

**Ненастина Т.А.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, **Сахненко Н.Д.<sup>2</sup>**, докт. техн. наук, проф., **Ведь М.В.<sup>2</sup>**, докт. техн. наук, проф., **Свашенко Ю.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> **Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Харьков**

ул. Петровского, 25, 61002 Харьков, Украина, e-mail: chemistrykhadi.kharkov.ua

<sup>2</sup> **Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков**

ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина

## **Каталитическая активность палладийсодержащих покрытий в реакциях нейтрализации выхлопных газов двигателя внутреннего сгорания**

Проанализированы особенности очистки техногенных газовых выбросов от углеводородов, оксидов азота и углерода с использованием каталитических нейтрализаторов. Предложено использовать в качестве каталитических материалов сплавы палладий-никель. Показана высокая эффективность каталитической активности палладийсодержащих сплавов (Ni в сплаве до 20 %) в процессах обезвреживания вредных примесей в газовых выбросах. Установлено, что с повышением толщины покрытия время работы покрытий увеличивается, однако степень очистки выхлопных газов остается неизменной. *Библ. 8, рис. 2, табл. 1.*

**Ключевые слова:** сплавы палладий-никель, каталитическая активность, газофазные реакции, беспламенное окисление бензола.

### **Постановка проблемы**

Увеличивающееся потребление топлива в энергетике, в различных отраслях промышленности и на транспорте приводит к росту объема поступающих в атмосферу вредных веществ. Уровень загрязнения городов значительно превышает допустимые нормативные пределы за счет выбросов в атмосферу вредных веществ с выхлопными газами автомобильного автотранспорта [1].

Процесс очистки газовых выбросов может быть основан на адсорбционном, абсорбционном и каталитическом методах. Наиболее эффективным инструментом обезвреживания загрязняющих веществ до уровня предельно допустимых концентраций являются каталитические реакции с использованием высокоактивных катализаторов.

Нанесенные металлические катализаторы составляют одну из важнейших групп гетерогенных катализаторов [2]. По числу проводимых на них процессов, разнообразных конвертируемых субстратов, важности и совокупной стоимости конечных продуктов внутри этой группы выделяют катализаторы, содержащие благородные металлы. Однако, металлы платиновой группы дефицитны и имеют высокую себестоимость, поэтому усилия исследователей

направлены на снижение или полную замену благородных металлов в катализаторах.

Цель работы — провести количественную оценку каталитической активности сплава палладий-никель (содержание Ni в сплаве до 20 %) в реакциях нейтрализации выхлопных газов двигателя внутреннего сгорания.

### **Методы исследования**

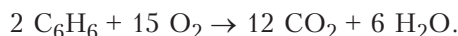
Влияние синтезированных материалов на реакцию беспламенного окисления бензола исследовали на специализированном стенде в проточном реакторе [3] при атмосферном давлении. Эксперимент проводили при скорости потока 20000 и 40000 ч<sup>-1</sup>. На вход реактора подавали смесь воздуха и бензола в соотношениях 1 : 6 и 1 : 12. Состав выходящих газов (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>) анализировали на хроматографе ОКСИ 5М-5. Относительная ошибка определения объемной доли CO и CO<sub>2</sub> — 2,1 %, NO<sub>x</sub> — 1,5 %. Перед тестированием каталитической активности полученные на носителе покрытия сплавом Pd-Ni измельчали на полоски размером 10 × 5 мм и помещали в проточный реактор. Площадь поверхности катализатора составляла (1–2)·10<sup>-2</sup> дм<sup>2</sup>. До начала испытаний покрытия не подвергали дополнительной обработке. Температуру в реакторе изменяли от 20 до 650 °С.

Каталитическая активность и глубина окисления бензола характеризовались степенью превращения оксида углерода (II) в оксид углерода (IV).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Каталитическую активность покрытий проверяли на процесс конверсии относительно токсичных компонентов выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания — оксидов азота и углеводородов — на специализированном стенде.

Каталитическую активность тестировали в реакции беспламенного окисления бензола:



Реакция проводилась при недостатке кислорода. Температурные зависимости концентраций ди- и монооксида углерода в выходящих газах (рис.1) свидетельствуют, что так называемая температура «зажигания»  $T_3$ , соответствующая достижению объемной доли диоксида углерода  $\varphi(\text{CO}_2) = 1\%$  [3], снижается на электролитических сплавах Pd-Ni на  $130^\circ\text{C}$  по сравнению с палладиевым катализатором на керамическом носителе [4, 5]. Глубина окисления бензола на электролитических сплавах, характеристикой которой служит  $\varphi(\text{CO}_2)$ , возрастает практически вдвое. При этом в выхлопных газах отсутствуют оксиды азота, а на традиционном каталитическом материале их концентрация составляет  $2\text{--}2,5 \text{ мг/м}^3$ .

Каталитические процессы нейтрализации продуктов горения протекают, как правило, при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  и малом времени контакта, что связано с большими скоростями потока промышленных выбросов и выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [6, 7].

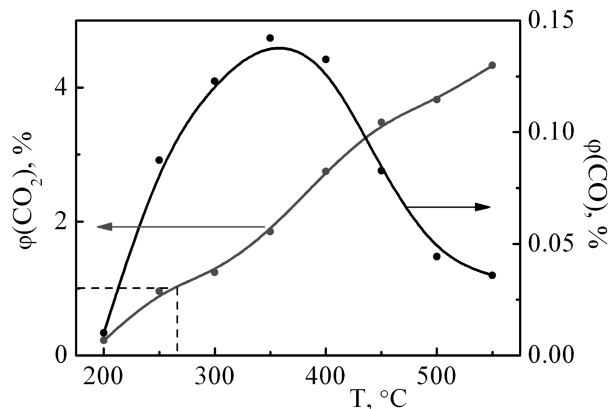
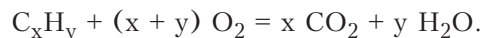
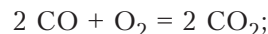


Рис.1. Зависимость объемных концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  от температуры реакции беспламенного окисления бензола на сплаве Pd-Ni ( $\omega(\text{Ni}) = 20\%$ ).

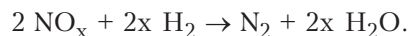
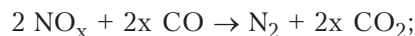
Эффективность каталитических материалов на основе сплава палладий-никель проявляется и в понижении температуры, с которой начинается снижение концентрации оксида углерода (II), которое можно рассматривать как его конверсию.

Преобразование вредных веществ осуществляется в две стадии. Сначала оксид углерода и углеводороды преобразуются за счет окисления:



Кислород, необходимый для окисления, имеется либо в виде остаточного кислорода в выхлопных газах из-за неполного сгорания, либо он забирается у оксидов азота, количество которых таким образом снижается.

Второй стадией являются процессы восстановления  $\text{NO}_x$ , протекающие двумя путями:



Количественной характеристикой активности материалов в рассмотренном процессе можно считать степень превращения  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ , определяемую соотношением [8]:

$$X(\text{CO}) = [\varphi(\text{CO}_2) - \varphi(\text{CO})] / \varphi(\text{CO}_2),$$

где  $\varphi(\text{CO}_2)$ ,  $\varphi(\text{CO})$  — объемные доли соответствующих оксидов в выхлопных газах.

Степень превращения  $X(\text{CO})$  достигает  $98\text{--}99\%$  на электролитических сплавах при объемной скорости потока  $W = 20000 \text{ ч}^{-1}$ , но снижается до  $88\text{--}96\%$  при ее увеличении до  $40000 \text{ ч}^{-1}$  (рис.2), однако остается достаточно высокой.

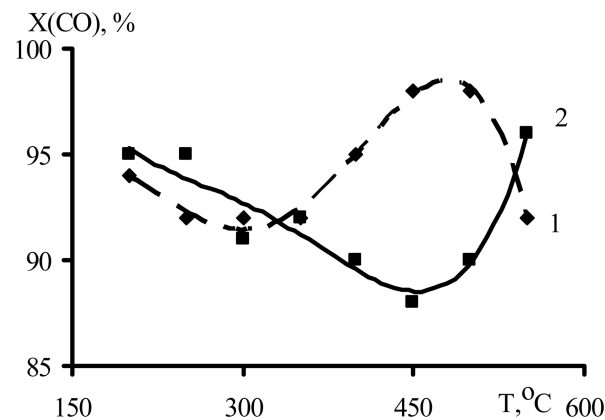


Рис.2. Степень превращения  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  при объемной скорости потока,  $\text{ч}^{-1}$ : 1 — 20000; 2 — 40000.

### Каталитическая активность покрытий Pd и Pd-Ni в очистке газовых выбросов

Состав покрытия (ω(Ni) в сплаве, %)	Степень очистки, %	
	CO	NO <sub>x</sub>
Pd	95–97/95–97	52–57/52–57
Pd-Ni (10)	95–96/95–96	51–55/51–55
Pd-Ni (20)	95–96/95–96	50–54/50–54
Pd-Ni (30)	92–93/92–93	45–50/45–50
Pd-Ni (45)	88–89/88–89	40–44/40–44

*Примечание.* Толщина покрытия: в числителе –  $1 \times 10^{-6}$  м, в знаменателе –  $2 \times 10^{-6}$  м.

Следует отметить корреляцию между каталитической активностью электролитических сплавов (в реакции выделения водорода) и их способностью понижать  $T_3$  реакции окисления бензола. Очевидно, синтезированные нами материалы способствуют разрыву связи «водород – углерод» по аналогии с воздействием на связь «водород – кислород» при электрохимическом восстановлении водорода.

Каталитическую активность палладийсодержащих покрытий в реакции нейтрализации выхлопных газов проводили на специализированном стенде, имитирующем работу двигателя внутреннего сгорания. В таблице приведены результаты испытаний каталитической активности покрытий в очистке газовых выбросов. Из нее видно, что высокой эффективностью обладают покрытия палладием и сплавом палладий-никель с содержанием никеля до 20 %. С повышением толщины покрытия время работы покрытий, отождествляемое с их ресурсом, возрастает, однако степень очистки выхлопных газов остается неизменной.

При повторных испытаниях покрытия палладий-никель сохраняют свои каталитические свойства на 98–99 %.

Сплав Pd-Ni является твердым раствором бесконечной растворимости, а его характеристики линейно меняются от более каталитически активного компонента (Pd) к менее активному (Ni). Результаты тестирования каталитической активности палладийсодержащих покрытий в газофазных реакциях подтверждают возможность использования в каталитических системах сплава палладий-никель с содержанием никеля около 20 % без значительного снижения функциональных способностей.

### Выводы

Результаты тестирования каталитической активности палладийсодержащих покрытий в

газофазных реакциях подтверждают возможность использования в каталитических системах сплава палладий-никель с содержанием никеля около 20 % без значительного снижения функциональных способностей. С повышением толщины покрытия время работы покрытий, отождествляемое с их ресурсом, возрастает, однако степень очистки выхлопных газов остается неизменной.

Уменьшение содержания благородных металлов в разработанных каталитических материалах, как это следует из результатов испытаний, позволяет существенно снизить затраты на материалы при производстве нейтрализаторов газовых выбросов.

### Список литературы

1. Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. – Новосибирск : Государственная публичная научно-техническая библиотека СО РАН, 1996. – 156 с.
2. Яцимирский В.К., Болдырева Н.А., Зубкова Т.С. Титан и его соединения как носители палладиевых катализаторов в реакциях окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62, № 7. – С. 27–30.
3. Зубков Л.Ф., Ведь В.Е., Ровенский А.И., Соловей С.И. Стенд для изучения аэродинамических и кинетических процессов конверсии вредных примесей в выпускных газах // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2003. – № 2. – С. 122–126.
4. Nenastina T., Vairachnaya T., Ved M., Shtefan V., Sakhnenko N. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys // Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, № 3. – P. 395–400.
5. Байрачная Т.Н., Ненастина Т.А., Сахненко Н.Д. и др. Электрохимический синтез каталитически активных систем // Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта», Санкт-Петербург, 2007 г. – СПб.; Новосибирск, 2007. – С. 151–153.
6. Трусова Е.А., Цодиков М.В., Сливинский Е.В., Марин В.П. // Нефтехимия. – 1995. – Т. 35, № 1. – С. 16–22.
7. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – Алма-Ата : Наука, КазССР, 1991. – 176 с.
8. Леонов А.Н., Сморого О.Л., Ромашко А.Н. Сравнительная оценка свойств блочных носителей сотового и ячеистого строения с точки зрения использования в процессах каталитических газов // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39, № 5. – С. 691–700.

Поступила в редакцию 25.04.14

**Ненастіна Т.О.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, **Сахненко М.Д.<sup>2</sup>**, докт. техн. наук, проф., **Ведь М.В.<sup>2</sup>**, докт. техн. наук, проф., **Свашенко Ю.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Харків, вул. Петровського, 25, 61002 Харків, Україна, e-mail: chemistrykhadi.kharkov.ua

<sup>2</sup> Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

ул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

## Каталітична активність паладійвмісних покриттів у реакціях нейтралізації вихлопних газів двигуна внутрішнього згоряння

Проаналізовано особливості очищення техногенних газових викидів від вуглеводнів, оксидів нітрогену та карбону з використанням каталітичних нейтралізаторів. Запропоновано використовувати як каталітичні матеріали сплави паладій-нікель. Показано високу ефективність каталітичної активності паладійвмісних сплавів ( $\omega$  (Ni) у сплаві до 20 %) у процесах знешкодження шкідливих домішок у газових викидах. Встановлено, що з підвищенням товщини покриття час роботи покриттів збільшується, однак ступінь очищення викидних газів залишається незмінним. *Бібл. 8, рис. 2, табл. 1.*  
**Ключові слова:** сплави паладій-нікель, каталітична активність, газофазні реакції, безполуменеве окислення бензолу.

**Nenastina T.A.<sup>1</sup>**, Candidate of Technical Science,  
**Sakhnenko N.D.<sup>2</sup>**, Doctor of Technical Science, Professor,  
**Ved M.V.<sup>2</sup>**, Doctor of Technical Science, Professor, **Svashenko Yu.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkov

25, Petrovskogo Str., 61002 Kharkov, Ukraine, e-mail: chemistrykhadi.kharkov.ua

<sup>2</sup> National Technical University «Kharkov Politechnic Institute», Kharkov

21, Frunze Str., 61002 Kharkov, Ukraine

## Catalytic Activity of Palladium Containing Coating in Neutralization Reactions of Exhaust Gases of Internal Combustion Engine

The features of cleaning of technogenic gas extrass from hydrocarbons, oxides of nitrogen and carbon are analyzed with the use of catalytic neytralizers. It is suggested to use as catalytic materials alloys a palladium is a nickel. High efficiency of catalytic activity of alloys containing a palladium is shown in the processes of rendering harmless harmful admixtures in gas extrass. The time operating of coverings with increasing thickness of covering, but the degree of purification of exhaust gas remains unchanged are founded. *Bibl. 8, Fig. 2, Table 1.*

**Key words:** palladium-nickel alloys, catalytic activity, reactions of gas phase, are flameless oxidization of benzol.

## References

1. Noskov A.S., Paj Z.P. Tehnologicheskie metody zashhity atmosfery ot vrednyh vybrosov na predpriyatijah jenergetiki. — Novosibirsk : Gosudarstvennaja publichnaja nauchno-tehnicheskaja biblioteka Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk, 1996, 156 p. (Rus.)
2. Jacimirskij V.K., Boldyreva N.A., Zubkova T.S. Titan i ego soedinenija kak nositeli palladievych katalizatorov v reakcijah okislenija monooksida ugljeroda. *Ukrainskij himicheskij zhurnal*, 1996, 62 (7), pp. 27–30. (Rus.)
3. Zubkov L.F., Ved' V.E., Rovenskij A.I., Solovej S.I. Stend dlja izuchenija ajerodinamicheskich i kineticheskich processov konversii vrednyh primesej v vypusknyh gazah. *Integrirrovannye tehnologii i jenergosberezhenie*, 2003, (2), pp. 122–126. (Rus.)
4. Nenastina T., Bairachnaya T., Ved M., Shtefan V., Sakhnenko N. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys. *Functional Materials*, 2007, 14 (3), pp. 395–400. (Rus.)
5. Bajrachnaja T.N., Nenastina T.A., Sahnenko N.D. Jelektrohimicheskij sintez kataliticheskich aktivnyh sistem. *Tezisy dokladov Vserossijskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem «Kataliticheskie tehnologii zashhity okruzhajushhej sredy dlja promyshlennosti i transporta»*. Sankt-Peterburg; Novosibirsk, 2007, pp. 151–153 (Rus.)
6. Trusova E.A., Codikov M.V., Slivinskij E.V., Marin V.P. *Neftehimija*, 1995, 35 (1), pp. 16–22. (Rus.)
7. Popova N.M. Katalizatory ochildki gazovyh vybrosov promyshlennyh proizvodstv. Alma-Ata : Nauka, 1991, 176 p. (Rus.)
8. Leonov A.N., Smorygo O.L., Romashko A.N. Sravnitel'naja ocenka svojstv blochnych nositelej sotovogo i jacheistogo stroenija s točki zrenija ispol'zovanija v processah kataliticheskich gazov. *Kinetika i kataliz*, 1998, 39 (5), pp. 691–700. (Rus.)

Received April 25, 2014