

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

3 (417)

МАМЫР – МАУСЫМ 2016 ж.

МАЙ – ИЮНЬ 2016 г.

MAY – JUNE 2016

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 135 – 144

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

**CATALYSTS ON METAL AND CERAMIC CARRIERS
FOR NEUTRALIZATION OF WASTE GASES OF INDUSTRY
AND MOTOR TRANSPORT****L.R. Sassykova^{1,2}, Sh.A. Gil'mundinov¹, A.T. Massenova^{1,2},
Zh.A. Akimbaeva³, M.D. Gasparyan⁴, M.K. Kalykhberdiyev¹,
M.S. Nurakhmetova¹, V.N. Grunskii⁴, N.R. Kenzin¹**¹D.V.Sokolsky Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry, JSC Almaty, Kazakhstan;²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;³Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty;⁴D.I.Mendeleev Russian Chemical & Technological University, Russiae-mail: larissa.rav@mail.ru**Key words:** ecology, catalysts, toxic gases, motor transport, industry, block carriers

Abstract. The total catalytic oxidation of organic substances to carbon dioxide and water – one of the most effective ways of utilization and neutralization of harmful emissions of the industry and motor transport. The aim of work – preparation of catalysts on block metal and ceramic carriers and test of their catalytic activity in processes of neutralization of toxic emissions of the industry and motor transport. As a result of the conducted researches the technology of preparation of catalysts on metal block carriers is fulfilled. The metal carrier with channels of "chevron" type which form of channels promotes to destruction of a laminar stream of gas, to formation of turbulence and results in more complete contact of the unreacted gas molecules with the catalyst deposited on corrugated foil. A series of catalysts on the basis of noble metals on block metal carriers was prepared and was tested in reaction of oxidation of CO, C₃H₈ and reduction of NO_x in a wide temperature interval. The most active catalyst of this series is appeared acetate Pt. Its activity remained at 100% when oxidation of CO at T = 523-773 K, 99-16% - in the reaction of complete oxidation of hydrocarbons at T = 473-773 K and 54-68% - in the reduction of NO_x at

T = 623-773 K. The most stable catalysts were samples prepared from acetates Pt, less stable - on the basis of Pd.

Compositions of highly porous ceramic honeycomb material (HPCHM) on the basis of corundum (α -Al₂O₃) and high-aluminous porcelain weight are developed. HPCHM obtained by reproducing of a mesh and honeycomb framework of a polymeric matrix of open-cell polyurethane foam. For producing of strong corundum it was used a certain optimum ratio of components. As a temporary technological binder (TTB) it was used 5% solution of polyvinyl alcohol (PVA).

The prepared samples are investigated by physical and chemical methods of research. Results of definition of physical and chemical characteristics demonstrate that the developed metal and ceramic blocks with the secondary carrier provide the mechanical durability, sufficient for service conditions, and chemical resistance, and also optimum hydrodynamic conditions of carrying out of catalytic reactions.

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

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ
НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ И АВТОТРАНСПОРТА****Л.Р.Сасыкова^{1,2}, Ш.А.Гильмундинов¹, А.Т.Масенова^{1,2},
Ж.А.Акимбаева³, М.Д.Гаспарян⁴, М.Калыкбердиев¹,
М.С.Нурахметова¹, В.Н.Грунский⁴, Н.Кензин¹**

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

²Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

³Казахский национальный исследовательский технический университет им.К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан;

⁴Российский Химико-Технологический Университет им.Д.И.Менделеева

Ключевые слова: экология, катализаторы, токсичные газы, автотранспорт, промышленность, блочные носители.

Аннотация. Полное каталитическое окисление органических веществ до углекислого газа и воды – один из самых эффективных способов утилизации и обезвреживания вредных выбросов промышленности и автотранспорта. Цель работы – приготовление катализаторов на блочных металлическом и керамическом носителях и испытание их каталитической активности в процессах нейтрализации токсичных выбросов промышленности и автотранспорта. В результате проведенных исследований отработана технология приготовления катализаторов на металлических блочных носителях. Разработан металлический носитель с каналами «шевронного» типа, форма каналов которого способствует разрушению ламинарного потока газа, образованию турбулентности и приводит к более полному контакту молекул непрореагировавшего газа с катализатором, нанесенным на гофрированную фольгу. Приготовлена серия катализаторов на основе благородных металлов на блочных металлических носителях, которая испытана в реакции окисления CO , C_3H_8 и восстановления NO_x в широком температурном интервале. Наиболее активным из данной серии катализаторов оказался ацетат Pt. Его активность остается на уровне 100% при окислении CO при $T=523-773$ К, 99-16%- в реакции полного окисления углеводородов при $T=473-773$ К и 54-68%- при восстановлении NO_x при $T=623-773$ К. Наиболее стабильными оказались катализаторы, полученные из ацетатов Pt, менее стабильными - на основе Pd.

Разработаны составы керамических высокопористых ячеистых материалов на основе корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и высокоглиноземистой фарфоровой массы. ВПЯМ получали методом воспроизведения сетчато-ячеистого каркаса полимерной матрицы из открытоячеистого пенополиуретана. Для получения прочного корундового ВПЯМ использовали определенное оптимальное соотношение компонентов. В качестве временной технологической связи (ВТС) использовали 5%-ый раствор поливинилового спирта (ПВС).

Приготовленные образцы исследованы физико-химическими методами исследования. Результаты определения физико-химических характеристик свидетельствуют о том, что разработанные металлические и керамические блоки со вторичным носителем обеспечивают достаточную для условий эксплуатации механическую прочность и химическую стойкость, а также оптимальные гидродинамические условия протекания каталитических реакций.

Введение. Разработка и внедрение высокоэффективных катализаторов для снижения токсичных газовых выбросов позволит значительно улучшить состояние воздушного бассейна [1-5]. Полное каталитическое окисление органических веществ до углекислого газа и воды – один из самых эффективных способов утилизации и обезвреживания вредных выбросов промышленности и автотранспорта. На сегодняшний день металлические и керамические блоки - предпочтительные носители катализаторов, которые применяются для снижения токсичности выбросов промышленности и автотранспорта. Наибольшее распространение получили катализаторы на металлических и керамических носителях сотовой и ячеистой структуры с промежуточным слоем из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и активным каталитическим покрытием, как правило, из благородных металлов (Pt, Pd, Rh) [6-12]. Катализаторы с сотовой структурой производятся в промышленном масштабе фирмами «Corning», «Engelhard» (США), «Siemens», «Degussa», «BASF» (Германия), «NGK» (Япония), «Haldor Topsoe» (Дания). Перспективными являются катализаторы на основе керамических матриц ВПЯМ (высокопористые ячеистые матрицы), которые обладают высокой химической стойкостью, термостабильностью, а также уникальной сетчато-лабиринтной структурой с развитой поверхностью [13-15]. Каталитические системы на их основе обеспечивают высокую интенсивность и производительность каталитических процессов с большими расходами очищаемых газов при малых концентрациях в них нейтрализуемых вредных веществ. Катализаторы на основе высокопористых ячеистых материалов для нейтрализации выбросных газов промышленности и автотранспорта разрабатываются сравнительно недавно. Керамические носители обладают высокой термической стабильностью и химической стойкостью в агрессивных средах, высокой удельной поверхностью, более низкой стоимостью самого материала и изготовления изделий (сотовых и ячеистых). Проблема слабой адгезии промежуточного активного слоя на основе γ -оксида алюминия с поверхностью металла решается в ходе несложного процесса спекания его с первичной керамической матрицей.

Цель работы – приготовление образцов катализаторов на блочных металлическом и керамическом носителях и испытание их каталитической активности в процессах нейтрализации токсичных выбросов промышленности и автотранспорта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Разработка катализаторов на металлических блоках

Технология синтеза катализаторов на металлических блоках основана на ранее разработанной в лаборатории методике [16-20]. Металлические блочные носители готовились из жаростойкой фольги толщиной 50 мкм расчетной длины и ширины. Гладкую фольгу гофрировали, затем на гладкую фольгу накладывали гофрированную ленту и сворачивали обе ленты в цилиндрический блок. Авторами статьи разработан металлический носитель с каналами «шевронного» типа (рис.1, крайняя справа- образец с каналами «шевронного» типа). У образца фольги с каналами такого типа имеются изгибы на входе, в середине и на выходе газового потока. Форма каналов способствует разрушению ламинарного потока газа, образованию турбулентности и приводит к более полному контакту молекул непрореагировавшего газа с катализатором, нанесенным на гофрированную фольгу. У разработанного образца общая длина одного канала гофрированной фольги на 5% длиннее, чем у образца с каналами обычного типа при одинаковых геометрических размерах. Экспериментально установлено, что такой эффект при переходе к полноразмерным блочным катализаторам значительно увеличивает общую поверхность катализатора, хотя «истинная поверхность» самой фольги незначительная и достигает порядка $10\text{ м}^2/\text{г}$. Для устранения загрязнения поверхности холоднокатаной фольги смазочными маслами проводилась обработка ее чистым бензином, этиловым спиртом и дистиллированной водой. После сушки в сушильном шкафу в течение 2-х часов при температуре 200°C металлический блок должен быть ровного темно-серого матового цвета, без прогаров и нарушений первоначальной формы (рис.2). Высокая прочность металла и легкость в обработке позволяют изготовить стенки носителя достаточно тонкими, что в результате обеспечивает общее значительное увеличение геометрической площади металлической подложки.



Рисунок 1 – Гладкая (крайняя слева) и гофрированная фольга

Методом пропитки из водных растворов солей наносятся активные металлы. Необходимое количество раствора солей металлов рассчитывалось по влагоемкости, т.е. привесу блока. Блоки погружали в раствор соли металла и слегка встряхивались от избыточного раствора между каналами блоков, затем просушивали в сушильном шкафу и прокаливали в электрической печи в заданном температурном режиме в течение 2-х часов. Соли металлов разлагались с образованием оксидов металлов на поверхности блочных носителей.

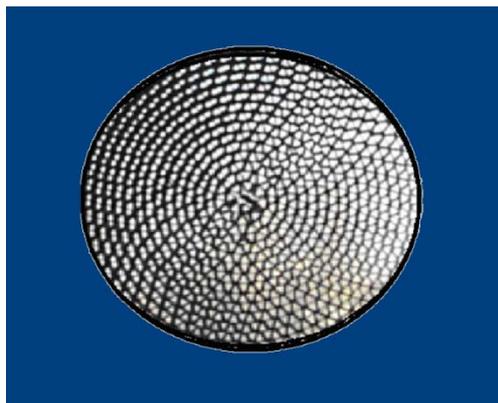


Рисунок 2 – Блочный металлический носитель



Рисунок 3 – Каталитический нейтрализатор на блочном металлическом носителе

Приготовлена серия катализаторов на основе благородных металлов на блочных металлических носителях. В качестве вторичного носителя использовали оксид алюминия с добавкой цеолита. Для повышения активности платиновых катализаторов в реакции окисления CO, углеводородов и разложения оксидов азота платиновые металлы переводились в коллоидное состояние путем пропитки катализаторов предварительно приготовленных растворов полимеров с включением растворов наносимых металлов с последующим термическим разложением. Образцы катализаторов исследовались при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом одноступенчатых реплик. По данным электрономикроскопического исследования и РФА, изученные катализаторы отличаются высокой дисперсностью (10-12 нм), равномерным распределением частиц металла на носителе. Для повышения термической устойчивости катализаторы модифицировали добавками второго металла и оксидами тугоплавких металлов.

Катализаторы испытывались в проточной каталитической установке с трубчатым реактором интегрального типа с оптимизированными параметрами слоя катализатора и проточной установке Finetec-4100 (рис.4). Газовая смесь готовилась путем подачи в смеситель углеводородов из баллона и сжатого воздуха из линии. Содержание углеводорода в смеси составляло 0,5 об%. Концентрация кислорода варьировалась от 2 до 10 об%. Газовую смесь анализировали методом ГЖХ и на газоанализаторе ОПТОГАЗ до и после проведения реакции. Для тестирования использовали пробу коллоидного катализатора объемом 2 см³ на металлическом носителе. Предварительно катализатор прокаливали при 500С^o в течение 4 часов на воздухе в муфельной печи.

В Таблице 1 представлены результаты испытаний блочных металлических катализаторов, приготовленных на основе ацетатов Pd и Pt, в реакции окисления CO, C₃H₈ и восстановления NO_x в широком температурном интервале.



Рисунок 4 – Проточная установка Finetec-4100

Таблица 1 – Испытание катализаторов на основе ацетатов Pd и Pt в реакции окисления CO, C₃H₈ и восстановления NO_x

Активный металл	Концентрация активного металла, %	Степень превращения, %											
		Температура исследования катализаторов, К											
		CO				C ₃ H ₈				NO _x			
		773	623	523	473	773	623	523	473	773	623	523	473
Pt	0,01	100	100	100	64	94	82	43	0	43	39	20	1,2
Pt	0,05	100	100	100	87	97	89	47	4	43,3	43	21,2	9,0
Pt	0,1	100	100	100	89	99	94	49	16	68	54	27	18
Pd	0,1	100	100	100	70	87	79	12	0	53	30	22	20,1
Pd	0,15	100	100	100	81,6	96	82	35	6	41	33	19	13,2
Pd	0,2	100	100	100	93,2	100	90	54	21	47	43	22,6	14,5

Наиболее активным из данной серии катализаторов оказался ацетат Pt. Его активность незначительно снижается с уменьшением температуры от 773 до 473 К и остается на уровне 100% при окислении CO при T=523-773 К, 99-16%- в реакции полного окисления углеводородов при T=473-773 К и 54-68%- при восстановлении NO_x при T=623-773 К.

Исследование Pt и Pd катализаторов на термостабильность проводили путем выдержки катализатора с интервалом 5 часов при T=773 К в реакционной газовой смеси с содержанием 0,5% пропан-бутана с последующим анализом продуктов реакции. Общее время исследований составило 100 ч. Наиболее стабильными оказались катализаторы, полученные из ацетатов Pt, менее стабильными - на основе Pd.

При разработке оптимальных составов и способов приготовления коллоидных металлов варьировали его дисперсность, содержание активных металлов, их количественное соотношение и температуру предварительной термической обработки. Влияние методов получения коллоидных металлов, нанесенных на блочные носители в реакции окисления пропан - бутановой смеси кислородом воздуха представлено в Таблице 2.

Таблица 2 – Влияние концентрации и метода введения активного металла на активность блочных катализаторов в реакции окисления углеводородов в интервале температур 423 – 773К

Катализатор	Концентрация активного металла, %	Температура исследования катализаторов, К			
		Степень превращения газов, %			
		773	623	523	423
1 Pt+ЭТГ	0,05	100	77,1	18,0	-
2 Pt+ЭТГ	0,1	100	100	89,0	10,5
3 Pt+ПЕГ	0,1	100	87,7	39,0	-
4 Pt+H ₂ O ₂	0,1	100	87,1	11,3	-
5 Pd+ЭТГ	0,1	92	81,9	5,8	-
6 Pd+ПЕГ	0,1	100	94,0	11,3	-

Из данных таблицы 2, где представлены результаты изучения активности катализаторов, синтезированных введением коллоидов платиновых металлов в алюмооксидную матрицу различными методами, видно, что активность зависит от содержания активного металла, и способа введения. При одинаковых способах введения активного металла во вторичный носитель блочного металлического катализатора активность возрастает с увеличением содержания активного металла от 0,05% до 0,2 %. Активность 0,05 % платинового катализатора уменьшается от 100% при 773 К до 18,0% при 523 К, в то время как с повышением содержания платины в катализаторе 2 раза активность катализатора увеличивается при 623 К и составляет 89,0 % при 523 К.

2 Разработка составов керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) на основе корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и высокоглиноземистой фарфоровой массы

Керамические высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) синтезировали методом воспроизведения сетчато-ячеистого каркаса полимерной матрицы из открытоячеистого пенополиуретана. Суть метода состоит в термодеструкции пропитанной керамическим шликером полимерной матрицы и последующим спеканием компонентов шликера при высокой температуре с образованием прочного каркаса. Синтезированный керамический ячеистый материал является своеобразной репликой структурообразующей полимерной матрицы.

На рис.5 показаны типичные микрофотографии ячейки и перемычки ВПЯМ.

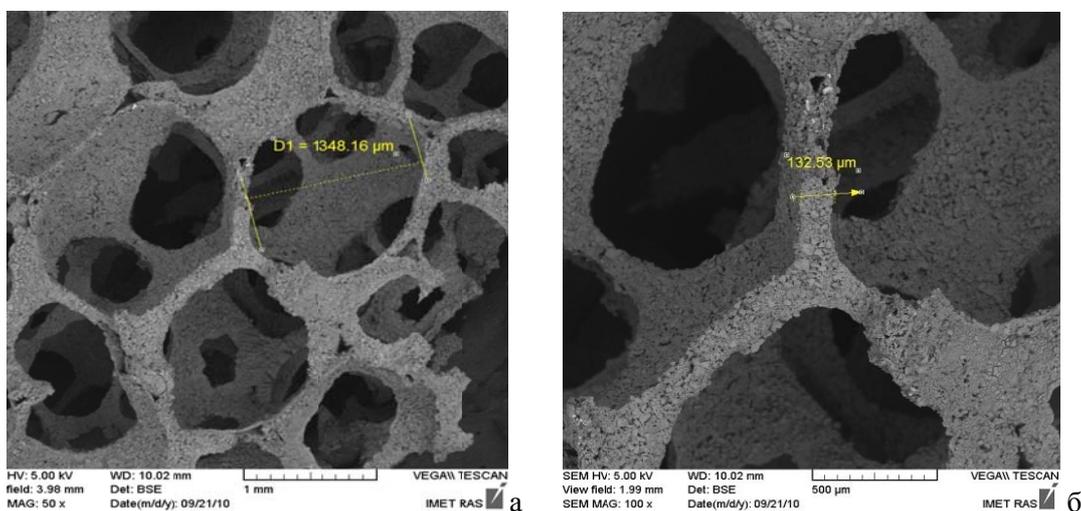


Рисунок 5 – SEM микрофотографии ячеистого каркаса ВПЯМ: а - общий вид структуры ячеистого каркаса, б – перемычка

Для формирования сетчато-ячеистой структуры ВПЯМ в качестве структурообразующей матрицы использовали эластичные мелкопористые пенополиуретаны (ППУ) с плотностью пор 20 ppi (размер ячейки: $d_{\text{яч}} = 1,5\text{--}2,0$ мм). Основными компонентами типового состава керамического шликера (рис. 6) являются: дисперсная фаза (инертный наполнитель), основное связующее, спекающие (иногда одновременно понижающие температуру спекания) добавки и временное технологическое связующее.

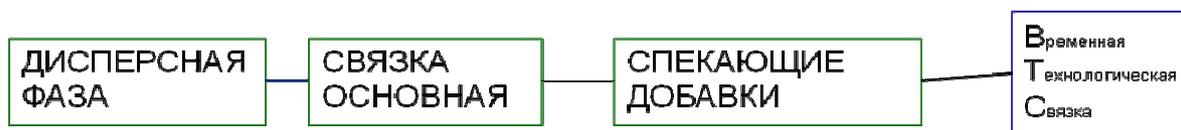


Рисунок 6 – Типичный состав шликера для получения ВПЯМ

В качестве дисперсной фазы шликера на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовался электроплавненный корунд (ЭПК) марки F-600 ($d_{\text{cp}} = 24$ мкм), ГОСТ 28818-90, в качестве основной связки – тонкомолотый глинозем марки ГН-1 ($d_{\text{cp}} = 2\text{ч}4$ мкм), ГОСТ 6912-84, в качестве клеящего вещества (временная технологическая связка) - поливиниловый спирт, ГОСТ 10749-69. Для получения

прочного корундового ВПЯМ использовали определенное оптимальное соотношение компонентов:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------|
| - инертный наполнитель | – 40 - 60 мас. %. |
| - связующий порошок | – 40 - 60 мас. %, |
| - спекающие технологические добавки | – 5 - 10 мас. %, |
| - временные технологические связки | – 22 - 35 мас. %. |

При таком соотношении обеспечивается необходимое упрочнение заготовок и образование микропористой структуры перемычек ячеек для последующего развития удельной поверхности обожженных изделий путем пропитки пористой керамики золей оксида алюминия с последующим прокаливанием. Приготовление шликера осуществляли в лабораторной шаровой мельнице ШМЛ-055. Глинозем совместно с добавками, снижающими температуру, загружали в барабан шаровой мельницы, туда же добавляли мелющие шары и воду. Соотношение материал: шары: вода = 1:1:1. Загрузка – 3 кг. Время помола – 24 ч. После проведения стадии мокрого помола суспензию пропускали через сито, нужную фракцию сушили в сушильном шкафу при температуре 200 °С до постоянной массы. Высушенный материал загружали в шаровую мельницу. После чего в барабан мельницы вводили инертный наполнитель – корунд. Количество инертного наполнителя варьировали от 40 % до 70 % от массы сухого порошка шихты с шагом в 10 %, (всего 4 варианта). Далее шихту смешивали еще 2 часа, затем в нее вводили расчетное количество 5 % раствора ПВС. Петрографический анализ перемычек показал, что максимальная однородность их структуры также наблюдается у образцов керамики, полученных из шликера с динамической вязкостью 25000 сПа·с. Пропитку заготовок из ППУ осуществляли путем погружения формообразующих полимерных матриц в керамический шликер с применением механического воздействия (циклы: сжатие-растяжение) до его равномерного распределения по всему объему заготовки. Избыток шликера удаляли методом отжима каждой заготовки с помощью валков и перфорированных пластин. Масса образцов диаметром 35 мм и высотой 50 мм после пропитки составляла 28,2 - 30,4 г. Внешний вид заготовок ППУ и образцов ВПЯМ представлен на рис. 7.



Рисунок 7 – Заготовка ППУ 20 ppm

Приготовленные образцы исследованы комплексом физико-химических методов исследования. Результаты определения физико-химических характеристик свидетельствуют о том, что разработанные металлические и керамические блоки со вторичным носителем обеспечивают достаточную для условий эксплуатации механическую прочность и химическую стойкость, а также оптимальные гидродинамические условия протекания каталитических реакций.

ВЫВОДЫ

Таким образом, отработана технология приготовления катализаторов на металлических блочных носителях. Разработан металлический носитель с каналами «шевронного» типа, у такого образца имеются изгибы на входе, в середине и на выходе газового потока. Форма каналов способствует разрушению ламинарного потока газа, образованию турбулентности и приводит к более полному контакту молекул непрореагировавшего газа с катализатором, нанесенным на гофрированную фольгу. Приготовлена серия катализаторов на основе благородных металлов на блочных металлических носителях. В качестве вторичного носителя использовали оксид

алюминия с добавкой цеолита. Для повышения активности платиновые металлы переводились в коллоидное состояние. Проведены испытания блочных металлических катализаторов, приготовленных на основе ацетатов Pd и Pt, в реакции окисления CO, C₃H₈ и восстановления NO_x в широком температурном интервале. Наиболее активным из данной серии катализаторов оказался ацетат Pt. Его активность остается на уровне 100% при окислении CO при T=523-773 К, 99-16%- в реакции полного окисления углеводородов при T=473-773 К и 54-68%- при восстановлении NO_x при T=623-773 К. Наиболее стабильными оказались катализаторы, полученные из ацетатов Pt, менее стабильными - на основе Pd.

Разработаны составы керамических высокопористых ячеистых материалов на основе корунда (α -Al₂O₃) и высокоглиноземистой фарфоровой массы. ВПЯМ получали методом воспроизведения сетчато-ячеистого каркаса полимерной матрицы из открытоячеистого пенополиуретана. Для получения прочного корундового ВПЯМ использовали определенное оптимальное соотношение компонентов: инертный наполнитель - 40-60 мас.%, связующий порошок - 40-60 мас.%, спекающие технологические добавки - 5-10 мас. %, временные технологические связки - 22-35 мас.%. Полученные в ходе направленного синтеза образцы керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов и носителей на их основе обладают характеристиками, позволяющими использовать их для нанесения композиций на основе редкоземельных и благородных металлов каталитически активных по отношению к процессам нейтрализации отходящих газов промышленности и автотранспорта. детоксикации.

Разработанные металлические и керамические блоки со вторичным носителем обеспечивают достаточную для условий эксплуатации механическую прочность и химическую стойкость, а также оптимальные гидродинамические условия протекания каталитических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [2] Выстробец 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] Иноземцев 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] 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.
- [8] 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.
- [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] Lucena P., Vadillo J.M., Joserna 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.
- [11] 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)
- [12] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. Surface Raman spectroscopic study of NO transformation over Pd-based catalysts // Phys.Chem.Chem.Phys., 2003.- Vol.5, No 20.- P.4402-4406.
- [13] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane // Chem. & Eng. News.-1993.-Vol.71, No.15. -P. 34-36.
- [14] Silva R. , Cataluca R., Martnez-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] 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.

[16] 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.

[17] 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

[18] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk 4–8 July 2007, Abstracts, V.II.- P.532-534.

[19] 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.

[20] 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.

[21] 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.

REFERENCES

- [1] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, **2006** (In Russ.).
- [2] Vystrobets 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 15, **2001**, Washington, DC, USA (In Eng.)
- [7] 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.)
- [8] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. *Applied Catalysis A: General* **302**,**2006**, 257–263 (In Eng.)
- [9] Gryaznov V., Serov Ju. *Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada*, **2000**, July 9-14: Elsevier 2000, 1583-1588 (In Eng.)
- [10] Lucena P., Vadillo J.M., Joseana J.J. *J.Appl.Spectrosc.*, **2001**, 55, 3, 267-272 (In Eng.)
- [11] Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu. *J. Serb. Chem. Soc.* **2005**, 70 (12), 1419–1425, (In Eng.)
- [12] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2003**, Vol.5, No.20, 4402-4406 (In Eng.)
- [13] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane, *Chem.&Eng.News*, **1993**, Vol.71, No.15, 34-36. (In Eng.)
- [14] Silva R. , Cataluca R., Martnez-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, 242-246. (In Eng.)
- [15] 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. (In Eng.)
- [16] 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, 199-206. (In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T. ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, Tlemcen, Algeria, **2012**,121 (In Eng.)
- [18] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. “Catalysis:Fundamentals and Application”, Novosibirsk, **2007**, Abstracts, II,532-534 (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**, PP.03,456 (In Eng.)
- [20] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), Taipei, Taiwan , **2013**, P2-177, 255 (In Eng.)
- [21] Sassykova L.R., Massenova A.T., GilmundinovSh.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.)

**ӨНЕРКӘСІП ЖӘНЕ АВТОКӨЛІК СЕЙЛЕТІН ГАЗДАРДЫ БЕЙТАРАПТАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН
МЕТАЛДЫҚ ЖӘНЕ КҮЙІКТАСТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАР**

Л.Р. Сасықова^{1,2}, Ш.А. Гильмундинов¹, А.Т. Масенова^{1,2}, Ж.А. Акимбаева³,
М.Д. Гаспарян⁴, М. Калыкбердиев¹, М.С. Нурахметова¹, В.Н. Грунский⁴, Н. Кензин¹

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

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

³Қ.И. Сатбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ.;

⁴Д.И. Менделеев атындағы Ресей Химия-Техникалық Университеті

Түйін сөздер: экология, катализаторлар, уландырғыш газдар, автокөлік, өнеркәсіп, блок тасымалдағыштар.

Аннотация. Органикалық заттарды көмірқышқыл газы мен суға толық каталитикалық тотықтандыру процесі өнеркәсіп және автокөліктердің зиянды шығарындыларын қайта пайдалану мен залалсыздандырудың тиімді тәсілдерінің бірі. Жұмыстың мақсаты блок металдық және күйіктас тасымалдағыштары негізінде катализаторлар дайындау және олардың каталитикалық белсенділігін автокөлік пен өнеркәсіп уландырғыш шығарындыларын бейтараптандыру процесінде сынау. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде блок металды тасымалдағыштар негізінде құрылған катализаторлар дайындау технологиясы жасалынды. Шеврон типтес каналы бар металдық тасымалдағыштар құрылды және сол каналдар формасы ламинарлық газ ағын бұзылуына және турбуленттік режимін болдырмайды. Блок металдық тасымалдағыштарға отырғызылған асыл металдар негізінде катализаторлар жиыны дайындалды. Дайындалған катализаторлар СО, С₃Н₈ тотығу реакцияларында, NO_x тотықсыздандыру реакцияларында әр түрлі температура аралықтарында сыналды. Осы катализаторлар жиынының ішінде ең белсенді катализатор - Pt ацетаты болып табылады. СО тотығу процесінде T= 523-773K аралығында айтылған катализатор белсенділігі 100% деңгейде қалады және көмірсутектерді толық тотықтандыру процесінде де T= 473-773K аралығында 16-99% деңгейді көрсетеді, әрі NO_x тотықсыздандыру процесінде T= 623-773K аралығында 54-68% деңгей белсенділігін көрсетті. Pt ацетаттарынан алынған катализаторлар ең үлкен тұрақтылықты көрсетті, ал Pd негізіндегі катализаторлар тұрақтылығы нашар катализаторлар екені анықталды.

Корунд (α -Al₂O₃) негізінде керамикалық жоғары кеуекті, ұялы материалдардың және жоғары глиноземді кәрлен массаларының құрамдары дайындалды. Керамикалық жоғары кеуекті ұяшықты материалдарды (ЖКҰМ) ашық – ұяшықты пенополиуретаннан полимерлі матрицаның торлы – ұяшықты каркасын қалпына келтіру әдісі арқылы алынды. Берік корундты ЖКҰМ алу үшін белгілі оңтайлы компоненттер ара қатынасын қолдандық. Уақытша технологиялық байланыстырғыш ретінде 5% поливинил спиртін қолдандық.

Дайындалған сынамалар физикалық-химиялық зерттеу әдістерімен зерттелінді. Физикалық-химиялық сипаттамалардың нәтижелері бойынша екінші тасымалдағышты металл және керамикалық блоктар пайдалану кезінде жеткілікті механикалық беріктікке және химиялық тұрақтылыққа ие, сондай-ақ катализдік реакцияның жүруіне оңтайлы гидродинамикалық жағдай жасайды.

Поступила 23.05.2016 г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.