

Andrzej Kojtych\*

## ZASTOSOWANIE SELEKTYWNEJ REDUKCJI NO<sub>x</sub> AMONIAKIEM (NH<sub>3</sub>-SCR) DO POJAZDÓW NAPĘDZA- NYCH SILNIKIEM Z ZAPŁONEM SAMOCZYNNYM

**Streszczenie.** Artykuł przedstawia podstawowe problemy i wyzwania związane z zastosowaniem NH<sub>3</sub> lub mocznika –SCR w pojazdach. Omówiono zjawiska fizyczne i chemiczne prowadzące do obniżenia emisji NO<sub>x</sub> w spalinach diesla.

**Słowa kluczowe:** spaliny, zastosowanie w pojazdach, emisja

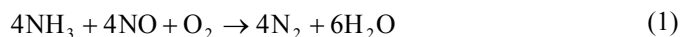
### WSTĘP

Ze względu na nadmiar powietrza w spalinach silnika z zapłonem samoczynnym powszechnie stosowaną metodą redukcji NO<sub>x</sub> w rozwiązaniach stacjonarnych jest selektywna katalityczna redukcja amoniakiem (NH<sub>3</sub>-SCR). Jako reduktory mogą być stosowane oprócz amoniaku, również formaldehyd, mocznik i różne węglowodory.

Redukcja NO<sub>x</sub> bez katalizatora z zadowalającą szybkością zachodzi w zakresie temperatur 1075-1175 K, w niższych temperaturach jest bardzo niska. Z kolei powyżej 1200 K (1325-1475 K) zachodzi utlenianie NH<sub>3</sub> do NO<sub>x</sub> i skuteczność redukcji drastycznie spada. Zastosowanie katalizatora pozwala uzyskać zadowalającą skuteczność już w temperaturach 355-425 K. [12].

### SELEKTYWNA REDUKCJA AMONIAKIEM (NH<sub>3</sub>-SCR)

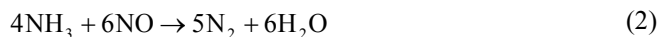
Mechanizm selektywnej redukcji amoniakiem (NH<sub>3</sub>-SCR) polega na względnie powoli zachodzącym katalitycznym przekształcaniu tlenków azotu w obecności tlenu (szybkość tej reakcji wyraźnie wzrasta od 200°C) według równania: [4, 8]:



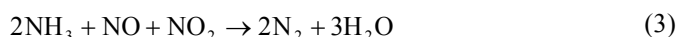
---

\* Dr inż. Andrzej Kojtych, Katedra Organizacji i Inżynierii Produkcji SGGW w Warszawie

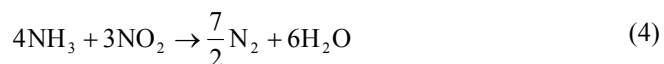
Reakcja bez udziału tlenu przebiega znacznie wolniej i nie jest istotna w przypadku bogatych w tlen spalin: [6].



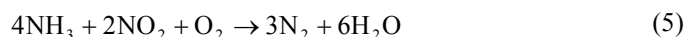
Przekształcanie części  $\text{NO}_2$  następuje bez udziału tlenu ze spalin w szybciej zachodzącej reakcji także w temperaturze poniżej  $200^\circ\text{C}$ :



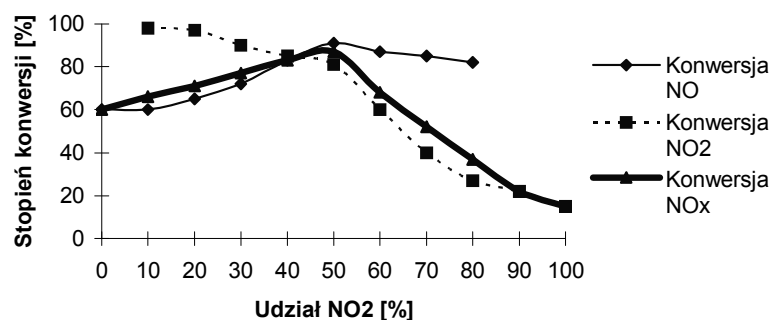
Redukcja  $\text{NO}_2$  przebiega znacznie wolniej niż wyżej opisane reakcje według równania:



Künkel podaje inny schemat reakcji:



Zależność konwersji  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  od temperatury katalizatora pokazuje rys. 1.

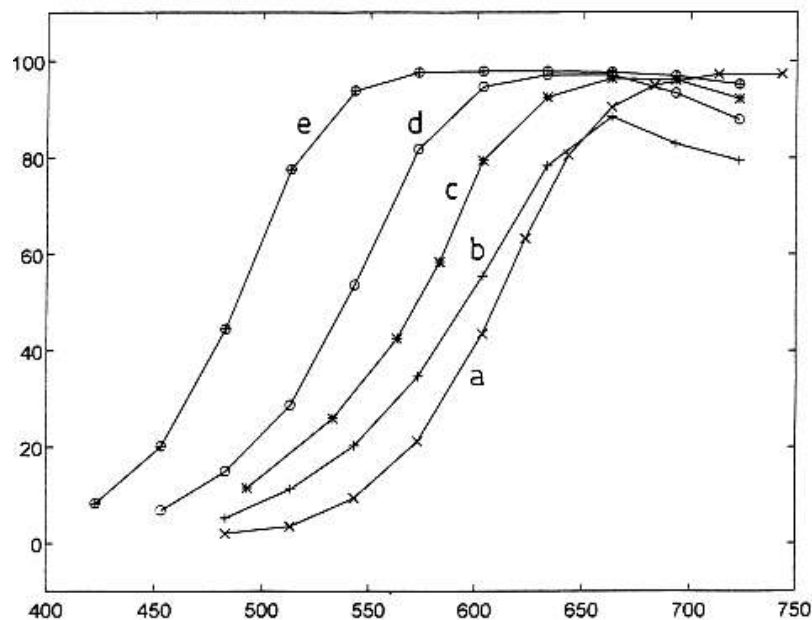


Rys. 1. Zależność konwersji  $\text{NO}_x$  od stosunku ilości  $\text{NO}$  do  $\text{NO}_2$  w spalinach (dla temp.  $250^\circ\text{C}$ ) [2]

Fig. 1. Dependency of  $\text{No}_x$  conversion in fumes on the relation of  $\text{NO}$  quantity to  $\text{NO}_2$  quantity (for the temperature  $250^\circ\text{C}$ ) (on the basis of Fischer S et al 1999)

W przypadku  $\text{NH}_3$ -SCR mogą wystąpić niepożądane reakcje, takie jak utlenianie  $\text{NH}_3$  do  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  lub  $\text{NO}_x$ . Inną uboczną reakcją jest także redukcja  $\text{NO}_x$  do  $\text{N}_2\text{O}$  (np. w temperaturze spalin  $>400^\circ\text{C}$  i z katalizatorem  $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ )

$\text{NH}_3$ -SCR stosowane są jako katalizatory ze względu na swoją wysoką selektywność, głównie katalizatory wanadowo-wolframowe na nośniku  $\text{TiO}_2$ . Aktywnie działającym związkem jest tlenek wanadu ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), a tlenek wolframu ( $\text{WO}_3$ ) służy do jego stabilizacji. Optymalna temperatura pracy znajduje się w zakresie  $250$ - $500^\circ\text{C}$  ( $473$ - $823\text{K}$ ). Rys. 2 przedstawia zależność konwersji  $\text{NO}_x$  od temperatury dla różnych typów katalizatora.



Rys. 2. Konwersja NO w funkcji temperatury dla różnych katalizatorów:

a – WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>, b – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0,78)/TiO<sub>2</sub>, c – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1,4)/TiO<sub>2</sub>, d – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0,78)-WO<sub>3</sub>(9) /TiO<sub>2</sub>,  
e – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1,4)-WO<sub>3</sub>(9) /TiO<sub>2</sub> [1]

Fig.2. NO conversion in the temperature function for different catalysts

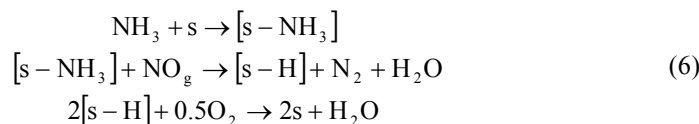
a – WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>, b – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.78)/TiO<sub>2</sub>, c – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.4)/TiO<sub>2</sub>, d – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.78)-WO<sub>3</sub>(9) /TiO<sub>2</sub>,  
e – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.4)-WO<sub>3</sub>(9) /TiO<sub>2</sub>. (after Busca G et al, .1998)

Metoda NH<sub>3</sub>-SCR ze względu na trudności z odpowiednim dozowaniem NH<sub>3</sub> w dynamicznych warunkach pracy silnika [5] długo nie mogła znaleźć zastosowania w pojazdach i była wykorzystywana tylko w silnikach stacjonarnych dużych mocy. W przypadku pojazdów zamiast gazowego i toksycznego amoniaku stosowany jest mocznik (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO – nietoksyczny i bezwonny. Systemy wykorzystujące wodny roztwór mocznika są już gotowe do seryjnej produkcji.

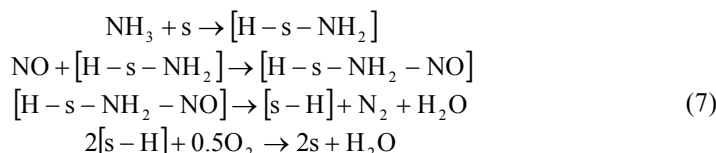
## MECHANIZM REAKCJI

Proces redukcji NO<sub>x</sub> w systemach NH<sub>3</sub>-SCR opisywany jest w literaturze przy pomocy dwóch następujących mechanizmów: [3, 7]:

- mechanizm Eley-Redeal, opierający się na reakcji zaadsorbowanego amoniaku z NO z fazy gazowej, przy czym tlen regeneruje aktywne miejsca katalizatora:



– następuje formowanie przejściowego związku w rodzaju nitrozoaminy (NI):



Ogólnie szybkość reakcji opisywana jest zależnością:

$$r_{\text{NO}} = k_c \cdot c_{\text{NO}}^\alpha \cdot c_{\text{NH}_3}^\beta \cdot c_{\text{O}_2}^\gamma \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^\delta \tag{8}$$

W literaturze można znaleźć wyniki wielu badań, które sugerują, że rzędy wielkości dla poszczególnych związków wymienionych w równaniu wahają się w szerokim zakresie. [1, 6, 12].

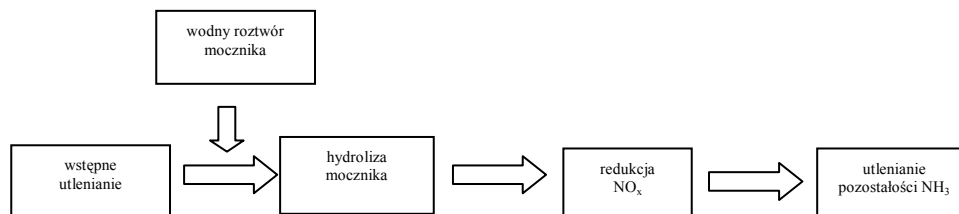
Dla NO rząd reakcji  $\alpha$  według wielu autorów wynosi 1 dla katalizatorów na bazie wanadu, zeolitów Fe-Y, czy  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_3$  lub Cu-ZSM-5. Choć są też autorzy, którzy twierdzą że  $\alpha$  znajduje się w przedziale od 0,5 do 0,8. np. dla Cu-ZSM-5  $\alpha = 0,8$ , dla tlenku żelaza 0.64, a przypadku  $\text{MnO}_x\text{-WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  nawet 0,4. Gdy katalizator pracuje przy nadmiarze tlenu i braku pary wodnej lub gdy stężenie pary wodnej nie przekracza 5%, można nie brać pod uwagę wpływu stężenia tlenu i wody na szybkość reakcji ( $\gamma$ ). Spotkać też można wzmianki, że  $\gamma$  wynosi od 0 do 0,5. Również nie ma jednoznaczności, jeżeli chodzi o wpływ stężenia amoniaku na szybkość reakcji. W literaturze wymienia się przykład katalizatora  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ , gdzie dla małych stężeń  $c_{\text{NH}_3}$  rząd reakcji wynosi  $\beta = 1$  i osiąga zero w reakcji stechiometrycznej. Wielu autorów przyjmuje  $\beta = 0$  nie uwzględniając wpływu stężenia  $\text{NH}_3$  na szybkość reakcji (np. dla katalizatorów Cu-ZSM-5 i Fe-ZSM-5). Spotyka się też wzmianki, że w typowych rozwiązaniach przemysłowych, gdzie stosowane są niskie stężenia amoniaku,  $\beta = 0,2$ . (por.[1]).

W podsumowaniu należy stwierdzić, że kinetyka reakcji zależy zarówno od rodzaju katalizatora, jak i warunków reakcji. W uproszczeniu można przyjąć dla katalizatorów na bazie wanadu czy zeolitów Cu uproszczony zapis w postaci:

$$r_{\text{NO}} = k_c \cdot c_{\text{NO}}^\alpha \tag{9}$$

## SYSTEM SINOX FIRMY SIEMENS JAKO PRZYKŁAD PRAKTYCZNEGO ZASTOSOWANIA $\text{NH}_3\text{-SCR}$

Rozwiązaniem przeznaczonym dla pojazdów i zastosowanych przez firmę MAN jest system SINOx, w którym reduktorem jest wodny roztwór mocznika. W tym systemie stosowany jest katalizator na bazie  $\text{TiO}_2$  z domieszką  $\text{V}_2\text{O}_5$ . System osiąga skuteczność  $>70\%$ . Jest on testowany na samochodach ciężarowych już od 1996 roku [2].



Rys. 3. Schemat systemu SCR o nazwie handlowej SINOx [13]

Fig. 3. Draft of SCR system with the trade name SINOx [13]

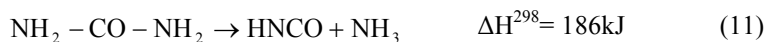
W systemie tym można wyróżnić cztery grupy procesów [13]:

- zachodzące w reaktorze wstępnym (utleniającym),
- zachodzące w reaktorze hydrolizy (w temperaturze 160°C),
- zachodzące w reaktorze redukującym,
- zachodzące w reaktorze utleniającym reduktor (amoniak).

W przypadku gdy do spalin dozowany jest wodny roztwór mocznika, w pierwszym etapie następuje odparowanie wody i w spalinach pozostaje stały lub stopiony mocznik:



Dalej następuje proces termolizy mocznika poprzez rozkład na kwas izocyjanowy HNCO i amoniak NH<sub>3</sub>. Temperatura topnienia mocznika wynosi ok. 132°C, jednak powolny wykrywalny rozkład zaczyna się już od 80°C. [4, 6]:



Amoniak powstaje także w wyniku hydrolizy HNCO. Mimo że kwas izocyjanowy jest bardzo stabilny w fazie gazowej, to przy wykorzystaniu katalizatorów tlenkowych i w obecności pary wodnej, zachodzi egzotermiczna reakcja: [6]:



Hydroliza HNCO zachodzi samoczynnie bardzo powoli i to w przypadku wysokiego stężenia wody i temperatury do 800°C. Poprzez zastosowanie katalizatora hydrolizy wystarczającą szybkość reakcji uzyskuje się w przedziale temperatur 180-550°C. Jako aktywny składnik katalizatora stosowane są: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub TiO<sub>2</sub> [10].

W systemie tym jako reduktor stosowany jest amoniak, choć w wejściowej postaci jest nim wodny roztwór mocznika. Pozostałości amoniaku zawarte w spalinach są utleniane na oddzielnym katalizatorze (trzecim z kolei) specjalnie przeznaczonym do tego celu.

Zastosowanie w tym systemie wstępnego katalizatora utleniającego powoduje utlenianie NO do NO<sub>2</sub> i przyspiesza reakcję SCR. Przyspieszenie tych reakcji następuje tylko do 50% udziału NO<sub>2</sub> (porównaj rys. 1). Powyżej 50% efektywność redukcji NO<sub>x</sub> znacznie spada. [2].

Analogiczny system planuje zastosować również koncern Daimler-Crychler w swoich samochodach ciężarowych i autobusach w celu spełnienia norm Euro 4, które zaczną obowiązywać od października 2005 [11].

## PODSUMOWANIE

Opisany system redukcji  $\text{NO}_x$  przy zastosowaniu jako reduktora  $\text{NH}_3$  lub mocznika wydaje się zdaniem wielu autorów najbardziej przydatnych do samochodów ciężarowych o dmc powyżej 3,5 tony. W przypadku samochodów osobowych nie może być stosowany ze względu na duże rozmiary oraz ze względu na niższe temperatury spalin w czasie eksploatacji (poniżej  $200^\circ\text{C}$ ).

Na podstawie literatury można wymienić następujące zalety i wady opisywanego systemu [7, 8, 9].

### Zalety:

- wysoki poziom konwersji  $\text{NO}_x$ : 60-90% (nawet 98%), i jest on najwyższy spośród różnych systemów redukcji  $\text{NO}_x$  dla silników ZS,
- nie występuje niekorzystna zależność emisji  $\text{NO}_x$  do PM, redukcja  $\text{NO}_x$  nie skutkuje wzrostem emisji PM,
- brak ingerencji w silnik,
- powszechnie znany i stosunkowo prosty system oczyszczania spalin,
- niska konwersja  $\text{NO}_x$  do  $\text{N}_2\text{O}$ ,
- duża tolerancja dla siarki zawartej w paliwie: 500 ppm można pominąć jej wpływ na skuteczność systemów  $\text{NH}_3\text{SCR}$  [10].

### Wady:

- wymagany jest system dozowania reduktora: amoniaku lub mocznika (zbiornik, układ dawkowania),
- istnieje możliwość chwilowej emisji reduktora (amoniaku, mocznika lub produktów pośrednich reakcji),
- możliwa jest też emisja kwasu izocyjanowego HNCO (w bardzo niskich i bardzo wysokich temperaturach) i związków powstałych w wyniku jego reakcji,
- wskazane stosowanie czujnika stężenia  $\text{NO}_x$  lub  $\text{NH}_3$  w spalinach w celu optymalizacji dawkowania reduktora,
- wymagane zastosowanie katalizatora utleniającego w celu zapobieżenia emisji reduktora i jego pochodnych,
- stosunkowo duże rozmiary systemu (minimalna pojemność zbiornika 40 l),
- konieczność stworzenia całego systemu dystrybucji reduktora,
- stosunkowo wysoka temperatura zamarzania wodnego roztworu mocznika ( $-11^\circ\text{C}$  dla 32,5% roztworu) sugeruje stosowanie stałego mocznika, co wymusza nowy system dozowania.

## PIŚMIENNICTWO

- Busca G., Lietti L., Ramis G., Berti F.**, 1998: Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 18, 1-36.
- Fischer S., Zürbig J., Hofmann L.**, 1999: Erfahrungen mit der SCR-Technik zur NO<sub>x</sub> – Minderung bei Nutzfahrzeugen. *VDI Berichte*, 1478.
- Fritz A., Titchon V.**, 1997: The current state of research on automotive lean NO<sub>x</sub> catalysis. *Applied Catalysis B; Environmental* 13, 1-25.
- Funk A.**, 2001: Untersuchung des SNR-Verfahrens am Dieselmotor. *Praca doktorska. Universität Hannover*.
- Hüthwohl G., Li Q., Lepperhoff G.**, 1993: Untersuchung der NO<sub>x</sub>-Reduzierung im Abgas von Dieselmotoren durch SCR-Katalysatoren. *MTZ* 54, 6, 310-315.
- Koebel M., Elsner M., Kleermann M.**, 2000: Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines. *Catalysis Today* 59, 335-345.
- Koebel M., Elsner M.**, 1998: Selective catalytic reduction of NO over commercial DeNO<sub>x</sub>-catalysts: experimental determination of kinetic and thermodynamic parameters. *Chemical Engineering Science* 53, 4, 657-669.
- Künkel Ch.**, 2001: Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> on Heavy-Duty Trucks. *Doctoral Thesis. Lund University, Sweden*.
- Kwon Y., Bennett P.J., Broeckx W., Claus G., Kvinge F., Martini G., Stradling R.**, 1999: Potential of exhaust after treatment and engine technologies to meet future emissions limits. *Report No. 99/95, Concawe Brussels. September*.
- Mauerer B., Jacob E., Weisweler W.**, 1999: Modellgasuntersuchungen mit NH<sub>3</sub> und Harnstoff als Reduktionsmittel für die katalytische NO<sub>x</sub>-Reduktion. *MTZ* 60, 6, 398-405.
- Mayer Th.**, 2002: DaimlerChrysler setzt SCR-Technologie zum Erreichen von Euro 4 ein. 06.08.2002. [www.allengineers.com](http://www.allengineers.com).
- Pârvulescu V.I., Grange P., Delmon B.**, 1998: Catalytic removal of NO. *Catalysis Today* 233-316.
- Sawicki J.**, 2000: Silniki Euro 3 MAN Nutzfahrzeuge. *Transport TM 2*.

THE APPLICATION OF SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO<sub>x</sub> USING AMONIA IN THE DIESEL VEHICLE ENGINES

**Summary.** The paper discusses of the fundamental problems and challenges if NH<sub>3</sub> or urea-SCR is extended to mobile applications. Physical and chemical phenomenons leading to the lowering of Nox emission contained in diesel exhaust were described in the article.

**Keywords:** exhaust, mobile applications, emissions

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Cezary Bocheński