

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ГАЗОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ СВС-БЛОКОВ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДИЗЕЛЕЙ

А.Л. Новоселов, Е.Н. Титова, А.В. Горбачев, Н.П. Тубалов

На примере дизеля 8Ч12/12 исследовано влияние расхода отработавших газов на каталитические свойства комплексов металлов в составе СВС-блоков нейтрализаторов. Исследованы комплексы Cu-Cr, Cu-Ni, Cu-Cr-Pd, Pt, Rh и Ir. Приведены значения эффективности очистки отработавших газов от оксидов азота, углеводородов, оксида углерода и твердых частиц в зависимости от расхода газов.

Authors have studied the influence of exhaust gas consumption on catalysts properties of metal complexes in the structure of SVS-blocks of neutralizers on example of 8Ch12\12. Complexes of Cu-Cr, Cu-Ni, Cu-Cr-Pd, Pt, Rh and Ir were examined. Article presents the magnitudes of cleaning efficiency of the exhaust gases of the nitric oxides, hydrocarbons, carbon oxide and solid substances depending on gas consumption.

Влияние расхода отработавших газов на эффективность каталитической очистки обнаружено и при испытаниях СВС-материалов с содержанием комплекса Cu-Cr. Речь идет о катализаторе, не содержащем редкоземельных и благородных металлов.

Такой катализатор обеспечивает очистку газов до 50...55 % от оксидов азота на всех режимах по расходу газов.

В результате испытаний образцов на созданном экспериментальном комплексе обнаружено, что эффективность катализатора с Cu-Cr по снижению выбросов оксидов азота NO_x с отработавшими газами при изменении расхода последних в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составила соответственно 34...48...53...40 % (рисунок 1).

И в этом случае нельзя ожидать суммирования эффекта отдельных катализаторов Cu и Cr по снижению выбросов как оксидов азота NO_x , так и продуктов неполного сгорания топлива. Это говорит о том, что «размещая» различные катализаторы в структуре СВС-материалов, не обязательно достигается суммарный эффект очистки газов.

Эффективность этого катализатора по снижению выбросов оксида углерода CO с отработавшими газами при изменении расхода последних в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ характеризуется значениями 62...50...52...49 % соответственно. Температурный диапазон отработавших газов при этих расходах соответствует диапазону высокой активности катализатора Cu-Cr.

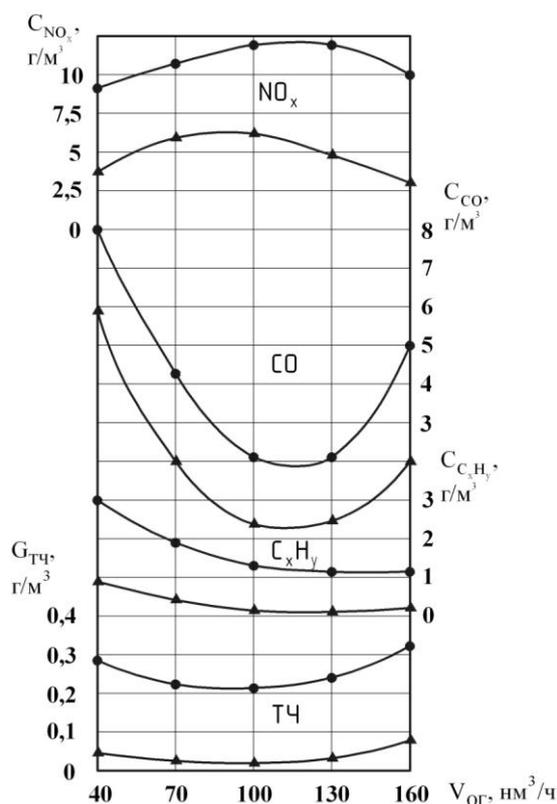


Рисунок 1 – Эффективность очистки отработавших газов дизеля в СВС-катализаторных блоках нейтрализатора с добавлением Cu-Cr в количестве 13 % по массе шихты в зависимости от расхода газов: ●—● – без КН; ▲—▲ – с КН

При изменении расхода газов в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ катализатор

Cu-Cr обеспечивает снижение выбросов C_xH_y соответственно на 72...58...56...54 %. Это объясняется тем, что температуры отработавших газов дизеля изменении расхода газов входят в диапазон рабочих температур катализатора на основе соединений Cu-Cr.

Эти результаты дают право говорить как о высокой эффективности катализатора на основе СВС-материалов, так и о замене им катализаторов на основе Ir и Rh при обеспечении низких (до $78 \text{ нм}^3/\text{ч}$) расходах через блоки.

При изменении расхода газов в диапазоне $70...100...130...160 \text{ нм}^3/\text{ч}$ эффективность очистки газов от твердых частиц составила 94...92...88...86 % соответственно.

В результате сравнения результатов эффективности очистки газов от твердых частиц в пористых СВС-блоках на основе Fe-Al с теми же характеристиками установлено, что в случае применения в составе материалов Cu-Cr происходит улучшение качества очистки на 12 %.

Медно-никелевые катализаторы широко используются в промышленности. Однако оценки их эффективности при очистке отработавших газов дизелей не проводились. Исследования, проведенные на разработанном комплексе, обеспечили ответ по оценке эффективности в реальном диапазоне изменения расходов газов.

В результате проведенных испытаний на пилотной установке было обнаружено, что эффективность катализатора с Cu-Ni по снижению выбросов оксидов азота NO_x с отработавшими газами при изменении расхода газов в диапазоне $70...100...130...160 \text{ нм}^3/\text{ч}$ составляет соответственно 50...46...38...33 % (рисунок 2).

Эффективность этого катализатора по снижению выбросов CO при изменении расхода газов в диапазоне $70...100...130...160 \text{ нм}^3/\text{ч}$ была определена 74...60...54...46 % соответственно. Температурный диапазон эффективной работы катализатора Cu-Ni не соответствует диапазону температур при этих расходах.

Воздействие катализатора на доокисление углеводородов C_xH_y в продуктах сгорания характеризуется рабочим диапазоном температур от 525 до 775 K, в котором обеспечивается очистка от 36...46 % до 42...50 %.

При изменении расхода газов в диапазоне $70...100...130...160 \text{ нм}^3/\text{ч}$ катализатор Cu-Ni обеспечивает снижение выбросов C_xH_y на 54...46...47...50 % соответственно. Это объясняется тем, что температуры отрабо-

тавших газов выше 775 K активность катализатора падает.

При изменении расхода газов в диапазоне $70...100...130...160 \text{ нм}^3/\text{ч}$ эффективность очистки газов от твердых частиц составила 81...82...81...82 % соответственно.

В результате сравнения результатов эффективности очистки газов от твердых частиц в пористых СВС-блоках на основе Fe-Al с теми же характеристиками установлено повышение качества очистки на 16 % при использовании в составе материала Cu-Ni.

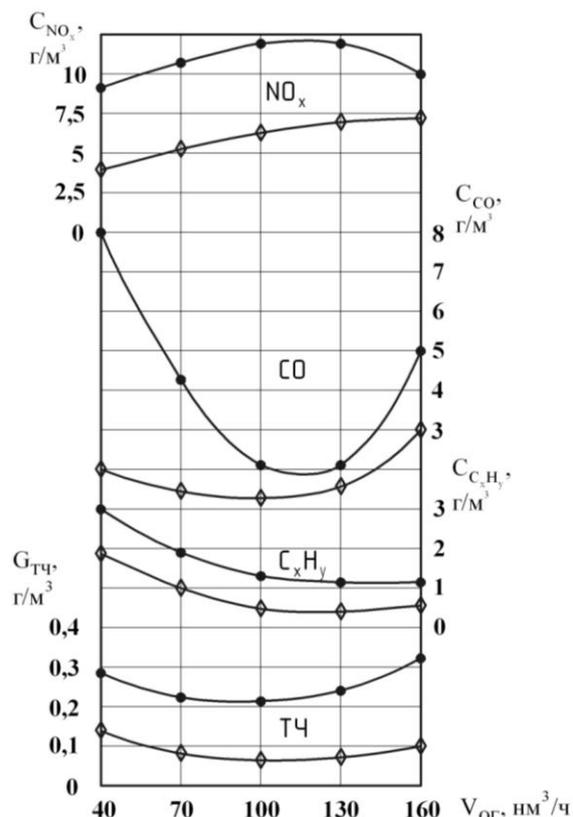


Рисунок 2 – Эффективность очистки при одинаковом расходе отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением Cu-Ni в количестве 12,4 % по массе шихты в зависимости от расхода газов: ●—● – без КН; ◊—◊ – с КН

Для проверки возможности повышения эффективности катализатора на основе комплекса Cu-Cr в его состав был введен Pd, и комплекс стал иметь вид Cu-Cr-Pd в составе СВС-материала.

В ходе сравнительных испытаний было обнаружено, что на каталитических СВС-материалах с содержанием комплекса Cu-Cr-Pd 15 % по массе происходят изменения эф-

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ГАЗОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ СВС-БЛОКОВ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДИЗЕЛЕЙ

фективности очистки газов (рисунок 3) по всем основным вредным веществам.

В результате испытаний при изменении расхода отработавших газов было обнаружено, что эффективность катализатора Cu-Cr-Pd по снижению выбросов оксидов азота NO_x возрастает с ростом теплового напора, при увеличении расхода в диапазоне $70 \dots 100 \dots 130 \dots 160 \text{ нм}^3/\text{ч}$ составляет соответственно $62 \dots 63 \dots 64 \dots 80 \%$. Это один из лучших результатов для сравниваемых катализаторов.

Эффективность этого катализатора по снижению выбросов оксида углерода CO при изменении расхода газов в диапазоне $70 \dots 100 \dots 130 \dots 160 \text{ нм}^3/\text{ч}$ характеризуется значениями $74 \dots 74 \dots 75 \dots 78 \%$ соответственно. Температурный диапазон отработавших газов находился в пределах $800 \dots 940 \text{ К}$, что позволило иметь стабильный эффект очистки газов от CO в пределах $72 \dots 80 \%$.

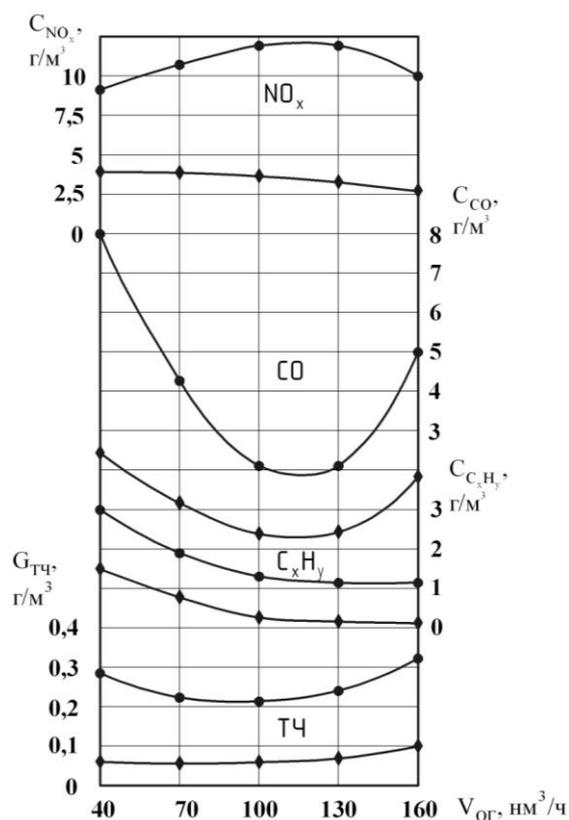


Рисунок 3 – Эффективность очистки отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением Cu-Cr-Pd в количестве 13,6 % по массе шихты в зависимости от расхода газов: ●—● – без КН; ◆—◆ – с КН

При изменении расхода газов в диапазоне $70 \dots 100 \dots 130 \dots 160 \text{ нм}^3/\text{ч}$ снижение вы-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1-2 2009

бросов C_xH_y наблюдалось соответственно на $72 \dots 74 \dots 76 \dots 85 \%$.

Поскольку кроме фильтрующих свойств пористые проницаемые СВС-блоки обладают качествами в присутствии катализаторов снижать температуры воспламенения сажи, то эффективность использования соединений Cu-Cr-Pd сказывается на качестве очистки отработавших газов от твердых частиц.

При изменении расхода газов в диапазоне $70 \dots 100 \dots 130 \dots 160 \text{ нм}^3/\text{ч}$ на рассмотренных режимах выделяются в основном крупные твердые частицы, и эффективность очистки газов от них соответственно составляет $77 \dots 78 \dots 77 \dots 75 \%$.

Таким образом было проведено апробирование разработанного комплекса для изучения эффективности очистки газов в каталитических СВС-материалах.

На основании экспериментального апробирования разработанного комплекса с пилотной установкой можно сделать следующие выводы по содержанию главы:

1) разработанный комплекс позволил при идентичных условиях окружающей среды, с одинаковым составом отработавших газов одновременно провести исследования влияния расхода газов на эффективность их очистки в пористых проницаемых СВС-материалах;

2) получены закономерности изменения эффективности очистки от расхода отработавших газов через СВС-каталитические фильтры;

3) подтверждены возможности использования разработанного комплекса при исследовании материалов для очистки газов, выбрасываемых в окружающую среду.

Расход газов с высокой температурой создает тепловой напор на поверхности и в порах СВС-материалов, используемых в качестве каталитических фильтров устройств для очистки отработавших газов. Естественно появляется интерес к определению влияния расхода газов на каталитические свойства материалов.

Испытания, проведенные с образцами каталитических блоков из СВС-материалов на установке, показали, что эффективность катализатора при использовании в составе материалов палладия Pd по снижению выбросов оксидов азота NO_x с отработавшими газами при расходах через КН с каталитическим СВС-блоком $70 \dots 100 \dots 130 \dots 160 \text{ нм}^3/\text{ч}$ составила соответственно $65 \dots 58 \dots 50 \dots 46 \%$. Высокая эффективность очистки газов от NO_x объясняется тем, что температуры отрабо-

тавших газов составляют соответственно 820...855...890...920 К (рисунок 1). Газ пропусклся одновременно через шесть СВС-блоков с различным составом.

Эффективность этого катализатора по снижению выбросов оксида углерода СО при расходах газов в диапазоне 70...100...130...160 нм³/ч остается и высокой характеризуется 88...74...76...76 % соответственно. Температурный диапазон эффективного участия катализатора в процессе доокисления оксида углерода составляет 500...800 К, а эффективность воздействия на процесс снижения выбросов СО можно ожидать от 53...68 % до 85...92 %. В нашем случае в результате проведенных испытаний при всех расходах и значениях температур отработавших газов обеспечивалась высокая эффективность очистки от СО.

Эффективность катализатора Pd по снижению выбросов оксида углерода СО при изменении расхода отработавших газов в диапазоне 70...100...130...160 нм³/ч составила 95...92...91...86 % соответственно. Несмотря на то, что диапазон активного воздействия Pd на доокисление азота лежит в пределах 520...820 К, а температуры газов по внешней скоростной характеристике изменяются в пределах 820...920 К, катализатор продолжает действовать на процессы окисления.

Эффективность этого катализатора по снижению выбросов углеводородов при изменении расхода отработавших газов в диапазоне 70...100...130...160 нм³/ч характеризуется 84...94...96...91 % соответственно. Температурный диапазон наивысшей эффективности катализатора Pd изменяется от 450 до 850 К, а эффективность очистки достигает 92 %.

Рассматривая результаты снижения выбросов твердых частиц с отработавшими газами, следует учитывать, что в принципе все рассматриваемые пористые проницаемые каталитические материалы с одинаковыми пористостью, проницаемостью, извилистостью пор, толщинами стенок и относительными площадями фильтрующей поверхности при одинаковых режимах работы дизеля должны иметь и одинаковую эффективность очистки газов от твердых частиц.

Однако обнаружено, что эффективность очистки отработавших газов при использовании различных катализаторов несколько различается. Это можно объяснить в основном тем, что в присутствии ряда катализаторов уменьшается температура воспламенения

дизельной сажи и последняя полнее выгорает на поверхностях пористых проницаемых блоков нейтрализаторов или сажевых фильтров.

Эффективность катализатора Pd по снижению выбросов твердых частиц при изменении расхода отработавших газов в диапазоне 70...100...130...160 нм³/ч характеризовалась снижением выбросов соответственно 91...87...80...83 % (рисунок 4).

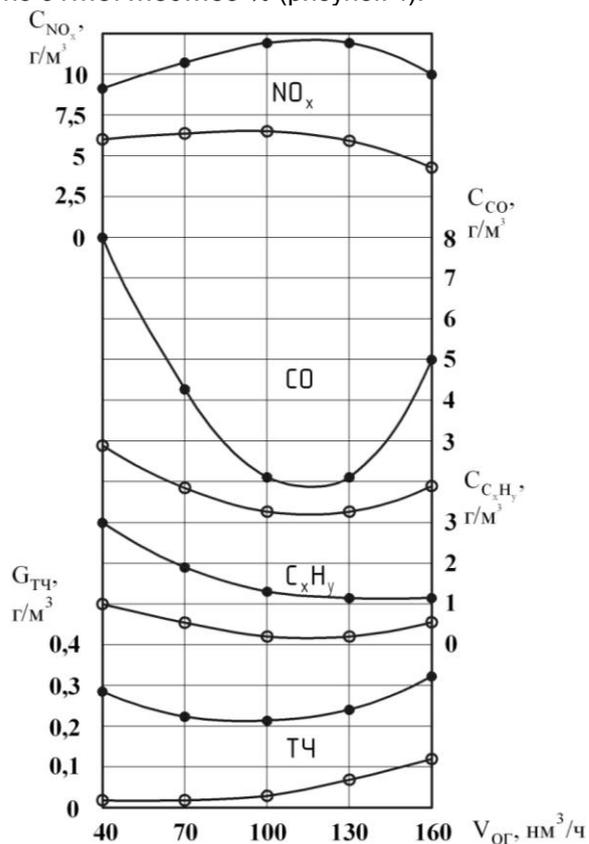


Рисунок 4 – Эффективность очистки отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением палладия Pd в количестве 0,2 % по массе шихты в зависимости от расхода газов: ●-● – без КН; ○-○ – с КН

В результате сравнения эффективности очистки газов от твердых частиц в пористых СВС-блоках на основе Fe-Al с теми же характеристиками установлено повышение качества на 18-20 % при использовании в составе материала палладия Pd.

Родий Rh представляет собой сильный катализатор в процессах окисления продуктов неполного сгорания и восстановления оксидов азота.

Нейтрализаторы с каталитическими материалами, содержащими Rh, имеют самую высокую степень очистки отработавших газов

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ГАЗОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ СВС-БЛОКОВ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДИЗЕЛЕЙ

от оксидов азота. Температура обработавших газов при изменении расхода топлива изменялась от 820 до 925 К и попадала в диапазон эффективной очистки от NO_x в присутствии катализатора Rh. Неизвестными оставались данные о влиянии теплового напора на каталитический СВС-материал на эффективность очистки газов.

В результате испытаний на пилотной установке каталитических материалов было обнаружено, что эффективность катализатора с Rh по снижению выбросов оксидов азота NO_x с обработавшими газами при расходах газов в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составила соответственно 49...52...52...56 % (рисунок 5).

Эффективность этого катализатора по снижению выбросов оксида углерода CO при изменении расхода обработавших газов в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составила соответственно 62...58...76...90 %. Это свидетельствует о росте эффективности и каталитических свойств катализатора, содержащего Rh, с ростом теплового напора на каталитические блоки.

Наибольший эффект повышения каталитических свойств с ростом теплового напора был обнаружен по снижению концентраций углеводородов в составе обработавших газов. Так, при расходах газов в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ снижение выбросов углеводородов происходило на 20...55...89...90 % соответственно.

Этот факт свидетельствует о закономерности, связывающей интенсивность подвода тепла к СВС-материалу с эффективностью окисления углеводородов.

Следует отметить факт увеличения температуры газов после прохождения их через стенку пористого проницаемого СВС-каталитического материала. Это свидетельствует о том, что в присутствии катализаторов происходят реакции доокисления продуктов неполного сгорания. Нами было обнаружено в различной мере увеличение температур для всех испытанных СВС-каталитических материалов. Данные, полученные в ходе испытаний, приведены в таблице 1.

Отдельное внимание необходимо уделить эффективности воздействия на содержание твердых частиц в составе обработавших газов.

По-видимому, Rh способствует снижению температуры воспламенения сажи на поверхностях СВС-каталитических материалов. Этим можно объяснять то, что содержание твердых частиц в обработавших газах значительно снижается, а температура после прохождения через СВС-блок возрастает.

Эффективность этого катализатора по снижению выбросов твердых частиц с обработавшими газами при расходах газов в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составляет соответственно 64...67...63...77 %.

Таблица 1 – Данные об увеличении температур газов при прохождении через стенку СВС-каталитических материалов

| Катализатор в составе СВС-материала | Содержание катализатора, % | Расход обработавших газов, $\text{нм}^3/\text{ч}$ | Температуры, К | | ΔT , изменение, град. |
|-------------------------------------|----------------------------|---|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | | | До каталитического блока | После каталитического блока | |
| Палладий Pd | 0,3 | 153 | 920 | 965 | 45 |
| Родий Rh | 0,1 | 153 | 920 | 960 | 40 |
| Иридий Ir | 0,1 | 153 | 920 | 970 | 50 |
| Комплекс Cu-Cr | 13 | 153 | 920 | 945 | 25 |
| Комплекс Cu-Ni | 19 | 153 | 920 | 945 | 25 |
| Комплекс Cu-Cr-Pd | 13,6 | 153 | 920 | 975 | 55 |

В результате сравнения результатов эффективности очистки газов от твердых частиц в пористых СВС-блоках на основе Fe-Al с теми же характеристиками установлено повышение качества очистки на 10-12 % при использовании в составе материала родия Rh.

Изменение эффективности каталитической очистки было обнаружено и при испытании пористых проницаемых СВС-блоков, при

изготовлении которых в шихту добавлялся иридий. Условия испытания были идентичными как и для блоков с Pd и Rh, что обеспечивалось разработанным комплексом с пилотной установкой.

В результате испытаний пористого проницаемого СВС-материала с содержанием Ir было обнаружено, что эффективность катализатора из СВС-материала с содержанием иридия Ir по снижению выбросов оксидов азо-

та NO_x с отработавшими газами при изменении расхода последних в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составляет соответственно 53...50...49...46 % (рисунок 6).

Нейтрализаторы с каталитическими СВС-блоками, содержащими Ir, обеспечивают высокую степень очистки отработавших газов от оксида углерода CO от 56...72 % до 87...95 % в диапазоне температур 450...950 К. При проведении испытаний изменение температур входило в этот диапазон.

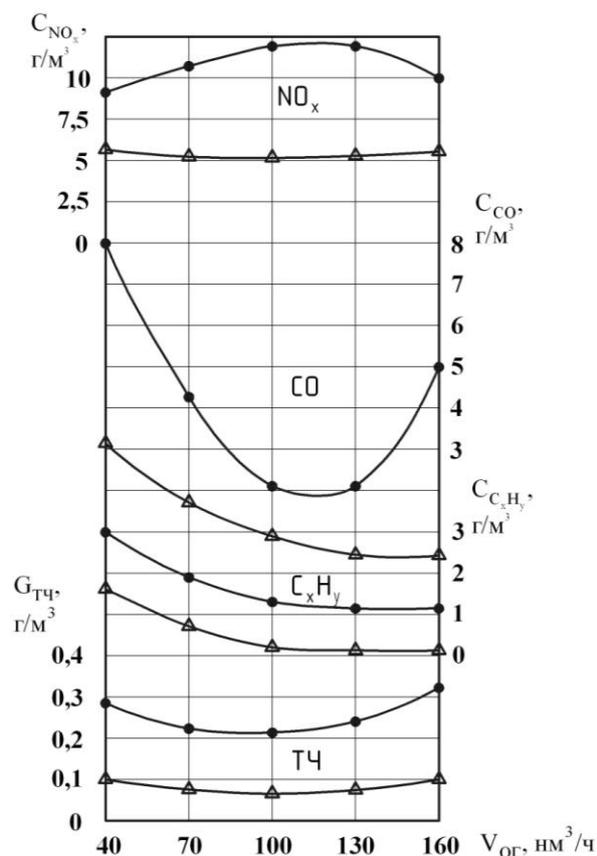


Рисунок 5 – Эффективность очистки отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением родия Rh в количестве 0,1 % по массе шихты в зависимости от расхода газов: ●—● – без КН; ▲—▲ – с КН

Эффективность разработанного катализатора по снижению выбросов оксида углерода CO при изменении расхода отработавших газов в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ характеризуется значениями 49...50...50...50 % соответственно, а некоторые несоответствия в значениях эффективности можно объяснить неидентичностью условий, в частности, неидентичностью содержания кислорода в зоне окисления CO в каталитических СВС-блоках, неидентичностью

составов газов, так как работа на смешевых составах и реальном газе различается.

При изменении расхода отработавших газов в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ катализатор с Ir обеспечивает снижение выбросов C_xH_y соответственно на 90...82...73...67 %.

Характер эффективности объясняется тем, что температура отработавших газов является близкой к температурному диапазону эффективной работы катализатора.

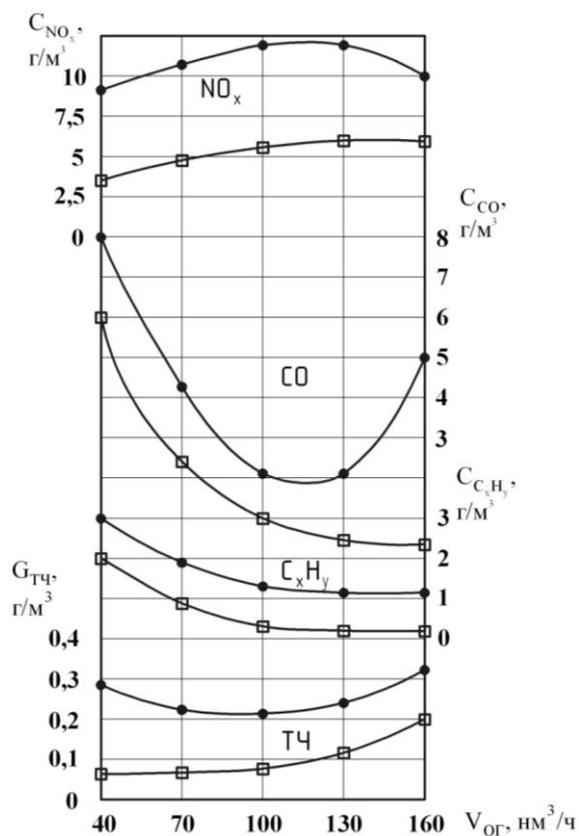


Рисунок 6 – Эффективность очистки отработавших газов дизеля в СВС-каталитических блоках нейтрализатора с добавлением иридия Ir в количестве 0,1 % по массе шихты в зависимости от расхода газов: ●—● – без КН; □—□ – с КН

Проявление каталитических и фильтрующих свойств СВС-материалов при изменении расхода отработавших газов было также проверено на экспериментальном комплексе с пилотной установкой. При этом было обнаружено, что для СВС-материалов с содержанием Ir при изменении расхода газов в диапазоне 70...100...130...160 $\text{нм}^3/\text{ч}$ эффективность очистки газов от твердых частиц составила 85...58...57...44 % соответственно.

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ГАЗОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ СВС-БЛОКОВ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДИЗЕЛЕЙ

В результате сравнения результатов эффективности очистки газов от твердых частиц в пористых СВС-блоках на основе Fe-Al с теми же характеристиками установлено повышение качества очистки на 12-13 % при использовании в составе материала иридия Ir.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков, В. Н. Режим турбулентной фильтрации / В.Н. Волков // Повышение экологич. безопасн. автотракт. техники: сб. статей; под ред д.т.н., проф. А.Л. Новоселова / Академия транспорта РФ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1999. – С. 72-77.

2. Медведев, Ю. С. Новый взгляд на проектирование каталитических нейтрализаторов / Ю.С. Медведев // Двигателестроение. – 2004. – № 2. – С. 23-24.

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. Новоселов, А. Л. Снижение вредных выбросов дизелей / А.Л. Новоселов, А.А. Мельберт, А.А. Жуйкова; под ред. д.т.н., проф. А.Л. Новоселова. – Новосибирск: Наука, 2007. – 139 с.

5. Османов, М. О. Эффективность применения платинового, палладиевого и меднохромового катализаторов для обезвреживания отработавших газов двигателя / М.О. Османов, М.Ю. Султанов, М.С. Беленький // Автомобильная промышленность. – 1973. – № 3. – С. 13-14.

6. Пугач, Р. А. Каталитический нейтрализатор с поперечной системой газораспределения / Р.А. Пугач, А.В. Стороженко, В.И. Пролубников // Повышение экологич. безопасн. автотракт. техники: сб. статей; под ред. д.т.н., профессора, академика А.Л. Новоселова / Академия транспорта РФ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004. – С. 80-83.

7. Смайлис, В. И. Теоретические и экспериментальные основы создания малотоксичных дизелей: дис. докт. техн. наук. – Л: ЛПИ, 1998. – 250 с.

8. A dual-track approach to cleaner exhaust emission // Transp. Eng. – 2002. – Nov. – P. 34.

9. Bartsch Christian Der Metallkatalysatorals Variables System // MTZ: Motortech. Z. – 2004. – 65, № 10. – P. 798-803.

10. Catalytic converters for 2005. // Metal Bull. Mon. – 1999. – June. – P. 59.

11. Xamada, T. Development of non – Ni low H₂O Pt/Rh/CeO₂ TWC Catalyst / T. Xamada, K. Kadano, M. Funabiki // SAE Techn. Pap. Ser. – 1990. – № 900611. – P. 1-8.