

# ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СУХОГО КАРБАМИДА В СИСТЕМАХ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

## PROSPECTS FOR THE USE OF DRY CARBAMIDE IN DIESEL EXHAUST GAS AFTERTREATMENT SYSTEMS

**В.Н. КАМИНСКИЙ<sup>1</sup>**, д.т.н.  
**Г.Г. НАДАРЕЙШВИЛИ<sup>2</sup>**, к.т.н.  
**В.И. ПАНЧИШНЫЙ<sup>2</sup>**, к.т.н.  
**Р.М. ЗАГРЕДИНОВ<sup>2</sup>**  
**А.Ю. ТИТЧЕНКО<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ООО «НПО Турботехника», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГУП НАМИ, Москва, Россия, givi.nadareishvili@nami.ru

**V.N. KAMINSKIJ<sup>1</sup>**, DSc in Engineering  
**G.G. NADAREJSHVILI<sup>2</sup>**, PhD in Engineering  
**V.I. PANCHISHNYJ<sup>2</sup>**, PhD in Engineering  
**R.M. ZAGREDINOV<sup>2</sup>**  
**A.YU. TITCHENKO<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> LLC «NPO Turbotekhnika», Moscow, Russia,

<sup>2</sup> Central scientific research automobile and automotive engine institute «NAMI», Moscow, Russia, givi.nadareishvili@nami.ru

Совершенствование систем нейтрализации отработавших газов дизельных двигателей – один из актуальных способов в технической конкурентной борьбе с электрической трансмиссией, бурно развивающейся в последнее время. Поиск наиболее оптимальных технических решений позволит снизить экологическую нагрузку при использовании дизельных двигателей. Настоящая статья рассматривает перспективы применения сухого карбамида в системах нейтрализации или, точнее, системах последующей обработки отработавших газов (СПООГ) дизельных двигателей. Система, применяющая сухой карбамид, лишена существенного недостатка широко используемой для нейтрализации системы селективного восстановления оксидов азота SCR. Подобные системы не устойчивы к низким температурам ниже -11 °С и требуют подогрева, что влечет существенные энергетические затраты и усложнение конструкции. Известны способы прямого использования аммиака для восстановления оксидов азота.

Фирма Amminex использует аммиак, связанный в виде солей. Рассмотрена конструкция, уже имеющая практическое применение. В автобусах применены блоки, генерирующие необходимое количество аммиака. Одного комплекта достаточно для работы в течение одного-двух дней. Замена блоков осуществляется инфраструктурой. Конструкция достаточно проста и, несомненно, работоспособна. Также имеются патенты, описывающие устройства на основе прямого термоллиза карбамида. В этом случае возможно создание компактной конструкции, требующей практического применения. Приведены основные реакции, протекающие при получении аммиака из раствора (мочевина), солей аммиака и сухого карбамида. Рассмотрены особенности термоллиза при различных скоростях нагрева и температурных уровнях. В работе проанализированы реакции, протекающие в трех вариантах конструкции. Проведен энергетический анализ и сделан вывод о преимуществе прямого термоллиза карбамида. Предложен вариант конструкции системы нейтрализации отработавших газов для дизельных двигателей, использующей прямой термоллиз. По результатам широкого анализа сделан вывод о перспективности конструкций, построенных на основе прямого термоллиза сухого твердого карбамида.

*Ключевые слова:* экология, дизельный двигатель, система нейтрализации, оксиды азота, карбамид, термоллиз, аммиак.

Improvement of diesel exhaust gas aftertreatment systems is one of the most urgent methods of technical competition with the electric transmission, which has been developing rapidly in recent times. The search for the most optimal technical solutions will reduce the environmental load when using diesel engines. This article discusses the prospects for the use of dry carbamide in neutralization systems of diesel engines. A dry carbamide system is free from a significant drawback of the widely used SCR Nitrogen Oxide Reduction System. Such systems are not resistant to low temperatures below -11 °C and require heating, which entails significant energy costs and design complexity. The methods for the direct use of ammonia for the reduction of nitrogen oxides are known. Amminex Company uses ammonia bound in the form of salts. A design that already has practical application is considered. The buses used blocks, generating the required amount of ammonia. One set is enough to work for one two days. Blocks are replaced by infrastructure. The design is simple enough and undoubtedly efficient. There are also patents describing devices based on direct thermolysis of carbomide. In this case, it is possible to create a compact design that requires practical application. The main reactions occurring upon receipt of ammonia from a solution (urea), ammonia salts, and dry carbamide are presented. The features of thermolysis at various heating rates and temperature levels are considered. The paper analyzes the reactions proceeding in three design options. An energy analysis has been carried out and a conclusion has been drawn on the advantage of direct thermolysis of carbamide. A design variant of the exhaust gas aftertreatment system for diesel engines using direct thermolysis is proposed. Based on the results of a wide analysis, it was concluded that the structures constructed on the basis of direct thermolysis of dry solid carbamide are promising.

*Keywords:* ecology, diesel engine, neutralization system, nitrogen oxides, carbamide, thermolysis, ammonia.

## Введение

Выполнение экологических норм для двигателей внутреннего сгорания является необходимым условием конкуренции с электротранспортом. Повышение эффективности систем нейтрализации, или систем последующей обработки отработавших газов (СПООГ) является актуальной задачей [1]. Одним из недостатков СПООГ для дизельных двигателей, использующих мочевину, является высокая температура ее замерзания. Для сохранения работоспособности системы при температурах ниже  $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$  применяется обогрев шлангов и бака мочевины. Подобная система усложняет и удорожает конструкцию СПООГ. Возможность использования системы, функционирующей на сухом карбамиде, лишена температурного недостатка, но при этом кардинально меняются используемые технические решения.

## Цель исследований

Оценка перспективности построения систем нейтрализации на твердом сухом карбамиде, предложение и оценка возможных технических решений в подобных системах.

## Материалы и методы

Одним из наиболее токсичных компонентов отработавших газов являются оксиды азота.

Нейтрализация оксидов азота в отработавших газах дизелей затруднена присутствием в них кислорода. Существуют различные методы решения этой проблемы, основанные на селективном восстановлении оксидов азота на поверхности катализатора в присутствии газа-восстановителя [2, 3]. В качестве восстановителей применяют углеводородные соединения, аммиак, мочевину и другие вещества. Наиболее сложными проблемами при восстановлении оксидов азота являются подбор катализатора и обеспечение его надежности в условиях работы дизеля, а также дозирование газа-восстановителя для обеспечения наибольшей эффективности и, в то же время, предотвращения его попадания в атмосферу (при неоправданно больших количествах газа). В качестве восстановителей, на основе предварительного анализа мирового опыта, были выбраны углеводородные соединения, пропилен, аммиак или мочевина. Был проведен комплекс исследований, направленных на подбор катализаторов, оптимального дози-

рования восстановителя для достижения наибольшей эффективности очистки отработавших газов автомобильных дизелей от оксидов азота.

Селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком является наиболее перспективной из имеющихся технологий обезвреживания выбросов  $\text{NO}_x$ , обеспечивающей эффективность очистки порядка 99 %. В качестве восстанавливающего реагента можно использовать аммиак ( $\text{NH}_3$ ) либо 30–40%-й водный раствор карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (мочевины), что наиболее удобно и безопасно.

Мочевина хорошо растворима в воде, основные свойства выражены крайне слабо. В водных растворах мочевина присоединяет молекулу воды, и в разбавленных растворах при  $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  возможен полный гидролиз мочевины с образованием  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ .

Начальная стадия процесса очистки отработавших газов от  $\text{NO}_x$  водным раствором мочевины заключается в том, что при впрыске в поток продуктов сгорания карбамид сначала разлагается до  $\text{NH}_3$ , а затем начинается процесс восстановления  $\text{NO}_x$ . При предварительном разложении мочевины до  $\text{NH}_3$  степень восстановления  $\text{NO}_x$  на 10–40 % выше, а проскок аммиака в 2–5 раз ниже.

Для селективного восстановления  $\text{NO}_x$  аммиаком используются составы из оксидов титана ( $\text{TiO}_2$ ) с добавками  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  либо их комбинации.

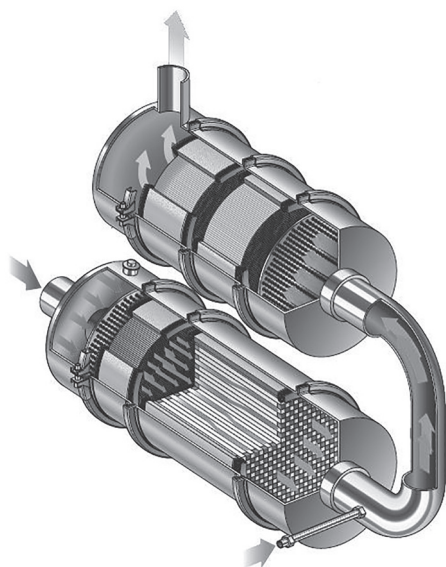
Селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком в присутствии кислорода наилучшим образом происходит на катализаторах  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ . Предварительные исследования показали, что для реализации процесса селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  могут быть выбраны катализаторы на основе ванадия и титана, нанесенные на блочный металлический носитель методом пропитки по влагоемкости.

Вариант практического исполнения блоков окислительного катализатора и сажевого фильтра в одной обечайке представлен на рис. 1.

### *Получение аммиака из карбамида*

Основной процесс конвертации оксидов азота идет с применением аммиака. В практике широко распространен карбамид-мочевина как источник аммиака.

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  карбамид – диамид угольной кислоты (мочевина) в чистом виде представляет



**Рис. 1. Система нейтрализации дизельного двигателя**  
собой бесцветные кристаллы, не имеющие запаха. В чистом карбамиде содержится 46,6 % азота, или, в пересчете на аммиак, 56,7 % [4]. Физические свойства карбамида представлены в табл. 1.

Таблица 1

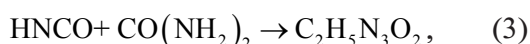
**Физические свойства карбамида**

Плотность	$\rho = 1320 \text{ кг/м}^3$
Температура плавления	$t^{\circ}_{\text{плав.}} = 132,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Теплопроводность	$\lambda = 2,651 \cdot 10^{-5} \text{ кВт/м}\cdot\text{К}$
Удельная теплоемкость	$C = 1,549 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$
Удельная теплота плавления	$H = 224 \text{ кДж/кг}$

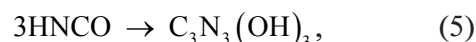
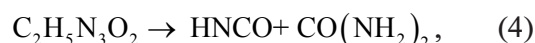
При нагреве карбамида по достижении  $t^{\circ} = 220\text{--}250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  образуется бледно-бежевый осадок, при  $t^{\circ} = 340\text{--}380 \text{ }^{\circ}\text{C}$  – темно-бежевый осадок, при нагреве до  $t^{\circ} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$  – темно-коричневый осадок.

Согласно исследованиям Университета Сиана (Xi'an Jiaotong University, Китай) [6], сухой карбамид при нагревании под атмосферным давлением выше температуры плавления разлагается с образованием изоциановой кислоты HNCO, аммиака NH<sub>3</sub>, биурета C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и циануровой кислоты C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>:

I этап, при 133–190 °C:



II этап, при 190–240 °C:



На этапе II помимо отмеченных реакций, продолжается разложение карбамида с образованием аммиака и изоциановой кислоты.

III этап, при 240–330 °C:



На этапе III, помимо указанной реакции, возникают сложные реакции полимеризации высокомолекулярных соединений, таких как аммелид и аммелин.

На рис. 2 и 3 приведены графики разложения 5 мг 99 % сухого карбамида при нагреве с шагом 5 °C/мин. Анализ проведен с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, или DSC, термоаналитической методики, при которой разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и эталона, измеряется как функция температуры.

На рис. 4 и 5 приведены графики разложения 5 мг 99 % сухого карбамида при нагреве с шагом 10 °C/мин.

При нагреве с шагом 5 °C/мин карбамид начинает терять свою массу при  $t^{\circ} \approx 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , при этой температуре замечен значительный всплеск затраченного на нагрев карбамида тепла  $\approx 5 \text{ мВт/мг}$  (рис. 1); аммиак начинает образовываться при температуре  $t^{\circ} \approx 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 2), до  $t^{\circ} \approx 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  выделяется незначительное количество аммиака. При температурах  $t^{\circ} \approx 140\text{--}180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  концентрация аммиака плавно возрастает до  $\approx 650 \text{ ppm}$  (рис. 3). Максимальная концентрация аммиака NH<sub>3</sub> достигает  $\approx 650\text{--}670 \text{ ppm}$  при  $t^{\circ} \approx 180\text{--}200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3); так же при температуре  $t^{\circ} \approx 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  резко возрастает затраченное на нагрев карбамида тепло с 0 до 3 мВт/мг (рис. 2).

При нагреве с шагом 10 °C/мин карбамид также начинает терять свою массу при  $t^{\circ} \approx 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , при этой температуре замечен значительный всплеск затраченного на нагрев карбамида тепла  $\approx 6 \text{ мВт/мг}$  (рис. 4); при  $t^{\circ} \approx 150\text{--}160 \text{ }^{\circ}\text{C}$  выделяется незначительное количество аммиака (рис. 5). При температурах  $t^{\circ} \approx 160\text{--}210 \text{ }^{\circ}\text{C}$  концентрация аммиака плавно возрастает до  $\approx 1100 \text{ ppm}$  (рис. 5). Максимальная концентрация аммиака NH<sub>3</sub> достигает

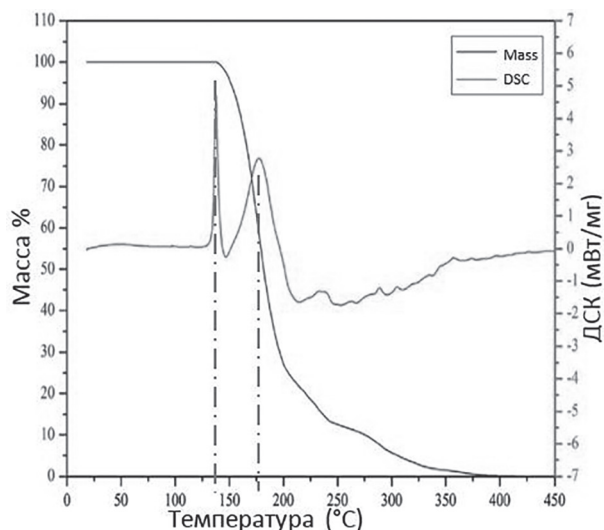


Рис. 2. Изменение массы карбамида в зависимости от нагрева

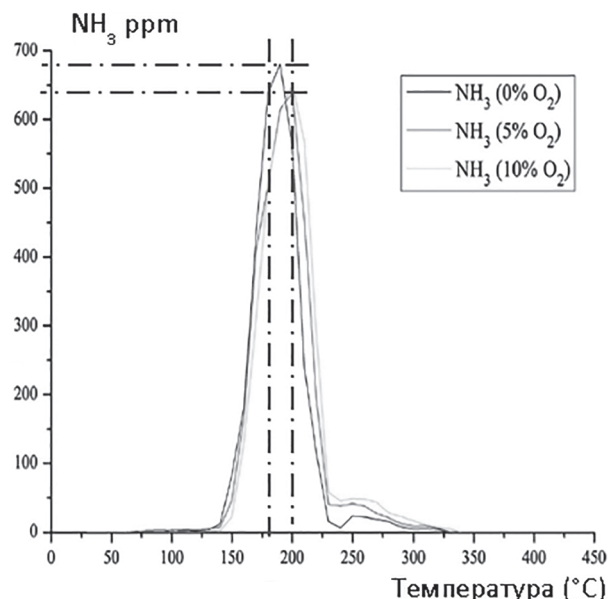


Рис. 3. Выделение аммиака при нагреве карбамида

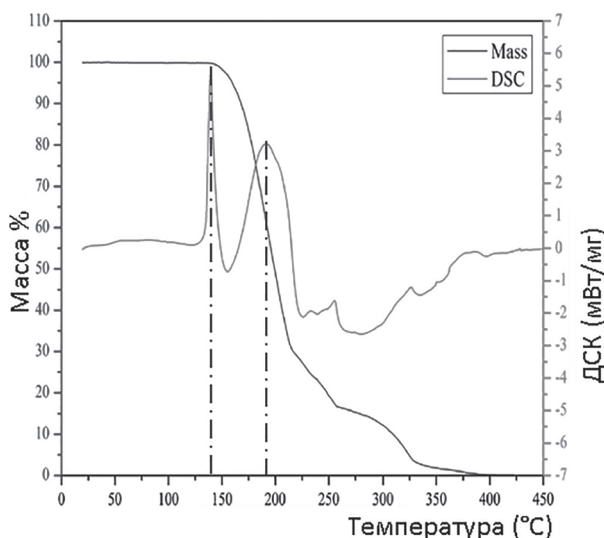


Рис. 4. Изменение массы карбамида в зависимости от нагрева

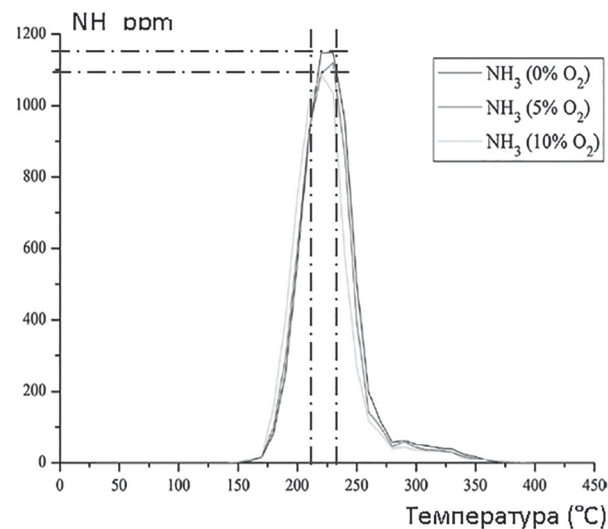


Рис. 5. Выделение аммиака при нагреве карбамида

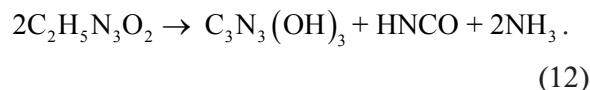
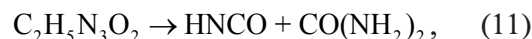
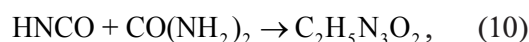
≈ 1100–1150 ppm при  $t^\circ \approx 210\text{--}230^\circ\text{C}$  (рис. 5). Также при температуре  $t^\circ \approx 190\text{--}200^\circ\text{C}$  резко возрастает затраченное на нагрев карбамида тепло с 0 до 3 мВт/мг (рис. 2).

Таким образом, карбамид-мочевина может быть источником аммиака при определенных режимах термолитиза. Кроме этого, можно сделать выводы:

- заметно, что при более быстром нагреве аммиак начинает образовываться при относительно высокой температуре  $t^\circ \approx 150^\circ\text{C}$ , при медленном нагреве аммиак начинает образовываться уже при  $t^\circ \approx 75^\circ\text{C}$ .

- при нагреве карбамида на  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  максимальная концентрация аммиака  $\text{NH}_3$  в 1,7 раз

больше, чем при нагреве на  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Вероятно, это связано с тем, что в температурном диапазоне  $t^\circ \approx 210\text{--}230^\circ\text{C}$  проходит множество реакций с образованием аммиака:





Образовавшаяся при разложении карбамида изоциановая кислота  $\text{HNCO}$  при реакции гидролиза дает аммиак  $\text{NH}_3$ . Биурет  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$  при нагревании также дает аммиак. Таким образом, при температуре  $\approx 200^\circ\text{C}$  проходит термическое разложение карбамида с образованием аммиака и углекислого газа; при этом, скорость нагрева влияет на количество образовавшегося аммиака, что вероятнее всего это связано с удельной теплоемкостью карбамида.

Большую роль в каталитических системах играет аммиак  $\text{NH}_3$  – бесцветный газ с характерным резким запахом («нашатырного спирта»). Он растворим в воде больше, чем другие газы [5].

При обычном давлении аммиак сжижается при  $t = -33^\circ\text{C}$  и затвердевает при  $t = -78^\circ\text{C}$ .

По этой причине предложений по хранению аммиака на борту автомобиля в чистом виде нет.

Компания Amminex A/S в своих патентах (например EP2236784B1) (рис. 6) предлагает использовать твердотельные элементы для хранения аммиака, например аммиакаты – продукты взаимодействия аммиака с солями; типичная формула  $\text{M}_a(\text{NH}_3)_n\text{X}_z$ . [7], где

«М» – один или несколько катионов, выбранных из щелочных металлов, таких как Li, Na, K или Cs, или щелочноземельные металлы, такие как Mg, Ca, Ba или Sr, и/или переходные металлы, такие как V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu или Zn, либо их комбинации, такие как NaAl, KAl,  $\text{K}_2\text{Zn}$ , CsCu или  $\text{K}_2\text{Fe}$ ;

«X» – один или несколько анионов, такие как фторид, хлорид, бромид, йодид, нитрат, тиоцианат, сульфат, молибдат и фосфатные ионы;

«A» – количество катионов на молекулу соли;

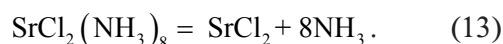
«z» – количество анионов на молекулу соли;

«n» – координационное число от 2 до 12.

Предпочтительнее в качестве первого элемента использовать  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  или их смеси, а для второго элемента  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  или их смеси или смеси одного или нескольких из них с первым элементом хранения.

Особенно предпочтительно в качестве первого элемента использовать  $\text{SrCl}_2$ , а в качестве второго –  $\text{MgCl}_2$ .

Патрубки соединения с нейтрализатором (например, SCR), не показаны, расположены ниже по потоку от насоса. В первом контейнере 10 находится твердый элемент 14 хлорид стронция ( $\text{SrCl}_2$ ) (в данном случае он выступает в качестве сорбента, то есть поглощает аммиак  $\text{NH}_3$ ). Контейнер 10 предварительно заполняют аммиаком, после устанавливают на ТС. Насос 28 необходим для поддержания низкого давления, при котором система не равновесна и хлорид стронция выделяет поглощенный аммиак:



$\text{SrCl}_2(\text{NH}_3)_8$ , имеет равновесное давление около 0,5 бар при комнатной температуре и 0,1 бар при  $0^\circ\text{C}$ .

Температура основного контейнера поддерживается на уровне  $\approx 22^\circ\text{C}$  нагревательным элементом 12.

Во втором контейнере 20 находится хлорид магния  $\text{MgCl}_2$  24. Этот контейнер выступает в качестве бустера, где аммиак лучше взаимодействует с хлоридом магния. При недостаточной производительности основного контейнера (например, при старте мотора на холоде) используется бустер для подачи аммиака в нейтрализатор. Аммиак из соединения  $\text{MgCl}_2(\text{NH}_3)_6$  выделяется при нагреве в пределах  $100\text{--}300^\circ\text{C}$ .

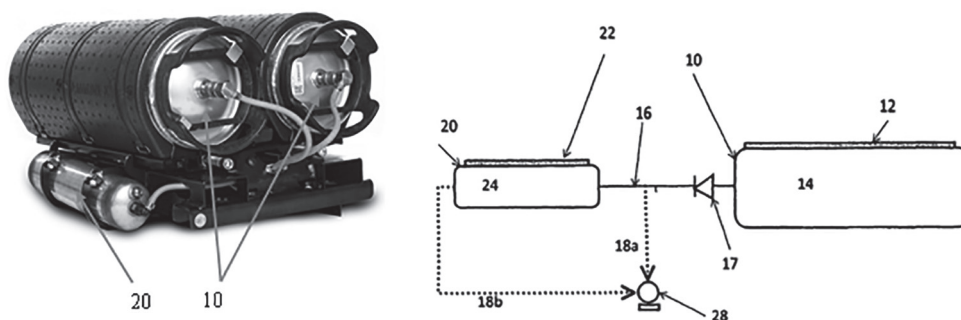
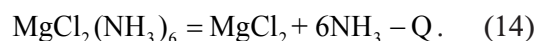


Рис. 6. Схема получения аммиака, предложенная патентом EP2236784B1 Amminex A/S:

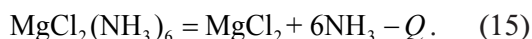
10 – первый или основной контейнер; 14 – твердый элемент; 16 – жидкостный канал; 17 – односторонний клапан; 20 – меньший контейнер (бустер, стартовый); 24 – твердый элемент; 22, 12 – нагревательные элементы; 18а, 18b – соединительные патрубки; 28 – вакуумный насос

Amminex совместно с правительством Лондона оборудовали 900 старых автобусов своей системой нейтрализации ОГ. Эта система была успешно протестирована. Также Amminex внедрила свои системы в автобусах Дании, Китая [14] (рис. 7).



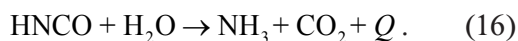
**Рис. 7. Установка картриджа AdAmmine не требует специальных навыков, не занимает много времени (фото: BusinessDay Media)**

MAN Truck And Bus AG в патенте EP1338562A1 (рис. 8) предлагает получать аммиак, необходимый для нейтрализации оксидов азота, содержащихся в ОГ, путем термического разложения карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [8]. При термическом разложении карбамида образуются аммиак  $\text{NH}_3$  и изоциановая кислота  $\text{HNCO}$ :



Предлагается использовать воду, содержащуюся в ОГ, для реакции гидролиза изоциановой кислоты экзотермической реакции, которая проходит с выделением теплоты.

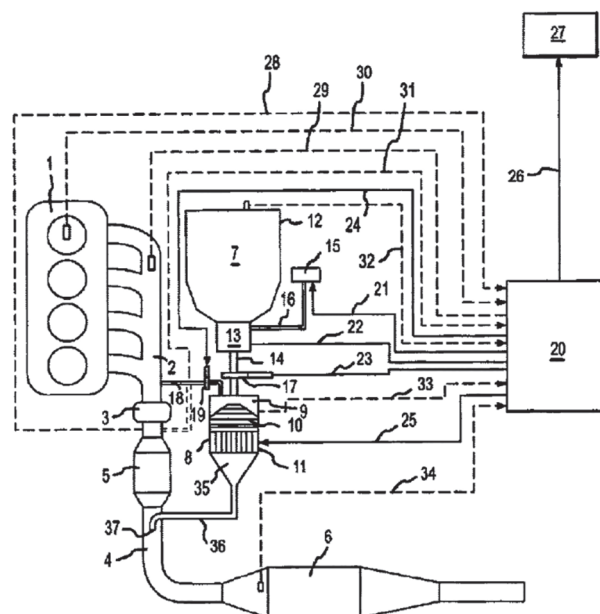
Изоциановая кислота в водных растворах гидролизуется с образованием аммиака и углекислого газа, гидролиз ускоряется в присутствии минеральных кислот:



Таким образом, при термическом разложении карбамида с использованием гидролиза, образуются аммиак и углекислый газ.

На рис. 8 показан пример устройства, в котором отработавшие газы, возникшие в процессе работы этого устройства, должны быть подвержены последующей обработке. Устройство состоит из двигателя внутреннего сгорания 1, который является источником энергии, например, для автомобиля или стационарной машины. Отработавшие газы из двигателя 1 по выпускным каналам поступают в выпуск-

ной коллектор 2 и оттуда – на турбокомпрессор 3. Выходной канал турбины турбокомпрессора 3 соединен с трубопроводом 4, в потоке которого расположен стартовый катализатор 5, за ним установлен один SCR-блок 6 или несколько SCR-блоков. Стартовый катализатор 5 представляет собой окислительный нейтрализатор, который, помимо своей функции окисления монооксида углерода (CO) и углеводородов в отработавших газах, также окисляет NO до  $\text{NO}_x$ . Необходимо учитывать объем  $\text{NO}_x$ , производимый стартовым катализатором 5, для корректной работы SCR-блока 6. Восстановление оксида азота, содержащегося в выхлопных газах, осуществляется в катализаторе SCR-блока 6.



**Рис. 8. Схема, предложенная MAN Truck And Bus AG в патенте EP1338562A1:**

- 1 – двигатель; 2 – выпускной коллектор;
- 3 – ТКР; 4 – трубопровод выхлопной системы;
- 5 – стартовый катализатор; 6 – блок SCR;
- 7 – емкость для хранения карбамида; 8 – реактор;
- 9 – реакционная камера; 10 – электрический нагревательный элемент; 11 – катализатор гидролиза; 12 – датчик уровня карбамида;
- 13 – дозирующее устройство; 14 – трубка;
- 15 – насос; 16 – трубка; 17 – клапан; 18 – трубка;
- 19 – клапан; 20 – блок управления;
- 21–26 – управляющий канал; 27 – информационная панель; 28–34 – измерительный канал;
- 35 – заборное устройство; 36 – трубка;
- 37 – сопло

Патентом MAN EP1338562A1 предлагается устройство для выпускной системы отрабо-

тавших газов, которое при помощи аммиака ( $\text{NH}_3$ ), введенного в поток отработавших газов, генерируемых процессом горения двигателя 1 (газовой турбины или горелки), осуществляет селективное каталитическое восстановление оксида азота, содержащегося в потоке отработавших газов.

Устройство состоит из следующих элементов:

- контейнер 7 для хранения, в котором хранится мочевины в сухом виде в виде порошка или гранул;

- реактор 8 для производства аммиака ( $\text{NH}_3$ ) с реакционной камерой 9 с электрическим нагревом и зоной гидролизной обработки;

- устройство для дозированной подачи мочевины из контейнера 7 в реакционную камеру 9 реактора 8;

- электрический нагревательный элемент 10 в реакционной камере 9 реактора 8;

- устройство для регулирования температуры электрического нагревательного элемента 10 для разложения мочевины, введенной в реакционную камеру 9 посредством быстрой термической обработки, на аммиак ( $\text{NH}_3$ ) и изоциановую кислоту ( $\text{HCNO}$ );

- устройство для подачи воды или содержащего воду газа в реакционную камеру 9 реактора 8;

- катализатор гидролиза 11 в зоне гидролизной обработки реакционной камеры 9 реактора 8 для преобразования изоциановой кислоты ( $\text{HCNO}$ ), который получают путем быстрой термической обработки мочевины с аммиаком ( $\text{NH}_3$ ), в аммиак ( $\text{NH}_3$ ) и двуокись углерода ( $\text{CO}_2$ ).

Катализатор гидролиза 11 преобразует изоциановую кислоту ( $\text{HCNO}$ ) в аммиак ( $\text{NH}_3$ ) и двуокись углерода ( $\text{CO}_2$ ). Емкость для хранения карбамида 7 изолирована от воздействия влаги и высоких температур. Таким образом, можно предотвратить расплавление мочевины, ее спекание и ее комкование от влаги. Датчик уровня карбамида 12 установлен в емкости для хранения 7 для контроля состояния заполнения емкости, показатели наполнения отображаются на устройстве 27, которое позволяет визуально оценивать фактическую подачу, наполнение и которое может предупредить о истощении емкости звуковой и визуальной индикацией. При подаче такого сигнала запас мочевины в емкости для хранения карбамида 7 должен быть пополнен.

Дозирующее устройство 13 через трубку 14 подает карбамид из емкости 7 в реакционную камеру 9 реактора 8. Дозирующее устройство 13 расположено на удалении от реактора 8, в котором расположена реакционная камера 9 с рабочей температурой 200–450 °С, так что дозирующее устройство термически отделено от реактора для предотвращения плавления или слипания содержащейся в дозирующем устройстве 13 мочевины. Термическое разделение дозирующего устройства 13 и реактора 8 поддерживается потоком холодного воздуха, который участвует в транспортировке карбамида через подающий трубопровод 14. Этот поток воздуха может быть получен, например, с помощью насоса 15 с электрическим приводом или из иных источников воздуха под давлением и может быть подведен до дозирующего устройства 13 через подающий трубопровод 16.

В виду гигроскопичности карбамида устройство может быть оборудовано блокирующим клапаном 17, расположенным в подающем трубопроводе 14 между дозирующим устройством 13 и реактором 8, причем блокирующий клапан должен управляться электромагнитным способом и может блокировать трубопровод 14 в определенных условиях, в том числе, если требуется или не требуется производство аммиака ( $\text{NH}_3$ ), чтобы тем самым исключить проникновение воды или влаги из реакционной камеры 9 реактора 8 в дозирующее устройство 13.

Помимо карбамида в реакционную камеру 9 реактора 8 через подающий трубопровод 18 подводится отработавший газ, содержащий воду. Трубопровод расположен как можно ближе к двигателю, отводится от выпускного коллектора 2 в месте перед турбиной 3 или ниже по потоку – между турбиной 3 и трубопроводом 4 (показано пунктирной линией на рис. 8), отводящий от предварительного катализатора 5. Однако воду, необходимую для гидролизной обработки изоциановой кислоты ( $\text{HCNO}$ ), можно получить другими способами: например, из отдельной емкости с водой. Таким образом, вода может подаваться через подающий трубопровод в реакционную камеру 9. Блокирующее устройство 19, с электрическим управлением, расположено в подающем трубопроводе 18 и представляет собой блокирующий клапан, который может открываться, закрываться и находиться в промежуточном положении.



Предусмотрен электронный блок управления 20, которое содержит центральный микропроцессор, запоминающее устройство и периферические входы и выходы, причем эти компоненты соединяются друг с другом через систему шины данных. Блок управления 20 регулирует и контролирует все компоненты устройства, которые участвуют в процессе производства аммиака ( $\text{NH}_3$ ), посредством отправки соответствующих команд этим компонентам, при этом операция управления выполняется запрограммированным образом на основе сохраненных данных и характеристик, а также на основе фактических значений, предоставляемых электронному блоку управления.

Работа электронного блока управления заключается:

- в переключении насоса 15 по управляющему каналу 21;
- управлении дозирующим устройством 13 по управляющему каналу 22, регулировании клапана 17 по управляющему каналу 23;
- регулировании клапана 19 по управляющему каналу 24;
- управлении мощностью нагревательного элемента 10 по управляющему каналу 25;
- контроле за состоянием наполнения контейнера 7 карбамидом по управляющему каналу 26 при помощи дисплея и сигнального устройства 27.

Блок управления 20 собирает информацию о фактическом состоянии системы при помощи датчиков:

- температуры и давления в трубопроводе 4 выше по потоку от стартового катализатора 5 по измерительному каналу 28;
- содержания  $\text{NO}_x$  в выпускном коллекторе 2 по измерительному каналу 29;
- оборотов, крутящего момента и массового расход воздуха на двигателе 1, по измерительному каналу 30;
- температуры отработавших газов в подающем трубопроводе 18 по измерительному каналу 31;
- уровня карбамида 12 емкости 7 по измерительному каналу 32;
- температуры в реакционной камере 9 по измерительному каналу 33;
- температуры отработавших газов в трубопроводе 4 на входе в блок SCR 6 по измерительному каналу 34.

В данном примере реактор 8 расположен рядом с двигателем, как можно ближе к нему,

следовательно трубка 18 может быть очень короткой. Таким образом, часть тепла отработавших газов можно использовать в реакционной камере 9.

Электрический нагревательный элемент 10 может быть сконфигурирован по-разному и также размещен в различных областях реакционной камеры 8. Например, нагревательный элемент может быть выполнен в виде спирали, пластины или ребристого тела. Температура поверхности нагревательного элемента 10 регулируется устройством 20 и меняется в диапазоне 200–450 °С для обеспечения расплавления карбамида, введенного в реакционную камеру 9, без твердого остатка. Кроме того, поверхность нагревательного элемента 10 может иметь каталитическое покрытие для снижения температуры разложения мочевины. Нагревательный элемент 10 имеет некую теплоемкость, соответственно, температура нагревательного элемента не опускается ниже порога, что могло бы привести к неполному разложению мочевины и образованию твердых остатков. Трубка 36 соединена с заборным устройством 35, в котором собираются продукты реакции аммиака ( $\text{NH}_3$ ) и диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), подающиеся в трубопровод 36, а оттуда в трубопровод 4. Конец подающего трубопровода 36, выполнен в виде сопла 37.

Газовая смесь из аммиака ( $\text{NH}_3$ ) и диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) сразу после получения в реакторе 8 через подающий трубопровод 36 и сопло 37 поступает в место, расположенное ниже по потоку, рядом с стартовым катализатором 5, в канал 4. Таким образом, все оставшееся пространство между местом впрыска и входом в блок SCR 6 можно использовать для гомогенизации аммиака ( $\text{NH}_3$ ) в потоке отработавших газов.

Продолжительность подачи и количество аммиака ( $\text{NH}_3$ ), необходимого для восстановления азота, осуществляемого в блоке SCR 6, контролируются управляющим устройством 20 на основе фактические значений и вычислений, выполняемых блоком управления. Также блок управления контролирует работу компонентов 10, 13, 15, 17 и 19. В связи с этим также может быть выбран непрерывный или прерывистый режим дозирования подачи карбамида в реактор 8 дозирующим устройством 13.

Большой интерес представляет анализ энергетического баланса основных реакции карбамида.

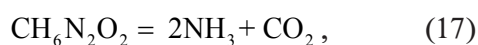


Таблица 2

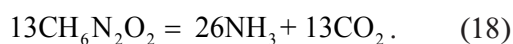
## Физико-химические свойства агентов энергетического баланса

Вещество	Молярная масса, (M) г/моль	Плотность ( $\rho$ ), кг/м <sup>3</sup>
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60	1320
H <sub>2</sub> O	18	1000
CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	78	≈ 1000
SrCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>	295	3085
NH <sub>3</sub>	17	0,73
HNCO	43	1140

Для раствора карбамида (AdBlue):



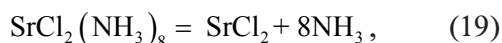
$$1000 \text{ г } \text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2 \approx 13 \text{ моль } \text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2,$$



Таким образом, 1 кг раствора карбамида даст примерно  $m = 26M = 26 \cdot 17 = 443$  г, или  $V = V_m M = 22,4 \cdot 26 = 582$  л NH<sub>3</sub> аммиака.

Также в результате этой реакции возникнет 13 моль углекислого газа CO<sub>2</sub>  $m = 13M = 13 \cdot 44 = 564$  г, или  $V = V_m M = 22,4 \cdot 13 = 291$  л CO<sub>2</sub>.

Для твердых элементов хранения аммиака (Amminex):

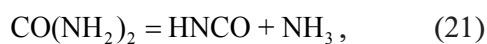


$$1180 \text{ г } \text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2 \approx 4 \text{ моль } \text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2,$$



Следовательно, 1,2 кг смеси хлорида стронция с аммиаком даст примерно  $m = 32M = 32 \cdot 17 = 544$  г, или  $V = V_m M = 22,4 \cdot 32 = 717$  л аммиака.

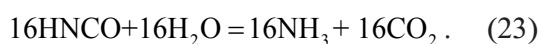
Для сухого карбамида:



$$1000 \text{ г } \text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2 \approx 16 \text{ моль } \text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2,$$



И образовавшаяся изоциановая кислота вступает в реакцию гидролиза:



Тогда 1 кг карбамида даст примерно  $m = 16M = 16 \cdot 17 = 272$  г, или  $V = V_m M = 22,4 \cdot 16 = 358$  л аммиака. И  $m = 16M = 16 \cdot 43 = 688$  г изоциановой кислоты, которая, в свою очередь, даст еще  $m = 272$  г, или  $V = 358$  л аммиака.

Как и в первом случае с раствором карбамида, в результате этой реакции получается углекислый газ CO<sub>2</sub>:

$$m = 13M = 16 \cdot 44 = 704 \text{ г, или } V = V_m M = 22,4 \cdot 16 = 358 \text{ л CO}_2.$$

Итого: сухой 1 кг сухого карбамида даст 32 моль аммиака; это примерно 544 г, или 716 л.

Как известно, удельная теплоемкость сухого карбамида CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  $C = 1,549$  кДж/кг·К, для получения максимальной концентрации аммиака NH<sub>3</sub> необходимо нагреть карбамид до  $t_1 \approx 200$  °С = 473,15 °К.

По формуле  $Q = C_m \Delta T$  возможно посчитать необходимое для получения аммиака количество тепла.

Примем, что начальная температура карбамида  $t_0 = 25$  °С = 298,15 °К, масса карбамида  $m = 1$  кг. Тогда

$$Q = C_m \Delta T = 1,549 \cdot 1(473,15 - 298,15) = 271,075 \text{ кДж.} \quad (24)$$

Для нагрева одного килограмма сухого карбамида до температуры разложения с максимальной концентрацией карбамида  $t = 200$  °С необходима энергия равная  $Q = 271,1$  кДж.

Можно посчитать необходимую мощность нагревателя, для данного случая по формуле:

$N = \frac{Q}{\Delta t}$ , где  $\Delta t$  – время, которое работал нагреватель, примем 10 мин = 600 с. Тогда

$$N = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{271075}{600} = 451,69 \text{ Вт.} \quad (25)$$

Нагреватель будет работать на полную мощность лишь кратковременно, при первоначальном нагреве, все остальное время он лишь будет поддерживать необходимое тепло. Как показано в патенте MAN, это может быть электрический нагреватель.

Зная удельную теплоемкость сухого карбамида CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  $C_1 = 1,549$  кДж/кг·К и теплоемкость воды H<sub>2</sub>O  $C_2 = 4,1806$  кДж/кг·К, узнаем удельную теплоемкость раствора  $C_p$  CH<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Примем:  $C_1$ ,  $C_2$  – теплоемкость первого и второго тел;  $m_1$ ,  $m_2$  – масса первого и второго тел.

В растворе AdBlue 32,5 % карбамида примем, что раствор имеет массу 1 кг, следовательно масса карбамида в растворе будет  $m_1 = 0,325$  кг, а масса воды  $m_2 = 0,675$  кг. Тогда удельная теплоемкость раствора:

$$C_p = C_1 \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) + C_2 \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) =$$

$$= 1,549 \left( \frac{0,325}{0,325 + 0,675} \right) +$$

$$+ 4,1806 \left( \frac{0,675}{0,325 + 0,675} \right) = 3,325 . \quad (26)$$

Температурные условия те же, тогда необходимая энергия:

$$Q = Cm\Delta T = 3,325 \cdot 1(473,15 - 298,15) =$$

$$= 581,875 \text{ кДж.} \quad (27)$$

Для нагрева одного килограмма 32,5 % раствора карбамида до  $t = 200^\circ\text{C}$  необходимо  $Q = 581,875 \text{ кДж}$ .

Раствор карбамида впрыскивается в поток ОГ, и тепло для его нагрева забирается непосредственно из потока ОГ.

Как говорилось ранее, аммиак необходим для нейтрализации оксидов азота, содержащихся в ОГ двигателей.

По предварительным подсчетам 1 кг сухого карбамида дает больше аммиака, чем 1 кг раствора карбамида. Также расчет показывает, что 1 кг сухого карбамида дает столько же аммиака, сколько 1,2 кг твердых элементов системы Amminex (табл. 3).

Для получения аммиака методом Amminex необходимо создание давления 0,5 бар и поддержание комнатной температуры (комнатная температура как раз равна примерно  $25^\circ\text{C}$ , значит затраты энергии на нагрев не будет).

Таким образом, выделять аммиак из сухого карбамида выгоднее, чем в двух других случаях, но необходимо затрачивать энергию на нагрев.

Стоит обратить внимание, при разложении карбамида образуется углекислый газ.

### Результаты и обсуждение

Сравнение способов получения аммиака приведено ниже.

#### Раствор карбамида

Преимущества:

- доступность раствора;
- проверенная временем система.

Недостатки:

- кристаллизуется при  $-11^\circ\text{C}$ ;
- необходим постоянный подогрев при отрицательных температурах;
- отрицательно влияет на детали выпускной системы;
- выделяется малое количество аммиака;
- образуется углекислый газ;
- сложность конструкции;
- реакции получения аммиака проходят в потоке ОГ.

#### Твердое вещество – карбамид

Преимущества:

- нет необходимости в распылителе;
- детали выпускной системы не подвержены воздействию раствора карбамида;
- рабочая температура значительно ниже, чем при работе с AdBlue;
- выделяется большее количества аммиака, чем при работе с AdBlue;
- выделяет только аммиак;
- эффективность использования чистого аммиака.

Недостатки:

- не распространена на территории РФ;
- необходима развитая инфраструктура для производства и заправки картриджей;
- значительный размер картриджей;
- необходимость в поддержании постоянной температуры картриджа.

#### Сухой карбамид

Преимущества:

- нет необходимости в распылителе;
- детали выпускной системы не подвержены воздействию раствора карбамида;
- рабочая температура ниже, чем при работе с AdBlue;
- выделяется большее количества аммиака, чем при работе с AdBlue;
- доступность сухого карбамида;
- дешевизна сухого карбамида;
- эффективность использования чистого аммиака.

Недостатки:

- необходимость в поддержании постоянной температуры реактора;
- в результате реакций образуется углекислый газ.

Таблица 3

Массовый и энергетический баланс получения аммиака различными способами

Способ получения	Из раствора карбамида	Из связанного аммиака	Из сухого карбамида
Начальный вес (г)	1000	1180	1000
$Q_{NH_3}$ (кДж)	581,9	-	271,1
$NH_3$ (г)	443	717	716
$CO_2$ (г)	564	-	704

## Заключение

С учетом преимуществ получения аммиака из мочевины смоделирована система нейтрализации на основе сухой мочевины, представленная на рис. 9.

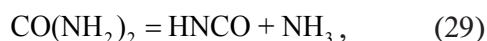
В двигателе, например, КАМАЗ-910 давление перед турбиной варьируется в пределах  $P1 \approx 71\text{--}273$  кПа, давление после турбины  $P2 \approx 4\text{--}23$  кПа.

Температура ОГ перед турбиной  $T1 \approx 636\text{--}673$  °С, температура ОГ после турбины  $T2 \approx 508\text{--}545$  °С.

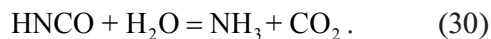
Таким образом, нагнетательный насос должен обеспечить давление выше 23 кПа на выходном отверстии патрубка подачи аммиака. Насос также необходим для облегчения наполнения реактора карбамидом, потоком газа.

Забор ОГ в реактор необходим для получения паров воды, содержащихся в ОГ, и для подогрева реактора.

Реактор необходим для термического разложения карбамида:



и для гидролиза изоциановой кислоты:



Карбамид разлагается с образованием газовых продуктов реакции при температуре  $150\text{--}400$  °С; при использовании катализатора гидролиза температуру разложения возможно снизить до  $200$  °С.

Емкость для хранения и дозирующее устройство должны быть изолированы от воздействия влаги и высоких температур.

Известно, что в ОГ находится до 10 % паров воды, которые возможно использовать для реакции гидролиза при разложении сухого карбамида. Также известно, что температура ОГ достигает  $700$  °С. Следовательно, тепловую энергию, необходимую для разложения карбамида, возможно получать от ОГ двигателя, например, передавая ее к реактору посредством тепловой трубки или расположив реактор непосредственно на выпускной системе двигателя. При использовании подобной системы нейтрализации на автомобилях, оснащенных пневматической системой (тормозной, подкачка шин и т.д.), давление, необходимое для подачи аммиака в выпускной тракт, приемлемо получать от этой системы.

Построенная на описанных технических принципах система нейтрализации отработавших газов должна обладать высокой эффективностью, при этом лишенной недостатков, приносящих использованию мочевины.

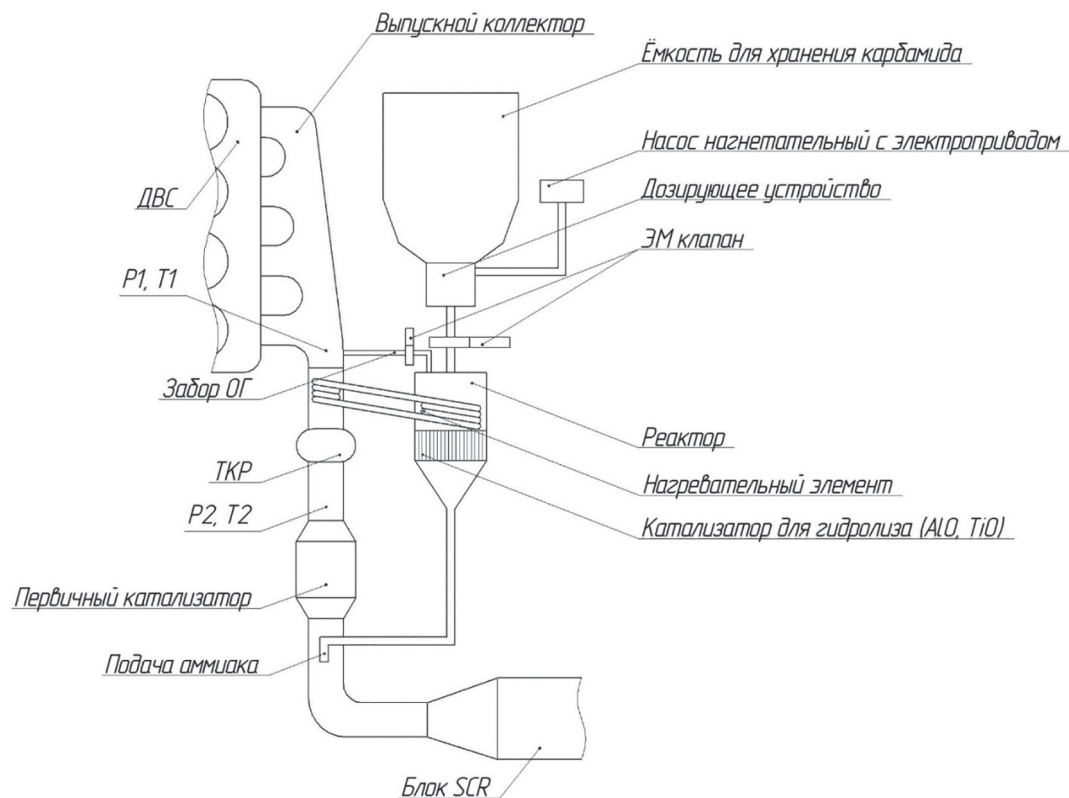


Рис. 9. Схема получения аммиака из карбамида и подачи его в ОГ

## Литература

- Nadareishvili G. Three – way catalyst modeling for the gas engine Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences (ISSN09758585-India-Scopus) 7(4) July 2016.
- Надарейшвили Г.Г., Панчишный В.И., Юдин С.И. Разработка устройств перемешивания – импеллеров в системе селективного восстановления оксидов азота тяжелых дизельных двигателей // Труды НАМИ. 2015. № 261. С. 28–42.
- Надарейшвили Г.Г., Юдин С.И., Титченко А.Ю. Анализ распределения скоростей в восстановительной системе дизельного двигателя и методы повышения равномерности // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Решение энерго-экологических проблем в автотранспортном комплексе» (Москва, 2 февраля 2015 г.). М., 2015.
- Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч. 2. Издательство «Химия» Ленинградское отделение 1974, 1282 с.
- Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. М.: Издательство «Химия», 1973. 383 с.
- Wang Denghui, Hui Shien, Changchun Liu.Xi'an. Mass loss and evolved gas analysis in thermal decomposition of solid urea. Jiaotong University, China, Xi'an. University of Science and Technology. China, 2017.
- Improved method for storing and delivering ammonia from solid storage materials using a vacuum pump: патент EP2236784B1, Amminex A/S, 2012.
- Method and apparatus for producing ammonia (NH<sub>3</sub>): патент EP1338562A1, MAN Truck And Bus AG, 2004
- Howard L. Fang, Herbert F. Thermolysis Characterization of Urea-SCR. DaCosta Cummins Inc. DEER Workshop. San Diego, CA 2002.
- Kilner J., Skinner S., Irvine S. Functional Materials for Sustainable Energy Applications. 2012. 232 с.
- Mehrez Ali, Hamza Ahmed H.Ali, Zahra W.K., Ookawara S., Suzuki M. Study on Heat and Mass Transfer During Urea Prilling Process. International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 3, No. 5, October 2012.
- Справочник азотчика. 2-е изд. М.: Издательство «Химия», 1987. 251 с.
- Кутузов Б., Нишпал Г. Технология и безопасность изготовления и применения ВВ на горных предприятиях. 2-е изд. М.: МГГУ, 2004. 31 с.
- URL: <http://www.amminex.com/retrofit.aspx>.
- maceutical, Biological and Chemical Sciences- (ISSN09758585-India-Scopus) 7(4) July 2016.
- Nadareishvili G.G., Panchishny V.I., Yudin S.I. Development of impeller mixing devices in the selective reduction system of nitrogen oxides of heavy diesel engines. Trudy NAMI, 2015. No 261, pp. 28–42 (in Russ.).
- Nadareishvili G.G., Yudin S.I., Titchenko A.YU. Analysis of the distribution of speeds in the recovery system of a diesel engine and methods for increasing uniformity. Tezisy докладov mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoj konferencii «Reshenie energoekologicheskikh problem v avtotransportnom komplekse». Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya [Abstracts of the international scientific and technical conference «Solving energy and environmental problems in the motor transport complex.» International Scientific and Technical Conference], Moscow, 2 fevralya 2015 g. (in Russ.).
- Pozin M.E. Tekhnologiya mineral'nyh solej [Mineral salt technology]. CH. 2. Izdatel'stvo «Himiya» Publ. Lenin-gradskoe otdelenie 1974. 1282 p.
- Nekrasov B.V. Osnovy obshchej himii [Fundamentals of general chemistry]. Vol. 1. Izdatel'stvo «Himiya» Publ.. Moscow: 1973. 383 p.
- Wang Denghui, Hui Shien, Changchun Liu.Xi'an. Mass loss and evolved gas analysis in thermal decomposition of solid urea. Jiaotong University, China, Xi'an. University of Science and Technology. China, 2017.
- Improved method for storing and delivering ammonia from solid storage materials using a vacuum pump: патент EP2236784B1, Amminex A/S, 2012.
- Method and apparatus for producing ammonia (NH<sub>3</sub>): патент EP1338562A1, MAN Truck And Bus AG, 2004
- Howard L. Fang, Herbert F. Thermolysis Characterization of Urea-SCR. DaCosta Cummins Inc. DEER Workshop. San Diego, CA 2002.
- Kilner J., Skinner S., Irvine S. Functional Materials for Sustainable Energy Applications. 2012. 232 с.
- Mehrez Ali, Hamza Ahmed H.Ali, Zahra W.K., Ookawara S., Suzuki M. Study on Heat and Mass Transfer During Urea Prilling Process. International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 3, No. 5, October 2012.
- «Spravochnik azotchika» [Nitrogen guide] 2-e izd. Izdatel'stvo «Himiya» Publ. Moscow, 1987. 251 p.
- Kutuzov B., Nishpal G. Tekhnologiya i bezopasnost' izgotovleniya i primeneniya VV na gornyh predpriyatiyah [Technology and safety of the manufacture and use of explosives in mining enterprises]. 2-e izd, MGGU Publ., 2004. 31 p.
- <http://www.amminex.com/retrofit.aspx>.

## References

- Nadareishvili G. Three – way catalyst modeling for the gas engine Research Journal of Phar-