

УДК 577.4:621.43.068:66.092.57

Применение содержащих Ni, Cu, Zn, Mn катализаторов на основе алюмокальциевых цементов для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания

Е. З. ГОЛОСМАН¹, Г. И. САЛОМАТИН¹, Т. Н. СМИРНОВА², В. Н. ЕФРЕМОВ¹, В. И. ЯКЕРСОН³¹ОАО “Новомосковский институт азотной промышленности” (ОАО НИАП), ул. Кирова, 11, Новомосковск 301650 (Россия)

E-mail: gez@novomoskovsk.ru

²Научно-исследовательский институт двигателей (НИИД), ул. Новослободская, 37, Москва 125055 (Россия)³Институт органической химии им. Зелинского РАН, Ленинский проспект, 47, Москва 119991 (Россия)

Аннотация

Рассмотрено применение содержащих Ni, Cu, Zn, Mn катализаторов на основе алюмокальциевых цементов в каталитических нейтрализаторах выхлопных газов автомобильного транспорта. Показана возможность промотирования изученных систем как нанесением небольших количеств палладия, так и совместной загрузкой катализаторов, не содержащих палладия и содержащих его небольшие количества.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из важнейших направлений глобальной программы совершенствования экологического состояния окружающей среды – очистка отработавших газов автомобильных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) с использованием каталитических нейтрализаторов. Применяемые для этих целей катализаторы можно условно разделить на три вида, основу которых составляют: а) благородные металлы, б) переходные металлы и их оксиды, в) переходные металлы и их оксиды, промотированные небольшими количествами благородных металлов.

Благодаря высокой степени превращения токсичных компонентов очищаемых газов, широкое распространение во всем мире получили катализаторы на базе благородных металлов, на изготовление которых расходуется только одной платины свыше 40 т в год. Основным недостатком таких каталитических нейтрализаторов состоит в высокой стоимости, обусловленной ценой комплекта нейтрализатора.

Для исследования возможности использования в каталитических нейтрализаторах более дешевых контактов нами были выбраны цементосодержащие катализаторы с добавками оксидов меди, никеля, цинка и марганца. Выбор данных систем основывался на ряде соображений, таких как исключение или минимизация использования благородных металлов; высокая активность в процессах глубокого окисления, используемых в химической промышленности; высокая прочность и термостойкость благодаря использованию алюмокальциевого цемента, что очень важно для контактов, работающих в каталитических нейтрализаторах; широкое использование в различных отраслях химической промышленности и хорошая производственная база для массового производства цементосодержащих катализаторов [1–4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили методом химического смешения и путем гетерогенного ионно-

ТАБЛИЦА 1

Технические характеристики катализаторов НКО-2-3

Характеристика	Марка 1,		Марка 3,	
	таблетки	таблетки	кольца	гранулы
	цилиндрической формы	цилиндрической формы	цилиндрической формы	цилиндрической формы
	темно-серого цвета	темно-серого цвета	темно-серого цвета	темно-серого цвета
Размер, мм:				
диаметр наружный	6.0	6.0	15.0	5.0 ± 1.0
диаметр внутренний	–	–	7.0	–
высота	4.5	4.5	10.0	–
длина, не менее	–	–	–	5.0 ± 1.0
Насыпная плотность, кг/дм ³	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.2
Механическая прочность:				
разрушающее усилие при раздавливании на торец, МПа	35.0 ± 5.0	35.0 ± 5.0	40.0 ± 5.0	–
индекс прочности на раскалывание, кг/мм диаметра гранулы, не менее	–	–	–	0.8
Массовая доля, %, в пересчете на:				
NiO	27.0 ± 4.0	27.0 ± 4.0	27.0 ± 4.0	27.0 ± 4.0
CuO	10.0 ± 2.0	10.0 ± 2.0	9.0 ± 3.5	10.0 ± 2.0
CaO	15.0 ± 3.0	15.0 ± 3.0	12.0 ± 3.0	15.0 ± 3.0
Al ₂ O ₃	46.0 ± 4.0	46.0 ± 4.0	53.0 ± 5.0	46.0 ± 4.0
Термостабильность, °С		750		

го обмена. Глубокое взаимодействие компонентов (гидрокарбонатов никеля и меди с высокоглиноземистым цементом марки “Талюм”) на стадии приготовления позволяет обеспечить стабилизацию дисперсного состояния активного компонента в процессе эксплуатации. Технические характеристики катализаторов НКО-2-3 приведены в табл. 1.

В состав катализатора марки НКО-2-4 введен марганец.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Повышенная реакционная способность компонентов в системе на основе цемента СаО–Al₂O₃ по сравнению с катализаторами на основе Al₂O₃ – это одна из причин торможения образования шпинелей даже при высоких температурах, а значит, и сохранения активного компонента. В процессе формирова-

ния активная фаза находится как в свободном, так и связанном состоянии, поэтому в катализаторах на цементосодержащей основе часть активного компонента восстанавливается сразу, а другая постепенно, в ходе эксплуатации, что в совокупности обуславливает высокую термостабильность и длительный пробег катализаторов. Введение марганецсодержащих компонентов улучшает активность, стабильность и термостабильность катализаторов. Повышение активности обусловлено тем, что оксиды марганца облегчают транспорт кислорода к активным центрам. Стабильность и термостабильность увеличиваются в результате образования соединений марганца с компонентами катализатора, что затрудняет процесс восстановления оксидов меди и никеля и, как следствие, их спекание. По результатам исследования влияния условий приготовления на текстурные, прочностные и каталитические свойства образцов пред-

ложены оптимальные параметры получения катализаторов способом химического смешения и гидротермального синтеза. Испытания катализаторов проводились на стендах Министерства автотранспорта Армении и установках НИИ химии Саратовского госуниверситета.

Стендовые испытания в установках НИИД проводились на одноцилиндровом дизеле Ч 15/16 с анализами отработавших газов до и после нейтрализатора по СО, углеводородам, NO и NO_x [2]. Для сравнения испытывались образцы катализатора АПК-2 (палладий на оксиде алюминия с содержанием палладия 1.8–2.0 %). На этих образцах достигнута высокая эффективность: степень превращения по СО составила 60–80 %, по NO_x – 20–40 %. Никельалюмокальциевый катализатор марки НКО-2-3 без палладия оказался недостаточно высокоэффективным. Вместе с тем термомеханическая прочность катализатора, несмотря на довольно высокую температуру отработавших газов (до 800 °С), была удовлетворительной. После промотирования поверхности катализатора НКО-2-3 небольшим количеством палладия (0.026 %) активность достигла уровня, характерного для катализатора АПК-2. Интересно, что при замене значительной части АПК-2 (до 75 %) в загрузке нейтрализатора на НКО-2-3 высокая эффективность работы нейтрализатора сохраняется.

Более того, после 3–5 ч работы дизеля с одновременной загрузкой НКО-2-3 и АПК-2 активность первого повышается настолько, что в последующем, в ходе испытаний без АПК-2, эффективность нейтрализатора дос-

тигает уровня, как с АПК-2. Предположительно причиной тому может быть образование в реакционной среде летучих поверхностных соединений палладия и перенос их на поверхность НКО-2-3, что приводит к промотированию последней. Аналогичный эффект наблюдался при совместной работе НКО-2-3 не только с АПК-2, но и с катализатором НКО-2-3, промотированным палладием (0.028 % Pd).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования высокопрочной и термостойкой каталитической системы типа НКО-2-3 в каталитических нейтрализаторах, тем более, что для этого есть хорошая производственная база. Для достижения высокой эффективности необходимо либо промотировать поверхность небольшими (на уровне сотых долей процента) количествами палладия либо загружать в нейтрализатор не содержащий палладия катализатор в сочетании с палладийсодержащим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Е. З. Голосман, *Хим. технология*, 12 (2000) 25.
- 2 И. В. Болдырев, Т. Н. Смирнова, Е. З. Голосман, *Двигателестроение*, 8 (1998) 40.
- 3 Е. З. Голосман, *Кинетика и катализ*, 42, 3 (2001) 383.
- 4 В. Н. Ефремов, Е. З. Голосман, *Очистка технологических и выбросных газов на катализаторах, не содержащих драгоценные металлы*, *Вестн. хим. промышленности: Ежекварт. обзор.*, изд. НИИТЭХИМ, Москва, 2003, вып. 2 (26), с. 16–20.