

ДИАПАЗОНЫ РАБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

А.А. Мельберт, М.Л. Тихомиров, Г.В. Медведев, Б.Ф. Бекбаев

По результатам экспериментальных исследований определены диапазоны рабочих температур катализаторов для очистки отработавших газов дизелей. Выявлены пределы изменения эффективности очистки отработавших газов дизеля в зависимости от температуры для оксидов азота, углеводородов, оксида углерода.

Due to experimental research the ranges of operating temperatures of catalysts cleaning diesel exhaust gases was determined. Authors found limits of cleaning efficiency of diesel exhaust gases depending on the temperature for nitric oxide, hydrocarbon and carbon oxide.

Острота постановки вопроса об определении диапазонов рабочих температур катализаторов для очистки отработавших газов дизелей заключается в том, что дизели работают на переменных режимах, и температуры отработавших газов не позволяют в полной мере использовать потенциал катализаторов для очистки от оксидов азота, оксида углерода, углеводородов и твердых частиц.

На режимах полной нагрузки дизели выбрасывают с отработавшими газами 10...30 г/(кВт·ч) оксидов азота и многие работы ученых во всем мире направлены на их снижение.

Одним из основных требований к эффективности каталитических нейтрализаторов для дизелей является высокая степень очистки отработавших газов от оксидов азота. Встает задача применения катализаторов, обеспечивающих превращение продуктов окисления в ходе реакций в камерах сгорания до конечных молекулярных: азота N_2 , диоксида углерода CO_2 и воды H_2O . Однако по ряду причин полной конверсии продуктов сгорания не может происходить. Остается вести подбор катализаторов, обеспечивающих наивысшую эффективность снижения вредных выбросов и, в первую очередь, оксидов азота NO_x . Апробировано множество катализаторов, однако среди всех выгодно выделяется родий Rh.

Применение родия Rh в составе каталитических элементов нейтрализаторов связано с его большой активностью при малых содержаниях в реакциях восстановления оксидов азота NO_x при сравнительно низких температурах. Родий имеет свойства снижать энергию активации в ограниченном присутствии кислорода O_2 уже при 700 К, а при 925 К

восстанавливает оксиды азота до молекулярного азота. Однако в отработавших газах дизелей содержится значительное количество 2...18 % по массе кислорода, определяемое избытком воздуха α .

Если массу пористого проницаемого каталитического материала определять, исходя из выражения:

$$M_{пм} = Q_{ог} \cdot \tau \cdot \rho_{пм} / 3600, \text{ кг}, \quad (1)$$

где $Q_{ог}$ – расход отработавших газов, $m^3/ч$; τ – необходимое время контакта отработавших газов с каталитическим материалом или необходимое время пребывания газов в каталитическом материале, ч; $\rho_{пм}$ – плотность материала, $кг/м^3$.

По данным АлтГТУ им. И.И. Ползунова $\tau = 4,6 \cdot 10^{-2}$ ч, а расход газов определяется из выражения:

$$Q_{ог} = 4,148 \cdot 10^{-3} (G_T \cdot T_k / P_k) (\alpha + 0,0675), \quad m^3/ч, \quad (2)$$

где G_T – часовой расход топлива, $кг/ч$; T_k – температура наддувочного воздуха, К; P_k – давление наддувочного воздуха МПа; α – коэффициент избытка воздуха.

Масса родия Rh должна составлять при этом:

$$M_{Rh} = (0,1 \dots 0,15) \cdot M_{пм} / 100, \text{ кг}, \quad (3)$$

Платина Pt при содержании 0,9...2,3 г на кг носителя может способствовать восстановлению оксидов азота до молекулярного азота в условиях недостатка кислорода $\alpha < 1$. Она менее активна в реакциях восстановления NO_x в присутствии диоксида серы SO_2 и оксида углерода CO. В отработавших газах дизеля присутствуют до 0,4 % по массе CO и оксиды серы, а коэффициент избытка воздуха бывает не менее 1,4.

Палладий концентрации до 1,5...2 % по массе активно воздействует на восстановле-

ние оксидов азота NO_x . Использование железа Fe , Al_2O_3 , CuO в металлокерамических блоках приводит к тому, что ионы железа и других металлов способствуют восстановлению NO_x наряду с палладием.

Сравнительные экспериментальные исследования каталитических блоков, содержащих Rh , Pt , Pd и соединения Cu , Cr-Ni , Cu-Cr , проведены при испытании дизеля 8Ч12/12 по нагрузочным характеристикам при 2600 мин^{-1} с пилотной установкой, в которой устанавливались сменные пористые проницаемые блоки, изготовленные с использованием технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Результаты представлены на графиках рисунка 1.

Целью исследования являлось определение температурных диапазонов действия катализаторов в начальный период эксплуатации нейтрализаторов.

Наиболее эффективным по снижению оксидов азота оказался СВС-каталитический материал с содержанием родия Rh в количестве 0,1 %. Однако диапазон его эффективности находится в диапазоне высоких температур отработавших газов, а эффективность снижения выбросов оксидов азота составила от 73...82 % при 620 К до 87...92 % при 900 К. Диапазон рабочих температур соответствует нагрузке дизеля 75...100 %. Автомобильные дизели работают при нагрузках до 75-80 %, дизели в составе ДГА выходят на нагрузки до 100 % менее 2 % от всего рабочего времени. Лишь тракторные дизели работают при нагрузках по внешней скоростной характеристике. А это значит, что каталитические блоки, содержащие Rh , необходимо на подавляющем большинстве режимов прогревать дополнительно до температур 625...630 К в целях обеспечения высокой эффективности очистки отработавших газов от оксидов азота.

С одной стороны, Rh как редкоземельный элемент дорог. Но его дороговизна связана во многом с очисткой до 99,99 и 99,999 %. Однако в каталитических нейтрализаторах уже достаточно чистоты Rh в 96,5...97,5 %, а это резко снижает его стоимость. При получении СВС-каталитических блоков вообще сложно выделить в материале чистоту Rh .

Чтобы находиться в диапазоне наибольшей эффективности нейтрализаторов с каталитическими блоками, содержащими Rh , необходима установка их сразу за коллектором выпуска, что является не всегда достижимым из условий компоновки двигателей, и

особенно двухблочных V-образных, на автомобилях.

Более привлекательным оказалось использование палладия Pd в составе СВС-каталитических блоков. Применение его обеспечивало эффективность очистки газов от оксидов азота от 50...62,5 % при 550 К до 81...87 % при 850 К. Прогрев нейтрализатора с блоками, содержащими Pd , необходим только на режимах малых нагрузок и холостых ходов до температуры 550 К.

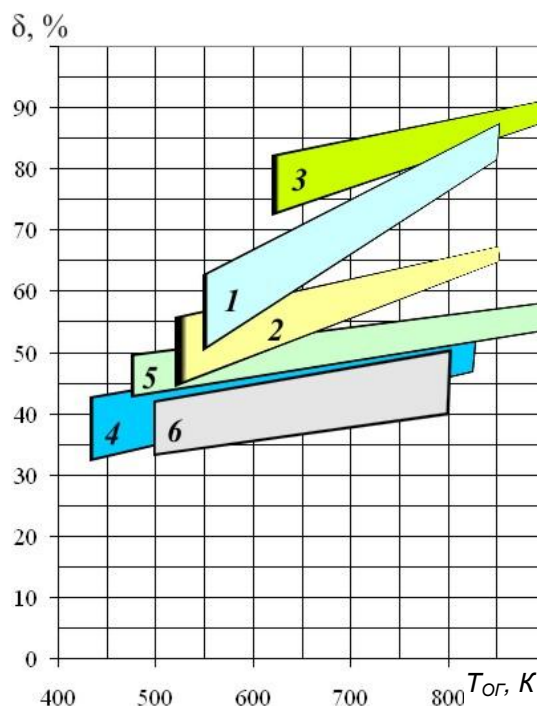


Рисунок 1 – Температурные диапазоны наибольшей эффективности очистки отработавших газов дизелей от оксидов азота при использовании в составе СВС-материалов различных катализаторов: 1 – Pd , 2 – Ir , 3 – Rh , 4 – Cu , 5 – Cu-Cr , 6 – Cr-Ni

Использованием иридия Ir в составе каталитических блоков до 0,1 % удается расширить температурный диапазон эффективной очистки отработавших газов от оксидов азота NO_x , но при этом иметь более скромные результаты по сравнению с использованием Rh и Pd . Так, эффективность очистки от NO_x составила от 45...55 % при 520 К до 65...67 % при 850 К. Диапазон активности этого катализатора по температурам отработавших газов практически охватил не все режимы эксплуатации дизеля.

Альтернативой использования иридия Ir оказалось применение меднохромовокислого

ДИАПАЗОНЫ РАБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

катализатора Cu-Cr. При этом эффективность очистки от NO_x составила от 43...50 % при 475 К до 58...63 % при 900 К. Диапазон активности такого катализатора охватил практически все режимы эксплуатации дизеля.

Обладает широким диапазоном рабочих температур и катализатор на основе соединений меди. Однако эффективность его низкая и составляет от 32...42 % при 430 К до 47...54 % при 825 К.

Применение хромоникелевых катализаторов Cr-Ni выявило, что их эффективность по снижению выбросов NO_x составляет от 33...42 % при 500 К до 40...50 % при 800 К.

В то же время при создании новых материалов для нейтрализаторов необходимо учитывать, что биметаллические катализаторы являются более активными. Об этом свидетельствует опыт создания катализаторов Pt-Ni, Pd-Ni, Cu-Ni на носителе из Al_2O_3 и использование фирмой Kiprr VDM нового сплава 7AlYHf в качестве катализатора для очистки отработавших газов автомобильных двигателей.

Задача изменения диапазона температур эффективности отдельных катализаторов может быть решена и применением впрыска раствора мочевины в реакторы нейтрализаторов. Отмечено, что впрыскивание мочевины (карбомида) при температуре 573 К сдвигает зону высокой активности ряда катализаторов в область температур 410...523 К.

Углеводороды являются продуктами неполного окисления топлива в результате осуществления рабочего процесса, а полнота окисления углеводородов во многом характеризует топливную экономичность дизелей.

Необходимо иметь в виду, что для каталитической очистки газов от углеводородов необходимым условием является достаточное количество окислителя.

Подача же дополнительного воздуха в нейтрализатор потребует подогрева его до температуры отработавших газов, как минимум, в целях обеспечения эффективности каталитической очистки.

На режимах полной нагрузки с отработавшими газами дизели выбрасывают в атмосферу 1,5...8,0 г/(кВт·ч) углеводородов C_xH_y . Действующим стандартом ЕВРО-4 выбросы углеводородов ограничены 0,46 г/(кВт·ч), ЕВРО-5 – 0,25 г/(кВт·ч).

Среди множества путей снижения выбросов углеводородов наиболее перспективным является улучшение качества сгорания топлива в цилиндрах дизелей. Однако для серийно выпускаемых и эксплуатируемых

дизелей надежным путем остается каталитическая нейтрализация отработавших газов.

Снижение выбросов углеводородов C_xH_y с отработавшими газами дизелей методом каталитической нейтрализации достаточно разработано. В литературе есть сведения о том, что использование в нейтрализаторах платины Pt и палладия Pd приводит к высокой эффективности очистки газов от C_xH_y . В то же время разноречивы данные о существовании температурных диапазонов эффективности очистки газов на различных катализаторах.

Применение пористых проницаемых металлокерамических блоков, полученных по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, блоков из кордиерита $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, карбида кремния, легированной стали, алюминия, титана с высокими площадями активной поверхности нашли применение с пропитками растворами соединений Li, Na, Ca, K, Mg, Cr, Ba, Sr или покрытиями тонким слоем благородными и редкоземельными металлами, например, Pt, Pd, Ru, Os и другими.

Эффективность до 90 % очистки отработавших газов от углеводородов достигнута на смесевых катализаторах 60%MnO₂+40%CuO, CuO+Zn на носителях из Al_2O_3 . Использование СВС-технологий позволило получить каталитические материалы, уступающие по снижению выбросов C_xH_y только на 5...7 % катализаторам из благородных металлов.

Определение температурных диапазонов эффективности применения отдельных катализаторов было проведено путем испытаний пилотной установки нейтрализатора отработавших газов дизеля 8Ч12/12 (рисунок 2).

Испытания на пилотной установке позволили одновременно на газе одного состава, с одинаковой температурой и плотностью, скоростью потока, на каталитических блоках одинаковой конструкции, с одинаковой пористостью структуры материала и извилистостью пор определить температурные диапазоны наибольшей эффективности очистки газов от C_xH_y для различных катализаторов в составе СВС-блоков.

Ценность результатов таких испытаний заключается не только в одновременности по времени, но и в соблюдении идентичности условий. Это позволило на одинаковом фоне воздействия на процессы окисления продуктов неполного сгорания и восстановления оксидов азота в присутствии других химических элементов рассмотреть эффективность

использования тех или иных катализаторов, полученных ранее по СВС-технологиям в АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

Наиболее эффективным оказался катализатор на основе платины Pt. Эффективность очистки от C_xH_y составила от 75...82 % при 450 К до 89...91 % при 850 К, то есть практически перекрывается весь рабочий диапазон нагрузок дизеля. Практически мало уступают по эффективности катализаторы на основе родия с содержанием до 0,1 % по массе. Их эффективность по снижению выбросов C_xH_y составила от 70...80 % при 510 К до 82...88 % при 875 К.

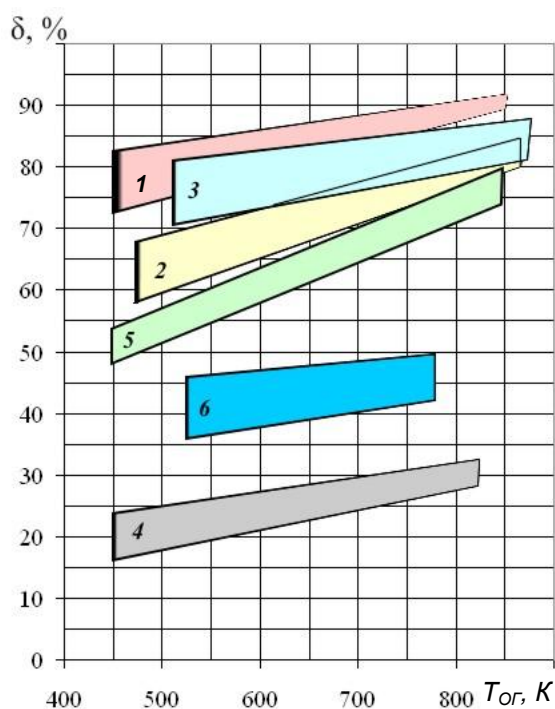


Рисунок 2 – Температурные диапазоны наибольшей эффективности очистки отработавших газов дизелей от углеводородов при использовании в составе СВС-материалов различных катализаторов: 1 – Pd, 2 – Ir, 3 – Rh, 4 – Cu, 5 – Cu-Cr, 6 – Cr-Ni

При использовании в пористых проницаемых СВС-материалах до 0,1 % иридия Ir эффективность снижения выбросов C_xH_y составила от 57...68 % при 475 К до 80...84 % при 870 К.

Значительная эффективность снижения выбросов C_xH_y обнаружена при применении меднохромового катализатора в составе СВС-материала. Она составила от 48...54 % при 450 К до 74...80 % при 850 К. С точки зрения эксплуатации этот катализатор имеет

широкий температурный диапазон рабочих режимов.

Применение хромоникелевого катализатора в составе СВС-материала для снижения выбросов углеводородов оказалось перспективным по двум причинам: температурный диапазон воздействия такого катализатора на C_xH_y незначителен (525...775 К), а эффективность очистки от C_xH_y составила от 36...46 % при 525 К до 42...50 % при 775 К.

Катализатор на основе соединений меди Cu оказался самым низкоэффективным. Содержание C_xH_y в отработавших газах снижалось с 16...24 % при 450 К до 28...32 % при 825 К.

Здесь нет противоречий с данными института «Унипроммедь» 1966 года. Дело в том, что по этим данным применение меди в пламенных нейтрализаторах было связано с разогревом медного катализатора горелкой до высоких температур и подачей в зону окисления дополнительного воздуха.

Таким образом, катализаторы, полученные по СВС-технологиям, дают возможность снижать выбросы углеводородов с отработавшими газами. Не всегда совпадающие сведения об эффективности отдельных катализаторов можно объяснить тем, что в состав СВС-материалов входят и другие металлы с каталитическими свойствами, что дает право говорить о комплексных катализаторах, имеющих расширенные температурные диапазоны активности.

Современные дизели выбрасывают с отработавшими газами 1,5...12 г/(кВт·ч) оксида углерода, в то время как стандартами ЕВРО-4 и ЕВРО-5 ограничиваются в 1,5 г/(кВт·ч).

Снижение выбросов оксида углерода с отработавшими газами дизелей остается одной из важнейших задач экологии транспортной энергетики. В составе отработавших газов дизелей содержится от $5 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-1}$ % оксида углерода по массе. Оксид углерода токсичен и его выбросы нормируются отечественными и зарубежными стандартами.

В составе каталитических материалов для нейтрализаторов отработавших газов продолжается применение драгоценных и редкоземельных металлов, таких как платины Pt, палладия Pd, рутения Ru, родия Rh, иридия Ir и других, как в чистом виде в виде нанесенных тонким слоем на носители, так и в виде смесей с другими неблагородными металлами, например, железом Fe, хромом Cr, никелем Ni, алюминием Al, медью Cu.

Однако каждый из применяемых катализаторов для очистки отработавших газов ди-

ДИАПАЗОНЫ РАБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

зелей имеет свой температурный диапазон эффективности по снижению выбросов оксида углерода. В целях выяснения температурных диапазонов эффективности отдельных катализаторов по снижению выбросов СО АлтГТУ им. И.И. Ползунова проведен комплекс экспериментальных исследований на образцах материалов, содержащих различные металлы и соединения, полученных с применением технологий СВС, в составе каталитических блоков КН дизеля 8Ч12/12. На рисунке 3 представлены в виде графиков обобщенные результаты эффективности снижения выбросов СО в зависимости от температуры отработавших газов.

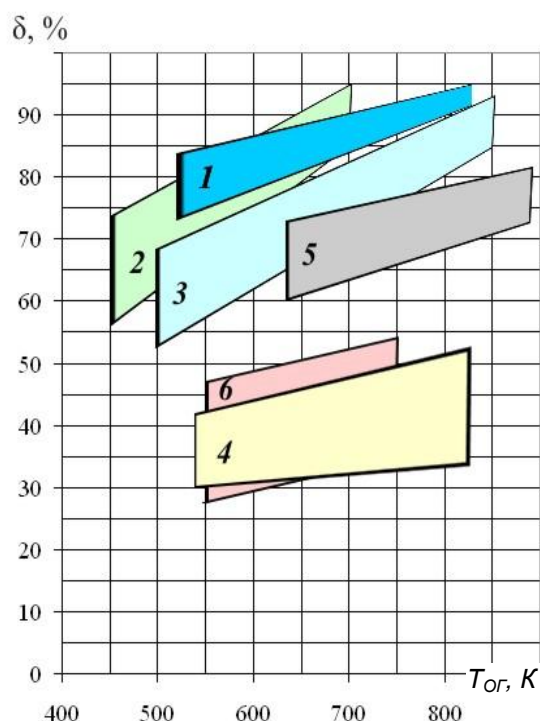


Рисунок 3 – Температурные диапазоны наибольшей эффективности очистки отработавших газов дизелей от оксида углерода при использовании в составе СВС-материалов различных катализаторов: 1 – Pd, 2 – Ir, 3 – Rh, 4 – Cu, 5 – Cu-Cr, 6 – Cr-Ni

Характерным является то, что при использовании палладия Pd в количестве до 0,2 % по массе металлокерамических пористых проницаемых каталитических блоков эффективность очистки от оксида углерода СО составила от 72...83 % при 525 К до 90...94 % при 820 К. На режимах работы с температурой ниже 525 К эффективность очистки резко снижалась. Необходимо учитывать и то обстоятельство, что при испытаниях

на пилотной установке, она не стыковалась напрямую с выпускным коллектором дизеля, и поддержание рабочего диапазона эффективной очистки газов оказалось весьма затруднительным. Установка двух нейтрализаторов поблочно нежелательна, так как из условия компоновки автомобилей более удобным местом их расположения, например, для автомобиля КамАЗ-5310 является подвеска на раме за топливным баком.

Эффективность очистки газов от СО при использовании иридия Ir в количестве до 0,1 % по массе металлокерамических блоков составила от 56...72 % при 450 К до 87...95 % при 700 К. Дальнейшее повышение температуры газов приводит к снижению эффективности очистки. Привлекает довольно широкий диапазон температур эффективности очистки газов от СО при использовании иридия в составе каталитических материалов.

При использовании в составе каталитических материалов родия Rh до 0,1 % по массе металлокерамических блоков эффективность очистки газов от СО несколько ниже, чем при использовании палладия Pd и иридия Ir, но диапазон по температурам расширяется. Эффективность очистки отработавших газов от СО составила от 52...68 % при 500 К до 85...92 % при 850 К.

Обнаружено, что в диапазоне высоких температур отработавших газов эффективен каталитический материал, содержащий меднохромокислый катализатор Cu-Cr. Эффективное снижение выбросов СО начинается только при 630 К, что соответствует эффективному давлению в цилиндре 0,65 МПа. Эффективность очистки составляет от 60...72 % при 630 К до 72...81 % при 890 К.

Использование хромоникелевого катализатора в составе металлокерамических блоков ограничено диапазоном рабочих температур. Эффективность очистки составила от 28...47 % при 550 К до 35...54 % при 750 К. При температурах ниже 550 К катализатор практически не работает, а при температуре свыше 750 К эффективность очистки резко падает.

Введение меди Cu в состав шихты при изготовлении каталитических блоков привело к низкой эффективности по снижению содержания оксида углерода в отработавших газах дизеля в широком диапазоне температур. Эффективность очистки составила от 30...39 % при 535 К до 38...47 % при 825 К. Это не дает возможность решать экологическую проблему транспортной энергетики. Поэтому Cu можно использовать в составе каталити-

ческих блоков только в комплексах с другими катализаторами.

Необходимо отметить, что для повышения эффективности очистки от СО в каталитических нейтрализаторах отработавших газов последние необходимо подогреть до рабочих температур катализаторов на ряде режимов работы дизеля.

Отмечено, что при использовании комплексов катализаторов в металлокерамических блоках не следует ожидать суммирования эффективностей отдельных в воздействии на состав отработавших газов. Катализаторы снижают энергию активации в реакциях неоднозначно, и результирующее воздействие определяют наиболее активные.

Составлением комплексов катализаторов возможно расширение температурного диапазона работы нейтрализаторов.

Изменение температурного диапазона может достигаться и другими путями, например, подачей химических растворов в зону реакций, тепловой аккумуляцией энергии отработавших газов, подогревом их. В этом случае можно ожидать высокой эффективно-

сти использования каталитических нейтрализаторов с СВС-блоками для снижения выбросов СО во всем рабочем диапазоне дизелей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дугин, Г. С. Вопросы снижения токсичности отработавших газов автотранспорта / Г.С. Дугин // Итоги науки и техники. – ВИНТИ, 1990. – № 15.
2. Новоселов, А. Л. Влияние характеристик пористых фильтров на качество очистки газов / А.Л. Новоселов, А.А. Мельберт, А.А. Жуйкова // Двигателестроение. – 2007. – № 3 (229). – С. 39-42.
3. Новоселов, А. Л. Совершенствование очистки отработавших газов дизелей на основе СВС-материалов / А.Л. Новоселов, В.И. Пролубников, Н.П. Тубалов. – Новосибирск: Наука, 2002. – 96 с.
4. Павлов, С. Н. Повышение качества очистки отработавших газов дизелей путем создания предварительного подогрева катализатора / С.Н. Павлов, Б.Ф. Бекбаев, Т.А. Стопорева // Экологическая безопасность транспорта: сб. статей; под ред. д.т.н., проф. А.А. Мельберт. – Барнаул: Алт. краев. правл. союза НИО, 2006. – С. 69-75.