

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА В КАМЕРЕ СГОРАНИЯ ДВС В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены вопросы нанесения высокотемпературных каталитически активных слоев на поверхности цилиндров и поршней ДВС методом микродугового оксидирования для обеспечения более полного сгорания топлива, снижения расхода топлива, нагарообразования и задымленности, содержания CO, NO_x в продуктах сгорания и, соответственно, повышения мощности двигателя.

Требования, предъявляемые в настоящее время к двигателям внутреннего сгорания, связаны с неполным сгоранием топлива и, соответственно, неизбежным образованием токсичных компонентов CO, NO_x, сажи. При рассмотрении возможности улучшения экономических и экологических параметров работы существующих ДВС, такие величины как давление и температура в цилиндре, а так же конструктивные характеристики двигателей практически неизменны. Одной из возможностей улучшения показателей ДВС может быть использование катализа непосредственно в камерах сгорания (КС).

Скорость сгорания распыленного жидкого топлива в двигателе зависит от химической реакции окисления, физических процессов испарения и диффузии. Как и во всякой химической реакции, скорость горения определяется изменением во времени концентрации реагирующих веществ или образующихся продуктов реакции. Характеристикой реакционной способности топлива является константа скорости химической реакции (k), отражающая вероятность вступления в химическое взаимодействие молекул окислителя и топлива при их соударении в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT},$$

где k_0 - максимальное значение константы скорости химической реакции, зависящей от реакционной способности топлива; E - энергия активации реагирующих веществ, кДж/моль; R - универсальная газовая постоянная, $R = 8,321$ кДж/(моль·К); T - абсолютная температура, К [1]. Реакция имеет место только в том случае, если соударение молекул происходит с энергией, достаточной для разрушения старых молекулярных связей. После получения такой энергии внутренние связи в молекуле разрушаются, и она становится готовой к образованию нового вещества.

Каталитическое сжигание резко отличается от традиционных способов, так как окисление топлива может происходить на поверхности твёрдого катализатора при уникально низких температурах - 650-1200 К, что практически исключает образова-

ние оксидов азота в этом процессе. Существующие катализаторы процессов сжигания углеводородных топлив делятся на две группы: на основе благородных металлов, в основном Pd и Pt, и на основе оксидов переходных металлов (Mn, Co, Fe и др.), в том числе сложного состава (шпинели, перовскиты, гексаалюминаты). Определёнными перспективами относительно обеспечения работоспособности при высокой температуре, обладает семейство катализаторов на основе оксидов марганца с гранулированным алюмооксидным носителем. При этом образование высокотемпературных соединений оксидов Mn и Al не только обеспечивает высокую термостабильность катализаторов, но и вносит существенный вклад в общую реакционную способность катализатора [2].

Разработки авторов НТУ «ХПИ» в данном направлении позволяют выдвинуть гипотезу о возможности использования новых для ДВС физических и химических явлений для повышения качества сгорания топлив созданием на вентильных металлах покрытий сложными оксидами переходных металлов в режимах микродугового оксидирования (МДО). Проведенные исследования по проверке гипотезы доказали ее адекватность. Установлена возможность включения в состав покрытий на сплавах алюминия оксидов марганца, кобальта и других переходных металлов, которые, как известно, проявляют высокие каталитические свойства в гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях.

Системы покрытий Al|Al₂O₃·Mn_xO_y, нанесенные на подложку из алюминия были испытаны как активные материалы в процессе гетерофазного беспламенного окисления бензола воздухом в проточном реакторе. Активность синтезированных оксидных систем сравнивали с характеристиками традиционного каталитического контакта на шамоте SiO₂·Al₂O₃|Pd (содержание палладия до 5%), полученного путем пропитки пористого керамического носителя солями палладия с последующим термоллизом и многократным обжигом и восстановлением в среде водорода. Значение температуры зажигания (T_z) реакции на Al|Al₂O₃·Mn_xO_y в 2–3

раза ниже в сравнении с T_3 на контакте $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$, а глубина окисления бензола, определяемая количеством образующегося CO_2 , при температуре, например, 300°C в 5,5 раз выше. Следует отметить, что в отсутствие катализаторов температура зажигания составляет $500\text{--}600^\circ\text{C}$, причем процесс окисления в воздушной среде сопровождается образованием токсичных оксидов азота. Поэтому при повышении температуры в зоне реакции разница в эффективности исследованных материалов уменьшается, однако даже при $T = 500^\circ\text{C}$ катализаторы покрытия смешанными оксидами $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ превышают характеристики $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ вдвое.

Полученные при испытаниях результаты (табл. 1) показывают, что МДО покрытия смешанными оксидами являются более эффективными катализаторами окисления бензола в сравнении с материалами даже на основе благородных металлов. При этом, по нашему мнению, очень важной характеристикой материала является температура

зажигания реакции, поскольку при ее понижении не образуются токсичные оксиды азота, что и наблюдается при испытаниях систем $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$, в отличие от традиционных контактов с достаточно высокой T_3 (см. табл. 1).

Можно заключить, что синтезированные системы являются эффективными катализаторами для процессов дожигания углеводородов, преобразования монооксида углерода в диоксид, а также обезвреживания газовых выбросов транспорта и промышленных предприятий от несгоревших углеводородов и токсичных компонентов [3, 4].

Каталитическую активность покрытий смешанными оксидами $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ исследовали не только в реакциях окисления, но и в гетерогенных реакциях неселективного (водородом) и селективного (аммиаком) восстановления оксидов азота по схеме:

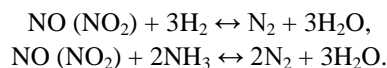


Таблица 1. Характеристики процесса окисления бензола при $w = 20000 \text{ ч}^{-1}$

| Материал | Содержание активного компонента, % масс. | Температура зажигания T_3 , $^\circ\text{C}$ | $T=500^\circ\text{C}$ | |
|---|--|--|-------------------------|--|
| | | | Выход CO_2 , % | Содержание NO_x , мг/м^3 |
| $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ | 5 | 400 | 72 | 6,7 |
| $\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ | 95 | 157 | 85 | – |
| $\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ | 75 | 170 | 81 | – |
| $\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ | 55 | 180 | 78 | – |

Для сравнения использовали данные, полученные при испытаниях нанесенных платиновых катализаторов. Результаты эксперимента (табл. 2) свидетельствуют, что независимо от природы газ-восстановителя, степень превращения оксидов азота и температурные интервалы реакции на системе $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ сопоставимы с параметрами платиновых катализаторов. При этом следует отметить, что эффективность смешанных оксидных систем в неселективном процессе все же выше, чем в

реакции с участием аммиака. Приведенные результаты позволяют утверждать, что синтезированные смешанные оксидные системы могут оказаться весьма эффективными каталитическими материалами для восстановления оксидов азота [5, 6]. Тем более, что способ их получения в одностадийном процессе на металлическом носителе создает условия для эффективной реставрации каталитического слоя и регенерации его активности по мере износа.

Таблица 2. Тестирование каталитических материалов в реакциях неселективного (H_2) и селективного (NH_3) восстановления оксидов азота

| Покрытие | Степень восстановления NO_x , % | | Интервал рабочих температур, $^\circ\text{C}$ | |
|---|--|---------------|---|---------------|
| | H_2 | NH_3 | H_2 | NH_3 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ (0,1 %) | 98 | 98 | 100–150 | 150 |
| $\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_x\text{O}_y$ (95 %) | 96 | 92 | 120–160 | 200 |

Таким образом, экспериментально установлен факт незначительного отличия каталитической активности смешанных оксидных покрытий

$\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ в модельных окислительно-восстановительных реакциях от свойств контактов на основе платины и палладия. Разработанные тех-

нологии могут быть использованы при создании новых материалов для гетерогенного катализа и в экотехнологиях.

Список литературы:

1. Гардинер У. Химия горения / [Гардинер У., Диксон-Льюис Г., Целнер Р. И др.] пер. с англ. : под ред. У. Гардинера – М. : Мир, 1988.- 464 с., 2. Пармон, В. Н. Применение каталитических камер сгорания в газотурбинных установках децентрализованного энергоснабжения / В. Н. Пармон, З. Р. Исмагилов, О. Н. Фаворский, А. А. Белоконь, В. М. Захаров // Вестник Российской академии наук., 2007.- том 77.- № 9, с. 819-830; 3. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика. / Под ред. Слинкина А.А. – М.: Химия, 1991. – 240 с.; 4. Пат. 23824А Украина, МКІ В 01 J 37/02. Спосіб одержання ката-лізатора відновлення оксидів азоту на основі неблагородних металів / М.Д. Сахненко, М.В. Вєдь, І.І. Степанова, О.В. Богоявленська.; заявник і власник патенту НТУ „ХПІ”. – №97052097; заявл. 06.05.97; опубл. 16.06.98, Бюл. № 4.; 5. Электрохимический синтез каталитически активных систем / Т.Н. Байрачная, Т.А. Ненастина, Е.В. Богоявленская и др. / Сборник тезисов докладов Всерос. конф. с междунар. участием „Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта”.– СПб, 11-14 декабря 2007.– С. 151–153.; 6. Сахненко Н.Д. Элек-

трохимический синтез катализаторов очистки газовых выбросов от оксидов азота / Н.Д. Сахненко, М.В. Вєдь, Е.В. Богоявленская, и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М.: РХТУ, 1993. – Т. 1. – № 1. – С. 53 – 55.

Bibliography (transliterated):

1. Gardiner U. Himija gorenija / [Gardiner U., Dikson-L'juis G., Celner R. I dr.] per. s angl. : pod red. U. Gardinera – М. : Mir, 1988.- 464 s., 2. Parmon, V. N. Primenenie kataliticheskikh kamer sgoranija v gazoturbimnyh ustanovkah decentralizovannogo jenergosnabzhenija / V. N. Parmon, Z. R. Ismagilov, O. N. Favorskij, A. A. Belokon', V. M. Zaharov // Vestnik Rossijskoj akademii nauk., 2007.- tom 77.- № 9, s. 819-830; 3. Stajlz Je.B. Nositeli i nanesenye katalizatory: teorija i praktika. / Pod red. Slinkina A.A. – М.: Himija, 1991. – 240 s.; 4. Pat. 23824A Ukraina, МКІ В 01 J 37/02. Sposib oderzhannja kata-lizatora vidnovlennja oksidiv azotu na osnovi neblagorodnih metaliv / M.D. Sahnenko, M.V. Ved', I.I. Stepanova, O.V. Bogojavlensk'a.; zajavnik i vlasnik patentu NTU „HPI”. – №97052097; zajavl. 06.05.97; opubl. 16.06.98, Bjul. № 4.; 5. Jelektrohimicheskij sintez kataliticheski aktivnyh sistem / T.N. Bajrachnaja, T.A. Nenastina, E.V. Bogojavlenskaja i dr. / Sbornik tezisov dokladov Vseros. konf. s mezhduнар. uchastiem „Kataliticheskie tehnologii zashhity okružhajushhej sredy dlja promyshlennosti i transporta”.–SPb, 11-14 dekabnja 2007.– S. 151–153.; 6. Sahnenko N.D. Jelektrohimicheskij sintez katalizatorov ochistki gazovyh vybrosov ot oksidov azota / N.D. Sahnenko, M.V. Ved', E.V. Bogojavlenskaja, i dr. // Gal'vanotehnika i obrabotka poverhnosti. – М.: RHTU, 1993. – Т. 1. – № 1. – С. 53 – 55.

Поступила в редакцию 06.06.2013

Вєдь Марина Владимировна - доктор техн. наук, профессор кафедры интегрированных технологий, процессов и аппаратов Национального технического университета «Харьковский политехнический институт».

Сахненко Николай Дмитриевич – доктор техн. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт».

Богоявленская Елена Владимировна – канд. техн. наук, научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт».

ОРГАНІЗАЦІЯ РОБОЧОГО ПРОЦЕСУ В КАМЕРІ ЗГОРЯННЯ ДВЗ В ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

М.В. Вєдь, М.Д. Сахненко, О.В. Богоявлінська

Розглянуто питання нанесення високотемпературних каталітично активних шарів на поверхні циліндрів і поршнів ДВЗ методом мікродугового оксидування для забезпечення більш повного згоряння палива, зниження витрат палив, нагароутворення і задимленості, вмісту CO, NO_x в продуктах згоряння і, відповідно, підвищення потужності двигуна.

ORGANIZATION OF THE WORKING PROCESS IN THE COMBUSTION CHAMBER OF ICE WITH A CATALYTIC MATERIALS

M.V. Ved, N.D. Sahnenko, E.V. Bogojavlenskaja

Considered the issues of application of high-temperature catalytically active layers on the surface of the cylinder and piston internal combustion engine by microarc oxidation to ensure more complete combustion of fuels, reduce races progress fuels, carbon formation and smoke, CO and NO_x in flue gases and accordingly increase the engine power.