



УКРАЇНА

(19) UA (11) 12905 (13) C1

(51) B 01 J 35/04, 23/89; B 01 D 53/36

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІД

(54) КАТАЛІЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ОЧИЩЕННЯ ВИХЛОПНИХ ГАЗІВ ДИЗЕЛЬНИХ МОТОРІВ

1

(20) 95320302, 25.02.93

(21) 4831754/SU

(22) 07.12.90

(24) 28.02.97

(31) P3940758.6

(32) 09.12.89

(33) DE

(46) 28.02.97. Бюл. № 1

(56) 1. Патент ФРГ № 3141713,  
кл. B 01 J 23/68, 1983.2. Патент ФРГ № 3232729,  
кл. F 01 N 3/28, 1984 (прототип).(72) Райнер Домесле (DE), Бернд Енглер  
(DE), Едгар Коберштайн (AT), Херберт Фелькер  
(DE)

(73) Дегусса АГ (DE)

(57) 1. Катализатор для окислительной очистки выхлопных газов дизельных моторов, содержащий в качестве активных компонентов металлы платиновой группы и оксид ванадия или ванадат калия и тонкодисперсный наполнитель, включающий оксид алюминия или диоксид титана, нанесенные на носитель, в том числе и кордиерит, о т л и ч а ю щ и с я тем, что в качестве металлов платиновой группы катализатор содержит платину или палладий, или их сочетание при массовом соотношении 1:2-3, или пластину или палладий в сочетании с иридом или родием при соотношении 5:1, в качестве наполнителя - оксид алюминия или диоксид

2

титана или оксид алюминия в сочетании с диоксидом титана или кремния, или с морденитом, или оксид титана в сочетании с диоксидом кремния или диоксидом циркония, при массовом соотношении от 20-90 до 10-80 и в качестве носителя - кордиерит или керамику, или металл при следующем соотношении, 1 дм<sup>3</sup> объема катализатора:

Металлы платиновой группы 0,35-2,83

Оксид ванадия 1,0-10,0

Наполнитель 60,0-200,0,

при этом все его компоненты находятся на стенках сквозных свободных каналов монолитного или выполненного в виде сот носителя и активные компоненты нанесены на поверхность упомянутого носителя путем одновременного или следующих друг за другом в любом порядке пропитываний растворами соединений ванадия и металлов платиновой группы с последующей сушкой и термической обработкой в потоке газа, содержащего водород, или на воздухе, причем пропитывание осуществляют перед или после нанесения наполнителя с промежуточными сушкой и термической обработкой при последовательном нанесении компонентов.

2. Катализатор по п.1, о т л и ч а ю щ и с я тем, что плотность носителя составляет 62 ячейки/см<sup>2</sup>.

Изобретение относится к непрерывно работающему катализатору для окислительной очистки выхлопных газов дизельных моторов с высокой производительностью по превращению углеводородов и окиси угле-

рода при низких температурах, содержащий соединения ванадия и металлы платиновой группы, нанесенные на тонкодисперсный оксид алюминия, оксид титана, оксид кремния, цеолит или их смесь

(19) UA (11) 12905 (13) C1

в качестве повышающего активность наполнителя

Известны системы фильтров различных видов, в том числе фильтры с литыми перегородками, с нанесенными понижающим температуру воспламенения катализатором, как пятиокись ванадия, ванадаты, например,  $\text{AgVO}_3$ , и перренаты, причем эти активные вещества могут быть дополнены тонкодисперсным материалом носителя, и наряду с этим может иметь место введение путем импрегнирования еще и благородного металла [2].

Цель изобретения — повышение стабильной активности катализатора по конверсии углеводородов и окиси углерода при низких температурах и тормозящего окислительного действия в отношении  $\text{NO}$  и  $\text{SO}_2$ .

Цель изобретения достигается тем, что катализатор для окислительной очистки выхлопных газов дизельных моторов, содержащий в качестве активных компонентов металлы платиновой группы и оксид ванадия или ванадат калия и тонкодисперсный наполнитель, включающий оксид алюминия или оксид титана, нанесенные на носитель, в том числе и кордиерит, в качестве металлов платиновой группы содержит платину или палладий или их сочетание при массовом соотношении 1–2:1–3 или платину или палладий в сочетании с иридием или родием при соотношении 5:1, в качестве наполнителя — окись алюминия или двуокись титана, или окись алюминия в сочетании с двуокисью титана или кремния, или с мордени-том, или окись титана в сочетании с двуокисью кремния или двуокисью циркония при массовом соотношении от 20–90 до 10–80 и в качестве носителя — кордиерит или керамику, или металл при следующем соотношении, в расчете грамм количество компонента до 1  $\text{дм}^3$  объема катализатора:

Металлы платиновой группы	0,35–2,83
Оксид ванадия	1,0–10,0
Наполнитель	60,0–200,

при этом все его компоненты находятся на стенках сквозных свободных каналов монолитного или выполненного в виде сот носителя и активные компоненты нанесены на поверхность вышеупомянутого носителя путем одновременного или следующих друг за другом в любом порядке пропитываний растворами соединений ванадия и металлов платиновой группы, с последующей сушкой и термической обработкой в потоке газа содержащего водород, или на воздухе, причем пропитывание осуществляют перед или после нанесения вышеуказанного наполнителя с промежуточной сушкой и термической

обработкой при последовательном нанесении вышеуказанных компонентов.

Плотность носителя может составить 62 ячейки на 1  $\text{см}^2$ .

Для получения катализатора можно наносить на инертный носитель по способу дисперсионного нанесения покрытия повышающий активность, окисленный наполнитель и потом пропитывать носитель, покрытый пленкой оксида, одновременно или последовательно растворами активных компонентов, рассматриваемыми как предварительные массы. В первом случае либо смешивают растворы для обеих предварительных операций, либо готовят отдельный раствор для одной предварительной операции.

Инертный носитель после дисперсионного нанесения покрытия может иметь пленку из вещества, являющегося активным компонентом одной из двух предварительных масс. Это нанесение происходит либо благодаря пропитке наполнителя раствором или растворами соответствующих предварительных масс перед приготовлением суспензии для покрытия, либо благодаря внесению растворов предварительной массы в уже приготовленную суспензию для покрытия, причем предварительные массы оказывают влияние на суспендированный наполнитель. При этом, если наносят раствор только одной предварительной массы вместе с наполнителем, то раствор другой массы вносят после пропитки покрытого слоем инертного носителя.

После каждой операции пропитки или нанесения покрытия субстрат может подвергаться сушке и/или прокаливанию, преимущественно в присутствии водорода, например, с целью фиксирования наполнителя на инертном носителе или фиксирования растворов одного из обоих компонентов на наполнителе, способствующем активности, и образования активных компонентов из предварительных масс. После нанесения обеих предварительных масс можно ограничиться сушкой наполнителя, если прокаливание для образования активных компонентов проводят посредством использования горючих выхлопных газов. В противном случае необходимо проводить прокаливание в печи, чтобы получить активные компоненты.

В качестве предварительной ванадий-содержащей массы пригодны все водорастворимые или частично растворимые соединения ванадия, например, ванадилхлорид, ванадилформиат,  $\text{KVO}_3$ ,  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

В качестве предварительной массы для металлов платиновой группы пригодны все имеющиеся соли или комплексные соединения. Например,  $H_2PtCl_6$ ,  $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ ,  $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ , нитрат платины,  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $Pd(NO_3)_2$ ,  $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$ ,  $Pd(NH_3)_4(OH)_2$ ,  $H_3RhCl_6$ ,  $Rh(NO_3)_3$ ,  $H_2IrCl_6$ .

Катализатор согласно изобретению наряду с выгоранием С-частиц обеспечивает высокую степень конверсии как для газообразных, так и в виде аэрозоля вредных веществ. Конверсия вредных веществ в отличие от выгорания наблюдается у фильтров с литыми перегородками при значительно низких температурах выхлопных газов. Особое значение этот эффект приобретает относительно дымообразующих альдегидов. Они почти полностью могут быть устранены с помощью катализаторов согласно изобретению даже при относительно низких температурах выхлопных газов, как это, например, эпизодически можно наблюдать при движении омнибусов по городским улицам. Вредное влияние повышенных выбросов и связанное с этим увеличивающийся расход топлива ликвидируется.

Изобретение имеет преимущество еще в том, что можно использовать в 10 раз большую плотность ячеек, чем у фильтров с литыми стенками, что связано с значительным повышением каталитически активной поверхности.

Далее было найдено, что катализатор согласно изобретению показывает особенно хорошую эффективность относительно конверсии углеводородов и оксида углерода, если он содержит в качестве тонкодисперсного наполнителя для добавок ванадия или металлов платиновой группы с оксидными соединениями ванадия еще и смесь оксида алюминия с оксидом титана, оксидом кремния и/или цеолитом в массовом соотношении между оксидом алюминия и другими оксидами от 90:100 до 10:90.

Особенно важно, когда имеется способствующий активности наполнитель в концентрации 30–250, преимущественно 75–180, и в особенности 90–150 г/дм<sup>3</sup> объема катализатора.

Содержание ванадия варьируют при этом в ограниченных пределах в зависимости от содержания тонкодисперсного наполнителя: чем больше наполнителя, тем больше вносят ванадия, чтобы уменьшить окисление  $SO_2$ , постоянно содержащегося в выхлопных газах.

В противоположность фильтрам с литыми перегородками максимальная емкость инертного носителя с открытыми ячейками для заполнения способствующим активно-

сти наполнителем значительно выше, чем у дизельных фильтров, где повышенная нагрузка приводит к подъему проточного сопротивления. Это техническое преимущество изобретения выражается в более эффективном превращении вредных веществ при пониженных температурах.

Далее значительное преимущество катализаторов согласно изобретению заключается в подавлении выделения  $NO_2$ . В выхлопных газах дизельного мотора хотя и имеется этот компонент в небольших концентрациях, однако он образуется при прохождении через обычные катализаторы, содержащие металлы платиновой группы для окисления CO и углеводородов из NO и имеющегося в избытке в воздухе кислорода, причем образуется в значительных количествах. Эти побочные реакции в высшей степени нежелательны, так как токсичность  $NO_2$  значительно превышает токсичность NO. Композиции катализатора согласно изобретению из тонкодисперсного наполнителя и металлов платиновой группы с добавками ванадия на монолитном инертном носителе в значительной мере подавляет образование  $NO_2$ , не оказывая вредного влияния на желаемые реакции окисления.

Особенно эффективного торможения окисления NO можно достичь, если в качестве металлической платиновой группы использовать платину и/или палладий.

Важнейшая проблема дальнейшего окисления NO в соответствии с изобретением появляется практически при использовании катализаторов в виде сот или монолитов с открытыми ячейками, потому что здесь в сравнении с превращением вредных веществ на фильтрах с каталитическим покрытием на стенках дизеля имеет место значительно более высокое превращение уже при низких температурах.

Для высокого срока службы оказываются особенно благоприятными металлы платиновой группы, например, платина, а для незначительного дальнейшего окисления NO (а также  $SO_2$ ) – палладий. Доля платины должна составлять около 50 мас. % от общего содержания металлов платиновой группы, если предусмотрены небольшие концентрации металлов платиновой группы (например, 0,7–1,8 г/дм<sup>3</sup>). Так как палладий является не таким эффективным в отношении конверсии вредных веществ, как платина, в разных весовых количествах, то следует учесть, что при использовании только одного палладия приходится брать более высокие концентрации из предлагаемого диапазона. Это с экономической точки зре-

ния может быть оправдано тем, что палладий более дешевый металл, чем платина.

Комбинация платины и иридия или родия равным образом дает хороший эффект: она, правда, дорогостоящая, но в определенных случаях может быть выгодна, например, при высоком содержании NO в выхлопных газах.

Тонкодисперсные наполнители, указанные в формуле изобретения, и их смеси особенно эффективны, однако они могут содержать и другие вещества, а именно: MgO, CeO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HgO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, MgO<sub>3</sub>, силикат магния, силикат алюминия и титанат магния, или их смеси.

Преимущество кислых оксидов состоит в том, что они менее способны к накоплению образующегося SO<sub>3</sub>, чем основные оксиды, последние склонны к поглощению SO<sub>3</sub>, что ведет к снижению активности и дополнительно к скрытому недостатку, а именно к выбросу при максимальной температуре паров серной кислоты (SO<sub>3</sub> + пары воды).

Катализаторы согласно изобретению в особенности отличаются тем, что несмотря на описанную высокую производительность по конверсии летучих вредных веществ, а также в виде частиц (к летучим также относятся интенсивно дымящие альдегиды) очень мало поглощают серы со степенью окисления +6.

Особенно предпочтительно для этого, когда в качестве наполнителя используют смесь оксида алюминия и диоксида титана, при необходимости в смеси с другими кислыми оксидами в массовом соотношении 10:90 – 70:30, предпочтительно 20:80 – 60:40.

Эффект снижения выделения SO<sub>3</sub> преимущественно наблюдается (в соответствии с SAE-Paper 850013) уже у дизельных фильтров согласно изобретению DE-OS 32 32 729, а также у катализаторов согласно данному изобретению.

**Пример 1.** На цилиндрическое с открытыми ячейками изделие в виде сот из кордиерита диаметром 114 мм, длиной 115 мм и плотностью ячеек 62 см/см<sup>2</sup> наносят покрытие погружением в 30%-ную (мас.) суспензию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После сушки при 100°C и 2-часовой термообработки при 400°C на носителе остается 290 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Затем монолит

с нанесенным покрытием пропитывают раствором Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, содержащим 3,27 г платины, сушат при 120°C и восстанавливают 2 ч при 300°C потоке формовочного газа (N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> – 95:5). Наконец, предварительную каталитическую массу пропитывают раствором ванадилосалата, содержащим 9,3 г V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 2 ч сушат при 300°C для разложения соединения ванадия.

**Пример сравнения 1.** (Цилиндрический дизельный пористый фильтр с взаимно закупоренными ячейками (производитель Corning Glas) диаметром 144 мм и длиной 115 мм, с плотностью ячеек 16 яч/см<sup>2</sup> и толщиной стенки ячейки 0,64 мм, как описано в DE-OS 32 32 729, пропитывают со стороны торца раствором ванадилосалата, содержащим 45 г V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. После сушки при 150°C монолит с нанесенным покрытием подвергают термообработке в течение 1 ч при 700°C, причем ванадилосалат при этом разлагается. Затем следует нанесение покрытия на другой торец суспензией тонкодисперсного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащей 45 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и сушка при 300°C. Наконец, фильтрующее устройство с тех же сторон обливают раствором Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, содержащим 3,27 г платины, сушат и 2 ч восстанавливают при 300°C в потоке формовочного газа (N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> – 95:5).

**Пример 2.** Система очистки дизельных выхлопных газов по примеру 1 и 2 испытывается на стационарном стенде, который оборудован 4-цилиндровым дизельным мотором (55 кВт, объем цилиндра 1,6 л) и водным турбулентным тормозом типа 230 der Fa. Schneck AG. Топливо содержит 0,2% серы.

Для анализа выхлопных газов используют следующие приборы:

O<sub>2</sub> – измерение Оксимат Simens AG  
HC – измерение FID Pierburg Messtechnik  
NO, NO<sub>x</sub> – измерение Модель 951 A Beckman Instruments  
CO – измерение Binos Leybold AG  
CO<sub>2</sub> – измерение Binos Leybold AG  
SO<sub>2</sub> – измерение Binos Leybold AG

Испытание работы мотора проводят по двум ступеням мощности, причем степень конверсии HC, CO и SO<sub>2</sub> к SO<sub>3</sub> определяют по формуле:

$$K = \frac{\text{концентрация на входе} - \text{концентрация на выходе}}{\text{концентрация на входе}} \times 100 = \%$$

Для регулирования температуры выхлопных газов устанавливают в выхлопной трубе охладитель, который делает возможным не-

прерывное повышение температуры на входе фильтра или катализатора во время ис-

пытаний с учетом числа оборотов и изменением нагрузки на мотор.

Регулировка мотора при параметрах приведена в табл.1.

В соответствии с тестами в свежем состоянии фильтр и катализатор у мотора без охлаждающей системы выходят из строя через 100 ч при следующих параметрах мотора:

Число оборотов, мин<sup>-1</sup>. 2900; нагрузка, Н 76; температура выхлопных газов, °С 550. В свежем и отработанном состоянии определяют конверсию CO, HC и SO<sub>2</sub> для обеих тестируемых систем при температуре на входе выхлопных газов со следующими результатами (табл.2). Достигается не более 50% конверсии CO после отработанного срока мотора в интервале исследуемых температур.

Далее определяют конверсию при 250°C, что соответствует средней температуре выхлопных газов у дизельных моторов при движении на короткие расстояния.

В свежем состоянии;

пример 1 CO = 92 HC = 63 SO<sub>2</sub> = 19

пример сравнения 1 CO = 17 HC = 38 SO<sub>2</sub> = 4

После 100 ч работы мотора:

пример 1 CO = 82 HC = 66 SO<sub>2</sub> = 12

пример сравнения 1 CO = 10 HC = 32 SO<sub>2</sub> = 2

Во время движения при температуре выхлопных газов 520°C и нагрузке 70 Н определяют следующие значения потерь давления в системе очистки выхлопных газов:

В свежем состоянии. При работе мотора (30 мин, 33 Н, 2900 об/мин)

Пример 1. 0,9 кПа 0,9 кПа.

Пример сравнения 1 4,2 кПа 20 кПа. В сравнении результатов тестов системы очистки выхлопных газов согласно изобретению по примеру 1 с примером сравнения 1 прототипа обнаруживаются следующие преимущества:

— в критической области температур выхлопных газов между 150 и 250°C существенно повышается степень конверсии CO и HC, в особенности после приработки мотора.

— сопротивление потоку у катализаторов в виде сот (пример 1) по сравнению с ненагруженным и особенно нагруженным фильтром (пример сравнения 1) значительно снижается.

Примеры 3-6. Наносят Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — покрытие на керамическое тело в виде сот диаметром 102 мм, длиной 114 мм и плотностью ячеек 62 яч/см<sup>2</sup> путем погружения в водную суспензию из γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (удельная по-

верхность 160 м<sup>2</sup>/г) и выдувания из открытых каналов избыточного нанесенного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После сушки при 120°C и термообработки при 700°C на воздухе тело с нанесенным покрытием пропитывают H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

5 вновь сушат при 120°C и восстанавливают в течение 2 ч при 500°C и потоке формовочного газа (N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=95:5). Затем готовый катализатор получают пропиткой водным раствором ванадиллоксалата, сушкой при 120°C и разложением солей ванадия при 350°C на воздухе. Состав катализатора представлен в табл.3.

Пример сравнения 2.

15 Готовят катализатор по пример 6, однако, без пропитки ванадиллоксалатом.

Примеры 7 и 8.

Готовят катализатор по примеру 6, но в качестве компонента благородного металла используют Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, а вместо восстановления проводят 2-часовую термообработку на воздухе при 450°C.

Пример 9. Носитель (диаметр 100 мм, длина 118 мм, 62 яч/см<sup>2</sup>) из высокотермостойкой стали, содержащей Fe, Cr и Al в качестве легирующей добавки, покрывают водной суспензией из γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (удельная поверхность 100 м<sup>2</sup>/г) и ванадиллоксалата, сушат и при 400°C кальцинируют на воздухе. Затем предварительную каталитическую массу пропитывают Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, сушат при 120°C и восстанавливают в течение 2 ч в потоке формовочного газа (N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 95:5) при 500°C.

Примеры 10 и 11. На керамическое тело в виде сот, описанное в примере 3, наносят покрытие водной суспензией из γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с удельной поверхностью 120 м<sup>2</sup>/г. После сушки при 105°C и 3-часовой термообработки при 550°C пропитывают раствором ванадиллоксалат, сушат при 120°C и прокаливают 2 ч на воздухе при 350°C. Затем следует пропитка H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, сушка при 120°C и восстановление при 450°C в потоке формовочного газа.

Пример сравнения 3.

Получают катализатор по примеру 10, только без добавки ванадиллоксалата к суспензии γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

50 Пример 12. Получают катализатор по примеру 10, только с Pd в качестве компонента благородного металла (вводится как Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Пример 13. Получают катализатор по примеру 10 с использованием благородных металлов Pd (вводится как PdCl<sub>2</sub>) и Ir (вводится как H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, в соотношении 5:1).

Пример 14. На керамическое тело в виде сот, описанное в примере 3, наносят

покрытие водной суспензией из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (140  $\text{м}^2/\text{г}$ ),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RhCl}_3$  и ванадилосалата, сушат при 120°C и 2 ч восстанавливают в потоке формовочного газа при 550°C.

**П р и м е р 15.** Готовят катализатор с использованием солей благородных металлов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  по примеру 10.

**П р и м е р ы 16–19.** На керамическое тело в виде сот, описанное как в примере 3, наносят покрытие водной суспензией  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (180  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и  $\text{TiO}_2$  (Degussa P 25, смесь рутила/анатаза, уд. поверхность 51  $\text{м}^2/\text{г}$ ). После сушки при 120°C и 2-часовой термообработки при 450°C покрытия монолит пропитывают  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ . Вслед за сушкой следует термообработка на воздухе при 300°C. После покрытия ванадилосалатом и сушки при 105°C, а также разложению солей ванадила при 400°C катализатор восстанавливают в течение 2 ч при 500°C в потоке формовочного газа.

**П р и м е р 20.** Получают катализатор по примеру 12 обработкой водной суспензией, содержащей  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (120  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и  $\text{SiO}_2$  (Degussa FK 320, уд. поверхность 170  $\text{м}^2/\text{г}$ ).

**П р и м е р 21.** Получают катализатор по примеру 6 обработкой водной суспензией, содержащей  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (140  $\text{м}^2/\text{г}$ , уд. поверхность) и Н-морденит.

**П р и м е р 22.** Катализатор по примеру 6 после нанесения ванадилосалата пропитывают раствором  $\text{KVO}_3$ .

**П р и м е р 23.** Керамическое ячеистое тело, описанное в примере 3, покрывают слоем водной суспензии  $\text{TiO}_2$  (анатаз 92  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и  $\text{SiO}_2$  (263  $\text{м}^2/\text{г}$ ). После сушки при 120°C и двухчасовой термической обработки при 450°C покрытый монолит пропитали раствором  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ . После сушки при 150°C последовала термическая обработка на воздухе при 300°C. После покрытия раствором ванадилосалата и сушки при 120°C, а также последующего разложения соли ванадила при 400°C предварительную каталитическую массу восстанавливали в течение двух часов при 500°C в формовочном газовом потоке. После этого на стационарном испытательном стенде была определена конверсия  $\text{SO}_2$  (ср. пример 2) катализатора при различных температурах по методике, описанной в примере 2. Как можно видеть из графически представленных измерений (см. чертеж 1), до температуры 325°C невозможно установить четко выраженной конверсии  $\text{SO}_2$ . Если сравнить с этим катализатор по примеру 6 (материал – носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) или пример 19 (материал – носитель 20 весовых %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 80 весовых %  $\text{TiO}_2$ ), то в этих обоих случаях в температур-

ном интервале 175–325°C обнаруживают повышенную конверсию  $\text{SO}_2$ . Проведенные далее анализы показали, что наблюдаемую повышенную конверсию в этом температурном интервале можно объяснить сорбцией  $\text{SO}_2$  на аморфном носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и последующем окислении сорбированного  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на носителе. Таким образом, катализатор насыщается  $\text{SO}_3$ . При возникновении температурных пиков, т.е. температур выше 325°C, в данном случае катализатор может выделять нежелательную туманообразную серную кислоту.

Поскольку кислые оксиды  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  не допускают характерной сорбции  $\text{SO}_2$  и накопление  $\text{SO}_3$  происходит только в ограниченной степени, то предпочтительно поэтому применение кислых носителей.

**П р и м е р 24.** Катализатор согласно примеру 23 изготавливают исключительно с  $\text{TiO}_2$  (анализ 93  $\text{м}^2/\text{г}$ ).

**П р и м е р 25.** Катализатор согласно примеру 6 изготавливают с  $\text{TiO}_2$  (анатаз 93  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и иттрий – стабилизированным  $\text{ZrO}_2$  (16,1  $\text{м}^2/\text{г}$ ). При проведении исследования с точки зрения применения согласно примеру 23 была обнаружена аналогичная конфигурация кривой, как для сочетания  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  и точно так же был раскрыт выгодный эффект кислого оксида  $\text{ZrO}_2$ .

**П р и м е р 26.** Катализатор изготовили согласно примеру 23, но в качестве тонкодисперсного, повышающего активность носителя, был использован теперь полученный пирогенным путем  $\text{TiO}_2$  (Degussa P 25, смесь из анатаза и рутила, удельная поверхность 51  $\text{м}^2/\text{г}$ ).

**П р и м е р 27.** Катализатор был изготовлен согласно примеру 23 со смесью и 30% пирогенного  $\text{TiO}_2$  (Degussa P 25) и 70%  $\text{TiO}_2$  (анатаз) 105  $\text{м}^2/\text{г}$ , полученного осаждением.

**П р и м е р 28.** Катализатор был изготовлен согласно примеру 23 с  $\text{TiO}_2$  (рутил, 8  $\text{м}^2/\text{г}$ ). В противоположность другим, содержащим  $\text{TiO}_2$  катализатором (примеры 24, 26 и 27) у этого катализатора сцепление слоя покрытия на ячеистом носителе не было достаточным. Также и каталитическая активность этого катализатора была меньше.

**Сравнительный пример 4.** Катализатор был изготовлен соответственно примеру 27 без добавки соединения ванадия. Этот сравнительный пример демонстрирует неблагоприятно высокую конвертируемость  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  без применения ванадиевых соединений также и у катализаторов, содержащих  $\text{TiO}_2$ .

Таблица 1

Степень	Число оборотов, мин <sup>-1</sup>	Нагрузка, Н	Температура выхлопных газов, °С
1	2100	71	150-250
2	3000	76	250-450

Таблица 2

Показатель	CO T50	HC
В свежем состоянии: пример 1	203	210
пример сравнения 1	425	262
После 100 ч работы мотора: пример 1	208	225
пример сравнения 1		277

Таблица 3

Состав катализатора в примерах 3-22

Пример	Благородный металл	Содержание благородного металла, г/дм <sup>3</sup>	Наполнитель, г/дм <sup>3</sup>		
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	другие окислы	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
3	Pt	0,35	60	—	1
4	Pt	0,35	200	—	10
5	Pt	1	60	—	5
6	Pt	1,75	140	—	5
2 (сравн.)	Pt	1,75	140	—	—
7	Pt	2,83	60	—	1
8	Pt	2,83	200	—	10
9	Pt	1,75	140	—	5
10	Pt:Pd=2:1	1,5	140	—	5
3 (сравн.)	Pt:Pd=2:1	1,5	140	—	—
11	Pt:Pd=1:3	1,5	140	—	5
12	Pd	1,5	140	—	5
13	Pd:Ir=5:1	1,5	140	—	5
14	Pt:Rh=5:1	1,5	140	—	5
15	Pt:Ir=5:1	1,75	140	—	5
16	Pt	1,75	126	14 TiO <sub>2</sub>	5
17	Pt	1,75	112	28 TiO <sub>2</sub>	5
18	Pt	1,75	84	56 TiO <sub>2</sub>	5
19	Pt	1,75	28	112 TiO <sub>2</sub>	5
20	Pd	1,5	60	80 SiO <sub>2</sub>	5
21	Pt	1,75	70	70 морденит	5
22	Pt	1,75	140	—	5 (из KVO <sub>3</sub> )
23	Pt	1,75	—	84 TiO <sub>2</sub> 56 SiO <sub>2</sub>	5 5
24	Pt	1,75	—	140 TiO <sub>2</sub>	5
25	Pt	1,75	—	70 TiO <sub>2</sub>	5
	Pt			70 ZrO <sub>2</sub>	5
26	Pt	1,75	—	140 TiO <sub>2</sub>	5
27	Pt	1,75	—	140 TiO <sub>2</sub>	5
28	Pt	1,75	—	140 TiO <sub>2</sub>	5
4 (сравн.)	Pt	1,75	—	140 TiO <sub>2</sub>	5

Таблица 4

Конверсия на катализаторах из примеров 3-22 (свежеприготовленных)

Пример	T <sub>50%</sub> CO	(°C). HC	Конверсия				
			CO	350°C, HC	SO <sub>2</sub> , 350°C	%, 450°C	NO*, 350°C
3	239	245	92	69	2	24	n.b.
4	250	255	91	68	4	7	n.b.
5	236	240	91	75	4	25	n.b.
6	225	227	91	79	10	20	1
2 (сравн.)	223	227	92	78	60	68	8
7	214	218	91	84	28	48	n.b.
8	213	222	91	84	16	33	n.b.
9	230	232	91	78	9	19	n.b.
10	238	242	90	71	15	28	2
3 (сравн.)	235	245	89	70	55	63	6
11	242	248	88	68	16	24	1
12	260	275	85	67	8	17	0
13	251	257	87	69	12	12	0
14	240	244	91	72	13	22	1
15	229	240	90	80	11	22	1
16	227	233	91	81	14	25	2
17	222	224	91	82	13	18	2
18	216	218	92	83	11	15	1
19	210	212	91	81	7	9	1
20	255	272	85	69	7	19	0
21	230	233	90	74	8	22	1
22	232	236	89	74	10	24	2
23	215	219	90	79	8	15	0
24	220	224	88	74	7	13	1
25	223	227	91	78	9	15	0
26	222	227	90	76	8	17	1
27	217	224	91	78	8	18	1
28	252	261	62	53	4	11	0
4 (сравн.)	221	228	90	77	41	65	8

\* Степень конверсии  $\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$  определяли косвенно по измерению концентраций  $\text{NO}_x$  и  $\text{NO}$  в выхлопных газах после катализатора по уравнению:

$$\frac{C_{\text{NO}_x} - C_{\text{NO}}}{C_{\text{NO}_x}} 100 = x \% \text{ NO}$$

Таблица 5

Конверсия на некоторых катализаторах после 100 ч работы мотора при температуре выхлопных газов 550°C

Пример	CO <sub>50%</sub> , °C	HC <sub>50%</sub> , °C	CO <sub>max</sub> , %	HC <sub>max</sub> , %	SO <sub>2</sub> , (%)	
					350°C	450°C
6	229	230	92	76	2	16
2 (сравн.)	225	228	91	75	58	63
10	240	255	85	71	0	11
3 (сравн.)	245	260	82	70	32	60
11	275	302	55	43	3	17
12	280	305	53	40	7	20
14	233	239	91	74	1	16
16	234	240	90	76	0	13



Продолжение табл. 5

Пример	CO <sub>50%</sub> , °C	HC <sub>50%</sub> , °C	CO <sub>max</sub> , %	HC <sub>max</sub> , %	SO <sub>2</sub> , (%)	
					350°C	450°C
17	236	242	91	77	0	11
18	233	240	91	78	0	5
19	235	241	91	76	0	0

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор М.Куль

Замовлення 4089

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

