

А.А.Остроушко, А.Е.Удилов, В.И.Миняев
Уральский университет им.А.М.Горького, г.Екатеринбург
А.М.Макаров
Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург
В.И.Дейнеженко
Управление «Энергогазремонт» АО «Уралтрансгаз», г.Екатеринбург

УДК 504.3.054(66+629)

РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И УСТРОЙСТВ ДЛЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТОКСИЧНЫМИ ВЫБРОСАМИ

Показана перспективность использования для очистки отходящих газов катализаторов на основе металлических пеноматериалов и сложнооксидных активных покрытий. Созданы и прошли успешные испытания экономичные термokatалитические нейтрализаторы вредных веществ химических производств, например, для дожигания нитрила акриловой кислоты, крезол и других органических соединений. Разработаны и испытаны нейтрализаторы выхлопов двигателей дизельного и карбюраторного типов, работающих на жидком и газообразном моторном топливе. Катализаторы существенно снижа-

ют выбросы монооксида углерода, сажи, оксидов азота. Ведется поиск новых каталитических композиций. Создан новый эффективный осушитель природного газа для обеспечения бесперебойной работы транспорта, использующего экологически менее опасное газовое топливо в зимний период.

The perspective of using catalysts on the base of metal cellular-body and complex-oxide active coatings for cleaning waste-gases in different industries and on transport was demonstrated. There were created and successfully tested efficient thermo-catalytic neutralizers of harmful substances of chemical productions, for example, for afterburning acrylonitrile, cresol and other organic compounds. The exhausts neutralizers of diesels and Otto engines working with liquid transportation and gas fuel were designed and tested. The catalysts essentially reduce exhausts of carbon mono-oxide, fuel soot, oxides of nitrogen. The searching for new catalytic compositions and perfecting of their technique are being done. The new effective absorption drier of natural gas was created. It was carried on for support of uninterrupted operation of transport, which uses ecologically less dangerous gas fuel, in winter period.

Термокаталитические методы очистки промышленных газовых выбросов, выхлопов транспортных средств и других устройств на основе двигателей внутреннего сгорания находят все более широкое практическое применение. Они позволяют осуществлять глубокое комплексное окисление токсичных органических веществ различных классов, сажи и монооксида углерода, восстановление оксидов азота. Перспективы использования термокаталитических устройств в разных отраслях промышленности определяют необходимость разработок, направленных на снижение стоимости каталитических материалов, усовершенствование технологии их изготовления, повышение эффективности очистки газов. В этом плане следует обратить внимание на экономичные оксидные и сложнооксидные платинозамещающие катализаторы, например, со структурой типа перовскита на носителях, обеспечивающих хороший контакт с каталитическим покрытием при невысоком сопротивлении газовому потоку. Назовем в качестве примера сложнооксидные каталитические композиции, содержащие лантан, переходные металлы типа марганца, кобальта и другие допирующие элементы*, с носителями на базе высокопористых ячеистых материалов.

На пилотной установке производства «Акрилат» Пермского завода им. С.М.Кирова были использованы катализаторы на основе пористых носителей с переходным слоем на

основе оксида алюминия и перовскитной композиции, допированной серебром, обеспечивающие дожигание 98 % нитрила акриловой кислоты при 290-340 °С**. Двухлетний цикл испытаний показал устойчивость катализаторов к рабочей среде и стабильность их характеристик. В настоящее время изготовлена установка нейтрализации органических веществ, включая нитрил акриловой кислоты, с использованием еще более стабильных катализаторов на металлической основе, выдерживающей перепады температуры и термоудары в ходе эксплуатации. Проведены лабораторные испытания новых композиций с целью определения оптимального соотношения цены и качества. Были получены катализаторы без переходных слоев носитель каталитическое покрытие из экономнолегированных активных компонентов, например, содержащих калий, стронций или полученных из неразделенной смеси редкоземельных элементов (РЗЭ). Исследованы дополнительно реакции глубокого окисления разных классов органических веществ, в частности паров технической смеси крезолов. Показана принципиальная работоспособность новых достаточно дешевых композиций, которые могут быть использованы для первичной очистки газов, содержащих значительное количество токсичных компонентов, что в целом повышает экономичность процессов.

* Остроушко А.А. Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитов $ABO_{3\pm y}$ (где $A = La, Sr, Ag$; $B = Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V$) / А.А.Остроушко, Э.Шуберт, Л.И.Журавлева и др. // Журнал прикладной химии. 2000. Т.73. Вып. 8.

** Остроушко А.А. Опытное производство и испытания каталитических нейтрализаторов отходящих газов промышленных производств, теплоэнергетики, автотранспорта / А.А.Остроушко, А.М.Макаров // Экология и рациональное природопользование: Сб. статей / Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 2000.

Проведены испытания опытной партии катализаторов, установленных в каналах вентиляции печей термообработки (фирма «Аверон. Медицинская техника») для дожигания органических веществ, выделяющихся при изготовлении зубопротезных материалов. Установлено, что уровень очистки позволяет обойтись без общей вытяжной вентиляции в рабочей зоне, так как содержание суммы вредных примесей после каталитической очистки не превышает ПДК.

Для первичной и тонкой очистки отходящих газов от монооксида углерода (угарного газа) получены две новых композиции. Активный компонент первой состоит преимущественно из манганитов неразделенной смеси РЗЭ и стоит в несколько раз меньше, чем базовый манганит лантана. Вторая композиция на основе оксида железа и микроколичеств благородных металлов проявляет достаточно высокую каталитическую активность уже при 50-70 °С.

Одним из направлений снижения экологического ущерба от эксплуатации транспортных средств и других мобильных и стационарных двигателей внутреннего сгорания является их перевод на газовое топливо с использованием газобаллонных установок для сжиженного и сжатого газа или питания от магистрального газопровода. При сгорании газового топлива выделяется значительно меньшее количество вредных веществ по сравнению с выбросами от двигателей на жидком моторном топливе, что в сочетании с каталитической нейтрализацией выхлопных газов обеспечивает весьма высокую экологичность двигателей разного типа. Предварительные испытания показали, что присутствие нейтрализатора дополнительно снижает содержание монооксида углерода и оксида азота на 90 и 60 % соответственно при работе на сжатом или магистральном природном газе. В настоящее время изготовлен и установлен для испытаний блок нейтрализации выхлопных газов двигателя ЗИЛ-157К (карбюраторного типа) объемом 5,55 л, обеспечивающий

автономную работу автозаправочной газонаполнительной станции.

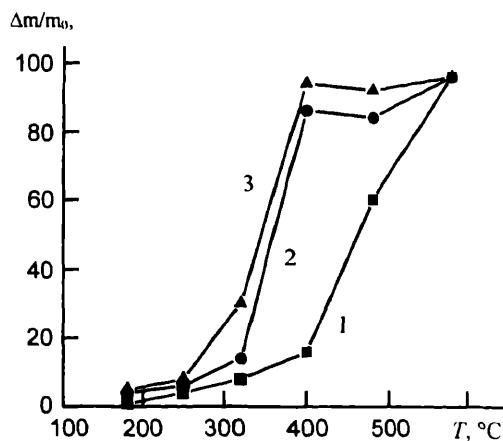
В комплексе мероприятий по переводу транспорта на газовое топливо решается и проблема устойчивой работы двигателей в зимний период, которой мешает конденсация и замерзание влаги в топливном тракте и питающем оборудовании. До настоящего времени осушка газа на автозаправочных станциях проводилась при помощи адсорбционных устройств на базе цеолитов, которые достаточно энергоемки и сложны в эксплуатации, так как работают в периодическом режиме ввиду необходимости регенерации поглотителя после насыщения влагой. Разработан и успешно внедряется высокоэффективный адсорбционный сернокислотный осушитель непрерывного действия, в котором процессы поглощения влаги и электролитической регенерации поглотителя протекают одновременно. В настоящее время изготовлено устройство, рассчитанное на 450 м³ сжатого газа в час. Конструкция осушителя предотвращает вынос серной кислоты и загрязнение ею окружающей среды.

При эксплуатации двигателей внутреннего сгорания на жидком углеводородном топливе содержание сажи в выхлопах повышается. Доказана возможность каталитического дожигания сажи с одновременным снижением уровня содержания оксидов азота за счет их участия в окислении углерода. В этом направлении изучены каталитические композиции на базе ванадата лантана-цезия, промотированного сульфатом цезия. Каталитические нейтрализаторы могут работать в непрерывном и периодическом режимах, когда часть каналов устройства используется для поглощения сажи, а оставшиеся – для ее регенерации. В ходе лабораторного моделирования показано, что указанные катализаторы действительно активизируют процессы окисления и удаления сажи (см. рисунок). При температурах 300-400 °С регенерация протекает в течение приемлемого времени. При испытаниях каталитических блоков дожигания сажи на тепловозе ЧМЭ-3 на реостатном стенде по восьми-

ступенчатому циклу с нагрузками от 350 до 780 мин⁻¹ дымность выхлопов снижалась до 40-50 % а содержание оксидов азота до 80 %. Для стендовых испытаний подготовлены каталитические элементы комбинированного нейтрализатора комплексной очистки выхлопных газов дизельного двигателя ЯМЗ-240.

В целях совершенствования технологии получения катализаторов проведены исследования зависимости размеров и свойств перовскитных наночастиц от условий синтеза, например в системе La-Mn-O с введением допирующих элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ и CRDF (проект REC-005).



Каталитическая активность $\text{Cs}_x\text{La}_{1-x}\text{VO}_{4-y}$ в реакции окисления углерода. Время экспозиции 20 мин

1, 2 и 3 – относительная убыль массы углерода $\Delta m/m_0$ в отсутствии катализатора, в смеси с катализатором в отношении 1 : 4 и в смеси с катализатором, промотированным Cs_2SO_4 (5 %) соответственно