

Катализаторы очистки газовых выбросов дизельных двигателей

С.А. Соловьев^а, А. Бейман^б, В.Н. Павликов^в, Е.П. Гарман^г, Я.П. Курилец^а, А.А. Шамрай^г, И.В. Плещак^г

^аИнститут физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16;

^бПенсильванский государственный университет,
США, 16802-2308, Пенсильвания, Университетский Парк,
Академической городок, стр. 405; факс: 814-863-8892;

^гИнститут проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
Украина, 03142 Киев, ул. Кржижановского, 3; факс: (044) 424-21-31

Представлены результаты исследований синтеза керамических блочных носителей сотовой структуры из кордиерита и разработки на их основе катализаторов очистки газовых выбросов дизельных двигателей. Установлено, что за счет модифицирования вторичного носителя γ - Al_2O_3 оксидами редкоземельных металлов (CeO_2 , La_2O_3 , Nb_2O_5) можно значительно повысить термическую устойчивость покрытия на основе оксида алюминия. Эти соединения также способствуют расширению "окна бифункциональности" платино-палладий-рутениевых катализаторов. Разработанные катализаторы обеспечивают очистку газовых выбросов от монооксида углерода на 94–98 %, от углеводородов – на 95–99 %, от оксидов азота даже в присутствии избыточных концентраций кислорода – на 76–99 %.

Введение жестких ограничений на содержание токсичных веществ в газовых выбросах автотранспортных средств в США (ULEV-стандарты) и государствах Европейского сообщества (EURO-III) обуславливает необходимость создания новых материалов и технологий очистки отработанных газов двигателей внутреннего сгорания [1–3]. Особо актуальна проблема очистки газовых выбросов дизельных двигателей, в первую очередь от оксидов азота и частиц сажи, для которой в настоящее время еще не найдены оптимальные решения.

В отработанных газах содержится значительное количество кислорода. Это создает благоприятные условия для протекания реакций окисления монооксида углерода и углеводородов, однако снижает эффективность катализаторов в процессе очистки отработанных газов от оксидов азота. Следует учитывать, что дальнейшее совершенствование рабочего процесса в дизельных двигателях повлечет за собой уменьшение концентрации восстановителей в отработанных газах, а также снижение их температуры. Поэтому исследования, направленные на создание каталитических композиций, способных селективно восстанавливать оксиды азота в выхлопных газах в присутствии избыточной концентрации кислорода и характеризующейся высокой активностью, представляют не только теоретический, но и практический интерес.

Наиболее эффективным для очистки газов от оксидов азота в присутствии кислорода является метод, основанный на использовании аммиака в качестве восстановителя (СКВ-процесс). Его достаточно часто применяют для очистки газовых выбросов стационарных дизельных двигателей, энергетических установок

(тепловых электростанций и т. п.). Для обезвреживания газовых выбросов транспортных средств в настоящее время исследуется возможность использования аммиака, получаемого из карбамида. Однако, по мнению специалистов [1, 4], такая технология вряд ли будет широко применяться на практике.

В начале 1990-х годов были опубликованы работы, в которых показана возможность проведения процесса селективного восстановления оксидов азота углеводородами даже при большом избытке кислорода на ионообменных цеолитных катализаторах [5–10]. Рядом автомобилестроительных фирм запатентованы каталитические системы, способные восстанавливать оксиды азота в окислительной атмосфере [11, 12].

Наиболее активными среди катализаторов этого типа являются медьзамещенные цеолиты, в присутствии которых высокая степень восстановления оксидов азота углеводородами (до 100 %) достигается при температуре порядка 500 °С [5, 8, 9]. Реакция восстановления оксидов азота на цеолитных катализаторах высокоселективна. Необходимое для ее протекания количество углеводородов лишь немного превышает стехиометрическое [6].

В качестве восстановителя наиболее часто используют пропан или пропилен [5–7], хотя авторами работы [9] показано, что активность окисленных углеводородов (спиртов, альдегидов и др.) примерно такая же, как и пропилена. При использовании этилена реакция восстановления протекает при более низкой температуре – 250–300 °С [8]. Результаты этих работ могут иметь прикладное значение для процессов очистки отработанных газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС), поскольку этилен содержится в выхлопных

газах дизелей в количестве, необходимом для восстановления оксидов азота. Отличительной особенностью ионообменных цеолитных катализаторов является их относительная дешевизна, так как они не содержат платиновых металлов. Однако следует учитывать, что в процессах глубокого окисления цеолитные катализаторы по производительности значительно уступают таковым на основе платиновых металлов [13, 14]. Поэтому для использования цеолитных катализаторов на практике потребуются нейтрализаторы значительных габаритных размеров.

Анализ литературных данных показывает, что катализаторы на основе платины способны обеспечивать конверсию оксидов азота в отработанных газах не более чем на 10–15 %, поскольку концентрация кислорода в них намного выше, нежели у восстановителей [1, 4]. За счет обеспечения поступления из камеры сгорания в нейтрализатор большего количества углеводородов, что достигается соответствующей регулировкой двигателя, можно повысить степень очистки от оксидов азота, но не более чем до 25–30 % [1].

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленных на повышение эффективности катализаторов на основе благородных металлов в процессе обезвреживания отработанных газов дизельных двигателей.

В реакциях восстановления оксидов азота углеводородами наиболее активными являются платиновые катализаторы, а монооксидом углерода – палладиевые [13, 15]. Поэтому следует ожидать, что наибольший эффект очистки отработанных газов дизельных двигателей, содержащих CO и C_mH_n , может быть достигнут при использовании комбинированных платино-палладиевых катализаторов определенного состава. В нем должно учитываться реальное соотношение концентраций компонентов газовых выбросов с восстановительными (монооксид углерода, углеводороды) и окислительными (оксиды азота, кислород) свойствами. Увеличить скорость окислительно-восстановительных процессов с участием оксидов азота можно за счет промотирования платино-палладиевых катализаторов родием или рутением [13, 14], которые характеризуются наибольшей активностью и селективностью среди металлов платиновой группы в отношении данных реакций.

За счет введения добавок некоторых оксидов редкоземельных элементов (ОРЗЭ) можно регулировать каталитические свойства металлов платиновой группы. Наиболее подробно исследовано влияние ОРЗЭ на свойства платины в катализаторах газоочистки [16, 17]. Установлено, что при введении в состав катализатора оксидов церия стабилизируется платина в окисленном состоянии в виде соединений типа $\text{PtO}_x \cdot \text{Me}_n\text{O}_m$. Данный процесс приводит к увеличению как производительности катализатора, так и термической устойчивости активного компонента, что весьма существенно

для катализаторов нейтрализации отработанных газов ДВС. В работах [18–20] отмечена повышенная активность палладиевых катализаторов, содержащих оксиды лантана и церия, в ряде окислительно-восстановительных реакций. Этот эффект обычно связывают с увеличением емкости катализатора по кислороду (OSC) за счет протекания реакции между палладием и твердыми растворами ОРЗЭ, но детальный механизм этого явления не ясен. В некоторых случаях наблюдаемый эффект OSC был настолько значительным, что представляется возможным использовать его для решения практических задач очистки газов от оксидов азота путем восстановления их углеводородами в избытке кислорода [18, 20]. Поэтому модифицирование катализаторов на основе платиновых металлов ОРЗЭ может увеличить эффективность таких каталитических композиций в реакциях восстановления оксидов азота при значительной концентрации кислорода.

Обычно в каталитических нейтрализаторах дизельных двигателей рабочая температура относительно невысокая – до 400–500 °С. Но в условиях повышенных нагрузок, а также в режимах, которые характеризуются увеличенным выбросом несгоревших компонентов моторного топлива, в нейтрализаторах возможно повышение температуры до 700–800 °С. В связи с этим при разработке каталитических нейтрализаторов отработанных газов автотранспортных средств одной из главных задач является обеспечение достаточной термической устойчивости пористой структуры поверхности при повышенных нагрузках на катализатор.

Наиболее перспективной основой катализаторов очистки отработанных газов ДВС являются керамические блочные матрицы сотовой структуры. В то же время исходные блочные носители, которые обычно изготавливают из кордиерита, имеют, как правило, удельную поверхность, не превышающую 0,5 м²/г. Этот фактор усложняет как нанесение активного компонента, так и обеспечение его дисперсности, отвечающей определенным параметрам, на поверхности катализатора. Для создания необходимой пористой структуры на поверхности исходных матриц из керамических материалов применяют метод нанесения вторичного носителя в виде термически и химически устойчивых оксидов или других систем, отличающихся развитой удельной поверхностью. По ряду физико-химических характеристик одним из наиболее перспективных материалов, который может быть применен в качестве вторичного носителя, является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако при температуре выше 600 °С данная форма оксида алюминия переходит в другие кристаллические модификации, которые характеризуются значительно меньшей удельной поверхностью. Оксиды La, Y, Ce и некоторых других редкоземельных элементов способны повышать температуру фазового перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в иные кристаллические модификации с меньшей

удельной поверхностью [21]. Это связывают с образованием высокодисперсных многокомпонентных оксидных систем шпинельного типа. Вместе с тем влияние на указанный процесс различных ОРЗЭ существенно отличается..

В настоящей работе исследования проведены на образцах керамических блоков сотовой структуры из синтетического кордиерита, который был предварительно синтезирован из смеси природных минералов в виде талька, каолинита и оксида алюминия. Исходные минералы подвергли совместному мокрому помолу в шаровой мельнице до образования гомогенной смеси с размером частиц 3–5 мкм. После помола шликер обезвоживали до остаточной влажности 12–15 %, полученную массу экструдировали на вакуум-прессе до брикетов в виде стержней диаметром 5 мм. После сушки при 150 °С брикеты обжигали в течение 4 ч при температуре 1340 °С. Спеки измельчали путем сухого помола в шаровой мельнице до порошка с максимальным размером частиц 20–25 мкм. После смешивания с пластификатором керамическую массу экструдировали для получения полуфабрикатов блоков сотовой структуры. Окончательную термическую обработку керамических блоков проводили при температуре 1320 °С в течение 2 ч. Некоторые свойства полученных керамических носителей катализаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства полученных носителей катализаторов

<i>Керамический материал</i>	
Открытая пористость, %	22–24
Плотность, г/см ³	1,90
Температурный коэффициент расширения 20–800 °С, °С·10 ⁻⁶	1,0–1,2
Предельная рабочая температура, °С	1200
<i>Керамический блок</i>	
Размеры блока, мм	
цилиндрического	$d = 95–100, h = 100–200$
эллиптического	$d_l = 80, d_b = 170, h = 100–200$
Количество каналов в поперечном сечении на 1 см ²	49
Размеры канала, мм	1,0
Толщина перемычки между каналами, мм	0,2
Удельный вес, г/см ³	0,7
Прочность при сжатии, МПа	
вдоль каналов	26
поперек каналов	15

Вторичным носителем служил γ -Al₂O₃, стабилизированный смесью ОРЗЭ (CeO₂, La₂O₃, Nb₂O₃). Использовали соотношение компонентов в смеси ОРЗЭ, обеспечивающее наибольший эффект повышения термостабильности пористой структуры оксида алюминия. В табл. 2 приведены данные, характеризующие порис-

тую структуру керамических блочных матриц сотовой структуры в зависимости от состава вторичного носителя и температуры термической обработки. Величину удельной поверхности образцов определяли по тепло-вой десорбции аргона.

Таблица 2. Генезис удельной поверхности керамических блочных матриц в зависимости от температуры термической обработки

Номер образца	Вторичный носитель, модифицирующие добавки	Удельная поверхность (м ² /г) при температуре термообработки (°С):			
		550 °С	760 °С	900 °С	1100 °С
1	6 % Al ₂ O ₃	8,2	4,6	2,1	0,6
2	10 % Al ₂ O ₃	12,2	7,9	3,3	1,0
3	14 % Al ₂ O ₃	16,5	9,1	4,2	1,3
4	13 % Al ₂ O ₃ + ОРЗЭ	14,2	12,1	9,3	3,0
5	12 % Al ₂ O ₃ + ОРЗЭ	12,0	11,0	9,0	3,0

Из табл. 2 видно, что независимо от содержания оксида алюминия повышение температуры термической обработки образцов до 760 °С снижало удельную поверхность покрытия в 1,7–1,8 раза, до 900 °С – почти в 4 раза (образцы 1–3). При введении в состав покрытия из оксида алюминия модифицирующей добавки в виде ОРЗЭ (образцы 4, 5) термическая стабильность пористой структуры значительно повышалась.

Таким образом, вторичный носитель оксид алюминия, стабилизированный ОРЗЭ, обеспечивает формирование покрытия на керамических блочных матрицах с сотовой структурой, которое характеризуется развитой удельной поверхностью и термической устойчивостью до 900 °С.

Опытные образцы керамических блочных матриц сотовой структуры с предварительно нанесенным покрытием из оксида алюминия, модифицированного редкоземельными металлами, были использованы для изготовления платино-палладий-рутениевых катализаторов с общим содержанием благородных металлов 2,6 г/кг при следующем соотношении компонентов: Pt:Pd:Ru = 2:1:0,2.

Каталитическое покрытие формировали путем последовательного нанесения платиновых металлов. Режим термической обработки подбирали с учетом протекания реакций взаимодействия платиновых металлов с ОРЗЭ, что, согласно данным работ [16, 19], обеспечивало их стабилизацию на поверхности катализатора в виде Meⁿ⁺ и увеличивало термическую устойчивость.

Натурные испытания активности опытных образцов катализаторов проводили на моторном стенде Лаборатории горения Пенсильванского государственного университета (США). Использовали одноцилиндровый дизельный двигатель непрямого впрыска с рабочим объемом 0,9 л. При скорости вращения двигателя 2200 об/мин номинальная мощность составляла 11,2 кВт. Каталитический блок объемом 0,9 л был установ-

лен в трубопроводе выхлопа в специальной кассете, предоставленной компанией "Johnson-Matthey". Среднее значение объемной скорости газового потока составляло 100 тыс. ч⁻¹. Испытания были проведены в реальном режиме работы двигателя. Результаты исследований представлены табл. 3.

Таблица 3. Результаты испытаний катализаторов

Температура, °С	Степень очистки (%) от		
	СО	NO _x	C _x H _y
170	0	30	2
230	9	42	10
280	62	42	40
370	95	95	90
420	96	99	95
450	97	99	99

Из табл. 3 следует, что процесс очистки начинается при температуре 170 °С, а при 420–450 °С достигается практически полное превращение всех удаляемых компонентов. Особое внимание обращает на себя высокая степень очистки газовых выбросов от оксидов азота, поскольку объемная концентрация кислорода в выбросных газах дизельного двигателя находится в пределах 4–6 %.

Продолжительные испытания показали, что со временем эффективность очистки снижается вследствие осаждения частиц сажи: при температуре, развивающейся в нейтрализаторе, сажа не сгорает, а катализатор постепенно насыщается углеродом.

На моторных стендах ПО "Завод им. Малышева" (г. Харьков) были проведены испытания системы каталитической нейтрализации с удалением сажи из отработавших газов дизельного двигателя. Для этого перед каталитическим нейтрализатором устанавливали сажевый фильтр, выполненный в виде блока сотовой структуры из кордиерита с попеременно закрытыми ячейками, что обеспечивало фильтрацию сажи на стенках блока. После забивки сажевого фильтра поток отработанных газов переключали на свежий фильтр, установленный параллельно.

Использовали двухцилиндровый двигатель 2ДТ с рабочим объемом 1,0 л. Объем каталитического блока соответствовал величине рабочего объема двигателя и составлял 1,0 л. Эффективность работы катализатора оценивали по снижению концентрации монооксида углерода и оксидов азота.

Результаты испытаний обобщены и представлены в виде диаграммы (рисунок), из которой видно, что сажевый фильтр обеспечивает уменьшение концентрации сажи в среднем на 65 %. Такая степень очистки от сажи достаточна для устойчивой работы катализатора.

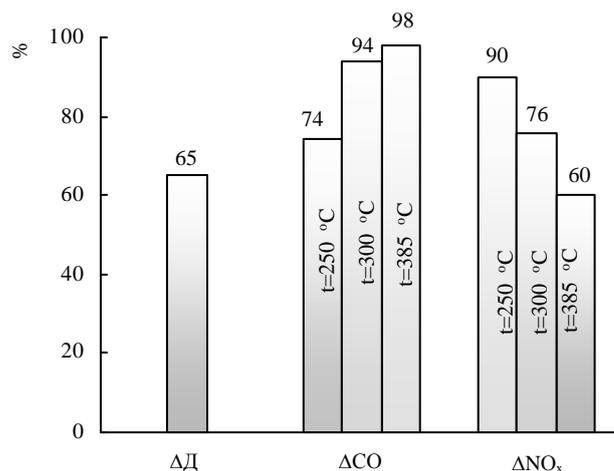


Рис. Степень очистки (%) отработавших газов двигателя 2ДТ при установке сажевого фильтра: ΔД – снижение уровня дымности; ΔСО – уменьшение концентрации монооксида углерода; ΔNO_x – снижение концентрации оксидов азота

С повышением температуры степень очистки газов от монооксида углерода растет и при 300–385 °С катализатор обеспечивает практически полное окисление этой примеси. В процессе очистки от оксидов азота отмечено некоторое снижение эффективности катализатора при повышении температуры. Это может быть связано с тем, что при увеличенных нагрузках на двигатель происходит как повышение температуры отработавших газов, так и увеличение содержания кислорода, объемная концентрация которого у данного типа двигателя достигает 8–10 %.

Таким образом, показано, что за счет введения модифицирующих добавок в виде ОРЗЭ можно значительно повысить термическую устойчивость вторичного носителя на основе γ-Al₂O₃. Эти соединения также способствуют расширению "окна бифункциональности" платино-палладий-рутениевого катализатора в процессе очистки газовых выбросов ДВС, что проявляется в достижении высокой степени очистки от NO_x даже при избыточной концентрации кислорода.

Работа выполнена при поддержке Научно-Технологического Центра в Украине (проект № 1586).

Литература

1. Фаррауто Р.Дж., Хек Р.М., *Кинетика и катализ*, 1998, **39** (5), 646.
2. Berndt M., Landri P. *Catal. Toyday*, 2002, **75**, 17.
3. Fino D., Russo N., Badini C. *EuropaCat-V, Sept.2001*, Limerick, Ireland, Abstracts, Book 3,, 7.P-07.
4. Heck R., Farrauto R., *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Tehnology*, Now-York, Van Nostrand Reinhold, 1995.
5. Iwamoto M.I., Yahiro H., Shundo S. et al., *Appl. Catal. B.*, 1991, **69** (2), 15.

6. Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M. et al., *Ibit*, 1990, **64**, (1), 1–4.
7. Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M. et al., *Ibit*, 1991, **75** (1), 1.
8. Sato S., Yu-u Y., Yahiro H. et al., *Ibit*, 1991, **70** (1), 1.
9. Montreni C.N., Shelef M., *Ibit*, 1992, **1** (1), 1.
10. Орлик С.Н., *Теорет. и эксперим. химия*, 2001, **37** (3), 133.
11. Held W., Ronig A., *Pat.*, 3642018 A1, DE, Publ. 25.06.87.
12. Kramer R., Weser W., Hoffman E. et al., *Pat.*, 3735151 A1 DE, Publ. 21.04.88.
13. Akama H., Matsushita K., *Catal. Surv. Jap.*, 1999, (3), 139.
14. Iwamoto M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 23.
15. Rashidzadeh M., Peyrovi M.H., Mondegarian R., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 2000, **69** (1), 115.
16. Дроздов В.А., Цырульников П.Г., Пестряков А.Н. и др., *Кинетика и катализ*, 1988, **29** (2), 484.
17. Дроздов В.А., Григорьев Е.И., Колосов П.Е. и др., *Там же*. 1988, **30**, (2), 422.
18. Yao H.C., Yo Yao Y.F., *J. Catal.*, 1984, **86** (2), 254.
19. Takeshi Miki, Takao Ogawa, Masaaki Haneda, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94** (9), 6464.
20. Tuti S., Pepe F., Pietrogiaconu D. et al., *EuropaCat-V. Sept.2001*, Limerick, Ireland, Abstracts, Book 3, 7-P-68.
21. Иванова А.С., Мороз Э.М., Полякова Г.А., *Кинетика и катализ*, 1994, **35** (5), 786.

Поступила в редакцию 17 июля 2002 г.

Каталізатори очистки газових викидів дизельних двигунів

С.О. Соловійов^а, А. Бейман^б, В.М. Павліков^с, Є.П. Гармаш^с, Я.П. Курилець^а, О.А. Шамрай^с, І.В. Плєскач^с

^а Інститут фізическої хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України,
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-6216;

^б Пенсильванський державний університет,
США, 16802-2308, Пенсільванія, Університетський Парк,
Академічне містечко, будівля 405; факс: 814-863-8892;

^с Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
Україна, 03142 Київ, вул. Кржижанівського, 3; факс: (044) 424-21-31

Наведено результати досліджень синтезу керамічних блочних носіїв сотової структури із кордієриту і розробки на їх основі каталізаторів очистки газових викидів дизельних двигунів. Встановлено, що за рахунок модифікування вторинного носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидами рідкісноземельних металів (CeO_2 , La_2O_3 , Nb_2O_5) можна істотно підвищити термічну стійкість покриття на основі оксиду алюмінію. Ці сполуки також сприяють розширенню "вікна біфункціональності" платино-паладій-рутенієвих каталізаторів. Розроблені каталізатори забезпечують очистку газових викидів від монооксиду вуглецю на 94–98 %, від вуглеводнів – на 95–99 %, від оксидів азоту навіть за наявності надлишкових концентрацій кисню – на 76–99 %.

Diesel gaseous exhaust clearing catalysts

S.A. Soloviov^a, A. Boehman^b, V.N. Pavlikov^c, E.P. Garmash^c, J.P. Kurilets^a, A.A. Shamray^c, I.V. Pleskach^c

^a L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
31, Prosp. Nauky, Kyiv, 03039, Ukraine, Fax: (044) 265-6216;

^b The Pennsylvania State University, 405 Academic Activities Bldg. University Park,
PA 16802-2308, USA, Fax: 814-863-8892;

^c I.M. Francevich Institute for Problems of Materials Science National Academy of Sciences of
Ukraine,
3, Krzhizhanovsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine; Fax: (044) 444-2131

The results of investigations on synthesis of ceramic monolytic carriers with cellular structure from cordierite and development on their basis of catalysts for diesel gaseous exhausts clearing are given. It has been ascertained that due to the modifying of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a secondary carrier by oxides of rare-earth metals (CeO_2 , La_2O_3 , Nb_2O_5) it is possible to increase essentially thermal stability of an aluminum oxide coat. These compositions also promote expansion of "bifunctionality window" of platinum-palladium-ruthenium catalysts. The results of bench tests have shown that the developed catalysts provide clearing gaseous exhausts from carbon monoxide up to 94–98 %, from hydrocarbons on 95–99 %, from nitrogen oxides up to 76–99 % even at the presence of oxygen excess concentrations.