

УДК 544.653.1:621.793

А. В. Зорин¹, И. В. Лукиянчук², М. А. Медков³,
В. В. Пермяков⁴, В. С. Руднев⁵, Н. И. Стеблевская⁶

**НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ ЭКСТРАКЦИОННО-
ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Экстракционно-пиролитический метод позволяет формировать различные функциональные оксидные материалы [3]. В частности, этим методом получены активные в окислении CO в CO₂ системы Eu₂O₃/SiO₂ [1], Pt/SiO₂ и Pt/TiO₂/Ti [2]. Причем последняя получена сочетанием методов плазменно-электролитического окисления и экстракционно-пиролитического.

Ключевые слова: каталитические нейтрализаторы, экстракционно-пиролитический метод, функциональные оксидные материалы, активные в окислении системы, плазменно-электролитическое окисление, двигатель внутреннего сгорания, отработавшие газы, системы нейтрализации отработавших газов, керамзит, γ -Al₂O₃.

В Соединенных Штатах впервые занялись проблемой загрязнения воздуха в крупных городах с высокой степенью автомобилизации уже после второй мировой войны. Но реакции на исследования по уменьшению токсичности автомобильных выхлопов, проведенные в 1952 году в Лос-Анджелесе, тогда не было.

Однако от проблемы уйти не удалось. В конце 60-х годов, когда мегаполисы Америки и Японии стали буквально задыхаться от смога,

¹ © Андрей Владимирович Зорин, аспирант кафедры Сервиса и технической эксплуатации автомобилей Института информатики, инноваций и бизнес-систем Владивостокского государственного университета экономики и сервиса, ул. Гоголя, 41, г. Владивосток, Приморский край, 690014, Россия, E-mail: Lsy487@mail.ru.

² © Ирина Викторовна Лукиянчук, Старший научный сотрудник лаборатории плазменно-электролитических процессов, канд. хим. наук, института химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока 159, г. Владивосток, 690022, Россия, E-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru

³ © Михаил Азарьевич Медков, д-р. хим. наук, заведующий лабораторией переработки минерального сырья, профессор института химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока 159, г. Владивосток, 690022, Россия, E-mail: medkov@ich.dvo.ru.

инициативу взяли на себя правительственные комиссии. Именно законодательные акты об обязательном снижении уровня токсичных выхлопов новых автомобилей вынудили промышленников усовершенствовать двигатели и разрабатывать системы нейтрализации.

В 1970 году в Соединенных Штатах был принят закон, в соответствие с которым уровень токсичных выхлопов автомобилей 1975 модельного года должен был быть в среднем наполовину меньше, чем у машин 1960 года выпуска: СН — на 87%, СО — на 82% и NO_x — на 24%. Аналогичные требования были узаконены в Японии и в Европе.

В начале 70-х годов появились первые каталитические нейтрализаторы отработавших газов — тогда еще 2-компонентные, так называемого окислительного типа. Двухкомпонентными они назывались потому, что могли нейтрализовать только два токсичных компонента — СО и СН. Окислительными — потому, что происходившие реакции представляли из себя окисление (т.е. дожигание) молекул СО и СН с образованием углекислого газа и воды. Процессы горения являются основными источниками поступления в атмосферу оксидов азота, углерода и углеводородов. В связи с неуклонным ростом количества токсичных веществ, выбрасываемых в атмосферу автотранспортом, весьма актуальным является поиск путей их обезвреживания.

За прошедшие 60 лет количество транспортных средств в мире значительно увеличилось; по оценкам германских экспертов в 2010 году число транспортных средств составляет более 1 миллиарда. Экологические проблемы, возникающие при эксплуатации ДВС в автомобилях связаны, во-первых, с неполным сгоранием топлива в цилиндрах, что приводит к образованию токсичных компонентов, а во-вторых, с невозможностью полной очистки отработавших газов каталитическими нейтрализаторами. Чтобы уменьшить вредные выхлопы на всех транспортных средствах применяют системы нейтрализации отработавших газов (СНОГ) согласно ГОСТу и стандартам ЕВРО. Уменьшить выбросы бензиновых двигателей на

⁴ © Владимир Васильевич Пермяков, канд. техн. наук, профессор кафедры Сервиса и технической эксплуатации автомобилей Института информатики, инноваций и бизнес-систем, Владивостокского государственного университета экономики и сервиса, ул. Гоголя, 41, г. Владивосток, Приморский край, 690014, Россия, E-mail: vladimir.permyakov1@vvsu.ru.

⁵ © Владимир Сергеевич Руднева, д-р. хим. наук, заведующий лабораторией плазменно-электролитических процессов, профессор института химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока 159, г. Владивосток, 690022, Россия, E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru.

⁶ © Надежда Ивановна Стеблевская, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории переработки минерального сырья, института химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока 159, г. Владивосток, 690022, Россия.

V. ТЕХНИЧЕСКИЕ ЗНАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ

65-95 % позволяет использование каталитических нейтрализаторов отработавших газов.

Экологические требования к автомобилю и его двигателю являются в настоящее время приоритетными. Экологическая чистота выхлопа закладывается в конструкцию двигателя и автомобиля в целом еще на стадии проектирования. Далее в эксплуатации характеристики токсичности должны оставаться стабильными. Регулировка токсичности у двигателей современных автомобилей в большинстве случаев или не требуется, или сильно ограничена. В то же время у двигателей автомобилей прошлых лет выпуска, особенно с карбюраторами, токсичность выхлопа напрямую связана с техническим состоянием системы питания и зажигания и их регулировкой. Поэтому в настоящее время ремонт двигателя, какой бы сложности он ни был, не может считаться квалифицированным и качественным, если токсичность выхлопа двигателя после ремонта превышает установленные допустимые пределы.

Следует отметить, что вредные вещества, выбрасываемые производственными предприятиями, концентрируются по огромному радиусу в определенной зоне, а отработавшие газы автомобилей распространяются по всей территории населенного пункта. При неблагоприятных условиях в приземных слоях атмосферы образуются ядовитые туманы, так называемые смоги, содержащие токсичные составляющие отработавших газов — углеводороды и оксиды азота. В отработавших газах автомобильных двигателей насчитывается свыше 100 различных компонентов, большинство из которых токсичны. Содержащийся в выхлопных газах автомобиля оксид углерода вызывает парниковый эффект, оксиды серы — кислотные дожди, оксиды азота, сажа, канцерогены, соединения свинца и углеводородов способствуют появлению различных заболеваний человека (эмфизема легких, ангина, фарингит, пневмония, бронхит, и туберкулез и других).

В данной работе нами изучены каталитически активные системы Pt+CeO_x+Eu₂O₃ на керамзите (ГОСТ 9757-90) и на γ-Al₂O₃ (ТУ 2163-015-4491-2118-2003), полученные экстракционно-пиролитическим методом.

Для получения каталитически активных композиций гранулы керамзита или активного оксида алюминия выдерживали в органических экстрактах, одновременно содержащих прекурсоры Pt+Eu+Ce, высушивали и отжигали при ~700°C. Удельную поверхность S_{уд} как исходных носителей, так и композиций определяли с помощью анализатора удельной поверхности Сорбтометра М (Новосибирск) по методу тепловой адсорбции азота.

Лабораторные каталитические испытания проводили на универсальной установке проточного типа VI-CATflow4.2(A) (ИК СО РАН). В активную зону трубчатого кварцевого реактора (диаметром 0.9 см и высотой 3 см) помещали навеску катализатора Pt+CeO_x+Eu₂O₃/керамзит

А. В. Зорин, И. В. Лукиянчук, М. А. Медков, В. В. Пермяков, В. С. Руднев,
Н. И. Стеблевская НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НЕЙТРАЛИЗ...

массой 0.7837 г или Pt+Eu₂O₃+Ce_xO_y/γ-Al₂O₃ массой 0.7512 г. Исходная реакционная смесь содержала 5% СО и воздух. Скорость потока газа — 50 мл/мин. Концентрацию СО и СО₂ на выходе определяли при помощи ИК-газоанализатора «ПЭМ-2».

Результаты лабораторных испытаний каталитических свойств исследуемых образцов в окислении СО в СО₂, температура полуконверсии T₅₀ и зависимость конверсии от температуры представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

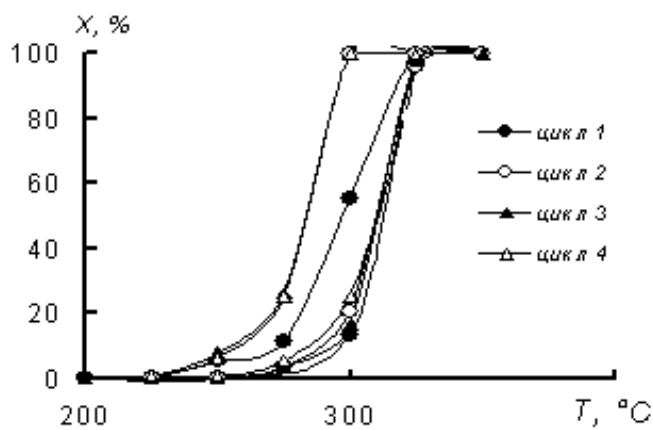


Рис 1 — Температурные зависимости конверсии СО для композиции Pt+Eu₂O₃+Ce_xO_y/керамзит

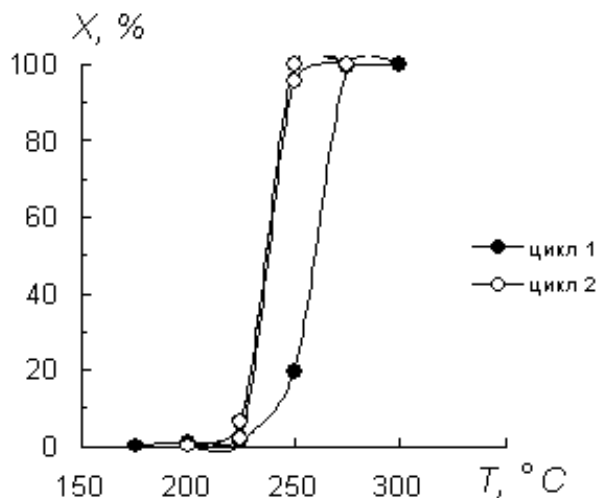


Рис. 2 — Температурные зависимости конверсии СО для композиции Pt+Eu₂O₃+Ce_xO_y/γ-Al₂O₃

Таблица 1

Удельная поверхность $S_{уд}$ и температура полуконверсии T_{50} исследуемых образцов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	навеска, г	T_{50} , °С	
			Цикл 1	Цикл 2
Pt+Eu ₂ O ₃ +Ce _x O _y /керамзит	0.55	0.7837	312.8	310.0
	0.65		297.0	283.7
Pt+Eu ₂ O ₃ +Ce _x O _y /γ-Al ₂ O ₃	165	0.7512	259.8	237.8
	173		236.7	236.7

Примечание: в числителе удельная поверхность по БЭТ, в знаменателе — по сравнительному методу Грэга-Синга. Температура полуконверсии в числителе — прямой ход, в знаменателе — обратный.

Катализаторы на γ-Al₂O₃ активнее, чем на керамзите, что может быть связано с их более высокой удельной поверхностью (табл. 1, 2). Зависимости конверсии от температуры носят гистерезисный характер, при этом наблюдается гистерезис против часовой стрелки, что свидетельствует об активации исследуемых катализаторов при контакте с реакционной смесью. Активатором может выступать СО.

Активность образцов Pt+Eu₂O₃+Ce_xO_y/керамзит и Pt+Eu₂O₃+Ce_xO_y/γ-Al₂O₃ (40.2 г) в конверсии СО и С_xН_y была испытана на стенде «Бензиновый двигатель», состоящем из бензинового одноцилиндрового двигателя воздушного охлаждения мощностью — 4.8 кВт (6.5 л.с.) при n = 3600 об/мин и рабочем объеме 196 см³. Концентрации газов измеряли с помощью газоанализатора АВГ-4. Расход воздуха составлял 2.62 г/с, коэффициент избытка воздуха λ составлял 1.01 (близок к стехиометрическому отношению воздух-топливо), угол опережения зажигания — 20°, крутящий момент — 3.4 Н·м и нагрузка 1280 Вт.

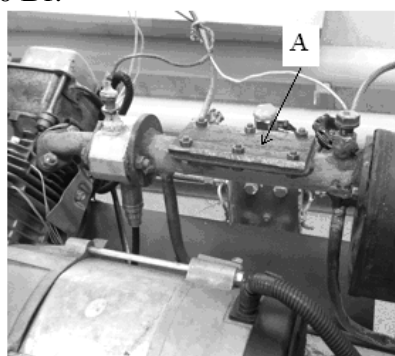


Рис. 3 — Участок стенда «Бензиновый двигатель», А — внешний вид специального контейнера для загрузки образцов исследуемых катализаторов

А. В. Зорин, И. В. Лукиянчук, М. А. Медков, В. В. Пермяков, В. С. Руднев,
Н. И. Стеблевская НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НЕЙТРАЛИЗ...

Для проведения каталитических испытаний на двигатель установили специальный контейнер (длиной 120 мм и диаметром 30 мм, рис. 3), в который помещали образцы. В насадке предусмотрены 4 отвода. Эти отводы предназначены для отбора отработавших газов и измерения перепада давления. Кроме того, на насадке установлены две хромель-копелевые термопары, позволяющие измерить температуру отработавших газов. Катализаторы загружали в насадку через отверстие, которое закрывали металлической крышкой с прокладкой. Крышку крепили к насадке болтами.

Таблица 2

Результаты испытания образцов на стенде «Бензиновый двигатель»

Образец	n, об/мин	λ	С, %				Х, %	
			СО	C_xH_y	CO ₂	O ₂	СО	C_xH_y
Pt+Eu ₂ O ₃ +Ce _x O _y / керамзит	2200	1.01	1.55	0.0245	13.75	1.35	17.9	23.7
Pt+Eu ₂ O ₃ +Ce _x O _y / γ -Al ₂ O ₃	2200	1.01	1.52	0.0238	13.85	1.28	25.4	33.3

Испытания на стенде проводили в течение 10 ч, результаты представлены в табл. 2. После испытаний все образцы были покрыты коричневым и черным налетом — сажей, что обусловлено особенностями двигателя на данном стенде. Отметим, что при использовании бензинового двигателя от автомобиля сажеобразование не наблюдали.

Видно, что, как и в случае лабораторных испытаний, образцы катализатора на γ -Al₂O₃ более активны в окислении как СО, так и C_xH_y . Невысокие значения конверсии СО (17,3-25,4 %) и C_xH_y (23,7-33,3 %), полученные при стендовых испытаниях, обусловлены низкими значениями поверхности образцов, загруженных в реактор. Тем не менее, эти данные показывают перспективность использования подобных катализаторов при условии увеличения их площади поверхности до стандартных значений, применяемых в двигателях.

1. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Лукиянчук И.В. и др. // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 9. С. 528.

2. Руднев В.С., Медков М.А., Стеблевская Н.И. и др. //Химическая технология. 2009. Т. 10. № 12. С. 722.

3. Холькин А.И., Патрушева А.Н., Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.