

2 Н.М. Попова «Катализаторы очистки выхлопных газов». – Алма-Ата: Наука, 1987. – 224 с.

3 Сокольский Д.В., Попова Н.М. Каталитическая очистка выхлопных газов. – Алма-ата.: Наука, 1970.

4 Патент РФ 2058187. Носитель катализатора и способ его приготовления. В.А. Сазонов, Н.А. Прокудина, А.А. Кирчанов, З.Р. Исмагилов, В.И. Верещагин. Заявл. 4.05.94

5 Патент РФ 5054318. Катализатор для глубокого окисления углеводородов. И.Ж. Зайниева, О.А. Кириченко, Т.В. Чистяченко, З.Р. Исмагилов. Заявл.20.11.92 г.

6 Д.С.Аймуханов «Разработка и исследование каталитического нейтрализатора на основе минерального сырья Казахстана (для отработавших газов двигателей внутреннего сгорания)» Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, 02.00.15 – катализ. Руководители – д.х.н. М.А. Сулейменов, к.х.н. Ж.А. Нурғалиев, 2010.

#### **КЕМЕРТҮЗ БАЛШЫҒЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕ ЖАСАЛЫНҒАН ЦЕРИЙ ТОТЫҒЫ (IV) ТҮРІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРЫН ДАЙЫНДАУ**

**Д.С. Аймұқанов, М.А. Сүлейменов, М.А. Елубай, Ж.А. Нұрғалиев**

С. Торайғыров атындағы Павлодар Мемлекеттік университеті

*Кемертұздың туған жерінен алынған балшығынан саңылаулы керамика түрінде дайындалған сақтаушысыны жанып кеткен қосымшылары арқылы церий тотығу катализаторына жасалынған әдістері ұсынылды. Келес балшығына сіңірілген палладий катализаторына СО СхНу тотығуы кезіндегі шыққан нәтижелеріне салыстыруы өткізілді.*

#### **PREPARATION AND RESEARCH OF ACTIVITY OF THE POROUS CATALYST IN THE FORM OF OXIDE OF CERIUM (IV) ON THE CARRIER FROM KEMERTUZ CLAY**

**D.S. Aimukhanov, M.A. Suleimenov, M.A. Yelubay, G.A. Nurgaliev**

The Pavlodar state university of S.Torajgyrov

*The technology of preparation of the catalyst from cerium oxide on the carrier from the clay of the Kemertuz deposit prepared in the form of porous ceramics by a method of burning out additives is offered. Comparison with results of oxidation CO and CxHy on the palladic catalyst on Keless clay is made.*

**УДК 621.43.068.4: 66.097**

#### **ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ НА ОКИСНОЦЕРИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

**Д.С. Аймуханов, М.А. Сулейменов, М.А. Елубай, Ж.А. Нурғалиев**

Павлодарский государственный университет им. С. Торайғырова

*Проведены сравнения активности окисноцериевого катализатора на носителях из минерального сырья Павлодарской области. Исследована закономерность каталитического окисления СО и СхНу, проведена оценка целесообразности применения катализатора на данном носителе при очистке отработавших газов автотранспорта*

При разработке современных методов получения катализаторов выяснилось, что церий обладает рядом ценных свойств, которые и обеспечили новые области его применения в химической и нефтяной промышленности. Оказалось, что церий хорошо соединяется с кислородом, азотом и водородом.

Стоимость металлического церия в настоящее время составляет 2-4 \$ США за 1 грамм (платина – 10-14\$ США/грамм), и температура плавления – 804°C, что вызывает большой интерес для применения его в качестве катализатора очистки газов автотранспорта и промышленности.

В Казахстане перспективы редкоземельного оруденения связаны с комплексными рудами кембрийских ванадий-редкометалльных месторождений Курумсак и Баласаускандык в Каратау. Относительное содержания церия в их рудах составляет 7,4 %. В рудах месторождения Жанатас встречаются интервалы скопления цериевой группы в количестве 57 % [7].

В качестве носителя катализатора были использованы 3 вида материала: шлам Аллюминиевого завода, шлак от ТЭЦ, и глина Кемертузского месторождения, изучены их влияние на активность катализатора.

Благодаря низкой энергией связи адсорбированного кислорода и обнаруженных значительных окислительных свойств [3, с.111-113], окисноцериевый катализатор был выбран объектом исследования, как и его каталитические свойства по окислению окиси углерода и углеводородов, а в качестве носителя – Кемертузская глина Павлодарской области.

Полученные предложенным способом керамические образцы [1, 6] с пористой структурой, характеризуются структурой, аналогичной структуре пенополиуретана. Предложенные образцы носителей изготавливаем в виде таблеток размерами  $\phi 15$  мм, толщинами 10 мм (примерно в десять раз меньше блоков КНОГ) весом  $0,556 \pm 0,05$  г., с различным содержанием глины и шлама, и шлаков. Первый образец состоит из кемертузской глины, второй – 30% глины и 70% шлама, третий – из 30 % глины и 70% шлама, а четвертый – из активированного глинозема. Плотность образца составила 0,21 г/см<sup>3</sup>, а пористость – 90-93%. Шлак и шлам взяты из промышленных отходов Аллюминиевого завода и ТЭЦ.

Для приготовления катализатора использовали цилиндрические образцы из кемертузской глины, и из композитных со шламом и шлаком, а также из активированного глинозема.

В прокалочной печи блочный носитель прокаливали на воздухе при температуре 500-550°C в течение 5-8 часов. Для нанесения активного компонента многослойно пропитываем носители 30%-ным раствором азотнокислой соли церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ , с последующим просушиванием при 150°C в течение 3 часов, и на последнем этапе обрабатываем образцы в растворе соды. и прокаливаем при 550 °C в течение 1 часа для формирования на поверхности матрицы оксидной структуры. Количество наносимого компонента составляет 10 %  $\pm 0,25$  масс.% от массы носителя.

Полученные образцы имеют удельную поверхность покрытия - 120-130 м<sup>2</sup>/г, содержание  $\text{CeO}_2$  – 8,75-10,25 мас.%.

В процессе разработки способа изучалась активность катализатора в реакции окисления окиси углерода и углеводородов. Немаловажное значение имеет температура, при которой происходит активация катализаторов в токе воздуха. В таблице 1.1 представлены данные о влиянии температуры активации на окисление окиси углерода и углеводородов на окислах церия. Опыты показали, что цериевый катализатор на ряде носителей проявляет максимальную активность после активации в токе воздуха в течение трех часов при 400°C.

Данные, представленные в таблице 1.1, 1.2, и 1.3, свидетельствуют о высокой активности катализатора на основе кемертузской глины в лабораторных условиях. Особенно высокую активность, сравнимую с активностью платины и палладия при объемных скоростях  $36 - 72 \cdot 10^3$  час<sup>-1</sup>, показывают церий на кемертузской глине [6].

Таблица 1.1 – Окисление 1% СО и 0,25 % углеводородов в токе воздуха при  $V=36 \cdot 10^3 \text{ час}^{-1}$

Носитель	Процент окисления окиси углерода и углеводородов при различных температурах после активации 3 часа в токе воздуха при 400°C							
	Температура СО				Температура СxHy			
	200	250	300	400	200	250	300	400
Кемертузская глина	42	90	100	100	60	95	100	100
Глина+шлак	26	50	75	100	67	85	100	100
Глина шлак	19	66	75	100	60	84	100	100
Активированный глинозем (85% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	58	77	100	100	62	85	100	100

Природа носителя как видно из результатов, оказывает большое влияние на степень окисления СО и СxHy, особенно при низких температурах (200-250°). Влияние носителя проявляется по удельным константам скоростей окисления СО и СxHy [2]. Удельные константы рассчитываются отношением константы скорости к 1 г металла ( $K = \frac{23}{\tau} \times \frac{1}{1-\alpha}$ ).

В таблицах 1.2 и 1.3 приведены значения удельных констант скоростей окисления окиси углерода и углеводородов на оксидном цериевом катализаторе.

В их присутствии уже при 200° окись углерода окисляется на 50 – 100% (рисунок 1.1). Показано, что при 250°C степень окисления окиси углерода и углеводородов на кемертузской глине составляет 91 – 100%.

Таблица 1.2 – Удельная активность катализаторов на носителях (0,5 вес.%) в реакциях окисления 1% СО в токе воздуха при  $V=36 \cdot 10^3 \text{ час}^{-1}$

Носитель	% превращения СО		Вес катализатора, г	Количество, Се, $\text{г} \times 10^{-3}$	$K^{200^\circ}$ , $\text{сек}^{-1}$	Удельная активность при 200°, на 1 г Се	
	200°	250°				% превращения на 1 г Се	$K_{\text{уд}} \times 10^3$
Кемертузская глина	42	95	0,556	2,78	8,7	3,9	0,81
30 % Кемертузская глина+ 70%шлама	26	50	0,26	1,338	4,8	5,0	0,94
30% Кемертузская глина+ 70%шлака	19	66	0,6	2,99	3,3	1,6	0,29

Таблица 1.3 – Удельная активность катализаторов на носителях (0,5 вес.%) в реакциях окисления 1% СxHy в токе воздуха при  $V=36 \cdot 10^3 \text{ час}^{-1}$

Носитель	% превращения СН		Вес катализатора, г	Количество, Се, $\text{г} \times 10^{-3}$	$K^{200^\circ}$ , $\text{сек}^{-1}$	Удельная активность при 200°, на 1 г Се $K_{\text{уд}} \times 10^3$
	200°	250°				
Кемертузская глина	70	95	2,14	10,7	32,9	0,81
30 % Кемертузская глина+ 70%шлак	36	50	1,03	5,15	37,1	3,5
30% Кемертузская глина+ 70%шлак	25	56	2,3	11,5	19,38	1,8

Цериевый катализатор на глине из испытуемых образцов имеет более высокую стабильность при длительном испытании в лабораторной установке при температуре выше 500 – 600°C, проработав 620 часов без заметного снижения активности. Хорошо показавший себя образец на основе активированного глинозема рассыпался после 3 часов испытания, по-видимому, из-за недостатка клеевой суспензии в технологии изготовления и недостаточной межзатомной связи.

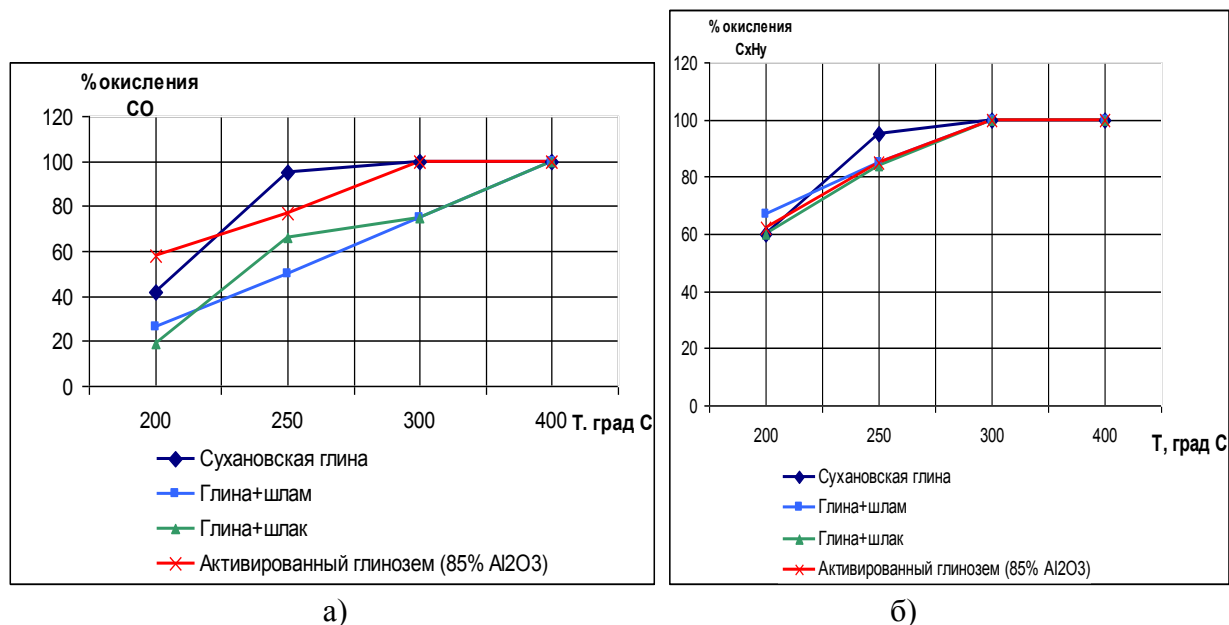


Рисунок 1.1 а, б – Окисление в токе воздуха при объемной скорости  $36 \cdot 10^3 \text{ час}^{-1}$  на испытываемых катализаторах а) 1% СО и б) 0,25% СхНу

Как известно, наибольшая концентрация окиси углерода и углеводородов приходится на время прогрева двигателя внутреннего сгорания (ДВС).

Активность катализатора с повышением температуры растет медленней, с дальнейшим повышением температуры активность катализатора снижается, что, по-видимому, либо изменением фазового состава катализатора под воздействием реагирующей смеси, либо отравлением некоторыми примесями, например парами воды.

В связи с тем, что при работе на разных режимах двигателей изменяется объемный расход отработавших газов, было изучено влияние времени контакта на эффективность окисления окиси углерода и углеводородов. Кроме того варьированием объема катализатора по отношению объемной скорости достигается наибольшая эффективность скорости окисления. Эффективность катализатора при 300°C при различных скоростях представлена на рисунке 1.2

Опыты показали, что с увеличением объемной скорости, при неизменном объеме катализатора, наблюдается уменьшение степени окисления СО и СхНу до 50% при  $70 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$  при 300°C, даже такой показатель является лучшим по сравнению с аналогами [2, 3]. В дальнейшем при росте температуры газа на выходе свыше 400°C активность резко повышается, по-видимому, это было связано еще с непрогретым каталитическим блоком.

Неудовлетворительный результат а именно, при температуре блоков от 20 до 150°C активность составляла 0-20%, время прогрева до рабочей температуры (200°C) – 25 минут, показал что окисноцериевый катализатор на данных носителях не обеспечивает очистку отработавших газов ДВС во время прогрева двигателя.

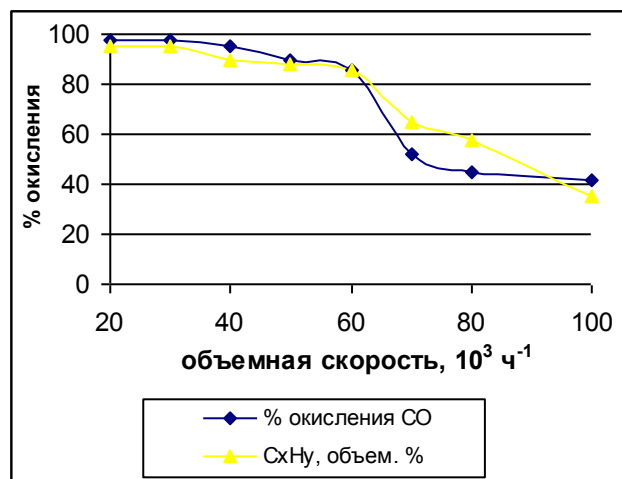


Рисунок 1.2 – Влияние объемных скоростей на каталитическое окисление углерода и углеводородов в выхлопном газе двигателя при 300°C

Из обзора литературы по каталитической очистке выхлопных газов известно, что для повышения их стойкости к свинцу и облегчения регенерации, возможно введение в состав катализатора солей фосфорной кислоты и самих фосфорных кислот.

После проведенных лабораторных исследований блок из глины размерами установки в нейтрализатор отработавших газов изготовлен вышеуказанным способом. Пропитка глиняной суспензии производилась ручным способом. Габариты блока подгонялись на режущем и абразивном станке под размер  $\phi 150\text{мм}$  и шириной 150мм.

Пропитка катализатором блока из кемертузской глины производилась путем его вертикального погружения (продольными порами) 30%-ный раствор соли церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  с последующей сушкой. Пропитку и сушку производили 10 раз. После завершительной сушки носитель пропитывали в 10%-ном растворе соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В результате всех операции пропитки, сушки и прокаливании масса носителя увеличилась на 10% (с 556 г до 612 г), следует судить, что оксид церия составляет около 10 вес. %.

Таким образом, окисноцериевый катализатор на основе кемертузской глины по себестоимости и в результатах опытов показал, что наиболее подходит для изготовления разрабатываемого каталитического блока для нейтрализатора ОГ автотранспорта и последующих стендовых испытаний с ездовым циклом.

### Литература

- 1 «Блочные носители и катализаторы сотовой структуры», Сб. научн. тр. под ред. З.Р. Исмагилова, Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1992.
- 2 Н.М. Попова «Катализаторы очистки выхлопных газов». – Алма-Ата: Наука, 1987. – 224 с.
- 3 Сокольский Д.В., Попова Н.М. Каталитическая очистка выхлопных газов. – Алма-ата.: Наука, 1970.
- 4 Патент РФ 2058187. Носитель катализатора и способ его приготовления. В.А. Сазонов, Н.А. Прокудина, А.А. Кирчанов, З.Р. Исмагилов, В.И. Верещагин. Заявл. 4.05.94
- 5 Патент РФ 5054318. Катализатор для глубокого окисления углеводородов. И.Ж. Зайниева, О.А. Кириченко, Т.В. Чистяченко, З.Р. Исмагилов. Заявл.20.11.92 г.
- 6 Д. С. Аймуханов «Разработка и исследование каталитического нейтрализатора на основе минерального сырья Казахстана (для отработавших газов двигателей внутреннего сгорания)» Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Руководители – д.х.н. М.А. Сулейменов, к.х.н. Ж.А. Нургалиев, 2010.
- 7 Б.С. Ужкенов, А.К. Мазуров, Е.М. Селифонов, Г.Г. Фрейман, И.Г. Лапаев. Свойства, потребление и производство основных видов минерального сырья – Кокшетау, 2003 г., 252 с.

## **ЦЕРИЙ ТОТЫҒЫ КАТАЛИЗАТОРЫНДА ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ГАЗДАРДЫ КӨМІРСУТЕК ПЕН КӨМІРТЕК ТОТЫҒЫН ТОТЫҚТАНДЫРУ**

**Д.С. Аймұқанов, М.А. Сүлейменов, М.А. Елубай, Ж.А. Нұрғалиев**

С. Торайғыров атындағы Павлодар Мемлекеттік университеті

*Павлодар облысында минералдық шикізат сақтаушысына церий тотығу катализаторының белсенділігіне салыстырылуы өткізілді. Автокөліктер пайдаланылған газдарды тазарту кезінде катализаторындағы сақтаушысын орынды қолдану туралы бағалау өткізілді. CO мен CxHy каталитикалық тотығу заңдылығы зерттелінді.*

## **OXIDATION OF WHITE DAMP AND HYDROCARBONS OF EXHAUST GASES ON THE CATALYST FROM CERIUM OXIDE WITH APPLICATION OF VARIOUS CARRIERS**

**D.S. Aimukhanov, M.A. Suleimenov, M.A. Yelubay, G.A. Nurgaliev**

*The Pavlodar state university of S.Torajgyrov*

*Activities comparisons of the catalyst from cerium oxide on carriers from mineral raw materials of the Pavlodar area held. Law of catalytic oxidation CO u CxHy is investigated, The expediency estimation of Expediency of application of the catalyst on the yielded carrier at purification of the fulfilled gases of motor transport make.*

**УДК 621.43.068.4: 66.097**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО НЕЙТРАЛИЗАТОРА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ С ПОРИСТЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ В ВИДЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ НА КЕМЕРТУЗСКОЙ ГЛИНЕ**

**Д.С. Аймуханов, М.А. Сулейменов, М.А. Елубай, Ж.А. Нурғалиев**

Павлодарский государственный университет им. С. Торайғырова

*Предложена конструкция каталитического нейтрализатора, а также описан процесс ремонта существующих нейтрализаторов с заменой катализатора на разработанный катализатор в виде пористого блока окиси церия (IV) на кемертузской глине. Представлены результаты изменения концентрации окиси углерода и углеводородов после установки реставрированного нейтрализатора*

Как показала практика, наиболее эффективным способом снижения токсичности отработавших газов (ОГ) является способ их каталитической нейтрализации, основанный на понижении энергетического порога протекания химических процессов.

Если выразиться по-другому, способ каталитического преобразования ОГ заключается в том, что отработавшие газы очищаются, вступая в контакт с катализатором, производя дожигание (окисление или восстановление) продуктов неполного сгорания, содержащихся в выхлопе автомобилей.

Большое внимание уделяется разработке устройства снижения токсичности - нейтрализаторам, которыми можно оснастить современные автомобили.

Конструкция нейтрализатора весьма проста. В металлическую оболочку с патрубками для подвода и отвода газа заключена реакторная камера, которая заполняется гранулами или керамическим блоком. Нейтрализатор крепят к выхлопной трубе, и газы, прошедшие через