

Kipufogógáz-utánkezelés

Cikksorozatunk első részében a katalizátorokkal kapcsolatos néhány általános fogalmat tisztáztunk, most a dízelmotorok kipufogógáz-tisztítására használt különféle katalizátorok közül a nitrogén-oxidok redukálására szolgáló két típus, a NO_x -tároló katalizátor és az SCR-katalizátor működését vesszük szemügyre.

A benzinüzemű motorok számára jól bevált hármastároló katalizátorok $\lambda=1$ esetén működnek megfelelően, ezért dízelmotoroknál nem alkalmasak. A jellemzően légszegényen működő dízelmotoroknál a NO_x csökkentése ezzel a típussal nem lehetséges, mert a kipufogógázban lévő CO és HC nem a NO_x oxigénjével lép reakcióba, hanem a kipufogógáz maradék oxigénjével. A CO és a HC mennyiségének csökkentése a dízel kipufogógázban egy oxidációs katalizátorral megoldható, de a NO_x eltávolítása oxigén jelenlétében alapvetően két módon, nitrogén-oxid-tároló katalizátorral vagy ún. SCR-katalizátorral lehetséges.

A belső keverékképzés miatt a dízelmotor-részecske emissziója lényegesen nagyobb mértékű, mint a hagyományos égési eljárással működő Otto-motoroké. Ezért itt részecskeszűrő alkalmazására is szükség lehet, ezekkel a szerkezetekkel cikksorozatunk későbbi részében foglalkozunk.

NO_x -tároló katalizátor

A NO_x -tároló katalizátor (NSC – NO_x Storage Catalyst) két lépésben bontja le a nitrogén-oxidokat:

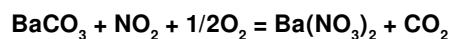
- tárolási folyamat, amelyben a szegény kipufogógázból a nitrogén-oxidokat a katalizátor tároló komponensei átmenetileg megkötik,
- regeneráció, periodikusan ismétlődő folyamat, amelynek során a dús kipufogógázban megtörténik a nitrogén-oxidok eltávolítása és átalakítása.

A töltődési fázis a motor üzemállapotától függően 30–300 s időtartamú, a regeneráció 2–10 s-ig tart.

A nitrogén-oxid-tárolás folyamata

A katalizátor kémiai anyagai nagy affinitást mutatnak a NO_2 iránt, azzal erős, de kémiailag visszafordítható kötést létesítenek. Erre a célra alkáli- és alkáli földfémek oxidjai és karbonátjai alkalmasak. Itt a hőmérsékleti viszonyoknak megfelelően főleg bárium-karbonátot (BaCO_3) használnak. Ebben a folyamatban azonban a NO nem, csak a NO_2 tárolható el, ezért a kipufogógáz NO-tartalmát egy előbb elhelyezett oxidációs katalizátorban NO_2 -vé kell alakítani.

A tárolási folyamatban a NO_2 és a kipufogógázban lévő oxigén reakcióba lép a bárium-karbonáttal:



A nitrogén-dioxid tárolása ezen a módon azonban csak egy, az anyagminőségtől meghatározott hőmérséklet-tartományban, kb. 250–450 °C között mehet végbe optimálisan. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten a reakció túlzottan lassú, magasabb hőmérsékleten pedig a nitrogén-dioxid nem stabil. Az NSC-katalizátorok azonban alacsony hőmérsékleten is rendelkeznek némi tárolóképeséssel, ami az indítási – bemelegedési folyamatban előálló nitrogén-oxidokat megfelelő mértékben képes megkötöni.

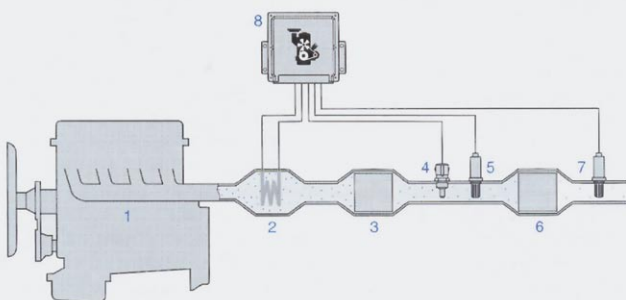
Az eltárolt NO_2 mennyiségével arányosan a katalizátor tárolóképesége azonban csökken, a NO_2 -kibocsátás növekszik, ezért fontos a túltöltöttség felismerése. Erre két lehetőség van:

- matematikai modell alapján számíttással határozza meg az eltárolt NO_x mennyiségét,
- egy NO_x -szenzor a katalizátor után méri a nitrogén-oxid-koncentrációt a kipufogógázban, és ebből határozza meg a tárolt mennyiséget.

Az eltárolt nitrogénvegyületek átalakítása

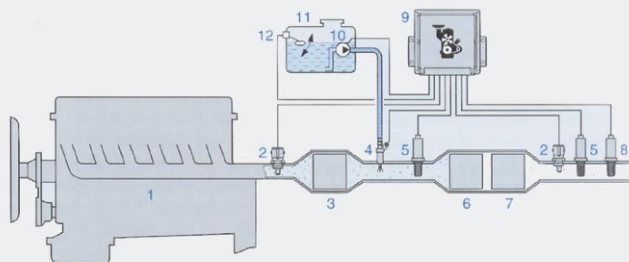
A tárolási szakasz után a katalizátort regenerálni kell, azaz az eltárolt nitrogénvegyületeket el kell távolítani és nitrogénné kell alakítani. A tárolás és az átalakítás fázisa egymástól időben is elkülönül, a két szakaszban eltérő légviszonnal kell a motort üzemeltetni. Redukáló anyagként a kipufogógázban lévő CO, HC és H_2 használható.

NO_x -tároló katalizátoros rendszer felépítése



- 1 – dízelmotor, 2 – kipufogógáz-melegítés (opció), 3 – oxidációs katalizátor, 4 – hőmérsékletszenzor, 5 – széles sávú lambda-szonda, 6 – NO_x -tároló katalizátor, 7 – NO_x -szenzor, 8 – motorirányító elektronika

Az SCR-rendszer felépítése

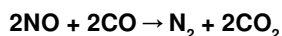


1 – dízelmotor, 2 – hőmérséklet-jeladó, 3 – oxidációs katalizátor, 4 – redukálóanyag-adagoló fúvóka, 5 – NO_x-szenzor, 6 – SCR-katalizátor, 7 – NH₃-záró katalizátor, 8 – NH₃-szenzor, 9 – motorirányító elektronika, 10 – AdBlue szivattyú, 11 – AdBlue tartály, 12 – szintjelző

A következőkben a szén-monoxiddal történő redukálás kémiai folyamatát mutatjuk be:



A következő lépésben a NO-t a katalizátor ródium bevonata az Otto-motorok hármás hatású katalizátoránál lejátszódó folyamat szerint N₂-vé CO₂-vé alakítja:



Két eljárás van az átalakítási fázis végének a felismerésére:

- modell alapján számítással meghatározható a katalizátorban jelen lévő nitrogén-oxidok mennyisége,
- a katalizátor utáni lambda-szonda feszültségváltozása jelzi a szegény – dús átmenetet, amikor az átalakításnak vége.

Dízelmotoroknál a dús keverékes üzem ($\lambda < 1$) többek között a késői befecskendezés és a szívócső fojtása miatt állhat elő. A motor ebben az esetben rosszabb hatásfokkal működik, a túlzott tüzelőanyag fogyasztás növekedés elkerülése érdekében a regenerációs fázist a tárolási szakaszhoz képest rövidre kell szabni. A szegény – dús keverékes átmenetnél nem romolhat a motor nyomatéka, a jármű gyorsítási képessége, nem növekedhet a zajemisszió.

Szulfátmentesítés

A NO_x-tároló katalizátorok egyik nagy problémája a kénérzékenység. A tüzelő- és a kenőanyagban lévő kén kén-dioxidá alakul, a katalizátor anyagának (BaCO₃) azonban nagyobb az affinitása a kén-dioxidhoz mint a nitrogén-oxidokhoz, így a tárolóanyaggal kénvegyületek jönnek létre, amelyek a regenerációs fázisban nem bomlanak el. A leírt folyamat eredménye, hogy a katalizátor üzeme során a kénvegyületek mennyisége folyamatosan nő, egyre kevesebb tárolóhely jut a nitrogén-oxidoknak. A kielégítő nitrogén-oxid-átalakítás érdekében a katalizátort időközönként kénmentesíteni kell. 10 mg/kg kén tartalmú tüzelőanyag („kénmentes” gázolaj)

használata esetén ez kb. 5000 kilométerenként szükséges. A kénmentesítés érdekében a katalizátort legalább 5 perc időtartamra 650 °C-nál nagyobb hőmérsékletre hevítik és dús kipufogógázt ($\lambda < 1$) vezetnek át rajta. A hevítés hasonlóan történik, mint a dízel részecskeszűrők regenerálása során (erről részletesen egy későbbi cikkben), azonban itt éppen az oxigén kizárása a cél. Ilyen körülmények között a bárium-szulfát visszaalakul bárium-karbonáttá. A kénmentesítés folyamatát nagyon pontosan kell irányítani, különben az is előfordulhat, hogy a felszabaduló kén-dioxid kénhidrogénné redukálódik, ami kis koncentrációban is erősen mérgező. Jellemző (záptojás) szagáról könnyen felismerhető. Egy másik fontos szempont a katalizátor túlzott öregedésének az elkerülése. A kénmentesítés folyamata 750 °C felett felgyorsul ugyan, de ez fokozott katalizátoröregedéssel jár. A tüzelőanyag nagy kén tartalma a szükséges gyakori kénmentesítés miatt a katalizátor gyors öregedését és megnövekedett tüzelőanyag-fogyasztást okoz.

A NO_x-tároló katalizátor alkalmazásának feltétele a mindenhol rendelkezésre álló kénmentes tüzelőanyag.

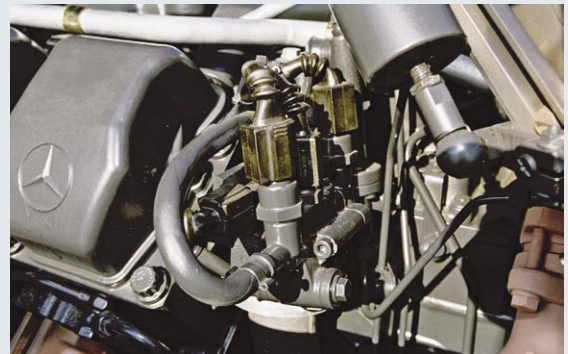
Szelektív katalitikus redukció

A NO_x-tároló katalizátorok mellett a nitrogén-oxidok átalakításának másik módja az ún. szelektív katalitikus redukció alkalmazása, az SCR- (Selective Catalytic Reduction) katalizátorban. Ez a berendezés az előbbi (NSC) katalizátortól eltérően folyamatos működésű és nem avatkozik be a motor működésébe, a kis NO_x-emisszió mellett sem rontja a motor tüzelőanyag-fogyasztását. Ezt a rendszert ez idő szerint főleg haszongépjárműveken alkalmazzák.

A szelektív szó itt arra utal, hogy a redukálóanyag oxidációja nem a kipufogógáz O₂-tartalmával, hanem a NO_x oxigénjével megy végbe, annak ellenére, hogy a kipufogógáz jelentős mennyiségű oxigént tartalmaz. Redukálóanyagként ammóniát (NH₃) használnak, amely ebben a vonatkozásban a legnagyobb szelektivitással bír. A működéshez azonban a járművön mérgező ammóniát kellene tárolni, ami biztonsági okból meggondolandó. Ezért más módon oldják meg az ammónia használatát. Ezt az anyagot elő lehet állítani nem mérgező vegyületekből, mint például a karbamid [(NH₂)₂CO], amelynek vizes oldata egyszerűen és pontosan adagolható a kipufogógázhoz. A karbamid 32,5 tömegszázalékos vizes oldatának a fagyáspontja –11 °C, itt eutektikumot képez, miáltal a keverési arány megváltozása a fagyás miatt ki van zárva.

A redukálóanyag adagolására kifejlesztett rendszer fagyálló kivitelű, legfontosabb részei fűthetőek, hogy az adagolás a hidegindítás után már rövid idővel megkezdődhessen.

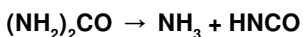
A karbamid német neve Harnstoff, a vizes oldat német rövidítése HWL, ezzel a megnevezéssel is lehet találkozni a szakirodalomban, ma ezt az anyagot AdBlue márkaneven forgalmazzák. Kezdetben csak üzemi telephelyeken lehetett feltölteni a redukálóanyag-tartályt, Németországban 2003-ban nyitották meg az első AdBlue töltőállomást Stuttgartban, azóta ez az anyag egyre több üzemanyagtöltő állomáson is tankolható. Magyarországon az első AdBlue töltőállomást éppen az idén adták át Győrben. Az AdBlue tulajdonságait a német szabvány kötelezően előírja.



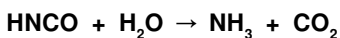
Az SCR-rendszer fő részei a DaimlerChrysler tehergépjárművön

Az SCR-katalizátor kémiai folyamatai

A tulajdonképpeni katalitikus reakció előtt az AdBlue-ból ammóniát kell felszabadítani. Ez két lépésben történik, amelyet összefoglalóan hidrolízis reakciónak neveznek. Először termolízis folyamatban ammónia (NH_3) és izociánsav (HNCO) keletkezik:

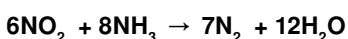
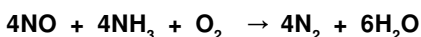


Majd az izociánsav vízzel ammóniává és szén-dioxiddá alakul:



A folyamat gyors végbemeneteléhez és a szilárd részek kicsapódásának elkerüléséhez megfelelő katalizátorra és legalább $250\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletre van szükség. A korszerű SCR-katalizátorok egyidejűleg a hidrolízis katalizátorok szerepét is ellátják, így elmarad a korábban szükséges előkatalizátor.

A nitrogén-oxidok lebontását az alábbi egyenletek szerint végzi az SCR-katalizátor:



$300\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet alatt az átalakítás túlnyomórészt a második egyenlet szerint alakul, ezért ilyen körülmények között a legkedvezőbb átalakulási arány eléréséhez „1:1”-es $\text{NO}:\text{NO}_2$ arány lenne szükséges. Ilyenkor az átalakítás már $170\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten is végbemegy.

A NO oxidálása NO_2 -vé az SCR-katalizátor elé helyezett oxidációs katalizátorban megy végbe.

Fontos a redukálóanyag pontos adagolása, mivel túladagolás esetén nemkívánatos ammóniakibocsátás lép fel, ami ellen egy, az SCR-katalizátor után elhelyezett oxidációs katalizátort alkalmazhatnak. Ez oxidálja az esetleg kikerülő ammóniát nitrogénné és vízzé.

A redukálóanyag adagolásának jellemzője az ún. „Feed-viszony”, amelyet α -val jelölnek és a kipufogógázhoz kevert ammónia és a kipufogógázban lévő NO_x tömegének a hányadosát jelenti. Ideális esetben, ha nincs ammóniakilépés, nincsenek mellékreakciók, α értéke arányos a nitrogén-oxidok átalakítási fokával, tehát $\alpha=1$ elméletileg 100%-os NO_x -átalakítást jelent. A gyakorlatban 90%-os NO_x -redukció mellett is van legfeljebb 20 ppm ammóniakilépés, így a szükséges AdBlue mennyiség a felhasznált dízel tüzelőanyagnak kb. 5%-a.

A mai SCR katalizátoroknál az előzetes hidrolízis reakció miatt 50%-nál nagyobb NO_x -átalakítás csak $250\text{ }^\circ\text{C}$ felett jöhet létre. Optimális átalakítási fok $250\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet-tartományban érhető el. A működési hőmérsékleti ablak kiszélesítése és egyúttal az alacsony hőmérsékleti aktivitás növelése a jelenlegi kutatások tárgya.

Szalai László

(Folytatjuk.)

Forrás: dr. Nagyszokolyai Iván–dr. Lakatos István: Gépjármű-környezetvédelmi technika és diagnosztika I–II.

Bosch: Dieselmotor-Management 4. kiadás, 2004.
MTZ 9/2001, MTZ 2/2003, MTZ 10/2004.