

Nikodem Szlązak, Justyna Szlązak***

MOŻLIWOŚCI REDUKCJI TLENKÓW AZOTU Z GAZÓW SPALINOWYCH MASZYN GÓRNICZYCH

1. Wprowadzenie

Zarówno w polskim, jak i światowym górnictwie podziemnym w procesach technologicznych wydobywania kopaliny powszechnie stosuje się maszyny o różnym napędzie mechanizmu jazdy. W zależności od głównego silnika napędowego rozróżnia się napęd spalinowy, pneumatyczny i elektryczny. W kopalniach o dużym wydobyciu zachodzi konieczność maksymalnego wykorzystania urządzeń, co wiąże się z łatwością manewrowania i szybkością przemieszczania się maszyn. Wymogom tym sprostać mogą tylko maszyny napędzane silnikami spalinowymi. Po raz pierwszy silniki benzynowe zastosowano pod koniec XIX wieku w Niemczech, lecz zagrożenie, jakie powodują (możliwość inicjacji zapłonu gazów kopalnianych), sprawiło, że szybko zabroniono ich stosowania w podziemnych kopalniach. Obiecujący okazał się wysokoprężny silnik spalinowy, wynaleziony w 1893 roku przez Rudolfa Diesla. Silnik ten został wprowadzony w polskim górnictwie rudnym w 1968 roku, kiedy to po raz pierwszy zastosowano czterokołowe maszyny samojezdne ładująco-odstawcze. Od tego momentu powszechnie stosuje się w górnictwie podziemnym rud maszyny napędzane silnikami wysokoprężnymi.

Zaletą napędu silnikowego jest uniezależnienie podwozia od kopalnianej sieci elektroenergetycznej lub sieci powietrza sprężonego, co wpływa dodatkowo na prędkość pojazdu i zdolność manewrowania [1]. Niestety wadą takiego napędu jest wydzielanie do atmosfery kopalnianej dużej ilości ciepła i toksycznych spalin. Problem ten występuje wszędzie tam, gdzie maszyny spalinowe zastosowane są w ograniczonej przestrzeni wyrobiska czy tunelu. Dotyczy to wykorzystywania podwieszanych kolejek spalinowych, lokomotyw spalinowych i maszyn samojezdnych.

* Katedra Górnictwa Podziemnego, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

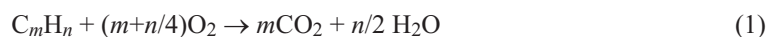
** II rok studiów doktoranckich, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Zagrożenia wynikające z emisji do atmosfery wyrobisk podziemnych toksycznych produktów spalania, a także konieczność ich eliminacji poprzez oczyszczanie spalin, stanowi poważny problem technologiczny górnictwa podziemnego.

Przedmiotem tego artykułu jest ocena możliwości zastosowania układów zeolitycznych dotowanych jonami metali przejściowych, jako katalizatorów w procesach usuwania toksycznych tlenków azotu z atmosfery kopalnianej.

2. Emisja gazów z silników spalinowych i ich wpływ na atmosferę kopalnianą

Wprowadzenie do kopalni maszyn spalinowych spowodowało zwiększenie wydajności pracy, ale w znaczący sposób przyczyniło się do zanieczyszczenia środowiska kopalnianego, wpływając tym samym na pogorszenie warunków pracy. Emisja toksycznych gazów to główna wada silników Diesla. Podstawowym źródłem substancji zanieczyszczających jest układ wydechowy, a także – w mniejszym stopniu – skrzynia korbowa i układ zasilania w paliwo [1–3]. Jedynymi produktami spalania paliwa w silniku powinien być dwutlenek węgla i woda według równania



Niestety krótki czas spalania i bardzo wysoka temperatura (1700÷2700°C) [1, 3] towarzysząca procesowi sprawiają, iż skład spalin odbiega w znacznym stopniu od składu idealnego. Głównymi zanieczyszczeniami spalin są tlenki azotu oraz cząsteczki stałe, zarówno widzialne (dym), jak i niewidzialne. W odróżnieniu od silnika benzynowego spaliny Diesla zawierają znacznie mniej częściowo spalonych lub niespalonych węglowodorów i tlenku węgla. W tabeli 1 przedstawiono przyczyny powstawania szkodliwych związków w spalinach.

Stosowanie w kopalniach podziemnych maszyn spalinowych przyczynia się znacznie do pogorszenia warunków pracy poprzez zwiększenie hałasu, wibracji, drgań, zmiany parametrów termodynamicznych powietrza, a także wydzielanie toksycznych produktów spalania [1]. Na jakość wydzielanych spalin w znacznym stopniu wpływa sposób eksploatacji silników, jakość paliwa, sposób konserwacji i regulacji silnika, jakość, ciśnienie i temperatura zasysanego powietrza, rodzaj, moc, typ silnika, sposób pracy operatora, a także sposób oczyszczania spalin [3].

Produkty spalania paliwa w silnikach maszyn można podzielić na [1–3]:

- produkty niecałkowitego spalania, czyli tlenek węgla, węglowodory, aldehydy i sadza;
- produkty utleniania azotu z powietrza oraz nieorganicznych dodatków w paliwie i oleju smarującym, w postaci tlenków azotu i siarki, metale o silnie toksycznych właściwościach dodawane do paliw w celu polepszenia własności użytkowych i wydzielanych w procesie spalania w czystej postaci lub związków toksycznych.

Przeciętny skład substancji toksycznych w spalinach zestawiono w tabeli 2. Na stężenia poszczególnych składników w spalinach w znaczący sposób wpływają różnice konstrukcyjne i regulacyjne maszyn, ich warunki pracy, obciążenia oraz prędkości obrotowe silników.

TABELA 1

Przyczyny powstawania szkodliwych związków w spalinach [2]

Zanieczyszczenie	NO _x	CO	HC	PM
Przyczyny powstania	Strefa popromienna przy składzie mieszanki zbliżonym do stechiometrycznego	Spalanie niskotemperaturowe, dysocjacja CO ₂ w strefach o wysokiej temperaturze, rozkład aldehydów niedobór powietrza	Nieopalone paliwo (mieszanka) wygaszenie płomienia na ściankach cylindra i głowicy, w szczelinach między tłokiem a cylindrem, w rowkach pomiędzy zaworem a gniazdem, strefa zbyt bogatej lub zbyt ubogiej mieszanki, niepełne spalanie przy niedoborze powietrza	Rozpad termiczny paliwa, np. przy jego wytrysku do stref gorących objętych przez płomień
Okoliczności sprzyjające	Wysoka temperatura w cylindrze podczas spalania, wysokie ciśnienie	Chłodzące oddziaływanie ścian cylindra i głowicy	–	Długi czas wtrysku, zbyt mało powietrza do spalania, zwłaszcza przy dużych obciążeniach

TABELA 2

Skład gazów spalinowych emitowanych przez silniki maszyn samochodowych [4]

Wyszczególnienie	Zakres stężeń
azot	76,0÷78,0%
tlen	2,0÷18%
para wodna	0,5÷4,0%
dwutlenek węgla	1,0÷10,0%
tlenek węgla	0,01÷1,4%
tlenki azotu	0,002÷0,5%
dwutlenek siarki	0,0001÷0,015%
węglowodory	0,0009÷0,05%
części stałe (sadza)	10,0÷110,0 mg/m ³

3. Redukcja emisji spalin

Emisja groźnych zanieczyszczeń z silników spalinowych do atmosfery kopalnianej stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia i życia pracujących w kopalniach. Od wielu lat prowadzone są badania nad sposobem oczyszczania i neutralizacji spalin. W tym celu sto-

suje się różnego rodzaju katalizatory, których zadaniem jest zmniejszanie zawartości szkodliwych składników. Jednymi z takich katalizatorów są katalityczne konwertery. Zadaniem ich jest utlenianie tlenków węgla i węglowodorów do dwutlenku węgla, co czyni je mniej toksycznymi. Katalizatory te utleniają również NO i SO₂ do bardziej toksycznych NO₂ i SO₃. Niestety nie są one konstrukcyjnie przystosowane do usuwania części stałych, a silniki dobrze utrzymane i pracujące w odpowiednio dobranych warunkach wentylacyjnych nie wymagają ich stosowania [4].

Innym typem katalizatorów są układy, w których na nośniki z tlenku glinu lub glino-krzemianów nanosi się rozdrobnioną platynę. Katalizatory platynowe są skuteczne przy usuwaniu tlenku węgla utlenionego do CO₂ (skuteczność od 50 do 90%), ale niestety mniej skuteczne w stosunku do węglowodorów i aldehydów, a całkowicie nieskuteczne w stosunku do tlenków azotu i siarki. Układy tego typu pracują wydajnie w wąskim zakresie temperatur (257÷407°C), co sprawia, że w silnikach o małej mocy nie mogą być stosowane ze względu na zbyt niską temperaturę. Dużą ich zaletą jest trwałość i możliwość regeneracji.

Katalizatorami, które najskuteczniej usuwają części stałe spalin, są ceramiczne filtry płaskie. Neutralizują one do 95% części stałych [5] zawartych w spalinach, ale niestety są podatne na zatykanie oraz cieplne uszkodzenia struktury mechanicznej.

Katalizatorem, który z dużym powodzeniem wykorzystuje się do oczyszczenia spalin, jest płuczka wodna stosowana jako następny stopień oczyszczania po przeprowadzeniu spalin przez oczyszczacz katalityczny. Płuczki wodne w różnych rozwiązaniach konstrukcyjnych usuwają około 20% części stałych, 50÷80% SO₂ i do 20% węglowodorów [6], a dodatkowo ochładzają spaliny. Wadą takich układów jest to, że w wyniku ich działania tylko w nieznacznym stopniu zmniejsza się zawartość CO i NO_x, a pod wpływem gorących gazów spalinowych następuje odparowanie wody, która w postaci pary przedostaje się wraz ze szkodliwymi substancjami do otoczenia. W celu eliminacji tego efektu spaliny ochładza się wstępnie przed wprowadzeniem do płuczki.

Zastosowanie wyżej opisanych katalizatorów pozwala na usunięcie takich zanieczyszczeń, jak CO, SO₂, części stałe, węglowodory czy aldehydy, natomiast w niewielkim stopniu wpływa na usunięcie bardzo szkodliwych dla środowiska tlenków azotu. Nadmierne ich stężenie w otoczeniu człowieka powoduje zmianę stopnia utlenienia żelaza (+2 przechodzi na +3) w hemoglobinie, z utworzeniem methemoglobiny i częściowo nitrohemoglobiny, co powoduje zablokowanie przenoszenia tlenu. Innym skutkiem zbyt dużego stężenia tlenków azotu jest rozszerzenie naczyń krwionośnych wywołujące spadek ciśnienia krwi, zawroty i bóle głowy. Wysoka temperatura spalania jest korzystna dla tworzenia NO_x. Jako sposób ich usuwania można stosować recyrkulację spalin, ale całkowite usunięcie NO_x wymaga zredukowania go do N₂. Stanowi to dużą trudność, ponieważ nadmiar tlenu w spalinach sprzyja utlenianiu, zaś utlenianie i redukcja to dwie przeciwstawne reakcje chemiczne.

Badania nad katalizatorem, który zredukowałby NO_x w obecności tlenu, nadal trwają, a obiecująca wydaje się technika selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu SCR (*Selective Catalytic Reduction*), która z powodzeniem stosowana jest w Japonii, USA i Niemczech w przemysłowych instalacjach oczyszczania gazów.

4. Selektywna katalityczna redukcja (SCR) jako sposób eliminacji NO_x z gazów odlotowych z silników spalinowych

4.1. Katalityczna dezaktywacja tlenków azotu

Procesy usuwania tlenków azotu znane są pod nazwą deNO_x (NO_x *destruction*). Należą do grupy metod suchych, oprócz katalitycznego rozkładu, adsorpcji i metod radiacyjnych, a dzielą się na selektywną katalityczną redukcję i na selektywną redukcję bez użycia katalizatora. Usuwanie szkodliwych tlenków odbywa się poprzez ich redukcję w obecności katalizatorów lub bez ich użycia (druga metoda). W reakcjach SCR jako reduktora stosuje się najczęściej amoniak. Substancja ta charakteryzuje się większym powinowactwem chemicznym do NO_x niż do tlenu, podczas gdy inne reduktory, takie jak CO, CH₄ i H₂, reagują z tlenem, co powoduje ich katalityczne utlenianie [7]. Stosowanie amoniaku wiąże się jednak z dużymi kosztami samego reduktora, jak również z faktem, iż jest on wysoce korozyjną i toksyczną substancją.

Jako katalizatory w reakcjach SCR stosuje się platynowce, zwłaszcza Pt, Rh, Pd. Metale te mimo dużych kosztów są zalecane do stosowania, ponieważ są bardziej aktywne niż katalizatory tlenkowe, w mniejszym stopniu ulegają dezaktywacji i stosunkowo łatwo można je odzyskać ze zużytego katalizatora. Katalizatory tlenkowe to tlenki metali przejściowych naniesione na nośnik tlenkowy, najczęściej tlenek tytanu lub tlenek krzemu (V₂O₅/WO₃/TiO₂, MoO₃/TiO₂/SiO₂) [7]. Istotny jest fakt, że żaden katalizator metaliczny ani tlenkowy nie był w stanie pokonać problemów związanych z zatruciem powierzchni przez tlen znajdujący się w gazach wylotowych bądź powstający podczas rozkładu NO [8].

W latach 90. ubiegłego wieku opracowano metody redukcji NO_x, wykorzystujące jako reduktor metan w obecności tlenu [9]. Zastosowanie CH₄ jako reduktora jest w pełni uzasadnione z powodu jego obojętnego charakteru chemicznego, a także niskiego kosztu. Jako katalizatory stosuje się obecnie szeroko badane układy oparte na bazie zeolitów dotowanych jonami metali przejściowych, a w szczególności jonami miedzi i kobaltu. Kompletną konwersję NO do N₂ uzyskano jednak tylko przy zastosowaniu układu CoZSM-5 w 400°C [10]. W procesach tych przez złożę katalizatora zeolitycznego w reaktorze przepuszcza się mieszaninę NO, CH₄, O₂ oraz gaz nośny (najczęściej hel) [7].

4.2. Czynniki wpływające na aktywność katalityczną układu CoZSM-5 w reakcji CH₄-SCR

Zeolity to krystaliczne, mikroporowate, trójwymiarowe glinokrzemiany zbudowane z tetraedrów TO₄, gdzie T ≡ Si lub Al, połączonych ze sobą wyłącznie narożami. Ich skład chemiczny można przedstawić następującym wzorem



gdzie M oznacza kation metalu (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺), niemetalu lub proton.

Kationy te kompensują ujemny ładunek sieci wywołany obecnymi w szkielecie atomami glinu(III). Centra krzemowe i glinowe połączone są wspólnymi atomami tlenu. Zbiór wszystkich czworościanów krzemowo-tlenowych i glinowo-tlenowych łączy się ze sobą w powtarzające się nieskończone w trzech kierunkach sekwencje, tworząc ciągłą sieć przestrzenną o strukturze szkieletowej. Takie powiązanie w pierścieniowe zespoły ułożone w strukturze kryształu zeolitu powoduje powstanie wyjątkowo dużej ilości wolnej przestrzeni, mającej kształt komór i kanałów, których rozmiary zależą od typu struktury zeolitu. W związku z tym do wnętrza zeolitów dostęp mają tylko cząsteczki o określonych rozmiarach, a to z kolei pozwala na wykorzystywanie zeolitów jako sit molekularnych [11].

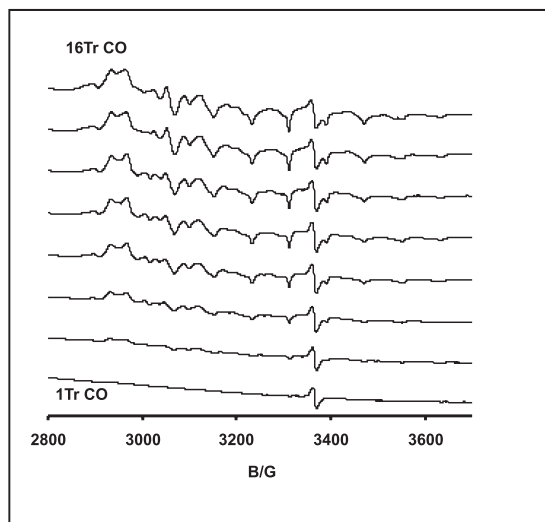
Zeolit ZSM-5 należy do zeolitów wysokokrzemowych ($Si/Al = 10-100$) i charakteryzuje się wysoką trwałością termiczną i chemiczną (temperatura rozkładu sieci ZSM-5 przekracza $950^{\circ}C$) [12]. Posiada on trójwymiarowy system przecinających się kanałów prostych i sinusoidalnych, a występujące w nich eliptyczne, dziesięciocłonowe pory sprawiają, że ma on dobre właściwości sorpcyjne. Taki system pozwala na sorpcję cząsteczek do różnych miejsc kryształu, a rozmiary porów będące ujściami kanałów decydują o wielkości sorbowanych cząsteczek.

Wyjątkowe właściwości katalityczne w reakcji CH_4-SCR , a także bardzo duża aktywność jonów Co^{2+} w porównaniu z innymi metalami przejściowymi w układzie CoZSM-5, sprawiły, że stał się on obiektem zainteresowania przemysłowego. Jego aktywność katalityczna w reakcjach redukcji wiąże się ściśle z budową sieci zeolitu ZSM-5, a także z lokalnym otoczeniem wymienionych jonów Co(II) i ich koordynacją. Przeprowadzone badania [13] wykazały, że zeolity wysokokrzemowe dotowane jonami metali przejściowych wykazują znacznie większą aktywność w reakcjach katalitycznych niż zeolity niskokrzemowe, ale pozycje, jakie zajmują jony metali przejściowych, nie są dobrze znane [14]. Przyczyną jest małe stężenie jonów metalu, zależne od ilości jonów glinu, ich dystrybucja w różnych miejscach sieci (specjacja), niska symetria komórki elementarnej zeolitu i bardzo duża jej objętość.

Badania specjacji jonów kobaltu w sieci ZSM-5 prowadzono pośrednio w oparciu o widma UV-VIS dehydratowanych próbek CoZSM-5 [15], a analiza wykazała istnienie trzech pozycji kationowych o różnej koordynacji jonów kobaltu:

- 1) pozycji α umieszczonych w kanałach prostych sieci ZSM-5, gdzie jony Co(II) skoordynowane są przez atomy tlenu sześciocłonowych pierścieni szkieletu;
- 2) pozycji β znajdujących się w zdeformowanych sześciocłonowych pierścieniach na skrzyżowaniu prostych i sinusoidalnych kanałów;
- 3) pozycji γ znajdujących się w kanałach sinusoidalnych, charakteryzujących się wysoką koordynacją jonów Co(II) oraz silnym ich związaniem z atomami tlenu szkieletu.

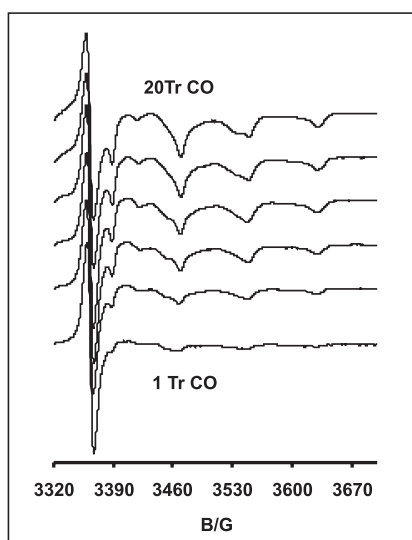
Wyniki uzyskane z widm UV-VIS zostały potwierdzone za pomocą widm elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) adduktów karbonylowych $\{^2Co(CO)_n\}^7$, będących przedmiotem badań wykonywanych w pracy magisterskiej J. Szlązak na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod kierunkiem dr. hab. Zbigniewa Sojki [16]. Na aktywowanej w temperaturze 773 K próbce $3xCoZSM-5$ (po przeprowadzeniu trójkratnej wymiany jonowej) adsorbowano tlenek węgla w zakresie ciśnień $1\ Tr < p_{CO} < 20\ Tr$ w temperaturze ciekłego azotu. Po każdej adsorpcji mierzono widmo EPR w zakresie $2800-3700\ G$ (rys. 1).



Rys. 1. Seria widm EPR po adsorpcji $1 \text{ Tr} < p_{\text{CO}} < 20 \text{ Tr CO}$ w szerokim zakresie

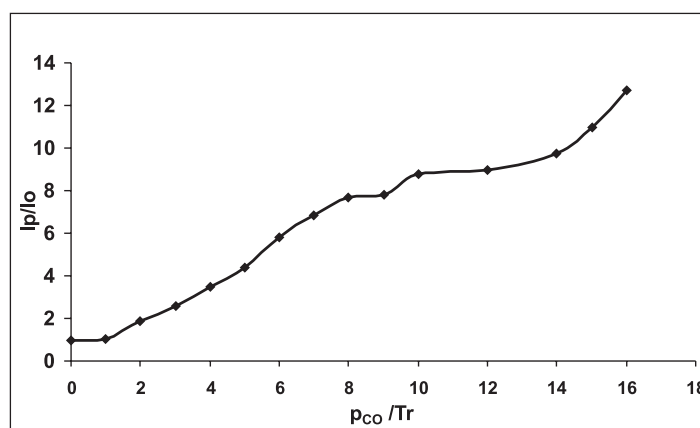
Przedstawiona na rysunku 1 zależność ciśnieniowa obrazuje narastanie sygnału EPR pochodzącego od tworzących się karbonylków.

Analiza widm otrzymanych po pomiarach w wąskim zakresie pola ($3320 \div 3700 \text{ G}$), przedstawiona na rysunku 2 sugeruje powstawanie trzech blisko spokrewnionych adduktów.



Rys. 2. Seria widm EPR po adsorpcji $1 \text{ Tr} < p_{\text{CO}} < 20 \text{ Tr CO}$ w wąskim zakresie

Aby uzyskać więcej informacji na temat dynamiki ich tworzenia scałkowano serie widm (rys. 1) w zakresie 3268÷3350 G. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślono zależność intensywności względnej sygnału EPR (I_p/I_0) w funkcji ciśnienia CO (p_{CO}). Wykres przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wykres zależności intensywności względnej sygnału EPR w funkcji ciśnienia CO

Na wykresie wyraźnie widać kolejność zajmowania poszczególnych centrów paramagnetycznych. CO adsorbując się, tworzy karbonylki, wysycia poszczególne centra powodując wzrost intensywności integralnej sygnału EPR.

Dodatkowa analiza wartości TOF (*Turn Over Frequency*), które określają liczbę molekuł NO zredukowanych do N_2 , w stosunku do jednego kationu na sekundę, pozwoliła na określenie najbardziej aktywnych centrów katalitycznych [15]. Największą aktywność w reakcjach de NO_x wykazują jony kobaltu zajmujące pozycję β , obsadzone jonami kobaltu w ilości 50÷70%, które znajdują się na skrzyżowaniu kanałów prostych i sinusoidalnych i charakteryzują się najmniejszymi spośród wszystkich odległościami pomiędzy sąsiednimi jonami kobaltu. Istotny jest jednak fakt, że wszystkie jony kobaltu znajdujące się w sieci zeolitu mogą być aktywne w reakcji redukcji.

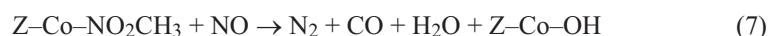
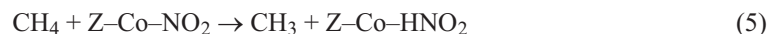
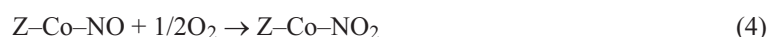
Pomimo wyjątkowych właściwości katalitycznych w reakcji CH_4 -SCR układów zeolitycznych dotowanych jonami metali przejściowych, w obecności dużej ilości pary wodnej i SO_2 , znajdujących się w strumieniu gazów wylotowych, mogą one ulegać dezaktywacji. Przyczynę spadku aktywności upatruje się w utracie odpowiedniej koordynacji jonu metalu do szkieletu zeolitu [17]. Adsorpcja cząsteczek NO, CO, H_2O czy NO_2 na centrach aktywnych (jony kobaltu w pozycjach wymiennych) powoduje deformację szkieletu zeolitycznego i wpływa na siłę wiązania jonów metali przejściowych z atomami tlenu szkieletu. Podczas gdy adsorpcja cząsteczek CO czy NO powoduje utworzenie kompleksów, w których jony Co^{2+} słabo wiążą się z ligandem, adsorpcja cząsteczek H_2O , NO_2 , NH_3 znacząco obniża siłę wiązania jonów kobaltu z jonami tlenu szkieletu [18]. Przy dużej ilości pary wodnej w strumieniu gazów istnieje ryzyko, że jony Co^{2+} zostaną uwolnione z pola ligandów tlenowych szkieletu i utworzą samodzielne kompleksy w sieci (np. $Co(H_2O)_6^{2+}$), co

może spowodować obniżenie aktywności katalitycznej układu. Jednocześnie adsorpcja cząsteczek NO₂, które wiążą się mocniej z jonami kobaltu niż ligandy NO czy H₂O, powoduje utworzenie ważnego dla reakcji CH₄-SCR produktu pośredniego, zapewniającego skuteczną redukcję tlenków azotu, nawet przy dużej ilości pary wodnej w strumieniu gazów wylotowych [19].

4.3. Mechanizm reakcji redukcji NO_x (CH₄-SCR)

Rozkład tlenku azotu w reakcji CH₄-SCR polega na adsorpcji NO na katalizatorze zeolitycznym, a następnie jego utlenieniu do NO₂. Kolejnym krokiem jest redukcja zaadsorbowanego NO₂ pod wpływem metanu. Reakcje utleniania i redukcji ogólnie można nazwać reakcjami redox. Proces rozkładu NO, przy użyciu CoZSM-5 jako katalizatora, wymaga dostępu tlenu, podczas gdy katalizatory miedziowe wykazują większą aktywność, gdy reakcja prowadzona jest w atmosferze beztlenowej. Jony kobaltu charakteryzują się jednak trwałą wartością, w przeciwieństwie do jonów miedzi, które łatwo ulegają redukcji, co z kolei wywiera wpływ na ich aktywność w reakcjach redox [19].

Szczegółowy mechanizm reakcji CH₄-SCR nie jest dobrze znany. Na podstawie wielu badań kinetycznych zaproponowano model, który najlepiej opisuje redukcję NO_x przez CH₄ w obecności tlenu [10, 19]:



gdzie Z = zeolit.

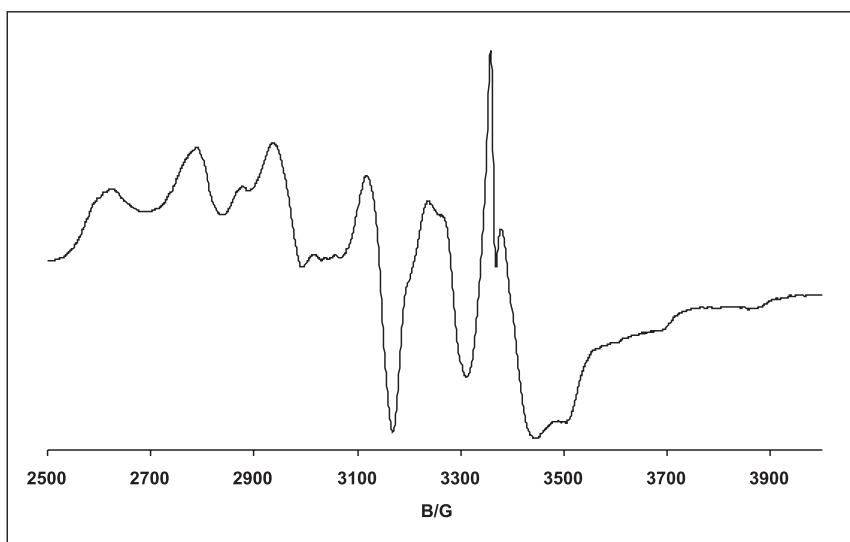
Jak widać z przedstawionych równań, reakcja CH₄-SCR nie polega na bezpośredniej redukcji NO do N₂ ani na reakcji pomiędzy CH₄ i NO. Po adsorpcji NO na katalizatorze następuje utlenianie NO do NO₂ pod wpływem tlenu. W niskich temperaturach (do 650 K w zależności od aktywności katalizatora) tlen utlenia tylko NO, a przy wyższych następuje utlenienie metanu, co niestety obniża selektywność procesu redukcji NO [20]. Przeprowadzone badania [21, 22] wykazały, że reakcja (5), w której następuje oderwanie wodoru od metanu z utworzeniem rodnika metylowego, jest etapem determinującym szybkość reakcji CH₄-SCR. Na tej podstawie można wnioskować, że ważnym etapem pośrednim całego procesu redukcji jest tworzenie adduktów dinitrozylowych, które następnie reagują z metanem [23].

Tworzenie się adduktów dinitrozylowych można przedstawić, analizując widma EPR [16] otrzymane po adsorpcji NO, na aktywowanych próbkach 3xCoZSM-5, w porcjach 2 Tr każda w temperaturze 77 K. Przed adsorpcją NO dokonano preadsorpcji CO, a następnie odgazowania próbki. Pomiaru widm EPR dokonywano w temperaturze 77 K (LN₂). Na rysunku 4 przedstawione zostało widmo nitrozyli powstałe po adsorpcji 2 Tr NO.

Oddziaływanie NO z CoZSM-5 prowadzi do utworzenia adduktów nitrozylowych, z których mononitrozył {CoNO}⁸ jest układem o parzystej liczbie elektronów i nie daje sygnału EPR. Obecność niesparowanego elektronu sprawia, że NO preferuje adsorbpcje w postaci dimerów [24], tworząc dinitrozyly o wzorze {Co(NO)₂}⁹. Addukty takie dają wyraźny sygnał EPR z rozdzieloną strukturą nadsubtelną. Tworzenie dinitrozyli zachodzi według mechanizmu sparowania spinów pod wpływem adsorpcji NO. Dwa wolne rodniki ²Π_{1/2} zbliżając się do kwartetowego centrum kobaltu, prowadzą do redukcji jego formalnego stopnia utlenienia do Co(0) według równania



Dodatkowym potwierdzeniem tworzenia się dinitrozyli może być słabo rozdzielona struktura supernadsubtelna (zaznaczona na rysunku 4) pochodząca od oddziaływania dwóch jąder azotu (¹⁴N, I = 1). Dokonanie wstępnej adsorpcji CO pozwoliło na wysycenie centrów kwasowych Bronsteda i zajęcie przez zaadsorbowany później tlenek azotu miejsc kationowych, takich jak Co²⁺. W konsekwencji można było zaobserwować strukturę supernadsubtelną adduktu dinitrozylowego. Na uwagę zasługuje fakt, że silnie kwasowe miejsca Bronsteda (jony H⁺) występujące w sieci ZSM-5 są również aktywne w reakcji SCR, choć nie aż tak jak jony metali przejściowych [24]. W układach CoHZSM-5 jony H⁺ biorą najprawdopodobniej udział w utlenianiu NO do NO₂.



Rys. 4. Widmo EPR układu {Co(NO)₂}⁹ po adsorpcji 2 Tr NO w temperaturze LN₂

5. Podsumowanie

Wprowadzenie do kopalń podziemnych maszyn z silnikami spalinowymi przyczyniło się do zwiększenia zanieczyszczenia atmosfery kopalnianej, a co za tym idzie – pogorszenia warunków pracy i wzrostu zagrożenia życia. Opracowuje się nowe metody ograniczania szkodliwego oddziaływania zanieczyszczeń, zwłaszcza NO_x . Jedną z nich jest selektywna katalityczna redukcja, którą z powodzeniem stosuje się w Japonii, USA i Niemczech w przemysłowych instalacjach oczyszczania gazów. Badania prowadzi się również w celu uzyskania najlepszych katalizatorów pozwalających skutecznie usuwać NO_x . Obiecujące są układy zeolityczne dotowane jonami metali przejściowych, a szczególnie jonami kobaltu. Powodują one całkowitą konwersję NO do N_2 i H_2O , ale niestety pod wpływem dużej ilości pary wodnej i SO_2 w gazach odlotowych zmniejsza się ich aktywność. W celu polepszenia właściwości katalitycznych bada się strukturę elektronową jonów metali przejściowych w sieci ZSM-5, a także rodzaje połączeń, jakie tworzą one z zadsorbowanymi molekułami (np. NO , CO , NO_2 i H_2O). Prowadzi się również badania na innych matrycach zeolitycznych, a także próbuje się wprowadzać do sieci zeolitów jony metali przejściowych, takich jak np. La , Ce [25]. Metale te wraz z jonami Cu lub Co w sieci zeolitycznej wykazują większą odporność na parę wodną, ale pod warunkiem że w procesie SCR zastosuje się wyższe węglowodory jako reduktory [25].

Obecnie w laboratoriach dąży się do opracowania metody pozwalającej na jednoczesne usuwanie kilku szkodliwych substancji. Technologia równoczesnego usuwania tlenków azotu i tlenków siarki nazywa się DESONOX, zaś technologia jednoczesnego usuwania NO_x , SO_2 , CO i C_xH_y nosi nazwę procesu redox [7].

Technologia SCR jest z powodzeniem stosowana w wielu stacjonarnych instalacjach przemysłowych. Zastosowanie jej do samochodów oraz maszyn spalinowych napotyka jednak spore trudności technologiczne, co stanowi wielkie wyzwanie dla konstruktorów.

LITERATURA

- [1] Szlązak N., Borowski M.: Wentylacyjne aspekty stosowania maszyn z silnikami spalinowymi w kopalniach podziemnych. Kraków, Akademia Górniczo-Hutnicza 2002
- [2] Merkisz J.: Ekologiczne problemy silników spalinowych. Tom I. Poznań, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej 1998
- [3] Bernhardt M., Michałowska J., Radzimirski S.: Motoryzacyjne skażenie powietrza. Warszawa, WKiŁ 1976
- [4] Waytulonis R.A.: Diesel exhaust control in SME. Mining Engineering Handbook, 2nd Edition, vol. 1, 1992, Littleton, Colorado
- [5] McKinnon D.L., Dasys A.A., Myers C.J.: Field evaluation of diesel particulate filter system using a copper based fuel additive system for regeneration. The 6th US Mine Ventilation Symposium (SME) 1993
- [6] Mogan J.P., Dainty E.D.: Emission control Performance of Diesel exhaust treatment devices. In heavy Diesel emission. A Review of Technology, 1978, 135–142
- [7] Najbar M. (red.): Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych. Kraków, Uniwersytet Jagielloński 2001
- [8] Biglino D., Li H., Erickson R., Lund A., Yahiro H., Shiotani M.: EPR and ENDOR studies of NO_x and Cu^{2+} in zeolites: bonding and diffusion. Phys. Chem., 1, 1999

- [9] *Li Y., Armor J.N.*: Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged zeolites. *Appl. Catal. B, Environmental*, 1, 1992
- [10] *Armor J.N.*: Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen. *Catal. Today*, 26, 1995
- [11] Database of Zeolite structure. International Zeolite Association, <http://chemistry.binghamton.edu/chem445/zsm5/>
- [12] *Chao K.J., Tasi Ch.T., Chen M.S.*: Kinetic studies on the formation of zeolite ZSM-5J. *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 77, 1981
- [13] *Iwamoto M., Hamada H.*: Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. *Catal. Today*, 10, 1991
- [14] *Li Y., Amor J.N.*: Ammoxidation of ethane to acetonitrile. IV: substantial differences between Y and dealuminated Y zeolite. *Appl. Catal. A*, 183, 1999
- [15] *Kaucky D., Vondrova A., Dedecek J., Wichterlova B.*: Activity of Co ion sites in ZSM-5, Ferrierite, and Mordenite in selective catalytic reduction of NO with methane. *J. Catal.*, 194, 2000
- [16] *Szlazak J.*: Oddziaływanie cząsteczek CO i NO z jonami kobaltu w zeolicie ZSM-5. Badania metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Kraków, UJ 2003 (praca magisterska niepublikowana)
- [17] *Li Y., Battavio P.J., Armor J.N.*: Effect of water vapor on the selective reduction of NO by methane over cobalt-exchanged ZSM-5. *J. Catal.*, 142, 1993
- [18] *Sobalik Z., Tvaruzkova Z., Wichterlova B.*: Skeletal T-O-T vibrations as a tool for characterization of divalent cation complexation in Ferrierite. *J. Phys. Chem.*, B 102, 1998
- [19] *Li Y., Slager T.L., Armor J.N.*: Selective reduction of NOx by methane on Co-Ferrierites: II Catalyst Characterization. *J. Catal.*, 150, 1994
- [20] *Beutel T., Adelman B.J., Lei G.D., Sachtler W.M.H.*: FTIR study of the nitrogen isotopic exchange between adsorbed $^{15}\text{NO}_2$ complexes and ^{14}NO over Cu/ZSM-5 and Co/ZSM-5. *Catal. Lett.*, 32, 1993
- [21] *Cowan A.W., Duempelman R., Cant N.W.*: The rate-determining step in the selective reduction of nitric-oxide by methane over a Co-ZSM-5 catalyst in the presence of oxygen. *J. Catal.*, 151, 1995
- [22] *Lukyanov D.B., Lombardo E.A., Syll G.A., d'Itri J.L., Hall W.K.*: Selective catalytic reduction (SCR) of NO with methane over CoZSM-5 and HZSM-5 zeolites: on the role of free radicals and competitive oxidation reactions. *J. Catal.*, 163, 1996
- [23] *Drozdova L., Prins R., Dedecek J., Sobalik Z., Wichterlova B.*: Bonding of Co ions in ZSM-5, Ferrierite, and Mordenite: An X-ray absorption, UV-Vis, and IR study. *J. Phys. Chem.*, B 106, 2002, 2240
- [24] *Sobalik Z., Dedecek J., Wichterlova B.*: Redox catalysis over molecular sieves. Structure and function of active sites. *J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic CZ-182 23, Prague 8*
- [25] *Kucherov A.V., Slovetskaya K.I., Gonyaschenko S.S., Aleskin E.G., Slinkin A.A.*: Transformations of Cu/ZSM-5 system upon high-temperature reductive and oxidative treatments. *Microp. Mat.*, 7, 1996, 27