

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

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), 89 – 96

**DEGREE OF CONVERSION OF NITRIC OXIDE
AND STABILITY OF THE BLOCK CATALYSTS
IN THE PROCESSES OF EXHAUST GAS CLEANING****L. R. Sassykova, K. S. Rakhmetova, A. T. Massenova, Sh. A. Gil'mundinov,
Zh. T. Basheva, M. Kalykberdyev, A. Ussenov**JCC «D. V. Sokol'skii Institute of Fuels, Organic Catalysis & Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan.
E-mail: larissa.rav@mail.ru**Key words:** nitrogen oxide exhaust gases motor transport, catalysts, catalyst poisons, modifying zeolites

Abstract. The aim of the work was to study the stability of the carrier and the active phase deposited on the metal blocks catalysts to poisons: to SO₂, oxygen, water vapor in the processes of exhaust gas cleaning. The surface was modified by introducing of zeolites. The composition of the catalyst, besides the basic active metal as dopants were introduced platinum, cobalt, nickel, manganese, iron, and their mixtures. Reaction of reduction of nitrogen oxide was studied in a flow installation. The inhibition effect of the reaction by SO₂ was revealed as in the presence of oxygen and as in the absence of it. Physico-chemical methods of analysis of freshly prepared and exhaust catalysts have shown that the reason of decreasing of activity of Pt-containing catalysts in the cleaning of combustion products is associated with the accumulation of sulfur compounds. The incorporation into the secondary carrier of clinoptilolite of Chankanay deposit increases the stability of the catalysts to poisoning by poisons. The activity of the catalyst containing H-form of the natural clinoptilolite symbatically depends on the concentration of sulfuric acid used for decationation of the zeolite. According to the study the catalysts that are resistant to poisoning by sulfur compounds were developed. The effect of oxygen on the activity and stability of catalysts metal block was studied. The most resistant to influence of oxygen is Ni-Mn catalyst with the addition of 0.1% Pt (wt.). The effect of water vapor on the activity of catalysts at 300-5000C was researched. In the presence of water vapor the conversion of nitric oxide on the catalysts did not promoted of Pt, decreased to zero, while the catalysts which were promoted by 0.1%Pt (wt.) maintained the higher activity over 50 hours of experiments.

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

**СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА
И УСТОЙЧИВОСТЬ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ К ЯДАМ
В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ****Л. Р. Сасыкова, К. С. Рахметова, А. Т. Масенова, Ш. А. Гильмундинов,
Ж. Т. Башева, М. Калыкбердиев, А. Усенов**

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

Ключевые слова: оксид азота, выхлопные газы, автотранспорт, катализаторы, каталитические яды, модифицирование, цеолиты.

Аннотация. Целью работы являлось изучение устойчивости носителя и активной фазы катализаторов, нанесенных на металлические блоки, к ядам: к SO₂, кислороду, водяным парам, в процессах очистки выхлопных газов. Поверхность вторичного носителя модифицировали введением цеолитов. В состав катализатора, кроме основного активного металла, в качестве легирующих добавок вводили платину, кобальт, никель, марганец, железо и их смеси. Реакция восстановления оксида азота изучена в проточной установке.

Выявлено, что эффект торможения реакции SO_2 проявляется как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии. Физико-химические методы анализа свежеприготовленного и отработанного катализаторов показали, что причина снижения активности Pt-содержащих катализаторов в процессе очистки продуктов сгорания топлива связана с накоплением сернистых соединений. Введение в состав вторичного носителя клиноптилолита Шанканайского месторождения увеличивает устойчивость катализаторов к отравлению ядами. По результатам исследования разработаны катализаторы, устойчивые к отравлению соединениями серы. Изучено влияние кислорода на активность и устойчивость металлических блочных катализаторов. Наиболее устойчив к воздействию кислорода Ni-Mn катализатор с добавкой 0,1 % Pt (вес.). Исследовано влияние водяных паров на активность катализаторов при 300-500°C. В присутствии водяных паров степень превращения оксида азота на катализаторах, не промотированных Pt, снижается до нуля, тогда как катализаторы, промотированные 0,1 % Pt (вес.), сохраняли более высокую активность в течение 50 ч. эксперимента.

Введение. Снижение содержания оксидов азота, выбрасываемых в атмосферу в составе топочных газов электростанциями и промышленными предприятиями и выхлопных газов автотранспорта - один из важных и актуальных аспектов в решении экологической проблемы загрязнения окружающей среды. Накопление во влажном воздухе токсичных компонентов выхлопных газов автотранспорта и хвостовых газов химических производств и отопительных систем является причиной катастрофических бедствий для населения [1-6]. Охрана окружающей среды от промышленных и транспортных загрязнений ежедневно ставит перед человечеством требования к улучшению методов синтеза катализаторов нейтрализации и очистки газовых выбросов от вредных примесей. В Казахстане свыше 1 млн. автомобилей ежедневно выбрасывают около 3 млн. т вредных веществ, таких, как оксиды углерода, азота, углеводороды и др. Уровень загрязнения воздуха многих промышленных городов Казахстана более, чем в 6-10 раз выше существующих нормативных пределов из-за выбросов автотранспорта, котельных и промышленных установок. Полное каталитическое окисление органических веществ до углекислого газа и воды – один из самых эффективных способов утилизации и обезвреживания вредных выбросов промышленности и автотранспорта [7]. Наиболее эффективный метод извлечения оксидов азота из продуктов горения различных видов топлива, промышленных отходов, выхлопных газов автотранспорта является процесс восстановления оксидов азота до инертного газообразного азота посредством реакции с редуцирующим агентом с использованием технологии селективного каталитического восстановления (СКВ) [8, 9]. В таком процессе возможно восстановление оксидов азота до 88-90% и более. Монолитные блоки - наиболее подходящие носители катализаторов, используемых для решения экологических проблем благодаря их техническим характеристикам : развитой поверхности, низкому перепаду давления, высокой термической и механической устойчивости, легкости расположения в реакторе и возможности использования их в роли подложки для вторичного носителя катализатора [10, 11]. Известно, что природные цеолиты (мордениты, клиноптилолиты) проявляют заметную активность в процессах селективного восстановления оксидов азота низшими углеводородами. Декатионирование этих минералов значительно увеличивает их удельную поверхность, изменяет кислотные свойства, значительно повышает активность. Специалистами интенсивно изучается отравляющее влияние каталитических ядов на свойства катализаторов : водяного пара и SO_2 [12]. Отравления серой - это один из наиболее важных факторов в уменьшении каталитической активности катализатора. В ходе каталитической реакции катализатор может быть отравлен, даже если реактивная система содержит лишь незначительную концентрации серы. Целью работы являлось изучение устойчивости носителя и активной фазы катализаторов, нанесенных на металлические блоки, к ядам: исследование активности катализаторов в присутствии SO_2 , кислорода, а также водяных паров в процессах очистки выхлопных газов.

Экспериментальная часть

В работе для приготовления катализаторов использовали в качестве первичных носителей - металлические блоки. Синтез катализаторов проводили по разработанной в лаборатории методике [13, 14]. Для приготовления металлического блочного носителя использовали жаростойкую фольгу толщиной 50 мкм, которую подвергали гофрированию. На приготовленные блочные металлические носители с сотовой структурой каналов наносился вторичный носитель. Вторичный

носитель представлял себя суспензию, в состав которой входят соли алюминия и различных металлов. После операций сушки и прокалики проводилось нанесение активных компонентов катализатора на металлический блок. Нанесенные соли металлов разлагались с образованием оксидов металлов на поверхности блочных носителей [15-17].

Для синтеза активных и сероустойчивых катализаторов в работе в состав носителя вводились модифицированный природный клиноптиллолит Шанканайского месторождения (5%) и высококремнеземный цеолит ZSM-5 (модуль-30). Химический состав исходной клиноптиллолит-содержащей породы (% вес): SiO_2 - 65; Al_2O_3 - 6; Fe_2O_3 - 4; Na_2O_3 - 0,3; K_2O_3 - 0,5. При приготовлении модифицированного клиноптиллолита для декатионирования и деалюминирования исходный образец обрабатывали растворами 0,25-5,0н серной кислоты в течение 3 часов при температуре 100°C и соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, затем отмывали дистиллированной водой и добавляли 0,2н раствор хлористого аммония. Далее образцы прокаливали при температуре 550°C в течение 4 часов в атмосфере воздуха. В состав катализатора в качестве легирующих добавок вводили платину, кобальт, никель, марганец, железо, а также их смеси. Поверхность катализаторов по БЭТ составляла 4,8-15 $\text{м}^2/\text{г}$.

Реакция восстановления оксида азота углеводородом (пропаном) изучалась на блочных металлических катализаторах в проточной установке при атмосферном давлении. Катализаторы исследовали при составе исходной смеси газов NO -4 ppm, кислорода от 3 до 10%, пропана - 2,5 ppm, азота - 800 ppm в интервале температур 200-500 $^\circ\text{C}$. Анализ оксида углерода и углеводородов проводили на хроматографах "Кристалл-2000", ЦВЕТ-500, оксида азота - на газоанализаторе ГИАМ-14.

Результаты и их обсуждения

В работе изучена активность свежеприготовленного и отработанного в присутствии SO_2 (после длительных испытаний в течение 50 часов) катализаторов в процессе СКВ. Исследования катализаторов методом РФЭС показали, что в спектрах проработавшего катализатора замечены интенсивные полосы, характерные для 2-р-электронов серы, концентрация которой сопоставима с концентрацией активного металла [18-20]. РФЭС-исследования подтвердили, что причиной снижения активности платиносодержащих катализаторов в процессе очистки продуктов сгорания топлива является накопление сернистых соединений. Выявлено, что эффект торможения реакции SO_2 проявляется как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии. Максимальную активность в реакции проявили предварительно обработанные кислотой образцы катализаторов (рисунок 1). Такие катализаторы оказались более устойчивыми к воздействию диоксида серы. Данные рисунка 1 свидетельствуют, что активность предварительно обработанных кислотами образцов катализаторов в присутствии SO_2 в реакционной смеси даже немного выше, чем в его отсутствие.

Рисунок 1 –
Температурные зависимости конверсии NO при восстановлении пропан-бутаном на модифицированном природном клиноптиллолите, обработанном серной кислотой:
1 - обработанный 0,5н., 2 - 2,5н., 3 - 3,0н.,
4 - не обработанный серной кислотой,
5, 6 - ZSM-5, 7 - обработанный 0,5 н. HCl

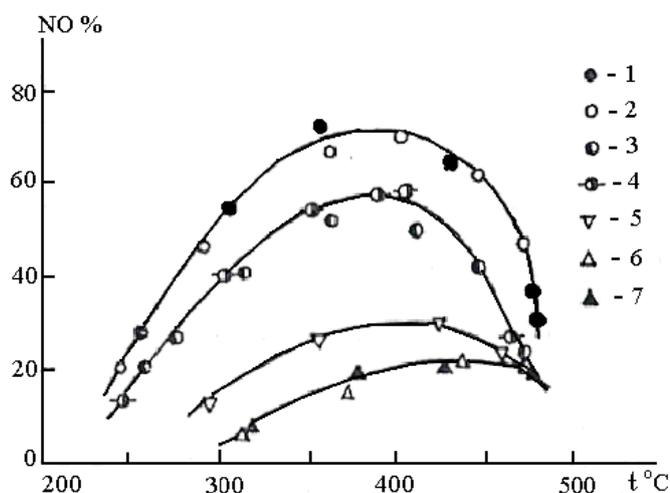


Таблица 1 – Кислотные свойства природного клиноптилоллита, обработанного серной кислотой различной концентрации

Образец (обработка серной кислотой)	Концентрация кислотных центров, ммоль/г			Активность в процессе взаимодействия NO-C ₃ -C ₄ , %
	240-250 °С	450-570 °С	Суммарная концентрация	
НМ	0,57	0,42	0,99	24
НМ (0,50)	0,63 (0,77)	0,53 (0,56)	1,16 (1,33)	70
НМ (2,50)	0,65	0,55	1,20	48
НМ (6,00)	0,38	0,25	0,63	25

В таблице 1 приведены данные о кислотных свойствах образцов клиноптилоллита, полученные методом термопрограммированной десорбции аммиака. Обработка образца более разбавленной кислотой (0,25-0,5 н) приводит к увеличению концентрации сильных кислотных центров, при этом увеличивается активность этих образцов в СКВ - процессе.

Результаты эмиссионного спектрального анализа образцов, обработанных серной кислотой различной концентрации, показали различную степень деалюминирования, то есть снижение суммарной концентрации кислотных центров связано со значительным уменьшением содержания Al₂O₃ в клиноптилоллите, обработанного серной кислотой.

Максимальную активность показали Н-формы природного клиноптилоллита, при обработке которых применяли 0,25-0,5 н растворы серной кислоты (рисунок 2). Из сравнения активности Н-формы предварительно обработанных катализаторов видно, что существует зависимость между концентрацией H₂SO₄, используемой для обработки катализаторов, и активностью полученного катализатора в процессе (таблица 2).

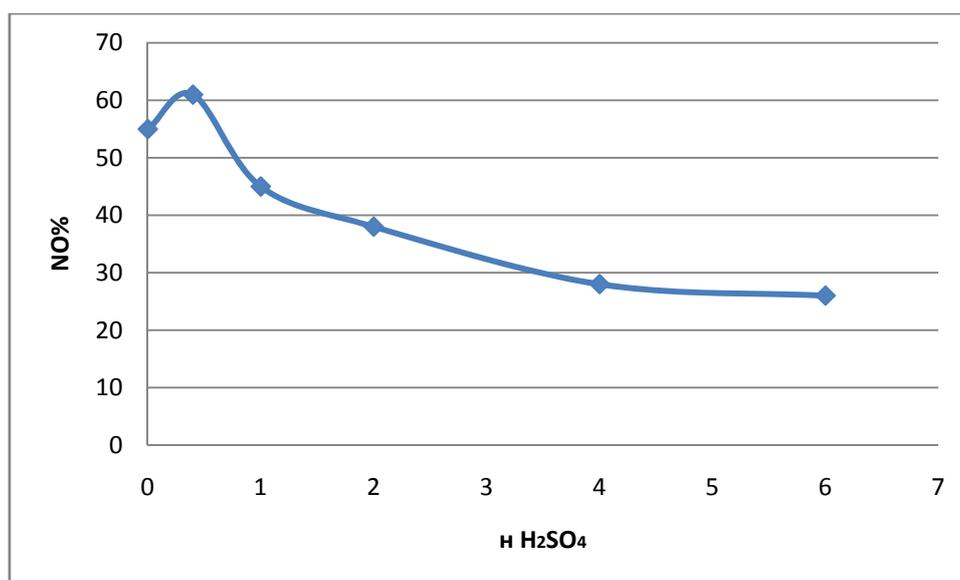


Рисунок 2 – Зависимость конверсии превращения NO до N₂ при 400°С на предварительно активированных Н-формах природного клиноптилоллита от концентрации серной кислоты

Данные таблицы 2 показывают, что активность Н-формы образцов природного клиноптилоллита, при модифицировании которого использовали растворы серной кислоты различной концентрации, прямо пропорционально увеличивает активность катализатора с уменьшением концентрации серной кислоты. При модифицировании вторичного носителя клиноптилоллитом Н-формы железо- и кобальтсодержащими компонентами наблюдается постоянство активности этих катализаторов в реакционных смесях с SO₂ при восстановлении NO.

В работе изучено влияние кислорода на активность и устойчивость металлических блочных катализаторов. Установлено, что в присутствии 3% кислорода на катализаторах наблюдается резкое возрастание активности при повышении от 200° к 300°С, особенно заметное для Co+Mn и

Таблица 2 – Влияние условий модифицирования на активность Н-формы природного клиноптиллолита в СКВ-процессе

Концентрация серной кислоты	Степень деалюминирования, %	Степень превращения NO, % (деалюминированные образцы)	Степень превращения NO % (активированные образцы)
6,0	38,5	12,5	25
2,0	31,1	30	43
1,0	23,2	38	42
0,5	13,7	46	70
0,25	5,9	–	62

Ni+Mn. Повышение содержания кислорода до 10% снижает эффективность катализаторов. Влияние кислорода заметно проявилось в интервале температур 250-300°C (таблица 3). Наиболее устойчив к воздействию кислорода - никель-марганцевый катализатор, промотированный 0,1 вес. % Pt.

Таблица 3 – Влияние концентрации кислорода на степень превращения оксида азота пропан-бутановой смесью при различной температуре

Катализатор	Степень превращения оксида азота, %							
	Содержание кислорода, %							
	3,0		5,0		7,0		10,0	
	250°C	300°C	250°C	300°C	250°C	300°C	250°C	300°C
Ni+Mn+Pt	65	75	62	70	40	58	12	25
Co+Mn+Pt	69	75	23	65	0	35	0	20
Fe+Mn+Pt	71	80	0	38	0	16	0	0
Co+Mn	23	72	0	32	0	0	0	0
Ni+Mn	35	88	0	38	0	10	0	0
Fe+Mn	52	60	0	25	0	0	0	0

Известно, что в отходящих газах автотранспорта в процессе сжигания топлива образуется водяной пар, поэтому были проведены исследования устойчивости синтезированных катализаторов к водяному пару, содержание которого составляло 5% в азоте. Добавление в газовую смесь водяного пара осуществлялось с помощью сатуратора, выдерживаемого при 50°C в термостате и откалиброванного по изменению объема воды при постоянной скорости подачи через него азота. При добавлении водяных паров некоторые катализаторы резко уменьшили свою активность (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние паров воды на активность катализаторов в реакции восстановления окиси азота пропиленом при 5% содержании кислорода

Катализатор	Степень превращения NO при температурах		
	300°C	400°C	500°C
Ni+Mn+Pt	70	80	73
Ni+Mn+Pt(H ₂ O)	64	71	61
Co+Mn+Pt	65	77	74
Co+Mn+Pt(H ₂ O)	54	58	49
Fe+Mn+Pt	38	52	50
Fe+Mn+Pt(H ₂ O)	30	47	40
Co+Mn	32	54	47
Co+Mn(H ₂ O)	28	29	22
Ni+Mn	38	53	50
Ni+Mn+(H ₂ O)	32	51	48
Fe+Mn	25	42	40
Fe+Mn(H ₂ O)	0	10	4

Так, при 300°C на катализаторах, не промотированных Pt, степень превращения оксида азота снижалась до нуля, в то время, как в отсутствие водяных паров на этих катализаторах степень превращения оксида азота достигала 30-38%. В присутствии водяных паров при 400°C активность данных катализаторов становилась неустойчивой. Кобальт-марганцевый и никель-марганцевый катализаторы, промотированные 0,1%Pt, сохраняли более высокую активность, которая не снижалась в течение 50-ти часового эксперимента. Результаты эксперимента показали, что отравление водяным паром обратимо, и катализаторы вновь активируются путем прогрева при температуре 300° в токе сухого воздуха в течение 4 часов.

Выводы. Изучено отравляющее действие SO₂ в процессе очистки выхлопных газов. РФЭС исследования свежеприготовленного и отработанного (после длительных испытаний 50 часов) катализаторов показали, что причина снижения активности Pt-содержащих катализаторов в процессе очистки продуктов сгорания топлива связана с накоплением сернистых соединений. Выявлено, что активность катализатора, содержащего H-формы природного клиноптилолита, симбатно зависит от концентрации серной кислоты, используемой для декатионирования природного цеолита. Исследовано влияние кислорода на активность и устойчивость металлических блочных катализаторов. Наиболее устойчив к воздействию кислорода Ni-Mn катализатор, промотированный 0,1 %Pt (вес.). Изучено влияние водяных паров на активность катализаторов при 300-500°C. В присутствии водяных паров степень превращения оксида азота на катализаторах, не промотированных Pt, снижается до нуля, тогда как катализаторы, промотированные 0,1 % Pt (вес.) сохраняли более высокую активность в течение 50 ч. эксперимента. Отравление катализаторов, промотированных Pt, водяным паром, обратимо, катализаторы активируются вновь путем прогрева при T=300°C в токе сухого воздуха в течение 4 часов. Разработаны кобальт и никель-марганцевые катализаторы, устойчивые к отравлению водяным паром и соединениями серы. Установлено, что введение катионов Ni и Co в H-формы клиноптилолита приводит к получению активных сероустойчивых блочных катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами.

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, 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] 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. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [11] Lucena P., Vadillo J.M., Josema J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry//J.Appl.Spectrosc., 2001, V.55, №3, P.267-272.
- [12] The effects of yttrium on the hydrogenation performance and surface properties of a ruthenium-supported catalyst Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu.// J. Serb. Chem. Soc. 70 (12) 1419-1425 (2005)
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T. The high effective catalysts for neutralization of the exhaust gases of motor transport // ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, 23-26 Sept.2012, Tlemcen, Algeria.- P. 121

[14] 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. 12th 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 catalysts//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 15, **2001**, Washington, DC, USA (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. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, **2000**, July 9-14: Elsevier 2000, 1583-1588 (In Eng.)
- [11] Lucena P., Vadillo J.M., Joserna 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**, P2-177, 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. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, **2000**, July 9-14: Elsevier 2000, P.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.)

**ТАСТАНДЫ ГАЗДАРДЫ ТАЗАРТУ ПРОЦЕСТЕРІНДЕГІ АЗОТ ОКСИДІНІҢ АЛМАСУ
ДӘРЕЖЕСІ МЕН БЛОКТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ УЛАРҒА ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ**

**Л. Р. Сасыкова, К. С. Рахметова, А. Т. Масенова, Ш. А. Гильмундинов,
Ж. Т. Башева, М. Калыкбердиев, А. Усенов**

Д. В. Сокольский атындағы жанармай, органикалық катализ және
электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: азот оксиді, тастанды газдар, автокөлік, катализаторлар, катализдік улар, модификациялау, цеолиттер.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты тасымалдағыштың тұрақтылығы мен металды блоктарға отырғызылған катализаторлардың активті фазаларының улы заттарға әсерін зерттеу: SO₂, су булары, тастанды газдарды тазарту процестерінде. Екіншілік тасымалдағыштың беттік қабатын цеолиттерді отырғызу арқылы модифицирледі. Катализаторлардың құрамына лигирлеуші қоспалар ретінде негізгі активті металдардан басқа платина, кобальт, никель, марганец, темір және олардың қоспалары отырғызылды. Азот оксидін тотықсыздандыру реакциясы ағынды қондырғыда зерттелді. SO₂ тежелу реакциясының тиімділігі оттегінің қатысуымен де қатысуынсыз да байқалатындығы анықталды. Жаңа дайындалған және жұмыс жасалған катализаторлардың физика – химиялық әдістер сараптамасы Pt-құрамдас катализаторлардың отынды жану өнімдерінен тазарту процестерінде активтілігінің төмендеуі күкіртті қосылыстардың жиналуына байланысты екенін көрсетті. Екіншілік тасымалдағыштың құрамына Шанқанай кен орындарының клиноптилолитін қосу катализаторлардың уға қарсы тұрақтылығын күшейтеді. Зерттеу нәтижелері бойынша күкірт қосылыстарымен улануға қарсы тұрақты катализаторлар жасалынды. Металды блоқты катализаторлардың активтілігі мен тұрақтылығына оттегінің әсері зерттелді. Оттегінің әсеріне ең тұрақты 0,1 % Pt (салмақ) қосылған Ni-Mn катализаторы. 300-500°C температурада катализаторлардың активтілігіне су буларының әсері зерттелді. Су булары қатысында азот оксидінің алмасу дәрежесі Pt промотирленген катализаторларда нөлге дейін төмендесе, 0,1 % Pt (салмақ) промотирленген катализаторлар тәжірибеде 50 сағат бойы жоғары активтілікті сақтады.

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). 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.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.