

Možnosti využitia zeolitov na detoxikáciu toxických zložiek výfukových plynov spaľovacích motorov

Iveta Pandová¹

Possibilities of utilizing zeolites for the reduction of toxical noxious gases of combustion engines

Combustion engines produce exhalations that contribute by 50% to the contamination of the environment. The subject of this work is the research of zeolites as the adsorbent of toxical gases. The decisive influence on the adsorbing power has the capacity of porous in unit of volume of the sorbent and dimensions of canals. The active component of zeolite from the deposit Bystré is mineral clinoptilolite. Recently, there is an increased interest to utilize zeolites in the partial reduction of NO_x, CO and hydrocarbons in the combustion products. The catalysts used to detoxication of exhalation combustion engines are less effective during periods of relatively low temperature operation, such as the initial cold-start period of engine operation. Some European, American and Japanese patents are directed to the use of a zeolite catalyst for the reduction of hydrocarbons, CO and NO_x. The noble metals and acid zeolites are used as a catalyst of noxious components. The adsorbent material, which may be a zeolite is part treatment system in order to adsorb gaseous pollutants during of cold start period of engine operation.

Key words: combustion engines, noxious, catalyst, zeolite

Úvod

V súvislosti s poznatkami o vlastnostiach prírodných zeolitov sa zvýšil záujem o ich využitie, ako adsorbentov plynov. Aj obsahom nasledovného príspevku je možnosť ich využitia na zachytávanie toxických zložiek výfukových plynov spaľovacích motorov, pričom zdrojom skúmaného prírodného zeolitu sú domáce ložiská, nachádzajúce sa v lokalite obce Nižný Hrabovec. Aktívnu zložku zeolitu z tejto lokality tvorí minerál klinoptilolit, vhodný pre zachyt SO₂ (Búgel, Kmeť, 1985).

Na Fakulte výrobných technológií Technickej univerzity v Košiciach bolo navrhnuté výfukové adsorpčné zariadenie pre automobil typu ŠKODA 120 L a ŠKODA 105, v ktorom nie je zabudovaný žiadny katalyzátor.

Skôr, kým sa pristúpilo k samotným meraniam, zamerala som sa na spracovanie rešerše patentov a vynálezov, založených na využití sorpčných, ale aj katalytických vlastností zeolitov.

Súčasná situácia vo využívaní zeolitov na detoxikáciu výfukových plynov spaľovacích motorov

Výfukové plyny produkované spaľovacími motormi obsahujú toxické zložky, ako oxid uhoľnatý, uhlíkovodíky a oxidy dusíka, koncentráciu ktorých je potrebné v dôsledku sprísnenia legislatívnych opatrení znižovať. V súčasnosti sa tento problém rieši pomocou trojcestného (trojzložkového) katalyzátora, ktorý pomocou vzácnych kovov platiny a ródia, chemicky premieňa toxické zložky výfukových plynov na menej škodlivé. Platina napomáha oxidácii oxidu uhoľnatého a uhlíkovodíkov na oxid uhličitý a vodu, kým ródium urýchľuje redukciu oxidov dusíka na dusík.

Takýto katalyzátor začína pôsobiť až po nadobudnutí pracovnej teploty (250⁰C-300⁰C), preto je aktuálny problém zachytávania týchto polutantov počas periódy studeného štartu. Tento problém rieši americký patentový vynález WO 94/11623. Zariadenie pozostáva z dvoch katalytických a jednej adsorpčnej zóny. Prvá katalytická zóna pozostáva z trojcestného katalyzátora, efektívneho pri premene oxidu uhoľnatého, oxidov dusíka a uhlíkovodíkov. Adsorpčná zóna pozostáva z prírodného adsorpčného materiálu, ako faujasit, klinoptilolit (nachádza sa pri Nižnom Hrabovci), mordenit a chabazit, ale tieto môžu byť nahradené syntetickými beta zeolitmi, alebo zeolitom ZSM-5 (WO 94/11623). Úlohou adsorpčnej zóny je zachytávať uhlíkovodíky vznikajúce spaľovaním počas studeného štartu, kým trojcestný katalyzátor nadobudne optimálnu pracovnú teplotu. Prúd plynov najprv prechádza prvou katalytickou zónou, kde katalyzátor premieňa len časť uhlíkovodíkov. Plyny z prvej katalytickej zóny potom prúdia cez adsorpčnú zónu, kde sa uhlíkovodíky dočasne naadsorbujú počas doby studeného štartu, pokiaľ trojcestný katalyzátor, umiestnený v druhej katalytickej zóne, nadobudne pracovnú teplotu. Po nadobudnutí pracovnej teploty katalyzátora sú uhlíkovodíky desorbované a po kontakte s katalyzátorom druhej katalytickej zóny sú premieňané na oxid uhličitý a vodu. V tomto zariadení sa úspešne využívajú beta zeolity, zvlášť tie, u ktorých sa pomer kremika a hliníka pohybuje v rozmedzí od 25/1 do 300/1. Uprednostňované sú beta zeolity upravené iónovou výmenou, ako H/beta zeolit a Fe/beta zeolit. U používaných zeolitov je upravovaná kyslosť pomocou anorganických kyselín. Za týmto účelom sa používa kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, kyselina fosforečná, a to s koncentráciou 0,02M až 12M (prevažne 0,1M až

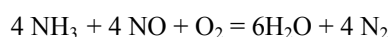
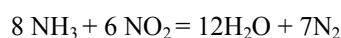
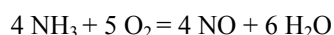
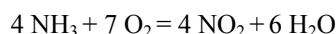
¹ Mgr. Iveta Pandová, Fakulta výrobných technológií TU Košice so sídlom v Prešove, Plzenská 10, 080 01 Prešov
(Recenzované a revidované verzia dodaná 20.6.2001)

10M). Premývanie prebieha v teplotnom rozsahu 10°C až 100°C, čo závisí od druhu použitej kyseliny, počas doby 0,5 až 3 hodín. Kyslosť zeolitu je zvyšovaná, za účelom predĺženia trvanlivosti zeolitu pri naadsorbovaní uhlíkovodíkov.

Zeolit je ďalej upravovaný prehánaním vodnou parou pri teplote 350°C až 900°C (najčastejšie 550°C až 750°C), pri atmosferickom tlaku, po dobu 0,5 až 48 hodín.

Adsorpčný zeolitový materiál sa po vyzrážaní aplikuje na monolitickom nosiči, ako tenký náter. Vhodným materiálom na nosič je keramika, alebo nehrdzavejúca oceľ.

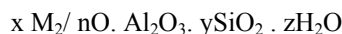
U vznetrových spaľovacích motorov používajúcich chudobnú zmes, teda zmes s nadbytkom kyslíka, nemôže dôjsť k redukcii oxidov dusíka pomocou klasického trojcestného katalyzátora. Preto výskumné tímy na celom svete upriamili pozornosť na túto oblasť. V japonskej firme TOYOTA bolo vyvinuté zariadenie zneškodňujúce oxidy dusíka, kde podľa patentu (EPO 773 057 A1) nosičom je vysokokremičitý zeolit, ako napríklad mordenit, s naviazanou platinou a meďou. Toto zariadenie syntetizuje z oxidov dusíka amoniak, ktorý sa za prítomnosti kyslíka oxiduje na dusík, čo je možné vyjadriť nasledovnými rovnicami:



Táto metóda však nezaistuje uspokojivé výsledky, ak je aplikovaná na čistenie výfukových plynov mobilných objektov. Viac sa osvedčil katalyzátor, ktorý vyvinula taktiež japonská firma TOYOTA. Tento katalyzátor v nadbytku kyslíka znižuje koncentráciu oxidu uhoľnatého, uhlíkovodíkov aj oxidov dusíka na základe adsorpcie aj katalýzy. V tomto prípade sa používa syntetický zeolit ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12 a ZSM-20 a z prírodných zeolitov je najvhodnejší ferrierit (P. N. 5,433 933). V ich štruktúre sú na základe iónovej výmeny inkorporované katióny medi.

Takýto katalyzátor v nadbytku kyslíka efektívne redukuje oxidy dusíka na dusík, po naadsorbovaní NO_x a má uspokojivú redukčnú kapacitu pri teplote 200°C až 500°C. Najvyššiu účinnosť katalyzátor nadobúda, ak je vystavený vysokej teplote dlhšiu dobu. Pri teplote 600°C sa katióny medi začínajú presúvať a zhlukovať, čo je príčinou narušenia štruktúry katalyzátora a poklesu katalytickej aktivity.

Zloženie zeolitu použitého v tomto patente je vyjadriteľné vzorcom:



kde: M je katión,
n je valencia katiónu M,
x = 0,8 - 2
y = 2

Namiesto medi je na dosiahnutie katalytickej účinnosti zeolitu vhodné použiť aj kobalt. Na premývanie zeolitov boli použité vodné roztoky meďnatých a kobaltnatých solí: síran kobaltnatý, chlorid kobaltnatý, dusičnan kobaltnatý, síran meďnatý.

USA bol patentovaný katalyzátor pre dizelové motory, na adsorpciu a oxidáciu uhlíkovodíkov a oxidu uhoľnatého, aj na zachytávanie tuhých častíc. Tento katalyzátor pozostáva z filtra tuhých častíc, na stene ktorého je nanosený v dispergovanej forme zeolit, obsahujúci v póroch platínu. Používajú sa prírodné zeolity, faujasit, pentasil alebo mordenit (WO 97/22404). Pokiaľ výfukové plyny majú teplotu nižšiu ako 200°C, uhlíkovodíky sa naadsorbujú na zeolit. Po zvýšení teploty nad 200°C sú desorbované a následne dochádza k ich oxidácii pomocou oxidačných komponentov. Používa sa zeolit neutralizovaný termickou, alebo hydrotermickou dealumináciou, alebo chemickou dealumináciou. Na zeolit sa pôsobí kyselinou sírovou alebo dusičnou, pri laboratórnej teplote. Výsledný produkt je vysušený a žiňaný pri teplote 1000°C. Nosičom je inertný materiál, ako cordierit, alebo nehrdzavejúca oceľ.

V akciovej spoločnosti CHEMOPETROL GROUP v Litvínove vyvinuli časticový katalyzátor na premenu škodlivých zložiek výfukových plynov na relatívne neškodné splodiny. Tento katalyzátor obsahuje vzácne kovy a lantanoidy. Podľa patentu (Ú.P.V 281 510), aktívnou zložkou je platina a paládium s obsahom 0,001 až 5 hmotnostných percent na široko poréznom oxide hlinítom.

Spôsob prípravy tohoto katalyzátora spočíva v zrážaní širokoporézneho hydroxidu hlinitého. Je využiteľný pre konverziu oxidu uhoľnatého, uhlíkovodíkov a oxidov dusíka, najmä pre čistenie výfukových plynov spaľovacích motorov, spaľujúcich motorovú naftu. Katalyzátor tvorí keramický alebo oceľový monolit, na ktorý

je nanosená jedna alebo viac vrstiev oxidu, napr. oxidu hlinitého. Na jeho povrch je nanosená aktívna kovová fáza. Môže ísť predovšetkým o kovy ako platina, ródium, paládium, rénium, ruténium, iridium. K zlepšeniu tepelnej stability sú dodávané lantanoidy. Príprava tohoto katalyzátora spočíva v zrážaní širokopórezného hydroxidu hlinitého roztokom hlinitanu sodného, organickej alebo anorganickej kyseliny pri teplote 20°C až 50°C a pri pH v oblasti 7,0 až 9,0. Po vysušení sa primiešavajú oxidy a uhličitany vzácnych kovov, najmä céru, lantánu, praeodymu a neodýmu. Vzniknutá hmota sa spracováva peletizáciou alebo tabletáciou na častice, ktoré sa tepelne aktivujú pri teplote 100°C až 1000°C.

Fyzikálne a chemické vlastnosti klinoptilolitu

Oblasť využitia prírodných zeolitov závisí na ich adsorpčných a iónovýmienných vlastnostiach, na tepelnej, chemickej a mechanickej stálosti a na zvláštnostiach ich zloženia. Asi z 50 známych zeolitových minerálov, len 6 z nich má vlastnosti potrebné pre praktické využitie. Medzi takéto vhodné minerály patrí aj klinoptilolit, nachádzajúci sa pri Nižnom Hrabovci. Adsorpčné vlastnosti umožňujú jeho praktické využitie na adsorpciu plynov, iónovýmienné vlastnosti napomáhajú ich využitiu ako katalyzátorov. Vzhľadom na vysoký obsah kremíka je klinoptilolit odolný voči účinku silných kyselín.

Zeolity sú hlinítokremičitany kostrovitej štruktúry, ktorej základnou jednotkou sú tetraedre SiO_4^{4-} a AlO_4^{5-} , navzájom pospájané pomocou väzieb Si-O-Si. Všetky prírodné zeolity vo vnútri kryštálov obsahujú molekuly vody, ktoré sa tepelnou úpravou z pórov odstraňujú. Ak sa veľkosť pórov vo vnútri kryštálov vyhodnocuje podľa objemu viazanej kvapalnej vody, ktorá sa vydestiluje z kryštálu, dostávame sa k objemom, ktoré odpovedajú rozsahom približne 0,18 až 0,53 cm³/cm³ kryštálov (Sopková, 1986). Vo väčšine pórovitých zeolitov, asi 50% objemu každého kryštálu je prístupných vode. Optimálna teplota dehydratácie je v rozmedzí 250°C až 350°C (Čelišev, 1987). Zeolity vystupujú obyčajne ako silne polárne sorbenty. Vďaka iónovýmienným vlastnostiam je ovplyvniteľné chemické zloženie klinoptilolitu a tým aj jeho adsorpčná mohutnosť.

Množstvo plynu fyzikálne adsorbovaného je tým vyššie, čím vyšší je jeho bod varu a kritická teplota.

Praktické výsledky

Na katedre sa venujeme využitiu zeolitu, ako adsorbenta pre znižovanie obsahu toxických zložiek výfukových plynov u osobných automobilov typu ŠKODA 120 a ŠKODA 105, teda u takých, v ktorých nie je zabudovaný katalyzátor.

Na základe konštrukčnej dokumentácie výfukového filtračného zariadenia bol zhotovený jeho prototyp, v ktorom ako adsorbent sa používa zeolit z lokality Nižný Hrabovec, ktorého aktívnu zložku tvorí minerál klinoptilolit. Skúmaná bola neupravovaná vzorka so zrnitosťou 2,5mm až 5,0 mm.

Merania prebiehali na modulárnom analyzátore MGA 1200, na Stanici technickej kontroly ZPA CONTROL, s.r.o., pričom sme použili vozidlo typu ŠKODA 105 a ŠKODA 120. Výsledky meraní sú uvedené v tabuľke. Sledované boli zmeny koncentrácie oxidu uhoľnatého a uhl'ovodíkov.

Tab.1. Výsledky stanovenia koncentrácie oxidu uhoľnatého a uhl'ovodíkov.

1.MERANIE ŠKODA 105	Intervaly meraní [min.]	CO [%]	C _x H _y [ppm]	ot./min.
Bez filtra	5	2,13	1 042	924
S filtrom	5	1,92	727	969
S filtrom	5	2,79	505	903
2. MERANIE ŠKODA 120				
Bez filtra	5	1,19	432	829
S filtrom	5	0,90	273	846
Bez filtra	5	1,21	300	889
3. MERANIE ŠKODA 120				
Bez filtra, studený štart	5	0,45	819	
Bez filtra, zahriaty motor	5	2,55	328	
So studeným filtrom	5	1,84	403	
So zahriatym filtrom	5	3,13	413	
So zahriatym filtrom	5	2,95	351	

Vykonané boli tri merania, pričom vo všetkých prípadoch došlo k poklesu hodnôt koncentrácie uhl'ovodíkov, ale vzhľadom na to, že išlo o prvé merania a použité vzorky neboli nijako upravené, nie je možné z nameraných výsledkov vyvodiť jednoznačné závery. V ďalšom bude potrebné sa zamerať na skúmanie tepelne a chemicky upravovaných vzoriek, za účelom ich aktivácie a možnosti viacnásobnosti použitia zeolitu.

Záver

Na základe poznatkov získaných z rešerše patentov, ako aj z doterajších nameraných hodnôt, dá sa predpokladať vhodnosť použitia zeolitu, ako adsorbenta na dočasné zachytenie toxických zložiek výfukových plynov počas doby studeného štartu spaľovacích motorov, kedy je produkován vysoký objem týchto zložiek a klasický, trojcestný katalyzátor nedosiahne optimálnu pracovnú teplotu. Vhodnosť použitia klinoptilolitu z ložiska pri Nižnom Hrabovci za takýmto účelom, bude vecou ďalšieho výskumu.

Literatúra

- BÚGEL, M., KMEŤ, S.: O možnosti ispol'zovania ceolitov dľa očistki gazovych potokov ot SO₂. In World Congres on Non-Metallic minerals, Sova Center Belgrade, Jugoslavia 15-19 April 1985, s.25-35.
- SOPKOVÁ, A.: Molekulové zlúčeniny, Rektorát Univerzity P.J. Šafárika v Košiciach, 1986 Vysokoškolské učebné texty.
- Patent Cooperation Treaty: WO 97/22404, 26.jún 1997.
- European Patent Office: EP 0 773 057 A₁, 7.11.1996.
- Český úrad priemyselného vlastníctva: CZ 281 510 B6, 29.8.1996.
- Patent Cooperation Treaty: P.N. 5,433 933.
- Patent Cooperation Treaty: WO 94/11623.
- ČELIŠČEV, N. F., BERENŠTEIN, B. G., VOLODIN, B. F.: Ceolity-novyj tip mineral'novo syrja, *NEDRA*, Moskva, 1987.