

KAMELA Wojciech¹
KRUCZYŃSKI Stanisław²

Ocena wpływu dawki amoniaku na poziom konwersji NO_x w platynowym reaktorze SCR

Silniki spalinowe, reaktory katalityczne, redukcja selektywna, tlenki azotu, zanieczyszczenie powietrza

Streszczenie

W pracy przedstawiono porównanie wyników badań platynowego reaktora redukującego systemu NH₃-SCR przy różnym dawkowaniu amoniaku do układu wydechowego silnika o zapłonie samoczynnym. Porównania dokonano w aspekcie oceny zdolności reaktora do konwersji tlenków azotu za pośrednictwem amoniaku. W pracy zamieszczono wyniki badań fizyko-chemicznych struktury powierzchni aktywnej reaktora wykonanych przy pomocy mikroskopu SEM. Przedstawiono obrazy topografii powierzchni aktywnej oraz punktową analizę jej składu chemicznego. Opracowanie zawiera wyniki obliczeń konwersji NO_x i NO oraz udziału NO₂ w NO_x w funkcji temperatury pracy reaktora wraz z wyznaczonymi dla niego charakterystycznymi parametrami pracy. W artykule zamieszczono wyniki pomiarów ucieczki amoniaku mierzonej za reaktorem. Uzyskane wyniki badań wykazały możliwość zastosowania reaktora platynowego do redukcji tlenków azotu amoniakiem jedynie w wąskim zakresie temperatury. Wykazano wpływ wzrostu stężenia amoniaku przed reaktorem na wzrost uzyskiwanych poziomów konwersji NO_x oraz zwiększenie ucieczki NH₃.

ESTIMATION OF AMMONIA DOSE INFLUENCE ON NO_x CONVERSION LEVEL IN PLATINUM SCR REACTOR

Abstract

This paper contains results comparison of platinum catalytic reactor working as a reduction reactor for NH₃-SCR system with different ammonia doses in Diesel engine exhaust gases. Results comparison was made in aspect of reactor ability estimation in nitric oxides conversion by use of ammonia. In this study results of physical-chemical investigations under reactor active surface are presented. Investigations were made by use of SEM microscope and they contains reactor surface topography views and chemical composition analysis. Article contains calculation results of NO_x and NO conversion and NO₂ contribution in NO_x in function of reactor temperature. Characteristic reactor work parameters were also determinate in this paper. Results of ammonia slip measurements after reactor are included. Obtained results have shown that platinum reactor can be used for nitric oxides reduction by use of ammonia only in narrow temperature range. Influence of ammonia concentration increase before reactor on NO_x conversion levels increase and ammonia slip increase was reported.

1. WSTĘP

Obowiązująca obecnie norma emisji spalin Euro 5 ogranicza poziom emisji drogowej tlenków azotu w gazach spalinowych silników o zapłonie samoczynnym do wartości 0,180 g/km, a proponowana wartość dla mającej obowiązywać w niedalekiej przyszłości normy Euro 6 wynosi zaledwie 0,080 g/km. Jednym z rozwiązań mających pozwolić na osiągnięcie tak niskich poziomów emisji tlenków azotu jest zastosowanie w układzie wydechowym silnika układu selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem NH₃-SCR (NH₃ - Selective Catalytic Reduction). Metoda ta polega na redukcji tlenków azotu za pośrednictwem amoniaku dostarczanego do gazów spalinowych przed reaktorem redukującym. Do głównych reakcji redukcji NO_x w reaktorach redukujących należą [1]:



Wymienione reakcje odnoszą się zarówno do reakcji redukcji NO, jak i NO₂, ponieważ w typowych systemach NH₃-SCR reaktor redukujący znajduje się za reaktorem utleniającym OC (Oxidation Catalyst). Takie rozwiązanie powoduje, że część NO zostaje utleniona do NO₂, a sumaryczne stężenie NO_x w gazach spalinowych jest sumą stężeń związków azotu obecnych w spalinach zgodnie z zależnością:

$$\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 \quad (4)$$

¹ Zakład Silników Spalinowych, Wydział Samochodów i Maszyn Roboczych, Politechnika Warszawska, ul. Narbutta 84, 02-524 Warszawa, Tel: +48 22 234 87 81, E-mail: w.kamela@simr.pw.edu.pl

² Zakład Silników Spalinowych, Wydział Samochodów i Maszyn Roboczych, Politechnika Warszawska, ul. Narbutta 84, 02-524 Warszawa, Tel: +48 22 234 87 81, E-mail: skruczyn@simr.pw.edu.pl

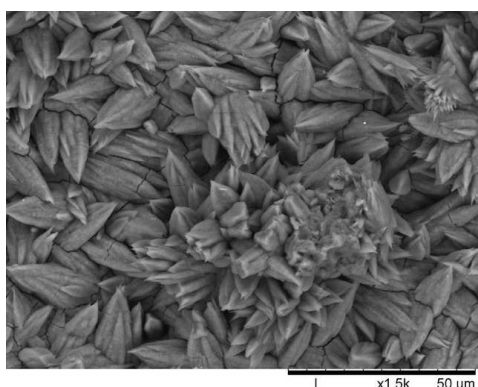
Najczęściej stosowanym obecnie reaktorem redukującym w omawianym typie systemu SCR jest reaktor tlenkowy np.: $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ [2,3]. Do najistotniejszej wady tego reaktora zalicza się to, iż skuteczna redukcja NO_x zawartych w spalinach zachodzi w stosunkowo wysokich temperaturach, trudnych do osiągnięcia w pojazdach wyposażonych w silniki o zapłonie samoczynnym pracujące przez większość czasu użytkowania w cyklu miejskim. Drugą niekorzystną w odniesieniu do reaktora tlenkowego właściwością jest to, że na jego wylocie uzyskuje się wysokie poziomy ucieczki NH_3 prawie w całym zakresie temperatur konwersji katalitycznej. Rozwiązaniem może być tutaj zastosowanie, jako reaktora redukującego reaktora platynowego. Wyniki badań prowadzonych na świecie pokazały, że reaktory tego typu osiągają wysokie poziomy konwersji NO_x w niższych niż reaktory tlenkowe temperaturach [4] oraz charakteryzują się niższymi poziomami ucieczki amoniaku.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań reaktora platynowego pracującego, jako reaktor redukujący systemu NH_3 -SCR. Badania przeprowadzono w aspekcie oceny zdolności reaktora do konwersji NO_x zawartych w gazach spalinowych silnika przy różnym dawkowaniu amoniaku do układu wydechowego, wraz z oceną wpływu dawki NH_3 na uzyskiwane poziomy ucieczki amoniaku za reaktorem.

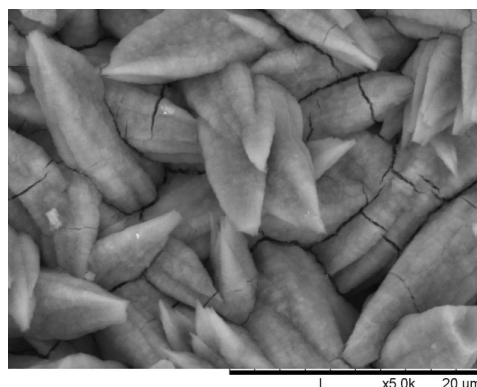
2. PREPARATYKA REAKTORA PLATYNOWEGO

W celu przeprowadzenia badań wpływu stężenia amoniaku na wlocie platanowego reaktora redukującego systemu NH_3 -SCR na skuteczność konwersji NO_x przygotowano model reaktora badawczego o wymiarach: średnica $\phi=42$ mm oraz długość $l=90$ mm. Monolit reaktora został wykonany z folii stalowej o gęstości upakowania kanalików wynoszącej 400 cpsi (*cells per square inch*). Jego powierzchnia została pokryta warstwą pośrednią z tlenku glinu Al_2O_3 w ilości 47 g/dm^3 , a następnie napyłono na nią platynę w ilości 2,5 g/dm^3 objętości reaktora.

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zdjęcia topografii powierzchni aktywnej badanego reaktora wykonane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (*Scanning Electrone Microscope*) w powiększeniu odpowiednio 1500 oraz 5000 razy.

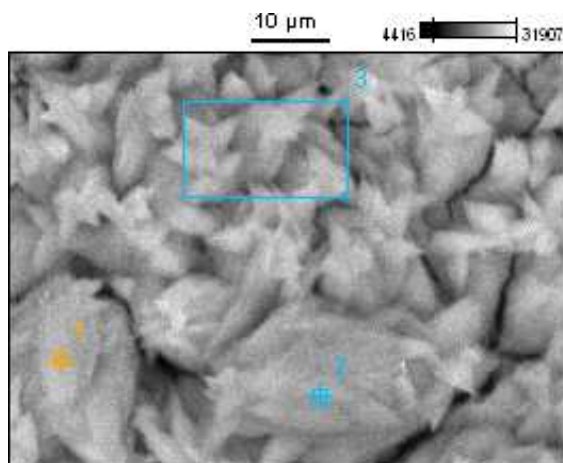


Rys. 1. Zdjęcia topografii powierzchni aktywnej reaktora platynowego w powiększeniu 1500x

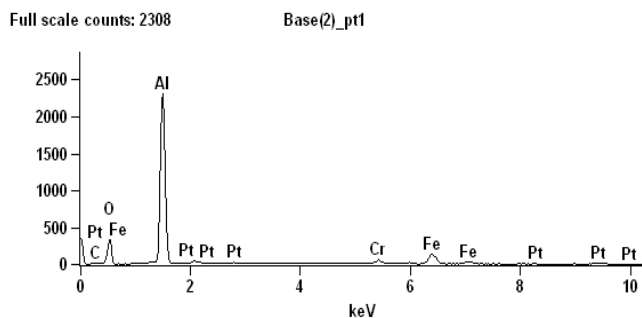


Rys. 2. Zdjęcia topografii powierzchni aktywnej reaktora platynowego w powiększeniu 5000x

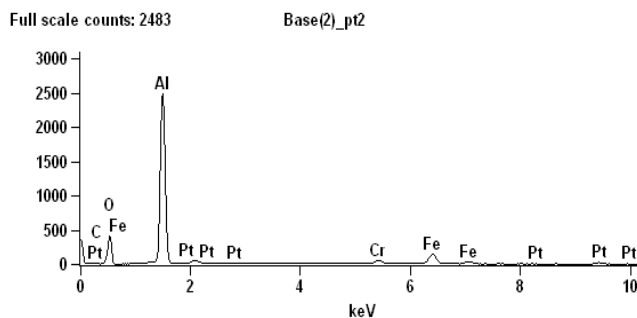
Za pomocą mikroskopu SEM wykonano również mikroanalizę punktową składu chemicznego powierzchni aktywnej reaktora. Na rysunku 3 przedstawiono zdjęcie powierzchni aktywnej, z naniesionymi punktami, w których dokonywano pomiarów. Dodatkowo wykonano obliczenia średnich zawartości pierwiastków z obszaru oznaczonego na rysunku numerem 3. Na kolejnych rysunkach 4–6 zamieszczono uzyskane wyniki mikroanalizy składu chemicznego powierzchni aktywnej, które zostały zestawione w tabeli numer 1.



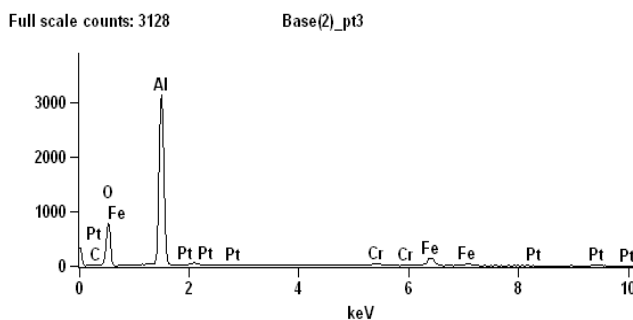
Rys. 3. Zdjęcie powierzchni aktywnej reaktora z naniesionymi punktami i obszarem pomiarowym



Rys. 4. Mikroanaliza składu chemicznego dla punktu pomiarowego numer 1



Rys. 5. Mikroanaliza składu chemicznego dla punktu pomiarowego numer 2



Rys. 6. Mikroanaliza składu chemicznego dla obszaru pomiarowego numer 3

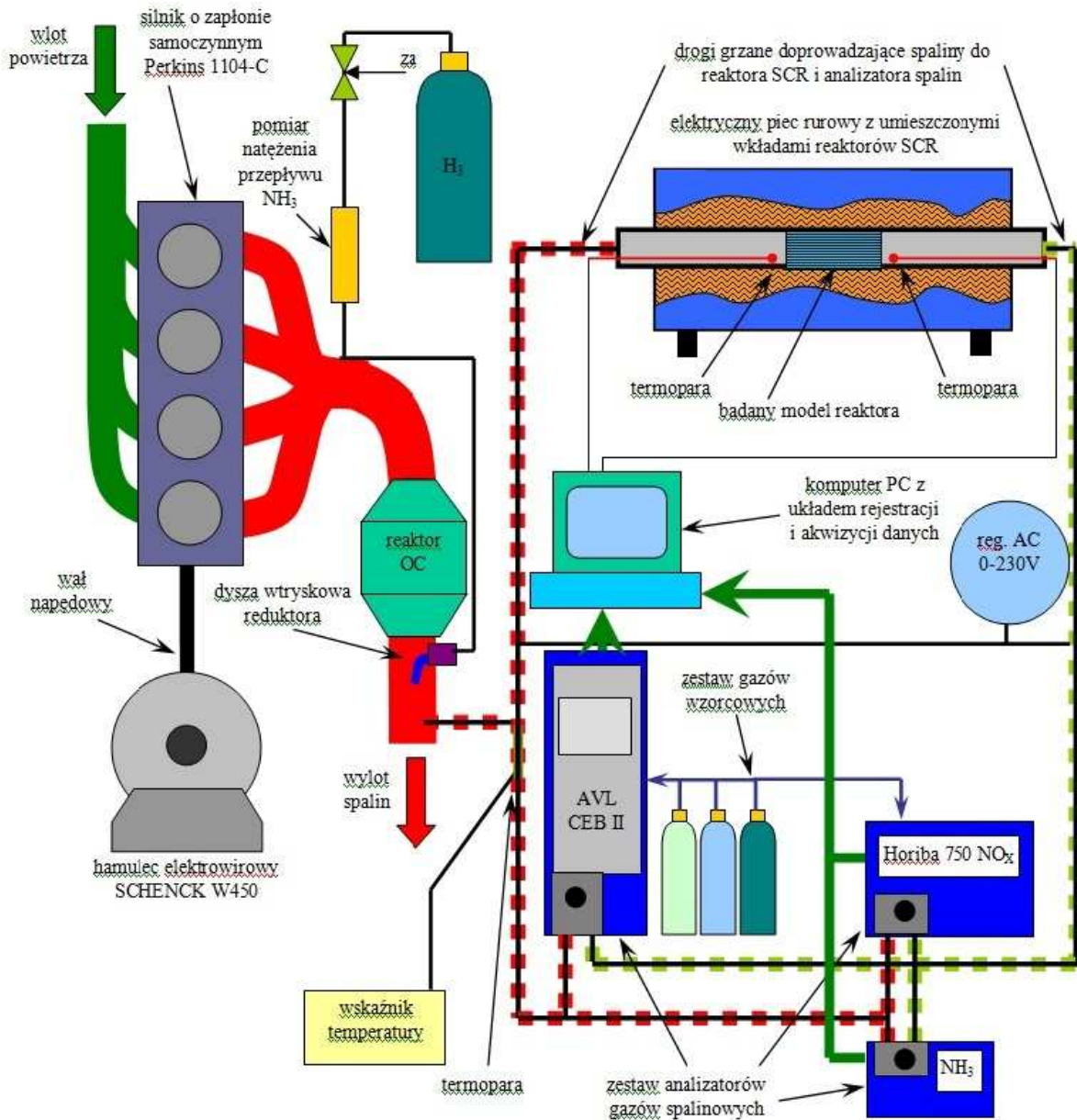
Tab. 1. Zestawienie wyników analizy składu chemicznego powierzchni aktywnej reaktora platynowego

Punkt pomiarowy	Procenty masowe pierwiastków [%]				
	O	Al	Cr	Fe	Pt
-					
1	43,45	45,03	1,73	6,49	3,30
2	44,51	43,50	1,80	5,47	4,72
3	54,38	37,47	1,05	3,92	3,18

Wyniki uzyskane przy wykorzystaniu mikroskopu SEM wykazały, że w przygotowanym reaktorze, jako katalizator występuje wyłącznie platyna, a warstwę pośrednią stanowi tlenek glinu. Fazy od żelaza (Fe) i chromu (Cr) widoczne na wszystkich widmach pojawiają się w wyniku przenikania wiązki elektronów przez warstwę aktywną aż do podłoża monolitu reaktora, która wykonana została ze stali nierdzewnej.

3. STANOWISKO BADAWCZE

W celu przeprowadzenia badań zbudowane zostało stanowisko badawcze przedstawione na rysunku 7. Jako generator spalin użyty został silnik Perkins 1104-C. W trakcie pomiarów pracował on ze stałą prędkością obrotową $n=1400$ obr/min przy stałym obciążeniu $M_e=200$ Nm. Jak już wspomniano we wstępie w procesie redukcji NO_x amoniakiem zachodzą jednocześnie reakcje redukcji NO i NO_2 . Z tego względu w układzie wydechowym silnika zamontowany został reaktor OC. Jego zadaniem było utlenienie części NO obecnych w dużej ilości w gazach spalinowych do NO_2 . Stopień konwersji NO do NO_2 wynosił w tych warunkach pracy silnika około 37%. Za reaktorem utleniającym znajdowała się dysza, którą doprowadzano do gazów spalinowych silnika amoniak o odpowiednim stężeniu. W celu uniknięcia niepożądanego zjawiska łączenia się amoniaku z wodą (tworzenie wody amoniakalnej) dozowanie NH_3 do układu wydechowego silnika odbywało się w momencie rozgrzania wszystkich elementów torów pomiarowych, przez które przepływały gazy spalinowe do temperatury powyżej $100^\circ C$. Badania były prowadzone przy trzech wartościach stężenia amoniaku w gazach spalinowych silnika wynoszących 240, 320 oraz 400ppm. Natężenie przepływu amoniaku było regulowane przy użyciu rotametu i kontrolowane za pomocą analizatora GFM 430. Gazy spalinowe zawierające w swoim składzie amoniak były kierowane do zestawu analizatorów spalin, w których rejestrowano stężenia poszczególnych związków toksycznych. W kolejnym etapie pomiarów spaliny kierowane były za pomocą grzanych dróg gazowych do elektrycznego pieca rurowego PR 90/1100 K, w którym umieszczony był badany reaktor Elektroniczny sterownik pieca pozwalał na zadawanie i precyzyjną regulację temperatury procesu katalitycznego. Badania prowadzone były w zakresie temperatur $150-550^\circ C$. Po opuszczeniu pieca gazy spalinowe były kierowane ponownie do analizatorów spalin, gdzie w sposób ciągły rejestrowane były stężenia związków toksycznych. Jednocześnie za pomocą termopar umieszczonych przed i za badanym reaktorem katalitycznym dokonywano pomiaru i rejestracji temperatur gazów spalinowych na wlocie i wylocie reaktora. Na tej podstawie wyznaczana była chwilowa temperatura procesu katalitycznego.



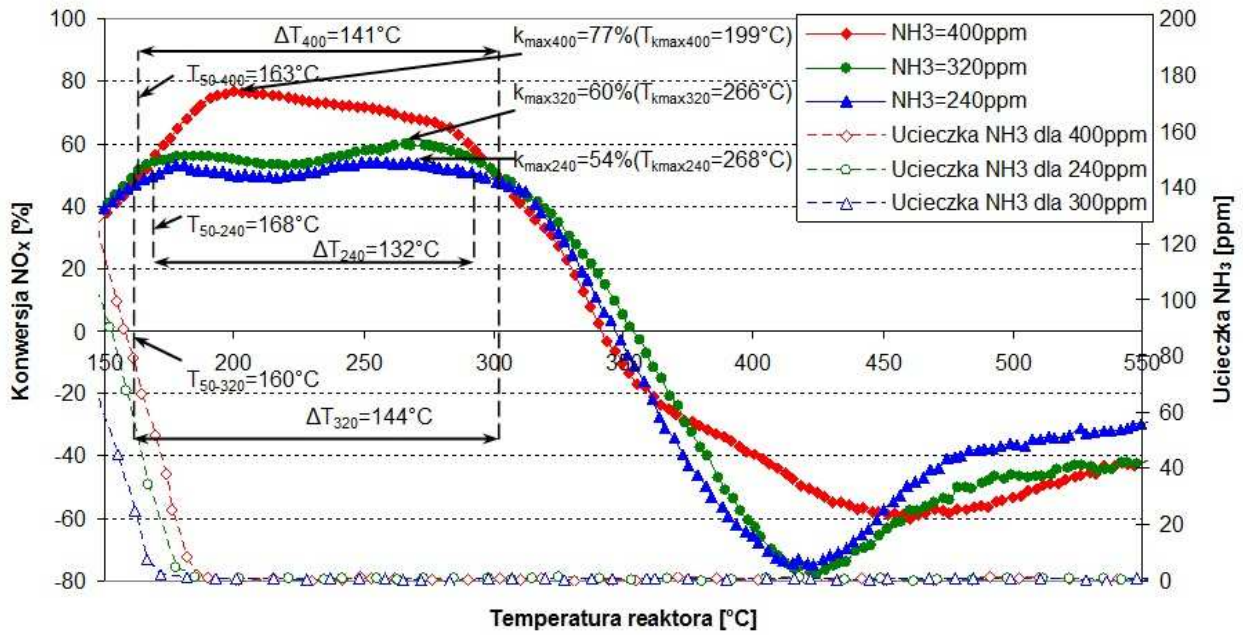
Rys. 7. Schemat stanowiska badawczego

4. WYNIKI BADAŃ

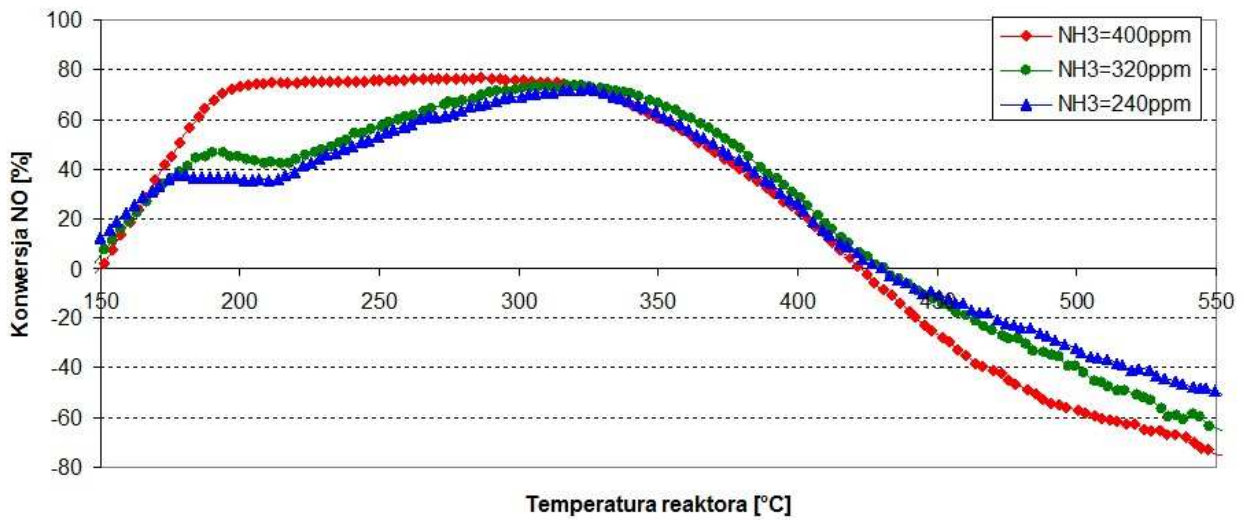
Zarejestrowane w trakcie badań wartości stężeń NO_x , NO i NO_2 pozwoliły na obliczenie chwilowych wartości konwersji NO_x i NO oraz udziału NO_2 w NO_x w funkcji temperatury pracy reaktora. Pomiary stężeń amoniaku za badanym reaktorem pozwoliły dodatkowo wyznaczyć wartości ucieczki NH_3 dla trzech wartości jego stężeń na wlocie reaktora wynoszących 240, 320 oraz 400 ppm, co odpowiadało udziałowi NH_3 do NO_x na poziomach odpowiednio 0,48, 0,64 oraz 0,8. Na rysunku 8 przedstawiono wpływ ładunku platyny na osiągnięte w reaktorze poziomy konwersji NO_x wraz z zarejestrowanymi wartościami ucieczki NH_3 . Na rysunku naniesiono dodatkowo charakterystyczne parametry pracy badanych reaktorów posługując się następującymi oznaczeniami: T_{50} – temperatura konwersji 50%, ΔT – okno temperaturowe konwersji 50%, k_{\max} – maksymalny uzyskany poziom konwersji, $T_{k\max}$ – temperatura występowania maksymalnego poziomu konwersji. Rysunki 9 i 10 przedstawiają odpowiednio zmiany konwersji NO i udziału NO_2 w NO_x w funkcji temperatury procesu katalitycznego.

Przebiegi zmian konwersji NO_x dla trzech analizowanych przypadków pokazują, że wzrost stężenia amoniaku w gazach spalinowych powoduje wzrost konwersji tego związku toksycznego, jak również obniża temperaturę jej występowania. Najwyraźniej jest to widoczne w przypadku, kiedy do spalin dostarczano 400ppm NH_3 . Analizując wyniki uzyskane dla dwóch pozostałych wartości dawkowania amoniaku różnice we wspomnianych parametrach nie są aż tak wyraźne. W przypadku dwóch najwyższych stężeń NH_3 nie zaobserwowano znacznych rozbieżności w temperaturze rozpoczęcia skutecznego redukowania NO_x oraz w zakresie temperaturowym skutecznej pracy reaktora. Obserwując przebiegi zmian konwersji NO oraz udziału NO_2 w NO_x zauważyć można, że w trakcie dostarczania do spalin 400ppm NH_3 uzyskano maksymalny poziom konwersji NO od temperatury około 180°C . W pozostałych przypadkach uzyskana konwersja NO wynika najprawdopodobniej głównie z reakcji utleniania NO do NO_2 i rośnie wraz ze wzrostem

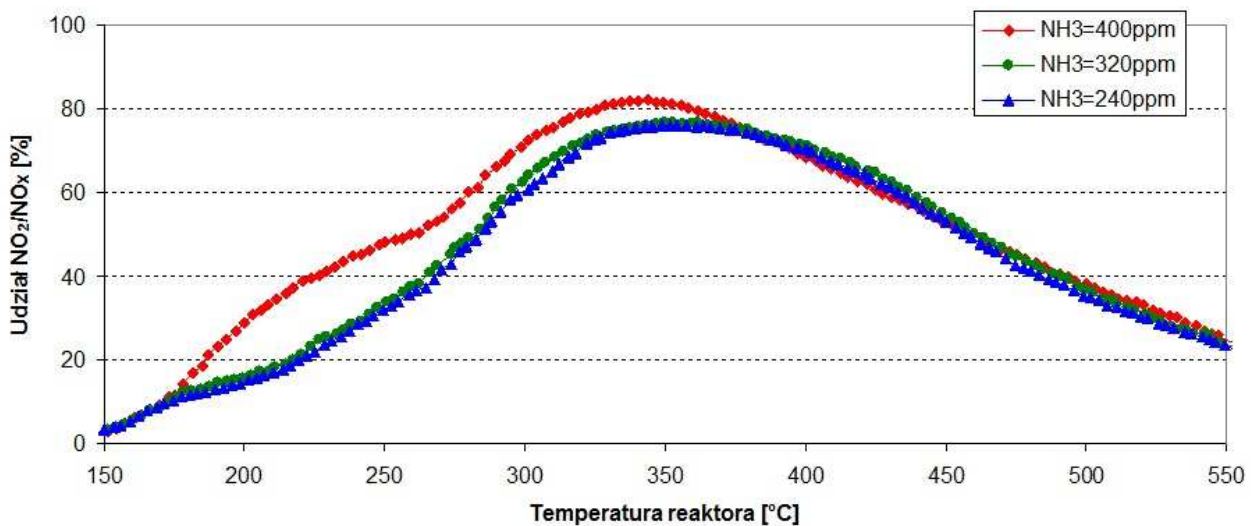
temperatury, podobnie jak udział NO_2 w NO_x . Zebrane wyniki dowodzą, że wzrost dawki amoniaku na wlocie reaktora powoduje wyraźny wzrost jego ucieczki za reaktorem.



Rys. 8. Wpływ dawki amoniaku na zmiany konwersji NO_x i ucieczkę NH_3



Rys. 9. Wpływ dawki amoniaku na zmiany konwersji NO



Rys. 10. Wpływ dawki amoniaku na zmiany udziału NO_2 w NO_x

W tabeli 2 zestawiono wartości charakterystycznych parametrów pracy badanego reaktora. Dodatkowo zamieszczono wartości średniego udziału NO₂ w NO_x ((NO₂/NO_x)_{sr}), średniej wartości konwersji NO ((k_{NO})_{sr}) oraz średniej ucieczki NH₃ ((Ucieczka NH₃)_{sr}) dla całego zakresu badanych temperatur.

Tab. 2. Charakterystyczne parametry pracy reaktorów

Parametr							
dawka NH ₃	ΔT	T ₅₀	k _{max}	T _{kmax}	(NO ₂ /NO _x) _{sr}	(k _{NO}) _{sr}	(Ucieczka NH ₃) _{sr}
ppm	°C	°C	%	°C	%	%	ppm
240	132	168	54	268	44,2	23,2	4,1
320	144	160	60	266	45,5	23,5	9,5
400	141	163	77	199	50	24	14

5. WNIOSKI

Zestawienie wyników badań nad wpływem dawki NH₃ na konwersje NO_x w redukującym reaktorze systemu NH₃-SCR pozwoliło wyciągnąć następujące wnioski:

- Najlepsze parametry pracy reaktora redukującego uzyskano dla najwyższego stężenia NH₃ w spalinach odpowiadającemu udziałowi NH₃ w NO_x na poziomie 0,8,
- Reaktor platynowy może znaleźć zastosowanie wyłącznie w nisko i średnio temperaturowych systemach NH₃-SCR, a dawka amoniaku, nie wpływa znacząco na rozszerzenie temperaturowego zakresu jego pracy,
- Nie zaobserwowano znaczącego wpływu dawki amoniaku na obniżenie temperatury rozpoczęcia przez reaktory skutecznej konwersji NO_x,
- Stężenie amoniaku w gazach spalinowych wpływa wyraźnie na maksymalny uzyskiwany poziom konwersji NO_x oraz obniżenie temperatury jej występowania,
- Średnia wartość udziału NO₂ w NO_x oraz konwersji NO rosną nieznacznie wraz ze wzrostem dawki amoniaku,
- Zaobserwowano wyraźny wpływ dawki amoniaku obecnego w spalinach na poziomy ucieczki NH₃. Wzrost dawki amoniaku powoduje wyraźny wzrost ucieczki tego związku za reaktorem,

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Lambert Ch., Williams S., Carberry B., Koehler E., Tomazic D.: *Urea SCR and CDPF System for a Tier 2 Light-Duty Truck*, Aachener Kolloquium Fahrzeug und Motorentechnik 2006.
- [2] Gieshoff J.: *Improved SCR Systems for Heavy Duty Applications*, SAE Paper No. 2000-01-0189, SAE International, Warrendale, PA, 2000.
- [3] Janssen J.: *Environmental Catalysis – Stationary Sources*, in Handbook of Heterogeneous Catalysis. Ertl G., Wiley J., New York, pp. 1636-1644, 1997.
- [4] Heck R.M.: *Operating Characteristics and Commercial Operating Experience with High Temperature SCR NO_x Catalyst*, Environmental Progress 13,4, pp. 221-225, 1994.