

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**

**5 (413)**

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2015 ж.  
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2015 г.  
SEPTEMBER – OCTOBER 2015**

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 **Мангашян 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, 2015

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, 2015

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](mailto: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 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, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and in reactions of reduction of NO<sub>x</sub>. 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, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and reduction of NO<sub>x</sub> in the wide temperature interval are studied. Reduction of NO<sub>x</sub> 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 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 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

## АВТОКӨЛІКТЕРДІҢ УЛЫ ТАСТАНДЫЛАРЫН БЕЙТАРАПТАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ ПАЛЛАДИЙ НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРДЫ СИНТЕЗДЕУ

A. T. 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.** Автокөліктердің зиянды шығындыларын халықаралық нормаға сай төмендетуді қазіргі таңда тек катализдік әдіспен жүзеге асыруға болады.

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

Палладий қоспалары бар металорганикалық негізіндегі блокты катализаторлар өңделді, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-ді тотықтыру реакциясы кезіндегі әсері және NO<sub>x</sub>-тің түрлі температурада тотықсыздану процестері зерттелді. Палладий концентрациясы 0,1-ден 0,2 салмақ % өзгертілді. Катализаторларды дайындау әдістері қатарына тасымалдағышқа алюминий оксидін палладий қосылыстары ерітінділерімен активті қабатта сіңдіру, әрі қарай кептіру және термоөңдеу әдістері жатады. Азот оксидін көмірсутектермен тотықсыздандыру реакцияларында катализаторларды металл ацетаттарымен промоторлау катализаторлардың активтілігін едәуір жоғарылататындығы анықталды. Платина тобының металдары жоғары активтілікті және термотұрақтылықты қамтамасыз етеді.

Платинаның металорганикалық қосылыстары негізіндегі блокты катализаторлар жасалынып, олар кең температуралық интервалда CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> тотықтыру және NO<sub>x</sub> тотықсыздандыру реакцияларында зерттелді. NO<sub>x</sub> 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 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> тотығуы 500°C температурада 100% дейін барады.

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

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

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

Автокөліктердің зиянды тастандыларын халықаралық нормаға сай төмендету қазіргі таңда тек катализдік әдіспен жүзеге асыруға болады. Өндіріс орындары мен автокөліктерден шығатын зиянды тастандыларды катализдік тазалау - атмосферадағы зиянды заттар көлемінің айтарлықтай азаюына септігін тигізеді және әлемнің алдыңғы қатарлы мемлекеттерінде қолданысқа ие. Тазалау катализаторларына қазіргі таңда талап қатаң: катализаторлар жоғары активті, көлемі мен бағасы төмен болуы керек. Негізгі металл оксидтері кобальт оксиді, мыс хромиті мен хром оксиді сияқты CO және көмірсутектерді активті тотықтыру катализаторы болғанымен, асыл металдар өзінің жоғары катализдік активтілігіне ие және іштей жану қозғалтқышының шығаратын шығынды газдарын тазалауға сай келеді.

Платина тобының металдары қаныққан көмірсутектерді тотықтыру кезінде жоғары активтілікке ие, күкірттің әсерінен аз дезактивацияланады және құрамы негізгі металл оксидтерінің катализаторларымен салыстырғанда термотұрақты. Негізгі палладий металды катализаторлар төмен температурада жоғары активтілігімен, ұзақ қолданылуымен және көлемді жоғарғы температурада тұрақты жұмыс істеу қасиеттеріне ие. Катализаторлардың көп көлемде пайдалануына байланысты бірқатар ғылыми орталықтардың жұмысы келесі мақсаттарға бағытталған: өңдеу әдістерін жақсартып отырып шығынды азайту немесе активті асыл металдарды жартылай қарапайым металдармен алмастыру. Активті фазаны тасымалдаушыға енгізу дәстүрлі әдістермен дайындалған катализаторлар полидисперсті болып келеді және бөлшектердің тең 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 сіңіру әдісімен алынған. Енгізілген металды катализаторлар бөлшектерінің көлемі бойынша жіңішке болып таралуымен ерекшеленеді. Іштей жану қозғалтқышының шығынды газдарындағы азот оксидтерін қайта тотықсыздандыру және көмірсутектермен CO-ны толығымен тотықтырудағы тиімді катализатордың құрамындағы платина тобының металдарының мөлшерін төмендету үлкен практикалық мәселе. Бөлшектердің көлемі реттелетін, біртекті негізгі коллоидты металдардан тұратын төмен процентті енгізілген катализаторларды синтездеу - осындай катализаторды өңдеуге 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 – көмірсутектерді 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 өңделген).

Тастанды газдарды тазалауға арналған металл блокты катализаторларды сынау үшін интегралды типті құбыр тәрізді реакторы бар ағынды қондырғы қолданылды. Көмірсутектер 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 24000сағ<sup>-1</sup>-тан 100000сағ<sup>-1</sup>-қа ара-лығында өзгертіліп отырды. Зерттеліп отырған газ құрамына көмірсутектер (пропилен, пропан-бутан, метан) көміртек оксиді, азот оксиді, ауадағы оттегі, азот енді. Блокты тасымалдағышты дайыдау үшін ені мен ұзындығы өлшенген, қалыңдығы 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 көмірсутектер мен СО- ны тотықтыру реакциясында платиналы катализатордың активтілігін арттыру мақсатында платиналы металдар коллоидты жағдайға келтірілді. Бұл беттігі дамыған, кеуектілігі реттелетін, жоғары активті және термотұрақты катализаторлар жасауға мүмкіншілік берді.

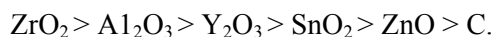
Алдын ала өлшелінген блоктар Pd ацетаттарының ерітіндісіне салынып, блоктың каналдарының арасында қалған артық ерітіндіден тазарту үшін аздап сілкіп, сосын 100°C-да 4 сағат бойы кептірілген, одан кейін труба тәрізді электр пешінде қыздырылды, онда 500°C-де 2 сағат бойы алдымен аргон, кейіннен сутегі жіберіліп отырды. Осы кезде тасымалдағыштың бет-тігінде палладийдің ұсақ дисперсті бөліктері 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 HNO<sub>3</sub> құрамды сірке қышқылында Pd-ді еріту жолымен дайындады. Азот қышқылы азот оксиді толығымен бөлініп шыққанша буландыру процесі кезінде жойылды. Pd-дің активті компоненттері алдын ала әзірленген ерітінділері алдын ала өлшелінген блокты тасымалдағыштарға ылғал сіңіргіштігіне байланысты орналастырылды, кейіннен 2 сағат көлемінде 100°C температурада блоктар қыздырылды.

Катализаторлар интеграл типтес құбырлы реакторлы катализаторлардың оңтайландырылған параметрлер қабатты ағынды катализдік қондырғыда сыналды. Реактор диаметрі - 10 мм, катализатор көлемі 2 см<sup>3</sup>.

Катализаторларды зерттеу температурасы 200°C-тан 500°C-қа дейін аралығы 50°C интервалда болды. Газ қоспаларын беру жылдамдығы 36000с<sup>-1</sup>. Газ қоспасы құрамына пропилен, пропан-бутан қоспасы, метан, азот оксиді, азотпен араластырылған ауа кіреді [18-20]. Процестің 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, итрий-құрамдас катализаторларды зерттеуде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пен салыстырғанда NO<sub>x</sub> алмасу дәрежесі 10-нан 42% жоғары-лайды. Цирконий қатысында α-NO<sub>x</sub> конверсиясы 58-ден 52 % өседі (300 және 350°C температурада, сәйкесінше). Активтілігі төмендеуіне байланысты тасымалдағыштарды келесі қатарға орналастыруға болады:



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

Никель ацетатымен промотирленген катализатордың активтілігі NO нің N<sub>2</sub> айналуы реакциясында жоғары активтілікке ие (55% ). Никель формиаты негізінде дайындалған катализаторларда NO айналу дәрежесі 50% және берілген температуралық интервалда сақталады. Кобальт негізінде дайындалған катализаторлар төмен активтілік көрсетті.

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

1-кесте – NO (9600ppm), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(0,1%), O<sub>2</sub> (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 отырғызғанда NO алмасу дәрежесі 59% жоғарылайды, ал CO - 100%, CH<sub>x</sub> - 97% тотығады. Mn-Co қоспалар активтілікке аз әсер етеді, 300°C NO алмасу дәрежесі 45%. Көп мөлшерде немесе тотықтырғыш - көмірсутектер ара қатынасында кобальтті катализатор CoO дейін тотықсызданады және өз тиімділігін жоғалтады.

2-кестеде Pd ацетаты негізіндегі блокты металды катализаторлардың CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> тотығыуы және NO<sub>x</sub> әр түрлі температурада тотықсыздануы реакциялары нәтижелері көрсетілген.

2-кесте – Pd ацетаты негізіндегі катализаторларды CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> тотығыуы және NO<sub>x</sub> тотықсыздануы реакцияларында сынау

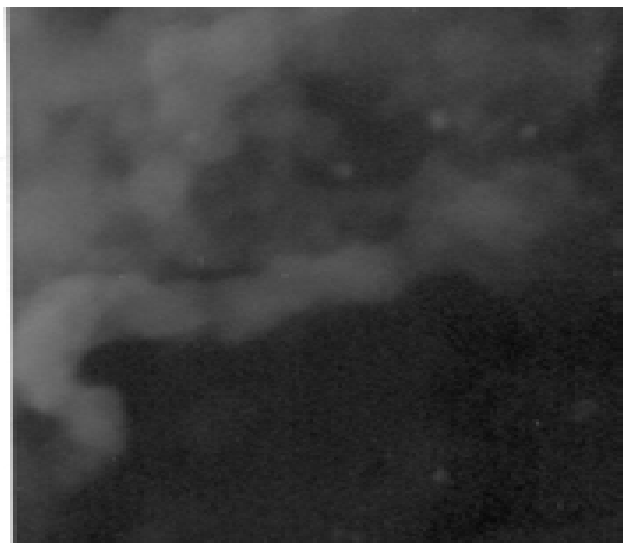
Активті металл концентрациясы, %	Алмасу дәрежесі, %											
	CO				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>				NO <sub>x</sub>			
	Зерттеу температурасы, °C				Зерттеу температурасы, °C				Зерттеу температурасы, °C			
	500	350	250	200	500	400	350	200	500	350	250	200
0,1	100	100	100	70	87	79	12	0	53	30	22	20,1
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 гофрланған тасымалдағыш бетінде активті компоненттің орналасуы байқалды. Активті металл тасымалдағыштың бетіне айтарлықтай біркелкі орналасады.

Pd үлгісінде жеке шашыраңқы мөлшері 12 және 15 нм болатын тығыз бөліктер көрінеді (сурет). Pd құрамды катализаторларды РФА әдісімен зерттегенде рентген сәулелерінің 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) тасымал-дағыш беттігіндегі металдың біркелкі жайылуымен ерекшеленеді.

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

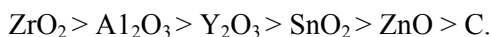




Тасымалдығыштағы Pd-дің электронды-микроскопиялық таралуы  
Pd үлгісінде жеке тығыз 12-15нм бөлшектер байқалады

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> көмірсутектерін температурада толық тотықтыру процестерінде әр түрлі оксидті және көміртекті тасымалдағыштарға (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) отырғызылған Pd-катализаторларға зерттеулер жүргізілді. Катализаторлардың активтілігін реакция қоспасы құрамы көмегімен 5% және 10% (көлем) O<sub>2</sub> анықталды: NO<sub>x</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> (0,05NO<sub>x</sub>+0,05C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>+Ar; V=24000ч<sup>-1</sup>), барлық катализаторларда активті фазаларының процентті мөлшері бірдей болды.

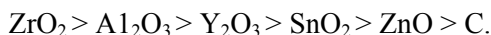
Температура 250-ден 500°C-қа жоғарылаған сайын пропан конверсиясы 20-дан 5-8% дейін төмендейді. Тасымалдағыштарды активтілігі төмен-деген сайын мына қатарға орналастыруға болады:



Процесті 10% (көлем) O<sub>2</sub> сондай реакциялық құрамда зерттеу катализаторлардың активтілігінің аз ғана жоғарылауын көрсетті, конверсия 400°C -та 23% -ке жетті.

**Қорытынды.** Активті фаза ретінде палладий ацетаты қолданылған блокты тасымалдағыштардағы катализаторлар дайындалды. Co, Co+Mn, Ni, Ni+Mn катализаторларының промотирлеудің NO<sub>x</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> (0,05 NO<sub>x</sub> +0,5C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + N<sub>2</sub>, V = 36 000 сағат<sup>-1</sup>) реакцияларындағы активтілікке әсері зерттелді. Азот оксидін көмірсутектермен 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> және көміртегіге отырғызылған C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> көмірсутектердің толық тотығуы процестерінде 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] 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, Э. 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. UNFCC 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 TESIS. 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,№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. 12<sup>th</sup> Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [11] Lucena P., Vadillo J.M., Joseña 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] 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.
- [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., Gilmundinov Sh.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., Lemocoff Norberto O., Semanscin 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. 12<sup>th</sup> Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456.
- [20] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot 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] 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. UNFCC 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 TESIS. *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. 12<sup>th</sup> Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, 1583-1588 (In Eng.)
- [11] Lucena P., Vadillo J.M., Joseña 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., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, **2014**, 181-187 (In Eng.)

[18] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff 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. 12<sup>th</sup> Int.Congress on Catalysis, Granada, **2000**, July 9 -14: Elsevier 2000, 1451-1456 (In Eng.)

[20] Mamede A.S., Leclerg 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 каталитическими методами.

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

Были разработаны катализаторы на основе металлоорганических соединений, и испытаны в реакциях окисления CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и в реакциях восстановления NO<sub>x</sub>. 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, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и восстановления NO<sub>x</sub> в широком температурном интервале. Восстановление NO<sub>x</sub> при различных катализаторах, при 300°C показывает высокую степень превращения – от 35 % до 59%. Степень превращения CO при различных (200-500°C) окисляется от 93,2 до 100%, а C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 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.

## **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](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.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www.nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*  
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 16.10.2015.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
10,25 п.л. Тираж 300. Заказ 5.