

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ  
ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ. И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ  
ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ

СӘТБАЕВ  
УНИВЕРСИТЕТІ



ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ  
ТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТЫ

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ  
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ КАФЕДРАСЫ



«Қорғауға жіберілді»

БЗХТ кафедра меңгерушісі  
Н.М.Жунусбекова

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Автомобиль шығарындыларды каталитикалық тазарту мүмкіндігін зерттеу»

5В072000 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша

Орындаған

К.С. Қуанышова

Ғылыми жетекшісі

Ш.Н. Кубекова  
тех.ғыл.канд., доцент

Норма бақылау

Ш.У. Мырзабекова

Алматы 2019

## РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыстың көлемі 50 бет; оның құрамы 10 сурет, 17 кесте, және 70 әдебиеттер тізімінен тұрады.

*Түйінді сөздер:* автомобиль, іштен жану қозғалтқышы, пайдаланылған газдар, катализатор, каталитикалық тазарту.

*Жұмыстың мақсаты:* металл блокты катализаторлардың зертханалық үлгілерін дайындау, блокты тасымалдағыштағы жаңа буын катализаторларын синтездеу және оларды температуралар өзгерісі кезінде автомобильдердің зиянды шығарындылары – көміртек монооксиді, метан және пропан-бутанды терең тотықтыру үрдістерінде сынау.

*Жұмыстың міндеттері:*

- металл блокты катализаторлардың зертханалық үлгілерін дайындау;
- Pt және Pd ацеттатары негізіндегі катализаторды СО және C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> тотығу үрдістерінде сынау;
- катализаторлардың термиялық тұрақтылықтарын арттыру әдістерін зерттеу;
- катализатор үлгілеріне зерттеулер жүргізу;
- Pt және Pd құрамды катализаторларды РФТ әдісімен зерттеу;
- әртүрлі оксидті тасымалдағыштарға енгізілген Pd – катализаторының белсенділігін зерттеу;
- ТПД NH<sub>3</sub> әдісімен оксидті катализаторлар мен тасымалдағыштардың қышқылды орталықтарын анықтау;
- дизель-генератордың табиғи газдарында арналардың ұялы құрылымы бар блокты металл тасымалдағыштардағы каталитикалық жүйелерді сынау.

*Пайдаланылған әдістер:* кинетикалық, газды хроматография, рентгенді фазалық талдау (РФТ), электронды микроскоптық (ЭМ), аммиакты термо-программалау десорбциясы (ТПД), беттік қабатты анықтау (БЭТ).

*Қондырғылар:* ДРОН-4-0.7 дифрактометрі, Accusorb талдағышы, JSM-6610 LV микроскопы, ЭМК-125к микроскопы, «Хроматэк Кристалл 2000М» газ хроматографы.

Зерттеу нәтижелері бойынша, 0,1% Pt блокты катализаторы СО құрамын 100 %-ға, CH<sub>x</sub> құрамын 95 %-ға дейін төмендетті. Сәйкесінше, 0,2% Pd блокты катализаторы СО құрамын 100 %-ға, CH<sub>x</sub> құрамын 90 %-ға дейін төмендетті.

## РЕФЕРАТ

Объем дипломной работы составляет 50 страницы; ее состав состоит из 10 рисунков, 17 таблиц и 70 списка литературы.

*Ключевые слова:* автомобиль, двигатель внутреннего сгорания, выхлопные газы, катализатор, каталитическая очистка.

*Цель работы:* приготовление лабораторных образцов металлоблочных катализаторов, синтез катализаторов нового поколения на блочном носителе и испытание их на процессах глубокого окисления вредных выбросов автомобилей при изменении температуры – монооксид углерода, метана и пропан-бутана.

*Задачи работы:*

- изготовление лабораторных образцов металлоблочных катализаторов;
- испытание катализатора на основе Pt и Pd ацетатов в процессах окисления CO и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>;
- исследование методов повышения термической устойчивости катализаторов;
- проведение исследований образцов катализатора;
- исследование Pt и Pd-содержащих катализаторов методом РФА;
- исследование активности Pd-катализатора, внедренного на различных оксидных носителях;
- определение кислотных центров оксидных катализаторов и носителей методом ТПД NH<sub>3</sub>;
- испытание каталитических систем на блочных металлических носителях с мобильной структурой каналов на природных газах дизель-генератора.

*Использованные методы:* кинетический, газовая хроматография, рентгенофазовый анализ (РФА), электронномикроскопический (ЭМ), термопрограммированная десорбция аммиака (ТПД), определение поверхности (БЭТ).

*Установки:* дифрактометр ДРОН-4-0.7, анализатор Accusorb, микроскоп JSM-6610 LV, микроскоп ЭМК-125к, газовый хроматограф «Хроматэк Кристалл 2000М».

По результатам исследования, 0,1% Pt блочный катализатор снизил содержание CO до 100%, содержание CH<sub>x</sub> до 95%. Соответственно, 0,2% Pd блочный катализатор понизил содержание CO до 100%, состав CH<sub>x</sub> до 90 %.

## ABSTRACT

The volume of the thesis is 50 pages; its composition consists of 10 figures, 17 tables and 70 references.

*Keywords:* automobile, internal combustion engine, exhaust gases, catalyst, catalytic purification.

*The purpose of the work:* preparation of laboratory samples of metal-block catalysts, synthesis of new generation catalysts on a block carrier and testing them on the processes of deep oxidation of harmful emissions of cars when the temperature changes – carbon monoxide, methane and propane-butane.

*Work tasks:*

- production of laboratory samples of metal-block catalysts;
- test of catalyst based on Pt and Pd acetates in CO and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation processes;
- research of methods of increase of thermal stability of catalysts;
- research of catalyst samples;
- investigation of Pt and Pd-containing catalysts by XRD;
- to study the activity of Pd-catalyst embedded in various oxide carriers;
- determination of acid centers of oxide catalysts and carriers by TPD NH<sub>3</sub>;
- testing of catalytic systems on block metal carriers with mobile structure of channels on natural gases of the diesel generator.

*Methods used:* kinetic, gas chromatography, X-ray phase analysis (XRD), electron microscopic (EM), thermo-programmed desorption of ammonia (TPD), surface determination (BET).

*Settings:* DRON-4-0.7 diffractometer, Accusorb analyzer, JSM-6610 LV microscope, EMK-125K microscope, gas chromatograph «Chromatek Crystal 2000M».

According to the research results, 0.1% Pt block the catalyst reduced the CO content up to 100%, the content of CH<sub>x</sub> to 95%. Accordingly, 0.2% Pd block catalyst reduced the content of CO to 100%, the composition of CH<sub>x</sub> to 90 %.

## МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	6
1	Әдебиеттік шолу	8
1.1	Іштен жану қозғалтқыштарына жалпы сипаттама	8
1.2	Қозғалтқыштардың пайдаланылған газдарының құрамы	10
1.3	Автомобиль шығарындыларын зиянды қоспалардан тазартудың белгілі әдістері	13
1.3.1	Дизельді қозғалтқыштардың улы шығарындыларының мөлшерін төмендету	15
1.3.2	Бензинді қозғалтқыштардың улы шығарындыларының мөлшерін төмендету	16
1.4	Автомобиль шығарындыларын каталитикалық тазарту	18
1.4.1	Катализаторлар құрылымына жалпы сипаттама	18
1.4.2	Термокаталитикалық әдістің негізі	20
1.4.3	Плазмокаталитикалық әдістің негізі	23
1.4.4	Қозғалтқыштарды күйеден, азот және көміртек оксидтерінен каталитикалық тазарту	24
1.5	Әдебиеттік шолу бойынша талдау	26
2	Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері	28
2.1	Бастапқы материалдар мен зерттеу нысандарының сипаттамасы	28
2.2	Тәжірибелік зерттеулердің әдістемелері	29
2.2.1	Блокты катализаторларды сынауда қолданылатын технологиялық қондырғы	29
2.2.2	Физика-химиялық зерттеу әдістерінің сипаттамасы	30
2.3	Реакциялық қоспа мен тотығу үрдістерінің өнімдеріне хроматографиялық талдау жүргізу	31
2.4	Өлшеу нәтижелерінің дәлдігін бағалау	31
3	Зерттеудің негізгі нәтижелері және оларды талдау	33
3.1	Блокты катализаторларды әзірлеу	33
3.2	Көміртек монооксидін және пропанды тотықтыру үрдісінде металл блокты тасымалдағыштардың зертханалық үлгілерін сынау	36
3.3	Pt және Pd жоғары дисперсті коллоидтарының катализаторлардың белсенділігіне әсерін зерттеу	37
3.4	Пропан тотығу үдерістеріндегі палладийлі, платиналы промотирленген катализаторлардың белсенділігін зерттеу	39
3.5	Әзірленген катализаторларды физика-химиялық әдістермен зерттеу	41
3.6	Дизель-генераторлардың табиғи газдарына катализаторларды сынау	43
	Қорытынды	45
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	46

## КІРІСПЕ

### Тақырыптың өзектілігі

Әлем бойынша алдыңғы қатардағы мемлекеттердегі қоғамның және ғалымдардың назарын өзіне аудартатын адамзаттың басты мәселелерінің бірі – автомобиль қозғалтқыштарының шығарындыларын тазарту. Ауаның ластануы өсімдіктердің, ауыл шаруашылық мәдениеттерінің, орман өсімдіктерінің өсуінің баяулауы мен сапасының нашарлауына, адамдар мен жануарлардың ауруларға шалдығуларына, құрылыс материалдарының жылдам ыдырауына және металдардың коррозиясына әкеліп соғады. Сол себептен, қоршаған ортаны автомобиль шығарындыларының зиянды әсерінен қорғау мәселесі жылдам, әрі сапалы шешім табуды талап етеді.

Қазақстанда 1 млн автокөлік жылына 3 млн астам көміртек оксиді, азот, көмірсутектер және тағы да басқа зиянды заттарды қоршаған ортаға шығарып отырады. Автокөлік және де өнеркәсіп шығарындыларының әсерінен республикадағы Тараз, Өскемен, Шымкент, Алматы секілді өнеркәсіп қалаларының ауаны ластау дәрежелері нормативтік шектеулерден 6-10 есе асып түсуде [1].

Әлемдегі автомобилизация (тұрғындардың автомобильдерді тұтынуы) бойынша Қазақстан 64-орынды алады. 1991 жылы Қазақстанда 1,4 миллион автомобиль болса, қазір шамамен 4 миллионға жетіп отыр, оның ішінде 3,5 миллион – жеңіл автомобильдер. Демек, орташа есеппен 1000 республика тұрғынына 235 автомобиль сай келеді.

Ауа жағдайының мониторингін қадағалаушы арнайы зертханалардың мәліметтері бойынша, қазіргі таңда Алматыдағы ластану индексі 11,3-ке тең. Салыстыру үшін: ауа ластануының қатыстық нормасының көрсеткіші 6-ға тең. Яғни, Алматы қаласы ауа ластануының әлемдік деңгейінде 27-орынды алып отыр.

Газды шығарындылардың уыттылығын төмендетуге арналған жоғары әсерлі катализаторларды өндіру және енгізу ауа бассейнінің жағдайын жақсартады. Қозғалтқыштың цилиндрлерінде отынның жануы кезінде улы емес (су буы, көмірқышқыл газы) және жартылай жану өнімдері болып табылатын улы заттар түзіледі. Іштен жану қозғалтқышының жұмысы кезінде және өнеркәсіптің пайдаланылған газдарының құрамындағы негізгі улы компоонеттерге көміртек монооксиді, азот оксидтері, жанбаған көмірсутектер мен күйе жатады.

### Жұмыстың мақсаты:

Металл блокты катализаторлардың зертханалық үлгілерін дайындау, блокты тасымалдағыштағы жаңа буын катализаторларын синтездеу және оларды температуралар өзгерісі кезінде автомобильдердің зиянды шығарындылары – көміртек монооксиді, метан және пропан-бутанды терең тотықтыру үрдістерінде сынау.

### Жұмыстың міндеттері:

- металл блокты катализаторлардың зертханалық үлгілерін дайындау;
- Pt және Pd ацеттатары негізіндегі катализаторды CO және C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> тотығу үрдістерінде сынау;

- катализаторлардың термиялық тұрақтылықтарын арттыру әдістерін зерттеу;
- катализатор үлгілеріне зерттеулер жүргізу;
- Pt және Pd құрамды катализаторларды РФТ әдісімен зерттеу;
- әртүрлі оксидті тасымалдағыштарға енгізілген Pd-катализаторының белсенділігін зерттеу;
- ТПД  $\text{NH}_3$  әдісімен оксидті катализаторлар мен тасымалдағыштардың қышқылды орталықтарын анықтау;
- дизель-генератордың табиғи газдарында арналардың ұялы құрылымы бар блокты металл тасығыштардағы каталитикалық жүйелерді сынау.

**Зерттеу нысандары:** металл блокты катализаторлардың зертханалық үлгілері және Pt-Pd құрамды катализаторлар.

**Жұмыстың ғылыми жаңалығы:** Автомобиль шығарындыларының құрамындағы көміртек монооксиді, метан және пропан-бутан компоненттерін тотықтыру мақсатында тиімді металл блокты катализаторлар таңдалып, олардың зертханалық үлгілері дайындалды.

**Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы:** Қазақстанның экологиялық қауіпсіздігіне байланысты мәселелерді шешу мақсатында автомобильдердің зиянды шығарындыларын залалсыздандыруға арналған тиімді катализаторларды әзірлеу тірі ағзаларға және флораға теріс әсер ететін заттардың атмосфераға таралуын азайтудың маңызды жолдарының бірі болып табылады.

**Дипломдық жұмыстың тақырыбы бойынша жарияланымдар:**

Қуанышова К.С. Автомобиль қозғалтқыштарынан шығатын газдарды бейтараптаныруға арналған тиімді катализаторлар // Сәтбаев оқулары-2019

# 1 Әдебиеттік шолу

## 1.1 Іштен жану қозғалтқыштарына жалпы сипаттама

Іштен жану қозғалтқышы деп (ІЖҚ) жұмыс істеу принципі отынның ауамен жалғанып, ауа қоспасын құрайтынына негізделген, отын энергиясын механикалық энергияға түрлендіру үшін қызмет етіп, пайдалы жұмыс орындай алатын автомобиль құрылымындағы басты құрылғылардың бірін атайды.

Қозғалтқыштардағы жылу бөлу жылдамдығы максимум мәніне жеткен кезде, олардың құрылымдарының түріне қарамастан, цилиндрде берілген отынның 50-60% жанады. Бұл отынның энергетикалық ресурстарды толық пайдаланбауына, отынның меншікті шығынының ұлғаюуына және пайдаланылған газдардың (ПГ) құрамындағы уытты компоненттердің жоғары болуына әкеліп соғады [2-4].

ІЖҚ-ның келесідей түрлері бізге белгілі: бензинді, дизельді, газдизельді және роторлы-поршеньді. 1.1-суретте бензинді және дизельді қозғалтқыштардың жұмыс істеу принциптері келтірілген [5].

Бензинді қозғалтқыштар (БК) – алдын-ала сығылған ауа-отынды қоспа электр ұшқыны әсерінен цилиндрлерде жағылатын ІЖҚ-ң кең таралған класы [6]. Бензин – түрі мен сорттылығына байланысты өз құрамын қосылыстардың кең интервалында өзгертетін көп компонентті жүйе болып табылады және БК-ң отыны ретінде пайдаланылады [7].

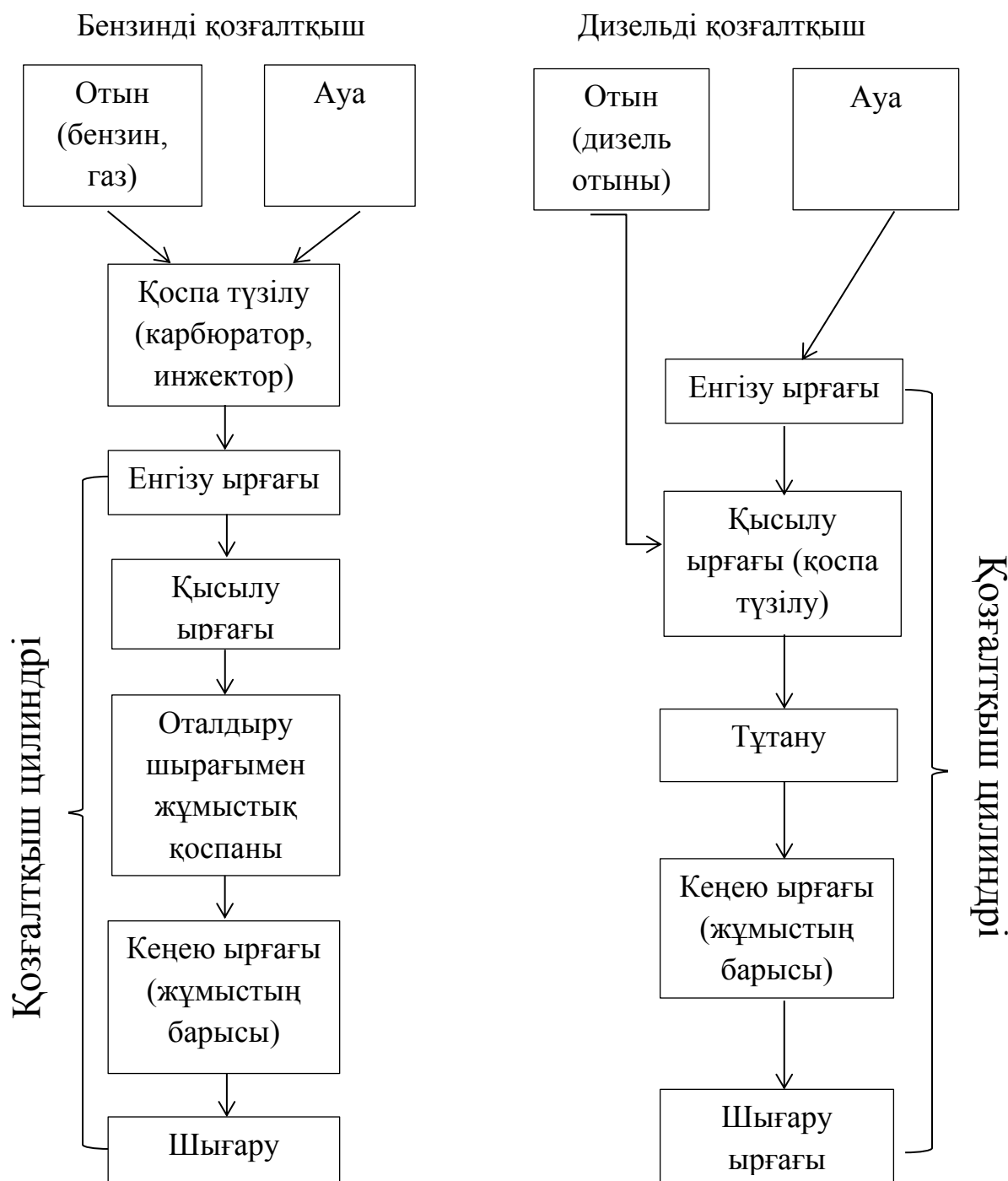
БК-да қуаттың өзгеруіне дроссельдеу арқылы енгізу қоспасының (бензин-ауа) азаюымен немесе ұлғаюымен қол жеткізіледі. Жартылай жүктемелердегі қозғалтқыштың қалыпты және тұрақты жұмысын қамтамасыз ету үшін қоспаның құрамын байыту жағына өзгертуге тура келеді. Бұл ретте отынның жану жылуы толық пайдаланылмайтыны белгілі.

БК-да цилиндрлер бензин мен ауадан тұратын жанғыш қоспамен толтырылады. Қоспадағы бензин бу, тамшы және үрдірлі (пенкалы) күйде болады. Цилиндрдің бастапқы бөлігі мен қабырғаларына жабысқан бензин булары тез салқындатылып, тамшыларға айналады. Цилиндрішілік қабырғалардағы бензиннің тұнған булары  $\delta = 1-3$  мм, ал кейде одан да көп қалыңдықта үрдір түзе алады [8].

Дизельді қозғалтқыштар (ДҚ) – ауаны қысу кезінде қыздырылып, шашыраған отынның өздігінен тұтану принципімен жұмыс істейтін іштен жану поршеньді қозғалтқышы. Бастапқыда ДҚ кемелерде, жылутасымалдағыштарда, автобустарда, жүк автомобильдерінде, тракторларда және дизельді электр станцияларында қолданылды, ал ХХ ғасырдың соңына қарай жеңіл жолаушылар автомобильдерінде де кеңінен таралған және осы принцип бойынша жұмыс істейтін бірінші ДҚ-ты 1897 жылы ойлап тапқан болатын [6]. ДҚ өзінің сенімділігінің, жоғары отын үнемділігінің және жоғары айналмалы сәттің арқасында автомобиль көлігінде да, стационарлық қондырғыларда да кеңінен таралды. Оны жөндеуде оңай, пайдалануда қымбат емес, әрі, үлкен ресурстарға ие болып



табылады [9]. Дизельді ІЖҚ-ның негізгі көрсеткіштеріне қуат, айналу сәті және отын шығыны жатады.



Сурет 1.1. Бензинді және дизельді қозғалтқыштардың жұмыс істеу принципінің салыстырмалы сызба-нұсқасы

Газды қозғалтқыш (ГҚ) – Отто циклі (тұрақты көлем кезінде жылу жұмыс денесіне енгізіледі) бойынша жұмыс істейтін, отын ретінде сұйылтылған көмірсутек газдарын (мысалы, пропан-бутан қоспасы) немесе табиғи газды (метан  $CH_4$ ) пайдаланатын ІЖҚ-ң бір түрі. Мұнай отынының бағаларының өсуіне және уыттылық бойынша талаптардың қатаңдығына байланысты отынның басқа арзан түрлерін іздеу қажеттілігі туындайды,

олардың бірі газды отын болып табылады [10]. ГҚ-ң пайдаланатын отынының құнына және уыттылығының төмендігіне байланысты неғұрлым артықшылықтары көп болса, соғұрлым кемшіліктері де жеткілікті. Олардың бірі – қуаттылығының төмендігі [11].

ІЖҚ-ң келесі бір түріне газдизельді қозғалтқышты жатқызуымызға болады. Газдизельді қозғалтқыш – ДҚ-ң негізінде құрастырылған (немесе ДҚ-тан қайта жасалған), отын ретінде табиғи газды (метан) немесе сұйытылған көмірсутекті газдарды (пропан – бутан) пайдаланатын ІЖҚ.

Роторлы-поршеньді қозғалтқыш (немесе «РПК», «РПЖҚ», «Ванкель қозғалтқышы» деп аталады) – конструкциясын 1957 жылы NSU компаниясының инженері әзірлеген іштен жану роторлы қозғалтқышы [6].

Бұл қозғалтқыштар құрылымдары, жұмыс істеу принциптері, пайдаланатын отын түрлеріне байланысты ерекшеленгенімен, оларды байланыстыратын заттар өте көп. Соның бірі ретінде ІЖҚ-нан шығатын газдардың құрамы мен адам денсаулығына әсерін атап өтуге болады.

## **1.2 Қозғалтқыштардың пайдаланылған газдарының құрамы**

Өнәркәсіп пен автомобилизацияның жоспардан тыс дамуы адам және табиғат арасындағы терең келіспеушілік тудырады. Табиғи ресурстарды шамадан тыс экстенсивті түрде қолдану көптеген елдердің экономикалық жағдайын қарқынды түрде жақсартқанымен, қоршаған ортаның (ҚО) қайтымсыз түрде бұзылуына әкеліп соғады [12-13].

Автомобильдерден шығатын атмосфераны ластаушылардың үш негізгі көздері белгілі, олар: бәсеңдеткіштен бөлінетін газдар, қозғалтқыш қартерінің желдету жүйесінен атмосфераға таралатын қартер газдары, қозғалтқыштың отынды жүйесінен және отын бағынан ҚО-ға таралатын буланғыш жанғыш газдар.

Автомобильдің ПГ-ң құрамындағы зиянды заттар шығарындыларының мәні бірқатар келесі аталатын факторларға байланысты: ауа мен отынның қоспасы, автомобильдің қозғалыс режимі, автомобиль жолдардың рельефі және сапасы, автомобильдің техникалық жағдайы және қозғалтқыштың түрі [14]. Осындай факторларға сүйене отырып, 1.1-кестеде дизельді және карбюраторлы қозғалтқыштардың құрамындағы зиянды заттардың мөлшері келтірілген.

ІЖҚ-нда 1 тонна отынның жануы кезінде атмосфераға жұмыс режимінен, қозғалтқыштың түрі мен реттелуіне байланысты 150 ден 800 кг-ға дейін көміртек оксиді шығарылады [15-17].

Көміртек оксиді  $CO$  – суда нашар еритін, түссіз, иіссіз және дәмсіз жанғыш газ (ауамен араласып жарылғыш қоспалар түзеді). Ол адам өкпесіне, кейін қан құрамына кіріп, одан оттегіні бөліп әкетеді, нәтижесінде, оттегінің жетіспеушілігінен адамдарда тұншығу пайда болады.

Көміртек оксиді  $CO$  – суда нашар еритін, түссіз, иіссіз және дәмсіз жанғыш газ (ауамен араласып жарылғыш қоспалар түзеді). Ол адам өкпесіне,

кейін қан құрамына кіріп, одан оттегіні бөліп әкетеді, нәтижесінде, оттегінің жетіспеушілігінен адамдарда тұншығу пайда болады.

Кесте 1.1 – Дизельді және карбюраторлы қозғалтқыштардың жұмысы кезіндегі ПГ-ң мөлшері (көлем бойынша %-бен)

Зат	Қозғалтқыш	
	Карбюраторлы, мкг/м <sup>3</sup>	Дизельді, мкг/м <sup>3</sup>
Көміртек оксиді	0,5 – 12,0	0,01 – 0,5
Азот оксиді	0,005 – 0,8	0,002 – 0,5
Көмірсутектер	0,2 – 0,3	0,009 – 0,5
Бенз(а)пирен	20-ға дейін	10-ға дейін

Көміртек оксиді гемоглобин түзу функцияларының белсенді орталықтарының тежелуін тудырады. Соның салдарынан ағзадағы тотығу үрдістері бұзылады, бұл өлімге әкелуі мүмкін (газдың 0,3% көлемдік концентрациясы 30 мин ішінде адам өліміне әкелуі мүмкін).

Бұл газ қан гемоглобинімен жалғанып, оны оттегімен қанықтырады да, көрудің әлсіреуін, кеңістікте нашар бағдарлану қабілетін тудырады. Осындай улануларға жүргізушілер, қозғалысты ұйымдастыру қызметінің жұмысшылары және үлкен қалаларда жаяу жүргіншілер ұшырайды [18].

Көмірсутектер көздің, тамақтың, мұрынның тітіркенулерін тудыратын және өсімдіктер мен жануарлар дүниесіне зиян келтіретін биологиялық белсенді заттардың түзілуінде белсенді рөл атқарады. Орталық жүйке жүйесіне есірткілік әсер етеді және созылмалы аурулардың пайда болуына әкеліп соғады. Ал кейбір хош иісті көмірсутектер уландырғыш қасиеттерге ие болып келеді, белгілі метеорологиялық жағдайларда тұманның пайда болуына белсенді ықпал етеді. Соңғы онжылдықтағы өкпе обыры, әсіресе ірі қалалардағы аурулар санының күрт өсуі себептерін көптеген зерттеушілер атмосфералық ауадағы канцерогендердің құрамының артуымен байланыстырады.

Көмірсутектердің пайда болу механизмі қозғалтқыштың құрылымына және оның жұмыс параметрлеріне байланысты. Олардың пайда болуының негізгі себептерінің бірі – дизель цилиндрінде «суық» қабырғалық қабаттардың болуы. Көмірсутектердің пайда болуының тағы бір себебі – жану камерасында отынның жанбаған көмірсутектері қалатын ауаның артық коэффициенті төмен аймақтардың болуы болып табылады [18].

Канцерогенді заттарға жататын полициклді хош иісті көмірсутектер адам ағзасынан шығарылмайды, ал уақыт өте келе олар қатерлі ісіктердің пайда болуына ықпал етеді. Бенз(а)пирен отында бензол мен басқа да хош иісті қосылыстардың болуы себебінен пайда болады.

Құрамында оттегі бар көмірсутектер – альдегидтер RCHO – толық жанбайтын өнімдер болып табылады және отын көмірсутектерінің бастапқы тотығу сатыларында қалыптасады. ДҚ-ң ПГ-нда формальдегидтің үлесіне альдегидтердің жалпы құрамының 71-91 %-ы, акролеиннің үлесіне 9-22 %-ы

сай келеді. Қалған 10-15 %-ды басқа да альдегидтер (ацетальдегид, толуальдегид, бензальдегид, фурфурол) құрайды.

Жалпы альдегидтердің ДҚ-ң ПГ-ң құрамындағы мөлшері 30 мг/м<sup>3</sup> болады, ал БҚ-да 240 мг/м<sup>3</sup>-ға жетуі мүмкін. Альдегидтердің адам ағзасына әсері орталық жүйке жүйесіне тітіркендіргіштігі және жалпы уыттылығымен, ішкі ағзалардың зақымдануымен сипатталады. Олар өткір иісі бар, белгілі бір дозада тыныс алу жолдарының және мұрын мен көздің шырышты қабықтарының тітіркенуін тудырады [18].

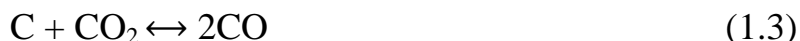
Қозғалтқыштардың ПГ-нда тек газ тәріздес заттар ғана емес, көлемі шаң бөлшектерінің өлшемдерімен өлшенетін қатты түзілімдер де бар.

Күйе қатты бөлшектердің негізі болып табылады, оның құрамына күйе бетінде адсорбцияланған ауыр көмірсутектер, күл бөлшектері, кейбір тозу өнімдері кіреді. ІЖҚ-ң ПГ-нда күйенің болуы олардың мөлдірлігін жоғалтуға және қара тұман бұлтының пайда болуына әкеліп соғады.

Күйе адамның тыныс алу жүйесінде теріс өзгерістер туғызады. Көлемі 0,5-2 мкм күйенің ұсақ бөлшектері өкпеде, тыныс алу жолдарында ұсталып, аллергия тудырады.

Күйе ауаны ластайды, көрінуді нашарлатады, бірақ ең қауіптісі – күйеде ауыр хош иісті көмірсутектер, соның ішінде канцерогенді бенз(а)пирен адсорбцияланады [18].

Күйенің тотығуы келесі негізгі реакциялар бойынша жүзеге асады:



ПГ-да жану камерасына түсетін мотор майының жану нәтижесінде пайда болатын қатты заттарға – қозғалтқыш бөлшектерінің тозу өнімдері және отынға, мотор майына арналған телімдер компоненттері болып саналатын металдар мен олардың оксидтері жатады.

Дизельдің жану камерасында пайда болатын зиянды заттардың шығарындысынан болатын ең үлкен экологиялық залал келесі қатар ұсынылған азот оксидтеріне сәйкес келеді: NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Бұл ретте ПГ-ғы азоттың барлық оксидтерінен еріксіз от алатын қозғалтқыштардағы NO үлесіне 98,0-99,5%, ал дизельдерде 95-98 %-ға дейін келеді. Атмосферада қалыпты жағдайда азот монооксиді ауадағы концентрациясына байланысты 0,5-100 сағат аралығында диоксидке дейін тотығады. Азот оксидтері көздің, мұрынның шырышты қабықтарына

тітіркендіргіш қасиет көрсетеді, ал өкпеде азот және азот қышқылдары түрінде қалады. Адам ағзасы үшін азот оксидтері СО-дан шамамен 10 есе қауіпті, ал екіншілік айналуларды есепке алу кезінде 40 есе қауіпті деп саналады [18].

1 л бензинде 1 г тетраэтилқорғасынның болуы мүмкін, ол қорғасын қосылыстары түрінде бұзылады және шығарылады. Дизель көліктерінің шығарындысында қорғасын жоқ.

Қорғасын – сыртқы ортаның негізгі улағыштарының бірі және оны негізінен автомобиль өнеркәсібі шығаратын жоғары қысу дәрежесі бар қозғалтқыштар таратады. Адам үшін қорғасынның қауіптілігі оның айтарлықтай уыттылығымен және организмде жинақталу қабілеттілігімен анықталады [19].

Күкірт оксидтері (диоксид және триоксид) – адам денсаулығына кері әсер ететін зиянды бейорганикалық заттар. Бұл оксидтер атмосферада тірі ағзалардың иммунитетін төмендететін қышқыл жаңбыр түзеді, тыныс алу жолдарының ауруларын тудырады, құрылыс және құрылымдық материалдардың уақытынан бұрын бұзылуына әкеледі [20].

Сонымен қатар, күкіртті ангидрид жоғарғы тыныс алу жолдарының шырышты қабатына зиянды әсер етеді, бронхиалды бітелуді тудырса, фотооксиданттар (озон, азот диоксиді және формальдегид қоспасы) жасушалық деңгейде радиация әсеріне ұқсас жасушалық зақымданулардың тізбекті реакциясын тудырады. Күкіртті қосылыстар адамның тамағының, мұрын мен көзінің шырышты қабаттарына тітіркендіргіш әсер етеді де, оларды зақымдайды [21].

Автомобиль шығарындыларының құрамындағы заттар акселерация үрдістеріне әсер етеді, биологиялық ырғақтың бұзылуына, аллергиялық реакциялардың, онкологиялық аурулардың пайда болуына, артық салмағы бар адамдардың үлесінің артуына, мерзімінен бұрын қартаюға және өмір сүру ұзықтығының қысқаруына ықпал етеді [22]. Сол себептен, мұндай қосылыстардан ПГ-ң құрамын тазарту қазіргі таңда үлкен маңыздылыққа ие болып отыр.

### **1.3 Автомобиль шығарындыларын зиянды қоспалардан тазартудың белгілі әдістері**

Атмосфераны автомобильдердің ПГ-нан және өнеркәсіптің зиянды қалдықтарынан тазартуды әртүрлі әдістермен жүзеге асыруға мүмкіндік бар.

Автомобиль қозғалтқыштарын құрып, жетілдірудің басты міндеттерінің бірі – ІЖҚ-ң ПГ-ң құрамындағы зиянды заттардың мөлшерін азайту [23]. ДҚ-ң ПГ-ң уытты әсерін төмендетудің келесідей бағыттары 1.2-суретте көрсетілген, оларға: қозғалтқыштың құрылымын жетілдіру, пайдалану факторларын есепке алу және баламалы (дәстүрлі емес) отындарды қолдану жатады [24].



Сурет 1.2. Дизельден шығарылатын газдардың уыттылығын төмендетудің негізгі құралдары мен әдістерінің сызбасы

Барлық қозғалтқыштардың ластағыштары үшін жану өнімдерін тазартудың бірыңғай әмбебап әдісі жоқ, өйткені қалдық газдарды бір ластаушы заттан тазартудың тиімді әдісі басқа ластағыштарды тазарту үшін пайдасыз болуы мүмкін немесе қандай да бір жағдайларда өзін жақсы танытқан әдістің басқа жағдайларда (мысалы, концентрация мен температураның өзгеруінің қатаң шектелген шегінде) тиімділігі аз болуы мүмкін. Осындай себептерден соң, бір уақыт мезетінде бірнеше тазарту тәсілдерін бір-бірімен үйлестіре отырып, комбинирленген әдістерді қолдануға тура келеді.

Көміртек монооксиді СО және метан  $\text{CH}_4$  қалдықтарының санын азайту үшін қозғалтқышқа ауамен жабдықтауды оңтайландыру жолымен диметил эфирін отын ретінде беруге болады. Қозғалтқыштың ДМЭ-мен жұмысы кезінде қосымша каталитикалық бейтараптандырғыштарды қолдану зиянды шығарындыларды толықтай дерлік жоюға әкеледі [25].

Атап кеткендей, барлық бейтараптандырғыштар қозғалтқыштардағы азот оксидтерінің және де қатты бөлшектердің бір мезетте азаюын қамтамасыз ете алмайды. Олар азот оксидтері немесе басқа да газдардың құрамын төмендеткенімен, онда қатты бөлшектер бастапқы күйінде қалады – бұл олардың басты кемшілігі. Бұл жағдайларда қосымша жүйелер ретінде күйеге арналған сүзгіштер пайдаланылады [26].

Қазіргі таңда кеңінен қолданысқа ие болып саналатын автомобильдердің ДҚ мен БҚ-ң шығарындыларын тазартудың белгілі әдістерін жеке-жеке қарастырған жөн.

### **1.3.1 Дизельді қозғалтқыштардың улы шығарындыларының мөлшерін төмендету**

ДҚ-нда көптеп жиналатын улы зат – күйе. Соңғы уақыттарда көлік дизельдеріндегі ПГ-ды күйе бөлшектерінен тазарту газ ағынын электрлеу әдісі (электр сүзгілері) арқылы орындалып жатыр. Бұл әдістің көмегімен ПГ-ды тазарту деңгейі 90% және одан жоғары болуы мүмкін. Ол үшін шуды сөндіргішке ПГ-ң ағыны бұрғыланатын циклон орнатылады. Циклон құбырлары бір мезгілде сүзгіні коронациялайтын және шөгетін электродтар ретінде қызмет етеді, негізгі күйеден тазалау үрдісі ортадан тепкіш және электростатикалық күштердің әсерінен жүргізіледі. Бұл мезетте ПГ-ң циклоннан шығар кездегі бағыттары қарама-қарсы бағытқа өзгеріп, пайда болатын инерциялық күштер де ПГ-ды күйе бөлшектерінен тазартуға ықпал етеді. Бұны электр сүзгілерінің артықшылығы десек те болады. Газдан бөлініп шыққан күйе арнайы күйе жинағыш контейнерде жиналады [27].

Қазіргі уақытта мұнай отынын қозғалтқыштарда отын ретінде пайдалану – зор маңыздылыққа ие болып отыр. Алайда, мұнайдан алынатын шикізат қоры шектеулі болғандықтан, жаңа, дәстүрлі емес отын түрлерін іздеу жұмыстары кеңінен жүргізілуде. Мұндай отындарға газ тәрізді және спирттік отын жатады. Бұлардың ішінде жанғыш газдар (сығымдалған және сұйытылған газдар) кең қолданыс тауып отыр, оларды пайдалану арқылы

автомобильдердегі және, тұтастай алғанда, көптеген ҚО мәселелері түбегейлі шешімдерге келуде. Қозғалтқыштар үшін газ тәрізді отындарды жаппай пайдалану бүгінде газ толтыру компрессорлық станциялар желісінің жеткіліксіз дамымағандығымен тежеледі [27].

Дизельдер үшін биоотындарды пайдалану аса маңызды екені рас. ДҚ-да отын ретінде өсімдік майларын (ӨМ) және олардың туындыларын — метил, этил және бутил эфирін қолдануға болады [28]. ПГ-ң барлық нормаланатын уытты компоненттерінің, яғни, азот оксиді, көміртек монооксиді, жеңіл жанбаған көмірсутектердің шығарындыларын ӨМ қатысында төмендету мүмкіндігі расталды.

Дизель отынының қасиеттері улы заттардың эмиссиясына елеулі әсер етеді. Жеңіл фракциялардың мөлшері дизель отынында неғұрлым көп болған сайын, жану камерасындағы қоспаның құрамы соғұрлым біркелкі болады. Бұл ПГ-ң түтіндеуінің және ондағы  $\text{NO}_x$  құрамының төмендеуіне әкеліп соғады [29]. Дизель отынының құрамын өзгерту және оған жаңа телімдерді әзірлеу бірінші кезекте  $\text{NO}_x$  мен бөлшектердің эмиссиясын азайтуға бағытталады. Дизель отынының құрамының өзгеруі перспективада  $\text{NO}_x$  құрамының 10%-ға, ал ПГ-ғы күйе құрамының 30%-ға төмендеуін бере алады [30].

ПГ-дың уыттылығын сұйық бейтараптандыру әдісімен төмендету — дизельдердің ПГ-на физика-химиялық әсер етудің неғұрлым қарапайым және үнемді тәсілі болып табылады. Ол ПГ-ң жұмыс сұйықтығының (ЖС) қабаты арқылы өткізіліп немесе ЖС-ң ПГ ағынында шашырап, ПГ-ң құрамындағы зиянды заттарды ерітіп, ұстап қалуға негізделеді. ПГ-ң уыттылығын төмендетудің бұл әдісінде ЖС ретінде су немесе химиялық реактивтердің сулы ерітінділері қолданылады, өйткені, су  $\text{CO}_2$  және  $\text{NO}_2$ , қатты бөлшектер, хош иісті көмірсутектер, күкірт оксидтері, альдегидтер және басқа да суда еритін газдар компоненттерін қарқынды сіңіреді [31].

ПГ-ң уыттылығын төмендетуге әуе зарядын көмірсутекті белсендіргіштермен (КБ) (бензинмен, спиртпен, биоотынмен және т.б.) байыту арқылы қол жеткізуге болады. Әуе зарядын КБ-мен байытудың екі негізгі әдісі белгілі: КБ-ді тікелей қозғалтқыш цилиндріне беру және іске қосу құбырына беру. КБ-ді қозғалтқыштардың цилиндрлеріне тікелей беру қосымша жоғары қысымды отын сорғысының және форсунканың көмегімен жүзеге асырылады. Мұндай сызба-нұсқаның кемшілігі — сериялық қозғалтқыштардың құрылымын өзгертудің жоғары құны мен қажеттілігі.

Енгізу құбырына КБ-ді беру үшін қосымша дроссель, ауа жапқышы бар дозатор немесе карбюратор түріндегі әртүрлі құрылғылар пайдаланылады [32].

### **1.3.2 Бензинді қозғалтқыштардың улы шығарындыларының мөлшерін төмендету**

БҚ-мен жүретін автомобильдер уақыттың көп бөлігі белгіленбеген режимдерде жұмыс істейді, сондықтан автомобиль шығарындысының



уыттылығын бағалау үшін және оның құрамында азот оксидтерінің әсерін төмендету үшін  $\text{NO}_x$  қалпына келтірудің термодинамикалық моделі әзірленді. Ол азот оксидтерінің экстремалды концентрациясын іздеп-табуды талап етеді. ПГ-ғы азот оксидтерін бейтараптандырудың ұсынылған моделі автомобильді пайдалану жағдайына тән БҚ-ң жұмысының ерекшеліктерін ескеруге мүмкіндік береді [33].

БҚ-пен жұмыс істейтін автомобильдердің ПГ-н каталитикалық бейтараптандырғыштармен залалсыздандыру катализаторлардың бағасының қымбаттылығына және оларды каталитикалық уыттарға тұрақсыздығына байланысты тиімсіз келеді. Мұндай жағдайларда ауа бейтараптандырғышты (арнайы форсунка мен ауа өткізгіштен тұратын құрылғы) пайдалану әдісін тиімді деп санайды.

Ауаны беру қозғалтқыштың шығару коллекторына белгілі бір қысыммен арнайы форсунка арқылы жүзеге асырылады, берілетін ауаның қызуы шығару коллекторымен бөлінетін жылу есебінен жүргізіледі. ПГ-ң және қыздырылған ауаның жоғары температурасының ( $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) салдарынан ауадағы ПГ-ң уытты компоненттерімен оларды бейтараптандыра отырып, оттегінің химиялық реакциялары болады. Қозғалтқышты қыздыру режимінде ауа бейтараптандырғышты пайдалану СО-ң уыттылық көрсеткіштерін 1,7 %-ға, СН-ң  $600\text{ млн}^{-1}$ -ге, бос жүріс режимінде тиісінше 1,5 %-ға және  $380\text{ млн}^{-1}$ -ге төмендетуге мүмкіндік береді [34].

БҚ-ң жұмысы кезінде кейде спирттерді пайдаланады. Бензинмен салыстырғанда спирттер жоғары октанды санға ие, сол себепті, жұмыс циклының үнемділігін арттыруға ықпал ететін қысудың жоғары дәрежелерін қолдануға мүмкіндік береді. Спиртте немесе бензоспиртті қоспаларда жұмыс істейтін қозғалтқыш БҚ-мен салыстырғанда нашар іске қосу сапаларына ие (әсіресе қоршаған ортаның төмен температуралары кезінде). Бензоспирт қоспаларында спирттің көп болуы кезінде мұндай қоспалардың қатпарлануын болдырмайтын арнайы мөлдір қоспаларды тұрақтандырғыштарды пайдалану қажет [27].

Спирттерді отын ретінде пайдалану аталған кемшіліктерді жоюға бағытталған арнайы іс-шараларды әзірлеуді талап етеді. Спирт отындарының тағы бір кемшілігі – БҚ құрылымының элементтеріне коррозиялық әсер етеді. Спирттердің агрессивтілігі болат, алюминий, мырыш, магний, қорғасын негізіндегі қорытпаларға басым болып келеді.

Қорғасын және оның қорытпаларымен өзара әрекеттескенде спирттер сүзгілер мен форсункаларды бітейтін аморфты қосылыстар құрайды. Көптеген тығыздығыш материалдар (мысалы, төсемдер) спирттермен байланысқан кезде өз қасиеттерін жоғалтады.

Осындай себептерден кейін басқа отын көздерін іздестіру талап етіледі. Болашақ отын деп сутекті атауға болады. Сутек отынының қорларын шексіз деп санауға болады, демек бұл – үлкен артықшылық. Сутек – теңіздер мен мұхиттар суының негізгі компоненті, экологиялық таза отын болып табылады. Сутектің тотығу өнімі атмосфераны ластамайтын және сонымен қатар сутегі алу үшін қайта пайдаланылуы мүмкін су болып табылады. Оны жаңартылатын энергия көзі деп санауға болады. Сутекті пайдалану отынның

жаппай таралған түрлерінің қозғалтқыштарының жану камерасында жағудан туындаған экологиялық проблемалардың өткірлігін жоюға мүмкіндік береді. Бұл отынды әлем бойынша дамыған елдер қатарында алдағы орындарды алатын Германия мемлекеті пойыздарда пайдалануды бастап отыр [27].

#### **1.4 Автомобиль шығарындыларын каталитикалық тазарту**

Автомобильдердің зиянды шығарындыларының эмиссиясын төмендету қозғалтқышты іске қоспай тұрып, оған катализаторды енгізу есебінен жүзеге асады. Ол үшін бейтараптандырғыш катализаторларды қозғалтқышқа жақын орналастыру қажет. Алайда, қозғалтқыштың температурасының бірнеше жүз градусқа дейін ұлғайып өзгеруіне байланысты катализатор термиялық тозуға ұшырайды. 1000°C және одан жоғары температурада асыл металдардың нанобөлшектері өте қозғалмалы түрде болады, олар сол күйінде ондаған микрон қашықтыққа көшуге қабілетті болады. Мұндай құбылыс катализатор компоненттерінің бір-бірімен өзара әрекеттесуінің, оттегі сыйымдылығының, каталитикалық реакциялардың механизмдерінің өзгерістеріне әкеліп соғады.

Газды тазартудың каталитикалық әдістері әмбебаптылығымен ерекшеленеді. Олардың көмегімен газдарды күкірт және азот оксидтерінен, әртүрлі органикалық қосылыстардан, көміртек монооксиді мен басқа уытты қоспалардан арылтуға болады. Каталитикалық әдістер зиянды қосылыстарды зиянсыз қосылыстарға, аз зиянды қосылыстарға және тіпті пайдалы қосылыстарға айналдыруға мүмкіндік береді. Олар көпкомпонентті газдарды қайта өңдеуге, тазартудың жоғарғы дәрежесіне қол жеткізуге, үрдісті үздіксіз жүргізуге, екіншілік ластағыштардың түзілуін болдырмауға мүмкіндік береді. Газ тәріздес қосылыстардың гетерогенді-каталитикалық айналуы реакторда жүзеге асады, оған порлы түйіршік, сақина, шар тәріздес немесе ұялы құрылымы бар қатты катализаторлар енгізіледі. Химиялық айналым 1000 м<sup>2</sup>/г болатын катализаторлардың дамыған ішкі қабатында жүзеге асады [35].

##### **1.4.1 Катализаторлар құрылымына жалпы сипаттама**

Катализаторлар деп реакция тепе-теңдігін өздігінен жылжыта алмайтын, заттардың мөлшеріне әсер етпей, тек қана химиялық реакцияның тепе-теңдігіне қол жеткізуді тездетіп, жылдамдығын арттыратын ең маңызды химиялық өнімдерді атайды [36]. Қазіргі таңдағы химиялық шикізат көздерінің қымбаттауының және әртүрлі үрдістер технологияларының қарқындылықтарды талап етуінің кесірінен катализаторлар түрлі өндіріс салаларында қолданылады [37].

Каталитикалық бейтараптандырғыштар ұшқынмен тұтанатын қозғалтқыштарда қолданылады, белсенді каталитикалық материалдан жасалып, арнайы жабдықталған металл корпустан тұрады, ол катализатор қабаты арқылы ПГ ағынын бағыттайды [38].

Қазіргі заманғы автомобильдер зиянды шығарындылардың белгіленген талаптарын сақтауы тиіс, сондықтан көптеген автомобильдер СО, СН және  $\text{NO}_x$ -н  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  және  $\text{N}_2$ -қа түрлендіретін каталитикалық бейтараптандырғыштарды қолданады. Каталитикалық конвертер корпусының ішіне ұялы немесе ұяшықты құрылым блогы орналастырылады. Автомобиль катализаторын жобалау кезіндегі басты міндеттердің бірі – катализатордың жанасу бетінің көлемін ұлғайтумен және жанасу ұзақтығымен өсетін ПП-ға қатысты катализатор жасайтын кедергіні азайту арасындағы компромиссті іздеу болып табылады [39].

Каталитикалық бейтараптандырғыш екі негізгі бөліктен тұрады: корпус және катализатор. Катализатор біріншілік және екіншілік тасымалдағыштарға енгізіледі. Біріншілік тасымалдағыш механикалық беріктікті қамтамасыз етеді, ал екіншілік тасымалдағыш газбен жанасудың қажетті ауданын қамтамасыз етеді.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  негізіндегі тасымалдағыштың беріктігін арттыру үшін сілтілі металдар оксидтерінің қоспалары енгізіледі, олар жоғары температуралы өңдеу кезінде тасымалдағыштың негізгі материалы бар тиісті алюминаттарды құрайды [40].

Тегіс таспадан бастапқы тасымалдағыштың блогын жасау үшін таспаға пішін беру қажет. Каталитикалық бейтараптандырғыштарға арналған ыңғайлы нысан үшбұрышты формадағы гофриленген таспа болады. Кейінгі үрдіс сатыларында түзілетін оксидті қабықша тұрақты болып, бұзылмауы үшін, термоөңдеу алдында бастапқы тасымалдағыштың блогы майлардан (консерванттардан) мұқият тазартылуы қажет. Ол үшін катализаторларды дайындау технологиясына майсыздандыру кезеңі енгізіледі. Металл тасымалдағыштағы блокты катализаторларды дайындау кезіндегі жұмыстың маңызды кезеңдерінің бірі – белгілі бір тығыздық, тұтқырлық және химиялық құрам суспензия түрінде болатын екіншілік тасымалдағышты дайындау болып табылады. Екіншілік тасымалдағыштың суспензиясы мынадай қосылыстардан дайындалады: азот қышқылды алюминий, 11%-ды аммиактың сулы ерітіндісі, азот қышқылды церий, алюминий оксиді гидраты және дистилденген су. Мұндай катализаторлар тазарту үрдістерінде әрі қарай сыналады.

Практикада қолданыс тапқан тиімді катализаторлар ретінде қайта өңдеусіз қолданыла беретін минералдар мен жай металдардан бастап, берілген құрамы мен құрылысы бар күрделі қосылыстарға дейін пайдаланылады. Күшті атомаралық өріске ие иондық және металдық байланысқан қатты заттар жоғары каталитикалық белсендіргіш қасиеттерге ие болып келеді. Катализаторларға қойылатын негізгі талаптардың бірі – реакция шарттарында олардың құрылымының тұрақты болуы. Мысалы, металдар реакция кезінде белсенділігі төмен қосылыстарға айналып кетпеуі қажет [40].

## 1.4.2 Термокаталитикалық әдістің негізі

Бұл әдіспен газды тазалауды стационарлы және жасанды түрдегі стационарлы емес режимдерде жүргізуге болады. Әдістің артықшылығы – жанғыш қоспалардың концентрацияларының тербелістері кезінде жұмыстың тұрақты болуы және жылуалмастырғыштардың жоқтығы.

Термокаталитикалық әдістер төменгі температуралық жағдайларда жұмыс істеуге қабілетті және түрлі уытты заттарға тұрақты арзан катализаторларды дайындауға, қондырғыға кететін төмен капиталдық шығындарға ие энергия үнемдеуші технологиялық үрдістерді ойлап табуға бағытталған.

1 г/м<sup>3</sup>-тан концентрациялар мен тазартылатын газдардың ауқымды көлемдері үшін термокаталитикалық әдістерді қолдану жоғары энергия шығымдарын, катализаторлардың едәуір мөлшерін талап етеді.

Қазіргі таңда автомобиль шығарындылардың зиянды шығарындыларын халықаралық нормаларға дейін тиімді төмендету тек каталитикалық әдістермен жүзеге асады [41-42].

Өнеркәсіптер мен автомобильдердің шығарындыларын каталитикалық тазарту АҚШ, Жапония, Австралия және тағы да басқа еуропалық мемлекеттерде кеңінен қолданылады. АҚШ-та атмосфераға көмірсутектердің таралуы 50 %-ға, яғни 14 млн тоннадан (1986 ж) 7 млн тоннаға (қазіргі уақыт) төмендеді [43].

Катализаторларға деген талаптар соңғы уақыттарда күшейіп келеді: катализатор жоғары белсенді, оның көлемі мен бағасы төмен болуы керек. Дегенмен, кобальт оксиді, мыс хромиті және хром оксиді секілді күрделі заттар СО мен көмірсутектер үшін белсенді катализаторлар болып саналғанымен, асыл металдар ІЖҚ-ң ПГ-н тазалауда жоғары белсенділік танытады. Платина тобының металдары қаныққан көмірсутектерді тотықтыруда белсенділік көрсетіп, күкірт оксидтерінің әсерлеріне тұрақты болып келеді. Тазарту кезінде асыл металдарды кеңінен пайдалану олардың қымбаттылығы мен жетіспеушілігінің кесірінен шектеледі.

Дамыған мемлекеттерде шығарылатын автомобильдерде ПГ-ды каталитикалық бейтараптандырғыштың немесе каталитикалық конвентердің болуы – автомобильдердің негізгі опциясы саналады.

Өнеркәсіп пен автомобильдердің зиянды тастандыларын залалсыздандыру әдістерінің ішіндегі ең тиімдісі – органикалық заттарды көмірқышқыл газы мен суға дейін терең түрде каталитикалық тотықтыру.

ПГ-ды тазарту катализаторларын дайындауда платина, палладий, родий қолданылады. Рутений мен осмий оксидтерінің ұшқыштығының салдарынан, ал иридий шағын қолжетімділігіне байланысты сирек пайдаланылады. Әдетте, максималды белсенділік пен тұрақтылыққа қол жеткізетін металдардың комбинациялары қолданылады [44].

Платина-родийлі, платина-палладий-родийлі катализаторлар бір мезетте көміртек оксиді, көмірсутектер, альдегидтер мен азот оксидтерінен газдарды тазартуға мүмкіндік береді. Палладий де көміртек оксиді мен көмірсутектерді тотықтырудың тиімді катализаторы саналады. Платина

негізіндегі катализаторлар төмен температуралардағы жоғары белсенділігімен, ұзақ мерзімділігімен, температуралар мен жоғары көлемдік жылдамдықтарға тұрақтылығымен ерекшеленеді.

Оксидті катализаторлар белсенділігі жағынан асыл металды катализаторлардан кем емес, бірақ платиналы және палладийлі катализаторлармен салыстырғанда олардың тиімділіктері төмен, әрі ұзақ мерзімді эксплуатацияға шыдамсыз келеді. Тасымалдағышқа белсенді фазаны классикалық әдістер арқылы енгізумен дайындалған катализаторлар полидисперсті болып келеді [45].

Тасымалдағыштарда пайда болатын металл кристалдарының өлшемдерінің кішіреюі үшін үрдіс кезінде кристалдардың өсуін тоқтататын шарттарды тағайындау қажет. Бұл мағынада қолайлы жағдайлар изоморфты тұздардың, металдардың гидрооксидтерінің шөгуі және оларды тасымалдағыш коллоидтердің агрегациясына кедергі келтіретін сутектің қатысуымен ыдырау сатыларында жасалады. Тасымалдағыштағы металл катализаторлардың дисперстілігі мен белсенділігі органикалық еріткіштерде немесе олардың қоспаларында (этанол, парафин) металдардың гидроокышқылдарының ыдырауы кезінде айтарлықтай артады [47]. Металдың кешенді қосылысына және бір мезгілде төмен температуралы қалпына келтіруші агентке қатысты сольваттаушы агент рөлін атқаратын еріткішті қолдану металдың коллоидты бөлшектерінің пайда болу үрдістерін кристалдардың өсуін тоқтату үрдістерімен және тасымалдағыштағы металды тұрақтандырумен біріктіруге мүмкіндік береді. Осы тәсілдің көмегімен өнеркәсіпте қолданылуы бар термиялық тұрақты палладий катализаторларын алады [48-49].

Жұмыста [50-51] органикалық қалпына келтіргіштердің (формиат, натрий цитраты) көмегімен олардың кешендерінен металдарды қалпына келтіру әдістерінің түрлі нұсқаларын пайдалана отырып, алюминий оксидінің бетінде монодисперсті платина, палладий бөлшектерін алуға болатыны көрсетілген. Натрий цитратының көмегімен алюминий оксидінің бетінде 473 К кезінде платинохлорды сутегі қышқылынан  $32\text{Å}$  бөлшектер өлшемі бар монодисперсті платина алуға мүмкіндік туды [52].

Қазіргі уақытта монолитті блоктар дамыған бетінің, конструктивті шешім нұсқаларын кең таңдаудың, қысымның төмен ауытқуының, жоғары термиялық және механикалық орнықтылықтың, реактордағы бағдарлаудың жеңілдігінің және катализатордың екіншілік тасымалдағышы үшін төсем ретінде пайдалану мүмкіндігінің арқасында экологиялық проблемаларды шешу үшін пайдаланылатын катализаторлардың басым түрлері болып табылады.

Бірінші рет монолитті блоктар 60-шы жылдардың соңында жолсыз көлік құралдарында, яғни тау-кен жабдықтарында, автотиегіштерде күйдіру катализаторларын тасымалдаушы ретінде қолданылды.

Автомобильдердің ПГ-н тазарту катализаторларының блокты тасымалдағыштарына жағылған жылжымалы және тұрақты ластану көздерінің шығарындыларын бақылау үшін өнеркәсіптік катализаторлардың жаңа буындарын әкелді [53].

Блокты тасымалдағыштардағы катализаторларды қолданудың жаңа салалары катализаторларды, блокты тасымалдағыштарды және тұтастай үрдіске катализаторды интеграциялайтын электрондық бақылау жүйелерін жетілдіруді талап етеді.

1994 жылдан бастап дизель отынымен жұмыс істейтін Еуропадағы жеңіл автомобильдер мен АҚШ-тағы орташа габаритті қызметтік жүк машиналары сұйық көмірсутектердің макробөлшектерінің ПГ-нда немесе газ тәрізді көмірсутектердің еритін фракциясында және көміртегі монооксидінде болуын төмендетуге арналған катализаторлармен жабдықтала бастады. Бұл катализаторлар құрғақ күйе шығарындыларын азайтуда тиімсіз болып саналады [1].

Күйеден шығатын қалдықтарды тазалаудағы кейбір жетістіктерге автобустардың екі активті қозғалтқыштары цилиндрлерінің ішкі жабыны арқылы қол жеткізілді. Дизель отынының тотығуының жаңа катализаторларымен байланысты бұл технология қатты бөлшектердің шығарылуын айтарлықтай төмендетеді.

Дизель отынына металлорганикалық қоспаларды енгізу сүзгінің онда жинақталған бөлшектерден сенімді қалыпқа келуін қамтамасыз етеді. Мысалы, мыс органикалық қоспалар 250°C кезінде бөлшектердің тотығуына бастамашылық ете алады, бұл сүзгінің жиі қалыпқа келуін жүзеге асыруға мүмкіндік береді және күйенің жану есебінен температураның күрт көтерілуіне және қысымның ауытқуына әкелетін бөлшектердің жиналу қаупін азайтады. Тұйық циклде ПГ-ң айналымы кезінде отынға церий органикалық қоспаларын енгізу қатты бөлшектер мен NO<sub>x</sub> деңгейін бір мезгілде төмендетеді. Алайда, бұл жүйелер әлі сынақ сатысында тұр және әзірге өнеркәсіптік өндіріске енгізілмеген.

ДҚ-ң ПГ-ғы зиянды заттардың құрамы нормаларының өзгеру динамикасы (1.2-кесте) нормативтік талаптарға сәйкес дизель қозғалтқыштарының пайдаланылған газдарындағы зиянды заттардың құрамы айтарлықтай төмендегенін көрсетеді.

Кесте 1.2 – Толық массасы 3,5 т жоғары жүк машиналарының дизельді қозғалтқыштарының пайдаланылған газдарындағы зиянды заттардың мөлшері

Құрамдас	Стандарттарға сәйкес зиянды заттар құрамының нормасы, г/кВт·сағ				
	EURO-1	EURO-2	EURO-3	EURO-4	EURO-5
СО	4,5	4,0	2,1	1,5	1,5
Көмірсутектер	1,1	1,1	0,66	0,46	0,46
NO <sub>x</sub>	8,0	7,0	5,0	3,5	2,0
Қатты бөлшектер	0,36	0,15	0,1	0,02	0,02

Металдарды катализаторлар ретінде тиімді пайдалануға оларды жоғары дисперсті жағдайға ауыстыру нәтижесінде қол жеткізіледі, ал металл бөлшектерінде ерекше адсорбциялық және каталитикалық қасиеттер пайда

болады. Осыған байланысты катализаторларды дайындау сатыларында металл бөлшектерінің пайда болуы мен одан әрі өсуін реттеу процесі практикалық қызығушылық тудырады [53].

Катализатордың құнын азайту үшін жоғары дисперсті коллоидты палладий мен платина бар құрамдар әзірленеді. Тасымалағыштарда пайда болатын металл кристалдарының мөлшерін азайтуға ықпал ететін негізгі фактор дайындау процесінде кристалдардың өсуін тоқтататын жағдайлар жасау болып табылады. Тасымалдағыштардағы металл катализаторлардың дисперстілігі мен белсенділігі металдардың гидроокышқылдарының органикалық еріткіштерде немесе олардың қоспаларында (этанол, парафин) ыдырауы кезінде айтарлықтай артады [54].

Кездейсоқ органикалық қосылыстардың қатысуымен платинаның еритін тұздарын, палладийді қалпына келтіру үрдісін жүргізу кезінде дисперстік металдардың белсенділігі осы типтегі әдеттегі катализаторлармен салыстырғанда 1-2 есе артады [55-57]. Қазіргі уақытта платина мен палладийдің коллоидтық күлін жағу жолымен жоғары тиімді катализаторлардың жаңа буынын синтездеу әдістерін әзірлеу бойынша жұмыстар жүргізілуде.

Осыған байланысты өнеркәсіптің зиянды шығарындыларын және автокөліктің ПГ-н залалсыздандырудың жаңа тиімді және тұрақты катализаторларын жетілдіру және жасаудың физика-химиялық негіздерін әзірлеу экологиялық катализ саласындағы өзекті міндет болып табылады.

### **1.4.3 Плазмокаталитикалық әдістің негізі**

Бұл екі белгілі – плазмохимиялық және каталитикалық әдістерді біріктіруде пайда болған тазартудың жаңа әдісі. Осы әдіс негізінде жұмыс істейтін қондырғылар екі қадамнан тұрады. Біріншісі – плазмохимиялық реактор (озонатор), екіншісі – каталитикалық реактор. Газ тәріздес ластағыш заттар газ бөлікті ұяшықтарда жоғары вольтті бөліктер аймағынан өтеді де, электросинтез өнімдерімен әрекеттеседі, бұзылады және  $\text{CO}_2$  және  $\text{H}_2\text{O}$ -ға дейін зиянсыз қосылыстарға айналады. Конверсияның (тазарту) тереңдігі реакция аймағында бөлінетін нақты энергия шамасына байланысты. Плазмохимиялық реактордан кейін ауа каталитикалық реакторда ақырғы жұқа тазартуға ұшырайды. Плазмохимиялық реактордың газды бөлігінде синтезделетін озон катализаторға түседі де, бірден белсенді атомдық және молекулалық оттекке ыдырайды. Плазмохимиялық реакторда жойылмаған зиянды заттардың (белсенді радикалдар, қозған атомдар мен молекулалар) қалдықтары оттегімен терең тотықтыру нәтижесінде катализаторда ыдырайды.

Бұл әдістің артықшылығы – термокаталитикалық әдіске қарағанда төмен температураларда (40-100°C) каталитикалық реакцияларды қолдану болып табылады, бұл реакциялардың қызмет ету мерзімін арттырып, энергия шығынын төмендетеді (зиянды заттардың концентрациясы 0,5 г/м<sup>3</sup>-ға дейін болған кезде).

Әдістің кемшілігі: тозаңның концентрациясына үлкен тәуелділігі, 3-5 мг/м<sup>3</sup> концентрацияға дейін алдын-ала тазартудың қажеттілігі; термокаталитикалық әдіспен салыстырғанда, зиянды заттардың жоғары концентрациялары (1 г/м<sup>3</sup>-ден жоғары) кезінде қондырғы мен эксплуатациялық шығындардың құны қажетті нормадан асып түседі.

#### **1.4.4 Қозғалтқыштарды күйеден, азот және көміртек оксидтерінен каталитикалық тазарту**

Күйені жағу сүзгілерде немесе сүзгіштің артындағы арнайы реакторларда платинаның жоғары концентрациясын талап етеді. Кейде Pd және басқа да асыл металдар үшін жақсы нәтижелер байқалады, бірақ олар мәселені шешпейді. Ол үшін, үздіксіз қалыпқа келу қасиеті бар сүзгілер әзірленеді. ПГ алдымен СН (көмірсутектер), СО жағатын және 50-60% NO<sub>2</sub>-ге айналдыратын тотықтырғыш катализатор арқылы өтеді. Бұдан кейін газдар «толық» (>90% тазалау) немесе «ішінара» сүзгіде (>50%) тазартылады. Бұл ретте, күйе сүзгіште қалады және СО<sub>2</sub> мен Н<sub>2</sub>О-ға дейін идеалды NO<sub>2</sub>-н көмегімен тотығады, ал артық NO<sub>2</sub> сүзгіште қалады. Үрдісті қарқындалту үшін сүзгіге біраз платина жағылады. Алғашқы сүзгілерде платина болмайды. Қалпына келтіру температурасы сүзгі түріне және Pt камту дәрежесіне байланысты болып, 300-350°С құрайды [58].

Күйе үшін каталитикалық сүзгі 400°С аймағында жұмыс істегенімен, бұл температура күйенің тотығу үрдісін бастау үшін тым жоғары болады. Дәріс авторлары [59] күйенің тотығу үрдісіне арналған катализаторларды жасау үшін жаңа қағидаларды пайдаланды. «Кедей» отын қоспалары (оттегінің артық қоспасы) үшін катализатор күйенің бір бөлігіне енгізілуі тиіс. Қоспа мен күйенің арасындағы байланысты жақсарту арқылы күйенің температурасы 600 °С-ден 350 °С-қа дейін төмендейді. Катализатор мен күйенің арасындағы байланыстың жақсаруы балқытылған тұздарды пайдалану кезінде байқалғанымен, мұндай катализатор тұрақсыз болды.

Сирек кездесетін оксидтермен (La, Pr, Sm, Y оксидтері) түрлендірілген CeO<sub>2</sub> күйені оттегімен және O<sub>2</sub> + NO қоспасымен тотықтыруға қабілетті әлеуетті катализатор болып саналады. Ең белсенді катализаторларға CePrO<sub>x</sub>, LaPrO<sub>x</sub> және CeO<sub>2</sub> жатады, бұлардың модификацияланған үлгілерде күйенің тотығуын белсендіру энергиясы бірдей және шамамен 150 кДж/моль-ге тең [58].

Күйенің тотығу катализаторларына Ce-Pt қоспа катализаторын жатқызуға болады. Ол ДҚ-ғы «кедей» отындардың жануы кезінде қалыптасады, ол тотығу температурасын 275-300 °С дейін төмендетеді. Ce-Pt катализаторының тағы бір қосымша артықшылығы – оның қоспадағы күкіртпен улануына төзімділігі [60].

ДҚ-ға арналған екі өлшемді қалыпқа келтіру сүзгісінің моделі [61] баяндамаларда ұсынылған. Бұнда күйе көбік түрінде сүзгіде жиналып, Pt-катализаторында тотығады. Сүзгі моделі Pt-н қалыпқа келтірілуінің жоғары температурасы кезінде де үрдістің изотермиялық жағдайларына қол



жеткізуге мүмкіндік береді. Платина катализаторы күйенің оттегімен тікелей тотығуына әсер етпей, бастапқыда  $\text{CO}_2$ -ге дейін толығымен тотығады.

ГЖҚ-ң шығарындыларын тазалау үшін ең тиімді катализаторлардың бірі церий диоксиді негізіндегі жүйелер болып табылады [62]. Церийдің таза диоксидінің аз белсенділігіне қарамастан, оны тасымалдаушы ретінде қолдану енгізілген компонент пен тасымалдағыштың беті арасындағы күшті өзара әрекеттесудің пайда болуы есебінен түсірілген жүйелердің сипаттамаларын айтарлықтай арттыруға мүмкіндік береді.

Өзіндік құны бойынша кемертүз балшық негізіндегі церий тотығы катализаторы автокөліктің ПГ-ң бейтараптандырғышы үшін әзірленетін каталитикалық блокты дайындау және жүру циклі бар кейінгі стендтік сынақтар үшін ең қолайлы болып табылады. Катализаторларды алудың қазіргі заманғы әдістерін әзірлеу кезінде церийдің химиялық және мұнай өнеркәсібінде оны қолданудың жаңа салаларын қамтамасыз ететін бірқатар құнды қасиеттерге ие екені анықталды және ол оттегімен, азотпен және сутегімен жақсы араласады. Металлдық церийдің құны қазіргі уақытта 1 граммға 2-4 \$ АҚШ долларын құрайды (платина 10-14\$ АҚШ/грамм) және балқу температурасы –  $804^\circ\text{C}$ , бұл автокөлік және өнеркәсіп газдарын тазарту катализаторы ретінде оны қолдану үшін үлкен қызығушылық тудырады. Ауа тоғындағы катализатордың іске қосылуының температурасының маңызы аз емес. Тәжірибе көрсеткендей, тасымалдағыштар қатарында церий катализаторы  $400^\circ\text{C}$  кезінде үш сағат ішінде ауа тоғында белсендіргеннен кейін максималды белсенділік танытады [63].

Температураның жоғарылауымен катализатордың белсенділігі баяу өседі, температураның одан әрі жоғарылауымен катализатордың белсенділігі төмендейді, бұл әсер ететін қоспаның әсерінен катализатордың фазалық құрамының өзгеруі немесе кейбір қоспалармен, мысалы су буымен улануы мүмкін. Көлемдік жылдамдықтың ұлғаюымен, катализатордың өзгермеген көлемі кезінде  $300^\circ\text{C}$  кезінде  $\text{CO}$  және  $\text{C}_x\text{H}_y$  тотығу дәрежесінің 50 %-ға дейін азаюы байқалады [64-65].

Кейіннен шығыс кезінде газ температурасының  $400^\circ\text{C}$  жоғары артуы кезінде катализатордың белсенділігі бірден көтеріледі, бұл әлі де қыздырылмаған каталитикалық блокқа байланысты.

ДҚ-ң ПГ-н  $\text{NO}_x$  қоспаларынан каталитикалық тазарту бойынша зерттеулердің санының көптігіне және құрамында  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  бар цеолиттерді қолдану арқылы жеткен жетістіктерге қарамастан,  $\text{NO}_x$  тазарту мәселесі әлі де толық шешілмеген.  $\text{NO}_x$  ыдырауын немесе қалпына келтіруді қамтамасыз ететін жеткілікті өнімді және селективті катализатор табылмады. Соңғы жылдары зерттеушілердің назарлары бірінші сатысында  $\text{BaO}$  секілді негізгі адсорбентпен  $\text{NO}_x$ -ң сіңірілуі, ал екінші сатысында сіңірілген  $\text{NO}_x$ -ң ыдырауы немесе тотықсыздануы жүзеге асатын циклдік жүйелерді құруға бағытталған. Әдетте  $\text{Al}_2\text{O}_3$  немесе  $\text{CeO}_2$ -ге енгізіліп, сілтілі-жер оксидімен біріктірілген асыл металдарды қолданады.  $\text{NO}_x$  жинақтау үшін пайдаланылатын  $\text{Ba/CeO}_2$  және  $\text{Ba/Al}_2\text{O}_3$  катализаторлары термиялық тозуға және реактивацияға қабілетті болып келеді.  $850^\circ\text{C}$ -та  $\text{Ba/Al}_2\text{O}_3$  кезінде және  $800^\circ\text{C}$ -та  $\text{Ba/CeO}_2$  кезінде  $\text{NO}_x$  жинақтаудағы өз белсенділігін төмендететін аралас оксидтер

түзіледі.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  және  $\text{NO}_2$  бар атмосферада қайтадан  $\text{BaCeO}_3$  ыдырауы орын алып,  $\text{NO}_x$  жинақталу белсенділігі бойынша бастыға жақын адсорбенттер түзіледі. Сондықтан реактивация температурасын  $800\text{ }^\circ\text{C}$ -тан төмен ұстап тұру керек. Бұл белсенді сіңіргіштердің беткі қабаты параллель зерттелген  $\text{Pt/Ba/CeO}_2$  және  $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$  катализаторларында түзілетін белсенді беткі қабатқа ұқсас болып келеді. Бұл бақылау термиялық дезактивирленген  $\text{Ba/CeO}_2$  және  $\text{Ba/Al}_2\text{O}_3$  кейін реактивациялау жүйесін әзірлеу үшін қолданылды.  $\text{NO}_x$ -тен тазарту жүйелерінің жұмыс істеу және реактивациялау жағдайларын жүйелі зерттеу борттарында дизельді автомобильдерді пайдалану үшін жеткілікті арзан құрылғы жасауға мүмкіндік береді [66].

$\text{NO}_x$ -н жиналу жүйелеріндегі Pt, Rh, Ba, Ce и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  рөлдері туралы мәліметтер V.Schmeisser баяндамаларында [47] келтіріліп, әртүрлі құрамдағы катализаторлар «кедей» (тотығу), сондай-ақ «бай» (тотықсыздану) жағдайларында зерттелді. Ba және Pt  $\text{NO}_x$  жинақталуы және тотықсыздануы үшін маңызды. Сонымен қатар, Ba азот оксидтерінің тотығуын тежеп, тотықсыздануын, CO-н бу конверсиясын жылдамдатады.

Қазіргі уақытта іштен жанатын дизельді қозғалтқыштардың ПГ-н тазарту кезіндегі басты міндеттердің бірі – газ температурасы әлі төмен болған уақытта қозғалтқышты іске қосу кезінде газды уытты қоспалардан тазарту болып табылады. Ол төмен температурада CO-н тұрақты тотықтыратын катализаторларды әзірлеу негізінде шешіледі. CO-н тотығуына арналған тиімді катализаторлар – құрамында платина элементі бар катализаторлар. CO -н тотықтыру катализаторларының құрамында 0.02-0.2 салм. % платина болады. Платинаның жоғары құнын ескере отырып, газдарды тазарту дәрежесін сақтай отырып, CO-н тотығу катализаторларындағы платина құрамын төмендету міндеті өзекті міндеттердің бірі. Белсенді компоненттің аз құрамы кезінде белсенділігі жоғары CO тотығу платиналы катализаторлардың жаңа түрлерін әзірлеумен қатар, тұтас алғанда ұялы блоктың белсенділігін арттыру мүмкіндігіне талдау жүргізу орынды болып табылады. Бұған блоктың ұзындығы бойынша белсенді компонентті оңтайлы бөлу есебінен қол жеткізуге болады. Реагенттер үшін диффузиялық тежелу болған жағдайда катализатордың белсенді компонентінің жұмыс шарттары каталитикалық қабаттың ұзындығы бойынша әр түрлі болады. Бұл платинаның тіркелген массасы кезінде айналу дәрежесін арттыру немесе оны белгіленген түрлену дәрежесі кезінде азайту мақсатында белсенді компоненттің таралуын оңтайландыруға алғышарттар жасайды [67].

## 1.5 Әдебиеттік шолу бойынша талдау

Қазіргі таңда автомобильдің қоғамда алатын орны ерекше, өйткені, ол негізгі лезде орын алмастыру немесе тасымалдау құралы болып келеді. Алайда, автомобильдерді одан әрі ұтымды қолдану үшін, олардың қозғалтқыштарының ПГ-н құрамын тазарту қажет.

Ұсынылған әдебиеттік шолу бөлімінде автомобильдердің белгілі қозғалтқыштары аталып, оларға жалпы шолу жасалды.

ПГ-ды тазарту үшін оның құрамына қандай газ тәріздес немесе қатты бөлшектер кіретінін білу маңызды. Сол себептен, қозғалтқыштардан ҚО-ға таралатын зиянды органикалық және де бейорганикалық заттарға қысқаша шолу жасалып, ол қоспалардың адам денсаулығына әсер етуі бойынша теориялық талдау өткізілді.

Қозғалтқыштардың құрамымен таныс болғаннан соң автомобиль шығарындыларын тазартудың бізге белгілі жалпы түрлері баяндалды. Қозғалтқыштың құрамындағы улы компоненттерді залалсыздандыру тәсілдері дизельді және бензинді қозғалтқыштар үшін жеке-жеке аталып өтті.

Барлық дерлік белгілі тазарту әдістерін сипаттап өткен соң, автомобиль шығарындыларын тазартудың қазіргі таңда жиі қолданыста жүрген тәсілі – каталитикалық тазартуға мәлімдеме жасалды. Оның ішінде, термокаталитикалық және плазмокаталитикалық тазарту әдістері толықтай ашылды деуге келеді. Осыған орай келесі орындалатын жұмыстың мақсаты - металл блокты катализаторлардың үлгілерін зертханалық жағдайда дайындап, блокты тасымалдағыштағы катализаторларды синтездеп және оларды алуан түрлі температуралар өзгерісі кезінде автомобильдердің ПГ-н құрамындағы зиянды заттарды терең тотықтыру үрдістерінде сынау болып табылады. Мақсатқа жету үшін келесі тапсырмалар орындалуы керек:

- металл блокты катализаторлардың зертханалық үлгілерін дайындау;
- Pt және Pd ацеттатары негізіндегі катализаторды СО және  $C_3H_8$  тотығу үрдістерінде сынау;
- катализаторлардың термиялық тұрақтылықтарын арттыру әдістерін зерттеу;
- Pt және Pd құрамды катализаторларды РФА әдісімен зерттеу;
- әртүрлі оксидті тасымалдағыштарға енгізілген Pd-катализаторының белсенділігін зерттеу;
- ТПД  $NH_3$  әдісімен оксидті катализаторлар мен тасымалдағыштардың қышқылды орталықтарын анықтау;
- дизель-генератордың табиғи газдарында арналардың ұялы құрылымы бар блокты металл тасымалдағыштағы каталитикалық жүйелерді сынау.

## 2 Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері

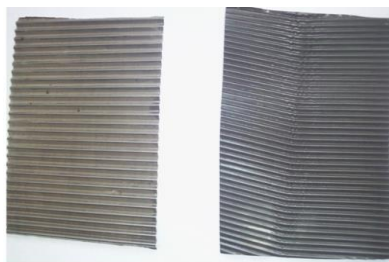
### 2.1 Бастапқы материалдар мен зерттеу нысандарының сипаттамасы

Автомобильдердің пайдаланылған газдарының уыттылығын төмендетуге арналған каталитикалық жүйелер Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институтында дайындалды. 2.1-кестеде каталитикалық жүйелерді дайындауда қолданылған реактивтердің тізімі келтірілген.

Кесте 2.1 – Каталитикалық жүйелерді дайындауда қолданылған реактивтердің сипаттамалары

№	Компоненттің атауы	Химиялық формула	Марка
1	Тот баспайтын болат	Темір-хром-алюминийлі балқыма	0,05 мм қалыңдықты X15Ю5 маркасы
2	Бемит (алюминий гидроксиді)	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	
3	Алюминий нитраты	$\text{Al(NO}_3)_3$	«Таза»
4	Церий нитраты	$\text{Ce(NO}_3)_4$	«Таза»
5	Платина қосылысы	Платинахлорсутек қышқылы	«Таза»
6	Палладий қосылысы	Хлорлы палладий	«Таза»
7	Азот қышқылы	$\text{HNO}_3$	«Химиялық таза»
8	Көмірқышқылды натрий	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	«Химиялық таза»
9	Этил спирті	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	«Техникалық спирт»
10	Изопропил спирті	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	
11	Цеолит	ZSM-5	
12	Цеолит	NaY	
13	Су	$\text{H}_2\text{O}$	Дистиллят

Металл блокты тасымалдағыштарды әзірлеуде арналарының геометриялары әртүрлі (2.1-сурет) және ұшықтарының әртүрлі өлшемдері бар (2.2-сурет) үлгілер қолданылды.



Сурет 2.1. Гофриленген қақтама түрлері

2.2-суретте қалыңдығы 50 мкм бастапқы тегіс қақтама және гофрлердің мүмкін болатын пішіндері мен өлшемдері көрсетілген



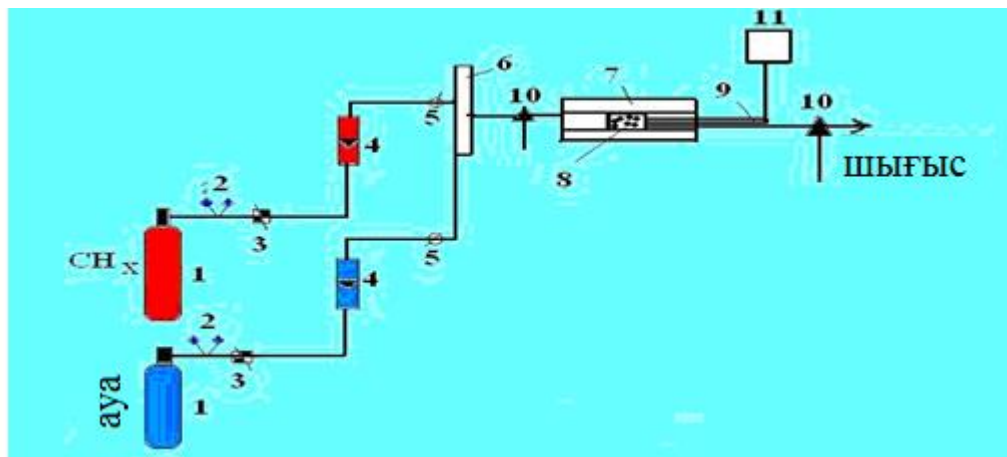
Сурет 2.2. Бастапқы (тегіс) және гофрленген қақтаманың түрлері

## 2.2 Тәжірибелік зерттеулердің әдістемелері

### 2.2.1 Блокты катализаторларды сынауда қолданылатын технологиялық қондырғы

Улы шығарындылардың метан және пропан-бутан секілді қиын тотығатын құрамдастарының терең тотығу үрдістеріне арналып, дайындалған катализаторларды сынау 5-суретте көрсетілген қондырғыда жүргізілді. Катализаторлар қабаттарының оңтайландырылған параметрлері бар интегралды типті құбырлы реакторға ие ағынды каталитикалық қондырғыда сыналды.

Реактордың диаметрі – 10 мм, катализатордың көлемі – 2 см<sup>3</sup>. Температураны катализатор қабатындағы хромель-алюмельді термопара көмегімен өлшейді. Реактор құбырлы пеште қыздырылады, оның температурасы (150-700°C) реактор корпусына орналастырылған термопараның ЭҚК-і арқылы КСП-3 потенциометрімен реттеліп отырады. Газ қоспасы араластырғышқа баллоннан көмірсутектерді және желіден сығылған ауаны беру жолымен дайындалады. Қоспадағы көмірсутектердің құрамы 0,5 көл. %, ал оттектің концентрациясы 2-10 көл. % аралығында өзгеріп отырады.



1 – газ баллоны; 2 – манометр; 3 – жұқа реттеу шұрасы; 4 – ротаметр; 5 – шүмек; 6 – араластырғыш; 7 – жылыту жүйесі; 8 – катализатор; 9 – термопара; 10 – катализаторға дейінгі және одан кейінгі сынамаларды іріктеушілер, 11 – КСП-3

Сурет 2.3. Көмірсутектердің оттегі қатысында толық тотығуының каталитикалық қондырғысы

### 2.2.2 Физика-химиялық зерттеу әдістерінің сипаттамасы

Рентгенді фазалық талдау (РФТ) әдісі. Се, Р, Mn, Со секілді әртүрлі модификаторлары бар алюминий оксиді негізіндегі ұнтақ тәріздес үлгілердің дифрактограммалары ДРОН-4-0.7 (Ресей) дифрактометрінде жазылады. Препарат ұнтақ, сығылған таблетка түрінде болады. Диаметрі ~ 25 мм болатын шыны дөңгелекті вазелин пленкасымен майлайды. Жоғарғы бөлігіне біркелкі қабатпен үлгі ұнтағы (<100 мг) жағылады. Ұнтаққа шыны пластинканы салып, оны сәл шайқап және біртіндеп қысымды арттыра отырып, ұнтақты тегістеп, нығыздайды. Алынған препаратты пластинадағы шыны кюветке жалғайды және үлгінің беті кюветке параллель болуы үшін жоғарыдан шыны пластинамен қысады. Кюветті ұстағышқа бұрып қояды, нәтижесінде ағытылған гониометрде үлгінің беті фокус жазықтығымен біріктіріледі. Препаратта нығыздалу есебінен жабысу жазықтығы немесе кристаллдардың қырлары бойынша құрылым пайда болуы мүмкін.

БЭТ әдісі. Үлгілердің меншікті беті мен кеуектілігі Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісіне сәйкес физикалық адсорбцияланған газдың мөлшерін өлшеу жолымен Accusorb (Micromeritics, АҚШ) талдағышының көмегімен өлшенеді. Зерттелетін үлгілер алдын-ала вакуумда 60°C температурада 4 сағат бойы газсыздандырылады, содан кейін адсорбция изотермасы алынады. Адсорбат ретінде азот қолданылады. Есептеулер талдағыштың бағдарламалық қамтамасыз ету жүйесінде жүргізіледі.

Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі. Үлгілердің СЭМ суреттері JSM-6610 LV («JEOL» Ltd., Жапония) микроскопында 15-20 кВ жеделдету кернеуі кезінде алынады.

Жарық түсіретін электрондық микроскопия (ЖТЭМ) әдісі. Катализаторлардың электронды-микроскопиялық сипаттамалары ЭМК-125к (Украина) микроскопында 75 кВ жеделдету кернеуі кезінде алынады. Үлгілер микродифракцияны қолданумен бір сатылы репликалар әдісімен дайындалады. Көмір репликалары ВУП-5 қондырғысына шашыратылады. Алдын-ала дайындалған жабынды шыныға жұқа қабатпен ұнтаққа оралған үлгі салынады. ВУП-5 қондырғысында жартылай мөлдір қабырғаға дейін көмірдің жұқа қабаты тозаңдалады. Шынының шеті алюмосиликаттарды оңай ерітетін және біртіндеп тереңдетілетін HF қышқылы құйылған ыдысқа түсіріледі. Көмір қабығы (реплика) беттік керілу арқылы ұсталып, ал тасымалдағыштардың бөлшектері мен жабынды шыны қышқылда ериді. Бір тәуліктен кейін көмір пленкасы платина ілмегінің көмегімен шығарылады және қышқылдан тазарту үшін дистилденген суы бар ыдысқа көшіріледі. Бұдан кейін пленканы ЭМ-125к электрондық микроскоппен қарау үшін палладийлі торда ұстайды.

### 2.3 Реакциялық қоспа мен тотығу үрдістерінің өнімдеріне хроматографиялық талдау жүргізу

Талдау изотермиялық режимде оттық-ионизациялық детекторы бар «Хроматэк Кристалл 2000М» газ хроматографында ұзындығы 30 мм ZB-1 полярлық фазасы бар және ішкі диаметрі 0,53 мм капиллярлы бағанды пайдалана отырып орындалады. Бағанда 60°C температура ұсталады, буландыру камерасындағы температура 200°C болады. Газ-тасымалдағыш ретінде гелий қолданылып, енгізілетін сынама көлемі 1,0 мл болады. Реакциялық газ қоспасының сынамасын тәжірибе барысында сынама алғыштың көмегімен 2-3 рет іріктеп алады. хроматограммада заттардың шыңу тәртібі жеке заттар бойынша сәйкестендіріледі.

### 2.4 Өлшеу нәтижелерінің дәлдігін бағалау

Өлшеу нәтижелерінің дәлдігі, [67-69] сәйкес, стандартты ауытқудың көмегімен ( $\delta$ ) бағаланады:

$$\delta = \sqrt{\frac{1 - 1^{\Sigma N} (x_1^2) - (1 - 1^{\Sigma N} (x_1)^2 / n)}{n-1}} \quad (2.1)$$

мұндағы  $n$  – өлшеулер саны;

$X$  – анықталатын шаманың орташа арифметикалық мәні.

Кейін, сенімділік интервалы ( $X-DX$ ,  $X+DX$ ) анықталады, онда белгілі бір ықтималдықпен, сенімділік дәрежесімен ( $P$ ) өлшенетін шаманың шынайы мәні ( $X_0$ ) болады.

$\Delta X$  мәні келесі формула бойынша есептеледі:

$$\Delta\bar{X} = \frac{\delta}{\sqrt{n}}t(P, n - 1) \quad (2.2)$$

мұндағы  $\Delta(P, n-1)$  – Стьюдент бөлінуінен анықталатын түзету коэффициенті.

Өлшенетін шаманың шынайы мәні келесі шектерде жатады:

$$\left(\bar{X} - \frac{\delta}{\sqrt{n}}t\right) < X_0 < \left(\bar{X} + \frac{\delta}{\sqrt{n}}t\right) \quad (2.3)$$

Сенімділік дәрежесі  $P$  мен өлшем санына  $n$  байланысты түзету коэффициенттері  $t$  [68]-де келтірілген. Әдетте, 95-99% сенімділік деңгейі жеткілікті болып табылады [69-70].



### 3 Зерттеудің негізгі нәтижелері және оларды талдау

#### 3.1 Блокты катализаторларды әзірлеу

Блокты катализаторларды әзірлеу үрдісі келесі кезеңдерден тұрады: металдық тасымалдағышты әзірлеу және оны өңдеу, суспензияны дайындау және оны металдық блокқа енгізу, тұз ерітінділерін тағайындау және олармен блоктарды сіндіру, катализаторды қыздыру.

А) Металл тасымалдағышты әзірлеу. Металдық блокты тасымалдағышты дайындау үшін ұзындығы мен ені 50 мкм ыстыққа төзімді қақтама кесілді. Суықтай басылған қақтаманың беті этил спиртімен майсыздандырылды және дистилденген сумен жуылды.

Қақтама диаметрі 50 мм және ұзындығы 250 мм білікшелердің көмегімен гофрленді. Тегіс қақтамаға гофрленген енгізіліп, жолақтар цилиндрлік блокқа оралды. Қақтаманың ұштары кесіліп, түйіспелі дәнекерлеу арқылы цилиндрлік дәнекерленді.

Дайын блокты тасымалдағыштың 1 см<sup>2</sup>-ге келетін 25 ұяшығы бар, тегіс күңгірт сұр түсті, алғашқы пішін бұзылмаған болуы тиіс.

Арналардың ұялы құрылымы бар металл блокты тасымалдағыштарға екіншілік тасымалдағыш енгізілді. Екіншілік тасымалдағыш үш параметр бойынша (рН, тұтқырлық және қатты фазаның құрамы) бақыланатын алюминий тұздары бар суспензия болып табылады. Металл блокты тасымалдағыштары ауа көпіршіктерінің бөлінуі тоқтағанға дейін суспензияға толығымен батырылды, содан кейін артық суспензия шығарылатын центрифугаға салынды. Осыдан кейін суспензиямен сіңірілген блоктық тасымалдағыштар 2 сағат бойына кептірілу үшін электр пешіне орналастырылды және 150 °С дейін қыздырылды. Пештің температурасы 4 сағат бойы 600 °С дейін ұсталды, бұл ретте суспензияға кіретін тұздардың ыдырауы және алюминий оксидінің қажетті құрылымы қалыптасты. Екіншілік тасымалдағыштың саны таразы әдісімен бақыланды.

Катализатордың бетін ұлғайту үшін термотұрақтандырғыш қоспалары бар алюминийдің коллоидты оксиді негізіндегі екіншілік тасымалдағышты дайындау технологиясы әзірленді.

Тәжірибе нәтижелері бойынша блок арналарынан екіншілік тасымалдағыштың суспензиясының артығын жою үшін центрифуганың қажетті айналу жылдамдығы 600 айн/мин, айналу ұзақтығы 2 минут болатыны белгілі болды.

Ә) Тасымалдағышты өңдеу. Қақтаманың бетінде темір гидроксидтерінің пайда болуына әкелетін блок арналарынан қалған суды жою үшін блоктар тік күйде кептіру шкафына орнатылды және 200°С температурада 2 сағат бойы кептірілді.

Блокты майсыздандыру үрдісі концентрациясы – 10-15 г/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ерітіндісімен жүргізілді, кейін ыстық және суық сумен жуылып, 100°С температурада 1 сағат бойы кептірілді.

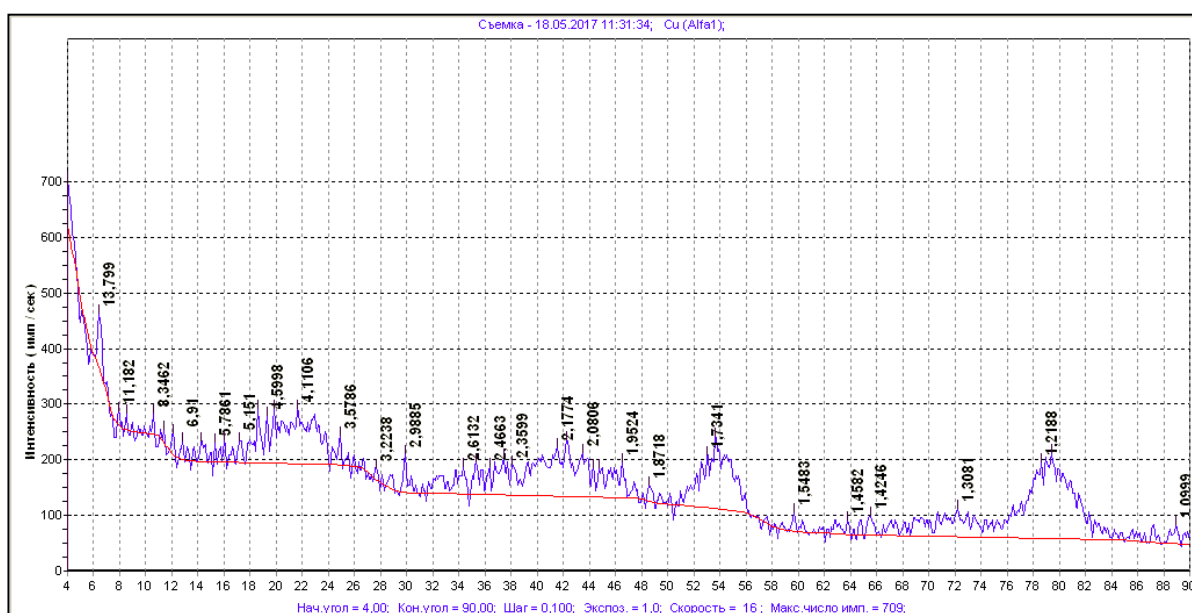
Пеште блокты қыздыру блок массасының 0,5-1,0 % мас-ға өсуіне дейін 950°С кезінде 12 сағат бойы үстіңгі бетті тотықтандыру мақсатында тотығу

атмосферасында (ауа қатысында) өтеді. Бұл ретте, біріншіден, Al атомдарының таспа бетіне көшуі және екіншіден, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ке дейін тотығуы болады.

Пештен кейін блоктар 1-2 минутқа изопропил спиртіне оралып, шайқалып, үрленіп және 60-70°C кезінде 1-2 сағат бойына кептірілді.

Б) Суспензияны дайындау. 100 г суспензия құрамы: 15 г бемит, 1 г алюминий нитраты, 7 г церий нитраты, 0,9 мл концентрленген азот қышқылы (жақсы жабысу үшін көп қышқыл қосылады), 75 мл су.

Дайындалған ыдысқа су құйылып, оған біртіндеп азот қышқылы, алюминий нитраты, церий нитраты және бемит қосылды. Суспензияның әрбір құрамдасын қосқаннан кейін мұқият араластырылды. Бемитті қосқаннан кейін ерітінді шар диірменінде 2 сағат дейін араластырылды. Одан әрі суспензия елек арқылы сүзіліп, 24 сағат тұндырылып, оған талдау жасалды. 3.1-суретте РФТ нәтижелері көрсетілген.



Сурет 3.1. Бемиттен ауа қатысында 500 °С температурада қыздырылумен алынған алюминий оксидінің дифрактограммасы

В) Суспензияны металдық блокқа енгізу. Металл блоқты тасымалдағыштар ауа көпіршіктерінің бөлінуі тоқтағанға дейін суспензияға толығымен батырылды. Содан кейін центрифугада немесе діріл үстелінде (блоктардың мөлшеріне және катализаторлардың мақсатына байланысты) суспензияның артығын алып тастау мақсатында бір тәулік ішінде 30-90°C температурада кептіру жүргізілді. Суспензиямен сіңірілген блоқты тасымалдағыштар 2 сағаттық кептіру үшін электр пешіне орналастырылып, 150°C дейін қыздырылды. Содан кейін пештің температурасы 550°C дейін жеткізілді, бұл ретте суспензияға кіретін тұздардың ыдырауы және алюминий оксидінің қажетті құрылымы қалыптасты. Кішкентай блоктар 550°C 1-2 сағат, үлкен блоктар 7-8 сағат бойы пеште жағылды. Одан әрі батыру, кептіру және күйдіру үрдістері қайталанып, үлгілер 650 °С-та 3 сағат бойы қыздырылды.

Екіншілік тасымалдағыштың металл қақтамаға жоғары адгезиялық қабілеті бар. 3.2-суретте екіншілік тасымалдағышы бар катализаторлардың зертханалық үлгілері көрсетілген.

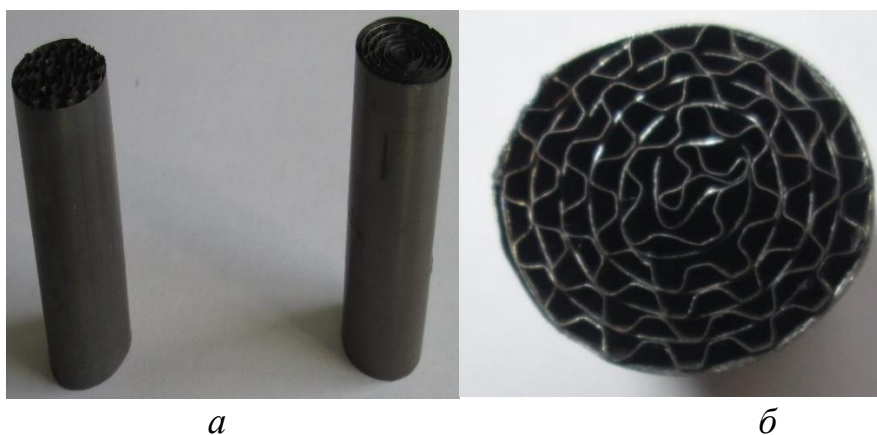


Сурет 3.2. Екіншілік тасымалдағышы бар катализаторлардың зертханалық үлгілері

Г) Тұз ерітінділерін әзірлеу және олармен блоктарды сіңдіру. Құрамында платинасы бар ерітінді –  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  дистилденген суы бар ерітіндінің есептелген мөлшерін араластыру арқылы сіңдіру алдында дайындалды.

Pt-катализаторлар тасымалдағыштарды  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  сулы ерітіндісімен сіңдіру әдісі арқылы дайындалды, содан кейін бөлме температурасында және  $150^\circ\text{C}$  (2 сағат) кезінде кептіріп,  $350$  және  $500^\circ\text{C}$  кезінде тұздарды оксидтерге дейін ыдырату және кейіннен оксидтерді сутегімен өңдеу кезінде металл күйге дейін қалпына келтіру арқылы қыздырылды. Катализаторлардағы платина құрамы тасымалдағышы бар блоктың жиынтық салмағының  $0,1$  мас.% құрады.

Е) Катализаторды қыздыру. Ауада кептірілген катализаторлар  $500-600^\circ\text{C}$  температуралар кезінде 3-5 сағат күйдірілді. 3.3-суретте сыналуга дайын катализаторлардың үлгілері көрсетілген.



*a* – алдыңғы түрі, *б* – көлденең қимадағы блок

Сурет 3.3. Автомобильдерге арналған катализаторлардың үлгілері

### 3.2 Көміртек монооксидін және пропанды тотықтыру үрдісінде металл блокты тасымалдағыштардың зертханалық үлгілерін сынау

3.1-кестеде Pt-, Pd-, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторларындағы пропанның конверсиясы көрсетілген, родий және палладий катализаторлары платина катализаторымен салыстыру үшін келтірілген.

Ең үлкен каталитикалық белсенділікке 0,1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ие және келесідей катализаторлар белсенділігінің қатарын құрастыруға болады: Pt > Pd > Rh.

Кесте 3.1 – Тотығу реакциясы температурасының пропанның конверсиясына әсері

Температура, °С	Пропанның конверсиясы, %		
	0,1%Pt	0,1%Rh	0,1%Pd
50	0	0	0
100	17,38	1,63	15,04
150	47,01	7,69	33,23
200	99,79	14,93	54,78
250	99,9	23,73	99,89
300	99,99	41,23	99,99
350	100	84,86	100
400	100	98,38	-
450	-	99,86	-

Родий катализаторы өте төмен белсенділік танытқандықтан, кейіннен біз платина және палладий катализаторларын пайдаланатын боламыз.

Бұдан әрі Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы үшін жағылған металдың оңтайлы концентрациясы анықталып, 3.2-кестеде нәтижелері келтірілді. Платина концентрациясының пропанның тотығу реакциясында 0,1-0,4 %-дан өзгеруі концентрация интервалындағы белсенділіктің 0,1-ден 0,2 %-ға дейін артуына әкелді, ал концентрация одан әрі ұлғайған кезде (0,4%) катализатор белсенділігінің азаюы байқалды.

Pd және Pt ацетаттары негізінде дайындалған металл блокты катализаторларды СО және С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> тотығу реакциясында кең температуралық аралықта сынау нәтижелері 3.3-кестеде берілген. Яғни, Pd және Pt ацетаттары негізіндегі катализаторлардың концентрациялары мен температуралары артқан сайын СО газының айналу дәрежесі 100 %-ға дейін жетті. С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> газының көрсеткен нәтижелері төменірек.

Кесте 3.2 – Тотығу реакциясы температурасының пропанның конверсиясына әсері

T, °C	Пропанның конверсиясы, %			
	0,1% Pt	0,15% Pt	0,2% Pt	0,4% Pt
50	0	0	0	0
100	2,87	5,48	11,44	12,82
150	4,54	8,48	25,59	21,35
200	10,19	18,50	56,97	51,95
250	42,98	61,38	83,33	87,20
300	76,39	99,30	99,16	96,55
350	95,49	99,83	100	100
400	96,77	100	-	-
450	98,20	-	-	-
500	100	-	-	-

3.3 Кесте – Әзірленген металл блокты катализаторларды CO және C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> тотығу реакциясында кең температуралық аралықта сынау

Катализатор	Металл концен трация сы, %	Айналу дәрежесі, %							
		Катализаторларды зерттеу температурасы, °C							
		CO				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			
		500	350	250	200	500	350	250	200
Pt ацетаты	0,01	100	100	100	65	95	83	44	0
Pt ацетаты	0,05	100	100	100	88	98	90	48	5
Pt ацетаты	0,1	100	100	100	89	99	95	50	17
Pd ацетаты	0,1	100	100	100	71	88	80	13	0
Pd ацетаты	0,15	100	100	100	81,7	97	83	36	7
Pd ацетаты	0,2	100	100	100	93,3	100	91	55	22

### 3.3 Pt және Pd жоғары дисперсті коллоидтарының катализаторлардың белсенділігіне әсерін зерттеу

Негізіндегі бөлшектердің біртекті өлшемімен реттелетін коллоидтық металдарды пайдалану мынадай негізгі артықшылықтарды беретін төмен пайыздық катализаторларды әзірлеуге мүмкіндік береді: катализаторлардың белсенділігі мен селективтілігін арттыру, тасымалдағыштың бетіндегі белсенді құрамдасты біркелкі бөлу есебінен асыл металдардың шығынын төмендету, бастапқы қосылыстар мен еріткіштердің шеңберін кеңейту.

CO тотығу, көмірсутектер және азот оксидтерінің ыдырауы реакцияларындағы платиналы катализаторлардың белсенділігін арттыру

үшін платиналы металдар алдын ала дайындалған полимерлер ерітінділерінің катализаторларын сіндіру арқылы коллоидтық күйге ауыстырылып, жағылатын металдар ерітіндісін қосып, кейіннен термиялық ыдырату арқылы ауыстырылды. Нәтижесінде катализатор бөлшектерінің көлемі 8-10 нм құрады.

Pt және Pd жоғары дисперсті коллоидтарды алу үшін этиленгликоль (ЭГ) және ПЭГ-10000 полиэтиленгликоль қолданылды. Зертханада әзірленген әдістеме бойынша бастапқыда ПЭГ тазартылған суда ерітіліп, онда 2 тәулік бойы ұсталынды. Ары қарай ПЭГ ерітіндісіне Pt және Pd тұздарының сулы ерітінділерінің белгілі бір мөлшерін енгізді. Синтездің мұндай тәсілі бөлме температурасында 40-50 күн бойы жоғары дисперсті (8 нм жуық) және тұрақтылығы бар Pt және Pd коллоидтерін алуға мүмкіндік берді. Пропан - бутан қоспасының ауа оттегімен тотығу реакциясында блокты тасымалдағыштарға жағылған коллоидтық металдарды алу әдістерінің әсері 3.4-кестеде көрсетілген және белсенділіктің енгізілетін металдың құрамына және енгізу тәсіліне байланысты екені белгілі болды.

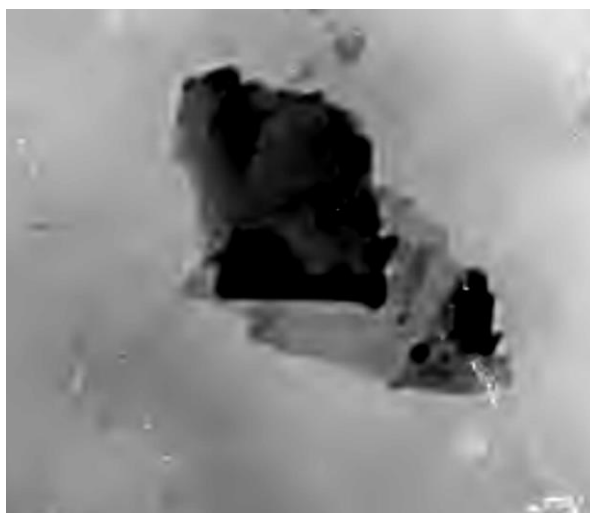
Кесте 3.4 – 150-500°C температура аралығында пропанның тотығу реакциясында блокты катализаторлардың белсенділігіне белсенді металды енгізудің және оның концентрациясының әсері

Катализатор	Белсенді металл концентрациясы, %	Катализаторларды зерттеу температурасы, °C			
		Газдардың айналу дәрежесі, %			
		500	350	250	150
Pt+ЭГ	0,05	100	77,2	18,1	-
Pt+ЭГ	0,1	100	100	89,1	10,6
Pt+ПЭГ	0,1	100	87,8	39,1	-
Pt+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1	100	87,2	11,4	-
Pd+ЭГ	0,1	93	81,9	5,9	-
Pd+ПЭГ	0,1	100	94,1	11,4	-

Катализаторлардың үлгілері бір сатылы реплик әдісімен ЭМ-125 К электронды микроскоптың көмегімен зерттелді. Pt үлгісі үшін агрегаттарға ерімейтін және тасымалдағыштың беті бойынша бытыраңқы орналасқан тығыз бөлшектердің аздаған жиналуы 3.4-суретте байқалды. Бөлшектердің өлшемі 100 Å болды, өлшемдері 50 Å және 90 Å бөлшектер сирек кездесті

Pt-құрамды катализаторларды метанның тотығу реакцияларында сынау нәтижелері 3.5-кестеде келтірілген. Алюминий оксидіне жағылған түрлі концентрациядағы платина коллоид негізіндегі катализаторлар автокөліктің модельдік шығарындыларын кешенді тазалау реакцияларында жоғары белсенділік көрсетті.

Осылайша, бастапқы коллоидта бөлшектер концентрациясының азаюымен катализатордың белсенділігі төмендейді. Платина концентрациясының одан әрі артуы катализатордың белсенділігіне әсер етпейді.



Сурет 3.4. Pt-үлгінің электронды микроскопиялық суреті

Кесте 3.5 – Pt-құрамды катализаторларды метанның тотығу реакцияларында сынау

Катализатор	Pt концен-трациясы, %	Газдардың айналу дәрежесі, % CH <sub>4</sub>				
		Катализаторларды зерттеу температурасы, °C				
		500	350	250	200	150
№1 Pt үлгісі	0,2	100	97,4	31,7	19	0
№2 Pt үлгісі	0,1	100	59,6	21,9	14	0
№3 Pt үлгісі	0,05	100	57,9	19,4	9	0

Пропан-бутан тотығу реакциясындағы неғұрлым белсенді катализатор құрамында ПЭГ-10000 негізіндегі 0,1% Pt құрамды катализатор болды. 3.6-кестеде әртүрлі температураларда оттегінің қатысында Pt+ПЭГ-10000 катализаторымен пропанның тотығу нәтижелері көрсетілген.

Кесте 3.6 – Әртүрлі температураларда Pt+ПЭГ-10000 негізіндегі катализатормен 0,5% пропанның тотығуы

Температура, °C	500	450	400	350	300	250	200
Айналу дәрежесі, %	100	99,9	99,9	98,1	98,6	98,1	95,9

### 3.4 Пропан тотығу үдерістеріндегі палладийлі, платиналы промотирленген катализаторлардың белсенділігін зерттеу

Термиялық тұрақтылықты арттыру үшін катализаторларға промотирлеуші металдар енгізілді – негізінен сирек-әртүрлі мөлшердегі жер элементтері (Ce, La, Y және т.б.) Пропанның тотығу үдерістеріндегі

палладий, платина-промотирленген катализаторлардың белсенділігі 3.7-кестеде келтірілген.

Pd:Me компоненттерінің 1:0,1 салмақтық арақатынасы кезінде Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторлардың каталитикалық белсенділігінің артуы анықталды.

Кесте 3.7 – Пропанның тотығу үдерістеріндегі палладий, платина-промотирленген катализаторлардың белсенділігі

Катализатор	Pt:M, Pd:M, салм	Катализаторларды зерттеу температурасы, °C Пропанның айналу дәрежесі, %				
		500	350	250	200	150
0,1% Pt +Me	1:0,1	100	100	88	39,1	11,1
0,1% Pt +Me	1:0,2	100	100	87	28,1	0
0,1%Pd+Me	1:0,1	100	100	68,1	19,7	13,1
0,1%Pd+Me	1:0,2	100	100	63,5	15,2	3,2
0,1%Pd+Me	1:0,3	100	100	61,4	12,06	3,1

Белсенді фазаның тұрақтылығы катализаторларды 500°C кезінде 50 сағатқа дейін ауа қатысында қыздыру жолымен зерттеліп, беткі қабаты БЭТ әдісімен анықталды. 3.8-кестеде зерттеу нәтижелері келтірілген.

Кесте 3.8 – Катализаторларды ауаның қатысында қыздыру кезіндегі беткі қабатының өзгеруі

Катализатор құрамы	Қыздыруға дейінгі беті, м <sup>2</sup> /г	Қыздырудан кейінгі беті, м <sup>2</sup> /г
Pt-0,1%	50,43	48,32
Pd-0,2%	41,68	39,6
Pd+Pt	50,85	48,18

Әртүрлі 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 250-600°C температуралық интервалдағы көмірсутектердің C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> толық тотығу үрдісіндегі Pt және Pd-катализаторларына зерттеу жүргізілді.

3.9-кестенің деректердегі әртүрлі тасымалдағыштардағы Pd-құрамды катализаторларды салыстыру тасымалдағыштың құрамының көмірсутектердің тотығу реакцияларында белсенді заттың каталитикалық қасиеттеріне елеулі әсер ететінін көрсетті.

Өте жоғары (100%) айналу дәрежесі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Pd, ZrO<sub>2</sub>+Pd, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Pd, ZnO+Pd және SnO<sub>2</sub>+Pd құрамды катализаторлар қатысында 500°C температурада байқалды.



Кесте 3.9 – Пропанның тотығу реакциясында палладий құрамдас блокты катализаторларға екіншілік тасымалдағыш құрамының әсері

Катализатор құрамы	Белсенді металл концентрациясы, %	Катализаторларды зерттеу температурасы, °С			
		Айналу дәрежесі, %			
		500	350	250	150
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Pd	0,2	100	77	18	-
ZrO <sub>2</sub> +Pd	0,2	100	100	89,4	10,8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Pd	0,2	100	88,1	40,1	-
ZnO +Pd	0,2	100	87,4	11,6	-
C +Pd	0,2	93	82,2	6,1	-
SnO <sub>2</sub> +Pd	0,2	100	94,3	11,7	-

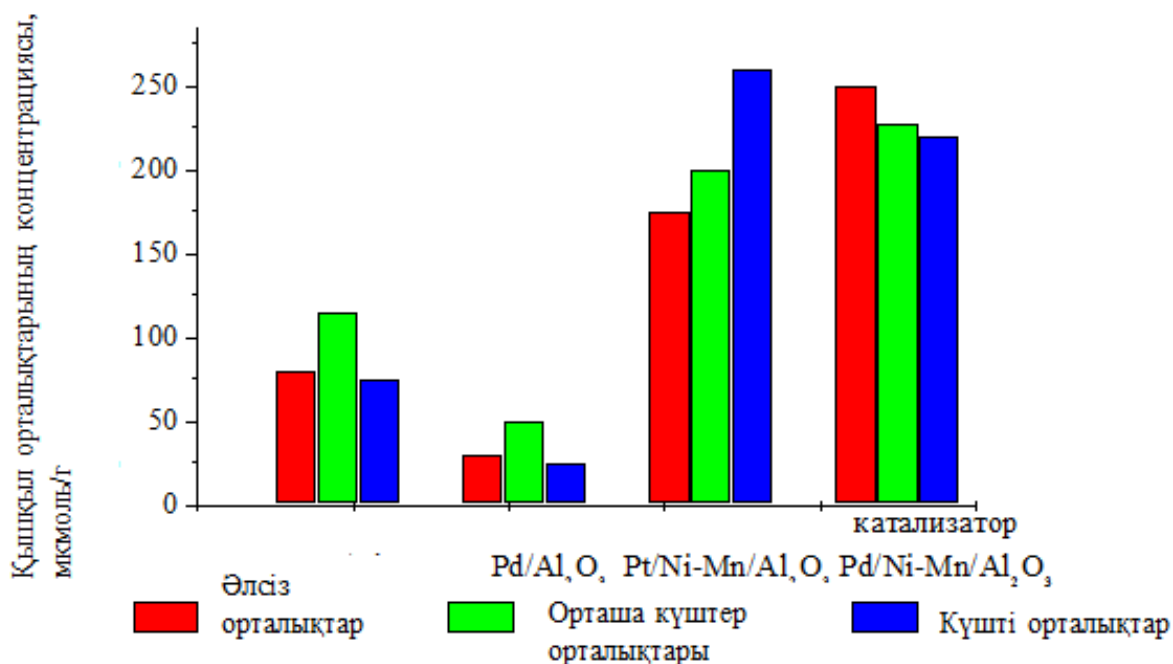
### 3.5 Әзірленген катализаторларды физика-химиялық әдістермен зерттеу

Аммиактың ТПД әдісімен асыл емес металдар негізіндегі катализаторлар зерттелді. Тасымалдағыш пен оксидті катализатордың қышқылдық орталықтары анықталды.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10% CeO; 5% C тасымалдағышының және 5% Co-Mn катализаторларының қышқылдық қасиеттерінің сипаттамалары 3.10-кестеде келтірілген. Тасымалдағышқа кобальт және марганец оксидтерін енгізу катализаторлардың қышқылдық орталық күштерінің артуына әкеледі.

Сонымен қатар, аммиактың ТПД әдісімен әзірленген платиналы және палладийлі катализаторлардың қышқылдық қасиеттері меңгерілді. 3.5-суретте әртүрлі күштердің қышқыл орталықтарының алуан концентрациялары бар катализаторлар үшін салыстырмалы диаграммалар көрсетілген.

Кесте 3.10 – Аммиактың термодесорбциясымен анықталған катализаторлар мен тасымалдағыштың қышқылдық қасиеттерінің сипаттамасы

Үлгі	Температура, °С				Аммиактың адсорбциясы, ммоль/г, %
	Аммиактың термодесорбциясы, ммоль/г, %				
	100	200	300	400	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10% CeO	0,378 61,8	0,129 20,95	0,061 9,83	0,047 7,53	0,612 100
5% Co $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10% CeO	0,414 65,2	0,093 14,6	0,069 10,73	0,062 9,63	0,635 100
5% Co-Mn $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10 % CeO	0,381 65,1	0,084 14,2	0,063 10,61	0,061 10,27	0,635 100



Сурет 3.5. Бейтараптандырғыштардың химиялық құрамының әртүрлі күштердің қышқыл орталықтарын таратуға әсер етуі

3.11-кестеде NH<sub>3</sub> ТПД әдісімен алынған Pt және Pd негізіндегі катализаторлардың сипаттамалары келтірілген. Демек, никель мен марганец оксидімен промотирленген Pt және Pd катализаторларының қышқыл орталықтарының жиынтық концентрациясы бастапқы алюмо-платина және палладий катализаторларына қарағанда жоғары.

Кесте 3.11 – Pt және Pd катализаторлардың кеуекті құрылымы мен қышқыл қасиеттері

Катализатор үлгісі	Кеуекті құрылымның сипаттамасы		NH <sub>3</sub> адсорбциясы бойынша қышқыл орталықтарының жиынтық концентрациясы, мкмоль/г
	Беттің меншікті ауданы, м <sup>2</sup> /г	Кеуектердің көлемі, см <sup>3</sup> /г	
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	0,349	240
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	205	0,357	110
Pd/Ni-Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	0,275	620
Pt/Ni-Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	370	0,291	660

### 3.6 Дизель-генераторлардың табиғи газдарына катализаторларды сынау

Бұдан әрі катализаторларды сынау дизель-генераторлардың табиғи газдарындағы катализаторларды зерттеу үшін каталитикалық қондырғыда жүргізілді. 3.6-суретте нақты пайдаланылған газдардағы катализатор жұмысының тиімділігін анықтауға мүмкіндік беретін дизель-генератор негізінде қондырғы көрсетілді. Каталитикалық қондырғы дизель-генератордан, каталитикалық үлгіден, газоанализатордан тұрады.



Сурет 3.6. Дизель-генератор негізіндегі каталитикалық қондырғы

0,1% салмағы бар ұялы құрылым каналдары бар блоктық катализаторды сынау нәтижелері Pt жүктемеге байланысты 3.12-кестеде ұсынылған. Уытты компоненттердің концентрациясы CO бойынша – 99-100-ға дейін, CH<sub>x</sub> бойынша – 80-ге дейін төмендейді.

Кесте 3.12 – Әртүрлі жүктеме кезінде дизель-генератордағы 0,1% салмағы бар Pt блоктық катализаторларды сынау

Қозғалтқыштың тұтынылатын қуаты, Ква	Пайдаланылған газдардың температурасы, °С	Пайдаланылған газдардағы уытты компоненттердің құрамы, ppm			
		СО		СН <sub>x</sub>	
		Катализаторға дейін	Катализатордан кейін	Катализаторға дейін	Катализатордан кейін
Бос жүріс (0)	25	0,033	0,004	66,0	52,0
2,0	260	0,029	0,00	79,0	16,0
3,0	300	0,021	0,00	92,0	5,0
4,0	425	0,016	0,00	103,0	2,0

3.13-кестеде 2 катализаторлардың термотұрақтылығын анықтау кезінде алынған нәтижелер келтірілген: 1) белсенді фаза ретінде құрамы - 0,1 % Pt, 2) белсенді 0,2% Pd фазасы бар катализатор.

Кесте 3.13 – Дизель-генератордағы құрамында Pt және Pd бар катализаторлардың термотұрақтылығын зерттеу

Катализатор	Пайдаланылған газдар	Бастапқы тазалау дәрежесі, %	Сынау уақыты, сағат				
			5	10	25	50	100
0,1 % Pt	CO	100	100	100	100	100	100
	CH <sub>x</sub>	95	95,4	94,3	94,4	94,2	94,8
0,2 % Pd	CO	100	100	100	100	100	100
	CH <sub>x</sub>	90,0	90,3	90,1	88,8	88,9	88,5

Осылайша катализаторда көміртегі монооксидінің тотығуы және метан мен пропанның толық тотығуы зиянсыз көмірқышқыл газы мен суға дейін өтеді.

*Технологиялық сызба-нұсқаның материалдық балансы*

Алынған мәліметтер бойынша тотығу реакторы есептелді. Деректер 17-кестеде берілген.

Кесте 3.14 – Технологиялық сызба-нұсқаның материалдық балансы

Құрамдас	кг/сағ	
	кіріс	шығыс
Көміртек монооксиді	2205,05	2,03
Оттегі	752,54	0,00
Метан	489,1	0,00
Пропан	295,13	0,00
Көмірқышқыл газы	0	2955,57
Су	0	786,6
Барлығы	3742,15	3742,15

## ҚОРЫТЫНДЫ

1. Металл блокты тасымалдағыштарды дайындау шарттары әзірленіп, газдардың жылдам өтуін жою мақсатында «Шеврон» типті арналары бар металл тасымалдағыштары бар үлгілер дайындалды.

2. Пропанның конверсиясы кезінде ең үлкен каталитикалық белсенділікке 0,1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ие болды және келесідей катализаторлар белсенділігінің қатарын құрастыруға болады: Pt > Pd > Rh.

3. Pd және Pt ацетаттары негізіндегі катализаторлардың концентрациялары мен температуралары артқан сайын СО газының айналу дәрежесі 100%-ға дейін жетті.

4. Платиналы катализаторлардың белсенділігін арттыру үшін металдар коллоидты күйге ауыстырылды. Нәтижесінде, катализатор бөлшектерінің көлемі 8-10 нм құрады.

5. Катализаторлардың үлгілері бір сатылы реплик әдісімен ЭМ-125К электронды микроскоптың көмегімен зерттелді. Pt үлгісінде агрегаттарға ерімейтін және тасымалдағыштың беті бойынша шашырайтын тығыз бөлшектердің аздаған жиналуы байқалды. Бөлшектердің өлшемі 100 Å болды, өлшемдері 50 Å және 90 Å бөлшектер сирек кездесті.

6. 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> түрлі оксидті тасымалдағыштарға және 250-600°C температуралық диапазондағы көмірсутектердің C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> толық тотығу үрдісінде Pd-катализаторлардың белсенділігі зерттелді. Тасымалдағыштың құрамының енгізілген белсенді заттың каталитикалық қасиеттеріне елеулі әсер ететіні анықталды. Белсенділіктерінің төмендеуі бойынша тасымалдағыштарды келесі қатарға орналастыруға болады: ZrO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SnO<sub>2</sub> > ZnO > C.

7. Аммиак ТПД әдісімен тасымалдағыштың және оксидті катализатордың қышқылдық орталықтары анықталды. Никель және марганец оксидімен промотирленген Pt және Pd катализаторларының қышқылдық орталықтарының жиынтық концентрациясы бастапқы алюмо-платина және палладий катализаторларына қарағанда жоғары екені дәлелденді.

8. Дизель-генераторлардың табиғи газдары каталитикалық сынаудан өтті. Нәтижелер бойынша 0,1% Pt блокты катализаторы СО құрамын 100%-ға, СН<sub>x</sub> құрамын 95 %-ға дейін төмендетті. Сәйкесінше, 0,2% Pd блокты катализаторы СО құрамын 100 %-ға, СН<sub>x</sub> құрамын 90 %-ға дейін төмендетті.

**Берілген міндеттердің толықтай орындалуына баға беру.** Бұл дипломдық жұмыста металл блокты катализаторлардың зертханалық үлгілері әзірленіп, олар зиянды газдардың тотығу үрдістерінде сыналды, демек бұл дипломдық жұмысқа берілген тапсырмалар толығымен орындалды.

**Алынған нәтижелердің шынайылығына баға беру.** Жұмыс нәтижесінде алынған мәндердің шынайылығы физикалық, химиялық және физика-химиялық талдау әдістері арқылы белгілі болды.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

### *Кітаптар мен монографиялар тізімі*

- 2 Дубовкин Н.Ф. Справочник по углеводородным топливам и продуктам их сгорания. М.: Госэнергоиздат, 1962. – 217 с.
- 4 Лурье В.А. и др. Автомобильные двигатели // Сер. Двигатели внутреннего сгорания. – Т. 4. – М., 1985. – 284 с.
- 12 Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изв. МНЭПУ, - 2000. – 112с.
- 13 Практика Комитета по соблюдению Орхусской конвенции (2004-2008) / Под ред. А. Андрусевич, Т. Алге, К. Клеменс, З. Козак. - Львов, - 2008. - 78 с.
- 15 Чернышёв И.А. Технология беспламенного низкотемпературного каталитического горения в производстве тепла / И.А. Чернышёв, А.П. Бевз, Ю.М. Каргин. - Deutsch-Russisches Umwelt-Forum Materials. - German-RussianNetwork "EnvironmentalResearchandTechnologies", - 2008.
- 16 Белов С.В. Очистка выбросов от газо- и парообразных примесей / учеб. пособие. С.В. Белов, Ф.А. Барбинов, А.Ф. Козьяков и др. - М., Высшая школа, - 1983.
- 17 Носков А.С. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики / А.С. Носков, З.П. Пай. – Новосиби. Институт катализа им. К.Г. Борескова, - 1996.
- 18 В.В. Альферович. Токсичность двигателей внутреннего сгорания: учебно-методическое пособие для студентов специальности 1-37 01 01 «Двигатели внутреннего сгорания» дневной и заочной форм обучения. - Минск:БНТУ, 2016. – С. 10 – 54.
- 19 Аймуханов Д.С. Проблема очистки выхлопных газов ДВС // Наука и техника Казахстана. – 2006. С. 19
- 20 Шевченко Т.М. О состоянии атмосферного воздуха Кемеровской области и наиболее перспективных методах очистки выхлопных газов от оксидов серы // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2010. С. 143.
- 21 Алексеев, Н.Т. Автотранспортные потоки и окружающая среда / Н.Т. Алексеев. – М.: 1999. – 84.
- 23 Кульчицкий А.Р. Токсичность автомобильных и тракторных двигателей. Владимир, Изд-во Владимирского государственного университета, - 2000. 256 с.
- 24 Марков В.А., Баширов Р.М., Габитов И.И. Токсичность отработавших газов дизелей. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, - 2002. 376 с.
- 27 Шароглазов Б.А., Фарофонов М.Ф., Клементьев В.В. Двигатели внутреннего сгорания: теория, моделирование и расчет процессов: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 651200 – «Энергомашиностроение» и специальности 101200 – «Двигатели внутреннего сгорания» - Челябинск:ЮУрГУ, - 2005. С. 33 – 404.

28 Марков В.А., Девянин С.Н., Семенов В.Г., Шахов А.В., Багров В.В. Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях. Москва, НИЦ Инженер, О니ко-М, - 2011. 536 с.

30 Морозов К.А. Токсичность автомобильных двигателей: – М.: Легион-Автодата, - 2001. – 80 с.

35 Данченко Н.М. Нейтрализация отходящих газов автотранспорта в России. Опыт, Современные тенденции, проблемы и пути их решения / Н.М. Данченко, А.В. Порсин // Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта. Тезисы докладов. – 2007. С. 27 – 385.

36 Танабе К., Катализаторы и каталитические процессы: Пер. с японск.- М.: Мир, 1993. – с

37 Roth D., Gelin P., Primet M. // Appl.Catalysis General. – 2000. – Vol. 203. – P. 37-45.

39 Постнов В.Н. Гетерогенные катализаторы. Санкт-Петербург: Издательство СПбГУ, - 2014. 120 с.

40 Сексенбаева Рысты Базаралиевна, Данияров Нұрлан Асылханович, Жалғасбеков Абзал Зарубаевич, Минбаев Жигер Сансызбаевич, Каталитические нейтрализаторы для дизельных двигателей, Технические науки: проблемы и перспективы: материалы II Междунар. науч. конф. (г. Санкт-Петербург, апрель 2014 г.). – СПб: Заневская площадь, - 2014. – vi, 94 - 134 с.

45 Rauch S., Hemond H.F., Barbante C.Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the northern hemisphere // Environ.Sci.Technol.- 2005.- V.1, N39(21).-P.8156-8162.

46 MasatomoYashimaa, Lena K. L. Falks, Anders E. C. Palmqvist, KristerHolmberga. Structure and catalytic properties of nanosized alumina supported platinum and palladium particles synthesized by reaction in microemulsion // Journ. of Coll.& Interface Science.- 2003-V.268.-P.348-356.

47 V. Schmeisser. Штутгартский университет, Германия. Vol. 1. P. 141

49 Masahiro Watanabe, Hisao Yamashita, Xin Chen. Nano-sized Ni particles on hollow alumina ball: Catalysts for hydrogen production // Appl.Cat.B:Environmental.-2007.-V.71.-P.237-245.

50 Runduo Zhang, HousbangAlamdari, Serge Kaliaguine. Water vapor sensitivity of nanosized  $\text{La}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe})_{1-x}(\text{Cu}, \text{Pd})_x\text{O}_3$  perovskites during NO reduction by  $\text{C}_3\text{H}_6$  in the presence of oxygen // Appl.Cat.B:Environmental.-2007.- V.72.-P.331-341

51 Lindsey W.Beakley, Sarah E.Yost, Raymond Cheng, Bert D.Chandler. Nanocompositecatalysts: Dendrimer encapsulated nanoparticles immobilized in sol-gel silica // Appl.Cat.A.: General.-2005.-V.292.-P.124-129.

52 Runduo Zhang, HousbangAlamdari, Serge Kaliaguine. Water vapor sensitivity of nanosized  $\text{La}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe})_{1-x}(\text{Cu}, \text{Pd})_x\text{O}_3$  perovskites during NO reduction by  $\text{C}_3\text{H}_6$  in the presence of oxygen // Appl.Cat.B:Environmental.-2007.- V.72.-P.331-341.

59 J.A. Moulin, K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J.A. Moulijn., Vol. 1, P. 13

- 60 К. Krishna, М. Маккее. Дельфтский университет, Нидерланды Vol. 1, P. 33
- 61 Салоники, Греция . Vol. 1. P. 111, М. Kalogirou и др. P. 121.
- 64 Н.М. Попова «Катализаторы очистки выхлопных газов». – Алма-Ата: Наука, 1987. – 224 с.
- 65 Сокольский Д.В., Попова Н.М. Каталитическая очистка выхлопных газов. – Алма-ата: Наука, 1970.
- 66 М. Casapu, J.-D. Grunwaldt, М. Maciejewski, А. Baiker, М. Waltröck, U. Gobel, S. Esckhoff. EТН, Цюрих, Швейцария, Vol. 1. P. 53
- 68 Смирнов Н.В., Дунин-Барковский И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. – М.: Химия, 1969. – 512 с.
- 69 Акегян Т.А. Основы теории ошибок. – М.: Наука, 1972. – 170 с.
- 70 Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Наука, 1976. – 541 с.

*Merзіmdі басылымдар тізімі*

- 1 Sassykova L.R., Sendilvelan S., Bhaskar K., Zhumakanova A.S., Aubakirov Y.A., Abildin T.S., Kubekova Sh.N., Mataeva Z.T., Zhakupova A.A. Norms of emissions of harmful substances generated from vehicles in the different countries of the world // NEWS of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences. – Almaty: NAS RK, 2019. – №2 (434), March – April. – P.181-191. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-170X.5>
- 3 Каменев В.Ф., Ефременков С.А. Способ управления двигателем, работающим на обедненных топливовоздушных смесях // Автомобильная промышленность. – 1995. – № 3 и 4; С.13–15 и 9–12.
- 7 Есілбаева А.Р. Өнеркәсіптердің және автокөліктердің зиянды қалдықтарын залалсыздандырудың катализдік әдісі / А.Р. Есілбаева, К.С. Рахметова, А.А. Батырбаева // Қазақстан Республикасы ұлттық ғылым академиясының хабарлары. – 2016. – №2 (416). – 18 – 154 б.
- 8 Самойлов Д.Н. Сгорание топлива в пристеночном слое в бензиновом двигателе с дополнительным завихрением и расслоением заряда // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. – 2004. – №4. С. 6 – 10.
- 9 Корниенко В.А. Технологии снижения токсичности отработавших газов дизелей // Территория новых возможностей. Вестник Владивостокского государственного университета экономики и сервиса. – 2011. – №2 (11). С. 70 – 187.
- 10 Лачуга Ю.Ф. Агроинженерная наука — производству 2002-2006 гг. / Ю.Ф. Лачуга, А.А. Артюшин // Техника в сельском хозяйстве. – 2007. – № 1.
- 11 Черноиванов В.И. Состояние и проблемы технического сервиса в агропромышленном комплексе / В.И. Черноиванов // Мех. и электр. сельского хозяйства. – 2002. – № 7.
- 14 Старков В.С. Оценка влияния выбросов автомобильного транспорта на состояние окружающей среды // Автомобильный транспорт Дальнего Востока. – 2013. – №1. С. 245 – 247



22 Антипин, Н.А.. Урбанизация и здоровье населения: экологический аспект / Н.А. Антипин // Здоровье – основа человеческого потенциала: проблемы и пути их решения. – 2010. – Вып. 1, №1. – С.138 – 142

25 Минитаева А.М. Анализ методов снижения экологического воздействия транспортных двигателей на окружающую среду / А.М. Минитаева, Ю.Б. Гришина, М.В. Тарута, С.И. Ахметов // Омский научный вестник. – 2009. – №3 (83). С. 139 – 293.

26 Грабец М.П. Снижение выбросов вредных веществ с отработавшими газами дизелей при использовании нейтрализаторы типа «Рила» // вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». – 2014. С. 60.

29. Абрамчук Ф.И. Пути снижения выбросов вредных веществ с отработавшими газами автомобильных дизелей / Ф.И. Абрамчук, А.Н. Кабанов, Г.В. Майстренко // Автомобильный транспорт (Харьков). – 2008. – №22. С. 95 – 158.

31 Семикин В.М. Анализ области применения жидкостной нейтрализации отработавших газов дизелей // Автомобильный транспорт (Харьков). – 2008. – №22. С. 129 – 158.

32 Оберемок В.А. Современные методы и средства снижения токсичности отработавших газов дизельных двигателей / В.А. Оберемок, А.В. Жученко, А.М. Аванесян, А.А. Аукин // Научный журнал КубГАУ. – 2016. – №123 (09). С. 5 – 15.

33 Салова Т.Ю. Диагностика и ремонт снижения токсичности отработавших газов автомобиля ГАЗ – 3110 в условиях городского цикла / Т.Ю. Салова, А.В. Боровиков, Р.Т. Хакимов, А.А. Сивов // Техника – технологические проблемы сервиса. – 2012. – №1 (19). С. 7 – 107.

34 Baganov N.A. reduction of waste gases toxicity by means of an air neutralizer / N.A. Baganov, D.A. Dmitrenko // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2009. – №2 (22). С. 141 – 317.

38 Catalytic automotive exhaust aftertreatment, Grigorios C. Koltsakis and Anastasios M. Stamatelos, Laboratory of Applied Thermodynamics, Aristotle University Thessaloniki, 540 06 Thessaloniki, Greece, Prog. Energy Combust. Sci. –1997. – Vol. 23. – P.1-39.

41 Крылов О.В., Третьяков В.Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта // Катализ в промышленности. – 2007. – №4. – С.44-54.

42 Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Глебов Л.С. Экологический катализ: достижения и перспективы // 17 Менд.съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003: Тезисы докл., Казань:Типогр. «Центроперат.печ.». – 2003. – С.469.

43 New EPA rules to cut diesel fuel pollution. Will cover off-road machinery//USA Today, May 11, 2004. – P.4.

44 Roth D., Gelin P., Primet M. // Appl.Catalysis General. – Vol.203. – 2000. – P.37-45.

48 Karakas Gurkan, Mitome-Watson Junko, Ozkan Umit S. In situ DRIFTS characterization of wet-impregnated and sol-gel Pd/TiO<sub>2</sub> for NO reduction with CH<sub>4</sub> // Catal. Commun. – 2002. – V.3, № 5. – P. 199-206.

53 Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.

54 Кароль И.Л., Киселев А.А. Оценка ущерба "здоровью" атмосферы // Природа. – 2003. – №6. – С.18-21.

55 Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide // Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – Vol.221. – No.1-3. – P.131-134.

56 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.

57 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.

58 Крылов О.В. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта / О.В. Крылов, В.Ф. Третьяков // Катализ в промышленности. – 2007. – №4. С. 55 – 65.

62 Малютин А.В. Детоксикация сажи на нанокристаллическом катализаторе  $M/C_{0.72}Zr_{0.18}, PR_{0.1}O_2$ , где М – платина, палладий, рутений / А.В. Малютин, Е.Ю. Либермен, А.И. Михайличенко и др. // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – №7. С. 113.

63 Аймуханов Д.С. Окисление окиси углерода и углеводородов отработавших газов на окисноцериевом катализаторе / Д.С. Аймуханов, М.А. Сулейменов, М.А. Елубай, Ж.А. Нургалиев // Вестник. – 2011. – №1 (61). С. 234 – 322.

67 Ханаев В.М., Борисова Е.С., Носков А.С. Оптимизация распределения активного компонента в каталитическом слое. Доклады Академии Наук, 2002. – Т.385. – №5. – С.644-647.

#### *Ғаламтордагы сілтімелер тізімі*

5 Двигатель автомобиля // <http://autoustroistvo.ru/dvigatel-dvs>. Дата посещения 13.04.19

6 Двигатель внутреннего сгорания // <https://ru.wikipedia.org/wiki>. Дата посещения 13.04.19

## Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

**Автор:** Қуанышова К.С.

**Название:** Автомобиль шығарындыларды каталитикалық тазарту мүмкіндігін зерттеу

**Координатор:** Шолпан Кубекова

**Коэффициент подобия 1:** 3,5

**Коэффициент подобия 2:** 0,7

**Тревога:** 23

**После анализа Отчета подобия констатирую следующее:**

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Обязательного в работе замесованных  
использования раскрасовестительной и пообладной приу-  
накаемии плаката.  
Считаю работу студентки Краюшковой В.С.  
самостоятельной и отвечаю к зачету

03.05.2019



Дата

Подпись Научного руководителя

## Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

**Автор:** Куанышова К.С.

**Название:** Автомобиль шығарындыларды каталитикалық тазарту мүмкіндігін зерттеу

**Координатор:** Шолпан Кубекова

**Коэффициент подобия 1:**3,5

**Коэффициент подобия 2:**0,7

**Тревога:**23

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Коэффициент подобия 1 и 2 не превышает допустимого уровня. Обнаруженные заимствования являются добросовестными, поскольку касаются системы литературы.

3.05.2019

Дата

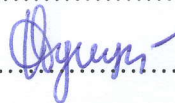
Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

Студентка 42.0. Крамошова К.С. допускается  
к защите, поскольку кафедра считает работу ее  
достаточно оригинальной и научной

3.05.2019г.



Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения