

КАТАЛІТИЧНІ НЕЙТРАЛІЗАТОРИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ ДВЗ

С. О. Соловйов, С. М. Орлик

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ

Надійшла до редакції 31.03.05

Резюме: Розвинуто наукові і технологічні засади синтезу блокових каталізаторів стільникової структури для очистки відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння. Створено і опрацьовано технологію керамічних блокових матриць із синтетичного кордієриту з температурним коефіцієнтом лінійного розширення не вище $1,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Розроблено методи синтезу дрібнодисперсного Al_2O_3 з переважаючим розміром часток 2–4 нм і нанесення на керамічні блокові матриці, що забезпечує підвищення питомої поверхні вихідних блокових структур до 18–20 м²/г. Стабілізація вторинного носія шляхом модифікування CeO_2 і La_2O_3 підвищує термостабільність поруватої структури до 900°C. Опрацьовано методи нанесення активних компонентів (Pt, Pd, Rh) на блокові матриці шляхом їх послідовного імпрегнування з водних розчинів солей. Оптимізація режиму термообробки каталітичного покриття забезпечує стабілізацію активних компонентів на поверхні каталізаторів та підвищення їх активності і термічної стабільності. В умовах ДП "Каталіз і екологія" Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України опрацьовано технологію і налагоджено виробництво каталізаторів очистки відпрацьованих газів ДВЗ. Випробування на моторних стендах показали, що за ефективністю очистки відпрацьованих газів розроблені каталізатори переважають зарубіжні аналоги фірм Walker (Німеччина) і Linda Gobex (Польща). Спільно з ЗАТ "Запорізький автомобілебудівний завод" і ЗАТ "Новокраматорський машинобудівний завод" розроблено конструкцію і виготовлено дослідні партії каталітичних нейтралізаторів для автомобілів "ЗАЗ" та "ВАЗ".

Ключові слова: каталітичні нейтралізатори, кордієрит, вторинний носій, платинові метали, технологія.

С. А. Соловьев, С. Н. Орлик. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ НЕЙТРАЛИЗАТОРЫ ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ ДВС.

Резюме: Развита научные и технологические основы синтеза блочных катализаторов сотовой структуры для очистки отработанных газов двигателей внутреннего сгорания. Создана и освоена технология керамических блочных матриц из синтетического кордиерита с температурным коэффициентом линейного расширения не более $1,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Разработаны методы синтеза мелкодисперсного Al_2O_3 с преобладающим размером частиц 2–4 нм и нанесения на керамические блочные матрицы, что обеспечивает увеличение удельной поверхности исходных блочных структур до 18–20 м²/г. Стабилизация вторичного носителя путем модифицирования CeO_2 и La_2O_3 повышает термостабильность пористой структуры до 900°C. Отработаны методы нанесения активных компонентов (Pt, Pd, Rh) на блочные матрицы путем их последовательного импрегнирования из водных растворов солей. Оптимизация режима термообработки каталитического покрытия обеспечивает стабилизацию активных компонентов на поверхности катализаторов и увеличение их активности и термической стабильности. На ГП "Катализ и экология" Института физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины освоена технология и организовано производство катализаторов очистки отработанных газов

ДВС. Испытания на моторных стендах показали, что эффективность в процессе очистки отработанных газов у разработанных катализаторов выше по сравнению с зарубежными аналогами фирм Walker (Германия) і Linda Gobex (Польша). Совместно с ЗАО "Запорожский автомобилестроительный завод" и ЗАО "Новокраматорский машиностроительный завод" разработана конструкция и выпущены опытные партии каталитических нейтрализаторов для автомобилей "ЗАЗ" и "ВАЗ".

Ключевые слова: каталитические нейтрализаторы, кордиерит, вторичный носитель, платиновые металлы, технология.

S. O. Soloviev, S. N. Orlik. CATALYTIC NEUTRALIZERS OF ICES' EXHAUST GASES.

Abstract: Scientific and technological approaches to synthesis of block honeycomb structure catalysts for purifying gaseous exhausts of internal combustion engines have been developed. Technology of ceramic block matrices of honeycomb structure, made of synthetic cordierite, with temperature coefficient of linear expansion not exceeding $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ degree}^{-1}$ has been developed and tried out. Methods of synthesis and applying (onto ceramic block matrices) of fine-dispersed Al_2O_3 with prevailing size of the particles 2–4 nm, which provide increase in specific surface of said blocks up to 18–20 m^2/g , have been developed. It has been found that stabilization of secondary carrier through modifying with CeO_2 and La_2O_3 causes increase in thermostability of porous structure up to 900°C. Methods of applying active components (Pt, Pd, Rh) onto block matrices by means of consecutive impregnation from aquatic salt solutions have been developed. Optimization of thermoprocessing mode of catalytic coat was found to stabilize active components on catalyst surface and increase their activity and thermostability. It has been demonstrated using engine stand tests that aforementioned catalysts surpass foreign ones, in particular manufactured at firms Walker (Germany) and Linda Gobex (Poland), concerning effectivity of purification of gas emissions. Technology as well as manufacture of catalysts for purification of exhaust gases of ICEs have been tried out and, respectively, adjusted at Experimental Plant "Catalysis and Ecology" of L. V. Pisarzhevskij Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine. A design and model lots of catalytic neutralizers for "ZAZ" and "VAZ" cars have been developed and, respectively, manufactured in cooperation with "Zaporizhya's automobile plant" and CSA "Novokramatorsk's machine plant".

Keywords: catalytic neutralizers, cordierite, secondary carrier, platinum metals, technology.

Очистка відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) є однією з найбільш складних і актуальних проблем захисту навколишнього середовища від забруднення токсичними речовинами. За оцінками фахівців, автотранспортні засоби є поставальниками 50–80 % від загальної кількості монооксиду вуглецю та оксидів азоту, що надходить в атмосферу великих міст.

Забруднення повітря відпрацьованими газами двигунів внутрішнього згоряння — проблема глобального масштабу, особливо для густонаселених промислових центрів. За останні 60 років кількість транспортних засобів збільшилась від 40 до більш як 700 мільйонів. За прогнозами до 2010 року ця цифра досягне 920 мільйонів [1, 2]. Вимоги по обмеженню токсичності відпрацьованих

газів двигунів внутрішнього згоряння з'явилися у 70-х роках минулого сторіччя в США і Японії, а потім і в інших країнах. У зв'язку зі збільшенням кількості автомобілей і їх негативним впливом на навколишнє середовище ці вимоги стають все більш жорсткими.

В табл. 1 наведено склад викидних газів дизельних і бензинових двигунів [3]. Як видно з таблиці до складу викидних газів входять чотири типи компонентів: вуглеводні, СО, оксиди азоту і оксиди сірки. Оскільки до складу дизельного палива входять важкі фракції нафти з високим вмістом вуглецю, викидні гази дизельних двигунів також містять сажу (до 65 $\text{мг}/\text{м}^3$) — продукт неповного згорання важких фракцій переробки сирової нафти, основних компонентів дизельного палива. При повному згоранні вуглевод-

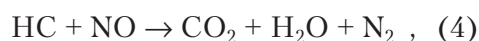
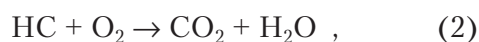
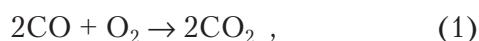
Табл. 1. Склад викидних газів двигунів внутрішнього згорання

Компоненти викидних газів	Вміст у викидних газах дизельного двигуна	Вміст у викидних газах бензинового двигуна
NO _x	350-1000 ppm	~1200 ppm
HC	50-330 ppm	~ 1300 ppm
CO	300-1200 ppm	~ 1300 ppm
O ₂	10-15%	4-12 %
H ₂ O	1,4-7%	12%
CO ₂	7%	11%
SO _x	10-100 ppm	20 ppm
Сажа	65 мг/м ³	-

невого палива утворюється лише вода і вуглекислий газ, однак, із-за недосконалості процесу горіння і високих температур в камері згорання, автомобільні викиди містять значні кількості токсичних компонентів (CO, вуглеводнів, термічних оксидів азоту), що є серйозною загрозою навколишньому середовищу. Протягом трьох десятиріч ведеться робота, спрямована на вирішення цієї проблеми. Всі відомі способи зменшити кількість шкідливих викидів за рахунок регулювання або зміни конструкції двигуна не дали очікуваного ефекту.

Нейтралізація токсичних компонентів відпрацьованих газів з використанням хімічних реакцій окислення і відновлення на цей час є найбільш ефективним засобом зниження токсичності викидів. Для цього у випускну систему двигуна установлюють спеціальний термічний реактор – нейтралізатор. За відсутності каталізаторів повне перетворення оксиду вуглецю і незгорівших вуглеводнів відбувається в діапазоні температур від 700 до 850°C при умові надлишку кисню. Нейтралізувати оксиди азоту при цьому неможливо, так як обов'язковою умовою їх відновлення є відсутність вільного кисню.

В присутності каталізаторів температура нейтралізації знижується і забезпечується перетворення всіх токсичних компонентів. Знешкодження токсичних компонентів газових викидів автомобільних двигунів відбувається за наступними основними реакціями [4]:



Тобто, за реакціями 1 і 2 очистка відбувається в окислювальному режимі, який забезпечує вилучення монооксиду вуглецю і вуглеводнів, а після витрати кисню відновлення оксидів азоту здійснюється за реакціями 3–5. Застосування відповідних каталізаторів забезпечує одночасне окислення монооксиду вуглецю і вуглеводнів, а також відновлення оксидів азоту [5–8]. Сучасні нейтралізатори (конвертори) достатньо довговічні, їх застосування не призводить до суттєвого збільшення витрат палива і зни-

ження потужності двигуна. При оптимальному управлінні процесом згорання можуть бути виконані найжорсткіші екологічні вимоги, що висуваються до автомобілів.

До каталізаторів каталітичних конверторів висуваються жорсткі вимоги, обумовлені умовами експлуатації: висока ефективність (близька до 100 %) при малому часі контакту (0,01 с), термічна стабільність (до 1270 К), механічна міцність і стійкість до дії отруту [1, 5]. Каталізатор очистки газів ДВЗ – це складна комплексна система, що включає блоковий носій (керамічний або металевий) з нанесеним вторинним шаром з високою питомою поверхнею (як правило це метастабільні модифікації оксиду алюмінія) [1, 9]. Вибір Al_2O_3 як носія обумовлений його достатньою хімічною і термічною стійкістю, розвиненою поруватою структурою. Нанесення вторинного шару проводять багаторазово, що дозволяє збільшити питому поверхню носія від 0,1 до 20–25 м²/г. Спосіб нанесення вторинного шару становить "ноу-хау" компаній-виробників каталітичних нейтралізаторів (Енгельгард, Ронк Пуленк, тощо). Тому у відкритій науковій і патентній літературі практично відсутні відомості стосовно процесу нанесення вторинного шару. До складу нанесеної фази входять: суміш оксидів CeO_2 – ZrO_2 , що виконують функцію накопичення кисню [10, 11], оксиди рідкісно- і лужноземельних елементів – стабілізатори низькотемпературних модифікацій оксиду алюмінію [12–15], метали платинової групи – платина, паладій, родій, рутеній – забезпечують перетворення токсичних компонентів відпрацьованих газів в CO_2 і N_2 [16–18].

Найбільших успіхів в розробці каталізаторів для очистки відпрацьованих газів ДВЗ за кордоном досягнуто після прийняття Закону про чисте повітря і ULEV-стандартів (США), встановлення жорстких норм на викиди в атмосферу токсичних речовин з від-

працьованими газами карбюраторних двигунів в країнах ЄС (EURO-III, EURO-IV) і Японії. В результаті досліджень, в яких брали участь десятки фірм США, інших країн світу, налагоджено виробництво сотової кераміки (фірми "Енгельгард", "Корнін Гласс"), розроблено технології нанесення вторинного носія ("Амерікен Лава"), платино-паладій-родієві каталізатори ("Форд", "Дженерал Моторс" та ін.). Зараз більш ніж 90 % автомобілів, що випускаються в США, Японії та країнах ЄС, обладнані каталітичними нейтралізаторами відпрацьованих газів. На виготовлення каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ тільки в США щорічно витрачається більш ніж 17 т платини, 8 т паладію [19].

В країнах СНД роботи, спрямовані на розробку каталітичних нейтралізаторів ДВЗ, проводяться в ряді наукових центрів, найбільш відомими з яких є НДІ ім. Карпова, Москва, Інститут каталізу ім. Борескова, Новосибірськ, РФ; Інститут органічного каталізу та електрохімії ім. Сокольського, Казахстан. Єдине промислове виробництво каталітичних нейтралізаторів на території СНД (Уральський електрохімічний завод, м. Новоуральськ Свердловської обл.) створено на основі технологій фірми "Енгельгард". Це, в першу чергу, пов'язано з відсутністю в країнах СНД як ефективних технологій синтезу сотової кераміки, так і виробництва каталізаторів на основі цих носіїв.

Україна знаходиться значно ближче до комплексного вирішення проблеми створення ефективних каталізаторів для очистки відпрацьованих газів ДВЗ. Це обумовлено тим, що в Україні з початку 80-х років ХХ ст. проводились роботи по створенню керамічних блокових матриць стільникової структури – сучасних носіїв каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ. На сьогодні на Малому науково-виробничому та впроваджувальному підприємстві "Сфера" на базі

Табл. 2. Властивості носіїв каталізаторів

КЕРАМІЧНИЙ МАТЕРІАЛ	
Відкрита пористість, %	22-24
Густина, г/см ³	1,90
Температурний коефіцієнт розширення 20-800 °С, °С×10 ⁻⁶	1,0-1,2
Гранична робоча температура, °С	1200
КЕРАМІЧНИЙ БЛОК	
Розміри блока, мм	d=95-100, h=100-200 d _i =80, d _b =170, h=100-200
Циліндричного	
Еліптичного	
Кількість каналів в поперечному перерізі на 1 см ²	49
Розміри каналу, мм	1,0
Товщина перемички між каналами, мм	0,2
Питома вага, г/см ³	0,7
Міцність при стисканні, МПа	26 15
Вздвж каналів	
Поперек каналів	

розробок Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича та Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України відпрацьовано основи технології виготовлення стільникової кераміки з синтетичного кордієриту. Керамічні блокові носії за своїми основними характеристиками (механічна міцність на стиск не нижче 26 МПа, коефіцієнт температурного розширення не вище 1,2·10⁻⁶ град⁻¹) не поступаються зарубіжним аналогам.

В Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України розвинено наукові засади технології структурованих каталізаторів газоочистки нового покоління, зокрема на керамічних блокових носіях стільникової структури, розроблено основи технології приготування каталізаторів газоочистки на основі керамічних блокових носіїв, яка дозволяє одержувати каталізатори з високою продуктивністю. Розроблена технологія нанесення вторинного носія і активного компонента на поверхню керамічних блокових матриць дозволяє зменшити витрати платинових металів на 20–25 % без зниження про-

дуктивності і ресурсу роботи каталізатора.

Результати випробувань дослідних зразків каталітичних нейтралізаторів на моторних стендах свідчать, що каталізатори забезпечують очистку відпрацьованих газів від монооксиду вуглецю на 93–95 %, від вуглеводнів на 85–90 %, від оксидів азоту на 95–98 %.

В даній статті узагальнено результати роботи, яка проводилась в рамках інноваційного проекту НАН України "Створення та налагодження виробництва вітчизняних каталітичних нейтралізаторів відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання".

ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ БЛОКОВИХ НОСІЇВ СТІЛЬНИКОВОЇ СТРУКТУРИ ІЗ СИНТЕТИЧНОГО КОРДІЄРИТУ

В Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України встановлено послідовність проходження твердофазних реакцій при синтезі кордієриту (2Al₂O₃·2MgO·5SiO₂) в діапазоні температур

500–1300°C із сумішей, що містять вільні оксиди і природні мінерали. В потрійній системі $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ визначено область складів, де відбувається синтез кордієриту з мінімально низьким тепловим розширенням (не вище $1,0 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Визначено основні технологічні параметри синтезу кордієриту з необхідними структурними і функціональними характеристиками, базуючись переважно на вітчизняній сировині (каолініт, кремнезем тощо).

За розробленою технологією кордієрит одержують синтезом з суміші природних мінералів у вигляді тальку, каолініту і оксиду алюмінію. Вихідні мінерали піддають сумісному мокрому помолу в шаровому млині до одержання гомогенної суміші з розміром часток 3–5 мкм. Шлікер після помелу обезвожують до залишкової вологості 12–15 %, одержану масу екструдують на вакуум-пресі для одержання брикетів у вигляді стержнів діаметром 5 мм. Після сушки при 150°C брикети випалюють протягом 4-х годин при температурі 1340°C. Спеки подрібнюють шляхом сухого помолу в шаровому млині для одержання порошку з максимальним розміром часток до 20–25 мкм. Після змішування з пластифікатором керамічну масу екструдують для одержання напівфабрикатів блоків стільникової структури. Проводять випал зв'язки та обпал монолітів. Кінцеву термічну обробку керамічних блоків здійснюють при температурі 1320°C протягом 2 год.

На виробничій базі Малого науково-виробничого і впроваджувального підприємства "Сфера" опрацьовано технологію високотермостійких керамічних матеріалів з високою термічною стійкістю на основі синтетичного кордієриту який використовується для виготовлення носіїв каталізаторів. Розроблено конструкцію та виготовлено формуючий вузол для екструзії керамічних блокових носіїв каталізаторів циліндричної форми стільникової структури з розміром комірки

1×1 мм, товщиною стінки 0,2 мм. Геометричні характеристики блокових носіїв були наступними: діаметр 80 і 96,5 мм; висота 120, 100 і 80 мм.

Виготовлення дослідно-промислових партій керамічних блокових носіїв налагоджено на ВАТ "Кіндратівський завод вогнетривів".

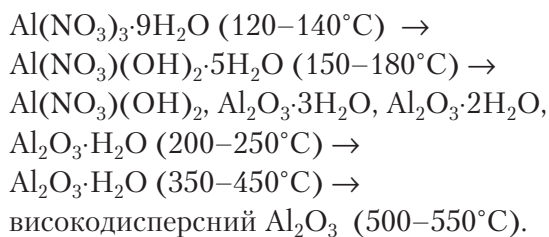
Деякі властивості одержаних керамічних носіїв каталізаторів наведено в таблиці 2.

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ КЕРАМІЧНИХ БЛОКОВИХ МАТРИЦЬ ШЛЯХОМ НАНЕСЕННЯ ВТОРИННОГО НОСІЯ

На цей час синтетичний алюмосилікат – кордієрит є найбільш перспективним матеріалом для виготовлення керамічних блокових носіїв каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ [1, 5, 20]. Синтез структури кордієриту відбувається при високих температурах, близько 1300–1400°C. В цих умовах досягаються необхідні міцнісні характеристики блокових структур, але поверхня таких носіїв дуже мала і, як правило, не перевищує 0,5 м²/г. Ця обставина ускладнює як процес нанесення активного компонента на вихідний носій, так і стабілізацію його на поверхні каталізатора у високодисперсному стані, що забезпечує необхідну продуктивність каталітичного процесу. Розвинення поверхні керамічних блочних носіїв здійснюється шляхом нанесення шару вторинного носія. Як матеріал вторинного носія було обрано Al_2O_3 , який відзначається термостабільністю, хімічною інертністю, має розвинену порувату структуру [21].

З метою визначення умов синтезу сполук алюмінію, що можуть бути використані при приготуванні просочувальних розчинів для нанесення вторинного носія, вивчено процес термічного розкладу солі азотнокислого алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

На основі розгляду літературних джерел [22], даних термографічного та рентгенофазового методів аналізу запропоновано наступну схему розкладу нітрату алюмінію:



Встановлено, що в інтервалі температур 140–180°C відбувається синтез оксинітрату алюмінію. Нами показано, що загальною формулою оксинітрату алюмінію, що утворюється в цих умовах, є $\text{Al}(\text{OH})_l \cdot (\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Значення індексів структурної формули цієї солі лежать в наступних межах: $l = 1-2$, $m = 1-2$, $n = 0-2$ [23]. Остаточний склад молекули оксинітрату алюмінію залежить від температури, тривалості процесу синтезу та парціального тиску парів води в зоні реакції.

Синтезовано зразки оксинітратів алюмінію різного складу та досліджено процеси розчинення їх у воді та водних розчинах азотнокислого алюмінію. Дослідним шляхом встановлено, що найбільш стійкий колоїдний розчин, який не розшаровується протягом тривалого часу, утворюється при використанні оксинітрату алюмінію з такими значеннями вищевказаних індексів структурної формули: $l = 2$, $m = 1$, $n = 1$. Синтез цієї структури відбувається при температурі 150–155°C і парціальному тиску парів води 120–130 кПа. Тривалість процесу складає 30–35 год.

Визначено оптимальні характеристики розчину для нанесення оксиду алюмінію:

величина рН = 3–4;
густина – 1,348 г/см³;
вміст солей алюмінію (в перерахунку на Al_2O_3) – 0,15 г/мл.

Нанесення вторинного носія на поверхню керамічних матриць з сотовою структурою здійснювали шляхом просочування вихідних зразків за вологоємністю з наступною сушкою при 150–200°C та прокалкою при 550°C на повітрі. Термообробка в цих умовах забезпечувала формування на поверхні вихідної матриці шару вторинного носія у вигляді дрібнодисперсного Al_2O_3 . Операцію нанесення вторинного носія здійснювали в 1, 2 та 3 стадії. Після нанесення оксиду алюмінію визначали збільшення ваги зразків та величину питомої поверхні. Результати приведені в таблиці 3.

З даних цієї таблиці слідує, що при одностадійному нанесенні оксиду алюмінію відбувається збільшення ваги зразків на 6,3 %, при двохстадійному – на 10,2 %, а при трьохстадійному – на 14,5 %. Методом теплової десорбції аргону визначено питому поверхню зразків носіїв. Питома поверхня вихідних керамічних носіїв, що виготовлені з кордієриту, складає 0,45 м²/г. Нанесення оксиду алюмінію у вигляді $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в кількості 6,3 % забезпечує збільшення питомої поверхні до 8,2 м²/г, в кількості 10,2 % – до 12,2 м²/г, а нанесення 14,5 % – до 16,5 м²/г. Оксиди рідкісноземельних елементів дещо зменшують величину питомої поверхні покриття.

Відомо, що термообробка Al_2O_3 при температурах, вищих за 600°C, приводить до переходу оксиду алюмінію в інші кристалічні модифікації, які мають меншу питому поверхню. З приведених в таблиці 3 даних видно, що зразок 3, який синтезований при 550°C, містить 14,5 % Al_2O_3 , має питому поверхню 16,5 м²/г. Термообробка цього зразка при 760°C приводить до зменшення поверхні до 9,1 м²/г, при 900°C – до 5,2 м²/г, при 1000°C – до 1,3 м²/г, а при 1200°C – до 1,0 м²/г.

З літератури відомо, що оксиди деяких рідкісноземельних елементів (La, Ce, а також Y) впливають на термічну стабільність поруватої структури матриці з оксиду алюмінію [12, 24]. Автори пов'язують це з утворенням

Табл. 3. Генезис питомої поверхні керамічних блокових матриць з шаром вторинного носія в залежності від температури термообробки

№№ зразків	Вміст вторинного носія	Питома поверхня (м ² /г) при температурах термообробки (°C):				
		550°C	760°C	900°C	1000°C	1200°C
1	6,3% Al ₂ O ₃	8,2	4,6	2,1	0,6	0,5
2	10,2% Al ₂ O ₃	12,2	7,9	4,3	1,0	0,7
3	14,5% Al ₂ O ₃	16,5	9,1	5,2	1,3	1,0
4	13,8%Al ₂ O ₃ +1,3%ОРЗЕ	14,2	12,1	9,3	3,0	3,0
5	12,8%Al ₂ O ₃ +2,6%ОРЗЕ	12,0	11,0	9,0	3,0	3,0

шпінельних структур, але ефект від дії кожного з вищевказаних елементів суттєво відрізняється. При дослідженні впливу оксидів рідкісноземельних елементів на термічну стабільність носія з оксиду алюмінію було використано суміш РЗЕ у вигляді розчину солей з наступною концентрацією елементів (в перерахунку на оксиди): СеО₂ – 50 %, La₂O₃ – 21 %, Nb₂O₃ – 12,8 %, Pr₆O₁₁ – 6,97 %, Sm₂O₃ – 1,33 %.

Нами було виготовлено зразки керамічних блочних носіїв, які містили Al₂O₃ в кількості близько 13,0 %, та додатково ОРЗЕ – 1,3 % і 2,6 %. Встановлено, що питома поверхня носіїв при цьому вмісті оксиду алюмінію складає 14,8 м²/г і дещо зменшується при підвищенні вмісту оксидів РЗЕ (див. табл. 3, зразки 4 і 5). Термічна обробка модифікованих рідкісноземельними металами носіїв навіть при 900°C приводить до відносно невеликого зменшення питомої поверхні до 9,0–9,3 м²/г (встановлено, що у зразків без ОРЗЕ в цих умовах поверхня зменшується до 4,3 м²/г). При подальшому підвищенні температури термообробки (до 1000 та 1200°C) зниження величини питомої поверхні майже таке, як і для носіїв, що не

містять модифікуючої добавки оксидів РЗЕ.

Таким чином показано, що шляхом трьохкратного нанесення Al₂O₃ з розчинів оксинітрату алюмінію на керамічні блочні матриці з сотовою структурою досягається збільшення їх питомої поверхні від 0,42 до 16,5 м²/г. За рахунок модифікування вторинного носія оксидами рідкісноземельних елементів здійснюється суттєве підвищення термостабільності поруватої структури до температури 900°C [25].

Розроблена технологія використана для розвинення поверхні керамічних блочних матриць – носіїв каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ.

НАНЕСЕННЯ АКТИВНИХ КОМПОНЕНТІВ НА МОДИФІКОВАНІ КЕРАМІЧНІ БЛОКОВІ МАТРИЦІ

Платинові метали є ключовими компонентами каталізаторів очистки відпрацьованих газів ДВЗ [1, 23]. Саме їх здатність одночасно активувати СО, вуглеводні та оксиди азоту забезпечує здійснення комплексної очистки газів з утворенням СО₂, Н₂О і N₂ при малому часі контакту (об'ємних швидкостях 100–500 тис. год⁻¹). Як правило до складу активної фази каталізатора очистки газів ДВЗ

входять 2 і більше металів платинової групи. Платина в складі каталізатора відповідальна за глибоке окислення вуглеводнів, паладій – за окислення монооксиду вуглецю [23], родій (або рутеній) прискорюють відновлення оксидів азоту [26–28]. Традиційно каталізатори містять платину і паладій у співвідношенні, яке знаходиться в межах від 2 : 1 до 5 : 3.

На цей час основним напрямком роботи у модифікації каталізаторів очистки відпрацьованих газів як карбюраторних, так і дизельних двигунів, є зменшення вмісту платинових металів. Нами це досягнуто шляхом диспергування активного компоненту на поверхні каталізатора за рахунок нанесення вторинного носія [23], а також шляхом введення до складу каталізатора модифікуючих добавок, які не мають зовсім, або майже не мають власної каталітичної активності, але здатні підвищувати активність чи продуктивність активного компоненту.

Встановлено ефект термічної активації паладіймісних каталізаторів, модифікованих оксидами деяких рідкісноземельних металів, який полягає в підвищенні активності каталізаторів при збільшенні температури термообробки [29]. Використання цього ефекту дозволяє підвищити продуктивність каталізаторів без зміни вмісту активних компонентів (платинових металів) в їх складі.

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ВИГОТОВЛЕННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ

Технологію каталізаторів для нейтралізації відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння опрацьовано в умовах ДП "Каталіз і екологія" Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України.

Технологічний процес включає наступні стадії: синтез оксинітрату алюмінію; приготування розчину для нанесення шару вторинного носія; нанесення шару вторинного носія; нанесення активного шару – платини, паладію, родію.

Синтез оксинітрату алюмінію здійснюють шляхом термообробки азотнокислого алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при температурах 140–180°C протягом 24 годин до утворення солі $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$. Вилучення продуктів реакції (HNO_3 , H_2O , NO_2) стимулює процес синтезу. Контроль за повнотою перетворення



здійснюється ваговим методом.

Розчин для нанесення шару вторинного носія готують шляхом послідовного розчинення в воді азотнокислого алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ і оксинітрату алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$. Шляхом додавання 25 % $\text{NH}_4(\text{OH})$ регулюють рН розчину, який повинен знаходитись в межах 3,8–4,0. При цьому утворюється колоїдний розчин солей алюмінію, який має клеючу здатність, добре пристає до гладкої поверхні керамічних блокових матриць. Необхідна густина розчину складає 1,348 г/см³, вміст солей алюмінію (в перерахунку на Al_2O_3) – 0,15 г/мл.

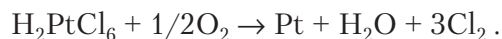
Для модифікування оксиду алюмінію в розчин для просочення додатково вводять $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Їх концентрація в складі вторинного носія (в перерахунку на оксиди) складає 5 % від маси Al_2O_3 .

Нанесення шару вторинного носія на поверхню керамічної блочної матриці стільникової структури здійснюють шляхом просочування вихідних зразків розчином оксинітрату алюмінію. Надлишок розчину з зовнішньої поверхні носія і поверхні стінок каналів видувають струменем стисненого повітря. Після цього матриці сушать в потоці повітря при 100–120°C і прожарюють при температурі 550°C. Термообробка в таких умовах забезпечує формування на поверхні вихідної матриці шару вторинного носія у вигляді дрібнодисперсного Al_2O_3 .

Дворазове просочування забезпечує нанесення Al_2O_3 в кількості 12–14 % від ваги вихідної матриці і питому поверхню 12–15 $\text{м}^2/\text{г}$.

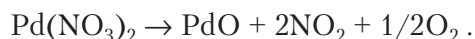
Нанесення активного шару, а саме металів платинової групи (платини, паладію та родію), на керамічні блоки стільникової структури полягає у послідовному просочуванні їх розчинами солей відповідних металів, продуванні блоків стисненим повітрям для видалення залишків розчину, сушці і прожарюванні при відповідній температурі для розкладу солей.

Для нанесення платини використовують розчин платинохлористоводневої кислоти H_2PtCl_6 з концентрацією 6,8 мг/мл (в перерахунку на металеву платину). Процес просочення проводять в умовах постійного додавання свіжого розчину, а склад залишкового розчину, що видаляють з каналів блоків, корегують для підтримання в ньому необхідних концентрацій складових компонентів. Після просочування блоки продувають повітрям для видалення залишків розчину, сушать в потоці повітря при 100–120°C і прожарюють при температурі 550°C. При цьому платинохлористоводнева кислота розкладається до металевої платини:



Вміст платини в каталізаторі складе 0,180 %.

Для нанесення паладію використовують розчин $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Вихідна концентрація розчину становила 3 мг/мл із розрахунку на металевий Pd. Після просочення блоки продувають повітрям для видалення залишків розчину, сушать в потоці повітря при 100–120°C і прожарюють при температурі 350°C. При цьому азотнокислий паладій розкладався до оксиду паладію:



Вміст паладію становить 0,075 % від маси блоку (у розрахунку на металевий Pd).

Для нанесення родію використовують розчин хлористого родію $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вихідна концентрація хлориду родію становить 0,2 мг/мл у розрахунку на металевий Rh.

Після просочування блоки продувають повітрям, сушать в потоці повітря при 100–120°C, а потім прожарюють при 450°C. При цьому хлорид родію розкладається до металевого родію:



Вміст родію складає 0,026 % ваг. від маси носія.

РЕЗУЛЬТАТИ СТЕНДОВИХ ВИПРОБУВАНЬ КАТАЛІЗАТОРІВ

1. Випробування на моторних стендах ВО "Завод ім. Малишева" (м. Харків)

На моторних стендах ВО "Завод ім. Малишева" було проведено випробування системи каталітичної нейтралізації відпрацьованих газів дизельного двигуна з вилученням часток сажі. Для цього перед каталітичним нейтралізатором встановлювали сажовий фільтр, виготовлений у вигляді блоку стільникової структури із кордієриту з поперемінно закритими комірками, що забезпечувало фільтрацію сажі на стінках блоку [32, 33]. Після забивки сажового фільтра газовий потік переключали на свіжий фільтр, який було встановлено паралельно. Використовували двохциліндровий двигун 2ДТ з робочим об'ємом 1,0 л.

Об'єм каталітичного блока складав 0,9 л. Ефективність роботи каталізатора оцінювали по зниженню концентрацій монооксиду вуглецю і оксидів азоту.

Результати випробувань узагальнені і представлені у вигляді діаграми на рис. 1. Видно, що сажовий фільтр зменшує концен-

трацію сажі в середньому на 65 %. Проведені випробування показали, що цього цілком достатньо для тривалої роботи каталізатора.

Ступінь очистки газів від монооксиду вуглецю зростає по мірі збільшення температури і при 300–385°C каталізатор забезпечує практично повне вилучення цієї домішки. Для процесу очистки оксидів азоту відмічено деяке зниження ефективності роботи каталізатора при підвищенні температури. Це може бути пов'язано з тим, що при збільшених навантаженнях на двигун відбувається як підвищення температури відпрацьованих газів, так і зростання вмісту кисню, концентрація якого для даного типу двигуна може досягати 6–8 % об.

Результати цих випробувань показали, що за рахунок введення до складу каталізаторів модифікуючих добавок оксидів рідкісноземельних металів можна розширити "вікно біфункціональності" платино-паладій-родієвого каталізатора в процесі очистки газових викидів двигунів внутрішнього згорання,

що проявляється в досягненні високих ступеней перетворення NO_x навіть при надлишкових концентраціях кисню.

2. Випробування на моторних стендах ГРП "АвтоАЗ-Мотор" (м. Мелітополь)

Випробування проводились з метою порівняння ефективності роботи вітчизняного каталізатора і зарубіжних аналогів фірми "Walker" (ФРН) та "Linda Gobex" (Польща).

Каталізатори розміщували у вихлопному тракті стендового двигуна автомобіля "Славута" і визначали їх ефективність в процесі очистки газових викидів від монооксиду вуглецю і вуглеводнів.

Нижче приведені графіки, які характеризують процес очистки газових викидів від CO (рис. 2, а) і C_nH_m (рис. 2, б) в присутності досліджуваних каталізаторів. Видно, що за ефективністю роботи в процесі очистки відпрацьованих газів каталізатор ІФХ НАН

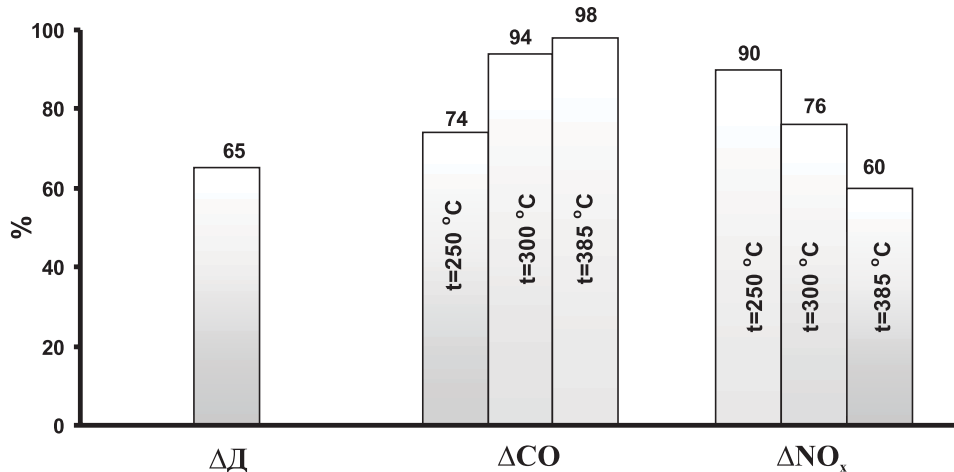
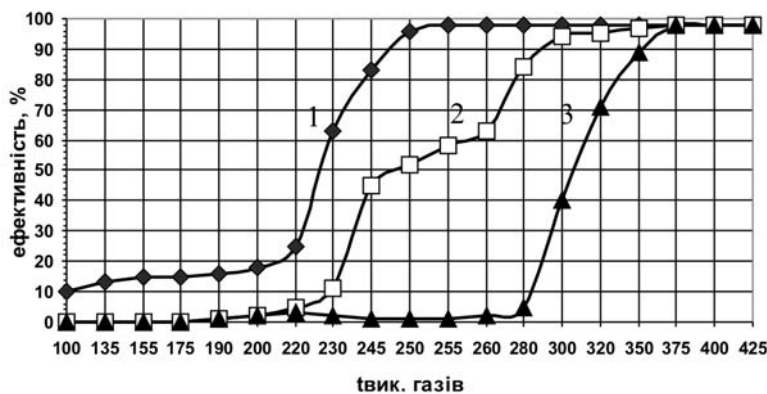


Рис. 1. Ступінь очистки відпрацьованих газів двигуна 2ДТ при установці сажового фільтра:

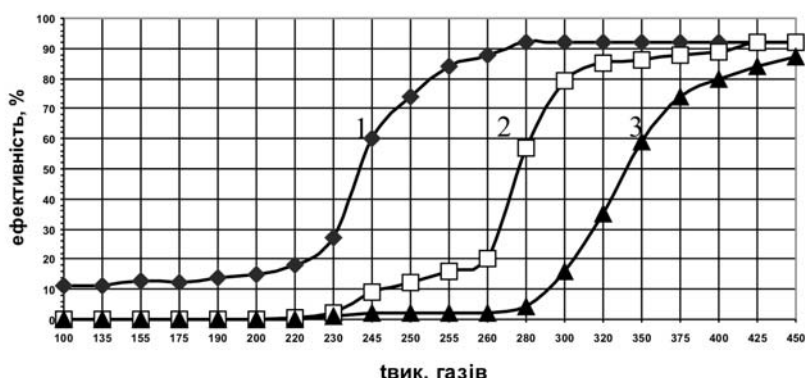
ΔД – зниження рівня димності, %;

ΔCO – зниження концентрації монооксиду вуглецю, %;

ΔNO_x – зниження концентрації оксидів азоту, %



а



б

Рис. 2. Ефективність процесу очистки газів від CO (а) і C_nH_m (б) на катализаторах: 1 – ІФХ НАН України, 2 – Walker (Німеччина), 3 – Linda Gobex (Польща)

України суттєво переважає катализатори фірм Walker (Німеччина) і Linda Gobex (Польща).

КОНСТРУКТИВНЕ ОФОРМЛЕННЯ КАТАЛІТИЧНИХ НЕЙТРАЛІЗАТОРІВ

1. Каталітичний нейтралізатор для автомобілів модельного ряду "ЗАЗ"

Автомобіль "Славути" (виробництва ЗАТ "Запорізький автомобілебудівний завод") випускається з об'ємом двигуна 1,1–1,2 л. Як каталітичний елемент для нейтралізації від-

працьованих газів цього автомобіля використовувався каталізаторний блок із наступними характеристиками:

геометричні розміри:

$$d = 80 \text{ мм}, l = 125 \text{ мм};$$

вміст активних компонентів:

$$Pt + Pd + Rh = 0,180 \% + 0,075 \% + 0,026 \%$$

Загальний вид каталітичного нейтралізатора, який розроблений і виготовлений ЗАТ "Запорізький автомобілебудівний завод" в рамках інноваційного проекту НАН України, представлений на рис. 3 (див. стор. 73).

2. Каталітичний нейтралізатор для автомобілів модельного ряду "ВАЗ"

Робочий об'єм двигунів автомобілів "ВАЗ" становить 1,5–1,6 л. Тому для нейтралізації відпрацьованих газів автомобілів цієї моделі було використано двохступеневу схему каталітичної нейтралізації.

На першому ступеню використовувався платино-паладієвий каталітичний блок (окислювальний режим очистки), призначений для окислення монооксиду вуглецю і вуглеводнів залишковим киснем із наступними характеристиками:

геометричні розміри:

$$d = 96 \text{ мм}, l = 100 \text{ мм};$$

вміст активних компонентів:

$$\text{Pt} + \text{Pd} = 0,180 \% + 0,075 \%$$

На другому ступеню використовувався платино-паладій-родієвий каталітичний блок (відновлювальний режим очистки), призначений для відновлення оксидів азоту монооксидом вуглецю і вуглеводнями із наступними характеристиками:

геометричні розміри:

$$d = 96 \text{ мм}, l = 80 \text{ мм};$$

вміст активних компонентів:

$$\text{Pt} + \text{Pd} + \text{Rh} = 0,180 \% + 0,075 \% + 0,026 \%$$

Схема і загальний вид каталітичного нейтралізатора для автомобілів ВАЗ, який було розроблено і виготовлено ЗАТ "Новокраматорський машинобудівний завод" в рамках інноваційного проекту НАН України, представлені на рис. 4 (див. стор. 73).

ВИСНОВКИ

Спільно з Інститутом проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича розроблено керамічні блокові носії стільникової структури з синтетичного кордієриту з низьким температурним коефіцієнтом лінійного розширення.

Опрацьовано основні технологічні параметри синтезу кордієриту з необхідними структурними і функціональними характеристиками, формування керамічних носіїв каталізаторів стільникової структури.

Розроблено методи синтезу вторинного носія у вигляді дрібнодисперсного оксиду алюмінію з переважаючим розміром часток 2–4 нм. Показано, що при нанесенні вторинного носія Al_2O_3 відбувається розвинення поруватої структури керамічних блокових матриць зі збільшенням питомої поверхні від 0,4 до 18–20 м²/г. Розроблено метод стабілізації вторинного носія шляхом модифікування оксидами рідкісноземельних елементів (CeO_2 , La_2O_3), що суттєво підвищує термостабільність поруватої структури до 900°C.

Опрацьовано методи нанесення активних компонентів – металів платинової групи (платина, паладій, родій) на керамічні блокові матриці, модифіковані шаром вторинного носія і стабілізуючими добавками, шляхом послідовного імпрегнування з водних розчинів відповідних металів за вологоємністю. Оптимізація режиму термообробки каталітичного покриття за рахунок взаємодії платинових металів з модифікуючими добавками ОРЗЕ забезпечила стабілізацію активних компонентів на поверхні каталізаторів та підвищення їх активності і термічної стабільності.

Результати лабораторних та стендових випробувань каталізаторів (моторні стенди "АвтоВАЗ-Мотор" (м. Мелітополь), моторний стенд заводу ім. Малишева (м. Харків)) показали, що за ефективністю розроблені каталізатори не поступаються і навіть переважають зарубіжні аналоги (фірми Walker, Німеччина, Linda Gobex, Польща).

Створена технологія каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ опрацьована в умовах ДП "Каталіз і екологія" Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського

НАН України і налагоджено виробництво каталізаторів для нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ.

Спільно з ЗАТ "Запорізький автомобілебудівний завод" і ЗАТ "Новокраматорський машинобудівний завод" з урахуванням робочого об'єму і технічних характеристик двигунів розроблено конструктивне оформлення каталітичних нейтралізаторів для автомобілів модельного ряду "ЗАЗ" та "ВАЗ".

ЛІТЕРАТУРА

1. **Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N.** Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // *Catalysis Today*.–2003.–**77**.–№ 4.–P. 419–449.
2. **Guibet J. C., Faure-Birchem E.** Fuels and Engines: Tecnology, Energe, Environment, vol.1. Editions Technip, Paris. 1999, 385 pp.
3. **Degobert P.** Automobiles and Pollution, Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, PA, 1995, 146 pp.
4. **Корябкина Н. А., Скрябина Р. А., Ушаков В. А. и др.** Исследование катализаторов горения топлива. XVII. Влияние церия и лантана на структурные и механические свойства оксида алюминия // *Кинетика и катализ*.–1997.–**38**.–№ 1.–С. 112–116.
5. **Фаррауто Р. Дж., Хек Р. М.** Блочные катализаторы: настоящее и будущее поколения // *Кинетика и катализ*.–1998.–**39**.–№5.–С. 646–652.
6. **Matthey J.** Autocatalyst Systems: Past, Present and Future // *EuropaCat-V*.–2001, Limerick, Ireland. –Abstracts Book 3.–P. 7–01.
7. **Heck R., Farrauto R.** Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology.–N.Y.: Van Nostrand Reinhold, 1995.–122 p.
8. **Rashidzadeh M., Peyrovi M. H., Mondegarian R.** Alumina-based supports for automotive Palladium Catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.*–2000.–**69**.–№ 1.–P. 115–122.
9. **Попова Н. М.** Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта.–Алма-Ата: Наука, 1987, 223 с.
10. **Fornasiero P., Di Monte R., Ranga Rao G., Kaspar J.** Rh-Loaded $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties // *J. Catal.*–1995.–**151**.–№ 1.–P. 168–177.
11. **Vlaic G., Fornasiero P., Geremia S., Kaspar J.** Relationship between the Zirconia-Promoted Reduction in the Rh-Loaded $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Mixed Oxide and the Zr–O Local Structure // *J. Catal.*–1997.–**168**.–№ 2.–P. 386–392.
12. **Иванова А. С., Мороз Э. М., Полякова Г. А.** Влияние способа получения, природы и содержания R_2O_3 (R= Y, La, Ce) на физико-химические свойства композиции $\text{R}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Кинетика и катализ*.– 1994.–**35**.–№ 5.–С. 786–790.
13. **Piras A., Trovarelli A., Dolcetti G.** Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions // *Appl. Catal. B*.–2000.–**28**.–№ 2.–L77–L81.
14. **Корябкина Н. А., Шкрябина Р. А., Ушаков В. А. и др.** Исследование катализаторов горения топлива. XV. Термическая стабильность системы $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Кинетика и катализ*.–1996.–**37**.–№ 1.–С. 117–122.
15. **Morterra C., Magnacca G., Bolis V., Cerrato G. et al.** Structural, morphological and surface chemical features of Al_2O_3 catalyst supports stabilized with CeO_2 // in: A. Frennet, J. M. Bastin (Eds.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol.III, Elsevier, Amsterdam, 1995, pp. 361–373.
16. **Heck R. M., Farrauto R. J.** Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology // *Van Nostrand Reinhold*, New York.–1995.–1 pp.
17. **Matsumoto S.** Recent advances in automobile exhaust catalysts // *Catalysis Today*.–2004.–**90**.–№ 3–4.–P. 183–190.
18. **Haruta M., Date M.** Advances in the catalysis of Au nanoparticles // *Appl. Catal. A*.–2001.–**222**.–№ 1–2.–P. 427–437.
19. **Matthey J.** Autocatalyst Systems: Past, Present and Future// *EuropaCat-V*, 2001, Limerick, Ireland, P 1.001.
20. **Berndt M., Pietro Landri P.** An overview about Engelhard approach to non-standard environmental catalysis // *Catalysis Today*.–2002.–**75**.–P. 17–22.
21. **Rashidzadeh M., Peyrovi M. H., Mondegarian R.** Alumina-based supports for automotive palladium catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.*–2000.–**69**.–№ 1.–P. 115–122.
22. **Исмаев Х. Р., Абдуллаев А. Б.** К вопросу термического разложения девятиводного нитрата алюминия в присутствии паров воды // *Журн. прикл. химии*.–1970.–**43**.–№ 3.–С. 668–670.
23. **Соловьев С. А., Курилец Я. П., Орлик С. Н.** Влияние вторичного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на физико-химические характеристики катализаторов трехмаршрутных превращений $\text{CO/NO}_x/\text{C}_n\text{H}_m$ // *Теоре-*

- тическая и экспериментальная химия.–2003.–**39**.– № 1.–С. 50–54.
24. **Иванова А. С., Литвак Г. С., Крюкова Г. Н. и др.** Реальная структура метастабильных форм оксида алюминия // Кинетика и катализ.–2000.–**41**.– № 1.–С. 122–126.
25. **Соловьев С. А., Бейман А., Павликов В. Н. и др.** Катализаторы очистки газовых выбросов дизельных двигателей // Катализ и нефтехимия.–2003.– № 11.–С. 63–67.
26. **Орлик С. Н., Стружко В. Л., Миронюк Т. В. и др.** Влияние родия на бифункциональные оксидные катализаторы $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{ZrO}_2$ в реакциях восстановления оксидов азота углеводородами // Теоретическая и экспериментальная химия.–2003.–**39**.– № 3.–С. 179–184.
27. **Matsumoto S.** Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Automotive Exhaust Containing Excess Oxygen by NO_x Storage-Reduction Catalyst // CATTECH.–2000.–**4**.–№ 2.–Р. 102–109.
28. **Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Арендарский Д. А., Шикина Н. В.** Приготовление и исследование блочных катализаторов со вторичным термостабильным покрытием для очистки отходящих газов от органических соединений // Кинетика и катализ.–1998.–**39**.–№ 5.–С. 653–656.
29. **Soloviev S. A., Kapran A. Yu., Mokhnachuk O. V.** Effect of Rare Earth Elements' Oxides upon Catalytic Properties of Palladium-Based Catalysts // Europacat-VI, 31 August – 4 September 2003, Innsbruck, Austria, В 1.034.
30. **Дроздов В.А., Цирульников П.Г., Пестряков А.Н. и др.** Исследование каталитической активности в реакциях глубокого окисления бутана и состояния платины в алюмоплатиновых катализаторах модифицированных лантаном и церием // Кинетика и катализ.–1988.–**29**.–№ 2.–С. 484–488.
31. **Akama H., Matsushita K.** Recent lean NO_x catalyst technologies for automobile exhaust control // Catalysis Surveys from Japan.–1999.–**3**.–Р. 139–146.
32. **Soloviev S., Boehman A., Pavlirov V.** Development of porous ceramic filters with catalytic coat diesel particulate removal // United Engineering Foundation Conferences: Integrating Materials Science into Engineering structures and Devices.–Lake Arrowhead, California, USA, November 11–16, 2001.
33. **Соловьев С. А., Курилец Я. П., Орлик С. Н. и др.** Окисление мелкодисперсного углерода на нанесенных оксидных катализаторах // Теоретическая и экспериментальная химия.–2003.–**39**.–№ 5.–С. 317–321.

**Рисунки до статті С. О. Соловйова, С. М. Орлик
КАТАЛІТИЧНІ НЕЙТРАЛІЗАТОРИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ ДВЗ**



Рис. 3. Каталітичний нейтралізатор для автомобілів ЗАЗ



а



б

Рис. 4. Каталітичний нейтралізатор для автомобілів ВАЗ: *а* – загальний вид нейтралізатора і каталізаторних блоків; *б* – каталітичний нейтралізатор в розрізі