

УДК 541.128:542.973:943.7:547.21

Удаление оксидов азота из отходящих газов дизельных двигателей: проблемы и перспективы их решения

В. А. САДЬКОВ¹, Т. Г. КУЗНЕЦОВА¹, Р. В. БУНИНА¹, Г. М. АЛИКИНА¹, Л. Ч. БАТУЕВ¹, В. А. СОБЯНИН¹,
В. А. КИРИЛЛОВ¹, В. П. ДОРОНИН², В. А. МАТЫШАК³, А. Я. РОЗОВСКИЙ⁴, В. Ф. ТРЕТЬЯКОВ⁴,
Т. Н. БУРДЕЙНАЯ⁴, В. В. ЛУНИН⁵, J. ROSS⁶

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: sadykov@catalysis.nsk.su

²Институт проблем переработки углеводородов,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

³Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва 117977 (Россия)

⁴Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, 29, Москва 117912 (Россия)

⁵Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, Москва, ГСП-3, 119992 (Россия)

⁶University of Limerick, Limerick (Ireland)

Аннотация

Рассмотрены возможности применения новых технологий для удаления оксидов азота из отходящих газов дизельных двигателей, которые основаны на использовании стационарных и нестационарных каталитических процессов восстановления оксидов азота дизельным топливом или продуктами его селективной трансформации в синтез-газ или олефины в компактных генераторах. Установлено, что использование синтез-газа в смеси с основным топливом бензиновых или дизельных двигателей позволяет резко снизить выбросы вредных компонентов и повысить эффективность работы двигателей, в особенности при использовании ультрабедных смесей. Показана перспективность использования сложных оксидных систем с высокой подвижностью кислорода в качестве катализаторов процессов окисления частиц сажи с участием оксидов азота, способствующих удалению обоих типов вредных примесей.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы использования дизельных двигателей

Создание и эксплуатация генераторов различной мощности по превращению химической энергии в электрическую или механическую с высоким КПД – приоритетное направление развития энергетики и автомобильного транспорта во многих развитых странах в новом тысячелетии. Хотя наиболее привлекательными энергогенерирующими установками, бесспорно, являются топливные элементы, их применение для автотранспорта требует решения целого ряда материаловедческих и инженерных проблем, что может быть достигнуто не ранее, чем через 10–20 лет.

Поэтому задача усовершенствования существующих типов двигателей, в первую очередь, для снижения их негативного воздействия на окружающую среду остается весьма актуальной.

Известно, что среди двигателей внутреннего сгорания (ДВС) максимальным КПД обладают дизели и газовые моторы. Благодаря экономической эффективности и надежности, дизели широко используются во всем мире как основные источники питания силовых генераторов, на судах, грузовиках и автобусах. Кроме того, производство дизельных передвижных средств значительно растет в большинстве стран Европы, а в некоторых странах они составляют половину от всех выпус-

каемых средств. Однако при их эксплуатации образуется значительное количество загрязнителей – оксидов азота и сажи (партикулятов). Следовательно, важно развивать технологии по уменьшению их выбросов из термически эффективных дизелей и газовых моторов. Такое усовершенствование, по-видимому, это наикратчайший путь повысить эффективность использования ископаемого топлива для целей энергетики и автотранспорта.

При контроле процесса сжигания топлива КПД дизелей составляет 40 % и более, однако при использовании некоторых технологических приемов для снижения выбросов оксидов азота, например рециркуляции отходящих газов и контроля режима сжигания, он может снижаться до 35 %. Для выработки 1 МВт мощности с КПД, равным 35 %, необходимо количество топлива, соответствующее 2.86 МВт химической энергии. С другой стороны, при использовании 1 % топлива в качестве восстановительного агента без контроля режима горения необходимо $2.50(1 + 0.01) = 2.53$ МВт топлива. Следовательно, эффективность экономии энергии для 1 МВт дизеля составляет 11.5 %. Кроме того, КПД газовых моторов составляет 30 % и менее, и для получения 1 МВт мощности необходимо 3.33 МВт топлива. Поэтому эффективность экономии энергии в том случае, если отпадет необходимость замены дизельного мотора на газовый, составляет 24.0 %.

Разработка технологий, помогающих снизить выбросы оксидов азота из дизелей и газовых моторов с высоким КПД, позволит интенсивно использовать подобные двигатели в качестве основного источника энергии и будет способствовать значительной экономии ископаемых жидких топлив.

Технологии удаления NO_x

Технологии, разработанные для одновременной очистки от оксидов азота, СО и углеводородов выхлопных газов обычных бензиновых двигателей, неэффективны для дизельных и бензиновых двигателей, в которых содержание кислорода составляет 10 % и более. В известной технологии селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота в избытке кислорода, применяемой для

обезвреживания отходящих газов ТЭЦ, бойлерных и т. д., в качестве восстанавливающего агента используется аммиак – ядовитый газ, для работы с которым необходимы специальное оборудование высокого давления и тщательный контроль дозировки для предотвращения проскока аммиака. В связи с этим использование данной технологии для автотранспорта, характеризующегося изменением в широких пределах как состава отходящих газов, так и их температуры (особенно при движении в пределах городов), весьма проблематично. Поэтому нужно проводить исследования и разрабатывать системы для обезвреживания оксидов азота с использованием других восстановителей.

Для двигателей внутреннего сгорания, работающих на обедненных смесях, корпорацией “Тойота” [1, 2] разработан метод удаления оксидов азота, основанный на использовании так называемых адсорбентов-катализаторов. Базовый состав данных систем представляет собой нанесенный на оксид алюминия оксид бария, промотированный платиной. Во время работы на обедненной смеси оксиды азота накапливаются в виде нитратов. Периодическое введение избытка топлива (импульсы богатой смеси) позволяет восстановить оксиды азота и регенерировать адсорбент [1–7].

Однако для дизельных двигателей для обеспечения возможности такой периодической вариации состава смеси необходимо вводить специальное изменение в конструкцию дизеля (системы впрыска топлива в отходящие газы), что затрудняет простой перенос технологии. Кроме того, в случае очистки отходящих газов (ОГ) дизельных двигателей такие проблемы, как отравление катализатора за счет сульфатации, существенно усложняются из-за большего содержания серы в дизтопливе, и требуется разработка новых адсорбентов оксидов азота, устойчивых к сульфатации. Достаточно обнадеживающие результаты в этом плане получены при использовании сульфатированного диоксида циркония с нанесенным грубодисперсным оксидом меди и солями основного типа [5], а также солей калия на смешанном оксидном церий-титановом носителе [7].

Другой перспективный вариант технологии базируется на использовании катализаторов,

способных селективно восстанавливать оксиды азота углеводородами (УВ) в избытке кислорода [8–22]. Некоторые системы на основе цеолитов с нанесенными катионами переходных металлов и/или металлами платиновой группы, особенно при использовании умеренных нагрузок и в модельных смесях, не содержащих воду и диоксид серы, показали достаточно высокую эффективность, как в стационарном, так и периодическом процессах СКВ оксидов азота различными УВ [8–11]. Так, например, на катализаторе Cu-ZSM-5 при нагрузках до 30–50 тыс. ч⁻¹ удается обеспечить конверсию до 80 % оксидов азота при использовании в качестве восстановителя пропана [10, 23].

Однако в реальных смесях, содержащих воду, практически все цеолитные катализаторы дезактивируются вследствие их гидротермальной нестабильности, приводящей к dealюминированию [13, 14], что не позволяет их использовать на практике.

Для более стабильных катализаторов на основе оксидов алюминия, диоксида циркония и сложных оксидных композиций с нанесенными металлами платиновой группы и/или катионами переходных металлов удается обеспечить требуемую стабильность в реальных смесях [15–23]. Однако в присутствии паров воды и диоксида серы область эффективной работы большинства неплатиновых катализаторов при восстановлении оксидов азота компонентами дизтоплива сдвигается к температурам, превышающим 400–600 °С [24–26], что выше средней температуры ОГ дизельных двигателей.

Это особенно существенно для восстановления оксидов азота метаном [24, 25], поэтому применение данного восстановителя для очистки от оксидов азота ОГ дизельных двигателей, работающих на природном газе, невозможно. Так, например, для катионов марганца, нанесенных на сульфатированный диоксид циркония, при нагрузках порядка 3000 ч⁻¹ в присутствии воды и следов диоксида серы степень конверсии оксидов азота при 500 °С не превышает 10 %, хотя и достигает ~60 % при 600 °С.

Для тяжелых УВ, например декана, относительно высокую активность в среднетемпературной (около 300 °С) области проявляют

системы на основе сульфатированного диоксида циркония с нанесенными катионами меди [19, 20]. Однако достижимый уровень удаления оксидов азота (максимальный составляет около 40 %) все еще недостаточен для их практического применения, и необходима разработка новых типов каталитических систем с повышенной активностью в данных процессах. Это возможно осуществить путем введения в состав активных компонентов металлов платиновой группы, в первую очередь самой платины [16, 27]. Однако на большинстве носителей последняя проявляет высокую селективность в образовании нежелательного продукта восстановления – оксида азота (I) [16, 27], что также представляет серьезную проблему.

Задача удаления оксидов азота из ОГ дизельных двигателей путем селективного восстановления может быть решена, если в качестве восстановителей использовать более реакционноспособные продукты селективного окисления топлива (синтез-газ, олефины, спирты, альдегиды и др.). С их помощью можно эффективно осуществлять восстановление оксидов азота в области температур 100–300 °С такими катализаторами, как металлы платиновой группы на различных носителях (восстановление синтез-газом или водородом [33–40], смесью синтез-газа с олефинами или другими углеводородами на нанесенном серебре [41–44]), самих носителей (цеолитов, анатаза, оксида алюминия и др.) при использовании в качестве восстановителя спиртов и альдегидов [28–32].

На первый взгляд, генерирование на борту автомобиля спиртов и альдегидов путем селективного окисления дизельного топлива достаточно проблематично. Тем не менее проведенные авторами [45] исследования показали, что при использовании в качестве катализаторов платино-родиевых сеток в автотермическом режиме происходит селективное окисление тяжелых УВ в кислородсодержащие соединения при малых (миллисекунды) временах контакта.

Генерирование кислородсодержащих соединений также возможно, если использовать плазменную обработку ОГ, в которые введены пары топлива [46].

Тем не менее наиболее перспективными с точки зрения реализации представляются

технологии, основанные на применении в качестве восстановителей генерируемых на борту автомобиля синтез-газа и олефинов, которые в смеси с водородом и СО могут быть получены в результате селективного окисления дизельного топлива кислородом воздуха в автормических режимах при малых (миллисекунды) временах контакта на блочных катализаторах [45, 47–50]. Это позволит обеспечить компактность реакторов, необходимую для их размещения на борту автомобилей.

Если смесь олефинов может использоваться, главным образом, в стационарном процессе селективного восстановления оксидов азота, то синтез-газ – как в стационарном процессе, так и в периодическом режиме с накоплением оксидов азота на адсорбентах и их последующим восстановлением путем подачи синтез-газа.

Модифицирование углеводородного топлива для оптимизации его сжигания в дизельных двигателях

Водород уже давно рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных топлив для ДВС, как с точки зрения контроля за выбросами, так и работы двигателя [51–53]. Замена части основного углеводородного топлива на водород или синтез-газ приводит к таким положительным эффектам, как повышение мощности и КПД, снижение выбросов УВ, оксидов углерода и дымности. Сжигание водорода также позволяет уменьшить локальные перегревы – одни из основных источников образования оксидов азота в ДВС. Данное направление весьма перспективно, поскольку позволяет работать на ультрабедных смесях, что особенно удобно во время езды по городу, когда требуется относительно малая мощность двигателя. Анализ опубликованных результатов [47, 51–53] позволяет сделать вывод о том, что добавление относительно небольшого количества водорода в дизельный двигатель может приводить к одновременному снижению выбросов оксидов азота и дымности. Применение рециркуляции ОГ – хорошо известный способ снизить выбросы оксидов азота, однако при этом происходит увеличение дымности. Частичная (10–20 %) замена рециркулируемых

газов на водород позволяет нивелировать этот эффект, не влияя на качество сгорания топлива и эффективность работы двигателя.

Еще один перспективный вариант удаления оксидов азота заключается в использовании их для окисления углеродистых материалов – частиц сажи, фиксированных на фильтрах [54–58]. Реокисление образующегося NO в диоксид азота с участием слабосвязанного кислорода катализаторов-адсорбентов придает процессу окисления сажи каталитический характер и снимает проблему обеспечения контакта ее частиц с катализатором. За счет этого становится возможным создание саморегенерирующихся каталитических фильтров, хотя для этого необходимо повышать активность катализаторов [59].

В работе кратко рассматриваются результаты наших исследований в данных направлениях.

НОВЫЕ ТИПЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ТЯЖЕЛЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ В ИЗБЫТКЕ КИСЛОРОДА

Среди перспективных систем, устойчивых к сульфатации в реальных условиях дизельных выбросов, большой интерес представляют катализаторы на основе монтмориллонитовой глины, пилларированной диоксидноциркониевыми столбиками. В качестве комбинированного активного компонента выступали фиксированные на этих столбиках катионы меди, промотированные платиной. Методы синтеза и физико-химические характеристики этих катализаторов детально изложены в работах [60, 61]. Наиболее важные отличительные особенности данных систем: а) высокая (до 400 м²/г) удельная поверхность; б) развитая пористая структура (наличие супермикропор – щелей между алюмосиликатными слоями с высотой “галерей” до 10 Å и развитой сетью транспортных мезопор размером до 50 Å, образованных дефектами стыковки алюмосиликатных слоев); в) высокая (до 700 °С) термическая и гидротермальная стабильность; г) устойчивость к сульфатации, характерной как для алюмосиликатных слоев, так и для наночастиц диоксида циркония. Нанесенный на диоксидноциркониевые столбики смешанный активный компонент ведет себя более

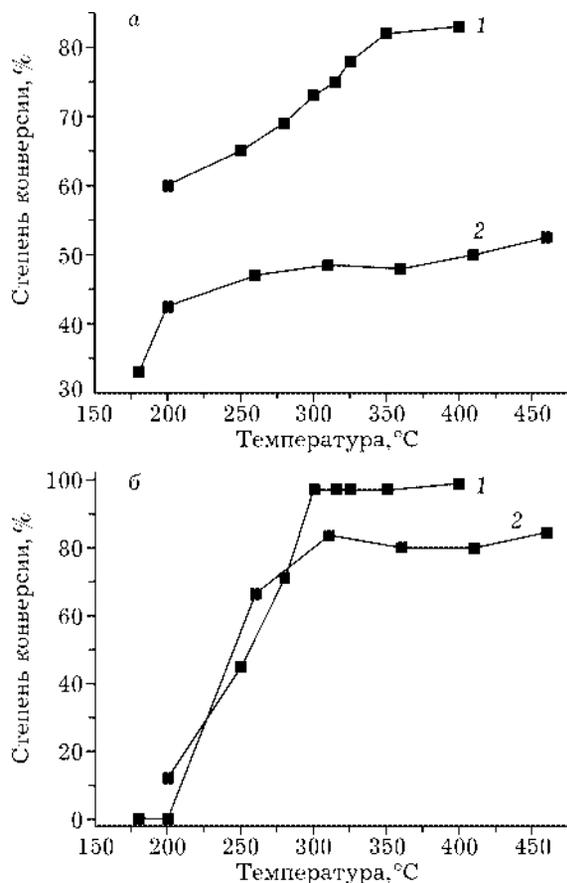


Рис. 1. Температурные зависимости степени конверсии оксидов азота (а) и декана (б) для катализаторов: 1 – 0,2 % Pt + 2,0 % CuO/столбчатая глина, 2 – 0,5 % Pt/Al₂O₃. Состав реакционной смеси: 0,1 % NO + 0,05 % C₁₀H₂₂ + 1 % H₂O + 10 % O₂, нагрузка 30 000 ч⁻¹.

эффективно в реакции селективного восстановления оксидов азота деканом в избытке кислорода и в присутствии воды по сравнению с катализатором Pt/Al₂O₃ при существенно меньшем содержании платины (рис. 1). При этом сопоставимым конверсиям декана для обоих катализаторов отвечают существенно более высокие степени конверсии оксидов азота на образце Cu + Pt/столбчатая глина, особенно в низкотемпературной области. Дополнительное преимущество катализатора на основе столбчатой глины – низкая (не превышающая 10–15 %) селективность по оксиду азота (I), образование которой наблюдается только в области температур 250–300 °С. В то же время для катализатора Pt/Al₂O₃ селективность по N₂O достигает 30 % в более широком (200–300 °С) диапазоне температур.

Увеличение содержания воды и кислорода в смеси способствует повышению степени кон-

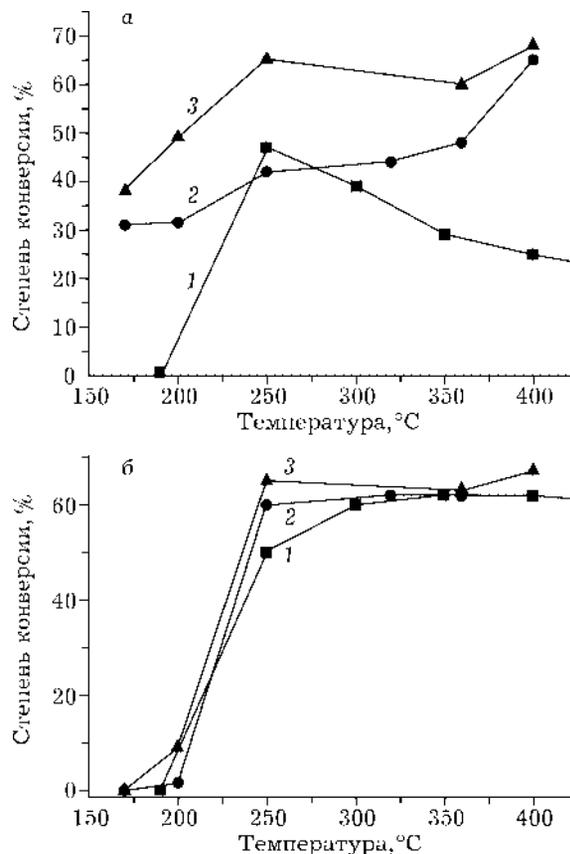


Рис. 2. Влияние концентрации H₂O и O₂ в смеси с 0,1 % NO и 0,05 % C₁₀H₂₂ в He при нагрузке 50 000 ч⁻¹ на степень конверсии оксидов азота (а) и декана (б) для катализатора Pt + Cu/Ca-столбчатая глина: 1 – 10 % H₂O + 2 % O₂, 2 – 1 % H₂O + 10 % O₂, 3 – 10 % H₂O + 10 % O₂.

версии оксидов азота, причем положительный эффект воды проявляется заметнее в области средних температур (~250 °С) (рис. 2). В рамках известных схем механизма реакции СКВ данный эффект можно объяснить ускоренным гидролизом таких интермедиатов, как изоцианаты, и образованием эффективного восстановителя – аммиака [62]. Обращает на себя внимание тот факт, что скорость превращения декана слабо зависит от наличия в смеси воды, что объясняется малой чувствительностью процесса активации УВ на платине к присутствию воды в газовой фазе.

В отличие от катализаторов на основе оксида алюминия [26] сульфатация катализатора путем обработки сульфатом аммония и последующего прокалывания (массовая доля удерживаемой на поверхности серы достигает 1,5 %) приводит не к снижению, а к росту степени превращения оксидов азота и декана (рис. 3). Следовательно, сульфатация способствует более эффективной активации дека-

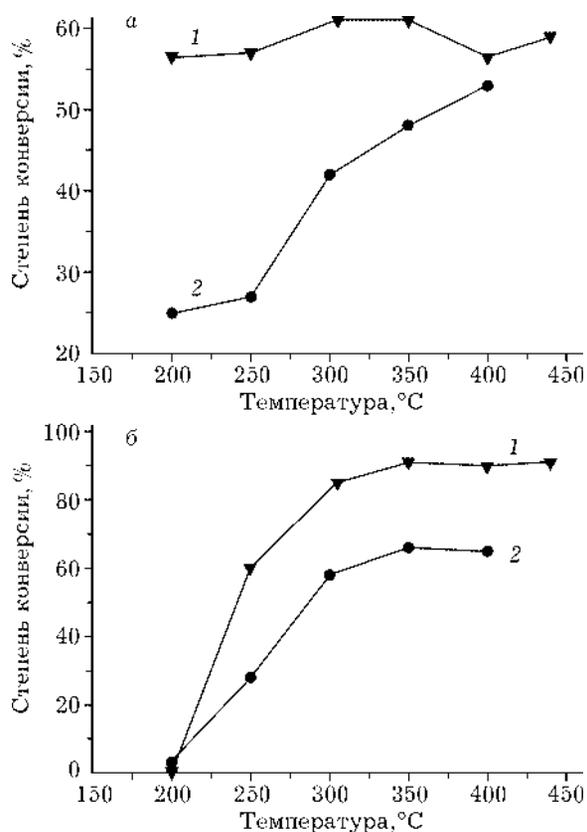


Рис. 3. Влияние сульфатации катализатора 0,3 % Pt + 5 % Cu/ столбчатая глина (массовая доля серы 1,5 %) на степень конверсии оксидов азота (а) и декана (б): 1 - Pt + Cu + SO₄, 2 - Pt + Cu. Состав смеси: 0,1 % NO + 0,05 % C₁₀H₂₂ + 10 % H₂O + 10 % O₂, нагрузка 30 000 ч⁻¹.

на, по-видимому, за счет участия в этой стадии кислых сульфатных групп, локализованных на катионах циркония [20, 21]. В этих условиях повышение эффективности восстановления оксидов азота, возможно, обусловлено снижением прочности связи интермедиатов – нитрит-нитратных комплексов – с поверхностью вследствие конкуренции с более прочносвязанными сульфатами [63] (например, переход от бидентатных или мостиковых нитратов к монодентатным), что повышает их реакционную способность.

При введении диоксида серы в реакционную смесь в количествах, превышающих обычно используемые в таких экспериментах [20, 21], высокий уровень конверсии оксидов азота сохраняется (рис. 4), а при использовании в качестве восстановителя более эффективного реагента – пропилена – возрастает (рис. 5) [61].

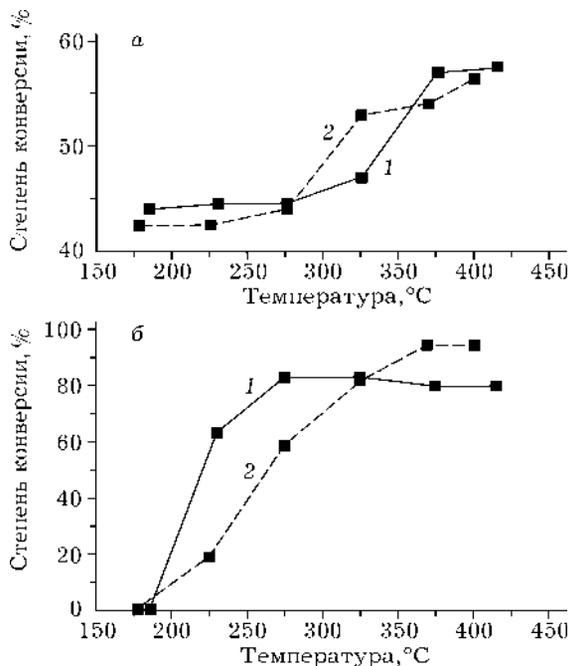


Рис. 4. Влияние присутствия диоксида серы в реакционной смеси на степень конверсии оксидов азота (а) и декана (б) для катализатора Pt + Cu/столбчатая глина: 1 - 0,1 % NO + 0,05 % C₁₀H₂₂ + 10 % H₂O + 10 % O₂, нагрузка 30 000 ч⁻¹; 2 - 0,1 % NO + 0,05 % C₁₀H₂₂ + 10 % H₂O + 10 % O₂ + 300 ppm SO₂, нагрузка 90 000 ч⁻¹.

Нанесение на кордиеритовые носители катализаторов на основе столбчатых глин не приводит к заметному ухудшению их каталитических свойств (рис. 6), хотя высокая степень конверсии достигается при умеренных (около 10 000 ч⁻¹) нагрузках и достаточно высоких температурах. Сопоставимый уровень активности получен для другого перспективного вида активных компонентов – каркасных фосфатов циркония и меди, промотиро-

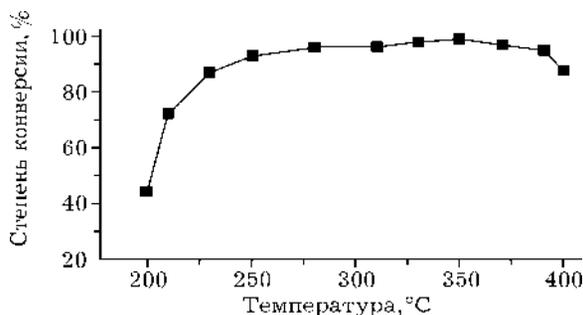


Рис. 5. Температурная зависимость степени конверсии оксидов азота при использовании в качестве восстановителя пропилена при нагрузке 70 000 ч⁻¹ для катализатора Pt + Cu/столбчатая глина. Состав смеси: 0,2 % NO + 0,2 % C₃H₆ + 2,5 % O₂ + 200 ppm SO₂ + 3 % H₂O в N₂.

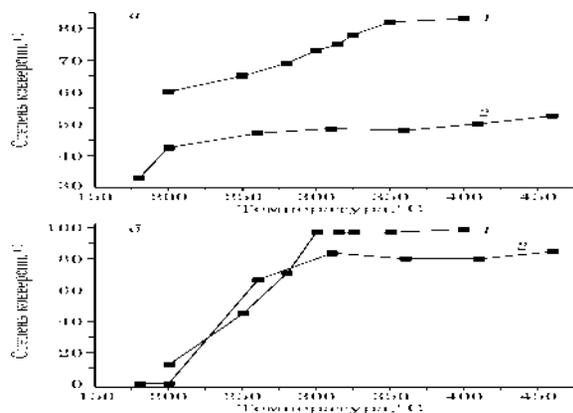


Рис. 6. Температурные зависимости степени конверсии дехана (1) и оксидов азота (2) для катализатора 0.2 % Pt + 2.0 % CuO/столбчатая глина, нанесенного на кордиеритовый микроблок (400 ячеек на один квадратный дюйм). Состав смеси: 0.1 % NO + 0.05 % C₁₀H₂₂ + 10 % H₂O + 10 % O₂, нагрузка 13 000 ч⁻¹.

ванных платиной [23]. Поэтому компоненты дизельного топлива могут использоваться напрямую как восстановители, в первую очередь, для очистки ОГ дизельных двигателей большой мощности, в особенности стационарных. В то же время для мобильного применения желательно конвертировать топливо в более эффективные восстановители, такие как олефины, синтез-газ или их смесь. В связи с этим проблема разработки высокоэффективных компактных генераторов олефинов и синтез-газа из компонентов дизельного топлива становится весьма актуальной.

БЛОЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ КОНТАКТА

Процессы окисления парафинов в синтез-газ

В качестве активных компонентов для данных процессов использовали металлы платиновой группы (в том числе, в сочетании с никелем), нанесенные на сложные оксидные системы со структурами перовскита или флюорита с достаточно высокой подвижностью кислорода решетки. В данной комбинации на металлических компонентах проходила активация УВ путем разрыва связи С–Н, в то время как оксидный носитель обеспечивал дальнейшую трансформацию углеводородных фрагментов за счет взаимодействия с кислородом его решетки и/или гидроксильными/карбонатными группами.

Достаточно детальное описание подходов к дизайну таких компонентов изложено в ряде оригинальных патентов и публикаций [64–70]. Данные активные компоненты наносились на блочные носители разного типа, включая прямоканальные керамические, металлические (на основе фольги из термостабильного сплава), керметные микроканальные и т. д. [64–66, 70–73]. Показано, что для процессов селективного окисления или паровоздушной конверсии жидкого топлива – бензина с высоким (до 40 %) содержанием ароматики, – предпочтительнее использовать катализаторы на теплопроводных металлических носителях, так как они способствуют более эффективному переносу тепла из зоны протекания экзотермических реакций (глубокого окисления УВ) во входной части блока в зону протекания эндотермических реакций (паровой и углекислотной конверсии УВ) в основной части блока. При входной температуре 250–270 °С и времени контакта менее 0.1 с данные катализаторы обеспечивают полную конверсию жидкого топлива в синтез-газ при равновесном составе смеси на выходе [73].

Для бензина при оптимальных соотношениях компонентов во входной смеси (O₂/C = 0.53, H₂O/C = 1.0) конвертированная смесь содержит до 28 % H₂, 17 % CO, 7 % CO₂ в расчете на сухую смесь (остальное – азот). Оптимизация состава активного компонента и состава смеси на входе позволяет избежать образования нежелательного побочного продукта – сажи. Можно предположить, что при наличии большого количества ароматики в использованном бензине катализаторы также будут стабильно работать в процессе получения синтез-газа из дизельного топлива. Использование металлических носителей позволяет разогревать катализаторы путем пропускания электрического тока от автомобильного аккумулятора, что важно для обеспечения быстрого запуска.

Таким образом, с помощью разработанных блочных катализаторов можно эффективно генерировать синтез-газ на борту автомобилей. Использование части ОГ в качестве источника тепла, воды и диоксида углерода [53] позволит повысить энергетическую эффективность генератора и выход водорода без необ-

ходимости оснащать автотранспорт бортовыми запасами дистиллированной воды.

Процессы окисления парафинов в олефины

В автотермическом процессе селективно-го окисления, или окислительного дегидрирования, парафинов в олефины при малых временах контакта вследствие развивающихся во входной части блочного катализатора высоких температур наряду с дегидрированием протекают процессы крекинга [45, 47–50]. Поэтому из тяжелых парафинов и/или ароматики образуется смесь легких парафинов, водорода и оксидов углерода. Если для процессов получения мономеров указанное обстоятельство – это серьезный недостаток, то для процесса селективного восстановления оксидов азота использование смеси олефинов, водорода и СО вполне приемлемо.

Показано, что смешанные каркасные фосфаты циркония и кобальта (или марганца), нанесенные на блочный корундовый носитель сотовой структуры, могут обеспечивать в автотермических режимах высокую (до 70–80 %) конверсию УВ (пропана) в смесь олефинов (пропилена и этилена) с выходом до 50 % при условии, что содержание кислорода во входной смеси отвечает стехиометрии окислительного дегидрирования (пропан/ $O_2 = 2$) [48, 74, 75]. Добавлением воды и CO_2 во входную смесь удается подавить образование оксидов углерода, однако селективность по метану, определяемая процессами крекинга, остается значительной (не менее 10 %).

Привлекательные особенности данных катализаторов – их устойчивость к зауглероживанию и способность поддерживать процесс в автотермическом режиме при входной температуре смеси 300 °С, даже без дополнительного нанесения на них платины. Это выгодно отличает разработанные в Институте катализа СО РАН (Новосибирск) системы от известных аналогов, содержащих до 5 % платины на пенoкорунде [45]. Хотя для УВ тяжелее пропана тестирование цирконийфосфатных катализаторов в процессе окислительного дегидрирования не проводи-

лось, по аналогии с полученными в работе [45] результатами, можно предполагать, что данные системы будут эффективны и в реакциях конверсии дизельного топлива.

Использование ОГ дизельных двигателей в качестве источника кислорода, тепла, воды и CO_2 позволит обеспечить нужный автотермический режим процесса и снизить вероятность протекания нежелательных побочных процессов глубокого окисления и крекинга. Работы в данном направлении в мире практически не проводились, хотя по энергозатратам такие генераторы эффективных восстановителей – олефинов в смеси с синтез-газом – будут значительно более привлекательными по сравнению с такими методами активации топлива, как плазма коронного разряда [46].

КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА СИНТЕЗ-ГАЗОМ

В качестве типичного примера на рис. 7 показаны основные закономерности восстановления оксидов азота синтез-газом в избытке кислорода на катализаторе Pd/ Al_2O_3 . Максимальная эффективность удаления оксидов азота достигается в относительно узком температурном интервале (100–150 °С) при достаточно высокой селективности расходования водорода на восстановление оксидов

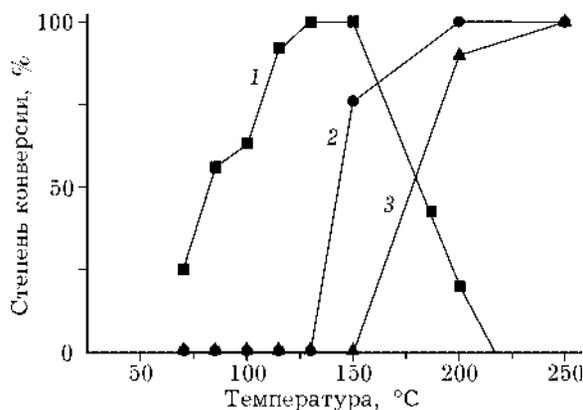


Рис. 7. Температурные зависимости степени конверсии оксидов азота (1), СО (2) и водорода (3) в смеси 0.05 % NO + 0.54 % H_2 + 0.26 % CO + 10 % O_2 в He на катализаторе Pd/ Al_2O_3 . Нагрузка 120 000 ч⁻¹.

азота. При более высоких температурах полное превращение синтез-газа приводит к снижению эффективности восстановления до нуля.

Полученные результаты в основном согласуются с опубликованными данными по каталитическим свойствам сходных систем [37–40]. Развитие исследований в данном направлении должно включать оптимизацию состава активного компонента (с целью повышения эффективности его работы в реальных условиях ОГ дизельных двигателей и расширения температурной области эффективной работы) и методов его нанесения на блочные носители разного типа, а также параметров самого процесса восстановления оксидов азота, который может быть реализован в стационарном и в периодическом (более эффективном) режиме [33].

ВВЕДЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА В ДВИГАТЕЛЬ ВМЕСТЕ С ОСНОВНЫМ ТОПЛИВОМ ИЛИ ВМЕСТО НЕГО

Разработанные в ИК СО РАН генераторы синтез-газа (ГСГ) испытаны на стенде Тольяттинского государственного университета в составе системы двигатель ВАЗ-2111 – ГСГ. Эффективность рабочего процесса ДВС, оцененная по количеству подведенной с топливом теплоты, при его работе на чистом синтез-газе и на нагрузочных режимах при добавлении его к основному топливу (в количестве до 60 %) повышается: на холостом ходу – на 20 %, при нагрузочных режимах – на 7–10 %. С помощью генератора синтез-газа можно обеспечить работу двигателя ВАЗ-2111 на топливных смесях, обедненных до коэффициента избытка воздуха λ , равного 3. В обедненных смесях при добавлении синтез-газа содержание оксидов азота может быть снижено до 20 ppm [76]. При сильном обеднении смесей выброс УВ может несколько увеличиваться, однако эта проблема легко решается с помощью простой окислительной каталитической очистки.

По аналогии с известными публикациями [47, 61–63, 77] данный подход успешно применен и в отношении дизельных двига-

телей. Так, при испытаниях на стендах НАМИ показано, что дизель устойчиво работает даже при полной замене жидкого топлива на синтез-газ, что также обеспечивает снижение в несколько раз выбросов оксидов азота (до ≈ 50 ppm).

СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ – КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ САЖИ С УЧАСТИЕМ ДИОКСИДА АЗОТА

В качестве таких оксидов использовались дисперсные оксиды со структурами перовскита (допированные церием, висмутом, стронцием, железом или их комбинацией, а также манганитом лантана) или флюорита (церий-циркониевый твердый оксидный раствор, допированный катионами марганца, кобальта, висмута, ниобия, кальция), синтезированные по методу Пекини [67, 78–80]. Кроме того, поверхность данных оксидов дополнительно модифицировалась нанесением платины. Для исследований брали образец сажи дизельного двигателя городского автобуса “Икарус”.

Установлено, что температура начала реакции окисления сажи воздухом, катализируемой данными системами, достаточно низкая (270–400 °C) и снижается на 50–100 °C при добавлении NO_2 в смесь с кислородом. Большая подвижность кислорода поверхности в манганитах, особенно допированных висмутом [79, 80], способствует началу реакции окисления сажи чистым кислородом при пониженных температурах. Как следует из рис. 8, для последней системы продукты реакции – вода и CO_2 – появляются при температурах выше 150 °C, а в термопрограммированном режиме наблюдается увеличение концентрации NO и NO_2 в газовой фазе.

Согласно известным концепциям [56–58, 81], в данной области температур начало реакции окисления сажи сопряжено с распадом накопленных на поверхности катализаторов нитрит-нитратных комплексов, сопровождаемым выделением оксидов азота и образованием реакционноспособных форм поверхностного кислорода. Именно эти формы кислорода, по-видимому, инициируют процесс окисления углеводородной части сажи

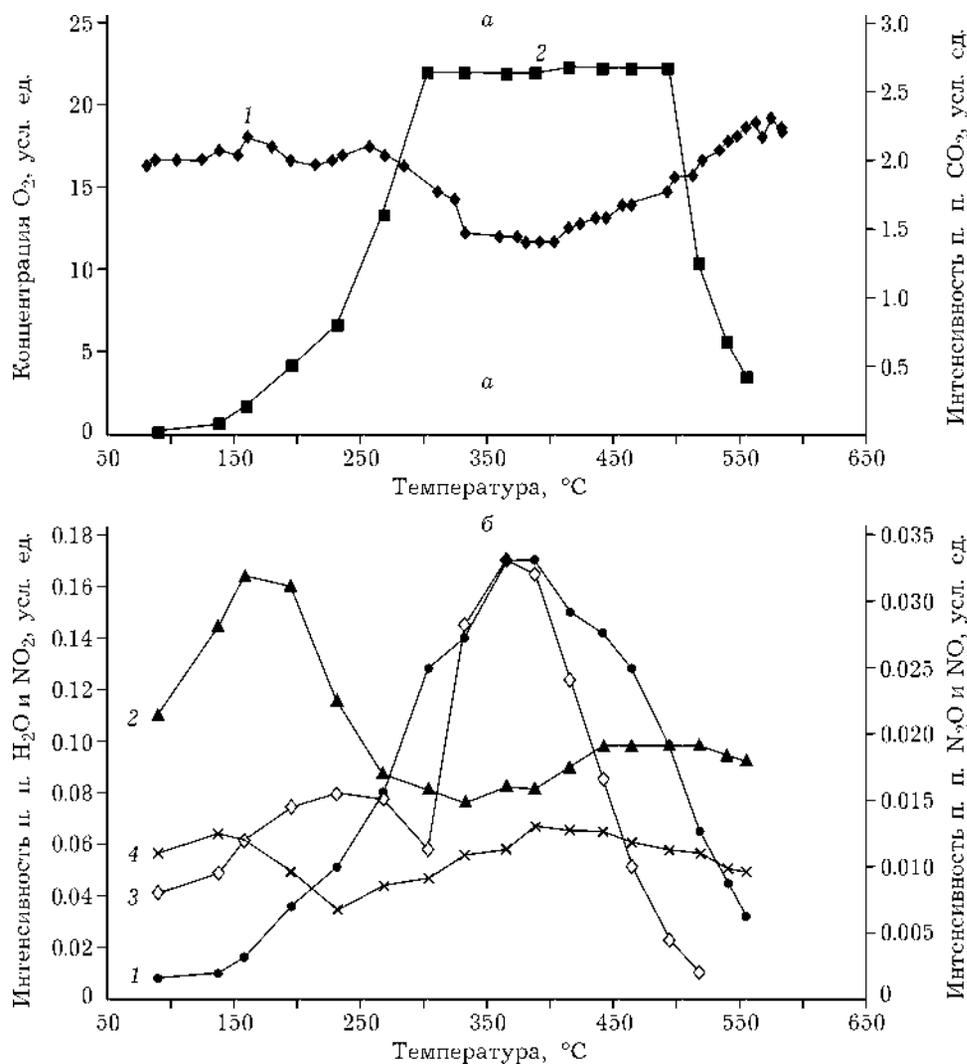


Рис. 8. Зависимости концентрации кислорода и интенсивности полос поглощения (п. п.) CO_2 , изменения интенсивности п. п. воды, NO_2 , NO , N_2O на выходе из реактора в процессе температурно-программированного окисления сажи смесью 10.5 % O_2 + 0.5 % NO_2 + N_2 , полученные на образце манганита лантана, допированного висмутом (навеска образца приготавливалась легким перемешиванием 300 мг катализатора и 30 мг сажи): а – O_2 (1) и CO_2 , 2360 cm^{-1} (2); б – H_2O , 3730 cm^{-1} (1); NO_2 , 1630 cm^{-1} (2); N_2O , 2210 cm^{-1} (3); NO , 1900 cm^{-1} (4).

при низких температурах [81] вследствие образования кислородсодержащих поверхностных групп.

Несмотря на избыток кислорода в газовой фазе, в процесс окисления сажи вовлекается и NO_2 из газовой фазы, что следует из снижения концентрации данного компонента и повышения концентрации N_2O с ростом температуры. Начиная с 250–300 °C, наряду с NO_2 в процесс окисления сажи вовлекается и кислород газовой фазы. Однако интенсивное образование N_2O , коррелирующее с выделением воды и CO_2 и при повышенных температурах, свидетельствует о том, что оксиды азота

участвуют в окислении сажи и в высокотемпературной области. Можно полагать, что оксиды азота восстанавливаются более глубоко, до образования молекулярного азота. Чтобы подтвердить данное предположение, необходимо провести специальные эксперименты со смесями, не содержащими азота в качестве разбавителя.

Нанесение платины на поверхность манганитов приводило к относительно заметному (на 50 °C) снижению начала температуры интенсивного окисления сажи только для манганита лантана, допированного железом. Учитывая достаточно высокую адсорб-

ционную емкость катализаторов на основе дисперсных смешанных оксидов по оксидам азота (до $1 \text{ см}^3 \text{ NO}$ (н. у.) при $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$), системы на основе манганита лантана, как и других перовскитов, могут использоваться в качестве компонентов сажевых фильтров ОГ дизельных двигателей, как с периодической регенерацией, так и пассивного типа, обеспечивающих удаление оксидов азота и частиц дыма [54–58, 82–84].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показывает, что использование различных каталитических процессов для очистки ОГ дизельных двигателей от оксидов азота открывает перспективы успешного решения данной проблемы. Наиболее радикальным подходом представляется полная или частичная замена дизельного топлива синтез-газом, получаемым в компактных генераторах на борту автомобилей. В этом плане разработанные в Институте катализа блочные катализаторы и генераторы синтез-газа служат основой для проведения необходимых стендовых и ходовых испытаний.

Наряду с данной технологией, достаточно привлекательными остаются подходы, связанные с использованием каталитических методов для очистки ОГ дизельных двигателей от оксидов азота путем селективного каталитического восстановления дизельным топливом или продуктами его селективного окисления в компактных генераторах (синтез-газом, олефинами или их смесью).

Прогресс в развитии данных методов определяется успехами в разработке новых высокоактивных, селективных и устойчивых в реальных условиях осуществления каталитических процессов материалов, таких, например, как устойчивые к сульфатации пилларированные диоксидом циркония ультрамикрорпористые глины.

Для процесса восстановления оксидов азота синтез-газом или его смесью с олефинами высокой активностью в области низких температур обладают нанесенные металлы платиновой группы. Исследования в данной области должны быть направлены на расширение температурной области селективного вос-

становления оксидов азота путем модифицирования свойств носителей и характеристик нанесенных металлов. Флюорито- и перовскитоподобные сложные оксидные системы, устойчивые к сульфатации и способные активировать окисление сажи за счет адсорбции и активации NO с образованием высокорреакционноспособного диоксида NO_2 , могут быть эффективно использованы в сажевых фильтрах разного типа для одновременного удаления частиц дыма и оксидов азота.

Данная работа поддерживалась ИНТАС (проект № 97-11720), РФФИ (проект № 04-03-32985), РФФИ–ИНТАС (№ 97-03-71046), МНТЦ (№ 2529) и Интеграционными проектами 39 и 8.23 СО РАН.

Авторы выражают признательность всем сотрудникам Института катализа СО РАН и других организаций (Института химической физики РАН, МГУ, Института нефтехимического синтеза РАН, НАМИ, Тольяттинского политехнического университета, ВНИИЭФ и др.), принявшим участие в выполнении отдельных частей данной программы работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 H. Shinjoh, N. Takahashi, K. Yokota and M. Sugiura, *Appl. Catal. B.*, 15 (1998) 189.
- 2 N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima *et al.*, *Catal. Today*, 27 (1996) 63.
- 3 E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg *et al.*, *Catal. Lett.*, 66 (2000) 71.
- 4 L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova and E. Tronconi, *J. Catal.*, 204 (2001) 175.
- 5 J.-M. Clacens, R. Montiel, H. Kochkar *et al.*, *Appl. Catal. B.*, 53 (2004) 1.
- 6 P. Kočn, M. Marek, M. Kubiček *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 97 (2004) 131.
- 7 T. Kanazawa, *Catal. Today*, 96 (2004) 171.
- 8 M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 23.
- 9 Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal. B.*, 2 (1993) 239.
- 10 T. Inui, T. Hirabayashi and S. Iwamoto, *Catal. Lett.*, 27 (1994) 267.
- 11 L. Li, J. Chen, Sh. Zhang *et al.*, *J. Catal.*, 228 (2004) 12.
- 12 M. Ogura, Y. Sugiura, M. Hayashi and E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, 42 (1996) 185.
- 13 M. Shelef, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 209.
- 14 S. Matsumoto, *Catal. Today*, 29 (1996) 43.
- 15 R. Burch and P. J. Millington, *Ibid.*, 26 (1995) 185.
- 16 R. Burch and D. Ottery, *Appl. Catal. B.*, 9 (1996) L19.
- 17 K. A. Bethke, D. Alt and M. C. Kung, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 37.
- 18 D. Pietrogiacomini, D. Sannino, S. Tuti *et al.*, *Appl. Catal. B.*, 21 (1999) 141.
- 19 G. Delahay, E. Ensuque, B. Coq and F. Figueras, *J. Catal.*, 175 (1998) 7.

- 20 F. Figueras, B. Coq, E. Ensuque *et al.*, *Catal. Today*, 42 (1998) 117.
- 21 J. Pasel, V. Speer, Ch. Albrecht *et al.*, *Appl. Catal. B.*, 25 (2000) 105.
- 22 K. Shimizu, A. Satsuma and T. Hattori, *Catal. Surv. Jpn.*, 4 (2000) 115.
- 23 В. А. Садыков, В. В. Лунин, А. Я. Розовский, В. А. Матьшак, В сб.: Зеленая химия в России, Под ред. В. В. Лунина, П. Тундо, Е. С. Локтева, Изд-во МГУ, Москва, 2004, с. 64.
- 24 A. Keshavaraja, X. She and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B.*, 27 (2000) L1.
- 25 N. Li, A. Wang, X. Wang *et al.*, *Ibid.*, 48 (2004) 259.
- 26 K. Sato, T. Yoshinari, Y. Kintaichi *et al.*, *Ibid.*, 44 (2003) 67.
- 27 G. Corro, J. L. G. Fierro, R. Montiel *et al.*, *Ibid.*, 46 (2003) 307.
- 28 M. Haneda, Y. Kintaichi and H. Hamada, *Ibid.*, 31 (2001) 251.
- 29 M. Tabata, H. Tsuchida, K. Miyamoto *et al.*, *Ibid.*, 6 (1995) 169.
- 30 L. F. de Mello, M. A. S. Baldanza, F. B. Noronha and M. Schmal, *Catal. Today*, 85 (2003) 3.
- 31 S. G. Masters and D. Chadwick, *Appl. Catal. B.*, 23 (1999) 235.
- 32 B. Wen, Y. H. Yeom, E. Weitz and W. M. H. Sachtler, *Ibid.*, 48 (2004) 125.
- 33 M. Machida and S. Ikeda, *J. Catal.*, 227 (2004) 53.
- 34 M. Machida, D. Kurogi and T. Kijima, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3165.
- 35 G. Qi, R. T. Yan and L. T. Thompson, *Appl. Catal. A.*, 259 (2004) 261.
- 36 C. N. Costa, V. N. Stathopoulos, V. C. Belessi and A. M. Efstathiou, *J. Catal.*, 197 (2001) 350.
- 37 T. Nanba, C. Kohno, S. Masukawa *et al.*, *Appl. Catal. B.*, 46 (2003) 353.
- 38 Y.-W. Lee and E. Gulari, *Catal. Commun.*, 5 (2004) 499.
- 39 N. Macleod and R. M. Lambert, *Appl. Catal. B.*, 46 (2003) 483.
- 40 N. Macleod, R. Cropley, J. M. Keel and R. M. Lambert, *J. Catal.*, 221 (2004) 20.
- 41 S. Satokawa, *Chem. Lett.*, (2000) 294.
- 42 S. Satokawa, J. Shibata, K. Shimizu *et al.*, *Appl. Catal. B.*, 42 (2003) 179.
- 43 J. Shibata, K. Shimizu, S. Satokawa *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 2154.
- 44 M. Richter, U. Bentrup, R. Eckelt *et al.*, *Appl. Catal. B.*, 51 (2004) 259.
- 45 R. P. O'Connor, E. J. Klein, D. Henning and L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A.*, 238 (2003) 29.
- 46 H. Dorai, K. Hassouni and M. Kushner, *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) 6060.
- 47 A. Tsolakis and A. Megaritis, *Int. J. Hydr. Energy*, 29 (2004) 1409.
- 48 S. N. Pavlova, V. A. Sadykov, Yu. V. Frolova *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 91 (2003) 227.
- 49 V. A. Sadykov, S. N. Pavlova, N. F. Saputina *et al.*, *Catal. Today*, 61 (2000) 93.
- 50 V. A. Sadykov, S. N. Pavlova, N. F. Saputina *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 B (2000) 1907.
- 51 S. O. Akansu, Z. Dulger, N. Kahraman and T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydr. Energy*, 29 (2004) 1527.
- 52 T. D'Andrea, P. F. Henshawa, D. S.-K. Ting, *Ibid.*, 29 (2004) 1541.
- 53 A. Tsolakis, A. Megaritis and M. L. Wyszynski, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1464.
- 54 S. J. Jelles, R. R. Krul, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Catal. Today*, 53 (1999) 623.
- 55 S. Kureti, W. Weisweiler and K. Hizbullah, *Appl. Catal. B.*, 43 (2003) 281.
- 56 J. Oi-Uchisawa, S. Wang, T. Nanba *et al.*, *Ibid.*, 44 (2003) 207.
- 57 E. Cauda, D. Fino, G. Saracco and V. Specchia, *Topics Catal.*, 30/31 (2004) 299.
- 58 A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul *et al.*, *Appl. Catal. B.*, 51 (2004) 9.
- 59 D. Fino, P. Fino, G. Saracco and V. Specchia, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 951.
- 60 V. A. Sadykov, T. G. Kuznetsova, V. P. Doronin *et al.*, *Chemistry for Sustainable Development*, 11 (2003) 249.
- 61 V. A. Sadykov, T. G. Kuznetsova, V. P. Doronin *et al.*, *Topics Catal.*, 32 (2005) 29.
- 62 В. А. Садыков, В. В. Лунин, В. А. Матьшак и др., *Кинетика и катализ*, 44 (2003) 412.
- 63 M. Kantcheva and A. S. Vakkasoglu, *J. Catal.*, 223 (2004) 352.
- 64 Пат. 2144844 РФ, 1997.
- 65 Пат. 2204434 РФ, 2003.
- 66 Пат. 2234978 РФ, 2003.
- 67 V. A. Sadykov, T. G. Kuznetsova, G. M. Alikina *et al.*, *Catal. Today*, 93–95 (2004) 45.
- 68 V. Sadykov, V. Lunin, T. Kuznetsova *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 147 (2004) 241.
- 69 T. G. Kuznetsova, V. A. Sadykov, S. A. Veniaminov *et al.*, *Catal. Today*, 91–92 (2004) 161.
- 70 С. Н. Павлова, В. А. Садыков, И. И. Боброва и др., *Катализ. пром-сть*, спец. вып. (2004) 12.
- 71 S. Pavlova, S. Tikhov, V. Sadykov *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 147 (2004) 223.
- 72 S. N. Pavlova, N. N. Sazonova, J. A. Ivanova *et al.*, *Catal. Today*, 91–92 (2004) 299.
- 73 L. Bobrova, I. Zolotarskii, V. Sadykov *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 107 (2005) 171.
- 74 В. А. Садыков, С. Н. Павлова, Г. В. Заболотная и др., *Кинетика и катализ*, 42 (2001) 432.
- 75 V. A. Sadykov, S. N. Pavlova, Yu. V. Frolova *et al.*, in: Book of Ext. Abstr. 4 World Congr. Oxidative Catalysis, vol. 1, pp. 151–154.
- 76 Пат. 2240437 РФ, 2003.
- 77 M. S. Kumar, A. Ramesh and B. Nagalingam, *Int. J. Hydr. Energy*, 28 (2003) 1143.
- 78 T. G. Kuznetsova, V. A. Sadykov, E. M. Moroz *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 143 (2002) 659.
- 79 V. A. Sadykov, N. N. Bulgakov, V. S. Muzykantov *et al.*, Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems, in N. Orlovskaya and N. Browning (Eds.), Kluwer Acad. Publ., Boston *etc.*, 2004, p. 49.
- 80 Т. Г. Кузнецова, В. А. Садыков, В. А. Матьшак и др., Сб. тез. 1 Всерос. конф. "Химия для автомобильного транспорта", Новосибирск, 27–30 октября 2004 г., с.?
- 81 A. Setiabudi, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B.*, 50 (2004) 185.
- 82 Y. Zhang-Steenwinkel, L. M. van der Zande and A. Blik, Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems, in N. Orlovskaya and N. Browning (Eds.), Kluwer Acad. Publ., Boston *etc.*, 2004, p. 131.
- 83 Y. Teraoka, K. Kanada and S. Kagawa, *Appl. Catal. B.*, 34 (2001) 73.
- 84 D. Fino, P. Fino, G. Saracco and V. Specchia, *Ibid.*, 43 (2003) 243.