

**Andrzej DARKOWSKI, Dominika DŁUHA,  
Małgorzata KSIĘŻOPOLSKA,**  
Politechnika Warszawska

## **BADANIA MAGAZYNOWANIA I REDUKCJI TLENKÓW AZOTU PRZY RÓŻNYCH CZASACH PODAWANIA MIESZANKI BOGATEJ I UBOGIEJ DLA REAKTORA KATALITYCZNEGO Pd/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

### **Słowa kluczowe**

Tlenki azotu, mieszanka bogata, mieszanka uboga, potas, pallad.

### **Streszczenie**

Na podstawie przeprowadzonych badań określono wpływ stosunku przepływu mieszanki bogatej do przepływu mieszanki ubogiej, na zdolności katalitycznej układu zawierającego związki potasu i palladu. Testy aktywności wykonano w zakresie temperatury 200–400°C przy przepływie mieszanki bogata/mieszanka uboga: 1 min/1 min; 1 min/2 min; 1 min/3 min oraz 1 min/4 min. Biorąc pod uwagę czas spalania danej mieszanki oraz odpowiadający jej współczynnik nadmiaru powietrza  $\lambda$  wyznaczono dodatkowy parametr Lambda średnie  $-\bar{\lambda}$ . Na podstawie jego wartości można określić stopień zmniejszenia zużycia paliwa w określonych warunkach. Najwyższe stopnie konwersji tlenków azotu osiągnięto w temperaturze 200°C. Nawet dla  $\bar{\lambda} = 1,15$  stopień konwersji nie spadał poniżej 84%.

## Wprowadzenie

Konieczność zmniejszenia emisji dwutlenku węgla zmusiła firmy motoryzacyjne do poszukiwania rozwiązań konstrukcyjnych pozwalających na zmniejszenie zużycia paliwa, a więc również ograniczenie ilości dwutlenku węgla w spalinach. W przypadku samochodów napędzanych silnikami o zapłonie iskrowym można to osiągnąć stosując silniki pracujące na mieszance ubogiej [1–2]. Wtedy jednak powstaje problem usunięcia ze spalin tlenków azotu, ponieważ reaktory katalityczne obecnie stosowane wymagają spalania mieszanki o składzie zbliżonym do stechiometrycznego ( $\lambda \sim 1$ ) [3–4]. Przełomem było wprowadzenie reaktorów magazynująco-redukujących tlenki azotu [5–8]. W przybliżeniu można przyjąć, że praca takich reaktorów odbywa się w układzie cyklicznej zmiany składu mieszanki. W czasie pracy na mieszance ubogiej następuje magazynowanie tlenków azotu w postaci azotanów, zaś po przełączeniu na mieszankę bogatą uwolnienie i redukcja  $\text{NO}_x$  do  $\text{N}_2$ .

## Część doświadczalna

### *Przygotowanie układu katalitycznego i warunki badań*

Badania przeprowadzono stosując reaktor katalityczny o średnicy 40 mm wypełniony kulkami z  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\emptyset$  3–5 mm) zawierającymi Pd oraz  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Reaktor przygotowano na drodze impregnacji nośnika tlenkowego odpowiednimi roztworami, a następnie kalcynacji i redukcji. Zawartość palladu wynosiła masowo 4%, zaś węglanu potasu 10%. Badania układu katalitycznego wykonano w atmosferze rzeczywistych gazów spalinowych. Metody analizy składników gazowych przedstawiono we wcześniejszej pracy [9]. Spaliny z silnika iskrowego przepuszczano przez reaktor umieszczony w piecu o regulowanej temperaturze. Skład spalin zmieniano poprzez zmianę składu mieszanki, co osiągnęto zamykając lub otwierając zawór dodatkowego powietrza do gaźnika. Skład spalin z mieszanki bogatej ( $\lambda = 0,89$ ) i ubogiej ( $\lambda = 1,21$ ) przedstawia tabela 1. Współczynnik nadmiaru powietrza –  $\lambda$  określany jest wzorem (1).

$$\lambda = \frac{A/F}{L_t} \quad (1)$$

gdzie:  $L_t$  – stała stechiometryczna, dla benzyn silnikowych wynosi około 14,6 kg powietrza / kg benzyny.

Przed rozpoczęciem właściwych badań stopnia konwersji tlenków azotu sprawdzono aktywność układu  $\text{Pd}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  pod względem konwersji węglowodorów i tlenku węgla. Wyniki tych pomiarów przedstawia tabela 2.

Tabela 1. Skład spalin z mieszanki bogatej i ubogiej

Mieszanka skład	Węglowodory ppm	Tlenek węgla %	Tlen %	Tlenki azotu ppm	Dwutlenek węgla %
bogata $\lambda = 0,89$	310	4,41	0,57	92	11,8
uboga $\lambda = 1,21$	690-700	0,56	4,84	92	11,7

Tabela 2. Stopnie konwersji HC i CO dla temperatury 200, 300 i 400°C

Temperatura/°C	X <sub>HC</sub>	X <sub>CO</sub>
	Mieszanka bogata $\lambda = 0,89$	
200	-16,05	22,42
300	-1,70	48,68
400	27,36	37,36
	Mieszanka uboga $\lambda = 1,21$	
200	-6,63	98,36
300	17,33	100,00
400	43,12	95,23

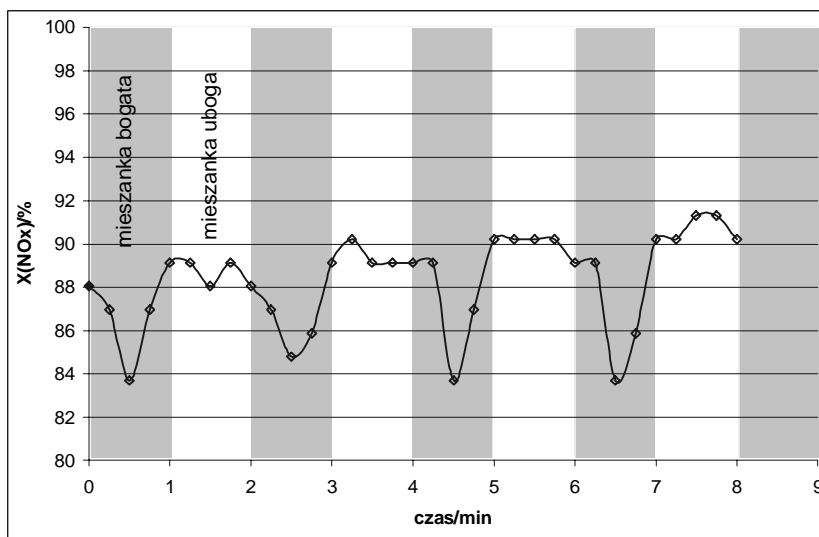
Konwersja węglowodorów spada do wartości ujemnych (szczególnie w niższej temperaturze). Może być to spowodowane występowaniem sorpcji i desorpcji węglowodorów na powierzchni katalizatora przy stosowanych cyklicznych zmianach mieszanki bogata/uboga. Powoduje to, że zgromadzone na powierzchni węglowodory okresowo są uwalniane, co zwiększa ich stężenie za układem katalitycznym w odniesieniu do stężenia na wlocie i powoduje ujemne stopnie konwersji.

### Pomiary w temperaturze 300°C

Katalizator Pd/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zbadano w temperaturze 300°C w warunkach cyklicznych zmian składu mieszanki. Mieszanka uboga była spalana przez 1, 2, 3 lub 4 minuty, co przy 1-minutowych okresach spalania mieszanki bogatej dawało  $\bar{\lambda}$  (2) odpowiednio 1,05; 1,1; 1,13 oraz 1,15.

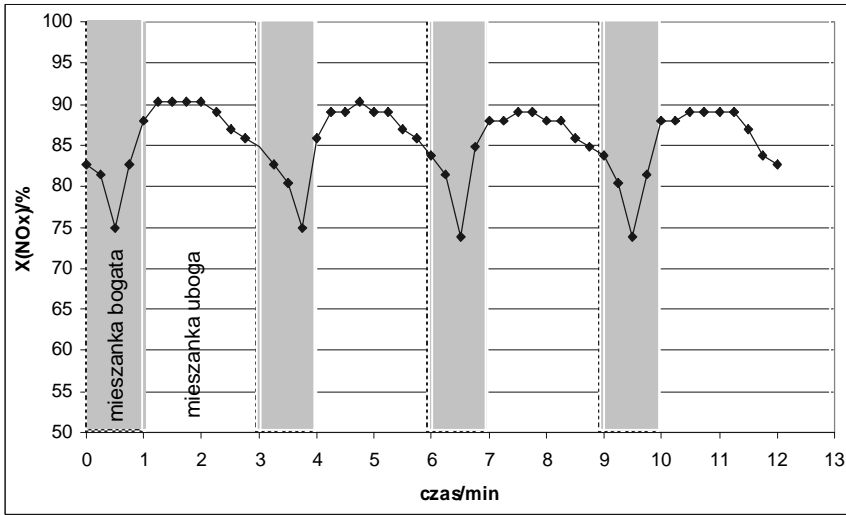
$$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_{m.bogata} * t_{m.bogata} + \lambda_{m.uboga} * t_{m.uboga}}{t_{m.bogata} + t_{m.uboga}} \quad (2)$$

Wyniki badań przedstawiono w postaci zależności stopnia konwersji tlenków azotu od czasu (rys. 1–4). W przedziale czasowym 0–1 min kiedy podawana jest mieszanka bogata, początkowo następuje spadek stopnia konwersji tlenków azotu z 88 do 84%, a następnie wzrost do 90% (rys. 1). W przedziale 1–2 min, w czasie spalania mieszanki ubogiej, stopień konwersji wynosi prawie 90%. W czasie całego cyklu stopień konwersji oscyluje pomiędzy 84 a 90%. W czasie kolejnych cykli (mieszanka bogata) uboga obserwujemy dość dużą powtarzalność wyników z tendencją do wzrostu stopnia konwersji w czasie spalania mieszanki ubogiej.

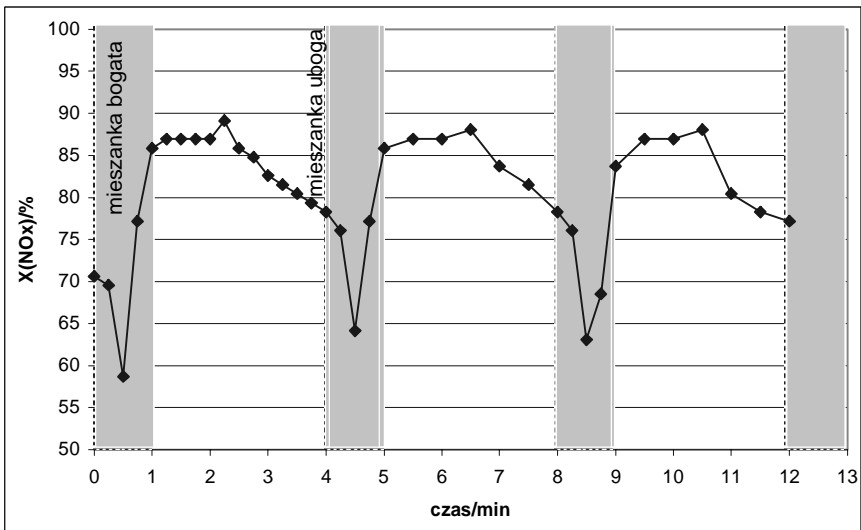


Rys. 1. Zależność stopnia konwersji tlenków azotu od czasu przy okresowych zmianach mieszanki bogatej na ubogą (1 min/1 min) dla katalizatora Pd/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\bar{\lambda}=1,05$ ; temperatura 300°C, objętościowa szybkość przepływu SV=7000 h<sup>-1</sup>

Wydłużenie czasu podawania spalin z mieszanki ubogiej do 2 min, przy zachowaniu tego samego czasu podawania spalin z mieszanki bogatej, zmieniło przebieg zmian stopnia konwersji w czasie, co przedstawia rysunek 2. Dla mieszanki bogatej przebieg krzywej ma podobny charakter jak na rysunku 1, ale obserwujemy większy spadek stopnia konwersji związany z uwolnieniem po przejściu na mieszankę bogatą tlenków azotu. Dla mieszanki ubogiej układ wykazuje większą stabilność. Przez pierwszą minutę stopień konwersji jest stały i wynosi 90%, a w drugiej minucie obserwujemy spadek do 80%; podobnie jest w kolejnych trzech cyklach.



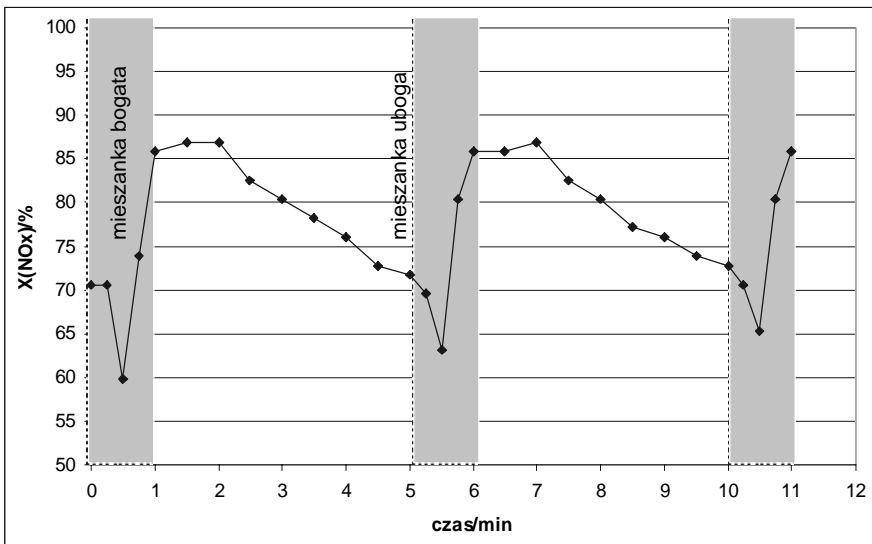
Rys. 2. Zależność stopnia konwersji tlenków azotu od czasu przy okresowych zmianach mieszanki bogatej na ubogą (1 min/2 min) dla katalizatora Pd/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\bar{\lambda} = 1,1$ ; temperatura 300°C; SV = 7000 h<sup>-1</sup>



Rys. 3. Zależność stopnia konwersji tlenków azotu przy okresowych zmianach mieszanki bogatej na ubogą (1 min/3 min) dla katalizatora Pd/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\bar{\lambda} = 1,13$ ; temperatura 300°C; SV = 7000 h<sup>-1</sup>

Przy dłuższych czasach przepływu spalin z mieszanki ubogiej stopień konwersji tlenków azotu spada jeszcze bardziej, co widoczne jest na rys. 3 i 4. Przez

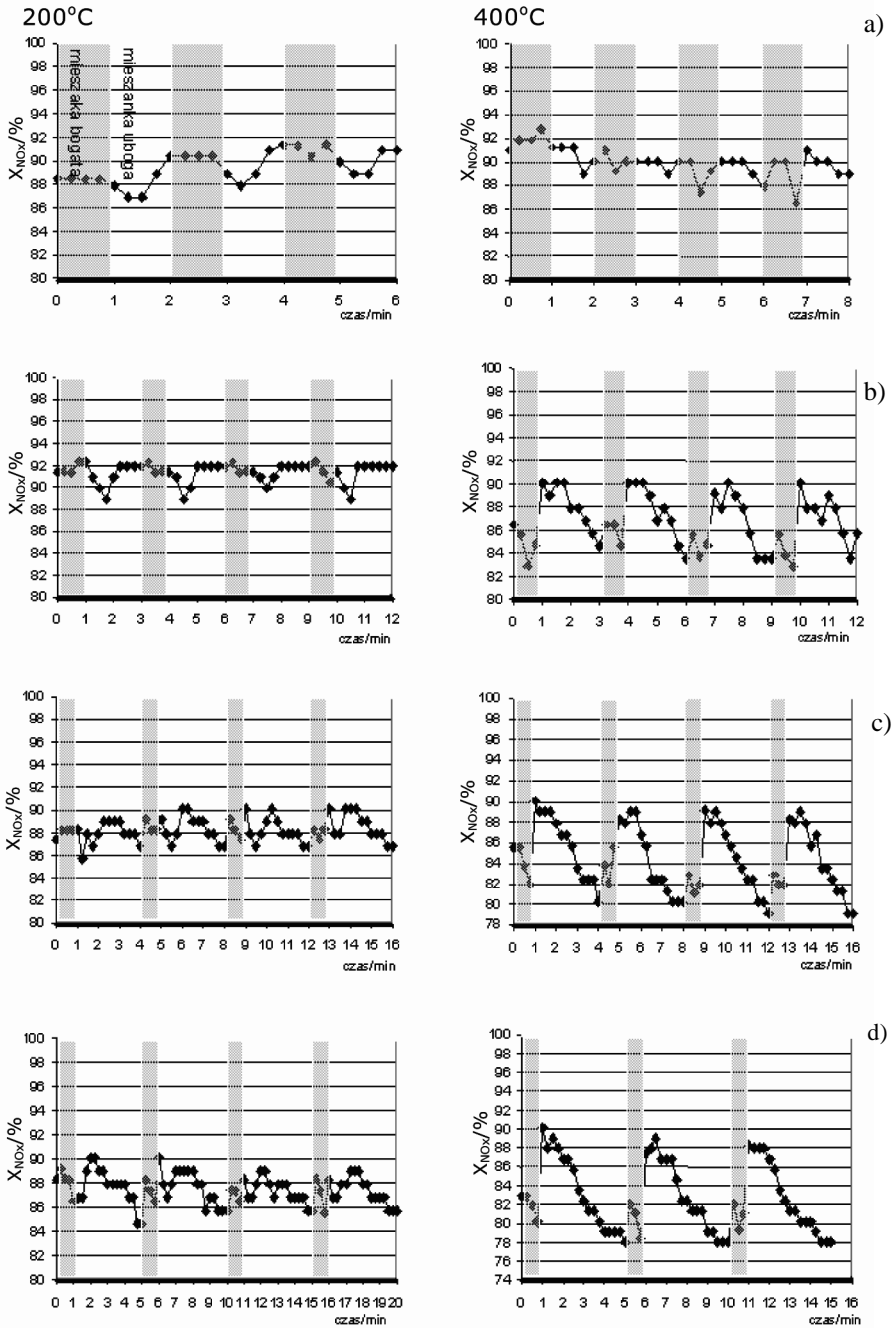
1–1,5 min przepływu spalin z mieszanki ubogiej stopień konwersji pozostaje stały na poziomie 87%, po czym spada do 77%. W czasie przepływu spalin z mieszanki bogatej następuje dalszy spadek konwersji wywołany uwolnieniem dodatkowych ilości tlenków azotu zmagazynowanych w postaci azotanów w czasie spalania mieszanki ubogiej. Szybkość powstawania jest większa od szybkości redukcji tych tlenków prawdopodobnie z powodu niskiego stężenia reduktorów na początku okresu spalania mieszanki bogatej.



Rys. 4. Zależność stopnia konwersji tlenków azotu przy okresowych zmianach mieszanki bogatej na ubogą (1 min/4 min) dla katalizatora Pd/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\bar{\lambda}=1,15$ ; temperatura 300°C; SV=7000 h<sup>-1</sup>

### Pomiary w temperaturze 200 i 400°C

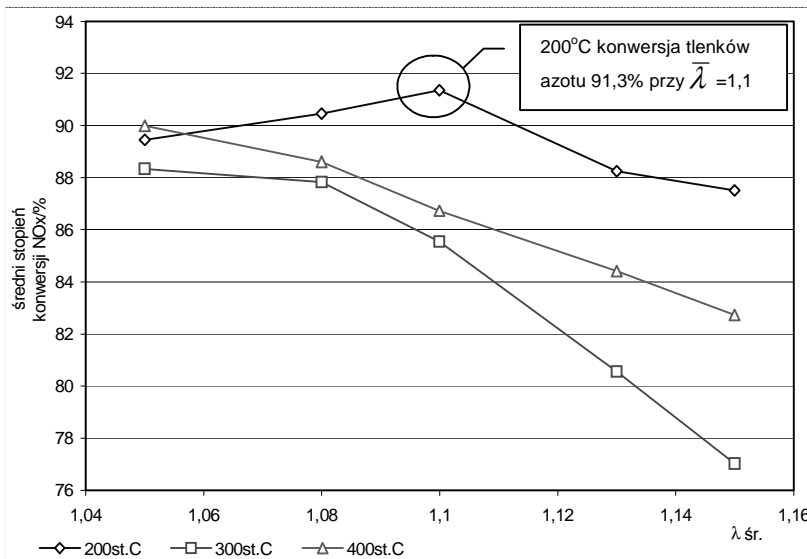
Podobne badania wykonano w temperaturach 200 oraz 400°C (rys. 5). Na podstawie otrzymanych wyników widać, że aktywność katalizatora w temperaturze 300°C jest znacznie niższa niż w 200 czy 400°C. Stopień konwersji tlenków azotu w czasie badań w tych dwóch temperaturach wahał się między 78 a 92%. Podobnie jak w przypadku badań opisanych w punkcie 2, zysk wynikający ze zmniejszenia zużycia paliwa przy coraz większym  $\bar{\lambda}$ , związany jest z obniżeniem zdolności układu katalitycznego do konwersji NO<sub>x</sub>. Im dłuższy czas podawania mieszanki ubogiej, tym więcej zmagazynowanych w postaci azotanów tlenków azotu, które w czasie podawania spalin z mieszanki bogatej powinny ulec uwolnieniu i redukcji.



Rys. 5. Zależność stopnia konwersji tlenków azotu od czasu w temperaturze 200 i 400°C;  $SV = 7000 \text{ h}^{-1}$ . Czas podawania spalin z mieszanki ubogiej wynosił kolejno: a – 1, b – 2, c – 3 i d – 4 minuty,  $\bar{\lambda}$  wynosiło odpowiednio 1,05; 1,1; 1,13 i 1,15

## Porównanie wyników

W całym zakresie temperaturowym 200–400°C wraz ze zwiększaniem się  $\bar{\lambda}$  obserwujemy spadek średniego stopnia konwersji tlenków azotu; od 4% (w temp 200°C) do 8% (w temp 300°C). Porównanie efektywności katalizatora w tych trzech temperaturach przedstawia rysunek 6.



Rys. 6. Porównanie średnich stopni konwersji  $\text{NO}_x$  dla katalizatora  $\text{Pd}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  w zakresie temperaturowym 200–400°C w funkcji współczynnika nadmiaru powietrza  $\bar{\lambda}$  obliczonego ze wzoru (1)

Wyraźnie widać, że w temperaturze 200°C układ  $\text{Pd}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  pracował najefektywniej. W 300°C nastąpiło znaczne pogorszenie i spadek konwersji nawet o 11% przy  $\bar{\lambda} = 1,15$ , jednak po podwyższeniu temperatury do 400°C konwersja tlenków azotu odpowiednio dla wszystkich warunków zaczęła wzrastać.

## Podsumowanie

Badania układu katalitycznego  $\text{Pd}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  wykonano w zakresie temperaturowym 200–400°C. W tabeli 3 przygotowanej na podstawie rysunku 6 jeszcze raz przedstawiono porównanie efektywności usuwania tlenków azotu przy różnym czasie podawania spalin z mieszanki ubogiej; czas spalania mieszanki bogatej był dla wszystkich pomiarów taki sam i wynosił 1 minutę. Najwyższą skuteczność katalizatora (najwięcej usuniętego ze spalin tlenku azotu) w warunkach cyklicznych zmian składu mieszanki bogata/uboga osiągnięto:



w temperaturze 200°C przy  $\bar{\lambda}$  1,05 i 1,1, w temperaturach 300°C i 400°C przy  $\bar{\lambda}=1,05$ . We wszystkich temperaturach wyraźnie widać spadek efektywności wraz ze wzrostem  $\bar{\lambda}$ , co jest spowodowane ograniczoną pojemnością magazynowania tlenków azotu na powierzchni katalizatora. Można uznać, iż katalizator wykazuje dość dużą zdolność usuwania tlenków azotu w badanym zakresie temperaturowym gdyż średni stopień usunięcia NO<sub>x</sub> ze spalin nie tylko w jednym przypadku spada poniżej 80% (w 300°C przy  $\bar{\lambda} = 1,15$  wynosi 77,7%).

Tabela 3. Porównanie stopnia usunięcia tlenków azotu w zależności od czasu podawania spalin (mieszanka bogata/mieszanka uboga) w temperaturze 200–400°C

CZAS PODAWANIA SPALIN m. bogata/m. uboga	1/1	1/2	1/3	1/4
$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_{m.bogata} * t_{m.bogata} + \lambda_{m.uboga} * t_{m.uboga}}{t_{m.bogata} + t_{m.uboga}}$	1,05	1,1	1,13	1,15
% usuniętego tlenku azotu w czasie badań katalizatora przy danym czasie m.uboga/m.bogata 200°C	<b>89,4</b>	<b>91,3</b>	88,2	87,5
% usuniętego tlenku azotu w czasie badań katalizatora przy danym czasie m.uboga/m.bogata 300°C	<b>88,3</b>	85,5	80,26	77,7
% usuniętego tlenku azotu w czasie badań katalizatora przy danym czasie m.uboga/m.bogata 400°C	<b>89,9</b>	86,7	84,4	82,7

Na podstawie pomiarów stężeń HC i CO otrzymano niskie stopnie konwersji HC i CO w czasie spalania mieszanki bogatej oraz HC w czasie spalania mieszanki ubogiej (tabela 2). Rozwiązaniem tego problemu byłoby zastosowanie dodatkowego katalizatora umieszczonego za katalizatorem magazynująco-redukującym tlenki azotu. Aby dodatkowo poprawić skuteczność utleniania węglowodorów, konieczne jest doprowadzenie dodatkowego powietrza przed katalizatorem.

## Bibliografia

1. Miyoshi N., Matsumoto S., Katoh K., Tanaka T., Harada J.: Development of new concept three-way catalyst for automotive lean-burn engines” SAE 950809 (1995) 1361–1370.
2. Takahashi N., Shinjoh H., Iijima T., Suzuki T., Yamazaki K., Yokota K., Suzuki H., Miyoshi N., Matsumoto S., Tanizawa T., Tanaka T., Tateishi S., Kasahara K.: The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine :NO<sub>x</sub> storage and reduction catalyst” Catalysis Today 27 (1996) 63–69.
3. Farrauto R.J., Heck R.M.: Catalytic converters: state of the art and perspectives” Catalysis Today 51 (1999) 351–360.

4. Sekiba T., Kimura S., Yamamoto H., Okada A.: Development of automotive palladium three-way catalyst” Catalysis Today 22 (1994) 113–126.
5. Fridell E., Persson H., Westerberg B., Olsson L., Skoglundh M.: The mechanism for NO<sub>x</sub> storage” Cattanlysis Letters 66 71–74 (2000).
6. Nakatsuji T., Yasukawa R., Tabata K., Sugaya T., Ueda K.: Highly durable NO<sub>x</sub> reduction system and catalysts for NO<sub>x</sub> storage reduction system” SAE 980932 (1998) 129–134.
7. Darkowski A., Gontarz Z., Księżopolska M.: NO<sub>x</sub> storage and reduction over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO catalyst” Polish Journal of Environmental Studies vol.13 No.2 (2004) 127–132.
8. Kruczyński S., Danilczyk W., Darkowski A., Księżopolska M.: Badania modelu reaktora katalitycznego LNT w spalinach silnika o zapłonie iskrowym”. Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów 55 (2004) 121.
9. Darkowski A., Księżopolska M.: Badanie magazynowania i redukcji NO<sub>x</sub> na katalizatorze Pd-Ba-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” Problemy Eksploatacji 1 (2004) 147–154.

Recenzent:

**Florian PRUCHNIK**

### **Studies of nitrogen oxides storage and reduction at different periods of lean and rich mixtures for Pd/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst**

#### **Summary**

Studies of Pd/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for nitrogen oxides storage and reduction at different periods of lean and rich mixtures were performed. The highest NO<sub>x</sub> conversion was obtained at 200°C.

Average  $\bar{\lambda}$  was calculated using times of lean and rich periods. Even for  $\bar{\lambda}=1,15$  conyersion was higher than 84%.