

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОКСИДОВ АЗОТА В ОТРАБОТАВШИХ ГАЗАХ ДИЗЕЛЕЙ

В. И. Панчишный, ГНЦ РФ «ФГУП НАМИ»

Оксиды азота являются одним из наиболее токсичных компонентов отработавших газов дизелей, а также некоторых других ДВС, работающих на переобедненных смесях. Среди направлений работ по снижению эмиссии NO_x реальную перспективу имеют процессы каталитического селективного восстановления (так называемые SCR- NO_x процессы), которые способны сократить до 50% от исходного уровня выброс оксидов азота. Рассмотрены возможности двух вариантов SCR- NO_x процесса — «углеводородного» и «аммиачного». Показано, что селективное восстановление оксидов азота возможно как с использованием углеводородных восстановителей, так и соединений, содержащих аминогруппы, в частности, мочевины. Более предпочтительной является аммиачная схема, где источником аммиака служит мочевина. Для реализации этой схемы создан катализатор на основе оксидов ванадия и титана, выбраны оптимальные условия его работы и разработаны отдельные элементы системы подачи мочевины. Использование аммиачной схемы при испытании дизеля по Правилу ЕЭК ООН № 49 позволяет снизить выбросы оксидов азота на 50–60% от исходного уровня.

Nitrogen oxides are among the most toxic components of exhaust gases of diesels and some other types of internal combustion engines featuring lean burn. One of the most promising technologies to reduce NO_x emission is selective reduction (so called SCR- NO_x processes), which enables decrease in NO_x content in exhaust gases up by half. Comparison is made between two SCR- NO_x process options: «hydrocarbon» and «ammonia». Two possible types of reducing agents are demonstrated as applicable to selective reduction of nitrogen oxides, viz., hydrocarbon-based and amides-based (in particular, those containing urea). Ammonia method with urea as source of ammonia is preferable. As a means to implement said method, catalytic converter is offered based on vanadium and titanium oxides; operating conditions for the catalyst are optimised, and some components of urea delivery system are developed. Engine tests carried out in compliance with ЕЭК ООН Ruling Nr. 49 demonstrated ammonia method as capable to reduce nitrogen oxides by 50–60% of their respective initial levels.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды азота являются одним из наиболее токсичных и трудноудаляемых компонентов отработавших газов дизеля. Токсичность оксидов азота существенно (по некоторым оценкам более чем в 40 раз) превосходит токсичность оксида углерода. Помимо традиционных дизелей проблема выбросов оксидов азота остро актуальна при конвертировании дизелей для работы на природном газе, при работе дизеля по газодизельному циклу, а также при работе бензиновых двигателей на переобедненных топливных смесях.

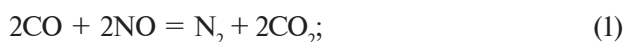
Общим для перечисленных категорий двигателей является наличие большого количества кислорода в отработавших газах, что является основным препятствием для реализации уже ставших традиционными схем восстановления оксидов азота за счет оксида углерода и углеводородов, содержащихся в отработавших газах. Последние, известные как «бифункциональные» или трехкомпонентные системы, уже более 20 лет успешно применяются при обезвреживании продуктов сгорания бензиновых двигателей [1, 2]. Тем не менее поиск путей обезвреживания NO с помощью каталитических методов ведется весьма интенсивно, хотя отработанной и пригодной для практического применения системы нейтрализации пока не создано. В РФ работы по восстановлению оксидов азота в присутствии избыточного кислорода весьма немногочисленны и преимущественно сосредоточены на исследованиях механизма процесса восстановления NO [3–5]. Между тем, если при анализе возможных путей сокращения выбросов NO_x дизелями исключить методы воздействия на рабочий процесс, то реальный потенциал каталитических методов может быть оценен ориентировочно в 50–60% от уровня исходных выбросов [6].

Необходимо также отметить еще одно направление, косвенно связанное с использованием катализаторов в процессах подавления выбросов оксидов азота. Поскольку модернизация рабочего процесса дизеля в направлении снижения выбросов NO_x , как правило, сопровождается повышенным выбросом CO и HC , то для их нейтрализации необходимо использовать каталитическое окисление. Например, 15–20%-ная рециркуляция обеспечивает снижение выбросов оксидов азота на 30–40%. Однако при этом эмиссия продуктов неполного сгорания CO и HC возрастает по крайней

мере вдвое и для выполнения современных стандартов (ЕВРО-3 и выше) необходимо применять окислительные нейтрализаторы.

При выборе способа и условий обезвреживания NO_x крайне важно знать характеристики отработавших газов дизеля, в первую очередь их температуру и концентрацию токсичных компонентов. Анализ результатов испытаний различных дизелей по Правилу ЕЭК ООН 49 (рис. 1) показывает, что основной (около 80%) вклад в нормируемый выброс NO_x вносят режимы максимальных нагрузок, а именно 6 (55% суммарного выброса), 8 (15%) и 5 (12%) моды 13-ступенчатого испытательного цикла; при этом температуры отработавших газов, отвечающие этим режимам, изменяются от 350 до 550 °С. Из-за некоторого охлаждения отработавших газов при движении по выпускному тракту реальный температурный диапазон работы системы нейтрализации NO_x может быть ограничен пределами 250–500 °С.

Оксиды азота являются окислителями и в отсутствие свободного кислорода окисляют оксид углерода и углеводороды до CO_2 и H_2O :



Поскольку окислительная способность кислорода в большинстве реакций существенно превосходит окислительную способность оксидов азота, то основные потенциальные восстановители оксида

азота в дизельном выхлопе — CO и HC — интенсивно окисляются кислородом и вследствие этого реакции (1) и (2) не могут быть реализованы из-за отсутствия восстановителя. Поэтому необходимы решения, которые бы позволяли сохранить восстановитель для реакции с NO_x в присутствии избыточного кислорода. Одним из немногих решений может быть процесс селективного восстановления оксидов азота на специальных катализаторах, в присутствии свободного кислорода интенсифицирующих процессы взаимодействия NO_x с восстановителями, содержащимися в отработавших газах или подаваемых дополнительно.

Практический интерес при каталитическом обезвреживании NO_x в дизельном выхлопе представляют две схемы, где в качестве селективных восстановителей используются а) углеводороды и б) соединения, содержащие в своем составе аминогруппы.

Каждая из этих схем имеет свои достоинства и недостатки.

Углеводороды привлекательны тем, что, помимо выполнения восстановительных функций, они являются также и компонентами моторного топлива. При соответствующем выборе катализатора система удаления оксидов азота не потребует размещения дополнительных реагентов на борту автомобиля. Однако уровень очистки оксидов азота такими системами относительно невелик.

Применение селективных восстановителей на базе аминогрупп позволяет достичь более глубокой очистки отработавших газов от оксидов азота. Од-

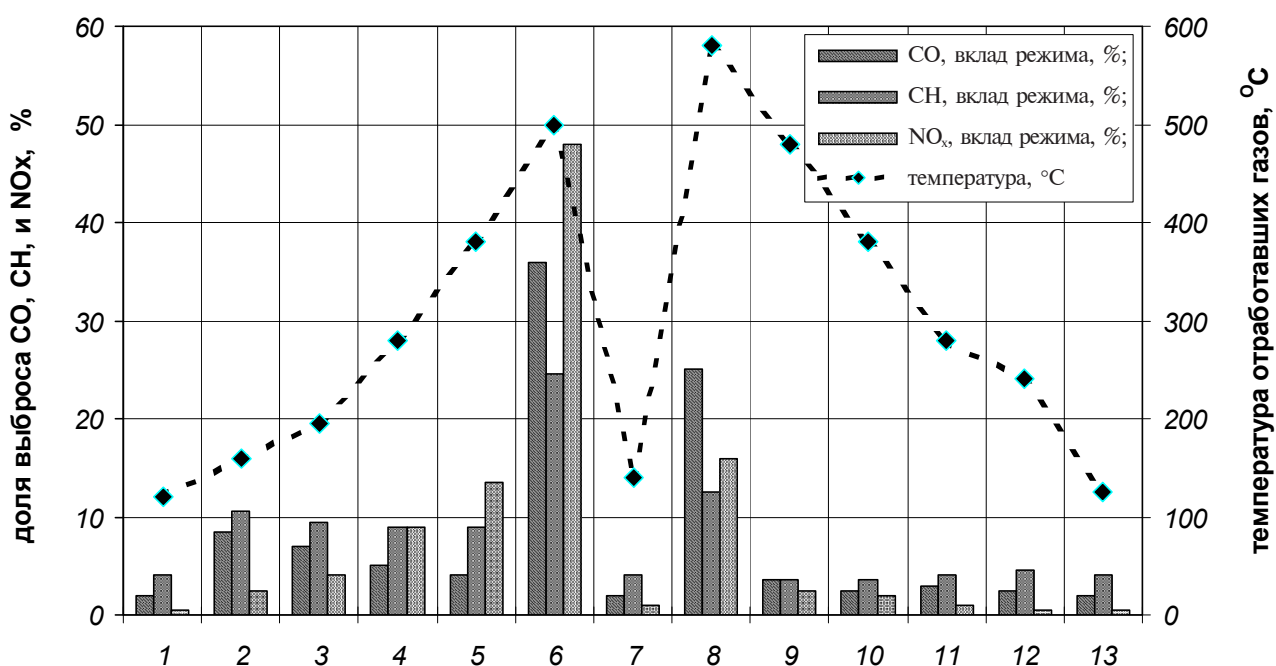


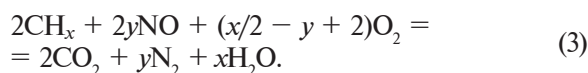
Рис. 1. Структура выбросов токсичных компонентов дизеля при испытаниях по Правилу ЕЭК ООН № 49

нако при этом возникают проблемы заправки и размещения на борту дополнительного реагента, собственной токсичности аммиака при его неполном взаимодействии и возможности образования вторичного оксида азота за счет окисления аммиака.

В настоящей работе рассматривались возможности практического использования в качестве селективных восстановителей как углеводородов, так и производных аммиака, включая поиск или синтез катализаторов восстановления оксидов азота, оптимизацию условий их работы (температура, расходы и пр.) и проверку их работоспособности на развернутом двигателе.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В КАЧЕСТВЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в литературе обозначается как SCR-NO_x-CH-процесс, который суммарно описывается уравнением:



В диапазоне температур отработавших газов, где фиксируется основной выброс NO_x (250–550 °C), реакцию (3) катализируют металлы платиновой группы (до 300 °C), оксиды металлов типа меди и никеля, в том числе и наиболее активный в этом процессе медноцеолитовый катализатор Cu/ZSM-5 (до 450 °C), а при более высоких температурах — металлы или оксиды металлов типа серебра, кобальта, олова и некоторых других.

Наиболее эффективными восстановителями в SCR-NO_x-CH-процессах являются олефины (про-

пилен, этилен и т. д.) и частично окисленные углеводороды (спирты, альдегиды и пр.). Достаточно широко используемые в качестве моторного топлива метан и пропан-бутан, как правило, менее эффективны в этом процессе. В качестве восстановителя NO_x может быть использовано также и дизельное топливо (преимущественно предельные углеводороды), вводимое либо путем вторичной инжекции в цилиндры на такте расширения, либо в выпускную трубу перед катализатором. Естественно, что при этом топливная экономичность дизеля в целом ухудшается (до 10% от основного расхода топлива), а эмиссия углеводородов возрастает. Исследования процесса селективного восстановления оксидов азота углеводородами в лабораторных установках в среде искусственно синтезированных газовых смесей показали, что:

1. Платина, палладий и композиция платина-родий, нанесенные на металлоблочный носитель с алюмооксидной подложкой, катализируют восстановление оксида азота NO пропиленом и пропаном в избытке кислорода в температурной области 160–260 °C, обеспечивая конверсию NO_x на уровне до 40–50%.

2. Катализатор Cu/ZSM-5 (медь на цеолитовом носителе) катализирует восстановление оксида азота NO углеводородами (пропаном и пропиленом) в избытке кислорода в температурной области 260–460 °C, обеспечивая до 60% конверсии NO_x. Восстановление NO протекает через промежуточное образование NO₂.

3. Комбинация платинового и медноцеолитового катализаторов (рис. 2) позволяет восстановить от 30 до 50% NO_x в интервале температур от 160 до 460 °C.

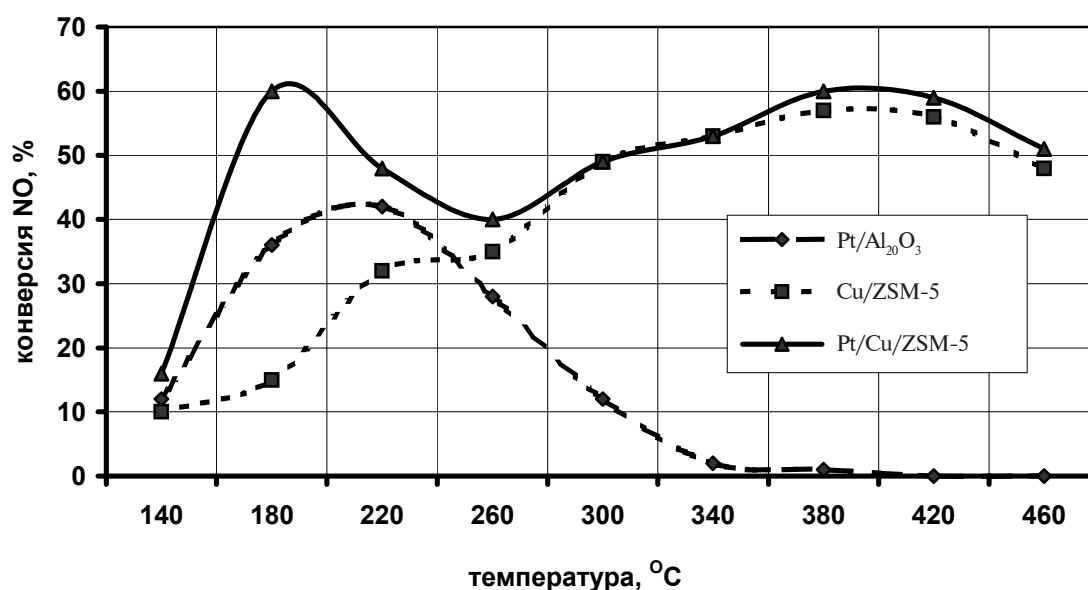


Рис. 2. Селективное восстановление NO пропиленом на различных катализаторах

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ NO_x-СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АМИНОГРУППЫ

Хотя комбинация платинового или палладиевого катализаторов с медноцеолитовым катализатором и позволяет в интервале рабочих температур 160 до 460 °С добиться определенного результата в реакции восстановления оксидов азота углеводородами, но

а) уровень очистки остается относительно невысоким, в особенности предельными углеводородами (парафинами);

б) наиболее эффективные в диапазоне средних и высоких температур катализаторы на основе системы Cu/ZTM-5 недостаточно устойчивы в парах воды при термическом воздействии.

В этом плане серьезный интерес представляет селективное восстановление оксидов азота соединениями, содержащими аминогруппу, в частности аммиаком или его производными. Процесс селективного восстановления азота аммиаком в отработавших газах дизеля обозначается как SCR-NO-NH₃ и может быть описан следующей основной реакцией



В области высоких температур NH₃ гомогенно может реагировать также с NO с образованием N₂ по реакции:

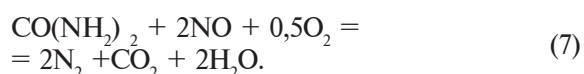


Кроме того, возможны ряд побочных реакций, из которых наиболее негативной является реакция глубокого окисления аммиака:



Очевидно, что использование газообразного аммиака в качестве расходуемого реагента на транспортном средстве общего назначения крайне проблематично. Более удобно и безопасно в качестве восстанавливающего реагента использовать 30–40%-ный водный раствор мочевины (карбамида), которая является широко распространенным и выпускаемым в больших масштабах удобрением, хорошо растворима в воде, удобна в хранении и транспортировке, относительно безопасна и дешева. В водных растворах мочевина присоединяет молекулу воды и в разбавленных растворах гидролизуется с образованием NH₃ и CO₂.

В общем виде процесс восстановления NO мочевиной описывается следующим уравнением:



При предварительном разложении мочевины до NH₃ в промышленных условиях степень восстанов-

ления NO_x на 10–40% выше, а проскок аммиака в 2–5 раз ниже.

Катализаторы. Катализаторы, предназначенные для селективного восстановления оксидов азота аминсоединениями в системах очистки отработавших газов автотранспортных дизелей, в России ранее целенаправленно не разрабатывались. За рубежом эти разработки пока не вышли за рамки поисковых исследований, а какие-либо конкретные сведения об изучаемых катализаторах в известной нам литературе отсутствуют.

В настоящей работе рассматривались возможности использования в SCR-NO-NH₃-процессе катализаторов на основе благородных металлов, а также катализаторов на основе оксидов ванадия и титана с некоторыми промоторами.

Основным результатом этого этапа исследований было создание нового типа ванадий-титанового оксидного катализатора (ВТ-1) и технологии его приготовления. Эксперименты по оптимизации состава и условий работы катализатора (рис. 3) показали, что:

- соотношение между ванадием и титаном должно поддерживаться близким к 1;
- для более высокой селективности в высокотемпературной области (до 550–580 °С) предложено вводить в состав титан-ванадиевых катализаторов промоторы, например, двухвалентное железо;
- объемная скорость не должна превышать 50–60 тыс. ч⁻¹;
- соотношение NH₃/NO должно быть близким к стехиометрическому; избыток аммиака хотя и сопровождается несколько более высоким восстановлением оксида азота, но создает определенные проблемы в нейтрализации избыточного NH₃.

Однако основным достоинством V-Ti катализаторов типа ВТ-1 является инициирование реакций (4) и (5), где оксид азота практически не образуется. Важно также, что на этих катализаторах и в отсутствие оксида азота аммиак окисляется до молекулярного азота по реакции.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА В СРЕДЕ РЕАЛЬНЫХ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЯ

В натуральных условиях оценивались обе схемы каталитической нейтрализации оксида азота: «углеводородная» и «аммиачная».

Углеводородная схема SCR-процесса. Для проверки в реальных условиях эффективности выбранных по лабораторным данным каталитических составов, сопоставления различных восстановителей, выбора соотношения CH/NO и исследования ряда других факторов были выбраны гранулированный катализатор на основе системы Cu/ZSM-5 (предоставленный ИК СО РАН, д.х.н. Садыковым В.А.),

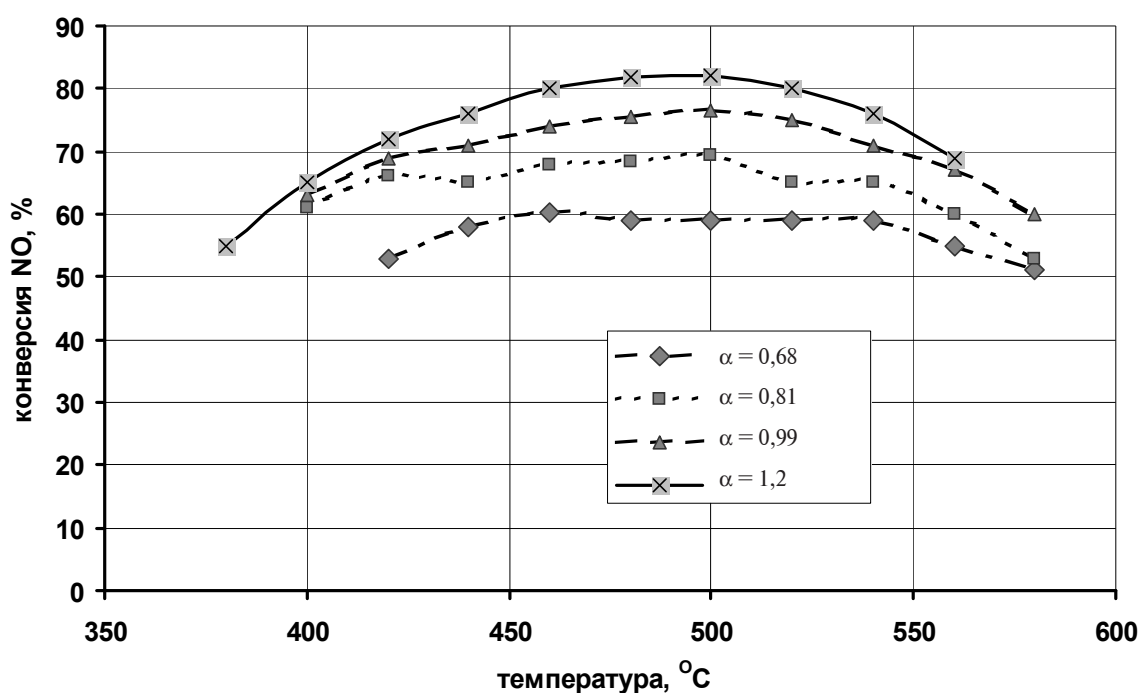


Рис. 3. Селективное восстановление NO_x (аммиачная схема) на титан-ванадиевых катализаторах ВТ-1 при различных соотношениях NH_3/NO (объемная скорость $42,0 \text{ тыс. ч}^{-1}$)

а также катализаторы на основе платиноидов, нанесенные на металлоблочный носитель.

Результаты этих исследований показали, что с помощью простейших углеводородов, в частности, пропилена и пропан-бутановой смеси возможно добиться селективного восстановления оксидов азота в среде продуктов неполного сгорания дизеля, причем эти процессы идут как на платиновых, так и на катализаторе $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$. Выявлены и достаточно серьезные проблемы при использовании газообразных углеводородов. В частности, в процессе испытаний установлено, что часть пропилена окисляется до CO , причем количество последнего может многократно превосходить концентрацию CO в исходном дизельном выхлопе. Поэтому для предупреждения повышенного выброса CO и избыточного углеводорода необходимо устанавливать дополнительный катализатор окисления, например, с платиновым катализатором.

Медь на цеолитовом носителе ($\text{Cu}/\text{ZSM-5}$) катализирует восстановление оксидов азота NO_x углеводородами (пропаном и пропиленом) в потоке отработавших газов в температурной области $260\text{--}460 \text{ }^\circ\text{C}$, обеспечивая $20\text{--}60\%$ конверсии NO_x , однако катализатор нестабилен и быстро (в пределах $10\text{--}15$ часов) теряет активность.

Платина и композиция платина-палладий, нанесенные на металлоблочный носитель с алюмооксидной подложкой, также катализируют реакцию восстановления оксида азота NO пропиленом и

пропаном в потоке реальных отработавших газов дизеля. При температурах $180\text{--}260 \text{ }^\circ\text{C}$ металлы платиновой группы обеспечивают конверсию NO на уровне 20% при достаточно продолжительной работе (испытания велись более 300 моточасов и не выявили снижения активности этой категории катализаторов). Поэтому хотя достигнутый эффект по восстановлению NO на металлах платиновой группы оказался небольшим, сам по себе эффект селективного восстановления NO_x на платиновых катализаторах относительно легко окисляемыми углеводородами в условиях реальных отработавших газов дизеля является весьма примечательным фактом. Поскольку платиновые катализаторы обладают высокой долговечностью, то даже при такой относительно небольшой эффективности они могут найти локальное применение, например, для частичной нейтрализации оксидов азота в отработавших газах небольших стационарных установок с дизельным приводом.

Для расширения температурного диапазона работы катализаторов предложено использовать композицию из последовательно расположенных катализаторов: $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ и $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Испытание этой композиции (рис. 4) на объемной скорости $96,0 \text{ тыс. ч}^{-1}$ при соотношении HC/NO , меньшим или равным $1,0$, показало наличие двух максимумов конверсии NO_x , соответствующих температурным областям работы двух катализаторов. Таким образом, композиция медноцеолитового и плати-

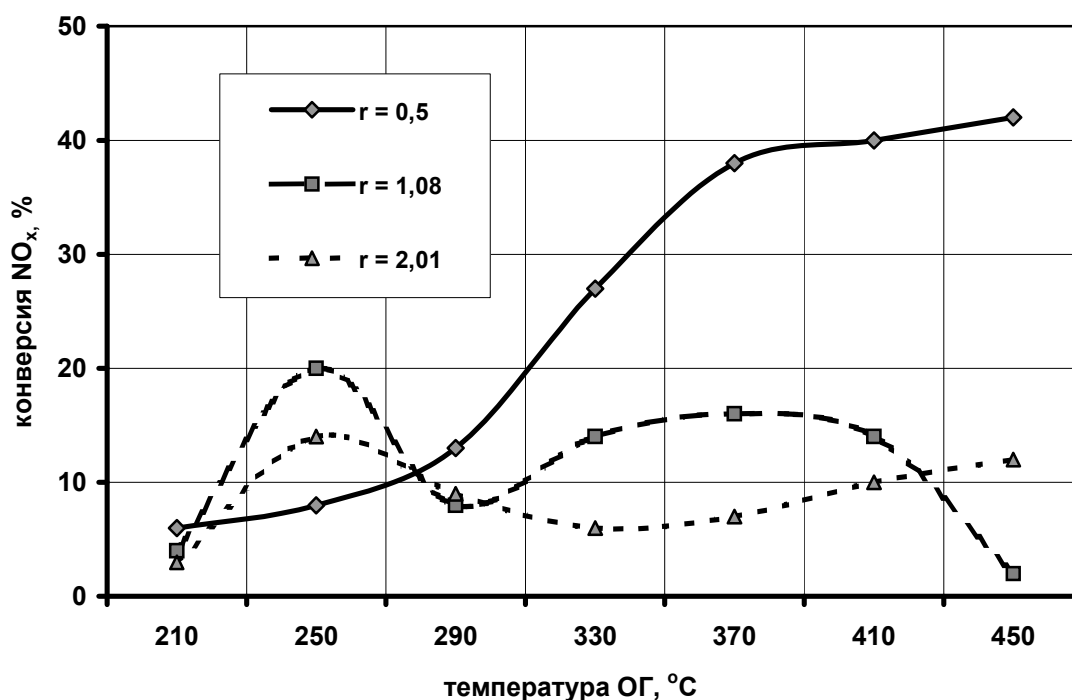


Рис. 4. Стендовые испытания катализаторов Cu/ZSM-5 + Pt/Al₂O₃ (углеводородная схема SCR-NO-НС-процесса) при различных соотношениях (объемная скорость равна 60,0 тыс. ч⁻¹)

нового катализаторов позволяет охватить интервал рабочих температур отработавших газов дизеля от 180 до 460 °C, обеспечивая 20–30% конверсии NO_x.

В целом же можно отметить, что достигаемый результат при использовании углеводородов в качестве восстановителя относительно невысоок. Так, нейтрализация оксидов азота при стехиометрическом соотношении HC/NO_x и объемной скорости 50,0–60,0 тыс. ч⁻¹ на комбинированном катализаторе Cu/ZSM-5 + Pt/Al₂O₃ не превышает 35–40%.

Аммиачная схема SCR-процесса. Для испытаний были приготовлены ванадий-титановые катализаторы, нанесенные на блочный металлический носитель с плотностью каналов на уровне 10–30 см². Рассматривалось два варианта подачи мочевины:

- распыление раствора мочевины непосредственно в поток отработавших газов перед SCR-нейтрализатором;
- предварительная обработка мочевины на катализаторе гидролиза мочевины, после чего продукты разложения также подавались на нейтрализатор.

Схема проведения стендовых испытаний аммиачной схемы SCR-NH₃-процесса приведена на рис. 5, а полученные результаты представлены на рис. 6. Из этих результатов следует, что степень восстановления оксидов азота зависит от природы катализатора, температуры, соотношения NH₃ и NO и объемной скорости. Катализатор сохраняет эффективность до 500–550 °C, т. е. практически во всем диапазоне температур отработавших газов

дизеля. На уровень очистки оказывает положительное влияние предварительное разложение (гидролиз) мочевины на катализаторе (рис. 6, б). Вместе с тем необходимо отметить, что степени конверсии NO, достигаемые в реальных условиях, несколько ниже, чем в лабораторном процессе, что связывается с наличием в продуктах сгорания дизеля диоксида серы.

Из представленных на рис. 6 данных также следует, что до 450–500 °C увеличение избытка аммиака до двукратного повышает выход целевой реакции. Однако поскольку аммиак сам по себе является достаточно токсичным соединением (ПДК – 2,0 мг/м³) представляется предпочтительным не превышать стехиометрическое соотношение NH₃/NO, а при необходимости более глубокой очистки оксидов азота становится обязательной дополнительная очистка отработавших газов от аммиака. Из приведенных на рис. 5 данных соотношение NH₃/NO на уровне 0,8–1,1 является вполне достаточным для очистки до оксидов азота; при этих условиях проскок аммиака практически не наблюдается.

Весьма важным является способ подачи мочевины. Сопоставление результатов, полученных при прямой подаче мочевины и после предварительного гидролиза показывает, что во втором случае возможно достичь 50–60% очистки оксидов азота при наиболее критичных по эмиссии температурах в диапазоне 450–520 °C, причем проскок аммиака практически не наблюдается.

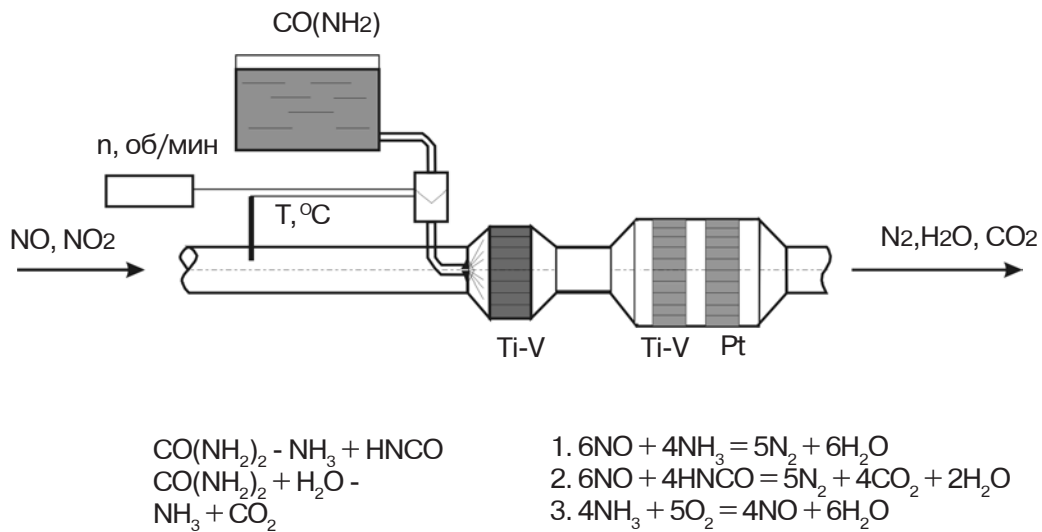


Рис. 5. Схема стендовых испытаний «аммиачного» процесса восстановления оксидов азота

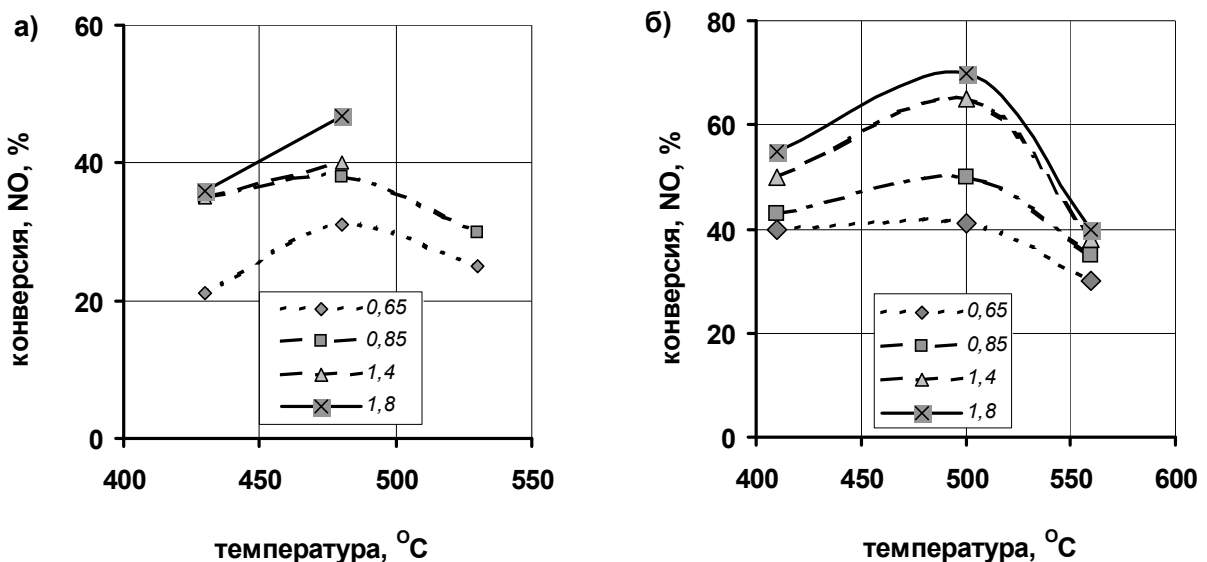


Рис. 6. Стендовые испытания катализаторов ВТ-1 (аммиачная схема) час⁻¹ при различных соотношениях $\alpha = \text{NH}_3/\text{NO}$ (объемная скорость — ω — 60,0 тыс. час⁻¹): а — прямая подача мочевины; б — предварительный гидролиз

Таким образом, оптимальными условиями для обезвреживания выбросов оксидов азота аммиачным методом в отработавших газах дизеля являются:

- каталитическая композиция — легированные некоторыми добавками оксиды ванадия и титана;
- базовый носитель — металлоблок из фольги типа фехраль (состав — 15–23%Сг, 5% — Аl, остальное — Fe), толщина фольги — 0,05 мм, плотность каналов 30 см⁻² (200 ячеек на дюйм), размеры блока должны обеспечивать объемную скорость не выше 50–60,0 тыс. ч⁻¹;

- восстановитель — 40%-ный раствор мочевины;
- соотношение NH_3/NO — 0,9–1,0;
- метод подачи — через катализатор гидролиза при объемной скорости до 100,0 тыс. ч⁻¹.

ВЫВОДЫ

Селективное каталитическое восстановление оксидов азота возможно как с использованием углеводородных восстановителей, так и соединений, содержащих аминогруппы, в частности, мочевины. Однако для реализации углеводородной схемы пока

нет катализаторов, обеспечивающих надежную и долговечную работу в продуктах сгорания дизеля. Использование платины может быть эффективно лишь при низких температурах отработавших газов. Более предпочтительна в настоящее время аммиачная схема с использованием мочевины. Для

реализации этой схемы создан соответствующий катализатор, выбраны условия, разработаны отдельные элементы системы подачи мочевины и нейтрализатор. Использование аммиачной схемы при испытании дизеля по Правилу ЕЭК ООН № 49 позволяет снизить выбросы оксидов азота до 50–60%.

Литература

1. Жегалин О. И., Панчишный В. И., Френкель А. М., Патрахальцев Н. Н. Каталитические нейтрализаторы транспортных двигателей. — М.: Машиностроение, 1979. — 81 с.

2. Harrison B. B., Cooper B. J., Wilkins A. J. — J. Control of Nitrogen Oxide Emissions from Automobile Engines., Petrolieri International, 1981, XXXVIII, № 6. P. 56–64.

3. Матышак В. А., Панчишный В. И., Кадушин А. А., Газаров Р. А. Ч. 1. Селективность и механизм. Ч. 2. Стационарные условия, Кинетика и катализ. Т. 29. Вып. 5. 1988. — С. 1123–1135.

4. Матышак В. А., Панчишный В. И., Кадушин А. А., Газаров Р. А. Взаимодействие оксида углерода и оксида азота на нанесенном платиновом катализаторе. — Кинетика и катализ. — Т. 29. Вып. 6. — 1988. С. 1382–1388.

5. Матышак В. А., Панчишный В. И., Исмаилов М. А. Взаимодействие оксида углерода и оксида азота в присутствии катализаторов на основе Al_2O_3 , содержащей ионы меди. Кинетика и катализ. Т. 34. Вып. 1. 1993. — С. 117–122.

6. Fritz N., Mathes W., Zurbrig J. and Muller R. SAE Paper, 990109.



Congress 07 Vienna

25th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology

21–27 мая 2007 года в Вене (Австрия)
состоится 25 Всемирный конгресс
по двигателям внутреннего сгорания.

Тематика конгресса:

- Силовые судовые установки
- Дизель-генераторы
- Двигатели для железнодорожного транспорта

Contact:
CIMAC Central Secretariat
Lyoner Strasse 18
D-60528 Frankfurt am Main
Germany

Phone +49/69/6603-1567
Fax +49/69/6603-1566
cimac@vdma.org
www.cimac.com

Работа конгресса

В течение 4-х дней работы конгресса будут заслушаны доклады о самых передовых достижениях в области создания и применения двигателей. Программы визитов и официальных мероприятий помогут возобновить контакты между специалистами. На пятый день работы конгресса техническая программа будет завершена.

Техническая программа

Техническая программа конгресса предлагает широкие возможности для ознакомления с большим количеством сообщений, относящимся к поршневым ДВС и турбинам, развитию их конструкции, общим и специальным аспектам их применения.

Выставка

Во время работы конгресса будет организована выставка, которая предлагает возможность компаниям и учреждениям представить их достижения и технологии.

Технические экскурсии

На пятый день работы конгресса будут организованы экскурсии на интересные предприятия.

Официальные мероприятия

Предусмотрены официальный прием, банкет и вечерние приемы в компаниях. Сопровождающим лицам будет представлен широкий выбор культурных программ и мероприятий.