

## ТЕМПЕРАТУРА ГАЗОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В СОСТАВЕ СВС-МАТЕРИАЛОВ

**Ю. В. Павлова, А. А. Мельберт, С. Н. Павлов, А. А. Жуйкова**

*Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, г. Барнаул*

Каталитические свойства материалов с известным составом для очистки газов можно сравнивать при его одинаковой пористости, при одинаковых условиях: температуре, расходе газов и количестве окислителя.

Использование палладия Pd в системах очистки отработавших газов производств и двигателей внутреннего сгорания достаточно изучено специалистами. Однако эффективность Pd в составе материалов, полученных по СВС-технологиям, оказалась вообще не изученной. В этих условиях затрудняется как поиск новых составов СВС-каталитических материалов, так и использование отрывочных сведений об эффективности Pd при проектировании нейтрализаторов отработавших газов.

Разработка новых материалов для каталитических нейтрализаторов связана, прежде всего, с тем, что в процессе очистки газов с поверхностей носителей наблюдается значительный унос катализаторов. Особенно это характерно для материалов, на поверхности которых катализаторы нанесены методами электролитического осаждения и пропиткой с последующей сушкой.

Использование перспективной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяет получить прочные, стойкие к уносу газами катализаторов материалы.

Экспериментальное исследование по определению эффективности каталитической нейтрализации отработавших газов на СВС-материалах было проведено с соблюдением следующих условий: идентичности средних диаметров, размеров пор, пористости и извилистости пор. Это достигалось тем, что базовый состав шихты содержал: легированной стали – 47,5 %; оксида хрома – 18 %; хрома – 5 %; никеля – 4,9 %; алюминия – 12 %; титана – 11,5...11,6 % и до 1 % по массе различных катализаторов и присадок, в т. ч. палладия Pd – 0,3 %.

Исследование проведено на экспериментальной установке. Изучалось влияние температуры газов на каталитические свой-

ства палладия Pd в составе СВС-материала. Все испытания проведены при одинаковых условиях окружающей среды: при температурах окружающей среды  $T_0=300...303$  К, атмосферном давлении  $B_0=749-752$  мм рт. столба, влажности воздуха  $W_0=72...79$  %.

Пористость СВС-материалов каталитических блоков составляла  $\Pi=0,47...0,49$ ; извилистость пор  $\xi_{и}=1,38...1,40$ ; объем пористой массы –  $2,13 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>; относительная площадь фильтрующей поверхности для режима максимального расхода газов  $F_{фм}=1,64 \cdot 10^{-4}$  (м/ч)<sup>2</sup>.

Пилотная установка с СВС-каталитическим нейтрализатором устанавливалась встык с одним из выпускных коллекторов дизеля, поэтому не возникало необходимости подогрева отработавших газов на режимах нагрузки свыше 50 %, на которых наблюдаются наиболее высокие уровни выбросов вредных веществ.

Ниже при описании эффективности очистки газов в пористых каталитических блоках с различным составом катализаторов речь будет идти об оценке начальной активности каталитических материалов.

В ходе сравнительных испытаний было обнаружено, что на каталитических СВС-материалах с содержанием палладия Pd 0,3 % по массе при температурах очищаемых газов 670...820...920 К выбросы оксидов азота NO<sub>x</sub> с отработавшими газами снижаются соответственно на 15...60...65 % (рисунок 1).

Низкая эффективность очистки от NO<sub>x</sub> при температурах 520...670 К объясняется тем, что температура отработавших газов, соответствующая активному воздействию катализатора Pd на процессы восстановления оксидов азота, появляется, начиная со значения температуры отработавших газов 790 К (рисунок 1). Здесь и далее: C<sub>NOx</sub>, C<sub>CO</sub>, C<sub>CxHy</sub>, C<sub>Тч</sub> – содержание в отработавших газах соответственно оксидов азота, оксида углерода, углеводородов (суммарно), твердых частиц.

## ТЕМПЕРАТУРА ГАЗОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В СОСТАВЕ СВС-МАТЕРИАЛОВ

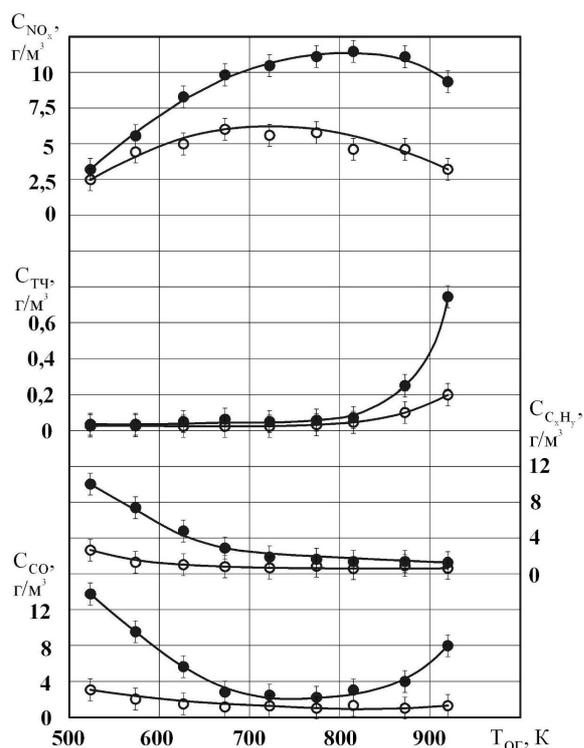


Рисунок 1 – Эффективность очистки при одинаковом расходе отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением палладия Pd в количестве 0,3 % по массе шихты в зависимости от температуры, где ● – без КН; ○ – с КН

При значениях температур отработавших газов дизеля 670...820...920 К выбросы оксида углерода CO снижаются соответственно на 75...86...92 %. Активное воздействие катализатора Pd на процессы доокисления CO начинается с температуры отработавших газов 520 К. Это обеспечивает качественную очистку газов от CO в широком диапазоне температур.

При указанных выше значениях температур отработавших газов выбросы в окружающую среду углеводородов C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (суммарно) снижаются соответственно на 50...84...83 %. Высокая эффективность очистки отработавших газов от C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> объясняется тем, что палладий Pd воздействует на процессы доокисления углеводородов, начиная уже с температуры 450 К. Это указывает на большие возможности использования Pd в составе СВС-материалов для очистки газов.

Выбросы твердых частиц с отработавшими газами после фильтрации в пористом проницаемом СВС-материале с содержанием палладия Pd однозначно связаны с темпера-

турой газов. Это видно из графиков рисунка 1. При температурах газов до 800 К эффективность очистки достигает лишь 50 %, а с увеличением температур до 870...920 К возрастает до 65...67 %.

Это является свидетельством того, что при температурах свыше 800 К существуют условия каталитического воздействия Pd на процессы воспламенения и догорания сажи-стых частиц.

Привлекательность применения родия Rh в каталитических нейтрализаторах отработавших газов заключается в том, что уже малое процентное содержание его на поверхностях металлических или керамических носителей приводит к значительной эффективности снижения выбросов вредных веществ.

Родий Rh относится к d-элементам переходных металлов платиновой группы. Использование Rh в каталитических материалах для нейтрализаторов отработавших газов производится рядом ведущих автомобилестроительных фирм. Родий, как правило, наносится в виде тончайшего слоя на поверхности носителей.

Нами предпринята попытка использования Rh в материалах, получаемых самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.

Эффективность очистки отработавших газов при использовании в составе СВС-каталитического материала до 0,1 % по массе родия Rh была оценена по результатам испытаний на установке. Пористость материала составляла  $\Pi=0,485$ ; извилистость пор  $\xi_{\text{п}}=1,39$ ; объем пористой массы –  $2,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ .

В ходе сравнительных испытаний было обнаружено, что на каталитических СВС-материалах с содержанием родия Rh до 0,1 % по массе шихты (дозировка не оптимизировалась) при значениях температур отработавших газов 670...820...920 К выбросы оксидов азота NO<sub>x</sub> с отработавшими газами снижаются соответственно на 50...42...25 % (рисунок 2).

Относительно невысокая эффективность очистки от NO<sub>x</sub> при температурах газов до 620 К объясняется тем, что Rh как катализатор воздействует на процессы восстановления оксидов азота в границах температур 620...900 К и выше.

Разработанный СВС-катализатор с использованием Rh способен при изменении температур отработавших газов в диапазоне 670...820...920 К снижать содержание оксида углерода CO в отработавших газах соответ-

ственно на 70...71...63 %. Наиболее высокая активность Rh по доокислению оксида углерода находится в диапазоне температур 500...850 К, а эффективность достигает при этом от 53...68 % до 85...92 %. Ввиду отсутствия оптимизации дозировки Rh в шихте для получения СВС-материала нами не получены результаты столь высокой очистки газов от CO, но существование оптимальных температур подтверждено.

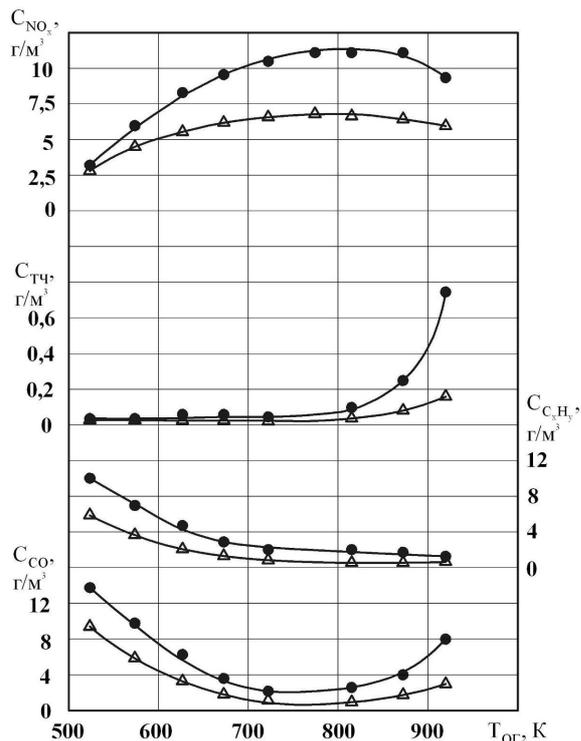


Рисунок 2 – Эффективность очистки при одинаковом расходе отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением родия Rh в количестве 0,1 % по массе шихты в зависимости от температуры, где ●—● – без Rh; △—△ – с Rh

Относительно углеводородов в составе отработавших газов складывается ситуация, состоящая в том, что уровень выбросов C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> при увеличении температуры газов в диапазоне 670...820...920 К снижается неоднозначно, соответственно, на 33...50...52 %. Это говорит о том, что существуют оптимальные температуры для осуществления каталитической очистки.

Уровень ожидаемого наибольшего снижения выбросов C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> составлял от 70...80 % при 510 К до 82...88 % при 875 К. Следует иметь ввиду, что для поддержания высокого уровня очистки газов от углеводородов сле-

дует поддерживать температуры в реакторах в пределах 510...875 К.

Эффективность очистки газов от твердых частиц незначительно ниже, чем в случае применения СВС-материала с палладием Pd, однако высока и достигает 58 % при 920 К.

Таким образом показано, что добавление Rh в количестве 0,1 % в шихту СВС-материала приводит к каталитическому воздействию на процесс очистки отработавших газов.

Введение в состав СВС-каталитических материалов d-элементов переходных металлов платиновой группы приводит к значительному усилению их каталитических свойств. Примером этому являются добавки иридия Ir в состав шихты для получения пористых проницаемых материалов для каталитических нейтрализаторов отработавших газов двигателей внутреннего сгорания.

Для качественной оценки влияния Ir на очистку отработавших газов проведены экспериментальные исследования, в которых в качестве источника вредных веществ выступал дизель.

При использовании в составе СВС-каталитического материала до 0,1 % по массе иридия Ir отмечались некоторые особенности очистки отработавших газов от вредных веществ при изменении температуры отработавших газов, связанные с каталитическим воздействием на процессы очистки, окисление и восстановление оксидов азота.

В ходе сравнительных испытаний было обнаружено, что на каталитических СВС-материалах с содержанием иридия Ir при изменении температуры отработавших газов, а следовательно и температуры СВС-материала в диапазоне 670...820...920 К выбросы оксидов азота NO<sub>x</sub> с отработавшими газами снижаются соответственно на 25...49...17 % (рисунок 3).

Участие иридия Ir в процессах восстановления оксидов азота наиболее эффективно в диапазоне температур 575...850 К, а ожидаемая эффективность очистки может достигать при этом от 45...55 % до 65...67 %. Эти пределы относятся к результатам испытаний при одинаковых значениях избытка кислорода. Использование дизеля в качестве источника газов предполагало снижение коэффициента избытка воздуха от значений 8...9 до 1,5...1,55 с увеличением температуры газов до 920 К. Рост температур выше 850 К не означает прекращения воздействия Ir на процессы восстановления окси-

## ТЕМПЕРАТУРА ГАЗОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В СОСТАВЕ СВС-МАТЕРИАЛОВ

дов азота, однако эффективность очистки снижается.

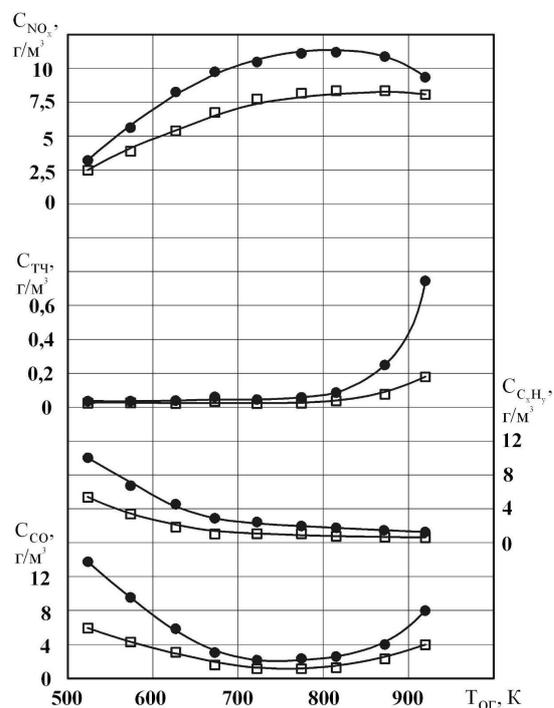


Рисунок 3 – Эффективность очистки при одинаковом расходе отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением иридия Ir в количестве 0,1 % по массе шихты в зависимости от температуры, где ●—● – без КН; □—□ – с КН

Воздействие катализатора с содержанием Ir на доокисление углеводородов  $C_xH_y$  в составе отработавших газов дизеля характеризуется рабочим диапазоном температур от 475 до 870 К, в котором обеспечивается очистка от 57...67 % до 80...84 %.

Катализатор с содержанием Ir способен при изменении температуры отработавших газов в диапазоне 670...820...920 К снижать выбросы  $C_xH_y$  с отработавшими газами соответственно на 25...66...53 %. При этом обнаружено наибольшее влияние на снижение выбросов  $C_xH_y$  при температурах 800...850 К.

Присутствие иридия Ir в пористом проницаемом СВС-материале, фильтрующем отработавшие газы, сказывается на эффективности снижения выбросов твердых частиц.

Отмечено, что при изменении температуры отработавших газов в диапазоне 670...820...920 К выбросы твердых частиц с отработавшими газами снижаются на 50...87...86 % соответственно.

Особое внимание следует уделить проявлению каталитических свойств СВС-материала с содержанием Ir на доокисление продукта неполного сгорания – оксида углерода CO. При изменении температуры отработавших газов в диапазоне 520...670...820...920 К наблюдалось снижение выбросов CO соответственно на 55...50...50...50 %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Assanis, D. N. Study of using oxygen-enriched combustion air for locomotive diesel engines / D. N. Assanis, R. B. Poola, R. Sekar, G. R. Cataldi // Trans. ASME. J. Eng. Gas Turbines and Power. – 2001. – 123, № 1. – P. 157-166.
2. Белоусов, В. В. Теоретические основы процессов газоочистки. – М.: Metallurgiya, 1988. – 254 с.
3. Булаев, В. Г. Гидродинамика сотовых катализаторов отработавших газов // Экология промышленности России. – 2003. – № 2. – С. 17-19.
4. Вагнер, В. А. Снижение дымности дизелей / В. А. Вагнер, А. Л. Новоселов, А. С. Лоскутов. – Барнаул: Б.и., 1991. – 140 с.
5. Новоселов, А. Л. Совершенствование очистки отработавших газов дизелей на основе СВС-материалов / А. Л. Новоселов, В. И. Пролубников, Н. П. Тубалов. – Новосибирск: Наука, 2002. – 96 с.
6. Жегалин, О. И. Снижение токсичности автомобильных двигателей / О. И. Жегалин, П. Д. Лупачев. – М.: Транспорт, 1985. – 120 с.
7. Development of closed loop secondary air control three-way catalyst system // SAE Techn. Pap. Ser. – 1980. – № 800395. – P. 1-9.
8. Варшавский, Л. И. Как обезвредить отработавшие газы автомобиля / Л. И. Варшавский, Р. В. Малов. – М.: Транспорт, 1968. – 128 с.
9. Луканин, В. Н. Промышленно-транспортная экология: учебник для вузов / В. Н. Луканин, Ю. В. Трофименко; под ред. В. Н. Луканина. – М.: Высш. шк., 2001. – 273 с.
10. Новоселов, А. Л. Вредные выбросы дизелей, пути их снижения / А. Л. Новоселов, С. В. Новоселов, А. А. Мельберт // Соверш. машин, дизелей и теплоэнерг. установок: сб. науч. трудов; под ред. Н. А. Иващенко, В. А. Вагнера, Р. Ю. Русакова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. – С. 148-158.