

Л.Р. САСЫКОВА, М.М. ТЕЛЬБАЕВА, Л.В. КОМАШКО, В.П. ГРИГОРЬЕВА

## **АВТОКӨЛІКТЕРДІҢ УЛЫ ШЫҒАРЫНДЫЛАРЫН БЕЙТАРАПТАУҒА АРНАЛҒАН ПАЛЛАДИЙ ЖӘНЕ ПЛАТИНА ҚОСЫНДЫЛАРЫНЫң МЕТАЛОРГАНИКАЛЫҚ НЕГІЗІНДЕГІ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ БЛОКТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ**

«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

*Платина және палладий қосындыларының металорганикалық негізіндегі блокты катализаторлар өңделді – CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-ди тотықтыру реакциясы кезіндегі әсері және NOx-тің түрлі температурада қайта қалпына келу үрдістері зерттелді.*

Автокөлікттердің зиянды шығарындыларын халықаралық нормаға сай тәмендетуді қазіргі таңда тек катализикалық әдіспен жүзеге асыруға болады. Өндіріс орындары мен автокөлікттерден шығатын зиянды шығарындыларды катализикалық тазарту–атмосферағы зиянды заттар көлемінің айтарлықтай азаюына септігін тигізеді және әлемнің алдыңғы қатарлы мемлекеттерінде қолданысқа ие. Тазарту катализаторларына қазіргі таңда талап қатан: катализаторлар белсенділігі жоғары, көлемі мен бағасы тәмен болуы керек. Негізгі металл тотықтары кобальт тотығы, мыс хромиті мен хром тотығы сияқты CO және көмірсутектерді белсенді тотықтыру катализаторы болғанымен, асыл металдар езінің жоғары катализикалық белсенділігіне ие және іштей жану двигателінің шыгаратын шығарынды газдарын тазалауға сай келеді. Платина тобының металдары канықан көмірсутектерді тотықтыру кезінде жоғары белсенділікке ие, құқырттің әсерінен аз залалсыздандырылады және құрамы негізгі металл тотықтарының катализаторларымен салыстырғанда термотұрақты. Негізі платина металды катализаторлар тәмен температурада жоғары белсенділігімен, ұзақ қолданылуымен және көлемді жоғарғы температурада тұрақты жұмыс істеу қасиеттеріне ие. Қазіргі уақытта Pt-металдарының бағасының жоғарылауы мен катализаторлардың өте көп пайдаланулына байланысты бірқатар ғылыми орталықтардың жұмысы келесі мақсаттарға бағытталған: өңдеу әдістерін жақсарта отырып шығынды азайту немесе белсенді асыл металдарды жартылай қарапайым металдармен алмастыру. Белсенді 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 қосындыларды пайдалану – бұл салада болашағы зор бағыт болып табылады. Металорганикалық қосындылардан синтезделген катализаторлар сіңіру әдісімен алынған. Енгізілген металды катализаторлар бөлшектерінің көлемі бойынша жіңішке болып таралуымен ерекшеленеді. Иштей жану двигателінің шығарынды газдарындағы азот тотықтарын қайта қалпына келтіру және көмірсутектермен CO-ны толығымен тотықтырударғы пәрменді катализатордың құрамындағы платина тобының металдарының мөлшерін тәмендету – үлкен практикалық мәселе. Бөлшектердің көлемі реттелетін, біртекті негізі коллоидты металдардан тұратын тәмен процентті енгізілген катализаторларды синтездеу – осындағы катализаторды өңдеуге мүмкіншілік береді.

### **Сынақ бөлімі**

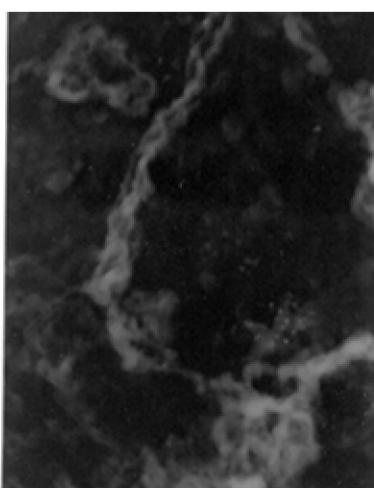
Жұмыстың мақсаты – көмірсутектерді тотықтыру және азот тотықтарын қалпына келтіру реакцияларын зерттеу. Зерттеліп отырған үдеріс үшін платина және палладийдің металорганикалық қосындыларының негізінде блокты тасымалдағыш катализаторлары өндеген.

Шығарынды газдарды тазалауға арналған метал блокты катализаторларды сынау үшін интегралды типті тұрба тәрізді реакторы бар ағынды кондырығы қолданылды. Көмірсутектер және көміртек тотықтары реакторға дейінгі және кейінгі талдауы 373 K температурада алаулы-ионды детекторлы 3700 хроматографында жүргізілді. Азот тотығының талдауы «ОПТОГАЗ – 500.3» газанализаторында жүргізілді. Құрылғылар таза газдар көмегімен реттелді. Катализаторда зерттеу температурасы 423 K- нең 773 K аралығында 50 K интервалымен өзгерту арқылы жүргізілді. Газ қо-

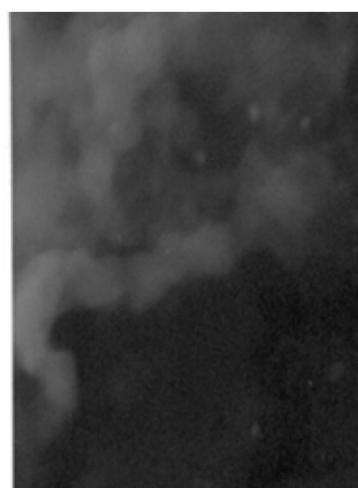
сындыларының көлемді жылдамдығы 24000 сағ<sup>-1</sup>-тан 100000 сағ<sup>-1</sup> аралығында өзгертіліп отырды. Зерттеліп отырған газ құрамына көмірсүтектер (пропилен, пропан – бутан, метан) көміртек тотығы, азот тотығы, ауадағы оттегі, азот енді. Блокты тасымалдағышты дайындау үшін ені мен ұзындығы өлшенген, қалыңдығы 50 мкм болатын, ыстыққа тәзімді фольга кесіп алғынады. Кейіннен фольга гофрленіп, жұмсақ фольгага гофрленген лентаны қойып, цилиндр тәріздес блок жасап орайды. Каналдары ұялы құрылымды металл блокты тасымалдағышқа екінші реттік тасымалдағыш жағылады. Азот тотықтарын ыдырату және көмірсүтектер мен СО-ны тотықтыру реакциясында платиналы катализатордың белсенділігін арттыру мақсатында платиналы металдар коллоидты жағдайға келтірілді. Бұл беттігі дамыған, кеуектілігі реттелетін, жоғары белсенді және термотұрақты катализаторлар жасауға мүмкіншілік берді.

Катализаторлардың белсенді құрамбөліктегі ретінде Pt мен Pd ацетаттары және олардың  $\pi$ -кешендері қолданылды. Алдын ала өлшелінген блоктар Pt мен Pd ацетаттарының ерітіндісіне салынып, блоктың каналдарының арасында қалған артық ерітіндіден тазарту үшін азап сілкіп, сосын 423 К-да 4 сағат бойы кептірілген, одан кейін тұрба тәрізді электр пешінде қыздырылды, онда 773 К-де 2 сағат бойы алдымен аргон, кейіннен сутегі жіберіліп отырды. Осы кезде тасымалдағыштың беттігінде платина мен палладийдің ұсақдисперсті бөліктегі пайда бола отырып, металдар тұзы ыдырай бастады. Блоктарды қайтадан өлшеп, жағылғанға дейінгі және кейінгі массасына қарап жағылған металдың концентрациясы анықталды. Палладий ацетаты ерітіндісін 3%-ті HNO<sub>3</sub> құрамды сірке қышқылында Pd-ді еріту жолымен дайындағы. Азот қышқылы азот тотығы то-лығымен бөлініп шыққанша булау үдерісі кезінде жойылды. Pt мен Pd-дің  $\pi$ -кешендері аллилді спирт пен осы металдардың тұздарының байланыс эсерінен алынды, кейіннен катализаторлар 2 сағат көлемінде 773 К температурада қыздырылды және 423 К-де кептірілді. Pt мен Pd-дің белсенді құрамбөліктегі күні бұрын әзірленген ерітінділері алдын ала өлшелінген блокты тасымалдағыштарға ылғал сініргіштігіне байланысты жағылды, кейіннен 2 сағат көлемінде 773 К температурада блоктар қыздырылды.

Катализаторлардың үлгілері бірсатылы реплика әдісімен ЭМ-125К электронды микроскоп көмегімен зерттелді. Pt үлгісінде аздаған тығыз бөлшектердің жинақталғаны байқалады, олар агрегатқа бірікпейді және тасымалдағыштың беттігінде шашырап орналасқан. Бөліктегідің мөлшері айрықша 10 нм-ді құрайды, сиректері 5 нм және 9 нм болады (1-сурет). Pd үлгісінде жеке шашыранқы мөлшері 12 нм және 15 нм болатын тығыз бөліктегі көрінеді (2-сурет). Pt мен Pd құрамды катализаторларды РФА әдісімен зерттегендеге рентген сөулелерінің таралғанын көрсетті, ол де-геніміз металорганикалық кешендерді 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.



1-сурет. Тасымалдағыштағы Pt-ның электронды микроскопиялық таралуы



2-сурет. Тасымалдағыштағы Pd-дің электронды микроскопиялық таралуы

$\text{NO}_x$ -ті қалпына келтіру және  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  тотығу реакциясы кезінде  $\pi$ -аллельді кешендердегі Pt мен Pd-дің концентрациясы блокты катализаторлардың белсенділігіне әсері 1-ші кестеде көрсетілген.

1-кесте.  $\pi$ -аллельді кешендердегі Pt мен Pd-дің концентрациясының  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{NO}_x$  айналу дәрежесіне әсері  
(газдардың колемдік жылдамдығының ағыны –  $35000 \text{ сар}^{-1}$ )

Катализатор	Белсенді металл концентрациясы, %	Айналу дәрежесі, %											
		Катализаторларды зерттеу температурасы, К											
		CO				$\text{C}_3\text{H}_8$				NOx			
		773	623	523	473	773	623	523	473	773	623	523	473
1 $\pi$ -аллил Pt	0,01	100	100	89	16	95	85	50	0	20	20,7	13,9	0
2 $\pi$ -аллил Pt	0,05	100	100	92	50	98	94	73	0	20,7	21,1	14,4	0
3 $\pi$ -аллил Pt	0,1	100	100	100	87	100	99	73	17	34,2	36,7	17,7	1,2
4 $\pi$ -аллил Pt	0,1	100	100	100	83	53	22	5,0	0	18,4	16,8	8,0	0
5 $\pi$ -аллил Pt	0,15	100	100	100	90	59	32	18	0	24	26,6	16	0,5
6 $\pi$ -аллил Pt	0,2	100	100	100	93	95	78	30	5	25	24,8	14,7	3,3

$\text{CO}$ -ны тотықтыру реакциясы кезіндегі палладилі катализатордың белсенділігі металдың концентрациясына байланысты емес екенін және қарастырылған температуралар аралығында шамамен 90-100%-ды құрайтынын 1-кестеден көруге болады.  $\text{C}_3\text{H}_8$ -дың толығымен тотығу реакциясы кезіндегі Pd катализаторының пәрменділігі тәмен температураларда (623-473 K) Pt катализаторына қарағанда айтарлықтай тәмен және 78-90 %-ды құрайды.  $\text{NO}$ -н қалпына келтіру реакциясы кезінде Pt катализаторының белсенділігі Pd катализаторымен салыстырғанда ете жоғары белсенділік көрсетті, құрамында Pt 0,1%-ға және T=773 K-ге тең.

Pd және Pt ацетаттар негізінде дайындалған металл блокты катализаторларды сынау қорытындылары 2-кестеде көрсетілген.

2-кесте.  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  тотықтыру және  $\text{NO}_x$  қайта қалпына келтіру реакцияларында Pt және Pt ацетаттары негізінде катализаторларды сынау

Катализатор	Белсенді металл концентрациясы, %	Айналу дәрежесі, %											
		Катализаторларды зерттеу температурасы, К											
		CO				$\text{C}_3\text{H}_8$				NOx			
		773	623	523	473	773	623	523	473	773	623	523	473
1 $\pi$ -аллил Pt	0,01	100	100	100	64	94	82	43	0	43	39	20	1,2
2 $\pi$ -аллил Pt	0,05	100	100	100	87	97	89	47	4	43,3	43	21,2	9,0
3 $\pi$ -аллил Pt	0,1	100	100	100	89	99	94	49	16	68	54	27	18
4 $\pi$ -аллил Pt	0,1	100	100	100	70	87	79	12	0	53	30	22	20,1
5 $\pi$ -аллил Pt	0,15	100	100	100	81,6	96	82	35	6	41	33	19	13,2
6 $\pi$ -аллил Pt	0,2	100	100	100	93,2	100	90	54	21	47	43	22,6	14,5

Берілген катализаторлар тобының ішінен жоғары белсенділікті Pt ацетаты көрсетті. Температуралы 773 K-нен 473 K-ге дейін азайтқанда оның белсенділігі аздап төмендейді және 100 % дәрежесінде қалады,  $\text{CO}$ -ны T=523-773 K-де тотықтырғанда 99-16 %, T=473-773 K-де 54-68% ал,  $\text{NO}_x$  қалпына келтіруде T=623-773 K.

Сасыкова Л.Р., Тельбаева М. М., Комашко Л.В., Григорьева В.П.

## СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОГРАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ВЫБРОСОВ АВТОТРАНСПОРТА

Разработаны блочные катализаторы на основе металлоганических соединений платины и палладия и изучены в реакции окисления  $\text{CO}, \text{C}_3\text{H}_8$  и восстановления  $\text{NO}_x$  в широком температурном интервале.

*Sassykova L.R., Tel'baeva M.M., Komashko L.V., Gregor'eva V.P.*

**SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED BLOCK CATALYSTS ON THE BASIS  
OF THE METAL ORGANIC COMPOUNDS OF PLATINUM AND PALLADIUM FOR NEUTRALIZATION  
OF TOXIC WASTE OF AUTOTRANSPORT**

The block catalysts on the basis of the metal organic compounds of platinum and palladium are developed and investigated in the reactions of CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation and NO<sub>x</sub> reduction in a wide temperature interval.