in the temperature range 400-620°C with the release of oxygen and

the formation of chlorides. In the presence of variable valence metal catalysts, the decomposition temperature can significantly decrease up to 200°C. Chlorates and perchlorates produced by the oxidation of ion chloride appear to contribute to oxygen involvement in oxidation processes due to high reactivity and low thermal stability. Subsequent oxygen evolution upon decomposition or reduction of the chlorate and perchlorate ions retains chlorine ions on the surface of the carrier [8].

One of the components of the active center in addition to platinum and aluminium is chlorine. Earlier, when purchasing platinum- chloroplatinic acid from “Aurat”, we encountered a mismatch in the composition of the compound $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. A mismatch was found in the amount of chlorine in the chloroplatinic acid molecule, which led to insufficient solubility of the compound and a significant deterioration in the activity of the catalysts obtained from this compound. According to stoichiometry, the platinum content corresponding to the chloroplatinic acid compound cannot exceed 37.5-37.6% of the molecule, while the content of the base metal on the chloroplatinic acid market is up to 40%. All specifications indicate only the content of platinum and basic impurities, but no one indicates the chlorine content. An atomic ratio of platinum to chlorine of 4.62 was found in the sample of the purchased preparation according to X-ray fluorescence analysis, instead of 6.00 according to the formula (Table 2). Thus, the compound lacks about 1.4-1.5 chlorine atoms per platinum atom. It is known that in the process of evaporation of the chloroplatinic acid solution to the concentration required by specifications, not only the loss of excess water but also the decomposition with the loss of chlorine atoms in the chloroplatinic acid compound to $PtCl_4$ and even to $PtCl_3$ is possible. Since we cannot change the technology for the production of chloroplatinic acid, after additional correction with hydrochloric acid to stoichiometry or higher, the activity of the catalysts is completely restored.

Table 2 - Platinum to chlorine ratio in standart chloroplatinic acid according to GOST and chloroplatinic acid from “Aurat” in batches for 2018 and 2019 years

Sample of chloroplatinic acid	Area of peak, conventional units	Chlorine content per 1 platinum atom
Standart (HCl)	4,15	6,0
Sample from 2019	3,18	4,60
Sample from 2018	3,14	4,54
Sample from 2018+1Cl	3,36	4,86
Sample from 2018+2Cl	4,08	5,90
Sample from 2018+6Cl	4,94	10,59

Thus, in order to form the active sites, it is necessary to have an alumina with a developed surface and a chloroplatinic acid with stoichiometric or large amount of chlorine. The absence of one of the components results in a significant decrease in the activity of the catalysts. Base metal blocks coated with secondary carrier in the form of aluminium oxide is the preferred basis for catalysts, because they have a developed surface, have a large choice of design options, high thermal and mechanical stability, low gas-dynamic resistance.

Conclusion

During implementation of the project "Organization of Production of Metal Catalytic Converters of Toxic Components in Gas Emissions of Motor Transport and the Industrial Enterprises", carried out within grant financing of commercialization of the results of scientific and (or) scientific and technical activities and financed from the funds of the State Institution “Science Committee of the Ministry Education and Science of the Republic of Kazakhstan”, JSC “D.V.Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” together with JSC "Science Foundation" organized a workshop for the production of domestic catalysts.

Organization of production and introduction of highly efficient domestic catalysts to reduce toxic gas emissions will ensure import substitution and significantly improve the condition of the air basin.

For this development, the Institute obtained a Patent of the Republic of Kazakhstan for Invention No. 11868 "Block catalyst for exhaust gases of vehicles" dated 02.22.2001 [9].

A certificate of origin of goods “ST-KZ” No. KZ 910500735 dated 05.12.2019 for catalytic converters was obtained as well.

The Institute successfully passed the Prequalification of potential suppliers and is included in the List of pre-qualified potential suppliers of the Sovereign Wealth Fund «Samruk-Kazyna» JSC., pre-qualification No. 826247615 dated 29.08.2019.

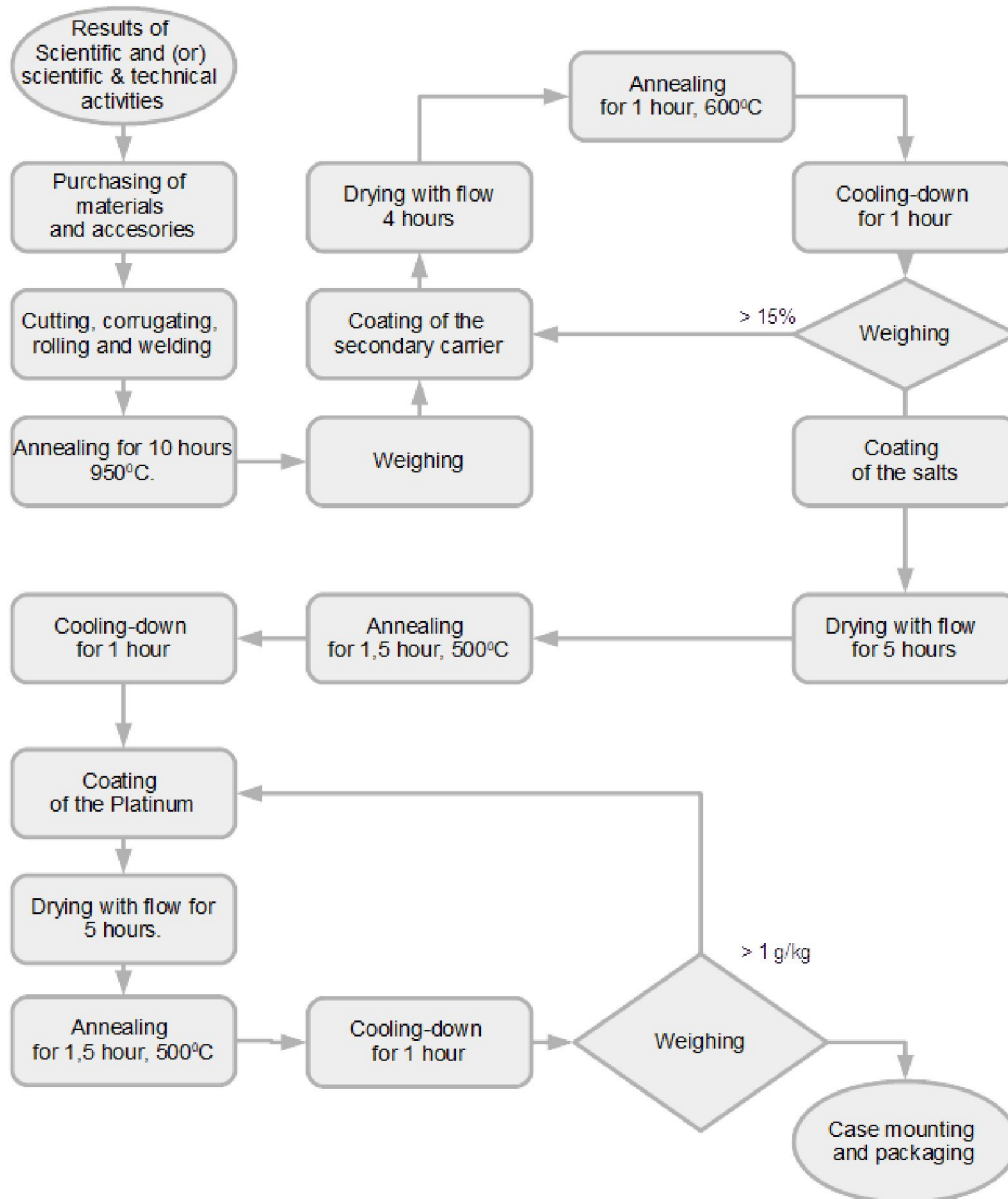


Figure 2 – Catalyst production flow diagram



Figure 3 - Workshop products installed at industrial facilities

At present, the catalysts of the Institute are installed on oil heating furnaces, motor vehicles, diesel and gas generators of subsoil users companies, banks and other enterprises of our Republic (Figure 3).

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, Grant AP05131076.

**Б.Х. Хусанн¹, М.Ж. Жұрынов¹,
А.З. Әбілмағжанов¹, А.С. Сасс¹, Б.Б. Телтаев²**

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

²Қазақстан жол ғылыми-зерттеу институты, Алматы, Қазақстан

ӨНЕРКӘСІПТІК УЛЫ ГАЗДАРДЫ БЕЙТАРАПТАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН ЖАҢА НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАР

Аннотация. Қоршаған ортаны өнеркәсіптік және көліктік ластанулардан қорғау күн сайын адамзат алдына бейтараптандыру катализаторларын синтездеу және тастанды газ шығарындыларын зиянды қоспалардан тазарту әдістерін жақсартуға талаптар қойып отыр. Қазақстанда 1 млн.-нан астам автокөлік ауаға күн сайын көміртегі, азот оксидтері, көмірсутектер және тағы да басқа 3 млн. тоннаға жуық зиянды заттарды тастайды. Қазақстанның көптеген өнеркәсіптік қалалары ауасының ластану деңгейі автокөлік, қазандық және өнеркәсіптік қондырғылар шығарындыларынан қолданыстағы нормативтік шектерден 6-10 есе артық. Қазақстан Республикасы экологиясының негізгі проблемаларының бірі қалалар мен өнеркәсіптік аймақтарының әуе бассейнін қорғау болып табылады. Мемлекеттің экономикалық әл-ауқаты деңгейіне экологиялық жағдай көп жағдайда әсер етеді және қазіргі таңда елдің дамуының неғұрлым маңызды факторына айналып отыр. Өнеркәсіптік кәсіпорындар мен автокөлік тастанды шығарындыларына қарсы күрестің бірқатар әдістері бар, олар: сорбциялық тазалау, озон көмегімен тазарту, түрлі электр сүзгілермен қатты бөлшектер мен аэрозольдардан тазарту, қышқыл газдарды сілті және тағы да басқа ерітінділерімен сіңіру болып табылады. Бұл мәселелерді шешу мақсатында тастанды газдарды зиянды компоненттерден тазартудың катализтік әдістері қолданылады. Катализаторлардың негізгі артықшылығы олардың дербестігі, қолдану қарапайымдылығы және пайдаланушылар үшін қол жетімділігі болып табылады. Бұл мақалада платинахлорсутекті қышқылдың (ПХСК) су ерітінділерінен сорбция кезінде пайда болатын алюминий оксидіндегі нанокластерлердің толық тотығу реакциясында белсенді болуы көрсетілген. Мұндай катализаторларды дайындау үшін бастапқы платинахлорсутекті қышқылында жеткілікті мөлшерде хлор иондарының болуы өте маңызды. Хлор иондарының өзі нақты катализ температурасында тасымалдағыштың бетінде өте тұрақты және алюминий оксидімен платина кластерінің құрамына кіреді. Хлор иондары тасымалдағыштың бетінде перхлораттар мен хлораттарды түзуге және осылайша шығынды газдардың толық тотығу процестері үшін қосымша оттегіні тартып алуға қабілетті. Біз отандық катализаторлар өндіретін цехта жүзеге асырылған өнеркәсіптік катализаторлар өндірісінің технологиялық сызбасын ұсындық. Біздің катализаторлар үшін бастапқы тасымалдағыш ретінде қолдануға Х15Ю5 және Х23Ю5 маркалы фехраль негізіндегі ыстыққа төзімді фольга таңдалды. Металл блоктарды дайындау үшін фольганы алдын ала гофрлайды және қажетті диаметрлі рулонға орайды, одан әрі майсыздандырудан және қыздырудан кейін блокқа бемит суспензиясынан және церий нитратының судағы ерітіндісінің екінші тасымалдағышы отырғызылады. Содан кейін ылғал сыйымдылығы бойынша сіңдіру әдісімен екінші тасымалдағышқа платинохлорды сутегі қышқылының сулы ерітіндісі (ПХСК) отырғызылады, әрі қарай кептіргеннен және түпкілікті қыздырғаннан кейін алынған блокты катализатор оралады және қоймаға немесе тапсырыс берушіге жіберіледі. Металл блоктар тапсырыс берушілердің сұранысын қанағаттандыруға, блоктың өлшемін де, каналдардың өлшемін де өзгертуге мүмкіндік береді, жоғары термиялық және механикалық тұрақтылыққа ие, төмен газдинамикалық кедергіге ие және блок массасының оның көлеміне оңтайлы арақатынасы бар. Импорт алмастыруды қамтамасыз ету және әуе бассейнінің жағдайын едәуір жақсарту мақсатында катализатор өндірісін ұйымдастыру және тиімділігі жоғары отандық катализаторларды өнеркәсіпке енгізу біз үшін маңызды жетістік болып табылады.

Түйін сөздер: катализаторлар, тотығу, тасымалдағыш, платина, алюминий

Б.Х. Хусайн¹, М.Ж. Журинов¹,
А.З. Абильмагжанов¹, А.С. Сасс¹, Б.Б. Телтаев²

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

²Казахстанский дорожный научно-исследовательский институт, Алматы, Казахстан

НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Аннотация: 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. В Казахстане свыше 1 млн. автомобилей ежедневно выбрасывают около 3 млн. т вредных веществ, таких, как оксиды углерода, азота, углеводороды и др. Уровень загрязнения воздуха многих промышленных городов Казахстана более, чем в 6-10 раз выше существующих нормативных пределов из-за выбросов автотранспорта, котельных и промышленных установок. Одной из ключевых проблем экологии является защита воздушного бассейна в городах и промышленных зонах Республики Казахстан. На уровень экономического благополучия государства все в большей степени влияет экологическая ситуация и становится все более значимым фактором развития страны. Существует ряд методов борьбы с выбросами промышленных предприятий и автотранспорта, таких, как сорбционная очистка, очистка озоном, очистка различными электрофильтрами от твердых частиц и аэрозолей, поглощение кислых газов растворами щелочей и т.д. Большим подспорьем для решения этих проблем являются каталитические методы очистки отходящих газов от вредных компонентов. Основным преимуществом катализаторов является их автономность, простота применения и доступность для пользователей. К основным показателям катализаторов относятся такие параметры как активность, производительность, устойчивость к ядам, цена и т.д. В данной статье показано наличие активных в реакции полного окисления нанокластеров на оксиде алюминия, образующихся при сорбции из водных растворов платинохлористоводородной кислоты (ПХВК). Отмечена большая важность для приготовления таких катализаторов наличие хлор ионов в достаточных количествах в исходной ПХВК. Сами хлор ионы чрезвычайно устойчивы на поверхности носителя при температурах реального катализа и входят в состав кластера платины с оксидом алюминия. Хлор ионы способны образовывать перхлораты и хлораты на поверхности носителя и вовлекать таким образом дополнительно кислород для процессов полного окисления отходящих газов. Нами представлена технологическая схема производства промышленных катализаторов, которая реализована в цехе по производству отечественных катализаторов. В качестве первичного носителя для наших катализаторов выбрана жаростойкая фольга на основе фехраля марки X15Ю5 и X23Ю5. Для изготовления металлических блоков фольгу предварительно гофрируют и сворачивают в рулон нужного диаметра, далее после обезжиривания и прокалики на блок наносится вторичный носитель из суспензии бемита и нитрата церия в воде. Затем на вторичный носитель методом пропитки по влагеомкости наносится водный раствор платинохлористоводородной кислоты (ПХВК), после сушки и окончательного прокаливания полученный блочный катализатор упаковывается и отправляется на склад или заказчику. Металлические блоки позволяют гибко реагировать на запросы заказчиков, менять размеры и как самого блока, так и размеры каналов, имеют высокую термическую и механическую устойчивость, обладают низким газодинамическим сопротивлением и оптимальным соотношением массы блока к его объему. Важным достижением для нас является организация производства и внедрение высокоэффективных отечественных катализаторов с целью обеспечения импортозамещения и значительного улучшения состояние воздушного бассейна.

Ключевые слова: катализаторы, окисление, носитель, платина, алюминий.

Information about authors:

Zhurinov Murat Zhurinovich - Chief Researcher, Doctor of Chemical Sciences, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Laboratory of electrochemical technology, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan. e-mail: nanrk.mzh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5314-1219>

Khussain Bolatbek Khussainovich - Candidate of Technical Sciences, researcher of "D.V.Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry" JSC, Almaty, Kazakhstan, e-mail: bolatbekh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9588-1012>

Sass Alexander Sergeevich - Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of sector of Catalytic Synthesis after F. Bizhanov of JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry after D.V. Sokolsky", Almaty, Kazakhstan. Tel:+77073906177, aleksandr-sass@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4049-6314>

Abilmagzhanov Arlan Zainutallaevich - Candidate of Chemical Sciences, Deputy General Director of JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry after D.V. Sokolsky", Almaty, Kazakhstan. Tel:+77778028720, a.abilmagzhanov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8355-8031>

Teltayev Bagdat Burkhanbaiuly – Doctor of Technical Sciences, Professor, President of JSC “Kazakhstan Highway Research Institute”, Almaty, Kazakhstan. bagdatbt@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0002-8463-9965>

REFERENCES

- [1] Zhurinov MZh, Abilmagzhanov AZ, Khussain BKh, Sass AS, Masenova AT, Kenzin NR (2019) Unit neutralizer of exhaust gases of industrial enterprises and vehicles [Blochnyj nejtralizator othodjashhij gazov promyshlennyh predpriyatij i avtotransporta]. Preliminary Patent for the invention of the Republic of Kazakhstan №2019/0578.1 [Predvaritelnyj patent na izobretenie Respubliki Kazahstan №2019/0578.1]. (In Russian).
- [2] Zhurinov MZh, Abilmagzhanov AZ, Khussain BKh, Sass AS, Massenova AT, Kenzin NR (2019) The method of applying a secondary oxide carrier on a metal block neutralizer of exhaust gases of vehicles [Sposob nanesenija vtorichnogo oksidnogo nositelja na metallicheskiy blochnyj nejtralizator othodjashhij gazov avtotransporta]. Preliminary Patent for the invention of the Republic of Kazakhstan №2019/0098.1 [Predvaritelnyj patent na izobretenie Respubliki Kazahstan №2019/0098.1]. (In Russian).
- [3] Tregubenko V.Ju., Udras I.E., Guljaeva T.I., Belyj A.S. (2017) Characterization and catalytic activity of platinum reforming catalysts on alumina modified with organic acids [Harakteristika i kataliticheskaja aktivnost' platinovyh katalizatorov riforminga na modifitsirovannom organicheskimi kislotami okside aljuminija]. Catalysis in industry [Kataliz v promyshlennosti]. 17(2):120-126. (In Russian). DOI: 10.18412/1816-0387-2017-2-120-126 (In Russian).
- [4] Lieske H., Lietz G., Spindler H., Völter J. (1983) Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt γ -Al $_2$ O $_3$ catalysts: I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum. Journal of Catalysis. 81(1):8-16. DOI: 10.1016/0021-9517(83)90142-2 (In Eng.).
- [5] Belskaya O.B., Duplyakin V.K., Likhobolov V.A. (2011) Molecular Design of Precursor in the Synthesis of Catalytic Nanocomposite System Pt-Al $_2$ O $_3$. Smart Nanocomposites. 1(2):99-133. ISSN 1949-4823
- [6] Mei D., Kwak J. H., Hu J.Z., Cho S.J., Allard L.F., Peden C.H.F. (2010) Unique Role of Anchoring Penta-Coordinated Al $^{3+}$ Sites in the Sintering of γ -Al $_2$ O $_3$ -Supported Pt Catalysts. Journal of Physical Chemistry Letters. 1(18):2688-2691. ISSN 1948-7185.
- [7] Belyj A.S. (2008) Kinetics and catalysis [Kinetika i kataliz]. 49(4):587-591. (In Russian). ISSN 0453-8811.
- [8] Massenova A.T., Sass A.S., Sabitova I.Zh., Kenzin N.R., Ussenov A.K., Rakhmetova K.S., Kanatbayev E.T., Komashko L.V., Baiken A. (2017) Features of oxidation catalysts based on H $_2$ PtCl $_6$ and aluminum oxide. II Symposium. Modern problems of nanocatalysis. NANOCAT 2017. Proceedings. Kyiv. PP.90-91.
- [9] Zakumbayeva GD, Kotova GN, Gilmundinov ShA (2001) Block catalyst for exhaust gases of vehicles [Blochnyj katalizator othodjashhij gazov avtotransporta]. Patent for the invention of the Republic of Kazakhstan №11868 [Patent na izobretenie Respubliki Kazahstan №11868]. (In Russian).