

# Plazminėmis technologijomis formuojamø CO destrukcijai skirtø katalizatoriø sintezë ir savybiø tyrimas

**Vilma Kruðinskaitë,  
Vitas Valinëius,  
Pranas Valatkeviëius**

*Lietuvos energetikos institutas,  
Medþiagø tyrimø ir bandymø  
laboratorija,  
Breslaujos g. 3,  
LT-3035 Kaunas*

Atsiþvelgiant á aplinkosaugos reikalavimus ir ekonominius rodiklius, katalizatoriø pramonëje brangios katalizinës medþiagos pakeistos paprastais ir pigiais metalø oksidais.

Naudojant nepusiausviràjà atmosferos slëgio oro plazmos srautà pagamintos didelá savitàjà pavirðiø (100–120 m<sup>2</sup>/g) ir gerà adhezijà su pagrindu turinëios dangos, kuriø pasluoksnis sudaromas ið Al arba Al ir Al(OH)<sub>3</sub> daleliø miðinio, o aktyvusis sluoksnis formuojamas ið Cu, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir ceolitø daleliø miðinio. Ið kataliziniø dangø pagamintø katalizatoriø modeliø efektyvumas ir gebëjimas oksiduoti CO nustatytas specialiai tam suprojektuotame ir pagamintame eksperimentiniame árenginyje.

Straipsnyje apraðyta eksperimentinio árenginio konstrukcija, jo apibendrintos charakteristikos bei eksperimentø vykdymo savitumai. Kataliziniø savybiø tyrimo rezultatai rodo, kad, vartojant autoriø sukurtus katalizatoriø modelius, CO konversija prasideda esant 320°C temperatûrai. Palyginus ávairø katalizatoriø modeliø savybes, nustatyta, kad ið Cu dispersiniø daleliø susintetintos katalizinës dangos savybës artimos ðiuo metu automobiliø pramonëje naudojamø tauriøjø metalø katalizatoriø savybëms. Pateiktas ðio katalizatoriaus modelio vidiniø sluoksnio pavirðiaus temperatûros pasiskirstymas pagal ilgá ir skerspjàvã bei nustatyta jo veikimo pradþia.

**Raktaþodþiai:** plazmotronas, katalizinë danga, katalizatorius, anglies monoksidas, katalizinë CO oksidacija

## 1. ÁVADAS

Didþiausi terðalø emisijos á atmosferà ðaltiniai Lietuvoje yra transportas ir energetikos ámonës. Su jø iðskiriamomis dujomis á atmosferà patenka po kelis ðimtus tûkstanëiø tonø terðalø kiekvienais metais. Autotransporto tarða sudaro apie 70–80% visos oro tarðos didþiuosiuose Lietuvos miestuose. Tarða pastoviai auga, nes didëjant automobiliø skaiëiui sunaudojama daugiau kuro ir á aplinkà paðalinama daugiau terðalø.

Literatûroje vis daþniau skelbiami straipsniai apie naujas transporto technologijas bei alternatyvias kuro rûðis. Jau iðtirta ir pradëta naudoti daug naujø energijos ðaltiniø, taëiau prabëgs dar ne vienas deðimtmetis, kol bus nauja kuro gavyba ir jam pritaikyti varikliai. Kol kas svarbiausia griëptai laikytis nustatytø kenksmingøjø

medþiagø ðalinimo á atmosferà normø, maþinti iðmetamøjø dujø koncentracijà. Tai ypaè svarbu Lietuvai stojant á Europos Sąjungà (ES), nes ES direktyvose nustatytos grieptos didþiausios leistinos terðalø emisijos normos (LTEN) ávairø rûðiø transporto priemonëms ir árenginiams (1 lentelë) [1]. Reikia ið anksto ruoðtis bûsimiems pokyëiams bei imtis priemoniø naujiems reikalavimams aplinkosaugos siste-

1 lentelë. ES nustatytos leistinos anglies monoksido (CO) emisijos normos

Metai	Karbiuratoriniai varikliai (g/km)	Dyzeliniai varikliai (g/km)	Galia (kW)	Nemobilûs varikliai** (g/kWh)
1993/94	2,72	2,72	130–560	3,5
1996/97	2,2	1,0	75–130	5,0
( <sup>1</sup> )	(2,7)	(1,06)		
2000/01	2,3	0,64	37–75	5,0
2005/06	1,0	0,50	18–37	5,5

\* Normø reikðmës tuðëiajai eigai, praëjus ne daugiau kaip 40 s nuo variklio paleidimo.

\*\* Normø reikðmës ásigalios nuo 2004 m.

moje ągyvendinti. Ateityje LTEN bus ąvestos ir motociklams bei sugrieptintos nemobiliems vidaus degimo varikliams, taip pat savaiegiems mađinoms. LTEN bus taikomos net ėemės ūkio bei miđkø traktoriams ir mađinoms, skirsis tik jø ąsigaliojimo laikas. Norint laikytis LTEN, nepakaks vien mechaninio ar cheminio-absorbcinio iđmetamøjø dujø valymo, o reikės taikyti visą kompleksą priemoniø, todėl katalizatorius taps būtina priemone visuose iđmetamøjø dujø neutralizavimo procesuose.

Sudarant Lietuvos aplinkos apsaugos normatyvinius dokumentus (LAND) atsiųvelgta ą automobiliø senumą. Automobiliams, pagamintiems iki 1986 m. 10 mėn. 01 d., leistinos CO emisijos normos 4 tūrio %, o po 1986 m. 10 mėn. 01 d. – 3 tūrio % [2]. Visai kitokios normos taikomos automobiliams, turintiems trijø komponentø iđmetamøjø dujø neutralizavimo sistemas:

- esant minimaliam apsisukimø dađniui, CO leistina norma 0,5 tūrio %;
- esant didesniai kaip 2000 min<sup>-1</sup> apsisukimø dađniui, CO leistina norma 0,3 tūrio %.

Iđ automobiliø iđmetimo vamzdiø pasklinda apie 200 cheminiø junginiø, iđ kuriø kenksmingiausi ėmogaus sveikatai yra anglies monoksidas, azoto oksidai, angliavandeniliai, aldehydai, sieros junginiai, suodþiai. Ypatingą grupę sudaro kancerogeninės medþiagos, pavyzdþiui, benzpirenas ir đvino junginiai, kurie kaupiasi ėmogaus organizme ir sukelia ligas. Pagal iđskiriamą kieką didþiausią pavojø kelia CO. Toksiðkas anglies monoksidas yra dalinio anglies oksidavimo produktas, susidarantis dėl nesureguliuoto degimo proceso ar nekokybiðkos terðalø neutralizavimo sistemos. Iđskiriamuose terðaluose esantis anglies monoksidas atmosferoje iðsilaiko apie 0,3 metø. Augalams jis praktiðkai nekenkia, o ėmogaus organizme jungiasi su hemoglobinu ir sudaro palyginti patvarø junginą – karboksihemoglobiną, kuris apsunkina deguonies apykaitą. Jeigu kvėpuojama oru, kuriame anglies monoksido koncentracija valandą iðsilaiko daugiau kaip 2,5 mg/m<sup>3</sup>, sunkiai apsinuodijama. Maksimali vienkartinė CO didþiausia leistina koncentracija (DLK) atmosferos ore 3,0 mg/m<sup>3</sup>, o vidutinė paros – 1,0 mg/m<sup>3</sup> [3].

Efektyviausias kenksmingøjø medþiagø destruktijos būdas – katalizinis oksidavimas oro deguonimi ą CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O garus (1 pav.). Visas procesas vyksta katalizatoriaus paviršiuje, o toks mechanizmas vadinamas heterogeniniu. Heterogeninė katalizė vyksta tarp keliø faziø. Paprastai katalizatoriumi būna kietas kūnas, o reagentais – skysėiai arba dujos. Vartojant katalizatorius sumaþėja reakcijos temperatūra ir ąilumos, reikalingos junginio destrukcijai, sánaudos.

Uþsienio periodinėje mokslinėje literatūroje gausu straipsniø apie ąvairias monolitiniø katalizatoriø gamyboje naudojamas katalizines medþiagas ir jø sa-



1 pav. Kenksmingøjø medþiagø destrukcijos schema

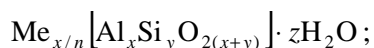
vybes [4–8]. Pasaulinėje automobiliø pramonėje vartojami keraminiai katalizatoriai pagaminti iđ cheminiu būdu tauriaisiais ir brangiaisiais metalais prisotintø aktyviø pavirðiø (pagal „Aldrich 2003–2004“ katalogą Pd milteliø 1 g, priklausomai nuo grynumo ir smulkumo, kainuoja 140–70, Pt – ~200 eurø, Rh – ~437 eurø). Tokios sudėties katalizatoriai ėenkliai pakelia automobilio kainą, todėl, norėdami iðsprasti ðią problemą, ąvairiø ðaliø mokslininkai paskutiniaisiais XX a. deðimtmeėiais iđmetamøjø dujø nukenksminimui skirtø katalizatoriø gamybai pradėjo naudoti naujas medþiagas: ąvairiø metalø oksidus (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O ir kt.), ceolitus bei jø miđinius, anglies darinius, polimerus. Katalizatoriø formavimo iđ ðiø medþiagø galimybėmis domimasi ir Lietuvoje.

Atlikto darbo tikslas buvo iš pigiø medþiagø miđiniø pagaminti katalizines dangas, suformuoti eksperimentinius katalizatorius ir iđtirti jø katalizines savybes bei jas sálygojanėjus veiksnius.

## 2. TYRIMØ METODIKA

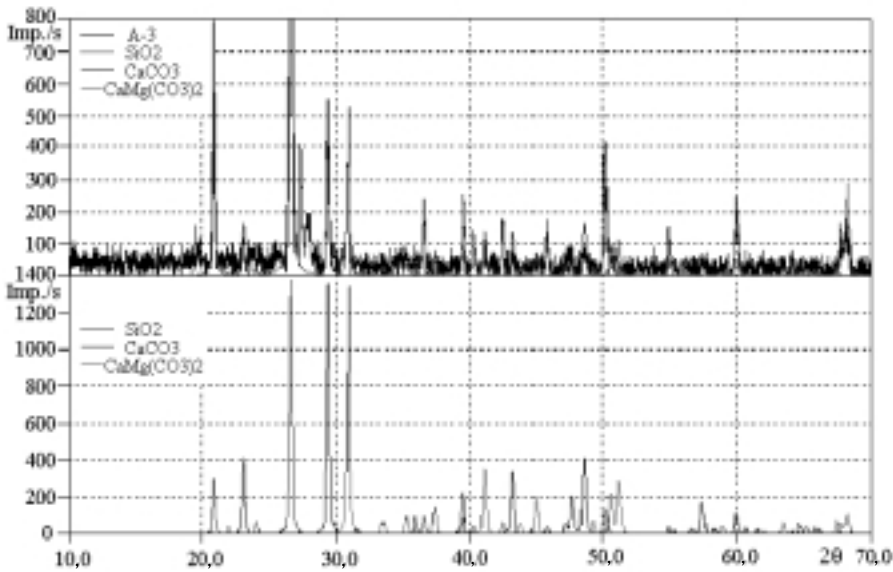
### 2.1. Katalizatoriaus sintezė

**Katalizinės medþiagos.** Bandymams buvo susintetintos katalizinės dangos iđ pigiø kataliziniu aktyvumu pasiųyminėiø medþiagø: Cu, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>. Norint panaudoti Lietuvoje turimas þaliavas, taip pat buvo pagamintos katalizinės dangos naudojant ceolitus, iðkastus ið vietinio upelio dugno. Ceolitai – aliumosilikatai, kuriø kristalinė struktūra sudaryta ið SiO<sub>4</sub> ir AlO<sub>4</sub> tetraedrø, virðūnėmis sujungtø ą trimatą karkasą, iðvagtà ertmėmis ir kanalais, kuriuose yra vandens molekulės, metalø katijonai ar kiti jonai. Ceolitø cheminė sudėtą galima uþrađyti formule:



ėia Me – metalo katijonas, n – metalo oksidacijos laipsnis, x, y – aliuminio ir silicio atomø skaiėjus, z – vandens molekuliø skaiėjus.

Nors darbe naudotø ceolitø cheminė sudėtis skiriasi nuo ðiuo metu pasaulyje vartojamø ceolitø (natrolitas, mordenitas, heilanditas, erionitas ir kt.) sudėties, taėiau jie turi panaðią struktūrą ir fizines savybes. Ið ceolitø milteliø rentgenogramos (2 pav.) matyti, kad

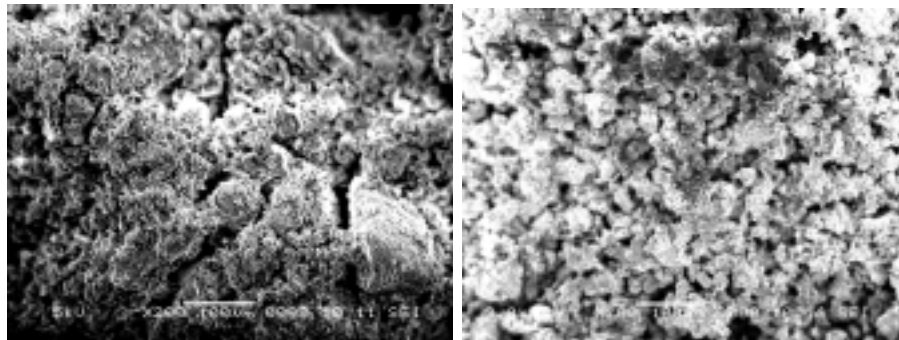


2 pav. Ceolitø rentgenograma

jø sudėtyje yra katalizinėmis savybėmis pasižymintis Si oksidas bei Ca, Mg druskø jonai, aktyviai dalyvaujantys katalizėje, skaidant iðmetamosiose dujose esantà CO. Reikia pažymėti, kad rentgenogramoje nėra smailiø, þyminėiø dvimaėius ir trimaėius kompleksus, kuriø sudėtyje yra Al katijonas, kadangi difraktometras DRON-UM1 tokio struktūro neidentifikuoja.

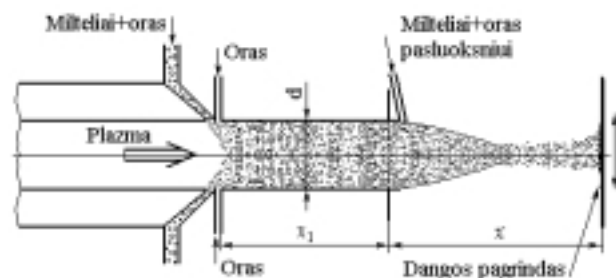
Analizuojant skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM JSM-5600) padarytas nuotraukas (3 pav.) nustatyta, kad naudotø ceolitø ir  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  su  $\text{Al}(\text{OH})_3$  miðinio milteliø daleliø iðorinė struktūra labai panaði, nors matmenys tarpusavyje skiriasi keliais  $\mu\text{m}$ . Abiejø medþiagø dalelės yra apvalios, neturi aðtriø briaunø ir pakankamai birios, nors nuotraukoje atrodo sulipusios. Plazmotrono darbo reþimas, daleliø forma bei dydis nulemia dangos fizines-chemines savybes. Apvalios dalelės, skirtingai nei briaunotos (anglies, kvarcinio smėlio), dangos pagrindà padengia tolygiai, tvirtai prie jo prikimba, o katalizinio pavirðiaus aptaki forma pagreitina cheminius virsmus.

**Katalizinės dangos.** Katalizinės dangos buvo pagamintos taikant plazmines miltelines technologijas ant nerūdijančio plieno juostø padengiant kataliziðkai aktyvius sluoksnius. Plazminiø būdu sudarant dangas, aukðtos temperatūros oro srautà sukuria specialus plazmotronas, kurio normaliam darbui reikia papildomø elektros, dujø, vandens tiekimo sistemø [9, 10]. Á plazmotrono sukurtà srautà nepertraukia-

3 pav. Ceolitø (kairėje) ir  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  miðinio su  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (deðinėje) daleliø struktūros SEM vaizdas

no, kurio pavirðius izoliuotas stiklo audinio sluoksniu. Taip gaunamos geromis fizinėmis bei mechaninėmis savybėmis pasiþyminėios porėtos  $30\text{--}50 \cdot 10^{-6}$  m storio dangos, turinėios didelà savitjà pavirðio ( $100\text{--}120 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ir gerà adhezijà [9, 11].

Dangø formavimo metu buvo keièiama dispersiniø daleliø miðiniø sudėtis ir dangos sluoksniø skaičius. Naudotuose vibraciniuose dozatoriuose daleliø

4 pav. Katalizinio dangø sudarymo árenginio schema:  $x$  – 0,08 m;  $x_1$  – 0,04 m;  $d$  – 0,01 m

mai tiekiamos dispersinės dalelės, kurios ákaitinamos iki aukðtos temperatūros. Nagrinėjamoju atveju Al arba Al ir  $\text{Al}(\text{OH})_3$  daleliø miðinys, ið kuriø sudaromas pasluoksnis, kartu su neðanėiu oru ápuèiama á aukðtos temperatūros srautà 0,08 m uþ reaktoriaus (4 pav.). Pagrindinė katalizinė danga sudaroma tiekiant  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , CuO, Cu daleliø miðinà uþ anodo á reaktoriaus pradþià. Dengti skirtas dangos pagrindas tvirtinamas prie 0,5 m ilgio ir 0,1 m skersmens 1000 aps./min besisukančio plieninio bûg-

srautas reguliuojamas keičiant oro slėgą rezervuare, vibraciją dažną bei nešančio oro srautą.

**Katalizatoriaus modelis.** Atlikus pirminius tyrimus ir skaičiavimus, nustatyta, kad tolimesniam dangų katalizinių savybių tyrimui, naudojant 3,5 kW galios dujų deginimo standą, reikalingas katalizatorius, kurio darbo paviršius būtų 0,26 m<sup>2</sup>. Tam reikia turėti iš abiejų pusių aktyviomis medžiagomis padengtas plieno juostas. Tokio katalizatoriaus gamyba ir tyrimas reikalauja didelio indėlio, todėl apsiribota katalizatorių modeliais. Modeliuojant katalizatorių ir tiriant jo savybes, numatyta naudoti nedidelius katalizinius paviršius, o degimo produktų greičius ir temperatūras išlaikyti analogiškus anksčiau atliktiems bandymams [9]. Eksperimentams atlikti buvo paimta 10 katalizatorių modelių, pagamintų iš dviejų 0,72 m ilgio ir 0,09 m pločio juostų (lygios ir gofruotos), specialia įranga susuktą į ritinėlį (2 lentelė). Tokie katalizatoriaus modeliai sudaryti iš  $410 \cdot 10^{-3}$  m plėtinio ir  $0,7 \cdot 10^{-3}$  m aukščio trikampio kanaliukų. Dangos paviršiaus struktūrai pagerinti ir savitajam paviršiui padidinti pagaminti katalizatoriaus elementai 1,5 h buvo termiškai apdorojami 560°C temperatūroje.

## 2.2. Eksperimentinis dangų katalizinių savybių tyrimo įrenginys ir tyrimo sąlygos

Projektuojami stando rėmėmės vidaus degimo variklio išmetamų degimo produktų neutralizavimui naudoto katalizatoriaus parametrais bei ankstesniais automobilio dujų išmetimo vamzdžio tyrimais [9]. Eksperimentinio įrenginio pagrindinės sudedamosios

dalis yra degimo kamera, kurioje gaunami tyrimams reikiamos temperatūros ir koncentracijos degimo produktai, ir eksperimentinis kanalas, skirtas procesams ant katalizinio paviršiaus tirti (5 pav.). Metalinis įrenginys išilumos nuostoliams iš aplinkos sumažinti izoliuotas storu asbesto ir akmens vatos sluoksniu, padengtu aliuminio folija. Iš degimo kameros ištekėjusieji degimo produktai patenka į katalizinio degimo kamerą, iš kurios tiekiamas pašildytas oras, reikalingas anglies monoksido destrukcijai katalizatoriaus paviršiuje.

Į degimo kamerą tiekiamas 50% propano – 50% butano dujų mišinys ir oro srautai matuojami droseliniais prietaisais, kurių veikimas paremtas statinio slėgio skirtumo priklausomybe nuo fluideo srauto. Diferencialiniu manometru išmatavus slėgio skirtumą prieš droseliną prietaisą ir už jo galima apskaičiuoti srautą. Naudojant tikslius papildomus dujų srauto matavimo prietaisus ir remiantis skaičiavimais buvo sudarytos taravimo kreivės, pagal kurias nustatytos šeriau pateiktos priklausomybės.

Diafragma (minimalus skersmuo  $1,5 \cdot 10^{-3}$  m) išmatuotą dujų sekundinį srautą galima apskaičiuoti pagal lygtį

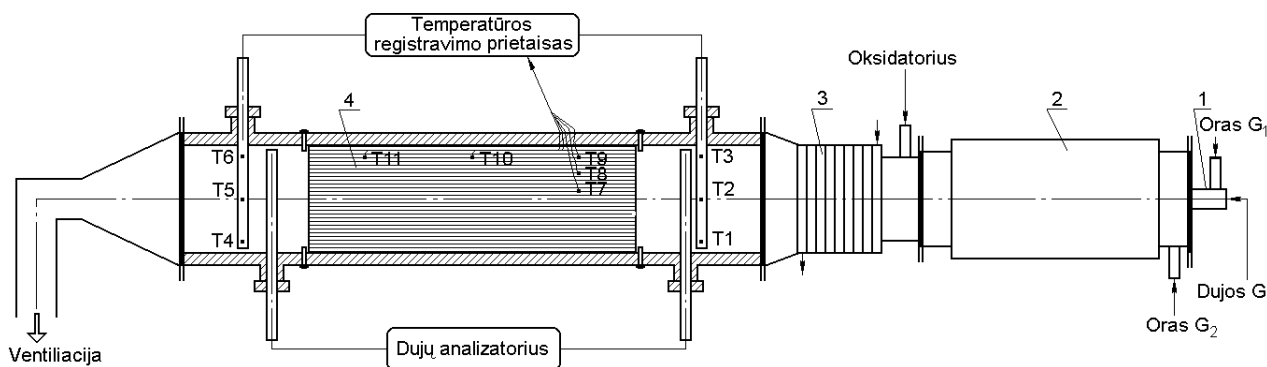
$$G = 3,47 \cdot 10^{-6} \alpha \cdot \varepsilon \cdot d^2 \sqrt{\Delta p \cdot \rho} \text{ kg/s}, \quad (1)$$

o oro srautą, nustatytą kritinio srauto tūta (minimalus skersmuo  $1 \cdot 10^{-3}$  m), pagal išraišką

$$G = f \sqrt{2 \cdot \frac{k}{k-1} \cdot \frac{p_1}{V_1} \cdot \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]} \text{ kg/s}; \quad (2)$$

2 lentelė. Katalizatoriaus modelio savybės

Dangos pagrindo paviršiaus plotas	Kanaliukų tankis	Ilgis	Skersmuo	Skerspjuvio plotas	Aktyvusis skerspjuvio plotas	Tūris	Aktyvusis tūris
0,26 m <sup>2</sup>	66/cm <sup>2</sup>	0,09 m	0,028 m	$0,615 \cdot 10^{-3}$ m <sup>2</sup>	$0,431 \cdot 10^{-3}$ m <sup>2</sup>	$55,4 \cdot 10^{-6}$ m <sup>3</sup>	$38,8 \cdot 10^{-6}$ m <sup>3</sup>



5 pav. Dangų katalizinių savybių tyrimo įrenginio schema: T1–T11 – termoporos; 1 – degiklis; 2 – dujų degimo kamera; 3 – terminės stabilizacijos ruožas; 4 – katalizatoriaus modelis

èia  $d$  – droselinio árenginio angos skersmuo m;  $f$  – tûtos siauriausios vietos skerspjûvio plotas m<sup>2</sup>;  $k$  – adiabatino proceso pastovioji, kuri orui lygi 1,4;  $p_1$ ,  $p_2$  – slëgis prieš droseliná árenginá ir uþ jo Pa;  $p$  – slëgiø skirtumas ( $\Delta p = p_1 - p_2$ ) Pa;  $V_1$  – dujø specifinis tûris m<sup>3</sup>/kg;  $\alpha$  – dujø iðtekèjimo koeficientas;  $\varepsilon$  – dujø iðsiplëtimo koeficientas;  $\rho$  – dujø tankis kg/m<sup>3</sup>.

Diafragmos matavimo paklaida  $\pm 1,5\%$ , tûtos  $\pm 1\%$ .

Prieð katalizatoriaus modelá, apgaubtà izoliacijos sluoksniu ir standþiai ávirtintá cilindrinèje katalizinio degimo kameroje, ir uþ jo yra ávadai degimo produktø temperatûrai ir koncentracijai nustatyti. Temperatûra matuojama eksperimentinio kanalo skerspjûvyje iðdëstytomis ðeðiomis 0,15 mm X–A (chromelio–aliuminio) termoporomis: pirmoji ir treèioji ámontuotos prieð katalizatoriø 4 mm atstumu nuo kanalo sienelës, ketvirtoji ir ðeðtoji – uþ jo, o antroji ir penktoji – kanalo ádinèje linijoje (5 pav.). Tuo paèiu metu buvo matuojama katalizatoriaus modelio vidiniø sluoksniø pavirðiaus vietinë temperatûra ávairiose vietose pritvirtintomis penkiomis X–A termoporomis. Šilumos nuostoliai spinduliavimu ir laidumu nebuvo ávertinti. Temperatûroms registruoti panaudota KEITHLEY (JAV) duomenø surinkimo sistema, o CO koncentracija degimo produktuose nustatyta infraraudonøjø spinduliø dujø analizatoriumi (IR) Tecnotest 488. Analizei paimtos dujos, prieð patekdamos á IR, pratëka per mechaniná filtrá ir kondensato atskyrèjà.

Prieð katalizinius tyrimus, atsipvelgiant á tiriamø katalizatoriø bûsimas realias darbo sálygas vidaus degimo variklio dujø ðalinimo vamzdyje, buvo parinkti eksperimentinio árenginio darbo parametrai: dujø ir oro srautai, toksinës medþiagos koncentracijos, temperatûros ir greièiai. Bandymø metu per katalizatoriaus modelá pratekanèiø degimo produktø srautas, priklausomai nuo á degimo kamerà tiekiamø dujø ir oro kiekiø, buvo  $1,52 \cdot 10^{-3}$  kg/s (esant 0°C ir  $10^5$  Pa), o CO koncentracija sudarè 2,5–3%. Panaðius anglies monoksido kiekius paðalina ir automobilio variklis, dirbantis liesu miðiniu. Be to, pasirinkus maþus ðios toksinës medþiagos kiekius iðvengiama katalizinës dangos perkaitimo pavojaus.

Nenaudojant aktyviø pavirðiø CO oksidacija prasideda temperatûrai pakilus daugiau kaip 700°C, o katalizinës dangos ðios reakcijos temperatûrà sumaþina 300–350°C. Á katalizinio degimo kamerà ir katalizatoriaus modelio kanaliuká átekanèiø 200–500°C temperatûros degimo produktø greitis apskaièiuotas ið srauto tolydumo lygties

$$w = \frac{V}{F} = \frac{G}{F \cdot \rho} \text{ m/s}; \quad (3)$$

èia  $F$  – degimo kameros ar kanaliuko skerspjûvio plotas m<sup>2</sup>;  $V$  – dujø tûris m<sup>3</sup>.

Ið literatûros [12] þinoma, kad katalizatoriai geriausiai dirba, kai dûmø pratekèjimo greièiai nedideli. Tuomet toksinës medþiagos ilgiau uþsilaiko katalizatoriuje ir jo pavirðiuje oksidacija vyksta intensyviau. Mûsø sálygomis katalizinio degimo kameroje greitis kito nuo 2,83 iki 4,64 m/s, o katalizatoriaus modelio kanaliuke 3,26–5,34 m/s. Esant pasirinktoms sálygoms, Re kriterijus, nustatytas pagal kanaliuko ekvivalentiná skersmená, yra 65–90, vadinasi tekèjimas – laminarinis.

Norint ásitikinti, ar bandymø stendas atitinka mûsø keliamus reikalavimus, jame buvo iðtirtas ið automobilio iðimtas gerai veikiantis platinos katalizatorius, nes jo katalizinës savybës gerai þinomos. Atlikus bandymus su platinos katalizatoriumi, jis toliau buvo naudojamas kaip pavyzdinis.

Ðiame darbe temperatûros ir greièio matavimø santykinèe paklaida buvo ne didesnè kaip 1%, srauto matavimø – 1,5%, o CO koncentracijos – 2%.

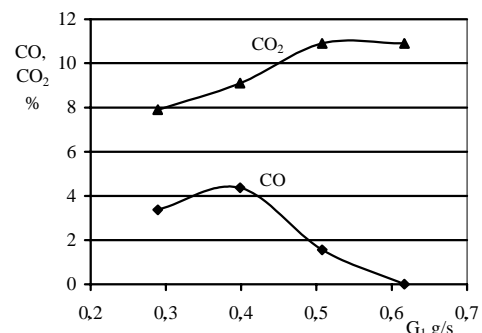
### 3. TYRIMØ REZULTATAI IR JØ ANALIZÈ

#### *Degimo proceso eksperimentiniame árenginyje ypatumai.*

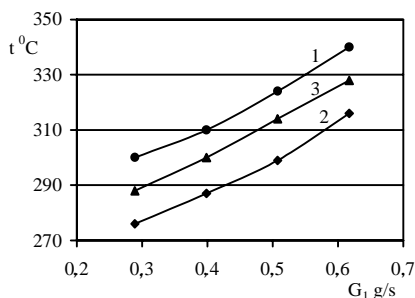
Gerai izolius degimo kamerà ir eksperimentiná kanalá, deginant ávairius propano–butano dujø ir oro kiekius, galima tiksliai reguliuoti CO koncentracijá. Tiriant eksperimentinio árenginio charakteristikas, buvo iðbandyti ávairûs darbo reþimai, keièiant dujø ir oro srautus. Didèjant pagrindinio oro ( $G_1$ ) srautui, o dujø ( $G$ ) ir papildomo oro ( $G_2$ ) srautams esant pastoviams, CO oksidacijos reakcija intensyvèja, iðsiskiria daugiau CO<sub>2</sub> (6 pav.) ir temperatûra kyla (7 pav.). Panaðûs reidkiniai vyksta esant pastoviams  $G$  ir  $G_1$  kiekiams, o keièiantis  $G_2$ .

Kol eksperimentinis árenginys neizoliuotas, temperatûros katalizinio degimo kameros pradþioje ir gale yra skirtingos (7 pav. 1, 2 kreivës) dël ðilumos nuostoliø á aplinká per plieniná sienelá. Uþdèjus izoliacijos sluoksná temperatûra pagal eksperimentinio kanalo ilgá iðsilygina (7 pav. 3 kreivè).

Iðanalizavus eksperimentinio stendo bandymø rezultatus, ásitikinta, kad ðá árenginá galima naudoti to-



6 pav. CO ir CO<sub>2</sub> koncentracijø priklausomybè nuo pagrindinio oro srauto  $G_1$



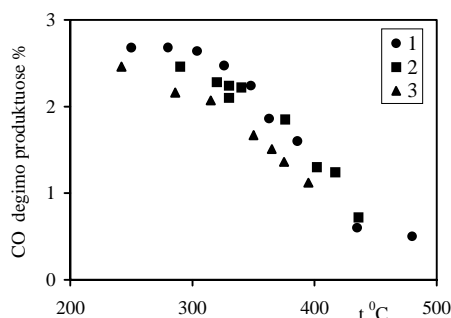
7 pav. Dujų srauto temperatūros kitimas neizoliuoto eksperimentinio kanalo pradžioje (1 kreivė) ir gale (2 kreivė) bei izoliuotame eksperimentiniame kanale (3 kreivė) priklausomai nuo  $G_1$ .  $G = 0,084$  g/s,  $G_2 = 0,344$  g/s

lesniuose tyrimo etapuose: dangų katalizinių savybių, heterogeninių procesų ir dūlų mainų tyrimuose, o jo apibendrintomis charakteristikomis galima naudotis pasirenkant reikalingus dujų srauto parametrus.

**Katalizatorių modelių katalizinės savybės.** Ištirus pagamintus oksidinių katalizatorių modelius dangų katalizinių savybių tyrimo stende (5 pav.), buvo ávertintas jų aktyvumas ir atrinkti keli efektyviausiai oksiduojantys CO, kurių formavimo medžiagos pateiktos 3 lentelėje, o aktyvumas – 8 pav. Tyrimo eigoje stebėta ir jų aktyvumo priklausomybė nuo dangos sudėties. Á katalizinės dangos formavimo mišiną pridėjus jo masei ekvivalentiną chromo oksido ( $Cr_2O_3$ ) kieką dangos katalizinės savybės gerokai pagerėja ir katalizatoriaus modelio aktyvumas padidėja 30–40%. Toliau didinant  $Cr_2O_3$  kieką mišinyje, vyksta katalizatoriaus deaktyvacija.

Dangos su natūraliais ceolitais, iš kurių neatskirto priemaišos ir nėra brangių tauriųjų metalų priedų, laukiamas rezultatų nedavė. Literatūroje [13, 14] skelbiama, kad kataliziniams savybėms pasipūmi modifikuoti ceolitai, kai jų sudėtyje yra retųjų žemės (La, Ce ir kiti) ar tauriųjų metalų katijonų. Šiame darbe buvo tiriamos katalizinės dangos be minėtų metalų priedų, norint išvengti katalizatoriaus kainos padidėjimo.

Norint ásitikinti, ar karštos plieninės eksperimentinio kanalo sienelės neatlieka katalizatoriaus funkcijos ir dujų fazėje nevyksta oksidacija, buvo ištirta tuđieji konversija, t. y. atlikti tyrimai su katalizato-



8 pav. Oksidinių katalizatorių modelių aktyvumo priklausomybė nuo árekanėjų dujų temperatūros. Pymėjimai 3 lentelėje

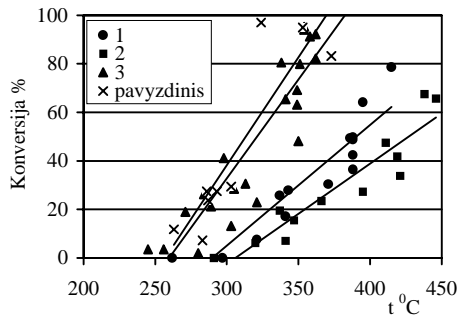
riaus modelių, pagamintu iš nepadengtų plieno juostų, ir be jo. Nustatyta, kad CO konversija, esant pasirinktoms tyrimo sąlygoms, labai maža (mažesnė nei 3%), todėl, apibendrinant rezultatus, heterogeninių reakcijų, vykstančių ant plieninių sienelių, ir homogeninių reakcijų, vykstančių dujų fazėje, buvo nepaisoma.

Suformuotų dangų kataliziniams savybėms ávertinti ir palyginti tomis pačiomis sąlygomis buvo ištirtos minėto pavyzdinio katalizatoriaus savybės. Pastebėta, kad pavyzdinio katalizatoriaus ir 3–iuoju numeriu palyginto katalizatoriaus modelio pavirđiuose CO oksidacija prasideda esant 260–280°C temperatūrai ir vyksta labai intensyviai (9 pav.). Naudojant kitus mūsų katalizatorių modelius, CO katalizinis degimas prasideda aukštesnėje temperatūroje, o konversija vyksta lėčiau. Katalizatoriuose vertinant CO konversijos intensyvumo priklausomybę nuo temperatūros, būtina atsiþvelgti á degimo produktų srautą bei katalizatoriaus pavirđiaus plotą. Esant pradinei degimo produktų temperatūrai 300°C ir  $10^{-3}$  kg/s srautui, 0,43 m<sup>2</sup> aktyvaus paviršiaus ploto CuO +  $Cr_2O_3$  katalizatorius 3% CO visiškai konvertuoja á CO<sub>2</sub>. Tomis pačiomis sąlygomis analogiško ploto katalizatoriaus modelis, pagamintas iš CuO, oksiduoja apie 4,5% CO, o pagamintas iš metalinio vario – daugiau kaip 20% CO. Taigi pastarasis efektyvumu labai artimas platinos katalizatoriui. Vadinasi oksidinio katalizatoriaus modelis, pagamintas iš dangos, kurią formuojant CuO pakeistas grynu Cu, aktyvumu pralenkia visus kitus modelius. Tai galima paaiškinti tuo, kad nepusiausvirojoje plazmoje vario dalelės prieš oksiduojant aktyvinamos, todėl dengiamą pavirđių pasiekia reikiamos fazės vario oksidas. Be to, dėl metalo molekulių oksidacijos ir aktyvacijos plazmoje padidėja savitasis dangos pavirđius.

Atliekant tolimesnius tyrimus, pastebėtas ádomus reiškinys. Maþinant pagrindinio oro srautą, tačiaus esant pakankamam O<sub>2</sub> kiekiui, CO koncentracija degimo produktuose padidėjo iki 4,5%, o oksidacijos reakcija tiek suintensyvėjo ir išsiskyrė toks dūlumas

3 lentelė. Katalizinės dangos formavimo mišinio cheminė sudėtis

Katalizinės dangos Nr.	Medžiagos kiekis mišinyje %				
	Al	Al(OH) <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Cu
1	8	72	10	10	0
2	8	85	0	7	0
3	18	77	0	0	5

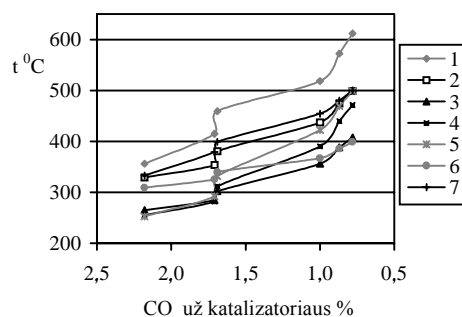


9 pav. CO konversijos priklausomybė nuo degimo produktø temperatūros. Pymėjimai 3 lentelėje.

kiekis, kad katalizatoriaus modelio pavirđius ákaito iki raudonumo, nors maksimali átekanėiø dujų temperatūra buvo ne aukštesnė kaip 380°C, o ištekanėiø – 480°C. Vadinasi, sumapėjus greičiui, degimo produktø srautas nepajėgus nuo katalizatoriaus modelio sienelės nukreipti toká didelá ðilumos kieká. Siekiant apsaugoti kataliziná pavirđiø nuo perkaitimo, reikia reguliuoti á katalizatoriø átekanėio anglies monoksido koncentracijá ir srauto tekėjimo greitá.

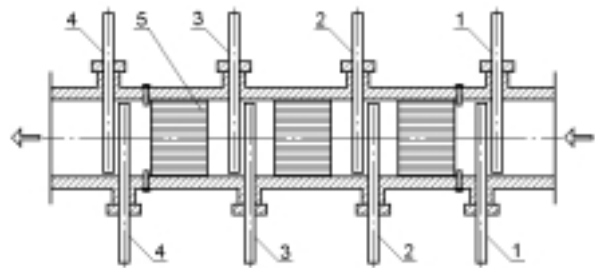
Norint nustatyti, ar vykstant reakcijai dangos pavirđiaus temperatūra kyla tolygiai, ir geriau suprasti ðiluminius procesus oksidacijos reakcijos eigoje, buvo ištirtas katalizatoriaus modelio vidiniø sluoksniø pavirđiaus temperatūros pasiskirstymas. Iš tyrimø rezultatø (10 pav.) matyti, kad, vykstant CO destrukcijai, aukšėiausia temperatūra yra katalizatoriaus modelio centro zonoje. Nuo centro periferijos link temperatūra þenkliai maþėja. Kadangi eksperimentinis kanalas gerai izoliuotas ir negalimi dideli ðilumos nuostoliai á aplinká, manoma, kad tokie temperatūros svyravimai gaunami dėl skirtingø átekėjimo á eksperimentiná kanalá sálygø ir susidariusiø dinaminio bei ðiluminio pasienio sluoksniø. Iðilgai katalizatoriaus elemento temperatūra kinta neþymiai.

Temperatūrø, greičiø ir CO koncentracijø pasiskirstymui pagal katalizatoriaus ilgá nustatyti vientisas  $9 \cdot 10^{-3}$  m ilgio katalizatoriaus modelis buvo ið-

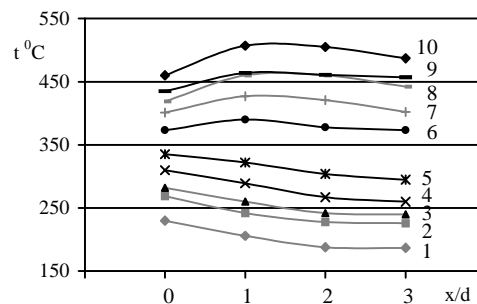


10 pav. Temperatūra ávairiuose srauto ir katalizatoriaus modelio vidiniø sluoksniø pavirđiaus taðkuose: 1–5 – termoporos ant katalizatoriaus modelio pavirđiaus; 6, 7 – termoporos dūmø sraute prieš katalizatoriaus modelá ir uþ jo

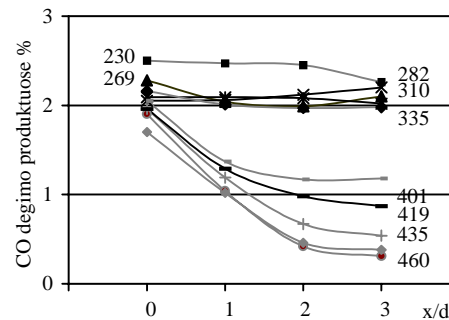
skaidytas á tris elementus po  $3 \cdot 10^{-3}$  m. Elementai buvo ádėti á tą patá kanalá, paliekant tarp jø tarpus, kuriuose matuota srauto temperatūra ir sudėtis (11 pav.). Iš rezultatø (12, 13 pav.) matyti, kad katalizatoriaus modelis pradeda veikti 335–373°C temperatūroje, kuriá pasiekus CO kiekis þenkliai sumaþėja. Visais tirtais atvejais anglies monoksido konversija prasideda jau pirmojo elemento pradþioje ir palaipsniui tolygiai vyksta kituose elementuose. Vykstant oksidacijai katalizinio degimo kameroje, CO koncentracija degimo produktø sraute maþėja, o temperatūra palaipsniui kyla. Antrojo elemento pradþioje temperatūros kitimo kreivė trumpam stabilizuojasi, o po to pradeda kristi. Tai reiškia, kad katalizatoriaus modelis nuo pjūvio, esanėio  $x/d = 3$ , nustoja



11 pav. Katalizinio degimo kameros su katalizatoriaus modelio elementais pjūvis: 1–4 – ávadai dujų temperatūrai ir sudėiai matuoti; 5 – katalizatoriaus modelio elementas



12 pav. Temperatūros pasiskirstymas trijø elementø katalizatoriaus modelyje iki jo veikimo pradþios (1–5 kreivės) ir jam veikiant (6–10 kreivės)



13 pav. CO koncentracijos katalizatoriaus modelio elementuose kitimas priklausomai nuo átekanėiø dujų srauto temperatūros

veikęs. Vienu atveju taip atsitiko dėl to, kad visas CO buvo oksiduotas jau pirmajame elemente, o kitu – dėl deguonies trūkumo tolesniam oksidavimui.

Norint tiksliai nustatyti katalizatoriaus modelio darbo pradžios temperatūrą ir išsiaiškinti katalizatoriaus kanaliukuose vykstančius procesus, suprojektuotas ir gaminamas naujas eksperimentinis kanalas. Heterogeninių ir diluminio procesų tyrimai bus paskelbti kaip šio darbo tęsinys.

#### 4. IŠVADOS

1. Sukurta katalizinių dangų sintezės technologija, naudojant atmosferos slėgio reaktyvių dujų plazmą, yra pažangi ir tinkama dangoms formuoti.

2. Suprojektuoto ir pagaminto 3,5 kW galios eksperimentinio įrenginio apibendrintos charakteristikos rodo, kad jame pasiekama lengvai reguliuojama reikiama degimo produktų koncentracija ir temperatūra, todėl ją galima naudoti dangų katalizinėms savybėms tirti.

3. Geriausiomis katalizinėmis savybėmis pasižymi Lietuvos energetikos institute susintetinta nauja katalizinė danga, kurios pagrindinė aktyvioji medžiaga yra CuO. Iš jos pagaminto katalizatoriaus modelio katalizinės savybės artimos šiuolaikiniuose vidaus degimo varikliuose naudojamų taurių metalų katalizatorių savybėms.

4. Katalizatoriaus modelio paviršiuje vykstančios reakcijos greitis labai priklauso nuo per ją pratekančių dujų srauto ir CO koncentracijos.

5. Katalizatoriaus modelio vidinių sluoksnių paviršiaus temperatūra pagal skerspjūvą pasiskirsto netolygiai dėl dinaminio ir diluminio pasienio sluoksnių atekamojoje eksperimentinio kanalo dalyje.

6. Nepriklausomai nuo katalizatoriaus modelio ilgio, CO destrukcija prasideda jo pradžioje.

7. Iš kelių elementų pagamintame katalizatoriaus modelyje anglies monoksido oksidacijos intensyvumas priklauso nuo CO ir O<sub>2</sub> koncentracijų. Esant šioms dujų pertekliui, reakcija vyksta nuosekliai kiekviename elemente, o kurių nors pritrūkus, reakcija baigiasi tam tikrame atstume, priklausomai nuo jų koncentracijos.

Gauta  
2004 01 26

#### Literatūra

1. Bosteels D., Searles R. A. Exhaust emission catalyst technology // *Platinum metals review*. 2002. Vol. 8(1). P. 27–36.
2. Lietuvos Respublikos aplinkos apsaugos normatyvinis dokumentas LAND 14–2000 „Automobiliai su Otto varikliais. Anglies monoksidas ir angliavandeniliai išmetamosiose dujose. Normos ir matavimo metodai“.

3. Zdanavičius K., Kazlauskas A. ir kt. Atmosferos oro tarša ir jos sklaida // *Lietuvos ekologinis tvarumas istoriniame kontekste*. Vilnius, 1999. P. 757.
4. Over H., Muhler M. Catalytic CO oxidation over ruthenium-bridging the pressure gap // *Progress in surface science*. 2003. Vol. 72. P. 3–17.
5. Ma Y., Tong W., Zhou H., Suib L. S. A review of zeolite-like porous materials // *Microporous and mesoporous materials*. 2000. Vol. 37. P. 243–252.
6. Dong G., Wang J., Gao Y., Chen S. A novel catalyst for CO oxidation at low temperature // *Catalysis letters*. 1999. Vol. 58. P. 37–41.
7. Kiwi-Minsker L., Yuranov I., Siebenhaar B., Renken A. Glass fiber catalysts for total oxidation of CO and hydrocarbons in waste gases // *Catalysis today*. 1999. Vol. 54. P. 39–46.
8. Coq B., Planeix J. M., Brotons V. Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals // *Applied catalysis A: General*. 1998. Vol. 173. P. 175–183.
9. Kružinskaitė V., Valatkevičius P., Valinėjus V. Trikomponentinių metalų oksidų katalizatorių sintezė taikant plazmines technologijas ir savybių tyrimas // *Cheminė technologija*. 2000. Nr. 3(16). P. 74–83.
10. Valinėjus V., Valatkevičius P., Pranevičius L. L. Elektros lanko panaudojimas dangoms formuoti // *Elektronika ir elektrotechnika*. 1999. Nr. 1(19). P. 26–29.
11. Valatkevičius P., Kružinskaitė V., Valinėjūtė V., Valinėjus V. Preparation of catalytic coatings for heterogeneous catalysts employing atmospheric pressure non-equilibrium plasma // *Surface and coatings technology*. 2003. Vol. 173–174. P. 1106–1110.
12. Holmgren A., Andersson B. Mass transfer in monolith catalysts – CO oxidation experiments and simulations // *Chemical engineering science*. 1998. Vol. 53. No. 13. P. 2285–2298.
13. Weyrich P. A., Trevino H., Hölderich W. F., Sachtler W. M. H. Characterization of Ce promoted, zeolite supported Pd catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1997. Vol. 163. No. 1–2. P. 31–44.
14. Kurkina E. S., Tolstunova E. D. The general mathematical model of CO oxidation reaction over Pd-zeolite catalyst // *Applied surface science*. 2001. Vol. 182. P. 77–90.

#### Vilma Kružinskaitė, Vitas Valinėjus, Pranas Valatkevičius SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CATALYSTS FOR CO-DESTRUCTION FORMED EMPLOYING PLASMA SPRAY TECHNOLOGY

#### S u m m a r y

Due to ecological requirements and economical needs, in automotive catalyst the expensive catalytic materials have been replaced with simpler and cheaper metal oxides.

Well-adhered catalytic coatings having a highly developed effective surface area (100–120 m<sup>2</sup>/g) were formed employing a non-equilibrium plasma spray technology at atmospheric pressure. The coating sublayer was formed from Al or Al and Al(OH)<sub>3</sub> powder mixtures and the active layer was from different mixes of dispersed particles of Cu, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and zeolites. The efficiency and



ability towards CO oxidation in the novel catalyst models produced from deposited catalytic coatings was established with the aid of specially designed and manufactured experimental equipment.

The article presents also a design of the experimental equipment, its generalized characteristics and the experimental procedure. The results on catalytic activity show that for the best catalyst models developed by authors, CO conversion begins at a gas temperature of 320 °C. A comparison of the properties of the manufactured catalyst models with noble material samples has shown that the catalytic activity in CO oxidation of catalytic coating prepared from a mixture containing pure copper is similar to the properties of a three-way automotive proprietary catalyst containing noble metals. The distribution of temperature along the transversal surface of internal layers of such catalyst model are shown and the temperature of the reaction beginning is determined.

**Key words:** plasma torch, catalytic coatings, catalyst, carbon monoxide, catalytic CO oxidation

**Вилма Крушинскаяйте, Витас Валинчюс,  
Пранас Валаткявичюс**

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ ПЛАЗМЕННЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ СОЗДАВАЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДЕСТРУКЦИИ СО**

**Р е з ю м е**

Исходя из экологических требований и экономических потребностей в автомобильном катализаторе,

дорогие каталитические материалы были заменены более простыми и дешевыми окисями металлов.

В неравновесном плазменном потоке при атмосферном давлении получены хорошей адгезией и большой свободной поверхностью (100–120 м<sup>2</sup>/г) обладающие покрытия, подслои которых формировался из Al или смеси Al и Al(OH)<sub>3</sub> дисперсного порошка, а активный слой – из разных смесей (Cu, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и цеолитов) дисперсных частиц. Из полученных каталитических покрытий изготовлены модели катализаторов. Их эффективность и способность окислять СО определялись на созданной экспериментальной установке.

Представлены также конструкция экспериментальной установки, ее обобщенные характеристики и методика ведения опытов. Результаты исследования каталитических свойств показывают, что для авторов созданных моделей СО конверсия начинается при температуре газа 320°C. В результате сравнения свойств разных модельных катализаторов установлено, что свойства каталитического покрытия, в состав которого входят дисперсные частицы меди, близки к свойствам катализаторов с покрытиями из благородных материалов, применяемых в автомобильной промышленности. Представлены распределения температуры поверхности внутренних слоев модельного катализатора по длине и по поперечному сечению, определена температура начала реакции.

**Ключевые слова:** плазмотрон, каталитическое покрытие, катализатор, окись углерода, каталитическая окисация СО