

KAMELA Wojciech¹
KRUCZYŃSKI Stanisław²

Ocena możliwości redukcji NO_x amoniakiem na reaktorach platynowych

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

Streszczenie

Praca zawiera porównanie wyników badań prowadzonych na reaktorach platynowych zawierających różne ładunki platyny, w aspekcie oceny ich zdolności do konwersji tlenków azotu za pośrednictwem amoniaku. W pracy zamieszczono wyniki badań fizyko-chemicznych struktury powierzchni aktywnej reaktorów wykonanych przy pomocy mikroskopu SEM. Przedstawiono obrazy topografii powierzchni aktywnej oraz punktową analizę jej składu chemicznego. W opracowaniu zawarto wyniki obliczeń konwersji NO_x i NO oraz udziału NO₂ w NO_x, w funkcji temperatury pracy reaktorów wraz z wyznaczonymi charakterystycznymi parametrami pracy. Artykuł zawiera wyniki pomiarów ucieczki amoniaku mierzonej za badanymi reaktorami. Uzyskane wyniki badań wykazały możliwość zastosowania reaktorów platynowych do redukcji tlenków azotu amoniakiem jedynie w wąskim zakresie temperatury. Wykazano wpływ wzrostu ładunku platyny na wzrost uzyskiwanych poziomów konwersji NO_x oraz zmniejszanie ucieczki NH₃.

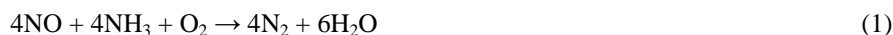
ESTIMATION OF NO_x CONVERSION POSSIBILITY BY USE OF AMMONIA IN PLATINUM REACTORS

Abstract

This paper contains results comparison of platinum catalytic reactors containing different platinum loads in aspect of their abilities in nitric oxides conversion by use of ammonia. In this study results of physical-chemical investigations under reactors active surface are presented. Investigations were made by use of SEM microscope and they contains reactors 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 reactors temperature. Characteristic reactor work parameters were also determinate in this paper. Results of ammonia slip measurements after reactors are included. Obtained results have shown that platinum reactors can be used for nitric oxides reduction by use of ammonia only in narrow temperature range. Influence of platinum increase on NO_x conversion levels increase and ammonia slip decrease was reported.

1. WSTĘP

Obecnie jednym z podstawowych problemów, które należy rozwiązać w odniesieniu do ograniczania emisji substancji szkodliwych w silnikach o zapłonie samoczynnym jest opracowanie wysoce skutecznego układu katalitycznego zmniejszającego stężenie tlenków azotu w gazach wylotowych do poziomów określonych w normie Euro 5 oraz planowanych w przyszłości dla Euro 6. W silnikach o zapłonie samoczynnym skuteczna redukcja tlenków azotu jest ograniczona z powodu obecności w spalinach wysokich stężeń tlenu. W takich warunkach redukcja NO_x za pośrednictwem tlenku węgla i węglowodorów obecnych w dużej ilości w spalinach (jak ma to miejsce w reaktorach trójfunkcyjnych stosowanych w silnikach ZI) jest niemożliwa. Jednym z rozwiązań mających na celu obniżenie stężenia tlenków azotu w gazach spalinowych silnika o ZS jest zastosowanie metody 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

W stosowanych obecnie rozwiązaniach układów $\text{NH}_3\text{-SCR}$ najczęściej, jako reaktor redukujący występuje reaktor tlenkowy $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ [2,3]. Podstawową jego wadą jest to, iż skuteczna redukcja NO_x zawartych w spalinach zachodzi w stosunkowo wysokich temperaturach, trudnych do osiągnięcia w samochodach wyposażonych w silniki o zapłonie samoczynnym pracujące przez większość czasu użytkowania w cyklu miejskim. 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].

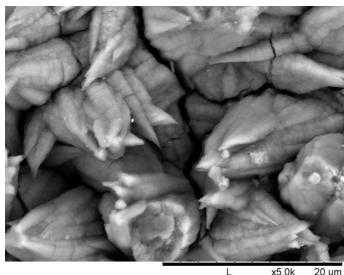
W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań reaktorów o różnym ładunku platyny, pracujących, jako reaktory układu $\text{NH}_3\text{-SCR}$ w aspekcie ich zdolności do konwersji NO_x zawartych w gazach spalinowych silnika o zapłonie samoczynnym wraz z oceną wpływu ładunku platyny na ograniczanie ucieczki NH_3 .

2. REAKTORY BADAWCZE

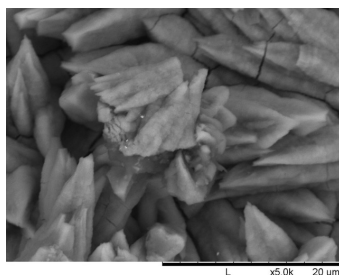
Badania wpływu ładunku platyny na zdolność reaktorów redukujących układu $\text{NH}_3\text{-SCR}$ do konwersji związków azotu wykonano z wykorzystaniem trzech modeli reaktorów badawczych o wymiarach: średnica $\square=42$ mm oraz długość $l=90$ mm. Monolity reaktorów wykonano z folii stalowej o gęstości upakowania kanałków wynoszącej 400 cpsi (*cells per square inch*). Powierzchnie monolitów zostały pokryte warstwą pośrednią z tlenku glinu Al_2O_3 w ilości 47 g/dm^3 . W końcowej fazie przygotowania reaktorów napyłono je platyną w ilości:

- $1,5 \text{ g/dm}^3$ dla reaktora o oznaczeniu $1,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- $2,0 \text{ g/dm}^3$ dla reaktora o oznaczeniu $2,0\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- $2,5 \text{ g/dm}^3$ dla reaktora o oznaczeniu $2,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$,

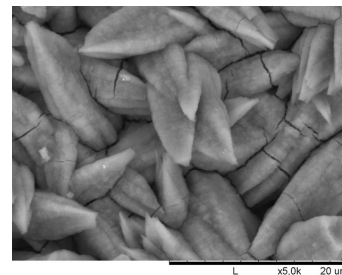
Na rysunkach 1–3 przedstawiono zdjęcia topografii powierzchni aktywnej badanych reaktorów wykonane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (*Scanning Electrone Microscope*) w powiększeniu 5000 razy.



Rys. 1. Zdjęcia topografii powierzchni aktywnej reaktora $1,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w powiększeniu 5000x

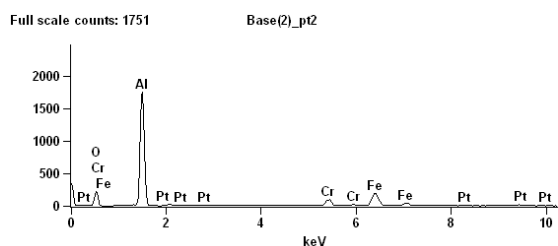


Rys. 2. Zdjęcia topografii powierzchni aktywnej reaktora $2,0\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w powiększeniu 5000x

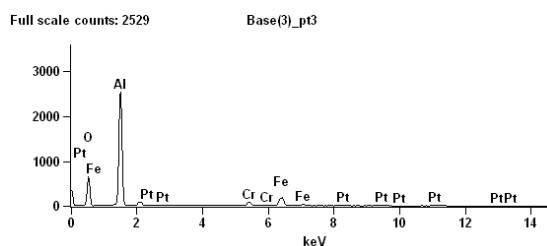


Rys. 3. Zdjęcia topografii powierzchni aktywnej reaktora $2,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w powiększeniu 5000x

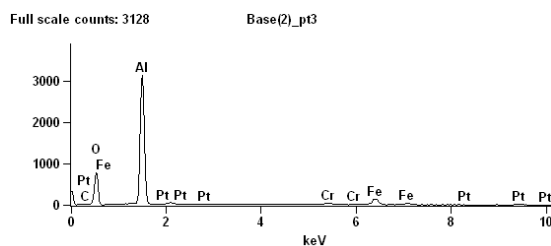
Na kolejnych rysunkach 4–6 zamieszczono wyniki punktowej mikroanalizy składu chemicznego powierzchni aktywnych reaktorów badawczych uzyskane również z wykorzystaniem mikroskopu SEM.



Rys. 4. Punktowa mikroanaliza składu chemicznego powierzchni aktywnej reaktora $1,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 5. Punktowa mikroanaliza składu chemicznego powierzchni aktywnej reaktora $2,0\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

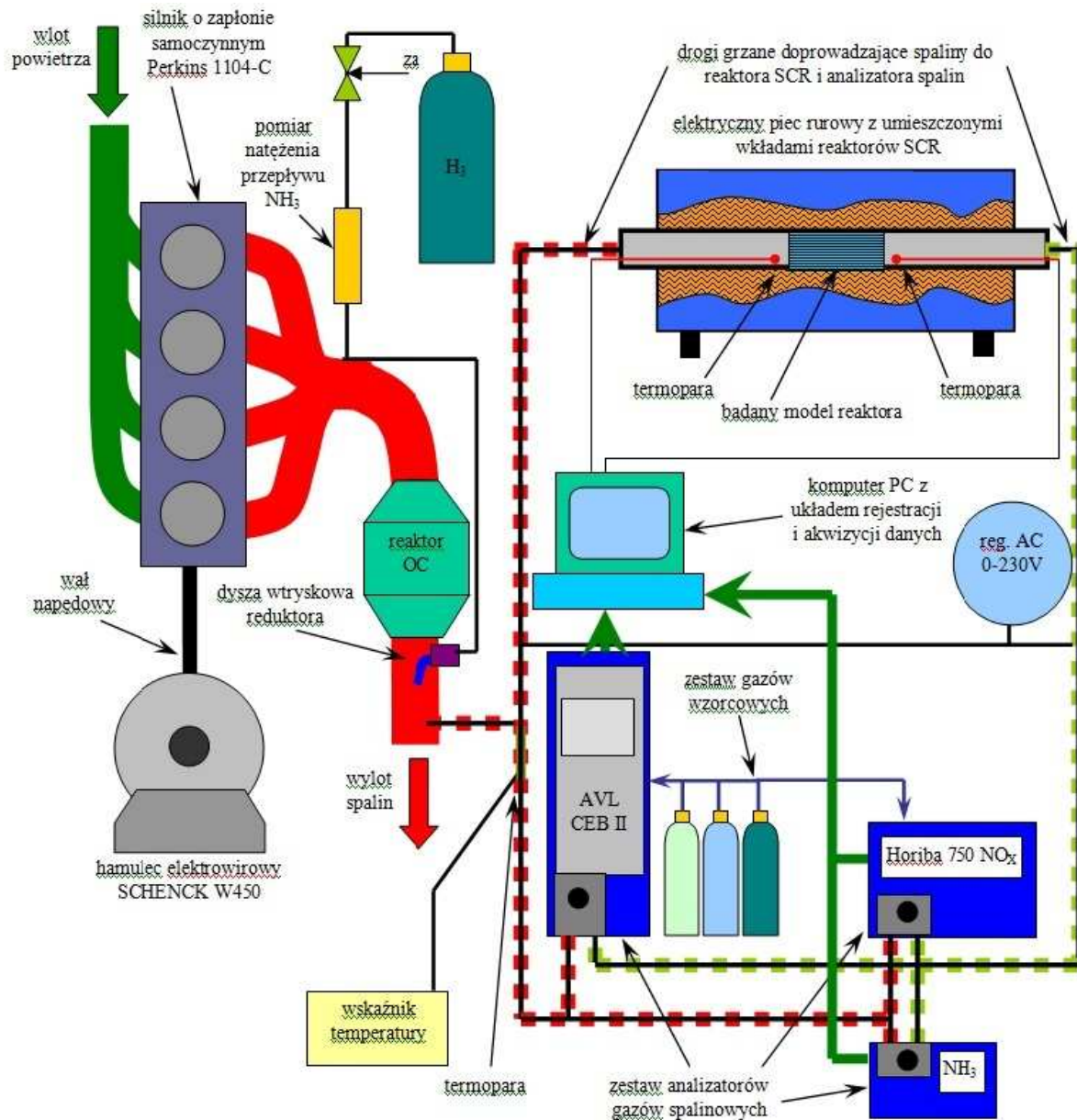


Rys. 6. Punktowa mikroanaliza składu chemicznego powierzchni aktywnej reaktora $2,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Uzyskane wyniki składu chemicznego powierzchni aktywnej wykazały, że we wszystkich przygotowanych reaktorach, 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 reaktorów wykonanego z folii 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 $M_c=200$ 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°C . Natężenie przepływu amoniaku było regulowane za pomocą rotametu i kontrolowane za pomocą analizatora GFM 430 tak, aby jego stężenie w gazach spalinowych wynosiło 400ppm. 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 umieszczane były modele reaktorów

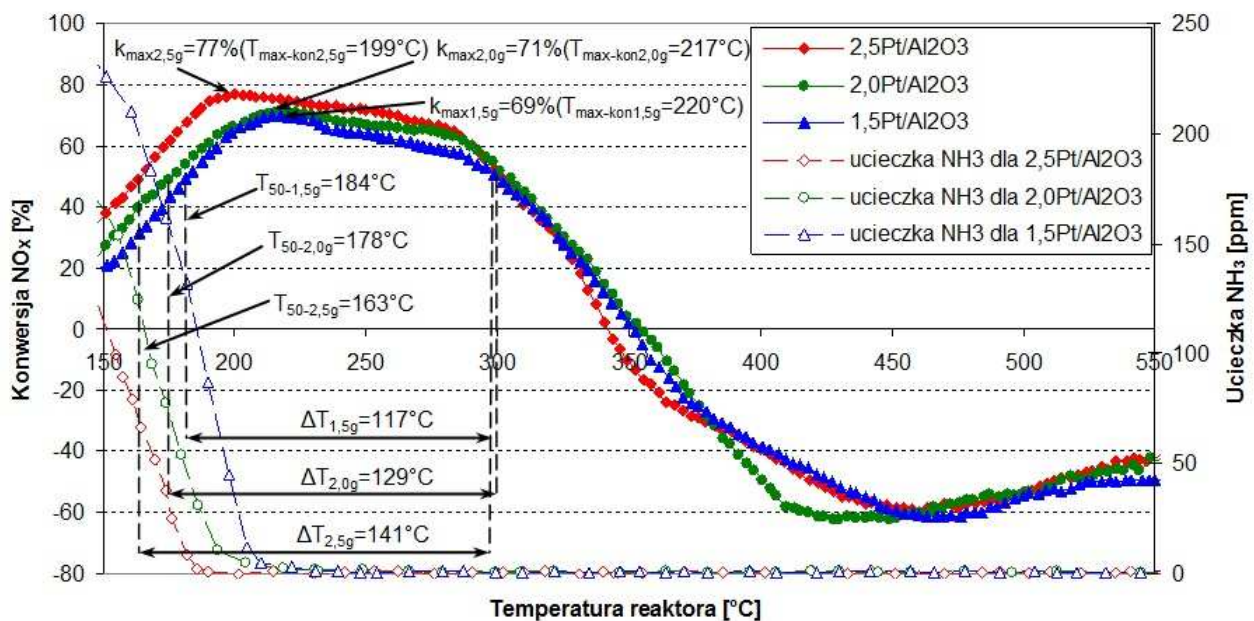


Rys. 7. Schemat stanowiska badawczego

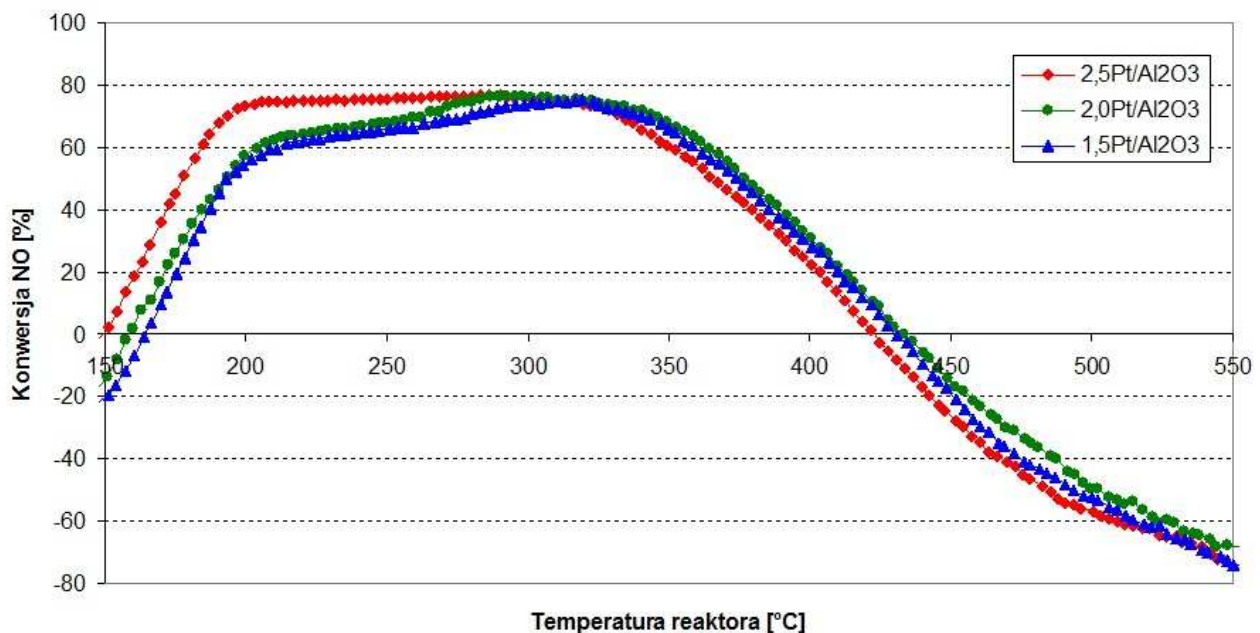
badawczych. Elektroniczny sterownik pieca pozwalał na zadawanie i precyzyjną regulację temperatury procesu katalitycznego. Badania prowadzone były w zakresie temperatur 150–550°C. Po opuszczeniu pieca gazy spalinowe były kierowane ponownie do analizatorów spalin, gdzie w sposób ciągły rejestrowane były 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.

4. WYNIKI BADAŃ

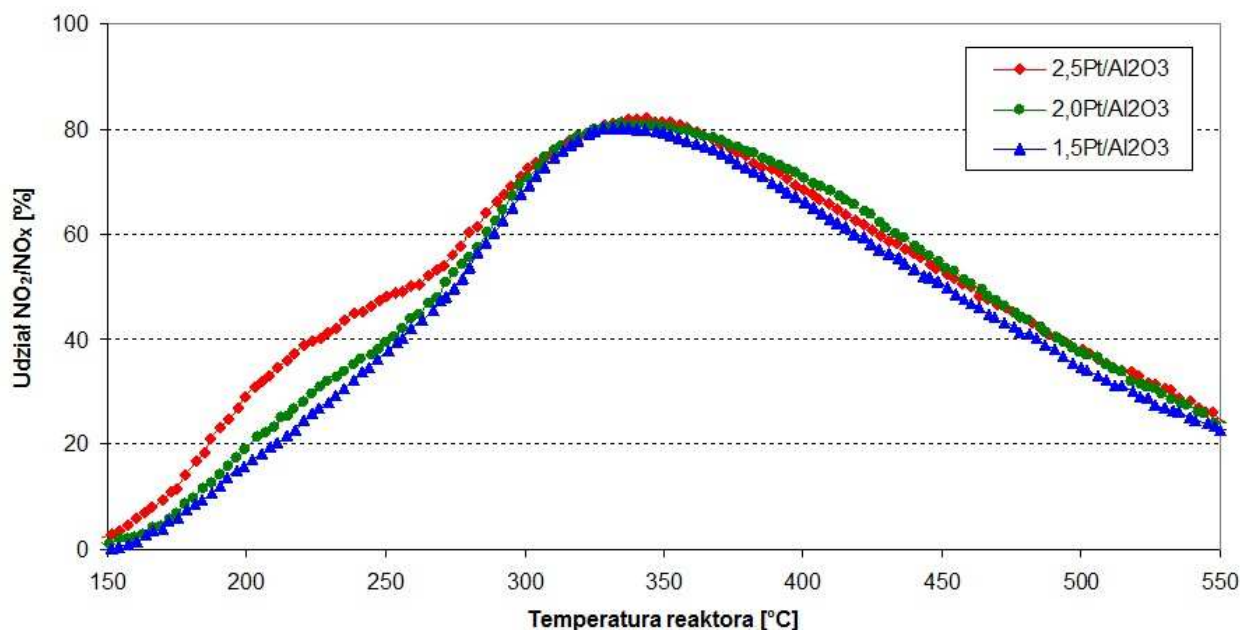
Na podstawie zarejestrowanych w trakcie badań poziomów stężeń NO_x , NO i NO_2 obliczono chwilowe wartości konwersji NO_x i NO oraz udziału NO_2 w NO_x w funkcji temperatury pracy reaktorów. Pomiary stężeń amoniaku za badanymi reaktorami pozwoliły dodatkowo wyznaczyć wartości ucieczki NH_3 , którego stężenie na wlocie reaktorów wynosiło 400ppm, co odpowiadało udziałowi NH_3 do NO_x na poziomie 0,8. Na rysunku 8 przedstawiono wpływ ładunku platyny na osiągane 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, $T_{\max\text{-kon}}$ – 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.



Rys. 8. Wpływ zawartości platyny na zmiany konwersji NO_x i uciezkę NH_3 dla reaktorów $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 9. Wpływ zawartości platyny na zmiany konwersji NO dla reaktorów $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 10. Wpływ zawartości platyny na zmiany udziału NO_2 w NO_x dla reaktorów $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Z uzyskanych przebiegów zmian konwersji NO_x dla trzech badanych reaktorów widać, że wzrost ładunku platyny wpływa w szczególności na okno temperaturowe konwersji 50% tlenków azotu oraz na temperaturę rozpoczęcia przez reaktor skutecznej konwersji NO_x (T_{50}). Analizując zebrane wyniki zaobserwować można natomiast nieznaczny wpływ zawartości metali szlachetnych na maksymalne uzyskiwane poziomy konwersji tlenków azotu oraz temperatury ich występowania (szczególnie biorąc pod uwagę reaktory zawierające 2,0 oraz 1,5g/dm³ Pt). Z przedstawionych na rysunku 8 wyników pomiarów ucieczki NH_3 widać, że wzrost ładunku platyny powoduje znaczne obniżenie poziomów ucieczki amoniaku oraz obniża temperaturę występowania „prawie zerowej” wartości stężenia tego związku za reaktorem. Obserwując zmiany konwersji NO_x i NO oraz udziału NO_2 w NO_x zauważyć można, że w przypadku reaktorów platynowych przebieg zmian konwersji NO wynika zarówno z reakcji redukcji tego związku (zgodnie z reakcją 1), jak również ze zjawiska utleniania NO do NO_2 (wzrost udziału NO_2 w NO_x). Niekorzystne w tym przypadku zjawisko utleniania dwutlenku azotu powoduje zmniejszenie zakresu temperaturowego skutecznej konwersji NO , a co za tym idzie NO_x . W rezultacie tego reaktory platynowe mogą być wykorzystywane w systemach selektywnej redukcji tlenków azotu amoniakiem jedynie dla układów średnio i nisko temperaturowych. Przypuszcza się również, że dla reaktorów platynowych pracujących, jako reaktory redukujące układu NH_3 -SCR najlepszym rozwiązaniem byłoby zapewnienie na wlocie reaktora możliwie wysokiego udziału NO w NO_x . W tych warunkach pracy ograniczono by niekorzystny wpływ NO_2 (które jest nieskutecznie redukowane na powierzchni reaktora platynowego oraz dodatkowo powstaje z reakcji utleniania NO) na całkowitą konwersję tlenków azotu.

W tabeli poniżej zestawiono wartości charakterystycznych parametrów pracy badanych reaktorów. Dodatkowo zamieszczono wartości średniego udziału NO_2 w NO_x ($(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{sr}}$), średniej wartości konwersji NO ($(k_{\text{NO}})_{\text{sr}}$) oraz średniej ucieczki NH_3 ($(\text{Ucieczka NH}_3)_{\text{sr}}$) dla całego zakresu badanych temperatur.

Tab. 1. Charakterystyczne parametry pracy reaktorów

Reaktor	Parametr						
	ΔT	T_{50}	k_{max}	$T_{\text{max-kon}}$	$(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{sr}}$	$(k_{\text{NO}})_{\text{sr}}$	$(\text{Ucieczka NH}_3)_{\text{sr}}$
–	°C	°C	%	°C	%	%	ppm
1,5Pt/Al ₂ O ₃	117	184	69	220	45	21	28
2,0Pt/Al ₂ O ₃	129	178	71	217	48	23	22
2,5Pt/Al ₂ O ₃	141	163	77	199	50	24	14

5. WNIOSKI

Analiza wyników zebranych w trakcie badań nad platynowymi reaktorami redukującymi systemu NH_3 -SCR pozwoliła na określenie następujących wniosków:

- Najlepsze parametry pracy pod względem zastosowania reaktora platynowego, jako reaktor redukujący uzyskano dla reaktora o najwyższym ładunku platyny,

- Reaktory platynowe mogą znaleźć zastosowanie w systemach selektywnej katalitycznej redukcji NO_x amoniakiem jedynie w układach nisko i średnio temperaturowych,
- Wzrost ładunku platyny wpływa wyraźnie na szybsze osiągnięcie przez reaktor temperatury skutecznej konwersji NO_x oraz rozszerza zakres skutecznej pracy reaktora (ΔT),
- W przypadku reaktorów o ładunku platyny wynoszącym 1,5 i 2,0 g/dm³ nie zaobserwowano znacznych zmian w osiąganych poziomach maksymalnej konwersji NO_x i temperaturach jej występowania. Pod względem tych parametrów pracy najlepszym okazał się reaktor o ładunku 2,5 g/dm³ Pt, dla którego uzyskano maksymalną konwersję NO_x na poziomie 77% w temperaturze 199°C,
- Wzrost ładunku platyny powoduje wzrost średniej konwersji NO z 21% dla reaktora 1,5 g/dm³ do 24% dla reaktora o największej zawartości platyny,
- Zwiększanie ładunku platyny w reaktorze powoduje zwiększenie niekorzystnego utleniania NO do NO₂. Dla reaktora o najwyższym ładunku Pt średnia wartość udziału NO₂ w NO_x wyniosła 50%,
- Zaobserwowano wyraźny wpływ zawartości platyny na obniżanie poziomu ucieczki NH₃. Najlepszym pod tym względem okazał się reaktor zawierający 2,5 g/dm³ Pt, dla którego średnia wartość ucieczki NH₃ wyniosła 14%, a dla reaktora o najmniejszym ładunku Pt 28%,

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.