

Konieczność i możliwości oczyszczania spalin silnika o zapłonie samoczynnym

W pracy przedstawiono możliwości ograniczania emisji substancji toksycznych ze spalin silników o zapłonie samoczynnym stosowanych m. in. w pojazdach szynowych. Opisano przykłady urządzeń zmniejszających emisję toksycznych składników w spalinach. Zamieszczono opis selektywnej katalitycznej redukcji NO_x za pomocą węglowodorów i amoniaku. Przedstawiono przykład rozwiązania reaktora czterofunkcyjnego.

Oznaczenia

Skróty nazw

CARB	California Air Resource Board – Kalifornijska Rada ds. Zasobów Powietrza
C₂–C₂₄	węglowodory o ilości atomów w cząsteczce od 2 do 24
cpsi	cell per square inch – ilość cel w nośniku katalitycznym na cal kwadratowy
CRT	continuous regeneration trap – połączony układ reaktora utleniającego i filtra cząstek stałych
DeNO_x	decesive NO _x – reaktor katalityczny ograniczający emisję tlenków azotu
DI	direct injection – wtrysk bezpośredni
EC	European Community – Wspólnota Europejska
ECE	Economic Commissions for Europe – Europejska Komisja Gospodarcza
EEC	European Economic Community – Europejska Wspólnota Gospodarcza
EGR	exhaust gas recirculation – recyrkulacja spalin
EPA	Environment Protection Agency – Urząd Ochrony Środowiska w USA
HDD	heavy duty diesel – duże, wysilone silniki ZS
HDV	heavy duty vehicle – ciężkie pojazdy
LDD	light duty diesel – małe silniki ZS
Light-off	temperatura osiągnięcia przez reaktor 50% (90%) sprawności konwersji
OBD	on-board diagnostic – pokładowy system diagnozujący
Oxicat	oxidation catalyst – utleniający reaktor katalityczny
PM	particulate matter – cząstki stałe
SCR	selective catalytic reduction – selektywna katalityczna redukcja
SCR-HC	selective catalytic reduction HC – selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu za pomocą węglowodorów
SCR-NH₃	selective catalytic reduction NH ₃ – selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu za pomocą amoniaku
SCR-NO_x	selective catalytic reduction NO _x – selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu
SOF	soluble organic fraction – organiczna frakcja rozpuszczalna cząstki stałej (PM)
SV	space velocity – prędkość przepływu gazów
TWC	three way catalyst – trójfunkcyjny reaktor katalityczny
V_{ss}	pojemność skokowa silnika
ZI	zapłon iskrowy
ZS	zapłon samoczynny
ZSM	zeolite socony mobil – katalizatory zeolitowe

Związki chemiczne

AgO	tlenek srebra
Al₂O₃	trójtlenek glinu
Ce-modernit	rodzaj katalizatora zeolitowego z dodatkiem ceru
CeO₂	dwutlenek ceru
Ce-ZSM	rodzaj katalizatora zeolitowego z dodatkiem ceru
Cu-ZSM-5	rodzaj katalizatora zeolitowego z dodatkiem miedzi
CO	tlenek węgla
CO₂	dwutlenek węgla
Cr₂O₃	tlenek chromu
Fe₂O₃	tlenek żelazowy

HC	węglowodór
HC _{tot}	całkowita emisja węglowodorów
K ₂ O	tlenek potasu
La ₂ O ₃	trójtlenek lantanu
MgO	tlenek magnezu
MnO ₃	trójtlenek manganu
MoO ₃	trójtlenek molibdenu
NH ₃	amoniak
NiO	tlenek niklu
NO	tlenek azotu
NO ₂	dwutlenek azotu
NO _x	tlenki azotu
SiO ₂	dwutlenek krzemu
SO _x	tlenki siarki
TiO ₂	dwutlenek tytanu
V ₂ O ₅	pięciotlenek wanadu
WO ₂	dwutlenek wolframu
WO ₃	trójtlenek wolframu
Y ₂ O ₃	trójtlenek itru
ZrO ₂	dwutlenek cyrkonu

1. Wstęp

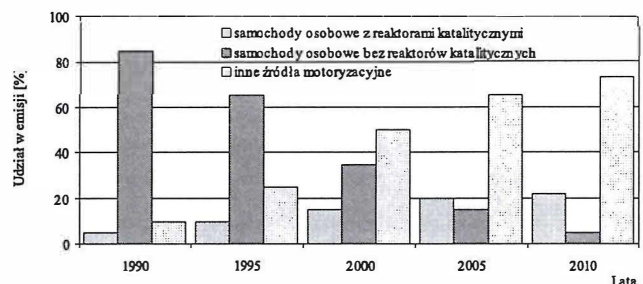
Źródłami skażenia środowiska naturalnego są wszystkie dziedziny przemysłu. Do głównych emiterów zalicza się transport lądowy, morski oraz powietrzny (rys. 1).

Organizacjami zajmującymi się wydawaniem przepisów ograniczających emisję substancji toksycznych ze źródeł motoryzacyjnych są: w Europie – była Europejska Wspólnota Gospodarcza (dyrektywy EEC), Europejska Komisja Gospodarcza ONZ (regulaminy ECE), obecnie Wspólnota Europejska (dyrektywy EC), w USA – EPA (przepisy stanowe) i CARB (przepisy kalifornijskie). Przepisy ograniczające emisję spalin, wydawane przez wyżej wspomniane organizacje, szczegółowo opisano w publikacji [17].

W związku z zaostrzającymi się przepisami dotyczącymi emisji spalin z silników spalinowych, producenci silników są zmuszani do ciągłych modernizacji konstrukcji, osprzętu (tab. 1) oraz stosowanych materiałów eksploatacyjnych (benzyny i oleje napędowe).

Jednym z elementów układu wylotowego ograniczającym emisję substancji toksycznych do środowiska naturalnego z silników spalinowych jest reaktor katalityczny. Stosowany jest on powszechnie w samochodach z silnikiem ZI i coraz częściej w silnikach ZS. Do roku 2000 aż 70% samochodów ma być wyposażone w reaktory katalityczne spalin i będą one odpowiadały za 30% emisji substancji toksycznych ze źródeł motoryzacyjnych (rys. 2).

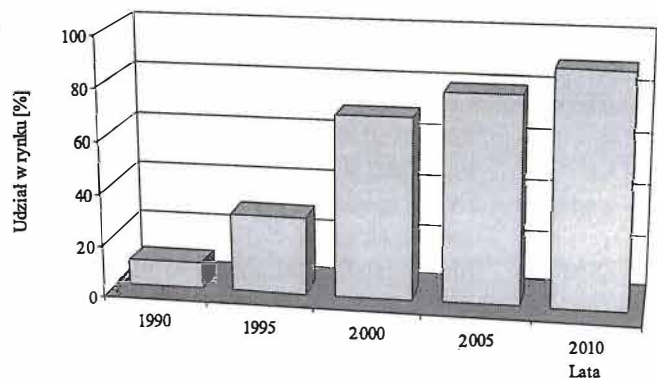
Zasadniczym problemem dla wykorzystania reaktorów katalitycznych w silnikach ZS jest ich niska temperatura spalin, zwłaszcza na obciążeniach częściowych i biegu luzem, spowodowana dużym współczynnikiem nadmiaru powietrza. Problem redukcji składników toksycznych spalin z silników ZS nabiera szczególnego znaczenia z uwagi na dużą ilość sprzedanych samochodów wyposażonych w takie silniki oraz zapotrzebowanie na samochody z silnikami ZS: LDD i



Rys. 1. Emisja związków toksycznych spalin ze źródeł motoryzacyjnych

HDD, gdyż przewiduje się, że silnik ZS stanie się głównym źródłem napędu transportu samochodowego, zwłaszcza pojazdów o masie całkowitej powyżej 3,5 t.

Inną odmianą transportu lądowego jest transport kolejowy. Bardzo duży procent lokomotyw (Europa – ok. 44%; USA – ok. 99%) stanowią lokomotywy spalinowe, w których stosowane są wyłącznie silniki ZS HDD-DI przyczyniające się w mniejszym stopniu niż transport samochodowy, do emisji substancji toksycznych (tab. 2).



Rys. 2. Udział w rynku samochodów wyposażonych w reaktory katalityczne

Tabela 1

Trendy rozwojowe pojazdów HDD [6]

Aktualnie	Rok 2000	Rok 2005
1. Zmiany konstrukcji silnika: – wysokociśnieniowy wtrysk paliwa – wtrysk bezpośredni – doładowanie – chłodzenie powietrza doładującego 2. Jakość paliwa 3. Reaktory utleniające 4. Systemy filtrów	1. Zmiana kompozycji paliw 2. EGR / chłodzony EGR 3. Nisko efektywne reaktory DeNO _x 4. Reaktory utleniające 5. Filtry cząstek stałych	1. Zmiana kompozycji paliw 2. Niska zawartość siarki w paliwie (0,001%) 3. EGR / chłodzony EGR 4. Możliwie wysoka efektywność reaktorów DeNO _x 5. Reaktory utleniające 6. Filtry cząstek stałych

Tabela 2

Szacunkowa emisja spalin lokomotyw spalinowych i transportu samochodowego [7]

Składniki spalin	Lokomotywy [%]	Transport samochodowy [%]
CO	1,3	98,7
CO ₂	2,6	97,4
HC	2,5	97,5
NO _x	10,5	89,5
SO ₂	18,2	81,8

2. Podział reaktorów katalitycznych

Reaktory katalityczne można podzielić według różnych kryteriów (tab. 3). Ze względu na sposób działania można wyróżnić reaktory: utleniające, redukujące i trójfunkcyjne [11].

Reaktory trójfunkcyjne (TWC) ograniczające emisję CO, HC, NO_x są wyłącznie stosowane w samochodach z silnikami ZI. W silnikach ZS stosowane są reaktory utleniające (Oxicat), które umożliwiają dopalenie na drodze katalitycz-

nej 40+90% tlenku węgla (CO) i 30+80% nie spalonych węglowodorów (HC), a także około 30% cząstek stałych (PM) poprzez zmniejszenie jej części organicznej SOF [18]. Pojemność reaktora katalitycznego jest zależna od wielkości silnika (V_{ss}) i wynosi dla reaktorów utleniających $0,75 V_{ss}$ [15].

Zmniejszenie emisji PM realizowane jest za pomocą filtrów cząstek stałych, natomiast redukcja NO_x odbywa się najczęściej poprzez system selektywnej katalitycznej redukcji SCR-NO_x, a przewiduje się zastosowanie reaktora DeNO_x (tab 4).

Tabela 3

Rodzaje reaktorów katalitycznych stosowanych w silnikach [11]

Podział ze względu na:	Rodzaje reaktorów katalitycznych:
Sposób działania	Utleniające (Oxicat) (CO, HC) Redukujące (NO _x) Trójfunkcyjne (CO, HC, NO _x) Czterofunkcyjne (CO, HC, NO _x , PM)
Postać nośnika	Monolit Ziarnisty (granulat; praktycznie nie stosowany)
Materiał nośnika	Ceramiczny Metalowy (blacha stalowa wysokostopowa)
Materiał katalityczny	Metale szlachetne Metale nieszlachetne
Układ sterowania składu mieszanki	Reaktor ze sterowaniem sondą λ^* Reaktor bez sondy λ^* (nieregulowany)
Zastosowanie	Reaktor główny (<i>main catalyst</i>) Reaktor wstępny (<i>pre-catalyst</i>)

*dla silników ZS przewiduje się czujnik NO_x

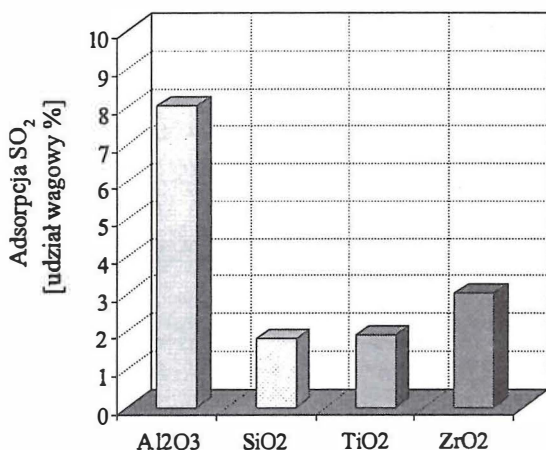
Tabela 4
Systemy oczyszczania spalin silnika ZS [10],[11],[12]

Przepływowe oczyszczanie spalin	Filtry
- reaktor utleniający - selektywna katalityczna redukcja (SCR) - reaktor DeNO_x - reaktor czterofunkcyjny	- regeneracja aktywna: – przez dopalanie – elektryczna - regeneracja aktywna: – powlekanie katalityczne – system CRT

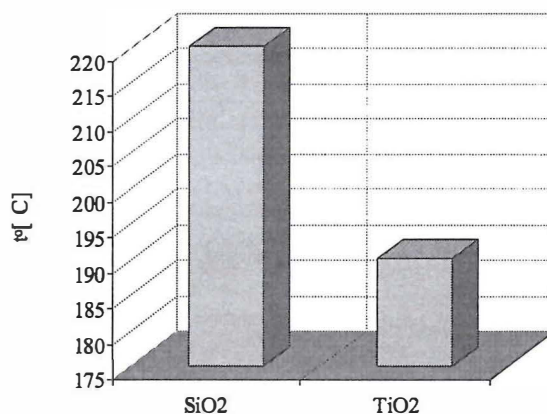
3. Utleniające reaktory katalityczne

Reaktory utleniające umożliwiają zmniejszenie emisji CO i HC, które w znacznym stopniu zostają przetworzone w nieszkodliwe pozostałości w spalinach tj. parę wodną. Do rozpoczęcia reakcji w reaktorze katalitycznym, znajdujące się w jego przestrzeni gazowej zanieczyszczenia muszą wejść w kontakt z substancjami aktywnymi, wnikając w warstwę aktywną umieszczoną na warstwie pośredniej reaktora tzw. „washcoat” [11],[14].

Reaktory katalityczne wykonuje się głównie na bazie monolitów ceramicznych z naniesionymi warstwami pośrednimi w celu zwiększenia powierzchni, na które nakładane są warstwy aktywne. Warstwy pośrednie złożone są z tlenków o bardzo dużej powierzchni właściwej (50+200 m²/g). Są wykonywane w większości z materiałów ceramicznych opartych na tlenkach: Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ [8],[18], które mają istotny wpływ na poziom utleniania CO i HC oraz adsorpcję siarki (rys. 3 i 4). Zjawiskiem niekorzystnym jest proces utleniania SO₂ do SO₃, dający w reakcji z H₂O kwas siarkowy [10].

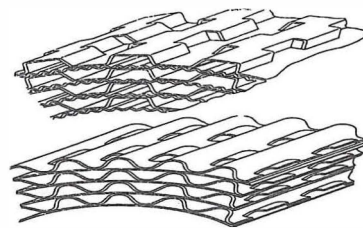


Rys. 3. Wpływ tlenków Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ na stopień utleniania siarki przez reaktor [10]

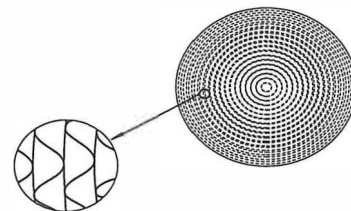


Rys. 4. Temperatura t₅₀ sprawności utleniania HC w zależności od składu warstwy pośredniej reaktora (SiO₂ i TiO₂) [10]

Problemy z uzyskaniem powłok ceramicznych na powierzchniach metalicznych spowodowały, że dopiero od kilku lat obserwuje się wzrost zastosowań reaktorów opartych na nośnikach metalowych (rys. 5 i 6).

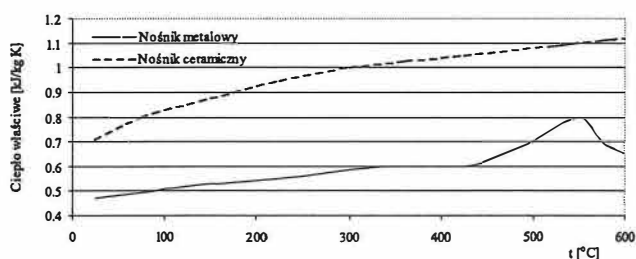


Rys. 5. Przykładowe struktury nośników metalowych [9]

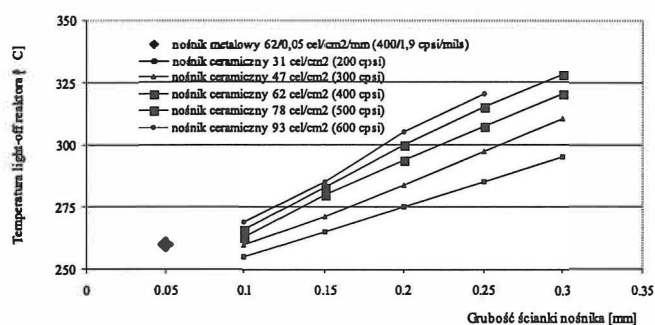
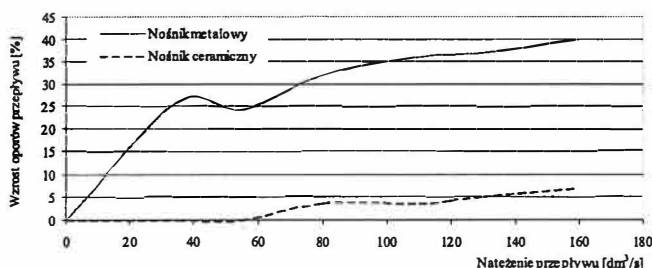


Rys. 6. Budowa nośnika metalowego (grubość ścianek: 0,05 – 0,07 mm) [9]

Zastosowanie metalu, który charakteryzuje się mniejszym ciepłem właściwym od materiałów ceramicznych (rys. 7) daje możliwość szybszego uzyskania temperatury light-off, która zależy również od gęstości cel w nośniku (cpsi) i grubości ścianek (rys. 8). Jedną z głównych wad nośnika metalowego jest mała wytrzymałość na wysokie temperatury. Działanie wysokich temperatur powoduje spiekanie się reaktora, w konsekwencji zmniejszenie sprawności utleniania i zwiększanie oporów przepływu spalin przez reaktor (rys. 9). Wady i zalety poszczególnych nośników zamieszczono w tabeli 5.

Wady i zalety nośników metalowych i ceramicznych
[9],[10],[11]

Rys. 7. Ciepło właściwe dla nośnika metalowego i ceramicznego przy różnych temperaturach reaktora [4]

Rys. 8. Osiągnięcie temperatury *light-off* przez reaktor w zależności od grubości ścianek, ilości cel i rodzaju nośnika [4]

Rys. 9. Zmiana oporów przepływu gazów przez reaktor katalityczny z nośnikiem metalowym i ceramicznym po 100 godzinach pracy w temperaturze 1050°C [4]

Nośnik ceramiczny	Nośnik metalowy
Zalety	
- możliwość uzyskania dowolnego kształtu celi nośnika (większa liczba Nusselta)¹⁾, - mniejszy hałas przy przepływie gazów, - większa odporność na pracę w wysokich temperaturach, - mniejsza masa, - mniejszy koszt wytwarzania,	- małe opory przepływu (bardzo cienkie ścianki), - duża powierzchnia czynna, - zwarta budowa, - lepsze przewodnictwo cieplne materiału metalowego,
Wady	
- mniejsza odporność na uszkodzenia mechaniczne, - mała odporność na uderzenia, - mniejsza powierzchnia czynna, - większa grubość ścianek (większe opory przepływu),	- wysoki koszt wytwarzania, - problem korozji i trwałości przy wysokich temperaturach pracy (spiekanie), - pogorszona ze względu na lutowanie wytrzymałość mechaniczna, - duża masa, - duży spadek temperatury przy pracy silnika na małych obciążeniach, - konieczność stosowania dodatkowych osłon termicznych, - większe straty ciepła, - większa emisja hałasu do otoczenia, - mała przyczepność warstw aktywnych.

¹⁾ Liczba Nusselta – parametr charakteryzujący średnie natężenie wymiany ciepła przez konwekcję pomiędzy powierzchnią ciała a swobodnym lub wymuszonym strumieniem cieczy lub gazu.

4. Selektywna katalityczna redukcja NO_x

4.1. Uwagi ogólne

Silniki typu „learn–burn” czyli spalające ubogą mieszankę, a więc pracujące w warunkach nadmiaru tlenu, do których można zaliczyć silniki ZS, charakteryzują się wysoką wydajnością energetyczną i emitują duże ilości NO_x, ale znacznie mniejsze ilości CO i HC w stosunku do silników ZI.

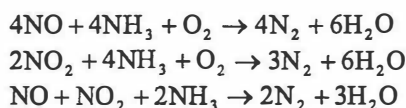
Jedną z możliwości zmniejszenia emisji tlenków azotu może być katalityczny rozkład NO_x na N_2 i O_2 . W większości przypadków jest to jednak utrudnione, ponieważ tlen inhibuje taką reakcję silniej adsorbując się na powierzchni katalizatora. Jednak obecność tlenu przyspiesza redukcję NO_x przez HC. Zagadnienia dotyczące ograniczenia emisji NO_x w silnikach ZS i ZI są podobne, jednak w związku z wyżej opisanymi różnicami reaktory katalityczne do ZS wymagają znacznej modyfikacji. Podstawowe wymagania dotyczące modyfikacji to:

- potrzebny większy zakres temperatur pracy,
- możliwa dokładna kontrola temperatury pracy,
- możliwa dokładna kontrola stosunku $\text{HC}/\text{NO}_x/\text{O}_2$,
- wykazywanie aktywności dla niskich zawartości NO_x w spalinach,
- optymalna aktywność w niskich temperaturach,
- skuteczność dla wysokich prędkości przepływu,
- odporność na działanie tlenków siarki oraz nie utlenianie SO_2 do SO_3 ,
- odporność na wysoki poziom zawartości pary wodnej.

Inną możliwością redukcji NO_x jest stosowanie selektywnej katalitycznej redukcji (SCR). Selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu (SCR- NO_x) jest obecnie podstawowym sposobem zmniejszenia emisji NO_x w silnikach pracujących stacjonarnie i w silnikach okrętowych. Jako reduktory są stosowane najczęściej amoniak NH_3 (SCR- NH_3) i inne związki zawierające azot, węglowodory nasycone i nienasycone o krótkim łańcuchu (SCR-HC), alkohole itp. Selektywna katalityczna redukcja musi być efektywna w warunkach obecności dużego stężenia tlenu oraz dwutlenku siarki.

4.2. Zastosowanie amoniaku i związków pochodnych jako reduktora tlenków azotu (NH_3 -SCR)

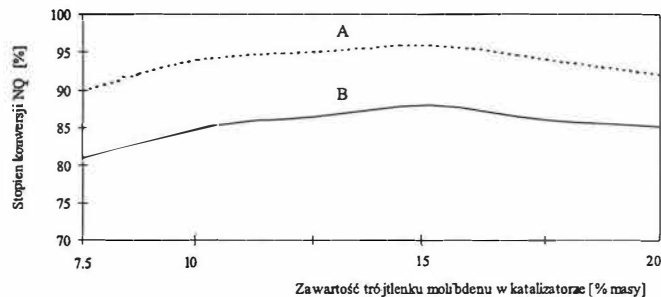
Amoniak wprowadzony przed reaktorem do strumienia gazów spalinowych w wyniku reakcji w obecności tlenu umożliwia zmniejszenie emisji NO_x o 90÷95% ([1],[3]), wskutek reakcji:



Powszechnie stosowane reaktory SCR- NH_3 , do redukcji NO_x za pomocą amoniaku, to reaktory oparte na TiO_2 jako składnika warstwy pośredniej i V_2O_5 jako składnika warstwy aktywnej [6],[13]. W skład może wchodzić także SiO_2 , a część V_2O_5 może być zastąpiona przez WO_3 lub MoO_3 . Główną zaletą tego reaktora jest jego wysoka odporność na szkodliwe oddziaływanie tlenków siarki w warunkach eksploatacyjnych. Skuteczność SCR wyrażoną w procentach konwersji NO_x do azotu N_2 w zależności od ilości MoO_3 i TiO_2 przedstawiono na rysunku 10.

Reaktory do SCR- NH_3 mogą także zawierać jako warstwę pośrednią Al_2O_3 , TiO_2 lub ZrO_2 z dodatkiem jednego lub więcej tlenków V_2O_5 , MoO_2 , WO_2 jako składników warstwy aktywnej. Reaktory takie pracują w temperaturze 350÷450°C.

Szereg doświadczeń prowadzono z katalizatorami na bazie modernitu (zeolit, glinokrzemian Ca, K, Na). Wysokim stopniem konwersji NO_x (>70%) i wysoką selektywnością w stosunku do azotu (>97%) w temperaturach 300÷600°C podczas redukcji NO_x za pomocą amoniaku, charakteryzowały się katalizatory Ce-ZSM-5 i Ce-modernit.



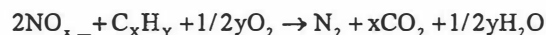
Rys. 10. Stopień konwersji NO_x do N_2 w zależności od ilości MoO_3 w reaktorze z TiO_2 jako składnikiem warstwy pośredniej i MoO_3 jako składnikiem warstwy aktywnej, mierzony dla różnych stężeń dwutlenku siarki w spalinach, A – $\text{SO}_2=0\%$ obj., B – $\text{SO}_2=0,4\%$ obj. [14]

Katalizatory zeolitowe ZSM-5 i modernit były bezpośrednio nanoszone na metalową siatkę, a następnie poddawane wymianie jonowej na Ce. Z uwagi na skuteczność konwersji NO_x konieczne jest precyzyjne wprowadzanie odpowiedniej ilości NH_3 . Zbyt duża ilość amoniaku powoduje dodatkowe zanieczyszczenia atmosfery [13],[16].

Innymi reduktorami zawierającymi azot, które badano to: mocznik, metaloamina, kwas cyjauwarowy, itp. Zamiast amoniaku wprowadzano również mieszaninę wodnego roztworu mocznika i węglanu amonu jako reduktora w procesie redukcji NO_x w reaktorze, z TiO_2 jako składnikiem warstwy pośredniej i V_2O_5 jako składnikiem warstwy aktywnej. Konwersja NO_x sięgała 70÷97% w zakresie temperatur 350÷400°C. Powyżej temperatury 400°C następowało spiekanie katalizatora. Reduktor ten może być stosowany do zmniejszenia emisji tlenków azotu z gazów spalinowych silników ZS i charakteryzuje się niską zdolnością emisji NH_3 do atmosfery.

4.3. Zastosowanie węglowodorów jako reduktora tlenków azotu (SCR-HC)

Proces konwersji NO_x zachodzi w warunkach nadmiaru tlenu w obecności węglowodorów np. propenu, propanu, etylenu. W związku z tym, węglowodory są obiecującymi alternatywnymi reduktorami w stosunku do amoniaku. Proces ten przebiega według następującej reakcji:



Reduktorami mogą być węglowodory począwszy od etanu aż do cetanu. Stosuje się także związki organiczne zawierające tlen np.: alkohole (metanol, etanol) oraz ketony. Zastosowanie metanolu jako reduktora na reaktorze zawierającym Al_2O_3 pozwoliło na uzyskanie >70% konwersji w

temperaturze 400°C dla prędkości przepływu $SV = 0000 \text{ m}^3/\text{h}$ w czasie pracy ponad 4000 godzin [14]. Dane literaturowe mówią również o stosowaniu benzyn i lekkich olejów oraz glikoli np. glikolu etylowego i propylenowego, kwasów karboksylowych i ich soli. Gazy z rozpylonym olejem lub innym ciekłym węglowodorem są przepuszczane przez reaktor z nośnikiem ceramicznym z naniesioną warstwą katalityczną. Podziału tego typu reaktorów można dokonywać według różnych kryteriów. Autorzy przyjęli podział w zależności od struktury krystalograficznej i struktury składu chemicznego oraz sposobu wiązania czynnika katalitycznego i wyróżnili reaktory: zeolitowe i tlenkowe [14].

Reaktory zeolitowe

Wśród najczęściej stosowanych reaktorów zeolitowych są: ZSM-5, modernit, ferieryt. Składnikami aktywnymi są metale z grupy metali przejściowych.

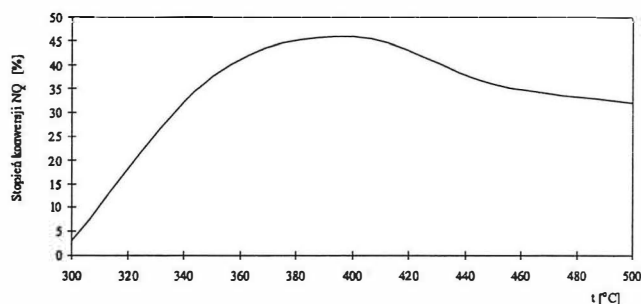
Stwierdzono, że reaktor Cu-ZSM-5 jest najlepszy, w porównaniu z innymi reaktorami zeolitowymi [13]. Wykazuje jednak zbyt małą odporność na parę wodną i wysoką temperaturę w dłuższym okresie eksploatacji. Lepszą odporność hydrotermiczną, lecz nie wystarczającą do zastosowania, wykazywał reaktor Co-ZSM-5.

Zeolity są charakteryzowane przez stosunek atomów Si/Al lub przez stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Określa on ilość protonów, jonów amonowych lub jonów metali, które mogą być wymienione w zeolicie i waha się w granicach 10÷50 [14]. Składnikami aktywnymi reaktora zeolitowego oprócz Cu mogą być: Co, Ni, Ce, Rh, Ga, Ir [14], Na, K, Mg, Ca, Co, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Rh, Pd, Pt, Ag, La, Ce, Nd, Ga jak również ich podwójne i potrójne kombinacje.

Wprowadzenie jonów Cu, a także układu dwóch jonów metali ma na celu polepszenie właściwości reaktora na oddziaływanie wysokich temperatur i oddziaływanie pary wodnej oraz na selektywność i aktywność. Wprowadzenie

dodatku metali ziem alkalicznych do reaktora Co-ZSM-5 zwiększa stopień konwersji NO_x i odporność na wysoką temperaturę (tab. 6).

Reaktory Cu-ZSM-5 charakteryzują się niską temperaturą początku procesu konwersji tlenków azotu. Maksymalna konwersja jest osiągana w temperaturze około 400°C (rys. 11). Mimo, że reaktor Cu-ZSM-5 uważa się za najlepszy w porównaniu z innymi reaktorami zeolitowymi do prowadzenia procesu SCR- NO_x , to jednak ciągle posiada małą odporność na oddziaływanie pary wodnej i wysokiej temperatury w dłuższym okresie eksploatacji.



Rys. 11. Zależność stopnia konwersji NO_x na katalizatorze Cu-ZSM-5 od temperatury gazów wylotowych [13]

Reaktory tlenkowe

Reaktory tlenkowe są najczęściej oparte na Al_2O_3 lub na innych prostych tlenkach jak: TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , AgO , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , oraz podwójnych i potrójnych układach tlenków: Si-Al, Ti-Al, Zr-Al, Zr-Ti, Al-Ba, Al-La, Ti-Zr-Al. Rolę aktywnych składników spełniają najczęściej miedź, kobalt oraz platynowce.

W grupie reaktorów tlenkowych tlenki metali stanowią z jednej strony czynnik aktywny, a z drugiej podłoże do naniesienia wysokorozdrobnionego metalu bądź składnika mieszanego. Najczęściej nośnikiem reaktora jest Al_2O_3 , a także

Tabela 6

Wpływ metali ziem alkalicznych na konwersję NO_x przez reaktor Co-ZSM-5 [13]

Rodzaj katalizatora	Maksymalna konwersja NO_x ¹	
	gorący [%]	„przegrzany” ² [%]
Co-Ba/ZSM-5	85	79
Co-Sr/ZSM-5	82	78
Co-Mg/ZSM-5	75	71
Co-Ca/ZSM-5	78	71
Co/ZSM-5	67	66
Cu/ZSM-5	98	33
Ba/ZSM-5	45	23

¹) w procesie wygrzewania w temperaturach 200÷800°C w strumieniu gazu: $\text{NO} = 700 \text{ ppm}^1$, $\text{O}_2 = 4\%$, $\text{CO} = 1000 \text{ ppm}$, $\text{C}_3\text{H}_6 = 400 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} = 3\%$,

²) wygrzewano w 800°C przez 5 godz. w tym samym strumieniu gazu.

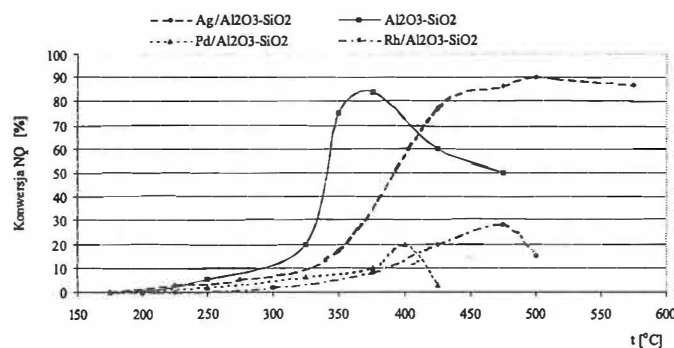
¹ ppm – parts per milion

ZrO₂, SiO₂, TiO₂. Reaktory Al₂O₃ w czasie testowania w zakresie temperatur 200÷350°C z naniesionym składnikiem aktywnym w postaci metali szlachetnych z grupy platynowców osiągały wysoki stopień konwersji NO_x. Stwierdza się, że są one bardziej aktywne i trwałe niż reaktory Cu-ZSM-5.

W reaktorach tlenkowych, podobnie jak w reaktorach zeolitowych, jako składnik aktywny szeroko stosowana jest miedź (tab. 7). Przeprowadzone badania katalizatorów z grupy platynowców (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ag) osadzonych na nośnikach tlenkowych, najczęściej SiO₂ i Al₂O₃, w których reduktorami były propan i propen, wykazały, że dla niektórych katalizatorów zachodzi proces konwersji do N₂ i N₂O w stosunku ilościowym zależnym od metalu, rodzaju nośnika i temperatury reakcji. Stopień konwersji tlenków azotu dla różnych metali szlachetnych (Pd, Rh, Ag) z tą samą warstwą pośrednią złożoną z Al₂O₃ i SiO₂ przedstawiono na rysunku 12.

Jako składniki aktywne reaktorów tlenkowych mogą być wykorzystane również takie metale jak Ni, Mn, Co, Fe [14]. Stwierdzono, że mieszane reaktory tlenkowe mogą być bardziej odporne na oddziaływanie pary wodnej niż zeolitowe.

Do obniżenia emisji NO_x stosuje się także układy podwójnych reaktorów, np. składający się z porowatych nieorganicznych tlenków z warstwą Ag lub tlenku Ag z dodatkiem Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Au oraz drugi reaktor składający się z porowatych nieorganicznych tlenków W i/lub tlenku V, który w atmosferze utleniającej z dodatkiem – jako reduktora – paliwa lub związku organicznego z tlenem w cząsteczce, wykazuje zdolność do redukcji NO_x w temperaturze 150÷650°C [14].



Rys. 12. Stopień konwersji NO_x dla różnych metali szlachetnych z warstwą pośrednią Al₂O₃-SiO₂ [5]

5. Czterofunkcyjne reaktory katalityczne

Podstawowy proces utleniania HC i CO realizowany jest na bazie metali szlachetnych z grupy platynowców, natomiast jednym ze sposobów efektywnego usuwania NO_x jest rozdzielanie procesów redukcji od utleniania.

Układ reaktorów zawierających platynę (Pt) lub pallad (Pd) oraz metal przejściowy zmniejsza emisję tlenków azotu, które powstają w wysokiej temperaturze spalania. Takie rozwiązania stosowane są dla silników ZI typu lean-burn i silników ZS [14].

Reaktor czterofunkcyjny (*four way catalyst*) jest układem reaktorów utleniającego i redukującego DeNO_x. Zmniejszenie emisji HC, CO i SOF odbywa się przez utlenianie, natomiast redukcja NO_x przez reakcję z HC.

Przykładem rozwiązania reaktora czterofunkcyjnego jest reaktor firmy KIA MOTORS CORPORATION [12].

Warstwa pośrednia części utleniającej składa się z tlenku glinu Al₂O₃ i tlenku tytanu TiO₂. Aktywnymi składnikami reaktora są metale szlachetne Pt i Pd [8],[12]. Do redukcji NO_x użyto związków z grupy zeolitów: modernit i ZSM-5 (tab. 8).

Skład warstw ustalono w oparciu o badania mające na celu:

- optymalizację ilości metalu szlachetnego naniesionego na warstwę aktywną części utleniającej reaktora,
- doboru właściwego związku chemicznego w celu ograniczenia utleniania SO₂,
- doboru katalizatora zeolitowego części redukującej NO_x.

Optymalne ilości Pt i Pd naniesione jako warstwa aktywna wynoszą odpowiednio 1,1 i 2,5 g/dm³ (rys. 13). Konieczne jest jednak stosowanie dodatku zmniejszającego utlenianie SO₂ do SO₃. Siarka obecna w większości paliw węglowodorowych w procesie spalania utlenia się do SO₂, a nadwyżka tlenu powoduje dalsze utlenianie do SO₃. Problem doboru odpowiedniego związku chemicznego zmniejszającego utlenianie SO₂ polega na konieczności utrzymania zdolności utleniania pozostałych składników spalin tj. HC, CO i SOF na wysokim poziomie. Najbardziej korzystnymi dodatkami do reaktora utleniającego (z platyną jako składnikiem warstwy aktywnej), w celu zmniejszenia stopnia utleniania siarki, jest V₂O₅ i CrO₃ natomiast do reaktora utleniającego z palladem – V₂O₅ (rys. 14) [12],[14].

Tabela 7

Właściwości reaktorów tlenkowych i warunki prowadzenia procesu konwersji NO [13]

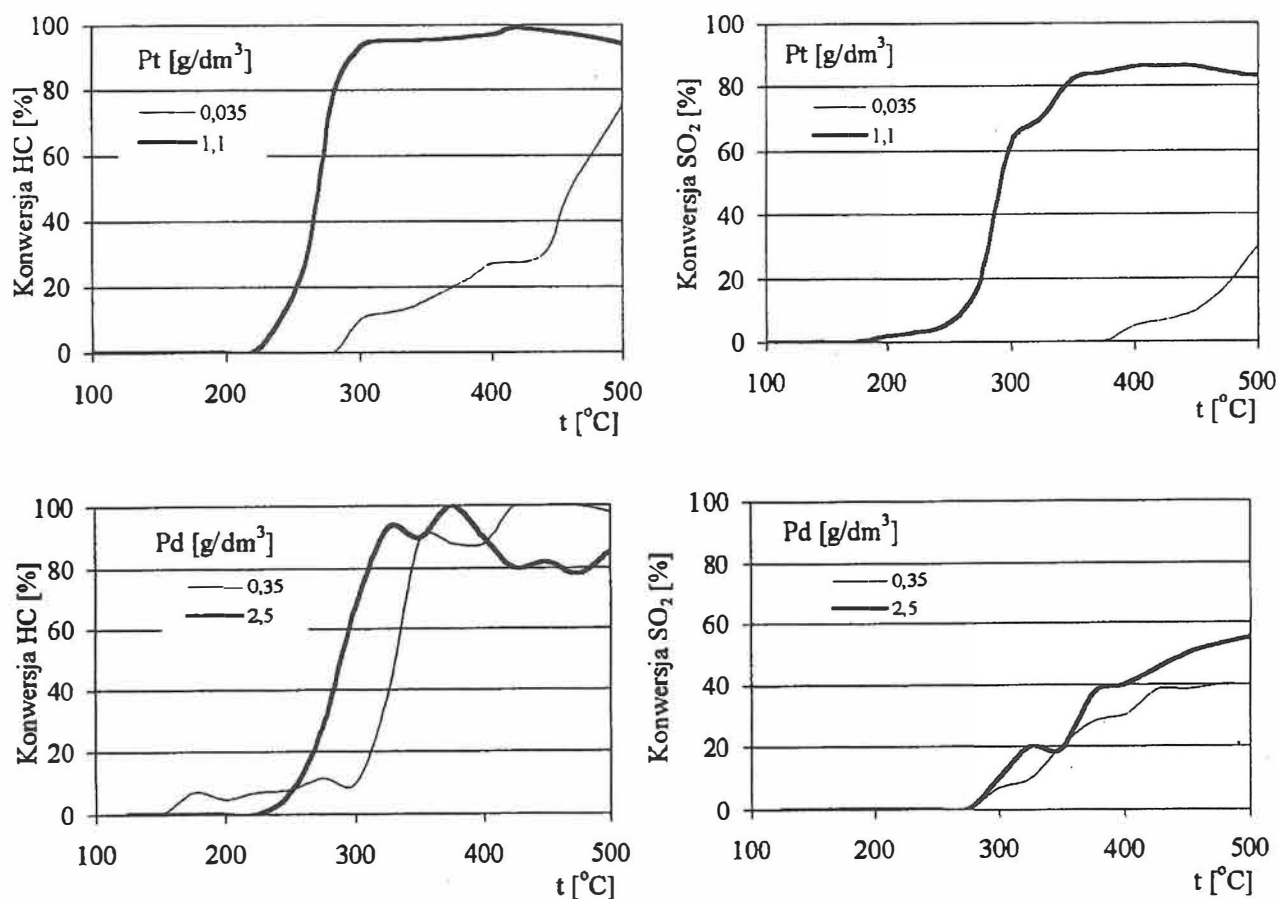
Reaktor	Cu [%masy]	Temperatura [K] ¹⁾	Konwersja NO [%]
Cu-ZrO ₂	2,1	601	68
	8,9	536	58
	15	511	52
	33	504	43
Cu-SiO ₂	1	573	58
Cu-Ga ₂ O ₃	1,9	632	77
	13,6	552	79
Cu-Al ₂ O ₃	2	623	36

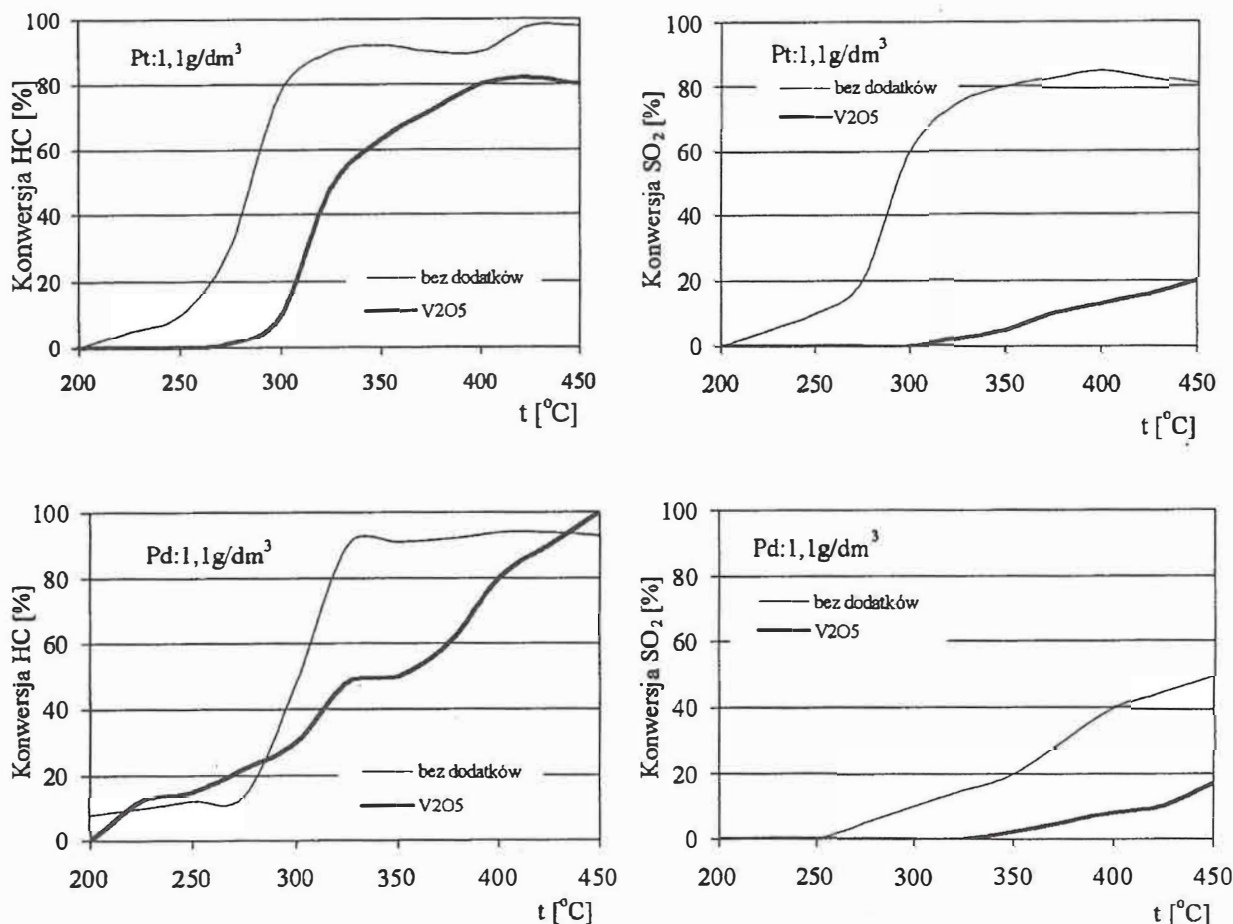
¹⁾ w tabeli podano temperatury, przy których uzyskano maksimum konwersji.

Zawartość oraz skład poszczególnych warstw reaktorów katalitycznych [12]

	Metale szlachetne	Skład warstwy pośredniej	Dodatki
Reaktor utleniający	Pt ($0,003 \div 2,5 \text{ g/dm}^3$) Pd ($0,3 \div 3,5 \text{ g/dm}^3$)	TiO ₂ Al ₂ O ₃	K ₂ O, Y ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , NiO K ₂ O, La ₂ O ₃ , Pr ₆ O ₁₁ V ₂ O ₅ , NiO
Reaktor DeNO _x	Pt: 3 % udziału wagowego	H-ZSM-5 (Si/Al:40) ¹⁾ H-modernit (Si/Al:30) H-ZSM-5 (Si/Al:120) Na-ZSM-5 (Si/Al:200) Na-ZSM-5 (Si/Al:23,3)	
	Pt: 3 % udziału wagowego Ir: 0,6 % udziału wagowego	Na-ZSM-5 (Si/Al:23,3)	

¹⁾ H-ZSM-5 (Si/Al:40) – rodzaj zeolitu ze stosunkiem krzemu do glinu równym 40

Rys. 13. Wpływ ilości platyny i palladu na utlenianie HC i SO₂ w zależności od temperatury reaktora [12]



Rys. 14. Wpływ zawartości V₂O₅ na utlenianie HC i SO₂ w zależności od temperatury reaktora (platyna lub pallad jako składniki warstwy aktywnej) [12]

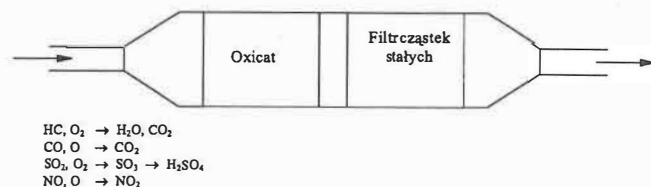
Wpływ na zmniejszenie emisji HC i NO_x ma kolejność poszczególnych części tzn. redukującej i utleniającej. Dla reaktorów znajdujących się na dwóch oddzielnych nośnikach otrzymuje się większy stopień konwersji HC i NO_x z reaktorem DeNO_x jako pierwszym. Również stopień utleniania siarki osiąga wysoką wartość. Spowodowane jest to wysoką temperaturą reaktora DeNO_x umieszczonego bliżej kolektora wylotowego [12]. Korzystniejszą konfiguracją pod względem zmniejszenia emisji HC i NO_x okazała się konfiguracja z reaktorami o jednakowych składach warstwy pośredniej. Stopień konwersji HC sięga 95% a NO_x 35%. Utlenianie siarki nadal jest wysokie i wynosi 50÷70%.

Badany reaktor charakteryzuje się wysokim stopniem utleniania HC i CO [12], jak również SO₂. Stopień utleniania siarki jest wysoki niezależnie od ustawiania kolejności części utleniającej i redukującej oraz składu warstw pośredniej i aktywnej reaktora.

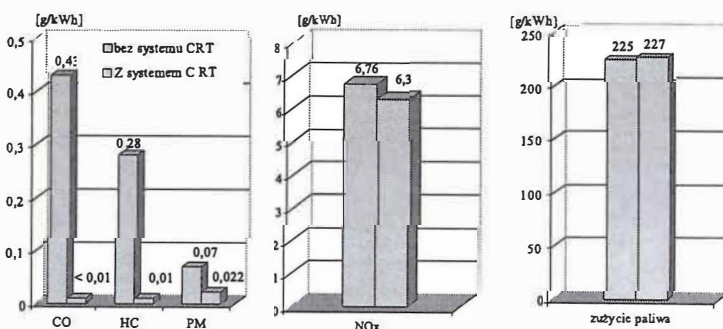
6. System CRT

System CRT (*continuous regeneration trap*) jest to połączenie reaktora Oxicat i filtra cząstek stałych (rys. 15). W systemie tym stosując paliwo o zawartości siarki poniżej 50 ppm uniknąć można kosztownego systemu regeneracji filtra, ponieważ następuje samoregene-

racja już w temperaturze pomiędzy 240 a 450°C. Redukcję emisji związków toksycznych (dzięki zastosowaniu tego rozwiązania) przedstawiono na rysunku 16.



Rys. 15. Schemat systemu CRT [4]

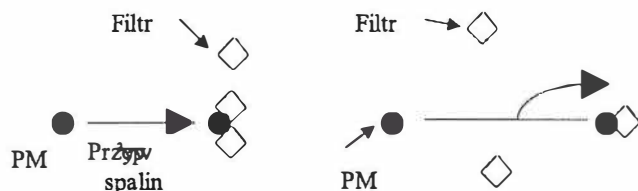


Rys. 16. Wartości emisji w teście ECE R49 z użyciem systemu CRT [4]

7. Filtry cząstek stałych

Cząstki stałe to przede wszystkim sadze oraz kondensujące na nich siarczany, ciężkie węglowodory – ciekłe frakcje organiczne (SOF).

Filtry sadzowe w silnikach ZS umożliwiają znaczną redukcję cząstek stałych PM, które należy w pierwszej kolejności oddzielić od gazów (rys. 17), a następnie zgromadzone cząstki powinny ulec spaleni w temperaturze około 600°C [18].

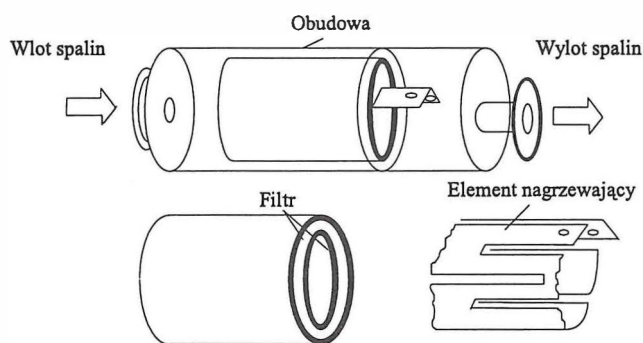


Rys. 17. Mechanizm filtrowania cząstek stałych [1]

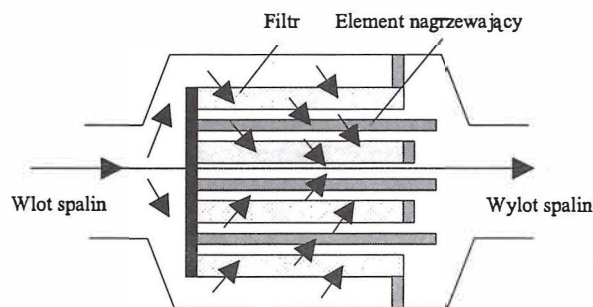
Regeneracja filtrów polega na wypalaniu przechwyconych cząstek. Proces regeneracji następuje zazwyczaj po przekroczeniu założonej różnicy ciśnień (spowodowanej zwiększeniem się oporów przepływu) przed i za filtrem. Ponieważ spalanie cząstek jest możliwe w temperaturze 600°C, a temperatura spalin silnika w tym miejscu osiąga średnio 250+300°C, konieczne jest czasowe podniesienie jej w filtrze lub obniżenie temperatury spalania cząstek przez zastosowanie reaktorów katalitycznych. Filtry monolityczne regeneruje się poprzez dostarczenie do filtra dodatkowej ilości ciepła (np. za pomocą palnika) wystarczającej do wytworzenia i utrzymania odpowiedniej temperatury.

Ze względu na budowę możemy filtry podzielić na regenerowane za pomocą palnika, katalitycznie lub za pomocą grzałki elektrycznej (rys. 18 i 19). Regeneracja może być przeprowadzana w systemach:

- **simplex** – podczas wypalania spaliny przepływają przez filtr i zawierają tlen potrzebny do tego procesu,
- **duplex** – w układzie wylotowym silnika znajdują się dwa filtry połączone równolegle: jeden filtruje spaliny, drugi jest w tym czasie regenerowany. Gdy pierwszy z filtrów wyczerpuje swoją chłonność przepływ spalin jest automatycznie przełączany na drugi [2].



Rys. 18. Filtr cząstek stałych podgrzewany elektrycznie [1]



Rys. 19. Schemat filtra cząstek stałych podgrzewanego elektrycznie [1]

Ogrzewanie za pomocą palników zasilanych olejem napędowym lub propanem umożliwia regenerację we wszystkich warunkach użytkowania pojazdu i powoduje niewielki wzrost zużycia paliwa.

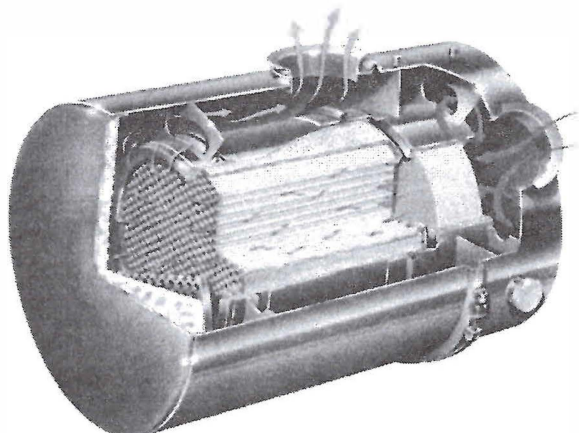
Ogrzewanie elektryczne może być przeprowadzane jedynie w układzie duplex. Filtr jest grzany przy wyłączonym przepływie powietrza aż do osiągnięcia temperatury zapłonu sadzy. Ciepło może być dostarczone przez spirale grzejne umieszczone w pobliżu czołowej powierzchni filtra (świece żarowe wpuszczone w głąb monolitu lub druty oporowe opasujące monolit). Duże zapotrzebowanie energii, wynoszące 3 kW dla filtra o średnicy 30 cm oraz długi czas nagrzewania są wadą tej metody.

Wykorzystywanie fal elektromagnetycznych o częstotliwości 2,45 GHz pozwala na nagrzewanie sadzy, z pominięciem monolitu filtra, ze sprawnością 60÷70%. W celu osiągnięcia równomiernego nagrzania filtra umieszcza się w jego przedniej części elementy ferrytowe, które mają dobre właściwości dielektryczne i powodują znaczne straty magnetyczne. Ich własności magnetyczne zanikają w wyniku podgrzewania, gdy osiągną temperaturę punktu Curie¹, nieco niższą od granicznej temperatury materiału filtra. W układzie tego typu moc około 1 kW umożliwia wytworzenie ciepła pozwalającego w czasie krótszym niż 600 sekund nagrzanie sadzy do temperatury zapłonu (w systemie duplex). Zastosowanie elektrody ładunku elektrostatycznego umieszczonej w otworze wykonanym w monolicie pozwala na ciągłe spalanie sadzy. Możliwe jest uzyskanie sprawności filtracji rzędu 90% przy napięciu 20÷25 kV. Wymagana moc wynosi około 2 W na 1 kW mocy silnika. Tlen zawarty w spalinach ułatwia spalanie sadzy w niższych temperaturach.

Zamiast podnosić temperaturę filtra, jak ma to miejsce podczas regeneracji termicznej, można spowodować obniżenie

¹ Punkt Curie, temperatura Curie Θ – temperatura, w której zachodzi przemiana fazowa drugiego rodzaju, związana ze skokową zmianą uporządkowania atomów (zwłaszcza w ferromagnetykach, antyferromagnetykach, ferroelektrykach i antyferroelektrykach). W ciałach ferromagnetycznych i ferroelektrycznych przejściu przez punkt Curie od temperatury niższej do wyższej towarzyszy zanik uporządkowania elementarnych dipoli elektrycznych wskutek ruchu cieplnego atomów. W punkcie Curie średnia energia ruchu cieplnego atomów zrównuje się z energią oddziaływania elementarnych momentów magnetycznych lub dipoli elektrycznych, powyżej zaś punktu Curie dielektryki trąca swoje własności ferroelektryczne, ferromagnetyki zaś stają się paramagnetykami.

nie temperatury spalania cząstek przez zastosowanie katalizatorów naniesionych na powierzchnię monolitu lub dodanych do paliwa. Filtry monolityczne z warstwą katalityczną z metali przejściowych (latynowce i aktynowce), ewentualnie z domieszką metali szlachetnych, pozwalają na 30-krotne zmniejszenie emisji sadzy. Temperatura początku spalania obniża się do 480°C oraz tylko 2÷10% siarki zawartej w paliwie zostaje utleniona do SO₃. W filtrach z warstwą katalityczną jedynie pierwsze osadzone cząstki sadzy mają styczność z substancją katalityczną. Następne są już od niej oddzielone i umożliwiają kontakt katalizatora z tlenem przepływającym przez filtr. Materiałem na filtr monolityczny jest porowata pianka ceramiczna ukształtowana w postaci monolitycznego bloku z kanałami wewnątrz naprzemiennie zamkniętymi. Filtr stalowy natomiast składa się z perforowanych rurek stalowych pokrytych warstwą włókna ceramicznego [7]. Przykładem filtra ceramicznego może być konstrukcja firmy Volvo, w którym cząstki stałe są zatrzymywane i spalane w temperaturze gazów spalinowych. Obsługa filtra wiąże się z jego wyjęciem i obróceniem w stosunku do dotychczasowego kierunku przepływu spalin raz na rok lub po przebiegu 100 tys. km (rys. 20).



Rys. 20. Samooczyszczający się filtr spalin firmy Volvo [19]

8. Podsumowanie

Wprowadzanie przepisów ograniczających emisję substancji toksycznych z silników spalinowych do środowiska naturalnego zmusza do stosowania w układach wylotowych silników dodatkowych urządzeń oczyszczających spaliny. Dotyczy to również pojazdów wyposażonych w silniki ZS HDD, stosowanych w pojazdach szynowych.

Na podstawie analizy danych literaturowych można stwierdzić, że największe perspektywy do katalitycznej redukcji NO_x mają reaktory oparte na zeolitach. Podkreśla się jednak, że zeolity wykazują słabą odporność termiczno-mechaniczną a także chemiczną. Podstawowy proces utleniania CO i HC do tej pory jest realizowany przez katalizatory oparte na platynowcach.

Rozwój reaktorów katalitycznych do ograniczenia emisji NO_x w spalinach silników ZS będzie dążył w kierunku:

- poszukiwania nowych układów aktywnych i odpornych na procesy starzenia się,
- optymalizacji procesów selektywnej katalitycznej redu-

kcji NO_x z wykorzystaniem węglowodorów jako czynnika redukującego,

- poszukiwania katalizatorów wykorzystujących do redukcji tlenków azotu związków organicznych składających się na cząstki stałe, w celu budowy systemu jednocześnie ograniczającego emisję tlenków azotu i cząstek stałych.

Warunkiem prawidłowej pracy reaktorów katalitycznych jest stosowanie niskosiarkowych olejów napędowych (dla HDD – 0,05%, a dla LDD do 50 ppm).

Prawidłową pracę reaktorów będzie kontrolował pokładowy układ diagnozujący OBD II, który dla silników LDD wejdzie w roku 2002.

Literatura

- [1] Bayhan M.: *Exhaust emission control and catalytic conversion. KONES'97, Szczyrk – Bielsko – Biała 1997.*
- [2] Bernhard M.: *Filtry spalin silników o zapłonie samoczynnym. Materiały niepublikowane. Politechnika Warszawska, Warszawa 1996.*
- [3] Christoffersen P., Frederiksen S., Mikkelsen S.: *Progress in SCR DeNOx and silencing technology for diesel engine exhaust systems. FISITA F98CIM1, Paris 1998.*
- [4] Cornnig Technical Seminar Diesel – Environmental Products Division, Wiesbaden 1998.
- [5] Darkowski A., Kruczyński S., Przyłuski J.: *The catalytic nitrogen oxides reduction in diesel exhaust gases. Institute of Vehicles of Warsaw Technical University. FISITA F98T216, Paris 1998.*
- [6] Delarue C.: *Diesel car engines – the feasibility of very low exhaust emission. Renault SA. FISITA F98P015, Paris 1998.*
- [7] Gronowicz J.: *Ochrona środowiska w transporcie lądowym. Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1996.*
- [8] Guyot-Sionnest J., Barbier J.: *Precious metal availability for catalyst. FISITA F98P158, Paris 1998.*
- [9] Harkonen M., Kivioja K., Slotte T., Lappi P., Lylykangas R., Vakkilainen A., Torkkell K.: *Advanced metallic three-way catalysts with optimized washcoat performance. SAE 960560, Detroit 1996.*
- [10] Hideaki U., Toshinobu F., Tetsuo N.: *Development of Catalyst for Diesel Engine. SAE 980195, Detroit 1998*
- [11] Kasedorf J.: *Układy wtryskowe i katalizatory. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 1996.*
- [12] Kim S. H., In C. B., Kim C. D., Ho W. S.: *Four way diesel catalysts with optimized washcoat and brick combination. KIA Motors Corporation. FISITA F98T217, Paris 1998.*
- [13] Kruczyński S., Darkowski A.: *Badania selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu na katalizatorach opartych o metale szlachetne. Politechnika Warszawska. KONES'98, Jurata 1998.*
- [14] Kruczyński St., Bielińska A., Przyłuski J.: *Problemy katalitycznego ograniczenia emisji tlenków azotu w silnikach o zapłonie samoczynnym. Zakład Chemii Ciężkiego Politechniki Warszawskiej. Materiały niepublikowane, Warszawa 1997.*

- [15] Merkiś J., Fuć P.: Wybrane zagadnienia związane ze stosowaniem reaktorów katalitycznych w silnikach spaliniowych. *KONSSPAL'98*, Wrocław 1998.
- [16] Merkiś J., Piaseczny L.: Wybrane metody ograniczenia emisji tlenków azotu w spalinach okrętowych silników spaliniowych. *EXPLO-DIESEL'98* Szczecin-Kopenhaga 1998, ss.173–180.
- [17] Merkiś J., Pielecha I.: Przepisy dopuszczalnej emisji związków toksycznych przez silniki spalinowe pojazdów szynowych. *Pojazdy szynowe nr 1/1998. OBR Pojazdów Szynowych w Poznaniu*. Poznań 1998.
- [18] Merkiś J.: Emisja cząstek stałych przez silniki spalinowe o zapłonie samoczynnym. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997.
- [19] Sawicki J.: Nowa generacja FM na 70-lecie Volvo Lastvagnar. *Auto Technika Motoryzacyjna*, nr 10, 1998.