

ТЕМПЕРАТУРЫ ГАЗОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ СВС-МАТЕРИАЛОВ

Ю. В. Павлова¹, Ю. Г. Максимейко², А. А. Жуйкова³, А. А. Мельберт⁴

^{1, 3, 4} Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,
г. Барнаул

² Новосибирское высшее командное училище (военный институт), г. Новосибирск

Для получения пористых проницаемых материалов с заданными свойствами необходим прочный металлокерамический каркас, в котором можно разместить ряд интерметаллидов, необходимых как катализаторы, но не дающих сплавов. Такие сплавы как Cu-Cr не существуют в природе, но они интересны как каталитические материалы для нейтрализаторов отработавших газов двигателей внутреннего сгорания.

Участие меднохромокислых катализаторов на носителях из Al_2O_3 в окислении углеводородов и оксида углерода достаточно изучено в период становления и развития каталитической нейтрализации отработавших газов двигателей внутреннего сгорания.

В процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза добавки меди Cu и хрома Cr превращаются в оксиды. Оксид хрома CrO_3 участвует в металлвосстановительных реакциях с окалиной стали Fe_2O_3 и как оксид переходного металла выступает в роли катализатора, снижающего энергию активации $E_{акт}$ в реакциях окисления углеводородов и оксида углерода, твердых частиц, восстановления оксидов азота. Оксид меди способствует также ускорению реакций окисления и восстановления в каталитических нейтрализаторах.

При использовании в составе СВС-каталитического материала меднохромокислых соединений Cu-Cr было обнаружено, что при изменении температуры отработавших газов, а следовательно, и температуры СВС-материала в диапазоне 670...820...920 К выбросы оксидов азота NO_x снижаются соответственно на 40...54...75 % (рисунок 1).

Наивысшая активность соединений Cu-Cr по восстановлению оксидов азота находится в диапазоне температур 475...900 К и составляет от 43...50 % до 58...63 %. Таким образом, при достижении температуры 500...520 К следует ожидать начала эффективной (до 50 %) работы катализатора, хотя степень очистки будет незначительной.

Нейтрализаторы с каталитическими СВС-блоками, содержащими соединения Cu-Cr, обеспечивают высокую степень очистки отработавших газов от оксида углерода CO от 60...72 % до 72...81 % в диапазоне температур 630...890 К, однако это при условии одинакового содержания окислителя.

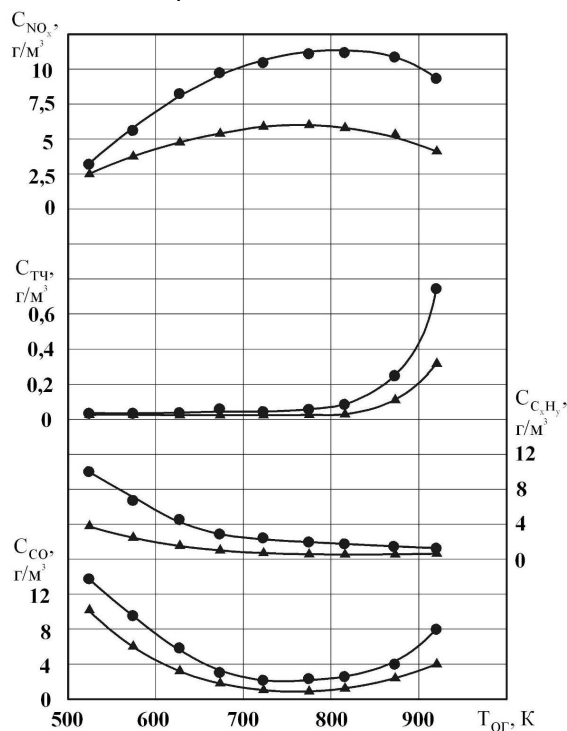


Рисунок 1 – Эффективность очистки при одинаковом расходе отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением Cu-Cr в количестве 13 % по массе шихты в зависимости от температуры, где ●—●— без КН; ▲—▲— с КН

В наших условиях катализатор с содержанием соединений Cu-Cr при изменении температуры отработавших газов в диапазоне 670...820...920 К обеспечивал снижение содержания оксида углерода CO в отработавших газах соответственно на 50...57...62 %.

ТЕМПЕРАТУРЫ ГАЗОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ СВС-МАТЕРИАЛОВ

Можно отметить, что активная работа катализатора по воздействию на процессы доокисления СО начинается только при достижении температуры 670 К. За активное воздействие катализатора на состав отработавших газов нами условно принято 50-процентное снижение одного из основных компонентов.

Одним из таких компонентов являются углеводороды C_xH_y (суммарно, приведенные к метану).

Воздействие катализатора на доокисление углеводородов C_xH_y в составе отработавших газов дизеля характеризуется рабочим диапазоном температур от 450 до 850 К, в котором обеспечивается очистка от 48...54 % до 74...80 %.

Катализатор с содержанием соединений Cu-Cr способен при изменении температуры в диапазоне 670...820...920 К снижать выбросы C_xH_y с отработавшими газами соответ-

венно на 74...57...54 %. Это очень важный момент, свидетельствующий о том, что Cu-Cr по отношению к доокислению углеводородов является низкотемпературным катализатором.

Присутствие Cu-Cr 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...84...83 % соответственно. Это свидетельствует о том, что катализатор Cu-Cr воздействует на процессы воспламенения сажистых частиц.

Результаты моделирования влияния расхода и температуры отработавших газов на качество очистки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты моделирования влияния расхода и температуры отработавших газов дизеля КамАЗ-740 на качество очистки в каталитическом нейтрализаторе с пористыми проницаемыми СВС-блоками, содержащими соединения Cu и Cr

Расход газов, кг/с	Степень снижения выбросов, %	Температура газов, К						
		300	400	500	600	700	800	880
11,6	δ_{NOx}	27	61	82	83	80	77	72
	δ_{CH}	19	50	70	76	77	76	75
	δ_{CO}	16	45	64	74	80	84	86
	δ_{TC}	0	4	8	14	23	36	87
16,2	δ_{NOx}	25	58	77	78	77	74	70
	δ_{CH}	14	40	60	71	72	72	71
	δ_{CO}	15	42	60	70	77	81	82
	δ_{TC}	0	2	7	12	21	34	65
20,8	δ_{NOx}	20	55	75	75	72	70	65
	δ_{CH}	10	33	51	63	66	66	65
	δ_{CO}	10	40	55	65	72	76	78
	δ_{TC}	0	1	6	10	20	30	56
25,4	δ_{NOx}	18	53	68	68	65	63	56
	δ_{CH}	8	28	44	54	54	55	54
	δ_{CO}	9	35	50	60	67	71	73
	δ_{TC}	0	1	5	9	18	29	50
30,0	δ_{NOx}	15	43	61	60	57	54	48
	δ_{CH}	6	20	33	38	38	37	36
	δ_{CO}	8	29	43	52	59	63	65
	δ_{TC}	0	1	4	8	15	28	48

В основе ускорения реакций окисления и восстановления в присутствии катализаторов лежит воздействие последних на процессы, связанное со снижением энергии активации $E_{акт}$.

Сочетания отдельных компонентов в составе каталитических материалов для нейтрализаторов отработавших газов могут оп-

ределять новые эффекты по снижению энергии активации в реакциях окисления продуктов неполного сгорания и реакциях восстановления оксидов азота.

Известно, что никель Ni выступает в роли катализатора в процессах доокисления продуктов неполного сгорания углеводородных топлив. Медь Cu в сочетании с Ni

дополнительный эффект каталитического окисления за счет снижения энергии активации $E_{акт}$.

Проверка эффективности использования в составе СВС-каталитического материала комплекса Cu-Ni показала, что при изменении температуры отработавших газов в диапазоне 670...820...920 К выбросы оксидов азота NO_x с отработавшими газами снижаются соответственно на 30...46...40 % (рисунок 2).

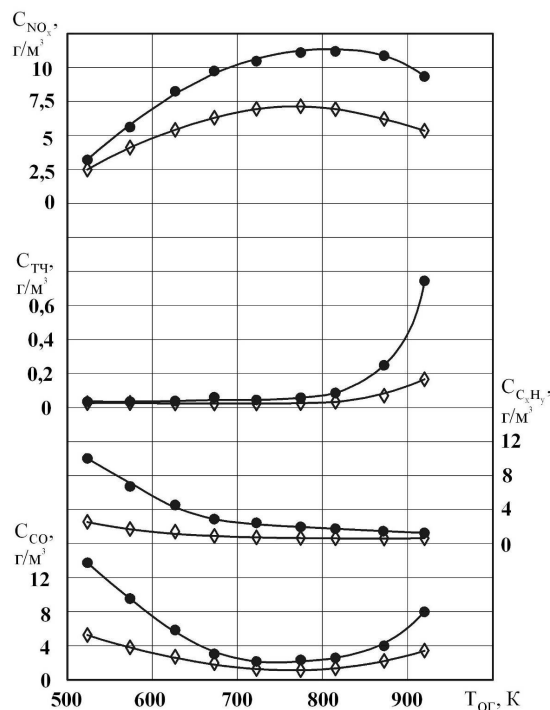


Рисунок 2 – Эффективность очистки при одинаковом расходе отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением Cu-Ni в количестве 12,4 % по массе шихты в зависимости от температуры, где ● — без КН; ◇ — с КН

Наивысшая активность комплекса Cu-Ni по восстановлению оксидов азота находится в диапазоне температур 500...800 К и выше и составляет от 33...42 % до 40...50 %. Таким образом, при изменении температуры газов началом активной работы катализатора Cu-Ni по воздействию на процессы восстановления оксидов азота NO_x следует ожидать с 600 К. На режимах очистки с температурами газов ниже 500 К он будет малоэффективным.

Нейтрализаторы с каталитическими СВС-блоками, содержащими комплекс Cu-Ni, обеспечивают степень очистки отработавших газов от оксида углерода от 28...47 %

до 35...59 % в диапазоне температур 550...750 К.

Несмотря на относительно невысокую эффективность очистки, блоки с содержанием комплекса Cu-Ni могут быть успешно применены в качестве одной из ступеней очистки газов.

Выявлено, что катализатор с содержанием комплекса Cu-Ni при изменении температуры отработавших газов и СВС-материала в диапазоне 670...820...920 К обеспечивает снижение содержания оксида углерода в отработавших газах соответственно на 50...57...58 %. При изменении температур в диапазоне 520...920 К активная работа катализатора по воздействию на процессы доокисления СО начинается с температур 650...670 К. Это говорит о том, что любое устройство для очистки газов с таким комплексным катализатором в составе СВС-материала необходимо устанавливать вблизи источника.

Катализатор с содержанием комплекса Cu-Ni способен при изменении температуры отработавших газов в диапазоне 670...820...920 К снижать выбросы C_xH_y с отработавшими газами соответственно на 50... 57... 53 %.

Наиболее эффективным оказалось снижение выбросов твердых частиц с отработавшими газами. Это говорит о том, что комплекс Cu-Ni воздействует на процесс дожига сажистых частиц.

Присутствие комплекса Cu-Ni в пористом проницаемом СВС-материале, фильтрующем отработавшие газы, сказывается на эффективности снижения выбросов твердых частиц при изменении температуры. При изменении температур в диапазоне 670...820...920 К выбросы твердых частиц с отработавшими газами снижаются на 91...88...86 % соответственно.

В целях расширения познаний о каталитических свойствах СВС-материалов и дальнейшего апробирования созданного комплекса задача была расширена исследованием сложного комплекса Cu-Cr-Pd в составе СВС-материалов.

Комплексное использование нескольких катализаторов, хорошо зарекомендовавших себя по отдельности при очистке отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, вовсе не ставит целью получение нового суммарного эффекта (который, кстати, и не всегда наблюдается), а предполагает расширение температурных диапазонов эффективной очистки газов. Это привело бы к упроще-

ТЕМПЕРАТУРЫ ГАЗОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ СВС-МАТЕРИАЛОВ

нию систем снижения вредных выбросов, включению специальных систем подогрева и стабилизации температуры в реакторах нейтрализаторов.

Экспериментальное исследование по определению эффективности каталитической нейтрализации отработавших газов в блоках из СВС-материалов с содержанием комплекса Cu-Cr-Pd проведено на пилотной установке. Базовый состав шихты содержал по массе: легированной стали – 47,5 %; оксида хрома – 18 %; хрома – 5 %; никеля – 4,4 %; алюминия – 12,5 %; меди – 8 %; титана – 2,0 %; палладия – 0,6 %.

Для возможностей сопоставления результатов исследований при проведении работы в дальнейшем сохранена схема испытаний.

При изменении температуры газов и СВС-материала в диапазоне 670...820...920 К выбросы оксидов азота NO_x с отработавшими газами снижаются соответственно на 65...67...68 % (рисунок 3).

Во всем диапазоне температур отработавших газов наблюдалась высокая степень очистки от оксидов азота. Этим подтверждается смысл использования в качестве катализаторов соединений Cu-Cr-Pd.

Нейтрализаторы с каталитическими СВС-блоками, содержащими одновременно комплекс Cu-Cr-Pd, обеспечивают высокую степень очистки отработавших газов от оксида углерода CO от 72...84 % до 72...81 % в диапазоне температур 520...870 К, что при изменении температуры газов и СВС-материалов улучшается качество очистки. Это обстоятельство представляет большой интерес в связи с тем, что до настоящего времени такая степень очистки обеспечивается в основном за счет применения в составе материалов для нейтрализаторов отработавших газов редкоземельных элементов.

Воздействие комплексного катализатора определяется скоростями окисления углеводородов C_xH_y по наиболее воздействию на энергию активации катализатору. В данном случае в качестве последнего (лидирующего) выступает, по-видимому, палладий Pd, а Cu и Cr расширяют температурный диапазон эффективности.

Созданный катализатор с содержанием комплекса Cu-Cr-Pd способен при температурах отработавших газов в диапазоне 670...820...920 К снижать выбросы углеводородов C_xH_y с отработавшими газами соответственно на 75...76...87 %.

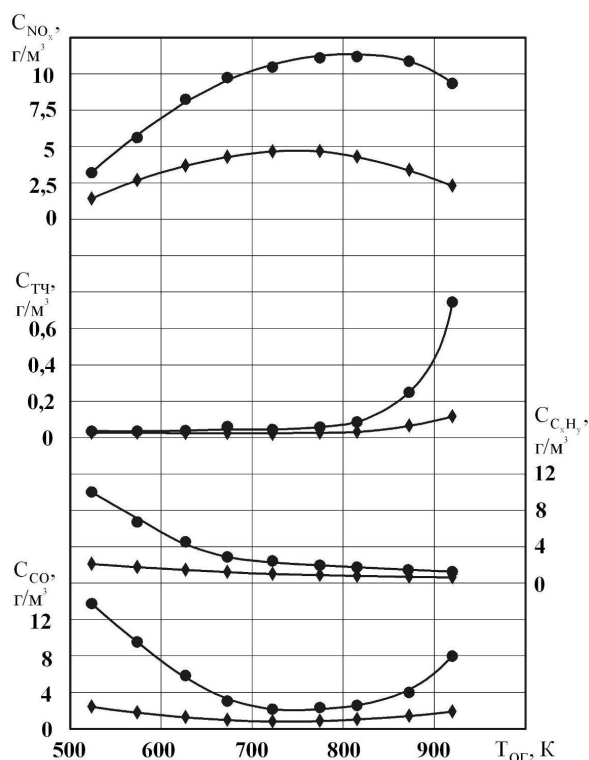


Рисунок 3 – Эффективность очистки при одинаковом расходе отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением Cu-Cr-Pd в количестве 14 % по массе шихты в зависимости от температуры, где ●—●— без КН; ◆—◆— с КН

Воздействие созданного катализатора на выбросы твердых частиц характеризует его как снижающего температуру воспламенения сажистых частиц на поверхностях пористых проницаемых СВС-каталитических материалов. При температурах газов в диапазоне 670...820...920 К качество очистки газов от твердых частиц характеризуется снижением их выбросов соответственно на 20...60...86 %. Это объясняется тем, что на режимах высоких нагрузок с отработавшими газами выделяется подавляющее количество крупных частиц, которые эффективнее улавливаются пористыми структурами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автомобильный справочник: перевод с англ. – М. : Изд-во «За рулем», 2000. – 896 с.
2. Мельберт, А. А. Повышение экологической безопасности поршневых двигателей. – Новосибирск : Наука, 2003. – 170 с.

3. Мельберт, А. А. Эффективность СВС-каталитических блоков в нейтрализаторах для дизелей / А. А. Мельберт, А. А. Новоселов // Вестник АлтГТУ им. И. И. Ползунова. – 1999. – № 2. – С. 157-158.
4. Мельберт, А. А. Оценка эффективности нейтрализации отработавших газов дизелей / А. А. Мельберт, А. С. Павлюк // Исслед. и соверш. быстроход. двигателей : межвуз. сб. науч. трудов. – Барнаул : АлтГТУ, 1997. – С. 5-8.
5. Новоселов, А. Л. Оценка эффективности очистки отработавших газов дизелей каталитических нейтрализаторов / А. Л. Новоселов, А. А. Мельберт, А. В. Унгефук // Двигателестроение. – 2000. – № 3. – С. 35-36.