

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. Л. ВАРШАВСКИЙ, Р. В. МАЛОВ, В. Г. ЧАЛАБОВ, В. В. ГОНЧАРОВ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ
КАРБЮРАТОРНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ НА АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ
ЭЛЕМЕНТАХ. ВЫПОЛНЕННЫХ В ФОРМЕ ШАРИКОВ

Одним из методов частичного обезвреживания отработавших газов карбюраторных двигателей от токсичных составляющих является окисление на катализаторе содержащихся в них продуктов неполного горения углеводородных топлив. К последним следует отнести: окись углерода и в относительно небольших количествах — альдегиды (формальдегид, акролеин и др.), углеводороды и канцерогенные вещества (3, 4 бензпирен.). Дожигание малого количества окиси углерода на катализаторе может быть разделено на три последовательно идущих процесса: диффузии молекул СО к поверхности катализатора, каталитическое окисление СО в СО₂, диффузия молекул СО₂ в окружающее пространство. При непрерывном дожигании окиси углерода все эти процессы идут одновременно. Для описания закономерностей этих процессов может быть использован метод квазистационарного рассмотрения процесса. Он приближенно полагает независимость условий диффузии от протекания химических реакций при равнодоступности всех участков поверхности катализатора для реагирующих компонентов. Этот метод предложен и разработан Д. А. Франк-Каменецким [1]. Сущность его заключается в приравнивании диффузионного потока количеству химически реагирующего вещества. Она определяется функцией от его концентрации у поверхности реакции, и свою очередь заданной закономерностями истинной химической кинетики. Это условие может быть выражено формулой:

$$q = \beta_c (C_a - C_f) = f(C_f), \quad (1)$$

где q — диффузионный поток, т. е. количество вещества переносимое через единицу поверхности за единицу времени;

β_c — константа скорости диффузии, отнесенная к разности концентраций;

C_a, C_f — концентрации реагирующего компонента в окружающей среде и на поверхности реакции, соответственно.

Значение константы скорости диффузии здесь может быть найдено из экспериментальных данных путем обобщения их методом

теории подобия с использованием критериев Шервуда или Маргулиса, соответственно равных:

$$Sh = \frac{\lambda_c d}{k_c}; \quad M = \frac{P_c}{W}, \quad (2)$$

где d — определяющий размер;

k_c — коэффициент диффузии, отнесенный к градиенту концентраций, определяемый законом Фика;

W — линейная скорость потока.

Рассмотренный метод применим в случае, когда реагирующее вещество разбавлено большим количеством инертного газа (при $C_a = 1000\%$ по объему, диффузионное „сопротивление“ равно нулю) и когда все точки поверхности реакции равнодоступны для него. Скорость реакции на пористом или порошкообразном материале складывается из скоростей на различных участках поверхности, характеризующихся различной доступностью по отношению к диффузии. Однако, метод равнодоступной поверхности, вероятно, может быть применен и в случае протекания реакции на пористом материале, если допустить, что реакционной поверхностью является внешняя поверхность материала, без учета отверстий пор. Для платиновых катализаторов поверхность внутри зерен в несколько тысяч раз превышает наружную поверхность и такое допущение возможно. Расчет необходимого количества платинового катализатора для окисления определенного объема окиси углерода даст несколько завышенные результаты. Однако, для случаев необходимости гарантированной эффективности окисления окиси углерода подобное обстоятельство не должно играть решающей роли. К такому случаю, в частности, относится дожигание на катализаторе окиси углерода в нейтрализаторах. Нужно отметить здесь, что не следует ожидать очень большого превышения расчетного количества катализатора над необходимым, так как помимо окиси углерода на нем происходит окисление других продуктов неполного сгорания углеводородных топлив. Кроме того, при нанесении платины на пористый носитель технологически трудно осадить ее на всей поверхности пор.

Расчет нейтрализатора сводится к определению необходимого количества катализатора для окисления заданного расхода через него основного токсического компонента (у карбюраторного двигателя таким является окись углерода) при обеспечении процесса необходимым количеством кислорода. Если предположить протекание процесса в диффузионной области, то для расчета необходимо знать экспериментальную закономерность, определяющую скорость транспортировки реагирующего компонента к поверхности катализатора. В случае очень низких температур газа или при недостатке кислорода процесс скачкообразно должен перейти из области внешней диффузии в область химической кинетики, что сразу будет заметно по результатам эксперимента. Однако, при работе нейтрализатора опасаться этого не

следует, так как необходимая для течения процесса высокая температура отработавших газов будет поддерживаться за счет экзотермичности реакций окисления, а обеспечение реакции достаточным количеством кислорода всегда может быть достигнуто путем соответствующего разбавления смеси воздухом. Необходимо только в начале реакции обеспечить температуру, соответствующую диффузионному режиму ее течения.

Для определенных геометрических и физических условий опыта экспериментальная зависимость, определяющая скорость диффузии, хорошо выражается следующим уравнением

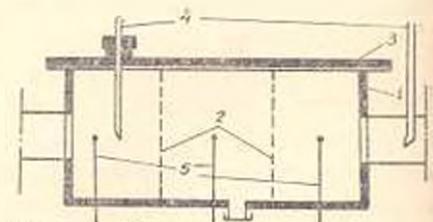
$$Sh = AR^{0.5} \quad (3)$$

Для получения критериального уравнения были проведены специальные исследования на установке состоящей из двух линий, одна из которых использовалась для исследования небольших объемов катализатора в больших интервалах изменения объемных скоростей течения газа, другая предназначалась для исследования степени нейтрализации всего количества обработавших газов двигателя. Генератором газа являлся карбюраторный двигатель модели „МЗМА-407“. Катализатор засыпался между двумя сетками из нержавеющей стали в реактор, установленный в корпусе 1 (рис. 1).

Изменение объемной скорости течения газа через катализатор производилось изменением объема засыпаемого катализатора. Катализатором служила платина, нанесенная на шарики из Al_2O_3 диаметром от 3,0 до 5,0 мм. На изготовление 1 кг каталитических элементов расходовалось 1 г платины. Каталитические элементы изготавливались по технологии, разработанной Физико-химическим институтом им. Карпова. Испытывалось 2 вида каталитических элементов, отличающихся друг от друга глубиной индернения в поры носителя платины.

На рис. 2 представлены результаты опытов с первым из названных типов каталитических элементов, с платиной, расположенной ближе к поверхности обработанные в координатах $a = f(t)$. Здесь $a = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100$ (6) — выраженная в процентах каталитическая активность; C_0, C_1 — концентрации окиси углерода до и после реактора; t — температура газа до реактора.

Опыты были проведены при постоянном начальном содержании CO в 3—4% по объему и трех различных объемных скоростях. Из рассмотрения графика следует, что до 200°C имеет место кинетическая область течения реакций. При температурах газа, больших 300°C оп-



1 Корпус; 2 Сетка реактора; 3 Крышка; 4 Трубки отбора проб; 5 Термометра

Рис. 1. Схема реактора. 1—Корпус; 2—Сетка реактора; 3—Крышка; 4—Трубки отбора проб; 5—Термометра.

ределяющим фактором уже является диффузия компонентов к активным центрам реакции. Интервал температур от 200 до 300°C, по-видимому, относится к переходной области. Так как с увеличением

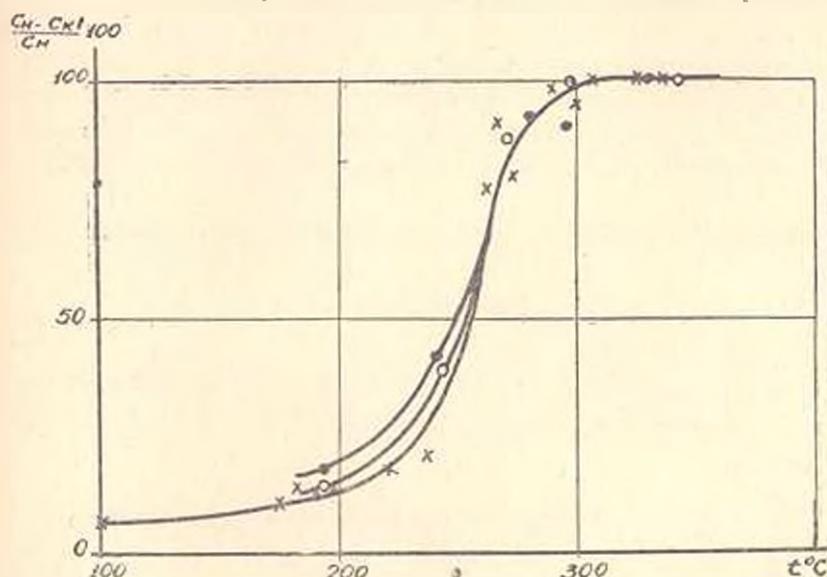


Рис. 2.— Обезвреживание отработавших газов от окиси углерода на каталитических элементах 1-го типа. X Объемная скорость $47,5 \times 10^3 \text{ час}^{-1}$, содержание CO 3—4%; O Объемная скорость $63,5 \times 10^3 \text{ час}^{-1}$, содержание CO 3—4%; ● Объемная скорость $120 \times 10^3 \text{ час}^{-1}$, содержание CO 2,7%.

объемной скорости кривые в переходной области смещаются вверх, есть основание предполагать, что диффузионная область относится к области внешней диффузии и «рабочими» активными центрами являются только частицы платины, расположенные вблизи поверхности каталитических элементов.

Если то же количество платины нанести на поверхность носителя таким образом, чтобы часть ее разместить более глубоко в зернах (как это имело место во втором типе из испытанных каталитических элементов), то вероятно, механизм реакций меняется и переходит в область внутренней диффузии. Это доказывается графиком, представленном на рис. 3, где приведены аналогичные рассмотренным зависимости, полученные на втором типе каталитических элементов. С увеличением объемной скорости течения газа кривая в этом случае смещается вниз, начало и конец переходной области сдвигаются в сторону больших температур из-за трудности транспортировки молекул CO к активным центрам, расположенным внутри пор.

На рис. 4 приведена зависимость критерия Sh от критерия Re в логарифмических координатах. Крестикки соответствуют данным отдельных опытов, точки — средним из 3-х—6-ти опытов. Все опыты относятся к случаю, когда каталитическая активность составляла 95—100%, т. е. к числу диффузионной области течения реакций. Вхо-

дающая в выражение для критерия Рейнольдса скорость газа бралась по полному сечению реактора, без учета сечения, занятого каталитическими элементами. За определяющий размер принят средний диаметр каталитических элементов, за поверхность диффузии—суммарная наружная поверхность всех элементов. Все данные вычислялись при средней арифметической температуре из температур: до реактора, в реакторе и после реактора. Предполагалось, что на поверхности каталитических элементов концентрация окиси углерода равна нулю.

Приведенные данные опытов соответствуют критериальному уравнению

$$Sh = 0,05 Re^{0,7} \quad (4)$$

действительному в области $80 \leq Re \leq 400$.

По этому уравнению было установлено, что количество каталитических элементов для нейтрализатора отработавших газов двига-

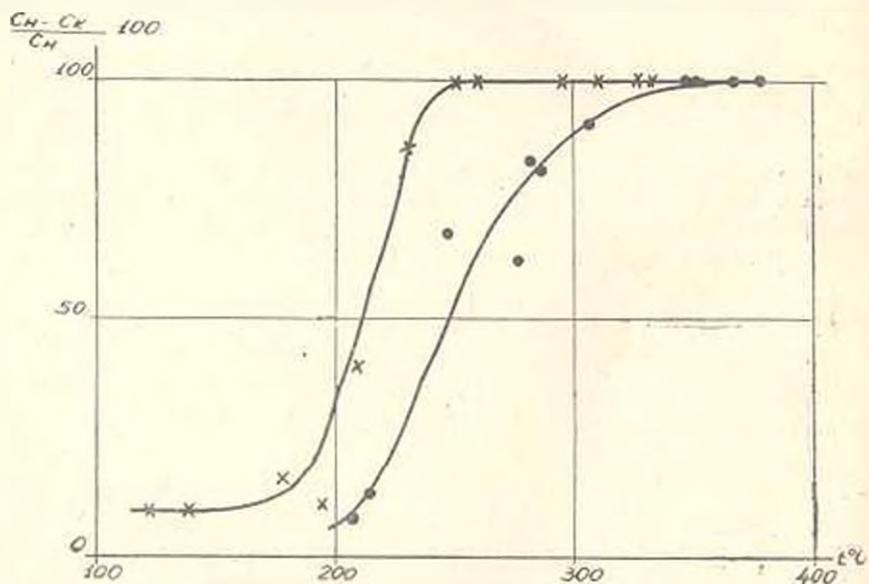


Рис. 3. Обезвреживание отработавших газов от окиси углерода на каталитических элементах 2-го типа. × Объемная скорость 51×10^3 час⁻¹, содержание CO 2—3%. ● Объемная скорость 106×10^3 час⁻¹, содержание CO 1—2%.

теля ГАЗ—51 равно 2,5 литрам. С этим количеством катализатора был сконструирован нейтрализатор кассетного типа, который испытывался на автомобиле ГАЗ—51. Результаты испытаний представлены в табл. 1. Из анализа работы нейтрализатора следует, что с его помощью отработавшие газы очищаются полностью от окиси углерода, альдегидов, на 91—96% от углеводородов и на 25—80% от окислов азота.

На основании произведенного анализа могут быть сделаны следующие выводы:

Таблица 1

| Режим работы автомобиля | Температура газов °С | | Содержание в газах | | | | | | | | | | | | Степень очистки в % | | | |
|---|-------------------------|---------|--------------------|------------------|------|--------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|------|--------|-------------------------|-----------------------|------------------------|-----|--------------------|------------------|
| | до Н | после Н | до нейтрализатора | | | | | | после нейтрализатора | | | | | | CO | А | углеводо- родов | окислов азота |
| | | | CO ₂ % | O ₂ % | CO % | А мг/л | углеводо- родов мг/л | окислов азота мг/л | O ₂ % | CO ₂ % | CO % | А мг/л | углеводо- родов мг/л | окислов азота мг/л | | | | |
| Хозостой ход, ми- нимальные обо- роты коленчатого вала | 240 | 540 | 6,5 | 4,1 | 7,0 | 0,025 | 8,26 | 0,0 | 7,4 | 9,0 | 0,1 | 0,0 | 0,53 | 0,0 | 100 | 100 | 94 | — |
| Скорость 15 км/час без груза | 360 | 560 | 9,5 | 0,5 | 6,5 | 0,0 | 6,86 | 0,75 | 3,0 | 12,5 | 0,0 | 0,0 | 0,52 | 0,24 | 100 | — | 93 | 68 |
| Скорость 30 км/час без груза | 400 | 430 | 9,5 | 1,0 | 5,0 | 0,0 | 6,14 | 0,32 | 2,5 | 12,5 | 0,0 | 0,0 | 0,47 | 0,24 | 100 | — | 93 | 25 |
| Скорость 15 км/час груз 1,2 т | 380 | 580 | 8,5 | 1,0 | 7,7 | 0,0 | 12,50 | — | 6,3 | 10,0 | 0,0 | 0,0 | 0,47 | 0,24 | 100 | — | 96 | — |
| Скорость 30 км/час груз 1,2 т | 480 | 480 | 11,5 | 0,7 | 3,1 | 0,0 | 5,85 | 1,26 | 4,3 | 11,2 | 0,0 | 0,0 | 0,56 | 0,24 | 100 | — | 91 | 81 |

Примечания: Окислы азота даны в пересчете на N₂O₅, углеводороды — на CH₄, альдегиды — на формальдегид. Н — нейтрализатор; А — альдегиды.

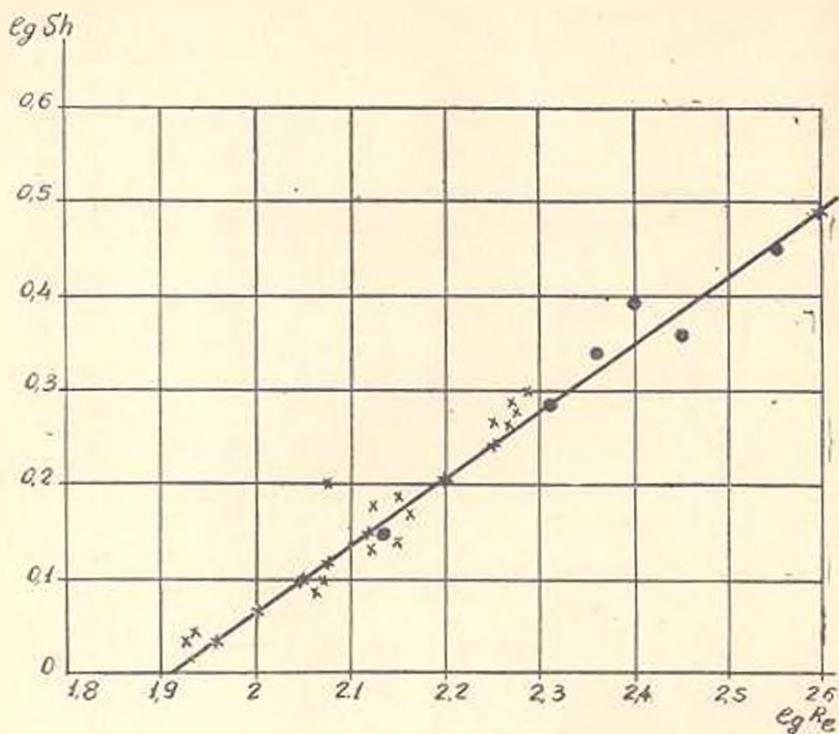


Рис. 4.—Массовые при нейтрализации окиси углерода на алюмоплатиновом катализаторе с элементами, выполненными в форме шариков.

1. Количественное описание закономерностей, имеющих место при нейтрализации окиси углерода, содержащейся в отработавших газах карбюраторного двигателя, на алюмоплатиновом катализаторе, с элементами, выполненными в форме шариков, может быть выполнено методом равнодоступной поверхности, разработанным Д. А. Франк-Каменецким. Алюмо-платиновый катализатор в этом случае работает до температур газа в 200°C в кинетической области, при температурах, больших 300°C — в диффузионной.

2. Расчет количества каталитических элементов, необходимых для полного обезвреживания отработавших газов от окиси углерода, может быть произведен по формуле (4). Нейтрализатор, рассчитанный с применением этой формулы обеспечил полную очистку газов от окиси углерода на всех режимах работы автомобиля ГАЗ-51.

Ի. Լ. ՎԱՐՇԱՎՍԻԻ, Թ. Վ. ԻՄԱՆՎ. Վ. Գ. ՉԱԼԱՌՈՎ, Վ. Վ. ԳՈՆՉԱՐՈՎ

ԿԱՐՐՈՒՐԱՏՈՐԱՅԻՆ ՇԱՐԻԻՉԻ ԱՇԽԱՏԱՆՔԻՅ ԳՈՅԱՑԱՍ ԳԱՋՆՐԻ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՄԱՔՐՈՒՄՈՒ ԱՍԽԱՆՆԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻՅ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Կարբուրատորային շարժիչը աշխատանքից պոչացած ածխածնի օքսիդներից և այլ գազերից մասնակիորեն վեասադերձ անելու համար աշխատանքում կիրառվել է կվազիստացիոնար պլոտյեսի վերանայման մեթոդը, որը մշակվել է Գ. Ա. Ֆրանկ-Կամենեցկու կողմից:

Այդ մեթոդը կատալիզատորի մակերեսի բոլոր հտադածների հավասարամատչելիության ղեկըում թիմիական սեակցիայի ընթացքում նախատեսնում է դիֆուզիայի պայմանի մոտավոր անկախություն հակազդող կոմպոնենտների համար: Նրա էությունը կայանում է թիմիական հակազդող նյութի դիֆուզիոն հոսքի հավասարեցման մեջ, որը տարրերում է ֆունկցիան նրա մակերեսի սեակցիայի խտությունից, ելնում է թիմիական կինեաիկայի իրական օքսիաչափությունից:

Ստացված կրիտերիալ հավասարումը թույլ է տվել նախադժի կասետային աիպի շեպրացուցիչ, որի օգնությամբ աշխատեցված գուղը լրիվ մաքրվում է ածխածնի օքսիդից, ալդենիդից, 91—96% -ով ածխածնի ջրածնից, 25—30% -ով ազոտի օքսիդից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Դ. Ա. Փրանկ-Կամենեցկий. Журнал физической химии, 13, 756, 1939.
2. Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин под общей ред. Л. Н. Мартенса, т. V, М., 1930.
3. Эккерт Э. и Дрейк Р. „Тепло и массообмен“. Госэнергоиздат, 1961.