

OGRANICZANIE SZKODLIWOŚCI GAZÓW WYLOTOWYCH SILNIKÓW SPALINOWYCH POPRZECZ ZASTOSOWANIE REAKTORÓW KATALITYCZNYCH

Stanisław W. Kruczyński, Wiktor Danilczyk

Instytut Pojazdów, Politechnika Warszawska

Streszczenie. W artykule przedstawiono metody ograniczenia emisji toksycznych składników w spalinach emitowanych przez silniki spalinowe. Podstawowym sposobem zmniejszenia poziomu emisji jest zastosowanie reaktorów katalitycznych, których zasadniczym elementem są metale szlachetne. Przedstawiono wyniki prac prowadzonych nad rozwojem metod ograniczenia szkodliwości gazów wylotowych silników spalinowych.

Słowa kluczowe: silniki spalinowe, związki toksyczne spalin, reaktory katalityczne

WSTĘP

Silniki spalinowe emitują wraz z gazami wylotowymi różnego rodzaju związki chemiczne, których część stanowi bezpośrednie zagrożenie dla środowiska naturalnego. Obecnie stosuje się wiele metod pozwalających na ograniczenie tych szkodliwych emisji. Obniżenie emisji związków szkodliwych powinno koncentrować się przede wszystkim na ograniczeniu ich powstawania w samym silniku (metody bezpośrednie), a dopiero potem na ich usuwaniu (metody pośrednie). Zasadnicze działania dotyczyć muszą doskonalenia procesu spalania w silniku poprzez optymalizację jego konstrukcji oraz wprowadzanie dodatkowych systemów ograniczających wytwarzanie substancji szkodliwych, w tym również zastosowania paliw zwanych w uproszczeniu paliwami ekologicznymi. Działania te są ograniczone z racji podstawowego zadania silnika spalinowego, jakim jest efektywne i wysoko sprawne przetwarzanie energii. Druga grupa metod to metody pośrednie, mające na celu usuwanie substancji szkodliwych z gazów spalinowych silnika. Jednym z podstawowych sposobów zmniejszania poziomu emisji związków trujących zawartych w spalinach emitowanych przez silniki jest zastosowanie reaktorów katalitycznych, których zasadniczym elementem są metale szlachetne PGM (Platinum Group Metals), takie jak platyna, pallad czy rod. Zgodnie z danymi jednego z głównych producentów reaktorów katalitycznych, firmy Johnson Matthey, od 1974 roku, kiedy to reaktory katalityczne po raz pierwszy zostały zastosowane w środkach transportu, już ponad 12 miliardów ton szkodliwych gazów spalinowych zostało oczyszczonych

w bardzo wysokim stopniu, bo szacowanym na około 90%. Obecnie prawie 100% z ogólnej liczby 60 milionów rocznie nowo wytwarzanych samochodów osobowych jest wyposażanych w reaktory katalityczne. Współczesne urządzenia tego typu wykazują bardzo wysoką skuteczność oraz są dostatecznie trwałe (zapewniają niską emisję nawet do przebiegu pojazdu około 160 000 km). W Instytucie Pojazdów Politechniki Warszawskiej we współpracy z Wydziałem Chemicznym od wielu lat prowadzone są prace nad rozwojem katalitycznych metod ograniczania szkodliwości gazów wylotowych silników trakcyjnych.

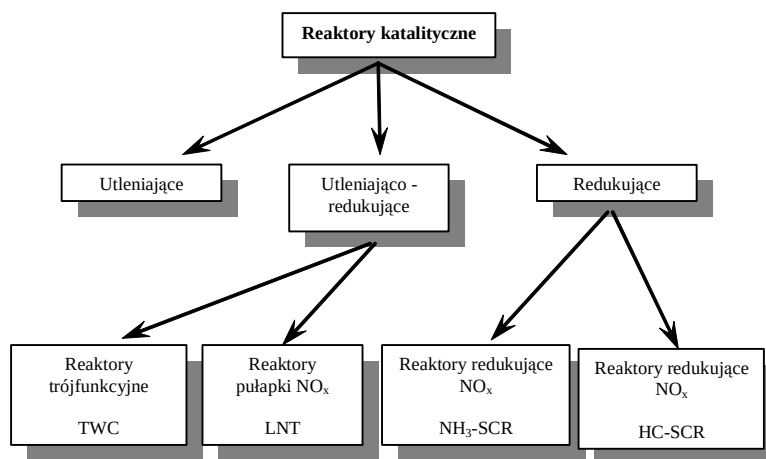
OGÓLNA KLASYFIKACJA REAKTORÓW KATALITYCZNYCH.

Obecnie powszechnie stosowane reaktory katalityczne usuwają związki szkodliwe poprzez redukcję, utlenianie lub rozkład. Z tego względu ogólnego podziału reaktorów na poszczególne grupy można dokonać w następujący sposób [Kruczyński 2002]: reaktory utleniające, reaktory utleniająco-redukujące, reaktory redukujące.

Dodatkowo grupę reaktorów utleniająco-redukujących można podzielić na dwie podgrupy: reaktory trójfunkcyjne TWC (Three Way Catalysts), reaktory pułapki tlenków azotu LNT (Lean NO_x Traps).

Podziałowi podlega również grupa reaktorów redukujących: reaktory redukujące NO_x amoniakiem NH₃-SCR (NH₃-Selective Catalytic Reduction), reaktory redukujące NO_x węglowodorami HC-SCR (HC-Selective Catalytic Reduction).

Schemat podziału reaktorów katalitycznych na podstawowe grupy przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Klasyfikacja podstawowych grup reaktorów katalitycznych

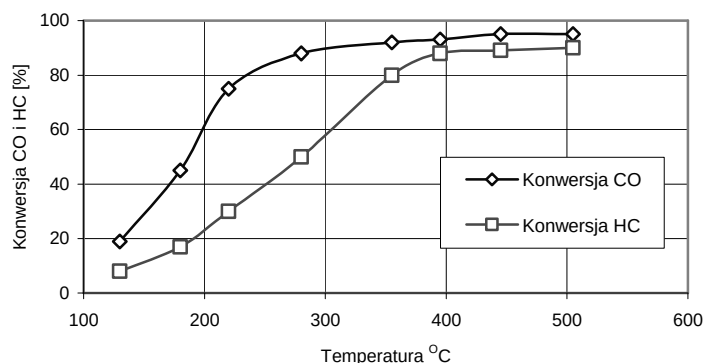
Fig. 1. Classification of basic groups of catalytic reactors

REAKTORY KATALITYCZNE UTLENIAJĄCE

Pierwszymi reaktorami katalitycznymi były reaktory utleniające OC (Oxicat). Były one stosowane już w latach 70. i służyły do ograniczenia emisji HC oraz CO. Dopiero w latach 80. zostały one wyparte przez trójfunkcyjne reaktory katalityczne TWC, ponieważ pojawiła się potrzeba skutecznego usuwania NO_x .

Katalityczne reaktory utleniające pojawiły się ponownie w latach 90. pod nazwą DOC (Diesel Oxidation Catalysts) i służyły do redukcji HC i CO w pojazdach napędzanych silnikami ZS. Zadecydowały o tym następujące czynniki.

W chwili, kiedy w układach wydechowych silników o zapłonie iskrowym zaczęto stosować reaktory katalityczne TWC, poziomy emisji HC i CO dla tych silników okazały się znacznie niższe niż dla silników o zapłonie samoczynnym, niewyposażonych w katalityczny reaktor utleniający. Pojawiła się potrzeba obniżenia emisji cząstek stałych PM (Particle Matter). Reaktory utleniające znalazły w tym przypadku zastosowanie, ponieważ są w stanie usuwać część organicznej frakcji rozpuszczalnej SOF (Soluble Organic Fraction), będącej składnikiem PM. Ten typ reaktorów katalitycznych nie jest jednak w stanie utleniać węgla będącego również składnikiem PM. Jest to spowodowane zbyt niską temperaturą w układach wydechowych silników o zapłonie samoczynnym. Reaktory katalityczne utleniające są zdolne do utleniania NO do NO_2 , a przez to uzyskania utleniacza sadzy cząstki stałej bardziej efektywnego i działającego w niższych temperaturach niż tlen. Dzięki temu zjawisku rozwinęły się systemy filtrów cząstek stałych o ciągłej regeneracji CRT (Continuous Regeneration Traps).

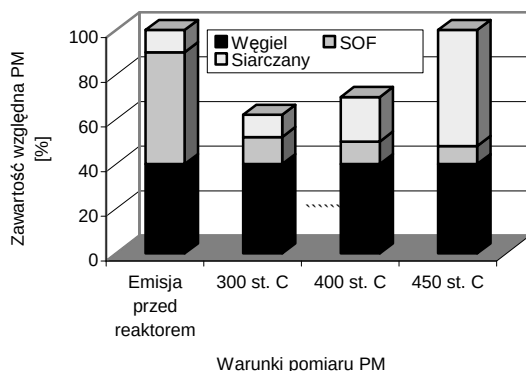


Rys. 2. Przykładowa zależność konwersji CO i HC od temperatury reaktora utleniającego produkcji Nett Corporation [www.nett.ca/faq_diesel.html]

Fig. 2. Example of CO and HC conversion in oxidizing reactor in function of its temperature. Reactor was made by Nett Corporation

Dzięki wymienionym zaletom katalityczne reaktory utleniające są obecnie standardowym wyposażeniem samochodów osobowych napędzanych silnikami o zapłonie samoczynnym. Niestety, wymagają one paliwa o niskiej zawartości siarki, bowiem reaktor utlenia również SO_2 do SO_3 , co może powodować w wysokich temperaturach wzrost

emisji PM poprzez zwiększenie w nich udziału siarczanów. Na rysunku 2 i 3 przedstawiono wyniki badań reaktora utleniającego produkcji Nett Corporation.



Rys 3. Przykładowe wyniki pomiarów emisji PM silnika o zapłonie samoczynnym przed reaktorem i za reaktorem utleniającym produkcji Nett Corporation [www.nett.ca/faq_diesel.html] w różnych temperaturach jego pracy. Zawartość siarki w paliwie dobrano tak, aby uzyskać jednakowe emisje PM przed reaktorem i za reaktorem w temperaturze jego pracy równej 450°C

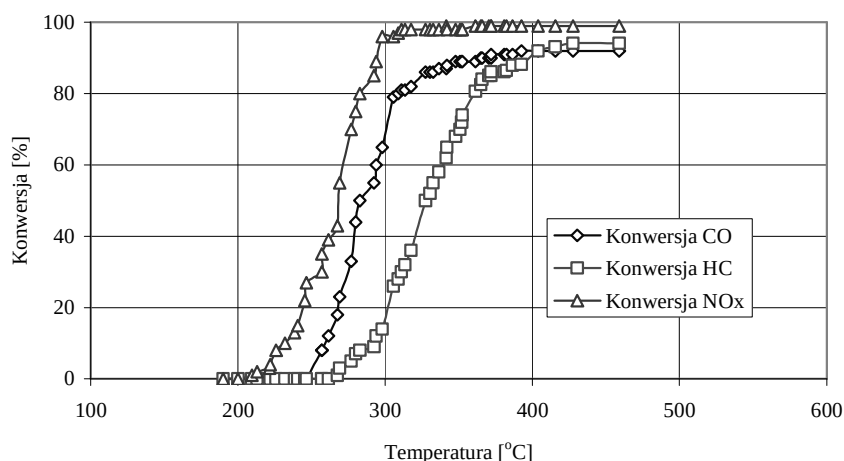
Fig. 3. Examples of PM emission measurements before and after oxidizing reactor in function of different work temperatures. Reactor made by Nett Corporation. Fuel sulfur content was chosen to receive same PM emission before and after reactor under 450°C work temperature

REAKTORY KATALITYCZNE UTLENIAJĄCO-REDUKUJĄCE.

Do tej grupy należą m.in. trójfunkcyjne reaktory katalityczne TWC. Ten typ reaktorów znalazł powszechne zastosowanie w silnikach o zapłonie iskrowym, ponieważ może on jednocześnie w sposób ciągły utleniać CO i HC oraz redukować NO_x ze spalin powstałych w procesie spalania mieszanki o składzie bliskim stechiometrycznemu [Kruczyński i in. 2005]. Przy zastosowaniu tego rozwiązania niezbędne jest jednak ciągłe kontrolowanie i utrzymywanie stałego stosunku powietrza do paliwa o wartości stechiometrycznej. Spełnienie tego warunku jest możliwe poprzez usytuowanie w układzie wydechowym, tuż przed reaktorem katalitycznym czujnika stężenia tlenu (sonda lambda), kontrolującego w ujemnej pętli sprzężenia zwrotnego skład mieszanki palnej. Obecnie istnieje kilka głównych odmian tego typu reaktora katalitycznego [Kruczyński 2004]:

- katalityczne reaktory rozruchowe CCC (Close Coupled Catalysts) montowane blisko silnika w celu szybkiego uzyskania temperatury niezbędnej do dopalania węglowodorów (około 10 s), narażone na działanie wysokich temperatur, co może skutkować ich szybszą dezaktywacją termiczną;
- główne reaktory katalityczne UF (Underfloor Catalysts) umieszczone zwykle pod podłogą pojazdu, pełnią zasadniczą rolę w ograniczaniu emisji CO, HC i NO_x;
- reaktory katalityczne podgrzewane elektrycznie lub za pomocą dodatkowego palnika; jest to typ reaktora rozruchowego; różnica w tym przypadku polega na zastosowaniu dodatkowego źródła energii w celu możliwie szybkiego nagrzania reaktora katalitycznego do temperatury pracy (około 15 s); rozwiązanie to ma jednak pewne wady:

w przypadku reaktora podgrzewanego elektrycznie występuje duże, chwilowe zapotrzebowanie na energię elektryczną, przy zastosowaniu reaktora podgrzewanego dodatkowym palnikiem liczyć się trzeba ze wzrostem zużycia paliwa.



Rys. 4. Przykładowa zależność konwersji CO, HC i NO_x od temperatury reaktora TWC typu UF o formule Pt/Rh-CeO₂/Al₂O₃. Współczynnik nadmiaru powietrza $\lambda +1\pm0,01$ zmienny z częstotliwością 1,8 Hz, SV = 20000 h⁻¹. Badania wykonano w Instytucie Pojazdów PW [Kruczyński 2004]

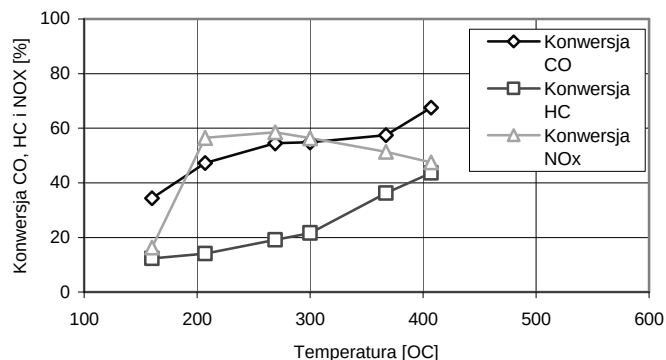
Fig. 4. Example of CO, HC and NO_x conversion in function of TWC reactor temperature. Reactor type UF with Pt/Rh-CeO₂/Al₂O₃ formulation. Air excess factor $\lambda +1\pm0,01$ was changing with frequency 1,8 Hz, SV = 20000 h⁻¹. Tests were made at The Warsaw University of Technology at The Institute of Vehicles

Reaktory te są najczęściej stosowane w samochodach osobowych. Przykładowe wyniki badań właściwości reaktora TWC typu UF przeprowadzonych w Instytucie Pojazdów PW zamieszczono na rys. 4.

W silnikach o zapłonie iskrowym spalających mieszanki ubogie coraz częściej stosowane są trójfunkcyjne reaktory katalityczne – pułapki tlenków azotu LNT, często określane mianem NSR (NO_x Storage Reduction), lub NAC (NO_x Absorber Catalysts System). Ta odmiana reaktorów jest zaliczana przez niektórych autorów do grupy reaktorów DeNO_x (Decrease NO_x) [Estwood 2000].

Mechanizm magazynowania tlenków azotu w reaktorze jest następujący. W pierwszym kroku NO reaguje z O₂, tworząc NO₂, który następnie tworzy termicznie stabilne azotany z zasadowymi tlenkami. W ten sposób magazynowany NO_x stopniowo pokrywa materiał i musi być okresowo usuwany. Efektywne magazynowanie NO_x przy spalaniu mieszanek ubogich będzie zależało od stężenia NO_x w spalinach, od budowy reaktora oraz właściwości NO_x zależnych z kolei od temperatury procesu katalitycznego. Aby zredukować zmagazynowane NO_x do azotu, konieczne są okresowe zmiany z mieszanki ubogiej na mieszankę bogatą (impulsy mieszanki bogatej), w której powierzchniowe azotany rozkładają się i NO_x są nieselektywnie redukowane poprzez CO, H₂ i HC, tak jak to się dzieje w klasycznym reaktorze trójfunkcyjnym. Trudnością w realizacji tej

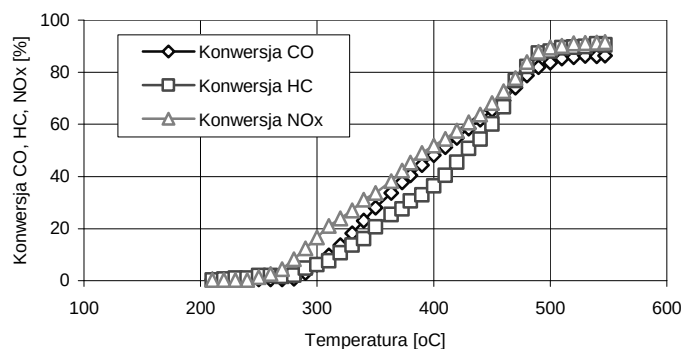
technologii redukcji NO_x jest obecność siarki w paliwie. Preferencja adsorpcji związków siarki przed adsorpcją NO_x na tlenkach alkalicznych znacznie ogranicza możliwości stosowania tej technologii.



Rys. 5. Przykładowa zależność konwersji CO, HC i NO_x od temperatury reaktora LNT o formule Pt/Rh-MgO/CeO₂/Al₂O₃. Konwersja średnia w cyklu – 5 s, impuls mieszanki bogatej ($\lambda = 0,9$) a następnie 60 s magazynowania NO_x ($\lambda = 1,5$). Badania wykonano w Instytucie Pojazdów PW [Kruczyński i in. 2005]

Fig. 5. Example of CO, HC and NO_x conversion in function of LNT temperature with Pt/Rh-MgO/CeO₂/Al₂O₃ formulation. Average conversion in cycle of 5 seconds rich ($\lambda = 0,9$ – NO_x reduction) and 60 seconds lean ($\lambda = 1,5$ – NO_x storage) operation.

Tests were made at The Warsaw University of Technology at The Institute of Vehicles.



Rys. 6. Przykładowa zależność konwersji CO, HC i NO_x od temperatury reaktora LNT o formule Pt/Rh-MgO/CeO₂/Al₂O₃. Współczynnik nadmiaru powietrza $\lambda +1\pm0,01$ zmienny z częstotliwością 1,8 Hz, SV = 20000 h⁻¹. Badania wykonano w Instytucie Pojazdów PW [Kruczyński i in. 2004]

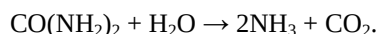
Fig. 6. Example of CO, HC and NO_x conversion in function of LNT temperature with Pt/Rh-MgO/CeO₂/Al₂O₃ formulation. Air excess factor $\lambda +1\pm0,01$ was changing with frequency 1,8 Hz, SV = 20000 h⁻¹. Tests were made at The Warsaw University of Technology at The Institute of Vehicles

Obecnie reaktory te jako podpodłogowe w połączeniu z reaktorami trójfunkcyjnymi typu CCC stosowane są w silnikach o zapłonie iskrowym, spalających uwarstwione mieszanki ubogie, na przykład silniki VW FSI (Fuel Stratified Injection). Przykładowe wyniki badań właściwości nowo opracowanego reaktora LNT, w którym składnikiem magazynującym NO_x jest tlenek magnezu, w warunkach spalania mieszanek ubogich w cyklu – impuls mieszanki bogatej – długotrwały okres spalania mieszanki ubogiej (okres magazynowania NO_x) zamieszczono na rysunku 5. Natomiast na rysunku 6 przedstawiono wyniki badań tego samego reaktora w warunkach spalania mieszanki stechiometrycznej.

REAKTORY KATALITYCZNE REDUKUJĄCE

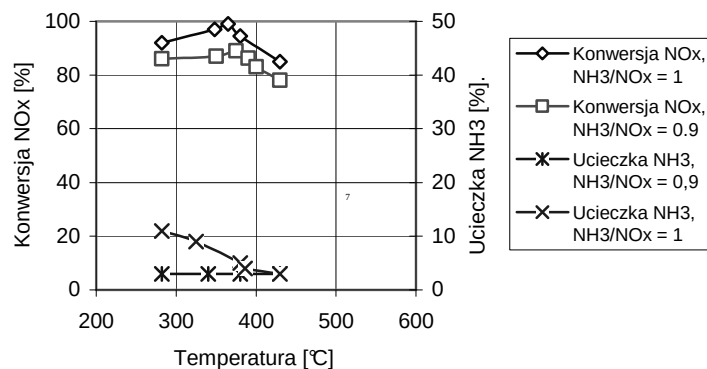
Do tej grupy zaliczane są reaktory katalityczne selektywne redukujące tlenki azotu SCR NO_x (Selective Catalytic Reduction NO_x). W zależności od zastosowania wyróżnia się dwa typy reaktorów SCR, wykorzystujących do redukcji NO_x dwa różne typy reduktorów.

W pierwszym z nich czynnikiem redukującym tlenki azotu, wprowadzanym do strumienia gazów spalinowych przed reaktorem jest amoniak (NH_3). Najbardziej powszechne tego typu reaktory wykorzystują mieszaninę tlenków $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}$ lub $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ [Heck i in. 2002]. Główną zaletą tych reaktorów jest ich wysoka odporność na zatrucie przez SO_x . Wymagane ograniczenia emisji tlenków azotu powodują konieczność precyzyjnego wprowadzania odpowiedniej ilości NH_3 . Zbyt duża ilość wprowadzonego amoniaku powoduje dodatkowe zanieczyszczenie atmosfery poprzez nadmiar reduktora. Do redukcji NO_x w silnikach trakcyjnych (ze względu na właściwości fizykochemiczne amoniaku) stosowany jest jako źródło amoniaku wodny roztwór mocznika dostępny w Europie pod postacią płynu o nazwie Adblue. Rozkład mocznika do amoniaku zachodzi według reakcji:



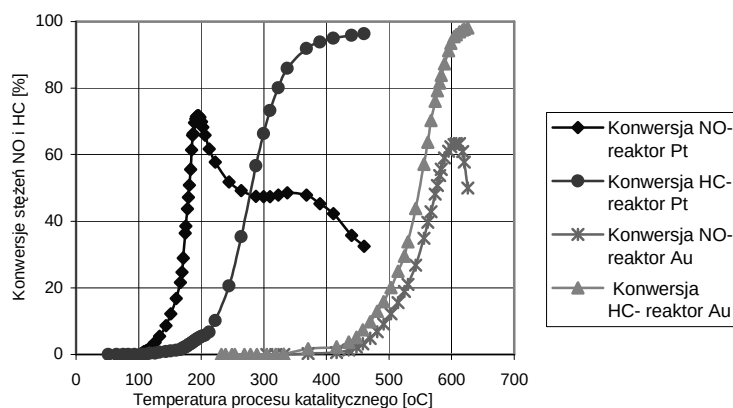
Reaktory te zaczynają być powszechnie stosowane w silnikach do napędu samochodów ciężarowych i dostawczych, a prowadzone są badania nad rozwiązaniami do samochodów osobowych. Na rysunku 7 przedstawiono wyniki badań reaktora $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ dla różnych dawek amoniaku.

Drugi wymieniony typ reaktorów SCR wykorzystuje węglowodory [Parvulescu i in. 1998] jako czynnik redukujący tlenki azotu. Reduktorami mogą być węglowodory, począwszy od etanu aż do cetanu, oraz inne składniki oleju napędowego. Wśród tych węglowodorów są najczęściej stosowane parafiny i olefiny od C_2 do C_4 . Stosuje się także związki organiczne zawierające tlen, np. alkohole (metanol, etanol) oraz ketony. Dane literaturowe mówią także o wykorzystaniu do tego celu benzyn i lekkich olejów oraz glikoli, np. glikolu etylenowego i propylenowego, kwasów karboksylowych i ich soli, np. kwas propionowy i szczawiowy oraz eterów czy tlenku etylenu lub propylenu. Najczęściej jednak jako reduktory stosowane są propen i propan.



Rys. 7. Przykładowa zależność konwersji NO_x i ucieczki nadmiaru amoniaku od temperatury reaktora $\text{NH}_3\text{-SCR}$ o formule $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ dla różnych stosunków stechiometrycznych NH_3/NO_x [Heck i in. 2002]

Fig. 7. Example of NO_x conversion and ammonia slip in function of $\text{NH}_3\text{-SCR}$ reactor temperature with $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ formulation. Investigation was made for different NH_3/NO_x relationship under conditions when engine was running with $\lambda = 1$



Rys. 8. Przykładowa zależność konwersji NO_x i HC od temperatury reaktorów HC-SCR o formułach $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oraz $\text{Au-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ przy zastosowaniu propylenu jako reduktora. Stosunek stężeń $\text{HC}/\text{NO} = 3$, $\text{SV} = 20000 \text{ h}^{-1}$.

Badania wykonano w Instytucie Pojazdów PW [Kruczyński i in. 2004]

Fig. 8. Example of HC and NO_x conversion in function of HC-SCR reactor temperature with formulation $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and $\text{Au-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Tests were made with propylene as a redactor.

HC/NO concentration relationship was equal to 3, $\text{SV} = 20000 \text{ h}^{-1}$. Tests were made at The Warsaw University of Technology at The Institute of Vehicles

W silnikach o zapłonie samoczynnym korzystne może być stosowanie jako reduktora par oleju napędowego. Badane są rozwiązania, w których do redukcji NO_x wykorzystuje się węglowodory pochodzące z dodatkowego wtrysku niewielkiej dawki paliwa w końcu suwu spalania, co jest stosunkowo łatwym i prostym do sterowania sposobem

w wysokociśnieniowych elektronicznych układach wtrysku paliwa typu CR (Common Rail). Nieuniknioną wadą tego typu redukcji jest bardzo duża wtórna emisja węglowodorów, wynikająca z konieczności ich dawkowania znacznie ponad ilości wynikające ze stechiometrii reakcji powodowana niskim stopniem selektywności reakcji redukcji NO_x węglowodorami. Reaktory te charakteryzują się stosunkowo wąskimi zakresami temperatur, w których występuje wysoka konwersja tlenków azotu. Obecnie reaktory te nie są eksploatowane. Jednak prowadzone są intensywne prace badawcze nad nowymi materiałami aktywnymi katalitycznie. Na rysunku 8 przedstawiono wyniki badań reaktorów Pt- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oraz Au- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ z wykorzystaniem propylenu jako reduktora tlenków azotu.

PODSUMOWANIE

Reaktory katalityczne początkowo utleniające, a następnie trójfunkcyjne używane są do silników spalinowych z powodzeniem od ponad 20 lat, przyczyniając się do zasadniczego obniżenia emisji składników gazowych, takich jak CO, HC i NO_x , oraz częściowo emisji cząstek stałych. Nowe materiały i technologie pozwalają budować reaktory o wysokiej efektywności i dużej trwałości z możliwością ciągłego monitorowania ich pracy na potrzeby systemów diagnostyki pokładowej.

Wymagania ekonomiczne i środowiskowe spowodowały szerokie zastosowanie silników spalających mieszanki ubogie, w których występują trudności w katalitycznym obniżaniu emisji NO_x w obecności tlenu w gazach wylotowych. Dlatego rozwinęły się pomysły pozwalające rozwiązać ten problem, takie jak reaktory pułapki NO_x (LNT) stosowane coraz szerzej w silnikach o zapłonie iskrowym, spalających mieszanki ubogie. W przypadku silników o zapłonie samoczynnym, spalających z reguły mieszanki ubogie, rozwiązaniem pozwalającym spełnić wymagania Euro5 są reaktory katalityczne NH_3 -SCR. Stosunkowo korzystnym rozwiązaniem wydaje się być reaktor (HC-SCR) redukujący NO_x węglowodorami z paliwa zasilającego silnik. Jednak technologia ta nie znalazła jak do tej pory zastosowania w eksploatacji, głównie z powodu dosyć wąskiego zakresu temperatur, w których uzyskuje się wysokie konwersje NO_x .

PIŚMIENNICTWO

- Estwood P., 2000: Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment. Research Studies Press Ltd. Baldock, Hertfordshire, England.
- Heck R., Ferraro R., Gulati S., 2002: Catalytic Air Pollution Control. Wiley Interscience, New York.
- Kruczyński S. 2002: Reaktory katalityczne w silnikach spalinowych. Przegląd Mechaniczny, 6.
- Kruczyński S. 2004: Trójfunkcyjne reaktory katalityczne. Monografia z serii „Biblioteka Problemów Eksploatacji”. Wyd. ITE Radom.
- Kruczyński S., Danilczyk W., Jankowski A., Ślęzak M., 2005: Environment protection against pollutions from vehicles with catalytic reactors. Proceedings Meemi'05 Varna, vol. 1.
- Kruczyński S., Kwiatkowski M., Zieliński T., 2004: Badania materiałów aktywnych katalitycznie do budowy reaktora DeNOx do silników o zapłonie samoczynnym. Zesz. Nauk. Inst. Pojazdów, Polit. Warsz. 4, 55.

Parvulescu V., Grange P., Demon B., 1998: Catalytic removal of NO. *Catalysis Today*, 46, 233–316.
www.nett.ca/faq_diesel.html.

HARMFULNESS LIMITATION OF COMBUSTION ENGINES EXHAUST GASES BY USE OF CATALYTIC REACTOR

Summary. The present paper describes methods of toxic gases compounds emission reduction in combustion engines. The author's method of emission reduction is a use of catalytic reactor in which precious metals are the principal elements that cause emission decrease after reactor. The article consists of results of investigations made to develop methods of exhaust toxic gases harmfulness reduction in combustion engines.

Key words: combustion engines, exhaust toxic emission, catalytic reactors