

УДК 541.128.13:66.074.3

Стекловолоконистые катализаторы для очистки выхлопов дизельных двигателей

Д. А. АРЕНДАРСКИЙ, А. Н. ЗАГОРУЙКО, Б. С. БАЛЬЖИНИМАЕВ

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: dimar@catalysis.nsk.su*

Аннотация

Приведены результаты лабораторных и пилотных исследований стекловолоконистых катализаторов для процессов очистки отходящих газов дизельных двигателей от выбросов вредных веществ. Показано, что такие катализаторы обеспечивают высокую степень окисления СО и углеводородов, а также восстановление оксидов азота в отходящих газах реальных дизельных двигателей.

ВВЕДЕНИЕ

Очистка автомобильных выхлопов – одна из наиболее важных экологических задач, как в России, так и во всем мире, поскольку в них содержатся такие токсичные примеси, как монооксид углерода (СО), углеводороды (СН), частицы сажи и оксиды азота (NO_x). Необходимо отметить, что проблема нейтрализации отходящих газов от оксидов азота и частиц сажи представляется наиболее актуальной в связи с ужесточением норм по автомобильным выбросам [1].

Традиционно автомобильные выхлопы обезвреживаются с использованием каталитических нейтрализаторов, представляющих собой керамические блоки, на которые нанесены благородные металлы. Эти катализаторы вполне эффективны в окислении СО и СН, однако не обеспечивают достаточно высокой степени очистки от оксидов азота. Основные проблемы в этой области связаны с низкой активностью удаления NO_x в избытке кислорода и воды, а также опасностью образования вторичного загрязнителя – оксида азота (I).

Настоящая работа посвящена разработке нового поколения катализаторов (так называемые стекловолоконистые катализаторы, или СВК), представляющих собой благородные металлы, нанесенные в небольших ко-

личествах (массовая доля 0.01–0.1 %) на стекловолоконистые носители. Как показано в [2, 3], в определенных условиях наносимые металлы (платина) могут внедряться в объем стекловолокон на глубину до 100 Å и стабилизироваться в высокодисперсном (кластерном) состоянии, что обуславливает более высокую по сравнению с традиционными системами каталитическую активность в ряде окислительных процессов [4]. Кроме того, их оригинальная геометрическая форма (рис. 1), высокая механическая прочность и гибкость в организации структурированных слоев любой формы позволяют осуществлять принципиально новые варианты каталитических процессов.

В Институте катализа СО РАН (Новосибирск) создано и введено в эксплуатацию опытно-промышленное производство СВК.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эффективность работы СВК в типичных условиях очистки выхлопов дизельных двигателей исследовали на лабораторной установке с использованием модельной газовой смеси. По данным испытаний (рис. 2), в реакции восстановления оксидов азота пропаном в избытке кислорода СВК обеспечивают высокую (более 69 %) степень превращения NO_x в

молекулярный азот (см. рис. 2, кривая 1). По сравнению с традиционными катализаторами [5] эффективное восстановление оксидов азота на СВК происходит в значительно более широком температурном интервале и без образования N_2O (см. рис. 2, кривая 3), типичного для традиционных платиновых нейтрализаторов.

Также установлено, что в силу специфики локализации активного компонента СВК чрезвычайно устойчивы к воздействию SO_2 – сильного каталитического яда для большинства известных автомобильных катализаторов.

ПИЛОТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведены пилотные испытания СВК в очистке выхлопов реального дизельного двигателя. Для этого каталитический конвертор на основе СВК устанавливали на автомобиле “Тойота Корона” (1993 г. выпуска) с дизельным двигателем 2С-2500873 вместо резонатора, остальные части глушителя оставались неизменными. Конвертор представлял собой два последовательно расположенных цилиндрических “рулета”, свернутых из каталитически активной стеклоткани и гофрированной металлической ленты. Внешний диаметр каждого “рулета” 120 мм, длина стеклотканевой ленты 10 500 мм, ширина ленты 90 мм, общая масса стеклоткани 215 г, толщина ткани 1 мм, плотность плетения 166 ячеек/см², массовая доля платины в ткани 0.01 %. Высота ячейки гофрленты в первом “рулете” составляла 1 мм, во втором – 1.5 мм. Общий объем конвертора составлял 2 л.

Для анализа состава выхлопных газов в выхлопной трубе были сделаны два отверстия для отбора проб. Пробы анализировали с помощью газоанализатора ЕСОМ АС (производитель Beta Ltd.), определяли концентрации O_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 и углеводородов. Температура газов на входе и выходе конвертора измерялась термометрами.

Программа испытаний включала периодическое тестирование эффективности работы конвертора в холостом и нагруженном (динамометрическом) режимах после пробега автомобиля с установленным конвертором 0, 1500 и 5500 км.

Рис. 1. Внешний вид каталитических стеклотканей.

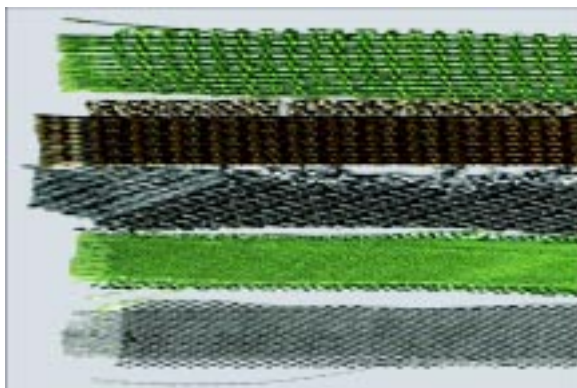


Рис. 2. Зависимость степени восстановления оксидов азота пропаном на СВК от температуры (объемная скорость газа 25 000 ч⁻¹; состав исходного газа: O_2 10 %, NO 250 ppm, C_3H_8 250 ppm, SO_2 50 ppm, остальное – Ar): 1 – СВК (0.05 % Pt на стеклоткани), 2 – традиционный платиновый катализатор, 3 – образование N_2O на традиционном платиновом катализаторе, 4 – медно-цеолитный катализатор Cu/ZSM-5 (кривые 2–4 – данные [5]).

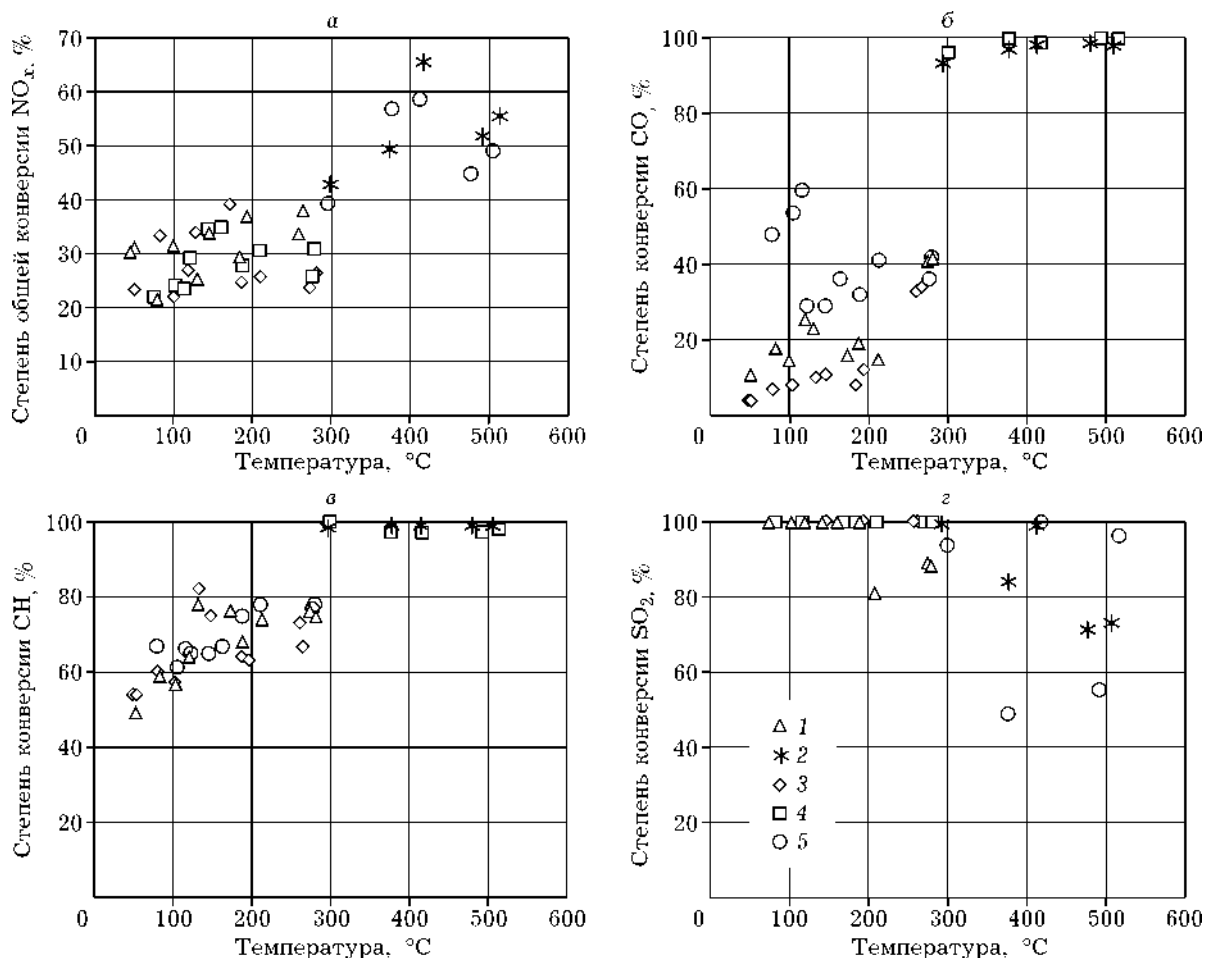


Рис. 3. Результаты пилотных испытаний СВК-конвертора в различных режимах работы: 1 – холостой, свежий катализатор, 2 – нагруженный, свежий катализатор, 3 – холостой, после 1500 км пробега, 4 – холостой, пробег 5500 км, 5 – нагруженный, пробег 5500 км.

Тесты на холостом ходу проводились на ПАТП-3 (Новосибирск). Автомобиль устанавливали на платформу, измерения проводились при различных оборотах двигателя. Длительность каждого теста составляла 30 мин. Для динамометрических тестов (автобаза ННЦ, Новосибирск) автомобиль устанавливался на вращающихся роллерах, замеры производились при разной скорости вращения роллеров. В каждом режиме двигатель работал в течение 1 ч, замеры производились каждые 30 мин.

Частота оборотов двигателя в холостом режиме изменялась в диапазоне 800–4000 мин⁻¹, в динамометрических испытаниях – поддерживалась постоянной (около 2000 мин⁻¹). Обнаружено, что в холостом режиме температура на входе и выходе конвертора практически линейно возрастает (в диапазоне 50–280 °C) с ростом числа оборотов. Температура

газа в динамометрическом режиме варьировалась от 200 до 500 °C в зависимости от нагрузки двигателя.

Восстановление NO_x

Эффективность восстановления NO_x определялась по сумме концентраций NO и NO₂. Типичное содержание NO_x на входе в конвертор для холостого и динамометрического режимов составляет 80–150 и 170–420 ppm соответственно. Видно (рис. 3, а), что на холостом ходу степень конверсии NO_x достигает уровня 20–40% и повышается до 40–65% в динамометрическом режиме за счет роста температуры отходящих газов. Максимальная конверсия наблюдалась в области температур 350–500 °C. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами лабораторных исследований.

Необходимо отметить, что эффективность удаления оксидов азота на свежем катализаторе и катализаторе после 5500 км пробега практически одинакова.

Окисление CO и CH

Содержание монооксида углерода в выхлопных газах составляет 100–900 ppm в зависимости от условий испытаний.

Из рис. 3, б видно, что с ростом температуры степень конверсии CO повышается и при температуре 300 °С и выше достигает практически 100 %. Деактивации катализатора не наблюдается, а в области низких температур степень конверсии CO даже возрастает по мере увеличения пробега.

Аналогичные закономерности наблюдаются и в отношении окисления углеводородов (см. рис. 3, в), содержание которых в выхлопных газах составляет 700–2300 ppm. Практически полное окисление происходит при температурах свыше 300 °С.

Примечательно, что во всем температурном диапазоне, в том числе в области низких температур, наблюдается достаточно высокая степень конверсии CH (не ниже 50 %).

Удаление SO₂

Содержание диоксида серы в выхлопах составляло 0–70 ppm в зависимости от качества топлива.

Из рис. 3, г видно, что при низких температурах (ниже 300 °С) достигалось практически полное удаление SO₂. При более высоких температурах степень конверсии снижалась до 50–80 %.

Эффективность окисления сажевых частиц

Содержание сажевых частиц в выхлопах не определялось, однако косвенные данные позволяют судить о том, что окисление сажи на СВК (по крайней мере, ее растворимой органической фазы) протекает достаточно эффективно. Об этом, в частности, свидетельствует видимое отсутствие сажи на поверхности отработанного СВК (стеклоткань сохранила исходный цвет, близкий к белому).

Таким образом, результаты испытаний показали, что при температурах свыше 300 °С достигается практически полная конверсия CO и углеводородов, а эффективность удаления NO_x в температурном диапазоне 300–500 °С достигает 60–65 %. Необходимо отметить, что в процессе испытаний сколько-нибудь заметной деактивации катализатора не выявлено.

СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Проведены испытания нейтрализаторов с СВК на сертифицированных стендах ФГУП НИКТИД (Владимир) на различных типах дизельных двигателей: РМ-120, Д-245.12С, Д-120-44. Конвертор выполняли в виде перфорированного цилиндра с радиальным распределением газа через слои катализатора [6] (рис. 4).

Полученные в ходе испытаний результаты показали высокую эффективность СВК при очистке отходящих газов дизельных двигателей и соответствуют требованиям нормативных документов (ГОСТ Р 41.96–99, ГОСТ Р 17.2.2.05–97, Правила ЕЭК ООН № 96). Дезак-



Рис. 4. Внешний вид нейтрализатора с радиальным ходом газов (справа) и каталитической стеклоткани.

тивации катализатора в ходе испытаний (свыше 400 ч) не наблюдалось, а уровень гидравлического сопротивления нейтрализатора оставался стабильным, что говорит об эффективном окислении сажевых частиц.

Далее СВК испытывали на сертифицированном стенде ОАО КамАЗ на дизельных двигателях грузовиков КамАЗ 740.50-360 № 2274395 мощностью 300 л.с. По данным этих испытаний, применение СВК обеспечивает достижение норм стандарта ЕВРО-3 (на двигателе стандарта ЕВРО-2) по всем основным показателям (СО, углеводороды, сажа), за исключением оксидов азота. Последнее связано с сильным дефицитом восстановителя, т. е. стехиометрическое соотношение $\text{NO}_x/\text{СН}$ в 5–6 раз ниже. Для решения этой проблемы планируется изготовить специальное устройство дополнительного впрыска углеводородных восстановителей (паров дизтоплива) в поток отходящих газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов лабораторных экспериментов и пилотных испытаний на реальных выхлопных газах дизельных двигателей можно утверждать, что разработанные катализаторы по сравнению с традиционными типами каталитических нейтрализаторов обеспечивают:

– существенное снижение стоимости катализатора, поскольку содержание благородных в СВК значительно (в сотни раз) ниже;

– высокую эффективность работы за счет высокой степени конверсии восстановления NO_x , окисления СО и углеводородов, удаления SO_2 ;

– эффективную, длительную и стабильную работу в существенно более широком температурном интервале;

– стабильную долговременную эксплуатацию в присутствии SO_2 без сколько-нибудь заметного снижения активности.

Авторы выражают благодарность Л. Г. Симоновой, А. В. Токтареву, В. Б. Гончарову, А. П. Сукневу, Е. А. Паукштису (Институт катализа СО РАН), А. В. Качкину, Л. А. Калининой, Т. В. Борисовой (ОАО “Катализатор”, Новосибирск), С. В. Папонову, А. Г. Коротневу (ФГУП НИКТИД, Владимир), А. Р. Кульчицкому (Владимирский тракторный завод) за активное участие в данной работе.

Проведение работы финансировалось внутренними грантами Института катализа СО РАН и в рамках программы “Национальная технологическая база РФ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. Р. Кульчицкий, Токсичность автомобильных и тракторных двигателей, Изд-во ВГУ, Владимир, 2000.
- 2 Л. Г. Симонова, В. В. Барелко, А. В. Токтарев и др., *Кинетика и катализ*, 42, 6 (2001) 917.
- 3 В. S. Bal'zhinimaev, L. G. Simonova, V. V. Barelko et al., *Chem. Eng. J.*, 91, 2–3 (2003) 181.
- 4 Б. С. Бальжинимаев, Л. Г. Симонова, В. В. Барелко и др., *Катализ в пром-сти*, 5 (2002) 33.
- 5 R. M. Heck, R. J. Farrauto, *CATTECH*, 2 (1997) 117.
- 6 Пат. 2200622 РФ, 2003.