

Margarita Alberti, Armando Ruggiero, and Silvia Colaiocco.

## **ҚАНЫҚҚАН КӨМІРСУТЕКТЕР-ШАЙЫРЛАР – АРОМАТТЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР- ПАРАФИНДАР-АСФАЛЬТЕНДАРДЫҢ ТҮЗУІН АНЫҚТАУДЫ ҚАРАШЫҒАНАҚ ИННОВАЦИЯЛЫҚ ӘДІСІ - TLC- FID АРҚЫЛЫ**

**Джерми Ф, Б.Ы. Қабдышев, Т.М.Закиев.**

Химия өндіріс лабораториясы, Karachaganak Petroleum Operating b.v.

*(FID ) Flame Ionization Detector бөлек заттардың иондауын датчигі бар, таңдаулы еріткіштері (жылжымалы фаза) арқылы жұқа қабатты сорғышта (тұрақты фаза - Chromarods - кремлік беті бар кварц шыбығы) сұйық заттардың бөлінуінде негізделген әдіс. КПО химия лабораториясы бір кезеңіне дымды мұнайдың үлгісін 5 заттарға SWARA квалификацияларымен (Saturated-Waxes-Aromatics-Resins-Asphaltenes ) түзуі бөлінуінің жете алады.*

## **КАРАЧАГАНАКСКИЙ ИННОВАЦИОННЫЙ МЕТОД ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ - СМОЛ- АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ –ПАРАФИНОВ-АСФАЛЬТЕНОВ С ПОМОЩЬЮ TLC- FID**

**Джерми Ф., Габдушев Б.Ы., Закиев Т.М.**

Лаборатория Химического Производства, Karachaganak Petroleum Operating b.v,

Казахстан, Аксай, GermiF@kpo.kz

*Основанный на разделении жидких веществ на тонкослойном абсорбере (постоянная фаза - Chromarods – кварцевый прут с кремниевой поверхностью) посредством селективных растворителей (подвижная фаза) комбинированный с датчиком ионизации отделенных веществ - Flame Ionization Detector (FID). Химическая лаборатория КПО может достигнуть прямого разделения образца сырой нефти за одну стадию на 5 веществ, квалифицированных как SWARA (Saturated-Waxes-Aromatics-Resins-Asphaltenes)*

**УДК 66.097**

## **ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА В ВИДЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ (IV) НА КЕМЕРТУЗСКОЙ ГЛИНЕ**

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

Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

*Предложена технология приготовления катализатора из оксида церия на носителе из глины Кемертузского месторождения, приготовленной в виде пористой керамики методом выгорающих добавок. Проведено сравнение с результатами окисления СО и СхНу на палладиевом катализаторе на Келесской глине.*

Первые автомобильные нейтрализаторы были оснащены катализаторами, носители которых традиционно изготавливались в виде гранул из материала в виде оксида алюминия. Такие катализаторы хорошо освещены в монографиях Н.М. Поповой [2].

В нынешнее время, к нейтрализаторам, в соответствии и к носителям предъявляются следующие жесткие требования:

- активность и стабильность в широком интервале температур 200-800°С
- низкое гидродинамическое сопротивление;

- определенная стабильная пористая структура;
- высокая механическая прочность;
- стойкость к каталитическим ядам;
- доступность технологии для массового производства и регенерации активных компонентов из использованного катализатора.

Для выполнения этих требований было поставлена задача, разработать на основе доступных и дешевых материалов катализатор, обладающий этими характеристиками.

Исследования каталитических свойств оксидов редкоземельных металлов в настоящее время проводятся Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Поскольку катализатор должен эксплуатироваться при изменении состава отработавших газов, в качестве объекта исследования активным компонентом глубокого окисления был выбран оксид церия (IV)  $\text{CeO}_2$ , одновременно являющийся покрытием для увеличения удельной поверхности. Впервые в качестве носителя решено использовать глину Кемертузского месторождения Павлодарской области.

Глина Кемертузского месторождения находится в 10 км к западу от села Коктобе (Майский район). Здесь выявлено широкое площадное развитие каолиновых глин – Кемертузское месторождение, которое пригодно для получения высококачественных огнеупоров. Месторождение беложгущихся глин "Кемертузское". Разведка с последующей добычей производится ТОО «Кемертуз-18», ориентировочные запасы глины-275,9 млн.тонн.

Целью исследования поставлена разработка и приготовление пористого каталитического блока (носителя) для нейтрализатора отработавших газов двигателей внутреннего сгорания (автотранспорта).

Для изготовления носителя решающим свойством должна его пористая структура каталитического реактора и связанные с ней свойства, главным образом размеры пор и обуславливаемая ими проницаемость, удельная поверхность и т. п. Пористые огнеупорные материалы применяются в тех случаях, когда процессы фильтрации, распределения газов, пропитка пористых сред, нанесение электролитов, электрохимические процессы и т. п. проводятся при высоких температурах, когда другие материалы оказываются непригодными [1].

Из многообразия требований, предъявляемых к пористой керамики, следует актуальность поиска методов, позволяющих получать материал с заранее заданными свойствами – прочностью, структурой и размерами пор. Кроме того, метод получения пористой керамики должен быть простым и экономически выгодным.

Наиболее распространены следующие способы получения пористой проницаемой керамики:

- метод вспенивания;
- метод выгорающих добавок.
- метод химического порообразования.

Для приготовления пористой основы был выбран более совершенный метод – метод выгорающих добавок.

В качестве выгорающих добавок используют любые твердые горючие материалы, применение которых экономически целесообразно, в том числе древесные опилки разных пород, древесный уголь, древесную муку, различные виды каменных углей – бурый, антрацит, битуминозный, термоантрацит, продукты коксования – кокс, нефтяной кокс, пековый кокс, смолы, гудрон, горючие сланцы, графит, торф, а также ряд других материалов – пробковую и бумажную пыль, просяную и рисовую шелуху, мякину, овсяную полбу, пшеничную и манную крупу, полотую ветошь, рубленую солому разных злаков, сажу, пряди волос и др.

Для уменьшения указанного выше недостатка в качестве выгорающего компонента использовалась пенополиуретановая губка (поролон). Выбор этого материала определялся тем, что существующая технология получения пенополиуретана позволяет в достаточно широких пределах управлять образованием направленной структуры пористости с размерами пор от

нескольких микрометров до 2-3 миллиметров.

Для уменьшения в последующем гидродинамического сопротивления блока, пенополиуретан заранее имел структуру с продольными порами.

Для приготовления носителя была использована Кемертузская глина. Керамический шликер готовился путем тонкого помола минеральных частиц в воде. Размер минеральных частиц не превышал 40-50 микрометров. В качестве минерального вещества и связки в использовалась кемертузская глина и глина огнеупорная. Шамот в нашем случае изготавливаем из 100 весовых частей молотой кемертузской глины, и 3 частей опилок.

Шликер готовился таким образом, чтобы его вязкость обеспечивала хорошую пропитываемость всего объема образцов пенополиуретана и качественное формирование пленки глиняной массы на поверхности структуры выгорающей добавки - пенополиуретана.

Для опыта бралась пенополиуретановая губка с размером пор 0,5 мм, и стенкой толщиной 0,1мм.

Губка пенополиуретана пропитывалась керамическим шликером, избыток шликера удалялся из губки путем отжатия многократно. После этого образцы подвергались сушке и обжигу.

Процесс сушки образцов не вызывал трудности из-за их высокой удельной поверхности, и проницаемости пор. Максимальная температура обжига зависела от состава керамической массы и применяемого связующего и составляла 1200 – 1300°C.

После обжига был получен керамический образец из кемертузской глины с пористой структурой, характеризующейся структурой, аналогичной структуре пенополиуретана. Предложенный образец носителя изготовили в виде таблеток размерами  $\phi 15$ мм, толщинами 10 мм (примерно в десять раз меньше блоков КНОГ) весом 0,4 г. Плотность образца составила 0,21 г/см<sup>3</sup>, а пористость – 90-93%.

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

Получены образцы имеющие следующие характеристики: удельная поверхность покрытия - 120-130 м<sup>2</sup>/г, содержание  $\text{CeO}_2$  – 8,75-10,25 мас. %

Реальная толщина слоя нанесенного активного компонента по сечению канала сотового блока, составляет в среднем  $\delta=20-30$  мкм (рисунок 1.1), общим количеством 10 -15% весовых катализатора.

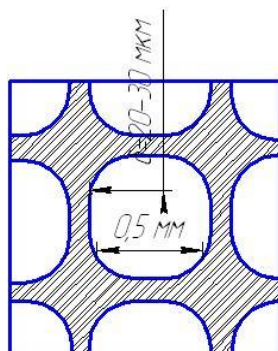


Рисунок 1.1 – Сечение керамического пористого блока с нанесенным покрытием

В процессе разработки способа изучалась активность катализатора в реакции окисления окиси углерода и углеводородов. Немаловажное значение имеет температура, при которой происходит активация катализаторов в токе воздуха. В таблице 1.1 представлены сравнительные данные о влиянии температуры активации на окисление окиси углерода и

углеводородов на окислоцериевом и палладиевом катализаторах [3, с.57-58].

Опыты показали, что окисноцериевый катализатор на носителе из Кемертузской глины проявляет максимальную активность после активации в токе воздуха в течение трех часов при 300°C и не уступает палладиевому по температурам.

Особенно высокую активность, сравнимую с активностью палладия при объемных скоростях  $36 \cdot 10^3 \text{ час}^{-1}$ , показывают церий на кемертузской глине [3]. В их присутствии уже при 200° окись углерода окисляется на 50 – 100% (рисунок 3.10). Показано, что при 250°C степень окисления окиси углерода и углеводородов на кемертузской глине составляет 90 – 100%.

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

Носитель	Процент CO и CxHy после активации 3 часа в токе воздуха при 400°C							
	Температура CO				Температура CxHy			
	200	250	300	400	200	250	300	400
CeO <sub>2</sub> /Кемертузская глина	42	90	100	100	60	95	100	100
Pd/ Келесская глина	43	71	100	100	62	85	100	100

Обнаруженные значительные окислительные свойства окисноцериевого катализатора объясняется низкой энергией связи адсорбированного кислорода [3]. Цериевый катализатор на глине при длительном испытании в лабораторной установке при температуре выше 500 – 600° проработал 620 часов без заметного снижения активности и структуры.

Таким образом, окисноцериевый катализатор на основе кемертузской глины в результате опытов показал, что наиболее подходит для разрабатываемого каталитического блока к нейтрализатору отработавших газов двигателей внутреннего сгорания и готовности для последующих стендовых и дорожных испытаний.

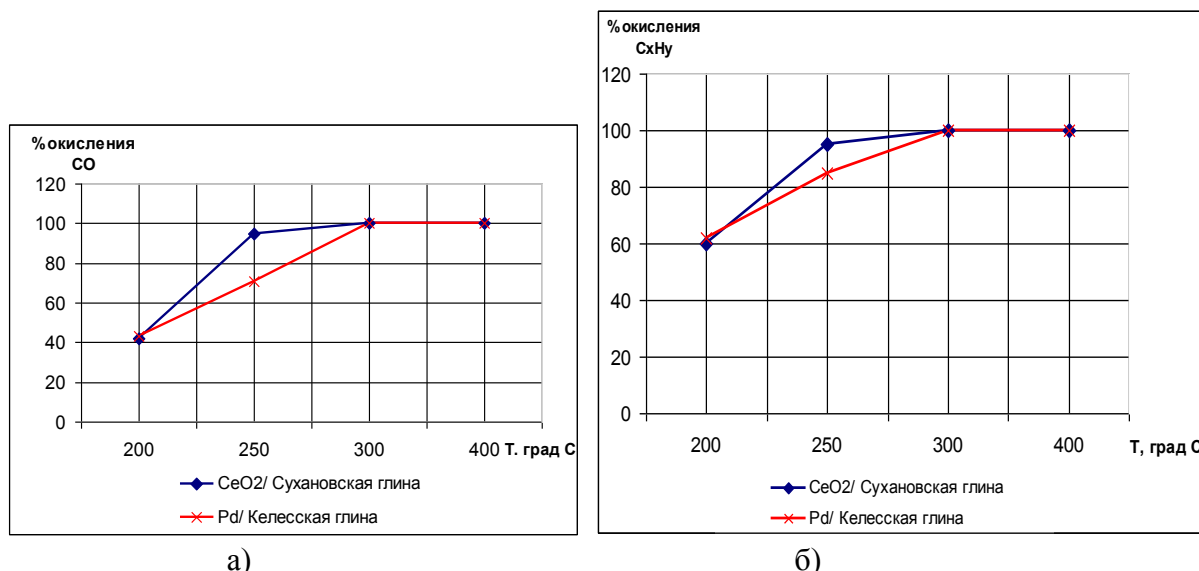


Рисунок 1.2 а, б – Окисление в токе воздуха при объемной скорости  $36 \cdot 10^3 \text{ час}^{-1}$  на испытываемых катализаторах а) 1% CO и б) 0,25% C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>

## Литература

1 «Блочные носители и катализаторы сотовой структуры», Сб. научн. тр. под ред. З.Р. Исмагилова, Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1992.

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

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

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

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

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

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

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

С. Торайғыров атындағы Павлодар Мемлекеттік университеті

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

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

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

The Pavlodar state university of S.Torajgyrov

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

**УДК 621.43.068.4: 66.097**

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

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

Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

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