

2. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М.: Изд. АН СССР. 1960.
3. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: МИР. 1968.
4. Ohta, Y., and Takahashi, H. In: Dynamics of Flames and Reactive Systems (Ed. by J. R. Bowen et al.), Progress in Astronautics and Aeronautics Ser., NY, AIAA Inc., 1984, Vol. 95, p. 236.
5. Topps, J. E. C., and Townend, D. T. A. Trans. Far. Soc. 1946, Vol. 42, p. 345.
6. Ohta, Y., and Takahashi, H. In: Flames, Lasers and Reactive Systems (Ed. by J. R. Bowen et al.), Progress in Astronautics and Aeronautics Ser., NY, AIAA Inc., 1983, Vol. 88, p. 38.
7. Басевич В. Я., Веденеев В. И. и др. // Химическая физика, 1999. Т. 18, № 6. С. 40.
8. Басевич В. Я., Веденеев В. И. и др. // Химическая физика, 2000. Т. 19, № 11. С. 94.
9. Basevich, V. Ya. Chemical kinetics in the combustion processes. In: Handbook of heat and mass transfer. V. 4 (Ed. N.Chermisinoff), Houston: Gulf. 1990, p. 769.

*А.Р. Кульчицкий, А.Н. Гоц, С.М. Фролов*  
(Россия, Владимир. ФГУП НИКТИД, ВлГУ, Москва. ИХФ РАН)

### **УЛУЧШЕНИЕ СТАРТОВЫХ КАЧЕСТВ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ**

Нейтрализаторы – устройства, в которых реализуется способность вредных компонентов отработавших газов (ОГ) окисляться или восстанавливаться до безвредных  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ . Среди каталитических, термических и жидкостных наибольшее распространение нашли первые. В последнее время стал все более широко применяться и новый тип нейтрализатора – адсорбционный.

Оценка функциональных качеств (или как часто называют – эффективности) нейтрализаторов производится по трем показателям: селективности, активности и стартовым качествам. Селективность определяется

© Кульчицкий А.Р., Гоц А.Н.,  
Фролов С.М., 2003

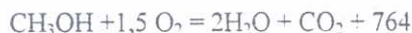
направленностью воздействия на те или иные компоненты. Активность  $\eta_{\text{нп}}$ , т.е. степень влияния на те или иные компоненты, оценивается отношением разницы концентраций вредного вещества (ВВ) до нейтрализатора  $W_{\text{д}}$  и после нейтрализатора  $W_{\text{н}}$  к концентрации компонента до нейтрализатора  $W_{\text{д}}$ . Стартовые качества оцениваются по времени достижения максимальной активности с момента холодного запуска (старта) двигателя. При этом под "холодным стартом" понимается запуск двигателя после выдержки автомобиля в течение 12...36 ч при постоянной температуре окружающей среды в диапазоне 20...30°C. Однако в зависимости от климатических условий указанный температурный диапазон может быть от минус 30 до плюс 30°C. Кроме оценки нейтрализаторов по функциональным показателям, проводится оценка их ресурса. Согласно нормативным требованиям нейтрализаторы должны сохранять свою эффективность в течение 80.000 км (для легковых автомобилей) или 160.000 км (для грузовых автомобилей). Требования к каталитическим нейтрализаторам регламентируются Правилами ЕЭК ООН №103.

Ужесточение требований к экологическому уровню автотранспортных средств обуславливает развитие методов дополнительной обработки отработавших газов с целью значительного сокращения содержания в них вредных веществ. Так, ранее при измерении содержания ВВ в ОГ автотранспортных средств в течение первых 40 с измерения не проводились. Но в настоящее время цикл измерения начинается сразу же после запуска двигателя. И именно в течение первых 40...70 с происходит основной выброс продуктов неполного сгорания.

Данное обстоятельство привело к разработке различных методов улучшения стартовых качеств каталитических нейтрализаторов за счет обеспечения ускоренного их прогрева до рабочей температуры. Например, электрический нагрев нейтрализатора (ЕНС – Electrically Heated Catalytic Converter) и система ускоренного окисления ОГ (REPO – Rapid Exhaust Port Oxidation). Система ЕНС обеспечивает снижение удельного выброса СО и СН в 3,0...3,5 раза. Требуемая мощность для ее функционирования – не менее 2 кВт. В отличие от нее система REPO основана на подаче в выпускной коллектор и сжигании в нем обогащенной смеси. Это обеспечивает подачу в нейтрализатор ОГ с гораздо более высокой температурой, чем температура отработавших газов на выходе из цилиндра, и вывод на рабочий режим нейтрализатора за время, не более 15 с.

Повышение температуры активного элемента нейтрализатора возможно за счет впрыскивания в поток ОГ не только топлива, но и других реагентов с целью обеспечения химического разогрева (без применения открытого пламени). Окисление реагентов происходит с выделением тепла вследствие экзотермической реакции. Так, окисление одного моля мета-

нола дает 764 кДж теплоты (что соответствует 18,9 кДж при расходе 1 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):

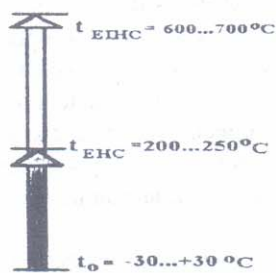


При расходе метанола в количестве 50 мл/мин будет обеспечено тепловыделение в размере 15,7 кВт. В качестве подобных энергоносителей могут использоваться и другие вещества (таблица).

**Характеристики реагентов, применяемых для химического разогрева активного элемента нейтрализаторов**

Реагент	Температура, °С			Низшая теплотворная способность, кДж/кг
	замерзания	кипения	воспламенения	
Метанол	-98,0	64,1	463,9	23,889
Этанол	-114,1	78,5	422,3	23,434
Диметоксиметан	-105,0	41,0	237,1	25,565
Триметоксиметан		101,0		22,926
Метил	-99,8	31,5	456,0	16,275
Этиловый эфир	-116,3	34,6	180,0	36,744

Подобный метод более эффективен, чем электроразогрев, поскольку обеспечивает достижение необходимой температуры в более короткий промежуток времени – за 2...3 с против 10...15 с. Однако, как и любая химическая реакция, скорость этой реакции зависит от начальной температуры. Поскольку данная система применяется только для условий “холодного старта”, то начальная скорость тепловыделения мала. Поэтому реакция химического разогрева инициируется электроразогревом – так называемая двухступенчатая система: Electrically Initiated Chemical Heated Catalyst – EICHС (рис.1).



**Рис. 1. Схема применения двухступенчатой системы разогрева нейтрализатора: I ст. - электрическое инициирование, II ст. - химический разогрев**

Сравнение эффективности различных методов ускоренного разогрева активного элемента каталитического нейтрализатора показывает существенное превосходство метода EHC.

Для повышения эффективности нейтрализации применяют и адсорберы, они работают на принципе поглощения (адсорбции) вредных веществ за определенное время. При создании нужных условий обеспечивается десорбция поглощенных ВВ, которые далее поступа-



ют в основной нейтрализатор, где и подвергаются соответствующей обработке. В качестве поглотителей в адсорберах используют цеолиты (на базе, например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и благородные металлы (например, Pt).

Углеводороды адсорбируются благодаря пониженной температуре ОГ в начальный период работы ДВС. При дальнейшем повышении температуры происходит процесс десорбции углеводородов. Но этой температуры уже хватает для их окисления (рис.3). Такие системы позволяют за первые 70 с работы двигателя обеспечить снижение выбросов CO и  $\text{C}_n\text{H}_m$  на 70 и 50%, соответственно.

Необходимость разработки адсорберов для оксидов азота обусловлена тем, что и дизели, и бензиновые двигатели (особенно это касается двигателей с впрыскиванием бензина в камеру сгорания) основную долю времени работают на обедненных смесях, т.е. с повышенным содержанием кислорода. Поскольку на этих режимах состав смеси не является стехиометрическим, то активность нейтрализаторов по оксидам азота резко падает (рис.4).

В качестве вещества, поглощающего оксиды азота при избытке кислорода в ОГ, используют щелочи и оксиды щелочноземельных металлов.

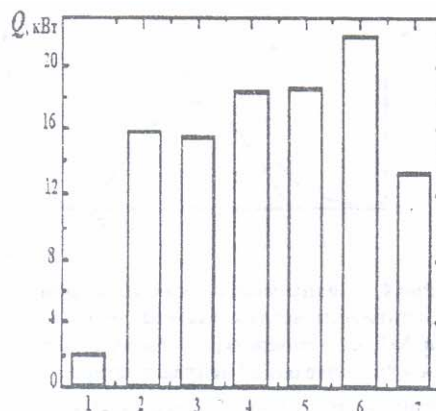


Рис. 2. Эффективность разогрева нейтрализатора в зависимости от способа разогрева и вида реагента (при их расходе 50 мл/мин): 1 – электроразогрев (ЭНС); остальные – ЕИНС в случае применения различных химических веществ: 2 – метанол, 3 – этанол, 4 – диметоксиметан, 5 – триметоксиметан, 6 – этил-эфир, 7 – метил

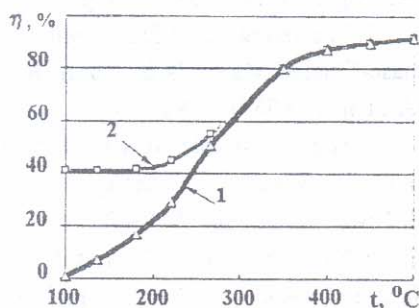


Рис.3. Зависимость активности каталитического нейтрализатора по углеводородам в зависимости от температуры ОГ: при отсутствии (1) и наличии (2) адсорбера углеводородов

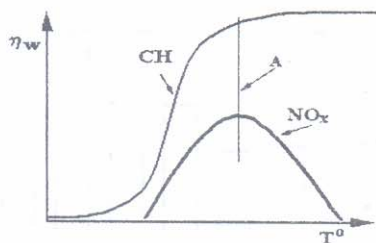


Рис.4. Зависимость максимальной активности нейтрализатора по  $C_nH_m$  и  $NO_x$  от температуры. Обозначение: А - "рабочее окно" нейтрализатора при температуре ОГ около  $450^\circ C$  – до 85% снижения выбросов  $NO_x$ ; при повышении и понижении температуры отработавших газов на  $100^\circ C$  эффективность падает на 10...15%.

В этом случае оксиды азота образуют термостабильные нитраты. При переходе двигателя на работу на обогащенной смеси в ОГ повышается содержание суммарных углеводородов. И процесс восстановления  $NO_x$  происходит при их взаимодействии с углеводородами в присутствии таких катализаторов как медь, кобальт и цеолиты-алюмосиликаты. Наибольшая эффективность этого метода -

при температуре ОГ около  $450^\circ C$  – до 85% снижения выбросов  $NO_x$ ; при повышении и понижении температуры отработавших газов на  $100^\circ C$  эффективность падает на 10...15%.

#### Библиографический список

1. Using On-board Fuel Reforming by Partial Oxidation to Improve SI Engine Cold-Start Performance and Emissions. K. D. Isherwood, J.-R. Linna, P. J. Loftus. - SAE Paper 980939, 1998. – 11 p.
2. The Effect of an Oxidation Catalyst on Cold Start Diesel Emissions in the First 120 Seconds of Running. A. Blackwood, D. Tidmarsh, M. Willcock - SAE Paper 980193, 1998. – 10 p.
3. Improving Cold-Start Functioning of Catalytic Converters by Using Phase-Change Materials E. Korin, R. Reshef, D. Tshernichovesky, E. Sher. - SAE Paper 980671, 1998. – 9 p.
4. Highly Durable  $NO_x$  Reduction System and Catalysts for  $NO_x$  Storage Reduction System. T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, T. Sugaya, K. Ueda, M. Niwa. - SAE Paper 980932, 1998. – 8 p.
5. Development of Catalyst for Diesel Engine. H. Ueno, T. Furutani, T. Nagami, N. Aono, H. Goshima, K. Kasahara. - SAE Paper 980195, 1998. – 8 p.