

III. ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ЭНЕРГЕТИКИ И ТРАНСПОРТА

ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОЖИГАТЕЛЕЙ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ И АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЧИСТЫХ ТОПЛИВ

Крылов О. В., Миначев Х. М., Панчишинский В. И.

Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания являются основным источником вредных загрязнений атмосферы. К сожалению, это обстоятельство мало отражается нашей прессой, где основной поток публикаций против загрязнений атмосферы относится к химической промышленности и к электростанциям. В действительности же, загрязнения атмосферы от автомобилей несравнимы по масштабу вредного действия с химической промышленностью. В химической промышленности загрязнения имеют более локальный характер и легче обнаруживаются из-за их запаха и цвета, чем автомобильные выхлопы, а поэтому скорее привлекают внимание журналистов.

Примерный состав отработанных газов бензиновых двигателей приведен в табл. 1. Состав газов, естественно, меняется в зависимости от типа двигателя и в особенности от характера топлива. После каталитического крекинга бензин содержит больше парафинов, после реформинга — больше ароматических соединений и т. д. Большая часть газов, приведенных в табл. 1, не имеет цвета и запаха.

Таблица 1

Состав отработанных газов бензиновых двигателей

Компоненты	<i>c</i> _{макс} , об. %	Токсичность
N ₂	74–77	Нетоксичный
H ₂ O	3,0–5,5	»
O ₂	0,2–5,0	»
CO ₂	0,5–12	»
CO	0,2–5,0	Токсичный
NO _x	0–0,8	»
SO ₂	0,02–0,1	»
Парафины	0–1,2	»
Олефины	0–1,6	»
Ароматические соединения	0–0,4	»
Сажа	0–0,4*	»
Бензопирен	до 20 *	Канцерогенный

* Концентрация выражена в г/м³

По оценке [1], в США имеется в 5,5 раз больше легковых автомобилей (110 млн.), чем в СССР (20 млн.). Однако благодаря принятым мерам и строгому контролю за выхлопом газов каждый автомобиль в США дает по крайней мере в 4 раза меньше вредных веществ, чем в СССР. Ущерб здоровью человека в СССР от загрязнений атмосферы, вызванных выхлопными газами двигателей, оценивается в 60 млрд. руб. в год. Предполагается, что общий тоннаж загрязнений атмосферы в 1990 г. составит 242 млн. т, в том числе 172 млн. т за счет автомобилей. Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания вызывают более 70% детских болезней. Возросло число заболеваний раком легких, а также число спонтанных выкидышей. Считают [1], что 68% общих болезней человечества вызваны вдыханием отравленного воздуха.

Взаимодействие оксидов азота NO_x с углеводородами под действием солнечной радиации вызывает появление так называемого фотохимического смога. Таким образом, выхлопные газы автомобилей особенно вредны в плохо продуваемых городах с большим количеством солнечной радиации, таких, как Лос-Анджелес, Алма-Ата, Тбилиси. Подчеркнем еще раз, что причиной смога является не столько химическая или энергетическая промышленность, сколько автомобили.

1. НОРМЫ НА ЭМИССИЮ ТОКСИЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Основными методами уменьшения токсичности автомобильных выхлопных газов являются улучшение конструкции двигателя, введение электронных устройств регулировки состава газов, улучшение состава топлива, катализитическая очистка. Первые работы по каталитической очистке относятся еще к 1920-м годам, а систематические исследования в этой области начались в 1949 г. с работ Э. Гудри (США) [2]. Однако широкое внедрение результатов этих исследований началось лишь в конце 1970-х годов после того, как правительство США ввело контроль и уменьшило нормы на эмиссию токсичных веществ [2]. С тех пор нормы на выбросы токсичных веществ непрерывно ужесточаются (табл. 2).

Причиной этого процесса явилось резкое ухудшение состояния воздушного бассейна в городах с интенсивным движением автотранспорта. Принятие законов о чистом воздухе и поэтапное ужесточение стандартов привело к тому, что в США очень серьезно стали относиться к проблеме очистки автомобильных газов. Приблизительно за 20-летний период наблюдений уровень выбросов продуктов неполного сгорания вновь выпускаемых автомобилями снизился приблизительно в 10 раз, по оксидам азота — в 3-4 раза.

Таблица 2

Нормы на эмиссию токсичных продуктов в США, Японии и Западной Европе

Страна	Год	Нормы, г/км		
		углеводороды	CO	NO_x
США *	до 1975	6,2	52	3,4
	1975	0,93	9	1,9
	1980	0,25	4,3	1,2
	1985	0,23	2,1	0,62
Япония	1988	0,25	2,1	0,25
Западная Европа	1988	0,86	6,17	1,63

* В 1990 г. Дж. Буш подписал закон о дальнейшем ужесточении норм на эмиссию (в том числе для CH_2O).

Таблица 3

Норма на эмиссию токсичных продуктов в СССР

Год введения	Весовая категория автомобилей	Нормы, г/км		
		Углеводороды	CO	NO _x
Действ. ОСТ 37.001.054-86	1250 кг 1450 кг	5,06 5,43	14,8 16,8	— —
		Для двигателей с нейтрализаторами		
1991	$h=1,4 \div 2,0$ л	1,97	7,4	—
1988	$h > 2,0$ л	1,97	7,4	—
1990	$h > 2,0$ л	1,63	6,17	0,86
		Для двигателей без нейтрализаторов		
1991	$h=1,4 \div 2,0$ л	3,7	11,1	1,48
1990	$h > 2,0$ л	4,19	11,1	1,48

Примечание. h — объем цилиндра.

В Японии (см. табл. 2) принятые еще более жесткие стандарты на оксиды азота. В Западной Европе норма 1988 г. менее жесткая, однако именно с этого года в Европе все вновь производимые автомобили стали снабжаться каталитическими дожигателями. Соответственно стало сокращаться и в 1990—1991 гг. должно быть прекращено применение этилированного бензина. Постепенно нормы на выбросы в Западной Европе приближаются к американским и японским. Нормирование выбросов осуществляется и в СССР (табл. 3).

Необходимо отметить, что из-за сложности процедуры определения выбросов (специальное оборудование, ездовые циклы и т. д.) общепринятая является паспортизация модели на токсичность и выдача специального сертификата, гарантировавшего соответствие автомобиля заданным экологическим показателям по крайней мере в течение гарантийного пробега — 80—160 тыс. км. Поскольку обновление парка и моделей на западных рынках осуществляется в среднем за 3—5 лет, то такая политика нормирования обеспечивает сохранение, а в ряде случаев и улучшение экологической обстановки.

Следует также отметить хорошо отлаженную процедуру введения стандартов на Западе, комплексный подход к их реализации, предусматривающий также введение законодательных и экономических санкций на качество топлив и масел, систему поощрений за малотоксичный выхлоп и т. д.

Принятие в СССР достаточно жестких стандартов, к сожалению, не привело к существенному оздоровлению атмосферы в крупных городах по ряду причин. Прежде всего следует отметить значительный разрыв в качестве выхлопа сходящего с конвейера автомобиля и автомобиля в рядовой эксплуатации — крайне низкий уровень технического обслуживания и длительные сроки эксплуатации приводят к многократному превышению токсичности по сравнению с нормируемыми показателями. Нормы просто не выполняются. Весьма большие резервы имеются и в конструкции и в технологии производства двигателя и транспортного средства — выборочные проверки показывают, что даже в состоянии поставки значительный процент отечественных автомобилей не отвечает требованиям стандартов.

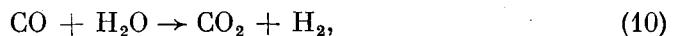
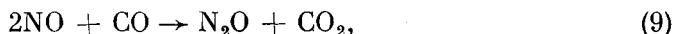
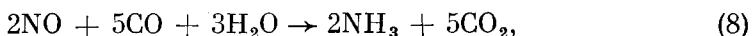
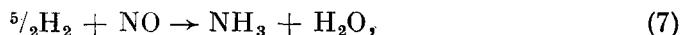
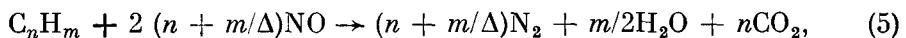
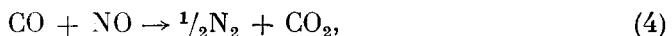
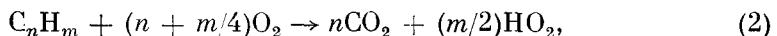
Другой причиной является структура стандартов в СССР, которые имеют отдельные нормы для автомобилей без нейтрализаторов и для авто-

мобилей с нейтрализаторами (последние близки к западноевропейским). Но если есть две нормы, то никто не будет стремиться выполнять более жесткие. Допуская достаточно свободное толкование стандартов, трудно ожидать серьезных усилий промышленности и эксплуатирующих организаций в радикальном снижении токсичности отработавших газов.

И, наконец, следует подчеркнуть, что достижение крайне жестких норм по токсичности возможно лишь путем комплексного подхода к проблеме, предусматривающего высокий уровень организации процесса горения топлива в цилиндрах двигателя, электронизацию управления двигателем, наличие не содержащего свинца топлива, соответствующий уровень производства, обслуживания и применение таких весьма эффективных устройств, какими являются каталитические нейтрализаторы.

2. КАТАЛИЗАТОРЫ

В практике передовых зарубежных стран очистка отходящих газов двигателей внутреннего сгорания осуществляется в каталитических нейтрализаторах. На катализаторах обезвреживания отходящих газов автомобилей протекает большое число каталитических реакций, например,



Ключевыми среди этих реакций являются реакции окисления CO (1) и углеводородов (2) до CO₂ и восстановление оксидов азота CO до молекулярного азота (4). В нестационарных условиях, когда температура отходящих газов изменяется от 200 до 1000° С, а состав смеси меняется от окислительной (с избытком O₂) к восстановительной (с недостатком O₂), лучшими и практически единственными катализаторами, несмотря на их дороговизну, являются благородные металлы: платина, палладий, рутений, родий. По активности в трех основных реакциях они располагаются следующим образом [3]:

Реакция	Катализаторы
CO+O ₂	Pd>Rh>Pt>Ru
C _n H _m +O ₂	Pt>Pd, Rh>Ru,
NO+CO	Ru>Rh>Pt>Pd.

По совокупности каталитических свойств на первом месте стоит родий. Однако он очень дорог — во всем мире производится не более 2,5 т родия в год. Поэтому основным компонентом каталитических нейтрализаторов (дожигателей) является платина, реже палладий, суммарное производство которых превышает 100 т. Платина для большинства реакций

активнее палладия, однако она примерно вдвое дороже. Основными экспортёрами платиновых металлов на мировом рынке являются СССР и ЮАР [2].

Активный компонент (благородный металл) наносится на окислитель (оксид алюминия), а последний наносится на керамический блок в количестве около 0,1 %. При общем весе катализатора около 1—2 кг в одном нейтрализаторе это дает расход 1—2 г Pt.

Существуют два основных типа нейтрализаторов: прямоточный, в котором выхлопной газ проходит сквозь тонкие (0,5—1 мм) прямые сквозные каналы в каталитическом блоке с нанесенным катализатором, z-образный, в котором катализатор в виде шариков, покрытых активной массой, омывается отходящими газами. Катализаторы первого типа разрабатываются, например, фирмой «Энгельгард» и применяются в автомобилях фирмы «Форд». Катализаторы второго типа изготавливаются фирмой «UOP» и используются в автомобилях фирмы «Дженерал моторс».

Общая стоимость катализаторов, используемых в автомобильных двигателях, в настоящее время составляет около одной трети от общей стоимости произведенных в мире катализаторов. Обращает на себя внимание резкое увеличение стоимости катализаторов для очистки автомобильных газов, наблюдаемое в 1988 г. Именно в этом году были введены новые более жесткие нормы на эмиссию вредных выбросов в Западной Европе.

Стоимость произведенных в мире катализаторов		
	1987 г.	1988 г.
Нефтехимическая промышленность	620 млн. долларов	650 млн. долларов
Химическая промышленность	570 млн. долларов	600 млн. долларов
Автомобильная промышленность	330 млн. долларов	485 млн. долларов
Всего	1520 млн. долларов	1735 млн. долларов

На разработку каталитических нейтрализаторов фирмами США было затрачено около 4 млрд. долларов. В то время как в СССР продолжаются дискуссии о целесообразности использования нейтрализаторов, в мировой практике уже эксплуатируются свыше 100 млн. автомобилей с соответствующими системами, на оснащение которых расходуется около половины мирового потребления благородных металлов.

В 1970-х гг. основное внимание при разработке катализаторов уделялось возможности очистки с их помощью выхлопных газов от углеводородов и оксида углерода. Для полноты сгорания этих примесей катализатор должен работать при небольших избытках воздуха, в так называемых «бедных» смесях (стехиометрический коэффициент $\alpha = [\text{O}_2] / [\sum \text{C}_n \text{H}_m] = 1,0 \div 1,05$). В «богатых» смесях ($\alpha < 1$) степень превращения углеводородов и оксида углерода резко падает.

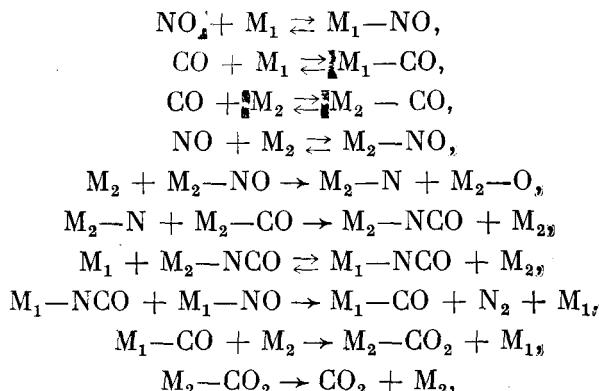
Подобное изучение кинетики восстановления NO_x оксидом углерода, проведенное, в частности, в Институте химической физики АН СССР [4] на платиновых и родиевых катализаторах, показало, что для реакции (4) наблюдаются противоположные закономерности: полнота превращения обеспечивается в «богатых» смесях при $\alpha < 1$, а с ростом содержания кислорода в смеси она резко падает. Лишь в узкой области концентраций (вблизи стехиометрии) имеется «окно», вблизи которого можно осуществлять со значительной полнотой как окисление оксида углерода и углеводородов, так и восстановление оксида азота. Ширину «окна» принято характеризовать величиной Δ (Δ — интервал изменения содержания кислорода в продуктах смеси, при котором все три реакции могут проходить

высокой степенью превращения). Ниже приведены данные [5] о ширине «окна» для разных катализаторов:

Катализатор	Ru	Pd	Pd-Ru	Pt	Pt-Rh	Pt-Pd-Rh
Δ, %	0,08	0,1	0,13	0,20-0,26	0,32-0,4	0,44-0,5

Как видно из этих данных, бинарные и тройные катализаторы более эффективны в очистке от всех загрязнений, чем монометаллические катализаторы. На практике чаще всего применяют Pt—Rh-катализаторы. Однако, из-за высокой стоимости родия, стараются уменьшить его содержание, т. е. создать такие композиции из Pt и Rh, в которых Rh продолжал бы оказывать свое промотирующее действие, но количество его было бы уменьшено. Удалось получить хорошие катализаторы с соотношением Pt : Rh = 15 : 1.

Исследование механизма реакции NO + CO спектрально-кинетическими методами *in situ* (во время катализа), проведенное в Институте химической физики АН СССР [4, 5], показало, что на поверхности катализатора в условиях катализа можно идентифицировать CO₂- и NCO-группы. На основании этих исследований был предложен следующий механизм реакции NO + CO:



где M₁ — металлические центры, на которых молекулы NO адсорбируются в недиссоциированной форме, M₂ — то же в диссоциированной форме. По-видимому, ключевой промежуточной частицей здесь является изоцианат NCO, который может адсорбироваться как на металле (полоса в ИК-спектре 2240 см⁻¹), так и на носителе (2260 см⁻¹), группы NCO могут диффундировать от металла к носителю и обратно. При разложении NCO образуется N₂. В стационарном состоянии концентрация NCO, адсорбированного на носителе, не входит в кинетическое уравнение. Однако реальный процесс в катализитических дожигателях — резко нестационарный. Именно в нестационарном процессе и важно иметь резерв запасенного NCO на носителе, который диффундирует к активным центрам металла и обеспечивает постоянное восстановление NO до N₂.

Катализаторы, обеспечивающие удаление всех вредных примесей — CO, C_nH_m и NO — называются трехкомпонентными (правильнее было бы назвать их трехмаршрутными) или бифункциональными. Состав их, как правило, более сложен, чем состав катализаторов, предназначенных только для окисления. Кроме того в автомобилях, снабженных катализитическими нейтрализаторами, имеются специальные электронные устройства, регулирующие состав газов вблизи стехиометрии.

Со временем эффективность катализаторов снижается. Основные причины дезактивации платиновых и родиевых катализаторов:

- 1) спекание после длительной работы, когда размер микрокристалликов Pt и Rh возрастает от 10—50 до 1000—5000 Å;
- 2) образование высших оксидов в окислительной атмосфере, например Rh_2O_3 , который с носителем образует RhAlO_3 ;
- 3) расслоение катализатора, приводящее, в частности, к концентрированию Rh в приповерхностном слое;
- 4) отравление ядами (Pb, S, Zn, P).

В СССР наиболее важным фактором является дезактивация за счет отравления свинцом, который присутствует в этилированном бензине. Неэтилированный бензин применяется лишь в нескольких крупных городах (Москва, Ленинград, Киев, Алма-Ата). Однако даже в этих городах трудно избежать заполнения баков автомобилей этилированным бензином где-либо за городом, а это приводит к отложению свинца на поверхности катализатора и выводу из строя нейтрализатора.

Благодаря большой исследовательской работе, проведенной рядом фирм, удалось значительно снизить содержание благородных металлов в катализаторах очистки автомобильных газов за счет введения различных добавок, в некоторых случаях до 0,1—0,2 г. Основными являются стабилизирующие добавки: SiO_2 , CeO_2 , SnO_2 , BaO , Cr_2O_3 , роль которых — препятствовать спеканию частиц металла, и добавки — поставщики кислорода: CeO_2 , MoO_3 , WO_3 и др. По-видимому, именно этот тип добавок особенно важен для работы катализатора в нестационарных условиях. В Институте химической физики АН СССР показано [6], что с использованием системы $\text{Pt} + \text{V}_2\text{O}_5$ удается заметно понизить температуру начала окисления метана. При этом образуется неравновесная оксидная фаза V_2O_5 , по которой осуществляется быстрый транспорт кислорода к центрам окисления углеводорода. Такие системы очень важны для начала работы катализатора при низкой температуре. Приведен состав одного из катализаторов, применяемых фирмой «Форд»: 19% Al_2O_3 , 1,6% NiO , 0,7% CeO_2 , 0,15% Pt, 0,015% Rh. Здесь CeO_2 является, по-видимому, и стабилизатором, и поставщиком кислорода.

В качестве носителей в катализаторах обычно применяются силикатные системы: кордиерит $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$. Наиболее распространен кордиерит. Иногда применяют и непосредственно оксид алюминия (корунд — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) без нанесения на силикатную подложку.

В Советском Союзе используются катализаторы ШПК-2, ШПАК-0,5 и другие, разработанные в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. П. Я. Карпова, Институте органического катализа и электрохимии (ИОКЭ) АН КазССР совместно с НАМИ. Активной частью катализаторов являются платина и палладий, нанесенные на шарики Al_2O_3 , термостабилизированного добавками оксидов кремния, кальция, лантана и т. д. Опытно-промышленные партии катализаторов выпускает Редкинский завод.

Разрабатываются также катализаторы на металлических блочных носителях сотовой структуры. Над этой группой катализаторов работает ИОКЭ АН КазССР. В этом институте наладили выпуск лабораторных партий металлических блочных носителей, разработали метод нанесения подложки на стенки каналов блоков (для повышения удельной поверхности) и способ нанесения активного компонента на подготовленные таким образом носители.

В Институте катализа СО АН СССР совместно с другими организациями разрабатываются катализаторы на керамических блочных носителях (из сподумена, кордиерита, нитрида кремния). Блоки обладают повышенной механической прочностью (на истирание) и меньшим гидродинамическим сопротивлением.

Разработку каталитических нейтрализаторов и их испытание в СССР осуществляет ЦНИИ по моторостроению (для дизельных двигателей) и Научно-исследовательский автомоторный институт (НАМИ) (для бензиновых двигателей). Испытания проводятся на моторных стендах, стендах с беговыми барабанами и в условиях эксплуатации на автомобилях.

Массовый выпуск каталитических нейтрализаторов в СССР пока не наложен. Несколько лет назад в Москве был проведен эксперимент: 600 такси были снабжены каталитическими нейтрализаторами. Эксперимент полностью провалился: во-первых, не удалось избежать попадания в бензобаки этилированного бензина, который отравлял катализатор, а во-вторых, начались пожары из-за того, что в ряде машин не работало зажигание. Поэтому несгоравшее топливо попадало на дожигатель, воспламеняясь на катализаторе и портило дожигатель, а иногда и воспламеняло машину.

Таким образом, необходимыми условиями успешной работы каталитических нейтрализаторов является хорошо отрегулированный двигатель с работающим зажиганием и неэтилированный безсульфидный бензин.

3. ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО

Несмотря на широко распространенное мнение о незначительной токсичности отработавших газов дизельных двигателей, проблему защиты окружающей среды от этого источника эмиссии, по-видимому, следует рассмотривать по крайней мере как соизмеримую с проблемой загрязнения атмосферы отработавшими газами карбюраторных (бензиновых) двигателей, причем по мере роста оснащенности транспортного парка дизельными двигателями и с углублением исследований состава продуктов сгорания дизельного топлива актуальность проблемы их обезвреживания становится все более острой и очевидной. Действительно, выбросы нормируемых продуктов неполного сгорания — оксида углерода и углеводородов — дизельными двигателями в 5—10 раз меньше, чем карбюраторными при близких значениях выбросов оксидов азота. Однако дизельные двигатели выбрасывают в атмосферу значительные (в среднем 0,3—0,5 г/м³) количества сажи — дисперсных частиц, которые содержат биологически активные и токсичные компоненты, среди которых группа канцерогенов (бензопирен, флуорантен, хризен и др.), альдегиды, сера, азотсодержащие органические соединения, неорганические соединения серы и т. д. [7].

Несмотря на неоднозначность результатов, полученных при исследовании эмиссии этих соединений двигателями различного типа, следует отметить приоритетную роль в загрязнении атмосферы дисперсными частицами для дизельных двигателей. Так, по оценке [8], из выбрасываемых ежегодно в атмосферу Западной Европы с автомобильными отработавшими газами 24,6 млн. кг дисперсных частиц на долю дизелей приходится 21,3 млн. кг. В дополнение к повышенной биологической активности и токсичности, наличие взвешенных дисперсных частиц в атмосфере вызывает ухудшение видимости на автодорогах, загрязнение придорожных зон и т. д. Оценивая общий баланс загрязнения атмосферы отработавшими газами дизелей, естественно, следует учитывать и выбросы нормируемых компонентов — оксида углерода и, в особенности, углеводородов. Наконец, серьезную опасность окружающей среды и здоровью людей создает повышенный выброс дизелями оксидов азота, в особенности, если принять во внимание повышенную биологическую активность оксида углерода в присутствии оксида азота. Эти соображения в сочетании с хорошо известной тенденцией роста дизельного парка свидетельствуют о том, что очистка отработавших газов дизелей представляет собой достаточно

серьезную и крайне актуальную задачу, решение которой позволило бы существенно улучшить экологическую обстановку не только в местах с ограниченным воздухообменом — шахтах, карьерах, складах, трюмах судов и т. д. — но и в городах с интенсивным движением автотранспорта, где все более возрастает удельный вес автомобилей и автобусов с двигателями этого типа.

Нейтрализация в дизельных двигателях может быть достигнута за счет каталитического окисления, фильтрации или сочетанием этих двух методов. Кроме того, применительно к дизельному двигателю реализация этих процессов осложняется рядом причин, обусловленных спецификой работы антитоксичных устройств в выпускном тракте дизельного двигателя. К их числу следует отнести:

- относительно низкую температуру отработавших газов, обычно даже на форсированных режимах не превышающую 300—400° С;

- наличие в потоке достаточно высоких (0,2—0,6 об. %) концентраций оксидных соединений серы (преимущественно диоксида серы) и оксида азота (0,1—0,2 об. %), соизмеримых или даже превышающих концентрацию оксида углерода;

- весьма значительное (до 0,5 г/м³) содержание дисперсных частиц дизельной сажи, в ряде случаев (при недостаточно качественной регулировке топливной аппаратуры) дополненных аэрозолями несгоревшего топлива;

- повышенные выбросы продуктов деструкции моторных масел, в том числе и вводимых в их состав присадок (угар масла в дизельных двигателях составляет около 0,5% от расхода дизельного топлива, что приблизительно в 1,5—2,0 раза выше, чем в карбюраторных);

- жесткие требования к сопротивлению выпускного тракта в современных, особенно турбонаддувных дизелях (перепад давления в системе выпуска ограничивается 500 мм вод. ст.).

Эти особенности конструкции и рабочего процесса дизелей оказывают существенное влияние как на процессы окислительного катализа, так и на процессы фильтрации и подлежат учету при выборе и оценке компонентов, в частности, катализаторов, применяемых для очистки отработавших газов дизеля.

Применительно к условиям работы дизельных двигателей в СССР наибольшие проблемы создает сера. Заметим при этом, что почти вся добываемая в СССР нефть содержит значительные количества серы, а наша промышленность (как и наука) каталитического гидрообессеривания сильно отстает от зарубежной. Правда, следует отметить, что выбросы диоксида серы с продуктами сгорания топлива в дизельных двигателях дают относительно небольшой вклад (1—3%) в общее загрязнение атмосферы сернистым газом (основной вклад вносят тепловые электростанции). Однако при окислении диоксида серы на катализаторе образуется значительно более токсичный триоксид серы, при действии которого на Al₂O₃ последний превращается в сульфат, что приводит к быстрому разрушению катализатора.

Большой цикл работ по подбору активных оксидных катализаторов для каталитических нейтрализаторов проведен в АзИИНефтехим им. М. Азизбекова [9]. Ведутся также работы в Институте катализа СО АН СССР и в Институте химической физики АН СССР. Практически во всех оксидных композициях образуются сульфаты, разрушающие катализатор. Были сообщения о разработке оксидных катализаторов в Болгарии.

Следует отметить, что попытки замены благородных металлов в нейтрализаторах как бензиновых, так и дизельных двигателей для очистки от вредных газов на оксидные системы переходных или других элементов

пока оказались безуспешными, в основном из-за их отравления компонентами отходящих газов и из-за их низкой активности при низких температурах. Сегодня нельзя назвать даже сколько-нибудь обнадеживающие результаты в этом направлении.

В СССР каталитические нейтрализаторы для дизельных двигателей в небольшом количестве производятся с использованием платиновых и палладиевых катализаторов (типа ШПК и ШПАК). Однако в них Al_2O_3 быстро превращается в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, который может быть вымыт водой при регенерации. После двух-трех регенераций нейтрализатор становится не-пригодным. Несмотря на короткое время жизни, такие нейтрализаторы все же используются в сильно загазованных закрытых помещениях и в глубоких карьерах.

Определенные перспективы в создании носителей с повышенной устойчивостью к оксидам серы имеют алюмосиликаты, однако для выбора оптимального соотношения между SiO_2 и Al_2O_3 , кроме минимальной способности к сульфатизации, необходимо учитывать ряд других свойств: прочность, поверхность, устойчивость к парам воды и т. д. Возможно применение других, не взаимодействующих с триоксидом серы, соединений — фосфатов, бескислородных соединений кремния и т. д.

Трудной проблемой является и удаление сажи. Планируемые стандарты на выбросы дисперсных частиц сажи составят 0,16 г/км в 1989 г. и 0,12 г/км в 1992 г. для легковых автомобилей и 0,6 г/кВт·ч в 1988 г. и 0,14 г/кВт·ч в 1994 г. для грузовых автомобилей и автобусов с дизельным двигателем [10]. Учитывая весьма высокую чувствительность дизелей к сопротивлению выпускного тракта, а также достаточно жесткие требования к весовым и габаритным характеристикам антитоксичных устройств, создание для них фильтрующих сажу систем предполагает решение комплекса проблем, в том числе относящихся к материалам и катализу:

1) выбор материала и технологии изготовления из него фильтра при допустимых сопротивлениях, температуре, устойчивости к воздействию компонентов отработавших газов, прочностных характеристик, пористой структуре, эффективности улавливания сажи и т. д.;

2) поиск катализаторов, способных на 200—300° С снизить температуру горения сажи, накапливаемой фильтром, и тем самым обеспечение регенерации фильтра за счет тепла отработавших газов;

3) разработка фильтро-кatalитических устройств, обеспечивающих в одном объеме наряду с улавливанием сажи дожигание продуктов неполного сгорания. При этом помимо задачи создания фильтрующего материала необходимо решить вопросы нанесения подложки (с обеспечением требований по перепаду давлений на фильтре), регулирования процесса регенерации (горения) сажи с целью исключения перегрева катализатора, а также разработать методы повышения долговечности катализатора и фильтра, предусматривающие его защиту от зольных продуктов сжигания сажи.

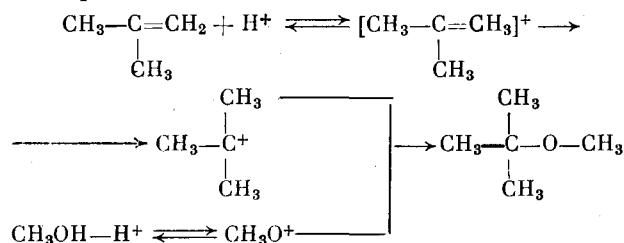
4. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТОПЛИВА

Высокотоксичным компонентом бензина является тетраэтилсвинец, применяющийся в качестве антидетонационной добавки. Одной из версий гибели Римской Империи является отравление свинцом ее жителей, пользовавшихся водой из свинцовых водопроводов. Это привело к апатии жителей и вследствие этого к гибели империи под ударами варваров. Свинец действует на нервную систему человека и не удаляется из организма. Кроме того, соединения свинца губительно действуют на природу территорий, прилегающих к автомагистралям.

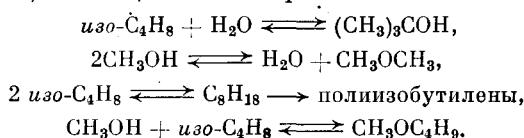
Существуют два основных пути создания высокооктановых топлив, не содержащих металлов: 1) увеличение степени каталитической пере-

работки продуктов первичной разгонки нефти: крекинга, реформинга и др., 2) применение безметаллических антидетонационных добавок. В США работы в основном ведутся по первому пути, а Европе — по второму. Некоторые фирмы (например, «ЭНИ» — Италия) производят широчайший скрининг вновь синтезируемых органических соединений в качестве антидетонаторов. В СССР исследований такого масштаба нет.

Наиболее широко применяемым антидetonатором на Западе является метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ). Для его синтеза используются кислотные катализаторы:



Побочные реакции, имеющие место при синтезе МТБЭ:



К катализаторам синтеза МТБЭ относятся гелевые катиониты (КУ-2, ФПП), гетерополикислоты ($H_3PW_{12}O_{40}$ / активированный уголь), Н-сульфокислоты, H_2SO_4 , HCl , HNO_3 (70—150° С); цеолиты, Al_2O_3 , $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, P_2O_5/Al_2O_3 (60—250° С). На некоторых из них удается достичнуть селективности, близкой к 100%. В Институте химической физики и Институте органической химии АН СССР разработаны методы непрерывного катализического синтеза МТБЭ с использованием цеолитов (цеокар-2) или *n*-толуолсульфонкислоты. Разработка методов синтеза МТБЭ ведется и в институтах Минхимнефтепрома. Однако широкомасштабное производство МТБЭ в СССР намечено лишь на 2000—2005 г.

Снижение октанового числа бензина, вызываемое уменьшением содержания свинца и ароматических углеводородов, полностью компенсируется добавлением 5—15% МТБЭ. Использование МТБЭ представляет собой также очень рациональный способ косвенного введения метанола в бензин. При этом не возникает проблемы расслоения фаз, которое существует в смесях бензин—метанол.

Производство МТБЭ в СССР потребует увеличения производства метанола. Это можно осуществить, используя разработанный в Институте нефтехимического синтеза АН СССР новый производительный метод синтеза метанола [12].

Аналогично МТБЭ, из третичных олефинов C_5 можно получить третичный амилметиловый эфир, который в качестве антидетонатора обладает некоторыми преимуществами перед МТБЭ.

Недостатком таких антидetonаторов является наличие в их молекулах атомов кислорода. При горении эфиров образуются токсичные альдегиды [13, 14]. В нормах на эмиссию токсичных продуктов альдегиды пока никак не регламентируются, так же как не регламентируются и канцерогены типа бензопирена. Этот вопрос подлежит специальному исследованию.

Мы не имеем возможности здесь рассмотреть вопросы токсичности всех видов автомобильных топлив. Заметим, что если с точки зрения экономи-

ки эта проблема постоянно обсуждается, то с точки зрения экологии системных исследований топлив явно не хватает.

В последнее время во многих странах, в том числе и в СССР, развертываются работы по использованию легких углеводородов в качестве топлива, заменяющего бензин. Так, была предпринята попытка использовать в качестве топлива пропан-бутановые смеси. В последних наших газетных публикациях сообщалось об отравлении водителей и пассажиров автомобилей, работающих на пропан-бутановой смеси. По-видимому, это объясняется несовершенством конструкции, а не более высокой токсичностью продуктов сгорания. При сжигании пропан-бутанового топлива в отходящих газах содержатся значительно меньшие количества оксида углерода и углеводородов, а количество NO_x примерно такое же, как при сжигании бензина [13]. Однако вряд ли можно обеспечить автомобильный парк большим количеством пропан-бутанового топлива. Иное дело — метан, запасы которого в СССР очень велики. В настоящее время метан рассматривается как альтернативное топливо № 1.

Горение легких углеводородов в двигателях внутреннего сгорания изучается в Институте химической физики АН СССР. Оказалось, что эмиссию токсичных продуктов можно уменьшить при надлежащей организации процесса горения в двигателе.

Исследование пределов поджигания балластированных (продуктами горения и инертными газами) смесей углеводородов показало четкое смещение области поджигания углеводородов тяжелее пропана в богатые составы, а единственного углеводорода, более легкого, чем кислород — метана — в бедные (хотя и вблизи стехиометрии). Изучение работы одноцилиндрового двигателя на бензине при малых наполнениях (а реальный двигатель большую часть времени работает на частичных нагрузках при малых наполнениях) также показало, что устойчивая работа при малых наполнениях (минимальный разброс диаграмм давления и отсутствие пропусков зажигания) регистрируется в диапазоне богатых смесей. Эти опыты свидетельствуют о влиянии диффузионно-тепловых явлений (грубо говоря, об «избирательной» диффузии более легкого недостающего компонента смеси) на процессы горения и о том, что попытки перевести диапазон устойчивой работы в бедные составы при работе на бензине за счет увеличения энергии разряда сомнительны. Работы, проводимые в Институте химической физики АН СССР, при применении разряда с подпиткой, при плазменном зажигании и использовании «магнитной» свечи привели к этому результату. Кроме того, энергия, требуемая для поджигания богатых смесей пропана, значительно ниже требуемой энергии для поджигания бедных смесей. И наоборот, для метана в бедных составах энергия минимальна. Все это говорит об особой роли метана как топлива для двигателей. Метан имеет октановое число >100 , его можно использовать при больших степенях сжатия (12—13 и выше) и при меньших диаметрах цилиндра.

Возможность работы двигателей на метане в бедных смесях снимает вопрос об эмиссии оксида углерода и углеводородов. Проблема NO_x , естественно, остается. Важным вопросом является заполнение баллонов и хранение метана. Хранение метана в сжатом виде в баллонах потребует больших капитальных затрат, связанных с переводом бензозаправочных станций в газозаправочные компрессорные станции. Использование сжатого метана, естественно, ограничивает дальность перевозки. В Институте химической физики АН СССР проводились эксперименты по возможности заполнения метана в баллоны с адсорбентом — силикагелем или активированным углем.

В проблеме применения метана в двигателях внутреннего сгорания имеется ряд вопросов, связанных непосредственно с двигателем. Необхо-

димо создание двигателя, работающего на метане при высокой степени сжатия. А поэтому нельзя использовать обычные бензиновые двигатели. Использование метана при низкой степени сжатия (7—8) бессмысленно. Можно удовлетвориться промежуточным вариантом двигателя — со снижением степени сжатия с 12—13 до 7—8. Можно создать газодизельный цикл при высоких (>15 —17) степенях сжатия с впрыскиванием запальной дозы топлива с высоким октановым числом.

Противоположным этому процессу является процесс форкамерного поджигания метана (однотопливный двигатель при наличии лишь системы зажигания без впрыскивающей аппаратуры). Возможен также ввод бензина и даже более тяжелых топлив (например, при позднем впрыскивании) в смесь метана с воздухом очень бедного состава (при коэффициенте избытка воздуха 5 и выше, т. е. при малом расходе метана).

Двигатели с форкамерным зажиганием, созданные на Горьковском автомобильном заводе на основе разработок Института химической физики АН СССР, применяются на автомобилях «Волга». Они дают значительное уменьшение эмиссии оксида углерода и углеводородов. До широкого внедрения высокооктановых топлив и каталитических нейтрализаторов выпуск автомобилей с форкамерным зажиганием может быть паллиативным решением. Для этого необходимо продолжить работу Горьковского автомобильного завода и Института химической физики АН СССР.

Экологически чистым топливом является водород. Он может воспламеняться в широком интервале концентраций и гореть в очень бедных смесях при большом избытке воздуха. Поэтому максимальная температура, развивающаяся в двигателе и определяющая образование оксидов азота, значительно ниже, чем при горении бензина, и NO_x практически не образуется [14]. Нет в выхлопах углеводородов и оксида углерода. Единственным продуктом горения будут водяные пары.

Проблема водорода как топлива для двигателей внутреннего сгорания широко дискутируется. В конце 1988 г. в Москве состоялась Международная конференция по водородной энергетике [15]. В настоящее время проблемой остается дороговизна водорода и трудности его хранения. Однако в XXI в. стоимость водорода, в особенности если учесть большие стоимостные потери на очистку окружающей среды при использовании других топлив, будет такова, что применение водорода станет оправданным не только с точки зрения экологии, но и с точки зрения экономики. Перспективными процессами получения водорода, наряду с газификацией угля, будут, по-видимому, процессы получения водорода из биомассы [15]. Интересным методом является получение водорода разложением сероводорода. До промышленной разработки такого процесса следовало бы отказаться от разработок Астраханского месторождения природного газа и других газов, содержащих водород.

Водород для использования в двигателях внутреннего сгорания может храниться в виде сжатого, сжиженного водорода и водорода в гидридах. На сегодня наиболее перспективным представляется жидкий водород, однако окончательного технического и экономического решения еще нет.

В СССР проблемой применения водорода в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания больше всего занимаются в Институте проблем машиностроения АН УССР (Харьков). Явно недостаточно участие специалистов по катализу в проблеме водородной энергетики.

Вариантом использования водорода в двигателях внутреннего сгорания может быть применение топлив, образующих водород при разложении. Например, метanol образует при каталитическом разложении смеси $\text{CO} + 2\text{H}_2$. Эта смесь горит при очень бедных составах с большими скоростями выгорания (диффузионно-тепловые явления на водороде особенно ярки на бедных составах), поэтому экологически этот вариант также

интересен. Каталитический реактор для разложения метанола может быть расположен перед камерой сгорания и может обогреваться продуктами горения.

Альтернативой предложенным вариантам может быть отказ от автомобиля как средства передвижения в ХХI в.

Для успешного ведения работ в СССР необходимо:

1. Создать квалифицированную комиссию из ученых и инженеров АН СССР и ведомств для системного рассмотрения перспектив производства автомобильных топлив с точки зрения экологии.

2. Значительно расширить теоретические исследования в институтах АН СССР по каталитической нейтрализации, обратив особое внимание на математическое моделирование нестационарных процессов катализа в двигателях, исследование элементарных процессов при нейтрализации оксида углерода, углеводородов, оксидов азота, аммиака физико-химическими методами *in situ*, разработку процессов нейтрализации в присутствии кислорода. Создать теорию действия добавок, повышающих эффективность благородных металлов в качестве катализаторов окисления.

3. Разработать катализаторы повышенной долговечности, устойчивые к действию отравляющих примесей (диоксида серы, свинца и т. д.), вести дальнейшие исследования в направлении снижения содержания благородных металлов в катализаторах, полной или частичной их замены оксидными системами при сохранении требуемого уровня эффективности и долговечности.

4. Разработать каталитические носители (монолитные и гранульные) с требуемым уровнем гидродинамических, механических, физико-химических характеристик и устойчивых к действию каталитических ядов. Наладить их производство в СССР.

5. Разработать методы регенерации катализаторов, содержащих благородные металлы.

6. Организовать промышленный выпуск катализаторов для оснащения нейтрализаторами бензиновых и дизельных двигателей.

7. Усовершенствовать конструкции двигателей внутреннего сгорания, внедрить кислородные датчики, электронные системы для управления и регулирования состава топлива.

8. Обеспечить разработчиков катализаторов необходимым количеством соединений драгоценных металлов. Снять ограничения на применение платины.

9. Разработать методы очистки отходящих газов от дисперсных частиц, в том числе каталитические методы дожигания сажи на фильтрующих элементах.

10. Увеличить объем и доступность испытаний каталитических нейтрализаторов на автомашинах, включая сравнительные испытания; выделить валютные средства для закупки лучших зарубежных разработок.

11. Создать программу токсикологических испытаний продуктов горения различных топлив, в том числе кислородсодержащих.

12. Обеспечить безусловное выполнение стандартных норм ООН и СССР на выбросы токсичных веществ. Ввести экономические меры, стимулирующие применение антитоксичных устройств (например, штрафы за вредные выбросы и, наоборот, снижение цены на автомобиль, снабженный нейтрализатором). Поставить вопрос о введении норм на выбросы альдегидов и канцерогенных углеводородов.

13. Поставить перед Правительством СССР вопрос об ускорении создания больших производств метанола и МТБЭ.

14. Организовать массовый скрининг органических соединений на предмет выявления антидетонационных свойств с целью замены тетраэтилсвинца в бензине.

15. Расширить теоретические работы по горению различных топлив в автомобильных двигателях. Создать хорошо оснащенный центр по проблемам горения.

16. Рассмотреть вопрос о необходимости создания двигателя на метане при высокой степени сжатия.

17. Расширить производство двигателей с форкамерно-факельным зажиганием с целью быстрого решения вопроса об уменьшении вредных выхлопов на ближайшие годы.

18. Провести исследовательские и опытные работы по использованию адсорбентов для концентрирования метана в баллонах.

19. Значительно увеличить исследовательские работы по горению водорода в двигателях; по катализитическим, фотохимическим, электрохимическим, термическим и биологическим методам получения водорода и по хранению водорода в сжиженном или связанном виде. Провести широкое обсуждение перспектив применения водорода в двигателях внутреннего сгорания. Увеличить участие каталитических лабораторий в решении этой проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zweig R. M. // Hydrogen energy progress. VII: Proc. 7-th World Hydrogen Energy Conf. N. Y. etc.: Pergamon Press, 1988. V. I. P. 23—31.
2. Wej J. // Advances in catalysis and related subjects. N. Y.: Acad. Press, 1975. V. 24. P. 57—129.
3. Панчишный В. И. // Глубокое катализитическое окисление углеводородов / Под ред. О. В. Крылова. М.: Наука, 1981. Т. 18. С. 145—167. (Проблемы кинетики и катализа).
4. Матышак В. А., Газаров Р. А., Панчишный В. И., Кадушин А. А. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1389—1399.
5. Газаров Р. А., Матышак В. А., Слинко М. М. // Кинетика и катализ. М.: ВИНИТИ, 1986. Т. 15. С. 3—92. (Итоги науки и техники).
6. Бычков В. Ю., Синев М. Ю., Корчак В. Н. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1190—1196.
7. Grigoriadis A. // SAE Techn. Pap. Ser. 1985. № 860014. P. 79—83.
8. Pierson W. R., Gorse R. A. // Environment. Sci. and Technol. 1983. V. 17. P. 31—44.
9. Султанов М. Ю., Альтишель И. С., Махмудова З. З. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 236—239.
10. Jugham M. C., Warden R. P. // SAE Techn. Pap. Ser. 1987. № 880556. P. 1—12.
11. Радченко Е. Д. и др. // Химия и технология топлив и масел. 1976. № 6. С. 6—8.
12. Розовский А. Я. Синтез метанола. М.: Химия, 1989.
13. Звонков В. А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания. М.: Машиностроение, 1973. 199 с.
14. Канило П. М. Токсичность ГТД и перспективы применения водорода. Киев: Наук. думка, 1982, 136 с.
15. Hydrogen energy progress VII: Proc. 7-th World Hydrogen Energy Conf. N. Y. etc.: Pergamon Press, 1988. V. I—III.

Институт химической физики АН СССР