

**Управление образования администрации  
Московского района**

**Каталитически активные наноматериалы в качестве нейтрализаторов для  
двигателя внутреннего сгорания.  
Наноматериалы вокруг нас**

**Авторы:**

Янкевич Степан Николаевич, ГУО «Лицей №1 г. Минска», 11«Б» класс (докладчик)  
Колячко Андрей Юрьевич, ГУО «Лицей №1 г. Минска», 11«Б» класс  
Богдан Мария Васильевна, ГУО «Лицей №1 г. Минска», 11«М» класс  
Смирнова Анна Владимировна, ГУО «Лицей №1 г. Минска», 11«Е» класс

**Научные руководители:**

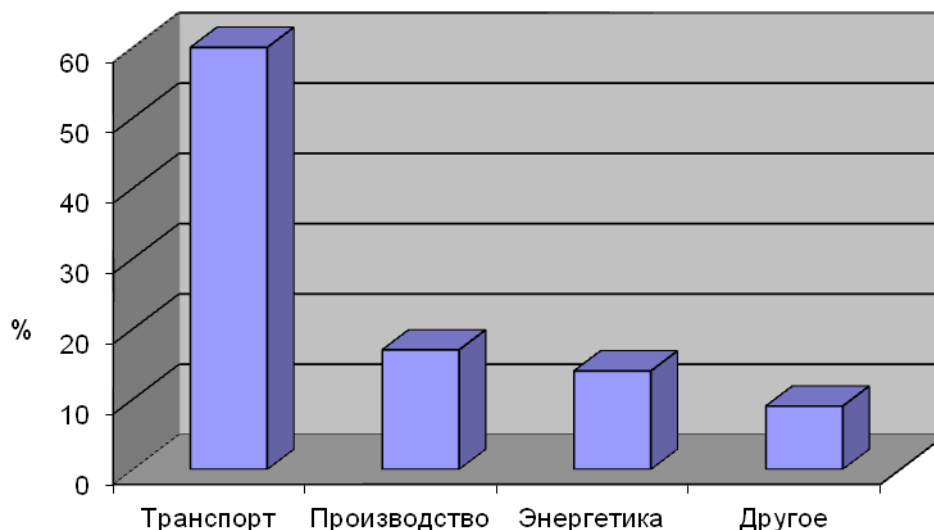
Янкевич Наталья Степановна  
К.т.н., зав.лабораторией Национальной академии наук Беларуси  
Кравчук Лилия Сергеевна  
старший научный сотрудник  
Маринкина Татьяна Александровна  
ГУО «Лицей №1 г. Минска»  
учитель химии высшей категории  
Филиманюк Ирина Яновна  
ГУО «Лицей №1 г. Минска»  
учитель химии высшей категории

## Графическая аннотация

### Каталитически активные наноматериалы в качестве нейтрализаторов для двигателя внутреннего сгорания.

#### Наноматериалы вокруг нас

Необходимость сохранения окружающей среды в пригодном для жизни будущих поколений виде осознается все большим числом населения промышленно развитых стран. Основную роль в загрязнении атмосферы играют:



Как видно, проблема снижения токсичности отработавших газов автотранспорта остается весьма актуальной.

Разработка, исследование и внедрение нейтрализаторов как одно из важнейших условий оздоровления населения должно стать приоритетным направлением в развитии автомобильной промышленности.

Целью исследования является разработка каталитически активного наноматериала для низкотемпературной очистки отработавших газов.

В результате проделанной работы была разработана конструкция каталитического блока на основе силикона.

Разработанные подходы имеют универсальный характер и могут быть использованы при очистке отработавших газов двигателей внутреннего сгорания широкого мощностного ряда.

## Введение

Необходимость сохранения окружающей среды в пригодном для жизни будущих поколений виде осознается все большим числом населения промышленно развитых стран. Основную роль в загрязнении атмосферы играют выбросы автотранспорта (60%), промышленности (17%) и энергетики (14%). Как видно, проблема снижения токсичности отработавших газов автотранспорта остается весьма актуальной.

Целью исследования является разработка каталитически активного наноматериала для низкотемпературной очистки отработавших газов.

Радикальное снижение токсичности отработавших газов в 10 и более раз может быть достигнуто только путем каталитической нейтрализации. Уже с середины 1970-х годов в США и Японии, а позднее – в Австралии каталитические преобразователи были признаны универсальным методом очистки выхлопных газов. Состав выхлопных газов определяется составом топлива и условиями сгорания, которые могут меняться от установки к установке. Несмотря на многочисленные прогнозы и заключения экспертов, предсказывающих бесперспективность поршневых двигателей внутреннего сгорания и их замену на транспорте и автономной энергетике на газовые турбины и альтернативные источники энергии, рост энерговооруженности общества продолжается в основном за счет увеличения выпуска поршневых двигателей.

Столь широкое распространение поршневых двигателей внутреннего сгорания на транспорте и автономной стационарной энергетике определяется тем, что в диапазоне мощностей от 5кВт до 20 МВт поршневые двигатели, особенно дизели, сегодня и на ближайшую перспективу, имеют недостижимый для других тепловых двигателей эффективный КПД, равный 44-55%.

Исследования, предлагаемые в данной работе показывают, что возможна очистка отработанных газов при помощи разработанных коллективом авторов катализаторов.

## Экспериментальная часть

### 1.1. Разработка конструкции носителя на основе металлической фольги

Известна конструкция каталитического реактора для выпускных систем двигателей внутреннего сгорания (ЕР 1136669, F<sup>7</sup> 01 N 3/28, опубл. 26.09.2001), содержащая каталитический элемент, изготовленный из смотанной металлической фольги.

Наиболее близким к предлагаемой конструкции по технической сущности является каталитический реактор, образованный чередующимися плоскими и рифлеными металлическими полосами, которые образуют каналы сквозного протекания газа, проходящие через подложку в осевом направлении (RU 2186226, F<sup>7</sup> 01 3/28, опубл. 27.07.2002). Охватывающая подложку оболочка изготовлена из листа, толщина которого равна толщине плоских и рифленых металлических полос или незначительно превосходит ее.

Однако такое исполнение нейтрализатора отработавших газов ДВС не позволяет организовать процесс очистки отработавших газов максимально эффективно, поскольку практически полностью исключает явление турбулентности при прохождении через него отработавших газов. Кроме того, незначительно отличающаяся толщина стенок каналов и охватывающей их оболочки, при малой толщине применяемого обычно металлического листа (порядка 20 мкм) и больших объемных скоростях, создаваемых современными двигателями внутреннего сгорания, может отрицательно сказаться на жесткости, а значит, и долговечности конструкции нейтрализатора.

Задачей настоящего предложения является повышение эффективности и долговечности каталитического блока путем повышения турбулентности газовых потоков в нейтрализаторе отработавших газов двигателя внутреннего сгорания.

Решение поставленной задачи достигается в нейтрализаторе для очистки отработавших газов двигателя внутреннего сгорания, содержащем корпус с входным и выходным патрубками и каталитический блок, образованный плоскими и гофрированными металлическими полосами достигается тем, что в плоских металлических полосах выполнена перфорация (рис1,1). При этом в целях повышения жесткости конструкции нейтрализатора охватывающая каталитический блок металлическая оболочка изготовлена из листа, толщину которой целесообразно выбрать в 5 ... 8 раз превышающей толщину плоских и рифленых полос.

#### 1.1.1. Исследование активности каталитически активного наноматериала для низкотемпературной очистки отработавших газов двигателя внутреннего сгорания

На рис. 1.2-1.6 представлены термограммы связующего и синтезированных четырех наноконпозиций. На термограмме связующего (рис. 1.2) видны 2 эндоэффекта: первый при 90°С обусловлен выделением воды, второй при 525°С – структурной перестройкой.

Из сравнения термограмм синтезированных наноконпозиций (рис. 1.3-1.5) следует, что для их термopревращений характерны также 2 эндоэффекта: первый при 90 – 100°С связан с выделением воды, второй – при 285 – 290°С – вызван, по-видимому, разложением натрата палладия. Пик при 525°С, характерный для связующего, в случае наноконпозиций не регистрируется. Возможно, это связано с тем, что содержание связующего в наноконпозиции, взятой для исследования, существенно меньше, чем при исследовании чистого связующего. Полученные данные позволили нам выбрать температуры прокалики образцов – 500 и 800°С, при которых последние в структурном отношении практически стабильны.

Закономерности окисления СО на синтезированных наноконпозициях изучали на установке проточного типа после предварительного восстановления образцов водородом при 330°C в течение 2-х часов. Содержание СО в газовой смеси с воздухом – 1,0 об. %. Скорость подачи газовой смеси – 10000 ч<sup>-1</sup>.

Полученные данные представлены в таблице 1.1.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы.

- Все синтезированные наноконпозиции являются низкотемпературными катализаторами окисления СО.
- Повышение температуры прокалики образцов с 500 до 800°C сопровождается повышением их активности в указанной реакции, что видно из снижения температур, при которых достигается указанные в таблице степени окисления СО.
- Введение связующего (глины) приводит, как и ожидалось, к некоторому снижению активности наноконпозиций в реакции окисления СО, однако температуры полного окисления СО на всех образцах были значительно ниже 100°C.
- Все образцы со связующим имели хорошую механическую прочность. Образец 5 (без связующего) такой прочностью не обладал, но после прокалики при 800°C имел самую высокую активность.

### 1.1.2. Расчет допустимых минимальных проходных сечений отработавших газов глушителя шума выпуска

Требуемые для расчета глушителя двигателя экспериментальные данные будут установлены при испытаниях экспериментального образца. Предлагаемые подходы носят универсальный характер и могут быть распространены на широкую гамму двигателей. Эффективность шумозаглушения глушителей шума выпуска при уменьшении проходных сечений активных элементов сначала увеличивается, а при достижении определенного предела начинает резко уменьшаться.

Причиной этого является вторичная (после клапанной щели или выпускного окна гильзы цилиндров) генерация внутреннего шума, звуковая мощность  $P$  которой [2] определяется формулой:

$$P=K(\rho Av^8/C_0^5),$$

где  $K=3,5 \cdot 10^{-5}$  – постоянная Лайтхилла;  $\rho$ - плотность среды (отработавших газов (ОГ) или воздуха);  $A$ - сечение струи;  $v$ - скорость истечения струи;  $C$ -скорость звука в среде, т.е. звуковая мощность струи в 8-й степени зависит от скорости истечения.

Например, если на выходе из глушителя проходное сечение для ОГ уменьшать до сопоставимого даже с максимальным сечением клапанной щели, эффективность такого глушителя, исходя из изложенного, может стать почти нулевой, причем при резком росте противодавления выпуску.

Авторами [3] проведен расчет допустимой скорости ОГ при выпуске в атмосферу, исходя из критерия, что уровень шума газовой струи  $L_{\max}$  должен быть не менее чем на 10 дБ ниже нормы на уровень шума выпуска (т.е. 92...94 дБ), что обеспечит ее “вклад” в уровень шума выпуска не более 0,5 дБ (дБА).

Для приведенной выше формулы после преобразований было получено выражение:

$$V_{\max} \leq \sqrt[8]{\frac{C_0^5 J_0^{0,1} 10^{0,1 L_{\max}}}{K \rho}} (M/c),$$

где  $J_0=10^{-12}$  Вт/м<sup>2</sup> – пороговый уровень интенсивности звука;  $C_0\approx 330$  м/с и  $\rho=1,2$  кг/м<sup>3</sup> – скорость звука и плотность воздуха при нормальных условиях.

Для этих условий (при  $L_{\max}\leq 94$  дБА) авторами приведено предельное значение скорости  $V_{\max}\leq 80$  м/с. Такое же примерно требование предъявляется к глушителям активного типа по обеспечению сохранности от выдувания шумопоглощающего материала.

При этом, данное значение  $V_{\max}$  подтверждается приведенными авторами результатами эксперимента: при скорости потока ОГ  $V=80$  м/с [4] уровень шума газовой струи составляет  $\approx 92\dots 93$  дБА.

Секундный расход воздуха на впуске  $Q_{\text{впс}}$  определяется выражением:

$$Q_{\text{впс}} = V_h \cdot n_c \cdot \eta_v$$

$V_h$  - рабочий объем двигателя, м<sup>3</sup>;

$n_c$  - число оборотов к/вала за 1 с;

$\eta_v$  – коэффициент наполнения.

Расход отработавших газов на выпуске  $Q_{\text{вып}}$  без учета незначительного изменения давления может быть определен по формуле

$$Q_{\text{вып}} = \beta Q_{\text{вп}} T_{\text{вып}} / T_{\text{вп}}$$

где  $\beta$  - коэффициент (максимальный) молекулярного изменения рабочей смеси;

$T_{\text{вып}}$  и  $T_{\text{вп}}$  – соответственно температуры отработавших газов и воздуха на впуске,

К.

Допустимое минимальное проходное сечение глушителя  $S_{\min}$  при условии равномерного по времени истечения определяется выражением:

$$S_{\min} = Q_{\text{вып}} / V_{\max}$$

Сейчас будет приведен расчет выходных отверстий для двухтактного двигателя с рабочим объемом 250 см<sup>3</sup> производства ОАО «Мотовело».

Для расчета минимально допустимого проходного сечения глушителя приняты следующие исходные данные:

1. Рабочий объем двигателя, см <sup>3</sup>	249,9;
2. Максимальная частота вращения, об/мин	6500;
3. Максимальная температура ОГ, град С	450;
4. Максимальный коэффициент молекулярного изменения смеси	1,15;
5. Коэффициент наполнения	0.75

Число оборотов двигателя за 1 секунду  $n_c$  составляет:

$$n_c = 6500 / 60 = 108 \text{ мин}^{-1}.$$

$$Q_{\text{впс}} = V_h \cdot n_c \cdot \eta_v = 24.99 \times 10^{-5} \cdot 108 \cdot 0.75 \approx 0.02024 \text{ м}^3/\text{с};$$

$$Q_{\text{вып}} = \beta Q_{\text{вп}} T_{\text{вып}} / T_{\text{вп}} = 1,15 \cdot 0,02024 \cdot (450+273) / (20+273) = 0.0574 \text{ (м}^3/\text{с)};$$

$$S_{\min} = Q_{\text{вып}} / V_{\max} = 0.0574 / 80 = 0.000718 \text{ (м}^2\text{)};$$

Однако в одноцилиндровом двухтактном двигателе движение ОГ имеет импульсный характер, в связи с чем полученную величину проходного сечения следует откорректировать с учетом фаз газораспределения. В данном двигателе выпускное окно гильзы цилиндров открывается при величине хода поршня 28мм от ВМТ, что соответствует углу поворота коленчатого вала приблизительно 98° от ВМТ, т.е. 82° до НМТ и опять закрывается при угле поворота коленчатого вала 82° после НМТ. Т.о. фаза

выпуска ОГ по углу поворота коленчатого вала составляет около  $164^\circ$ . Кроме того, для глушителей активного типа шумопоглощающим материалом многие специалисты рекомендуют скорость потока не более 60 м/с.

В связи с изложенным полученное значение  $S_{\min}$  следует заменить уточненным значением  $S_{\min\text{копп}}$ , которое может быть определено следующим образом:

$$S_{\min\text{копп}} = S_{\min} (360 \cdot 80 / 164 \cdot 60) \approx 0.0021 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Т.о. для обеспечения допустимой скорости отработавших газов требуется минимальное проходное сечение центральной трубы глушителя порядка  $4.2 \text{ см}^2$ , что соответствует ее внутреннему диаметру  $22,304 \approx 23 \text{ мм}$ .

## 2. Ход эксперимента

### 2.1. Оборудование и реактивы

1. Алюминиевая фольга
2. Силикон термостойкий ( $t_{\max}=350^\circ\text{C}$ )
3. Спиртовка
4.  $\text{Ni(OH)}_2$
5. Пробирка, газоотводная трубка,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Zn

### 2.2. Ход работы и наблюдения

В начале эксперимента мы нанесли между двумя слоями алюминиевой фольги силикон (рис. 2.1, 2.2), фольгу обработали концентрированным раствором NaOH (рис. 2,3) для снятия покрытия и окисления поверхностного слоя до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в опыте должен служить носителем никелевого катализатора. Прокалили фольгу (рис. 2.4) на спиртовке в течение 1 часа. По истечении времени фольгу обработали раствором  $\text{Ni(OH)}_2$  – для получения никелевого катализатора. После этого фольгу со смесью повторно прокалили. Далее подвергли образец прокалке в присутствии  $\text{H}_2$  (рис. 2.5) для восстановления NiO до первоначально металла.

В основном все катализаторы работают на принципе окисления CO до  $\text{CO}_2$ . Мы же, в свою очередь, предлагаем метод восстановления CO водородом, в присутствии никелевого катализатора. Конечно, данная конструкция имеет некоторые недостатки, например: необходимость наличия водорода в чистом виде, но данная конструкция имеет множество плюсов, которые перекрывают все отрицательные стороны. Такие как: при восстановлении CO водородом образуется метан, который может использоваться как топливо для отопления на предприятиях или как дополнительный источник топлива в автомобилях, помогающих увеличить КПД ДВС.

## Обсуждение результатов

Проводя вышеописанный опыт, мы столкнулись со множеством трудностей, такими как:

- трудность с прокаливанием силикона;

Нами был получен образец катализирующего вещества, нанесенного на носитель ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), в условиях школьной лаборатории, что доказывает простоту данного метода. В ближайшее время планируется провести испытание данного катализатора на базе Объединенного института машиностроения Республики Беларусь для подтверждения его работоспособности и пригодности для применения в автотранспорте и в

промышленности. Недостатки нашего катализатора (необходимость наличия баллона с  $H_2$ ) мы компенсировали небольшой массой носителя каталитического слоя.

### **Выводы**

1. Разработка, исследование и внедрение отечественных нейтрализаторов в нашей Республике как одна из важнейших условий оздоровления населения должно стать приоритетным направлением в развитии автомобильной и автотракторной промышленности.
2. Разработан проект лабораторных ТУ на низкотемпературный каталитический наноматериал.
3. Все синтезированные наноконпозиции являются низкотемпературными катализаторами окисления CO.
4. Повышение температуры прокалики образцов с 500 до 800°C сопровождается повышением их активности в указанной реакции, что видно из снижения температур, при которых достигается указанные в таблице степени окисления CO.
5. Введение связующего (глины) приводит, как и ожидалось, к некоторому снижению активности наноконпозиций в реакции окисления CO, однако температуры полного окисления CO на всех образцах были значительно ниже 100°C.
6. Все образцы со связующим имели хорошую механическую прочность. Образец 5 (без связующего) такой прочностью не обладал, но после прокалики при 800°C имел самую высокую активность.
7. Разработана конструкция каталитического блока на основе металлической фольги.



### Список использованной литературы

1. Билан В.Н. Применение метода суперэлементов к расчету диафрагм паровых турбин// Проблемы прочности. – 1980. - № 3. – С. 112 – 114.
2. Бурман З.И. и др. Программное обеспечение матричных алгоритмов метода конечных элементов в инженерных расчетах// М.: Машиностроение, 1988. – 256 с.
3. Ворошко П.П., Квитка А.Л., Кобельский С.В. и др. К построению эффективных программ триангуляции произвольных областей применительно к МКЭ// Проблемы прочности. – 1981. - № 5. – С. 116 – 117.
4. Громадка Т. П, Ч. Лей. Комплексный метод граничных элементов в инженерных задачах// М.: Мир, 1990. – 303 с.
5. Зенкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимация. – М.: Мир, 1986. – 318с.
6. Иосилевич Г.Б. Концентрация напряжений и деформаций в деталях машин. – М.: Машиностроение, 1981. – 244 с.
7. Мяченков В.И., Мальцев В.П. Методы и алгоритмы расчета пространственных конструкций на ЭВМ. – М.: Машиностроение, 1984. – 276 с.
8. Уманский С.Э., Дувидзон И.А. Автоматическое подразделение произвольной двумерной области на конечные элементы// Проблемы прочности. – 1982. – № 8. – С. 26 –32.
9. Чжан, Сидолл. Использование метода конечных элементов в системе автоматизированного проектирования конструкций// Тр. амер. о-ва инженеров-механиков. Конструирование и технология машиностроения. – 1986. - № 3. – С. 283 – 291.
10. Naganarayana B.P., Prathar G. Expert systems and finite element structural analysis – a review// Sadhana. – 1992. - № 2. – P. 275 – 298.
11. Schnack Eckart. Gradiens nēlkuli alakoptimālās vēgesemes mōdzerrel/ Gāp. – 1988. - № 12. – С. 451 – 455.
12. Sun Xun. Combination of photoelastic experimental structural problems// Шуйми сюэбао, J. Hydraul. Eng. –1988. - № 2. – С. 37 – 39.

№ образца	Химический состав нанокomпозиции, % масс.						Т-ра прокаливания, °С	Т-ры (°С) достижения степени окисления CO, %			
	CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PdO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Глина		25	50	75	90
1.	5,0	20,2	1,3	40,3	3,0	30,2	500	37	49	59	68
2.	5,0	20,0	1,0	44,0	5,0	25,0	500	39	53	66	75
	5,0	20,0	1,0	44,0	5,0	25,0	800	42	51	60	72
3.	5,0	20,0	2,0	43,0	---	30,0	500	30	41	49	58
4.	5,0	20,0	1,0	49,0	---	25,0	500	41	61	79	87
5.	5,0	40,0	1,0	51,0	3,0	---	500	43	57	68	78
	5,0	40,0	1,0	51,0	3,0	---	800	32	40	44	47

### Приложение

Таблица 1.1. Результаты испытаний синтезированных нанокomпозиций в реакции окисления монооксида углерода



рис. 1.1. Установка для перфорации стальных листов

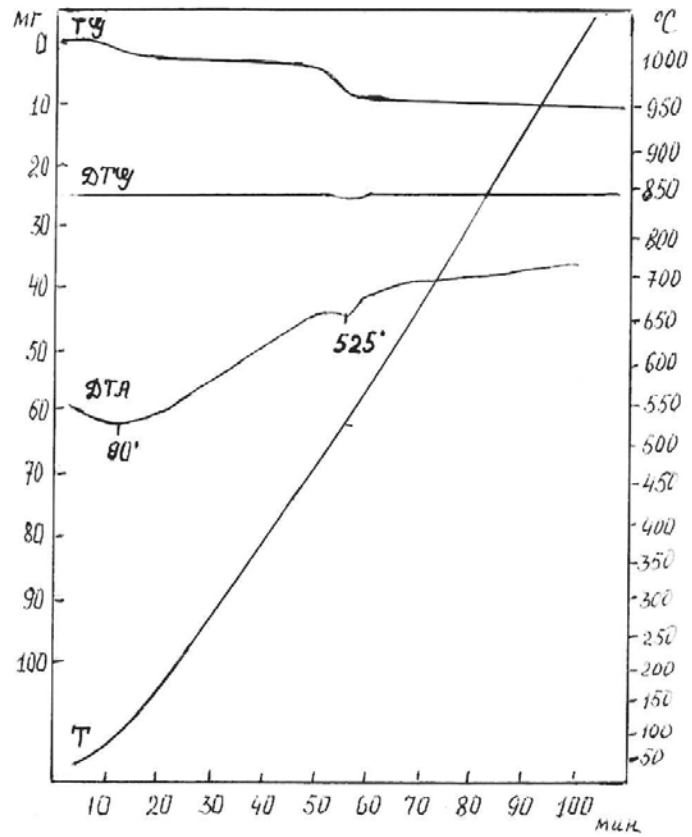


Рис. 1.2. Термограмма связующего компонента – глины

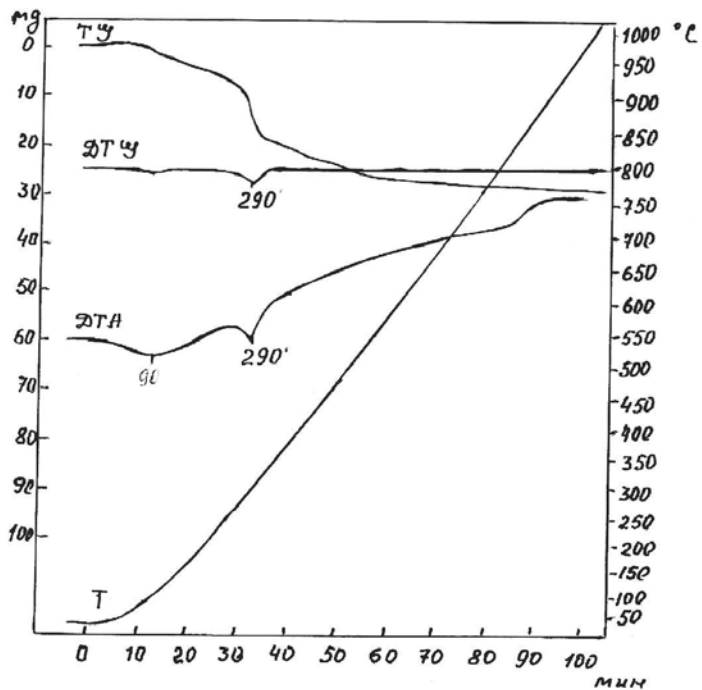


Рис. 1.3. Термограмма наноконпозиции № 1. Состав (% мас.):  $\text{CeO}_2$  – 5,0,  $\text{ZrO}_2$  – 20,2,  $\text{PdO}$  – 1,3,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 40,3,  $\text{NiO}$  – 3,0, остальное – глина

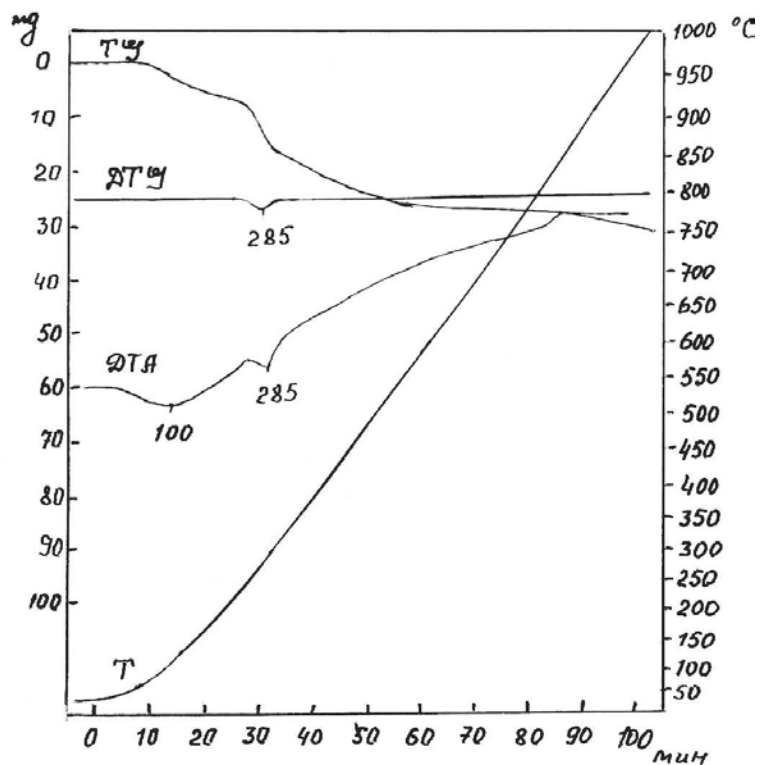


Рис. 1.4. Термограмма наноконпозиции № 2. Состав (% мас.):  $\text{CeO}_2$  – 5,0,  $\text{ZrO}_2$  – 20,0,  $\text{PdO}$  – 1,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 44,0,  $\text{NiO}$  – 5,0, остальное – глина

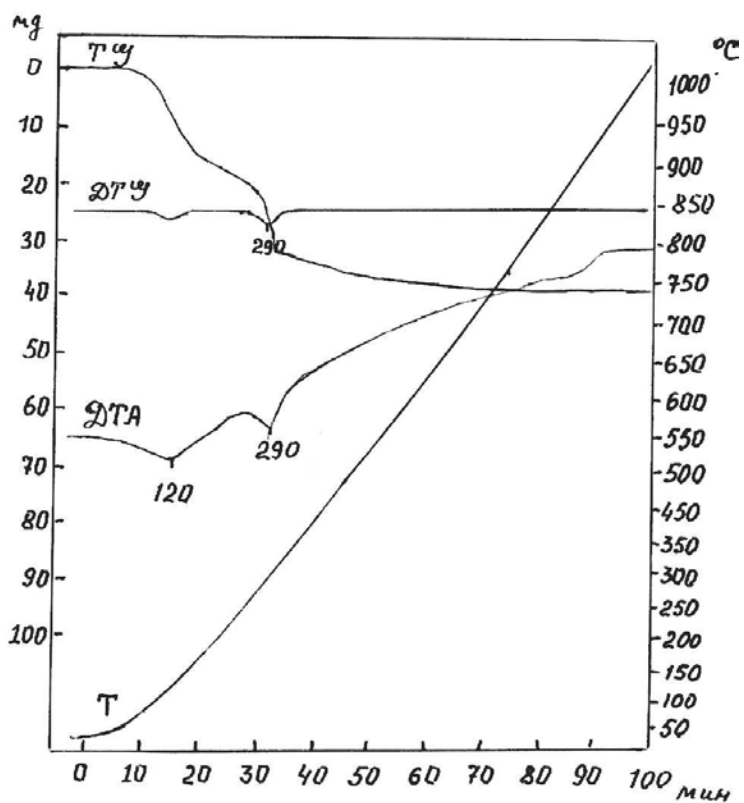


Рис. 1.5. Термограмма наноконпозиции № 3. Состав (% мас.):  $\text{CeO}_2$  – 5,0,  $\text{ZrO}_2$  – 20,0,  $\text{PdO}$  – 1,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 49,0,  $\text{NiO}$  – 3,0, остальное – глина

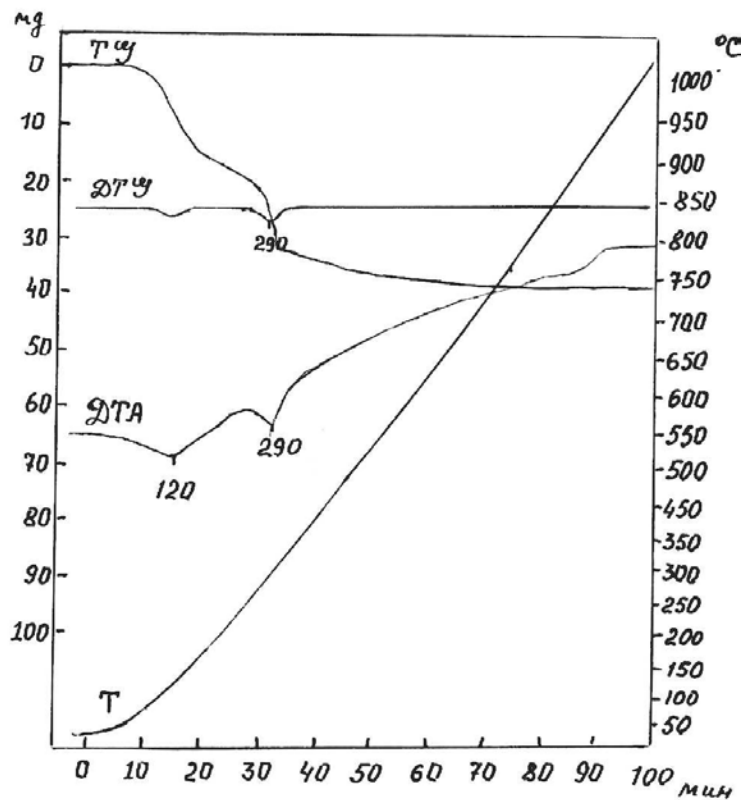


Рис. 1.6. Термограмма нанокomпозиции № 5. Состав (% мас.):  $\text{CeO}_2$  – 5,0,  $\text{ZrO}_2$  – 40,0, PdO – 1,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 51,0, NiO – 3,0, остальное – глина



рис. 2.1. фото используемого в эксперименте силикона



рис. 2.2. опытный образец перед прокаливанием

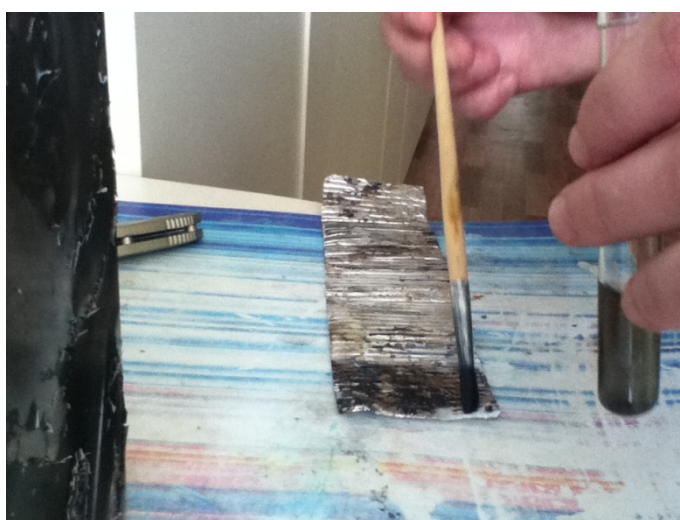


рис. 2.3. нанесение раствора NaOH на поверхность



рис. 2.4. проведение эксперимента



рис. 2.5. Прокаливание образца в присутствии водорода

### **Сведения об авторах**

1. Янкевич Степан Николаевич, ГУО «Лицей №1 г.Минска», 11«Б» класс. Представляет работу от имени и по разрешению коллектива авторов. Победитель республиканской научно-практической конференции Беларуси по физике (диплом III степени).
2. Колячко Андрей Юрьевич, ГУО «Лицей №1 г. Минска», 11«Б» класс. Член команды-победителя турнира юных химиков г.Минска (диплом I степени). Участник олимпиады по математике г.Минска.
3. Богдан Мария Васильевна, ГУО «Лицей №1 г. Минска», 11«М» класс. Член команды-победителя турнира юных химиков г.Минска (диплом I степени). Победитель олимпиады по биологии г.Минска (диплом I степени).
4. Смирнова Анна Владимировна, ГУО «Лицей №1 г. Минска», 11«Е» класс. Член команды-победителя турнира юных химиков г.Минска (диплом I степени). Призёр отборочного этапа олимпиады по химии СПбГУ. Призёр Интернет-олимпиады по химии г.Минска.