MOTORYZACJI
(1999)

Nowa metoda określania sprawności katalizatorów spalin

ANTONI ŚWIĄTEK

Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Samochodów Małolitrażowych BOSMAL

W artykule zaprezentowano metody badań sprawności katalizatorów. Zaproponowano jednolitą definicję sprawności. Omówiono podstawy nowej metody badań sprawności katalizatorów na stacjonarnym stanowisku badawczym przy użyciu syntetycznych spalin. Przedstawiono ogólny schemat stanowiska badawczego, dobór próbek, skład spalin syntetycznych oraz dobór parametrów próby. Podano także podstawowe zależności służące do oceny sprawności katalizatorów przy pomocy zaproponowanej metody.

Wykaz głównych oznaczeń

$E(t)$ — przebieg sprawności katalizatora dla czynnika zanieczyszczającego x w fazie n i czasie t
E_{xn} — średnia sprawność katalizatora fazy n dla czynnika x
E_x — średnia sprawność katalizatora dla czynnika x
C_x — średnie stężenie [ppm, %] czynnika zanieczyszczającego x przed katalizatorem
C_x — średnie stężenie [ppm, %] czynnika zanieczyszczającego x za katalizatorem
$C(x)$ — stężenie czynnika zanieczyszczającego x przed katalizatorem
$C(x)$ — stężenie czynnika zanieczyszczającego x za katalizatorem
t_n — czas początku próby fazy n
t_n — czas końca próby fazy n
V — objętościowy przepływ paliwa przez badaną próbkę
A_k — czynne pole przekroju katalizatora
A_p — czynne pole przekroju badanej próbki
Z_p — zużycie paliwa przez pojazd w teście europejskim w [l/100 km]
A/F — stosunek wartości powietrza do paliwa w mieszance paliwowo-powietrznej

1. Wprowadzenie

Średnio co 5 lat wymagania dotyczące czystości spalin samochodów są radykalnie zaostrzane praktycznie we wszystkich rozwiniętych gospodarczo krajach świata. Najwyraźniej tę tendencję widać w USA oraz w Unii Europejskiej. Wszelkie, bieżące i przyszłościowe, aspekty dotyczące wymagań emisji spalin są w kraju, w ostatnich latach, obszernie prezentowane przez Merkisza i Bielaczyca [1, 2]. Producenci komponentów samochodowych oraz finalni producenci samochodów muszą za tymi wymaganiami nadążyć. Takie postępowanie wymusza wprowadzanie coraz bardziej finezyjnych technik przygotowania mieszanki paliwowo-powietrznej w silnikach oraz oczyszczania spalin, a także metod badań emisji kompletnych samochodów i ich komponentów, szczególnie komponentów wchodzących w skład systemu oczyszczania spalin. Podstawowym elementem systemu oczyszczania spalin są katalizatory trójfunkcyjne lub utleniające. Nowoczesny katalizator wbudowany w układ wydechowy samochodu musi spełnić trzy podstawowe warunki:

- mieć sprawność konwersji pozwalającą na spełnienie coraz ostrzejszych przepisów dotyczących toksycznosci spalin;
- nie pogarszać warunków pracy silnika, a tym samym nie pogarszać jego sprawności;
- mieć trwałość, która pozwoliłaby na jego bezawaryjną pracę na przebiegu 80.000 km, a w niedalekiej przyszłości 160.000 km.

2. Sprawność konwersji katalizatora i sposoby jej określania

Sprawność konwersji katalizatora, często nazywana [1, 5] wydajnością aktywności katalitycznej lub funkcjonalnością katalizatora, można zdefiniować za pomocą następującego wyrażenia:

$$E_n^x(t)=\frac{C_i^x(t)-C_u^x(t)}{C_i^x(t)} \tag{1}$$

Sprawnść konwersji jednostkowa katalizatora jest to sprawnośc uzyskana z jednostki objętości katalizatora (np. z 1 dm^3). Zależy ona od wielu czynników, a najważniejsze to:

- pole powierzchni geometrycznej jaką można uzyskać z jednostki objętości [m^2/dm^3];
- pole powierzchni aktywnej uzyskanej z jednostki powierzchni geometrycznej [m^2/m^2];
- ilośc i równomierność rozłożenia metali szlachetnych takich jak platyna, pallad, rod;
- stosunek zawartości metali szlachetnych względem siebie pt:pd:rh;
- temperatura pracy katalizatora;
- natężenie przepływu spalin.

Pierwsze cztery czynniki zależą od producentów katalizatorów, dwa ostatnie czynniki musi zapewnić konstruktor układu wydechowego dla danego pojazdu.

W dalszej części artykułu pojęcie opisane wyrazeniem (1) będzie nazywane „sprawnością katalizatora". Sprawność katalizatora można określić jedną z trzech znanych dotąd metod badawczych opisanych poniżej [3, 4, 5, 6, 7, 8].

Metoda pomiaru stężenia składników toksycznych na hamowni podwoziowej [4, 5]

Używa się aparatury w części tej samej, która służy do badań toksyczności spalin według Regulaminu R83 ECE lub EPA. Dodatkowo wskazane jest zastosowanie drugiej linii analizatorów do pomiaru zawartości składników toksycznych stężonych spalin przed katalizatorem. Można to obejść stosując specjalny system do wielopunktowego poboru spalin. Pozwala on na pomiar stężenia toksycznych składników spalin przed i za katalizatorem za pomocą jednego zestawu analizatorów. Zalecany jest zestaw do mierzenia spalin stężonych (surowych) z grzanymi drogami doprowadzenia spalin. Sprawność katalizatora można określić dla każdego punktu testu jezdnego lub dla stałej prędkości, jeżeli taki cykl zostanie zadany. Z tego też względu, dla punktu testu jezdnego określa się sprawności konwersji katalizatora w funkcji czasu.

Oczywiście istnieje możliwość określenia uśrednionej sprawności według zależności (1) gdzie C_i^x i C_u^x byłyby otrzymane z zależności:

$$C_i^x = \frac{\int_{t_1}^{t_2} C_i^x(t)\,dt}{t_2 - t_1} \tag{2}$$

W badaniach na hamowni podwoziowej jest możliwe także określenie sprawności średniej posługując się tzw. analizą z worków. W tym wypadku trzeba specjalnie dostosować pobór stężonych spalin do worków przed i za katalizatorem. Sprawność katalizatora wtedy bezpośrednio można określić ze wzoru odpowiadającego wzorowi (1) i odniesionego do wartości średniej.

Metoda pomiaru składników toksycznych na hamowni silnikowej [3]

Wyposażenie hamowni silnikowej takie jak do pomiaru toksyczności wg Regulaminu 49 [3]. Dla określenia średniej wartości sprawności katalizatora można posługiwać się zależnościami do obliczania sprawności katalizatora podanymi w Regulaminie. Niedogodnością metody jest konieczność wyposażenia hamowni silnikowej w tunel rozcieńczający.

Można tego uniknąć określając sprawność dla zadanej prędkości obrotowej i obciążenia silnika. Określenie średniej sprawności metodą analizy średnich próbek z worków jest możliwe jednakże wymaga zainstalowania specjalnych systemów poboru próbek nie rozcieńczonych spalin do worków. Potrzebne jest także sprecyzowanie udziałów objętościowych (masowych) próbek z poszczególnych zakresów obciążeń silnika. Niedokładnością tej metody jest całkowite pominięcie wpływu stanów dynamicznych pracy silnika na sprawność katalizatora.

Metoda pomiaru składników toksycznych metodą chromatografii gazowej [6, 7, 8]

Różni się od poprzednich metod tym, że analizy próbek dokonuje się metodą chromatografii gazowej. Dokładnie można tu określić jakościowy skład spalin, szczególnie możliwa jest analiza składu węglowodorów. Przeprowadzenie analizy ilościowej wymaga pomiaru wielkości (objętości, masy) badanej probki. Do tego celu służą specjalne systemy poboru próbek. Istniejący w OBR SM BOSMAL system poboru próbek ma możliwości równoczesnego poboru czterech niezależnych (z różnych miejsc) próbek. Każda próbka może być pobierana w trzech egzemplarzach równolegle. Niezależnie od tego próbka jest przygotowywana w ten sposób, że określona i ściśle mierzona ilość spalin przepływa przez specjalne złoże. W złożu tym absorbowane są przede wszystkim ciężkie węglowodory. Dalej szeregowo spaliny przepływają przez specjalną biuretę pomiarową o określonej objętości, gdzie są zatrzymywane dla dalszej analizy. Kolejny etap to desorpcja na kolumnie desorpcyjnej i analiza chromatograficzna zawartości poszczególnych składników.

Metoda ta jest najdokładniejsza lecz jest bardzo pracochłonna i czasochłonna. Zalecana jest raczej do badań naukowych.

Powyższe metody bazują na spalinach wytwarzanych przez silniki. Spaliny takie mają małopowtarzalny, zróżnicowany skład. Z kolei sprawność katalizatora zależy od konwersji poszczególnych składników. Stan taki powoduje, że określenie sprawności tego samego katalizatora na dwóch różnych silnikach może wykazać różną wartość. Z tego powodu poniżej przedstawiona kolejna metoda eliminuje tą wadę poprzez zastosowanie do badań na specjalnym stanowisku spalin syntetycznych.

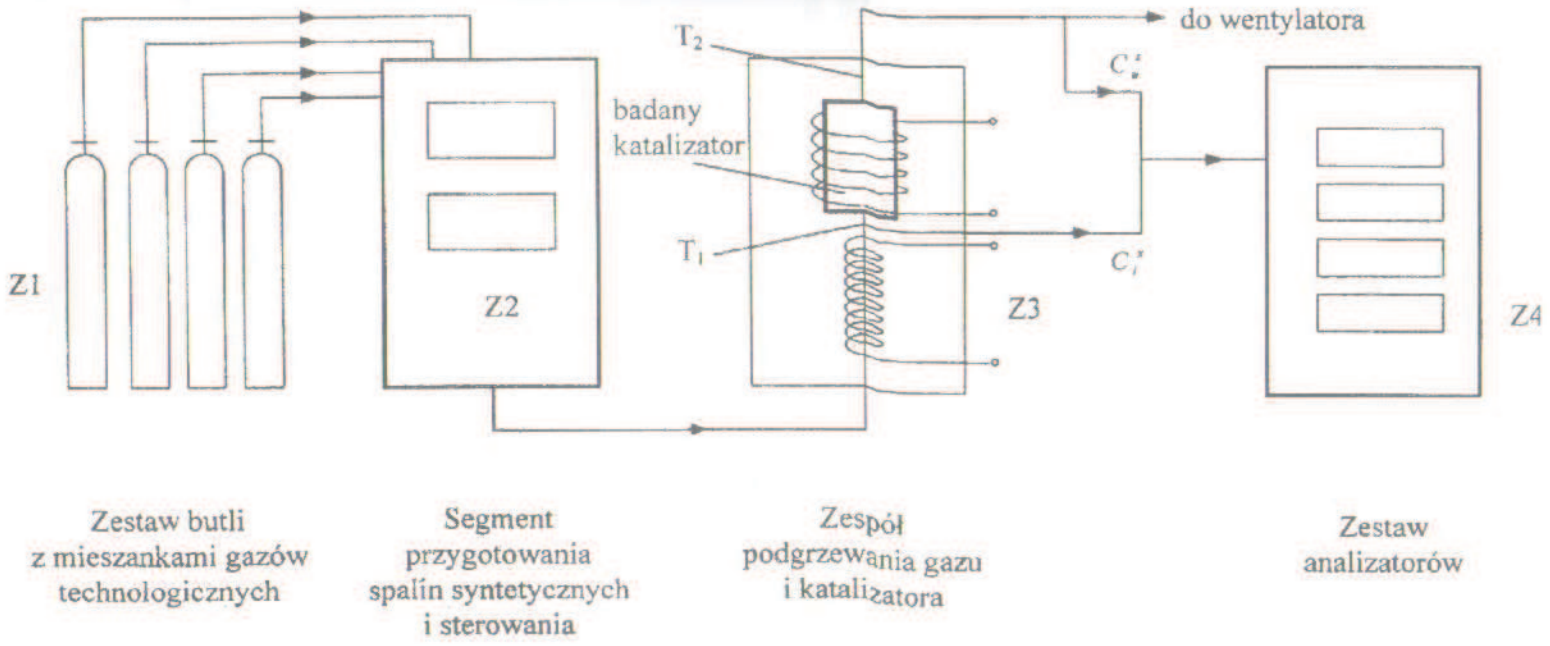
3. Nowa metoda badania sprawności katalizatora

Metoda wymaga specjalnego stanowiska badawczego. Schematycznie przedstawiono takie stanowisko na rysunku 1. W zestawie butli Z1 znajdują się gazy technologiczne. Są to następujące mieszanki:

— w pierwszej butli: $CO/C_3H_8/C_3H_6/H_2/N_2$;
— w drugiej butli: NO/N_2;
— w trzeciej butli: O_2 lub powietrze syntetyczne;
— w czwartej butli: N_2.

Gazy poprzez system reduktorów przekazywane są do segmentu przygotowania spalin syntetycznych Z2. Ciśnienia oraz ilości gazów dobierane są komputerowo. Skład spalin syntetycznych jest kontrolowany przez zestaw analizatorów Z4. Tak przygotowane spaliny syntetyczne przekazywane są do zespołu podgrzewacza Z3. W zespole tym spaliny są podgrzewane elektrycznie do temperatury T_1.

Równocześnie podgrzewany jest elektrycznie katalizator, lub jego próbka do temperatury T_2. Gdy spaliny i katalizator osiągną żądane temperatury, można rozpocząć pomiar. Zestaw analizatorów Z4 pobiera do analizy próbki spalin przed i za katalizatorem. Następuje analiza w systemie ciągłego próbkowania. System komputerowy dla każdego składnika toksycznego, a więc CO, HC, NO_x oddzielnie oblicza sprawność według wzoru (1).

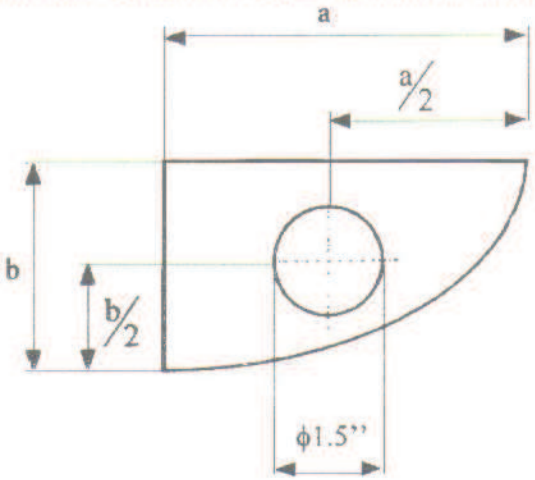


Rys. 1. Poglądowy schemat działania stanowiska badawczego
Fig. 1. Scheme of operation of the test stand

3.1. Dobór katalizatorów i ich próbek do prób

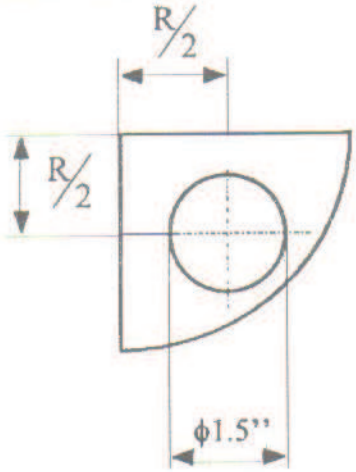
Katalizatory lub ich próbki mocuje się w górnej części zespołu podgrzewacza. Wymagane jest do tego specjalne oprzyrządowanie, którego konstrukcja zależy od kształtu i wielkości katalizatora. Stanowisko jest w ten sposób skonstruowane, że można w nim umieścić i badać całe katalizatory, zarówno metalowe jak i też ceramiczne. Wymaga to jednak przepuszczania syntetycznych spalin przez cały przekrój poprzeczny katalizatora, powodując duże ich zużycie, a co za tym idzie podrażając koszty badań.

Równie dobrze badania można przeprowadzić na mniejszych próbkach. W przypadku katalizatorów ceramicznych wycina się specjalne próbki. Próbki należy pobrać z katalizatora w sposób pokazany na rysunku 2 dla katalizatora owalnego oraz na rysunku 3 dla katalizatora cylindrycznego. Średnica próbek wynosi 1,5″ (38,1 mm) a ich długośc 1″ (25,4 mm). Próbki powinny być poddane starzeniu w piecu w środowisku powietrznym przez 7 godzin. Sposób starzenia jest następujący: próbki powinny być wkładane i wyjmowane do pieca w temperaturze otoczenia. Początek procesu starzenia rozpoczyna się w momencie osiągnięcia temperatury starzenia. Prędkość podgrzewania próbki nie powinna być większa niż 35°C/min, a prędkość chłodzenia między temperaturą starzenia i 650°C powinna być większa niż 6°C/min. Temperatura starzenia (950°C lub 1100°C) jest ustalona w zależnosci od katalizatora.

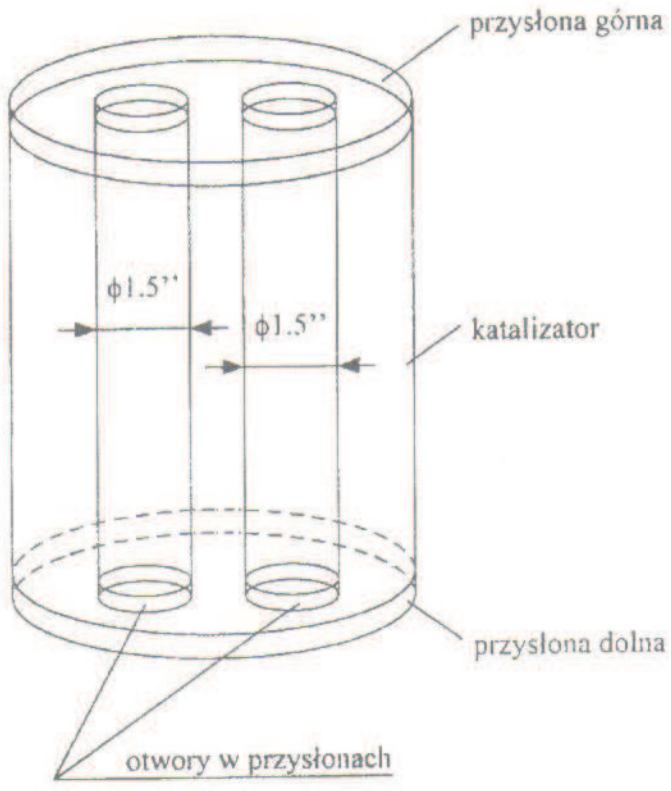


Rys. 2. Miejsce pobrania próbki z katalizatora ceramicznego owalnego
Fig. 2. Sampling point of ceramic oval catalyst

Z katalizatorów metalowych wycięcie próbek jest niemożliwe. Dla oszczędzenia zużycia spalin syntetycznych można zastosować rozwiązanie przedstawione na rysunku 4. Na obydwa końce katalizatora nałożone sa nakładające się na siebie przysłony z materiałów uszczelniających i odpornych na wysokie temperatury. W przysłonach wycięte są dwa otwory o średnicy Ø 1,5″. Przez te otwory przepuszcza się spaliny syntetyczne. Katalizator metalowy jest na ogół starzony w procesie technologicznym i nie wymaga starzenia przed próbą.



Rys. 3. Miejsce pobrania próbki z katalizatora ceramicznego okrągłego
Fig. 3. Sampling point of ceramic circular catalyst



Rys. 4. Sposób uzyskania próbek badawczych z katalizatora metalowego
Fig. 4. Method of taking samples from metal catalyst

3.2. Dobór parametrów próby

3.2.1. Dobór temperatury T_1 i T_2 spalin syntetycznych i katalizatora

Temperatura T_1 spalin syntetycznych na wejściu do próbki powinna wynosić $T_1=400\pm5°C$. Temperatura mierzona na wylocie z próbki w jej osi przed rozpoczęciem próby powinna wynosić także $T_2=400\pm5°C$.

3.2.2. Dobór przepływu spalin syntetycznych

Przepływ spalin syntetycznych powinien być dobrany indywidualnie w zależności od wielkości silnika i katalizatora. Wydajność przepływu spalin przez badaną próbkę można wyznaczyć za pomocą następujących zależności:

- objętościowy przepływ przez badaną próbkę

$$\dot{V}_p = v_{sp} * F_p \quad [m^3/h] \tag{3}$$

- prędkość przepływu spalin

$$v_{sp} = \frac{\dot{V}}{F_k} \quad [m/h] \tag{4}$$

- średni wydatek przepływu spalin przez katalizator w warunkach testu

$$\dot{V} = \frac{\bar{m}_{sp}}{\gamma_{sp}} \quad [m^3/h] \tag{5}$$

- masa właściwa spalin

$$\gamma_{sp} \cong 1{,}27 \quad [kg/m^3]$$

- masa spalin przepływająca przez katalizator w warunkach testu

$$\bar{m}_{sp} = m_{sp} * Z_{jmT} \quad [kg/h] \tag{6}$$

- stosunek masy spalin otrzymanych z masy 1 kg paliwa przy założeniu spalania stechiometrycznego

$$m_{sp} = 15{,}9$$

- średnie masowe zużycie paliwa w warunkach testu europejskiego

$$Z_{jmT} = Z_{jT} * \gamma_p \quad [kg/h] \tag{7}$$

- masa właściwa paliwa

$$\gamma_p \cong 0{,}74 \quad [kg/dm^3]$$

- średnie objętościowe zużycie paliwa w warunkch testu europejskiego

$$Z_{jT}=\frac{36*s_t*Z_T}{t_t} \quad [\mathrm{dm^3/h}] \tag{8}$$

- czas pomiaru zużycia paliwa w trakcie testu europejskiego [4]

$$t_t=1170 \quad [\mathrm{s}]$$

- droga przejechana podczas pomiaru zużycia paliwa w trakcie testu europejskiego [4]

$$s_t=6{,}078 \quad [\mathrm{km}]$$

3.2.3. Dobór stosunku powietrze/paliwo A/F

Ponieważ spaliny są wytwarzane syntetycznie poprzez mieszanie składników gazów z butli, konieczna jest kontrola stosunku powietrza do paliwa (A/F) mająca na celu odzwierciedlenie potencjalnej mieszanki paliwowo-powietrznej ubogiej, stechiometrycznej i bogatej. Stosunek A/F jest określony ze stężenia gazów przy użyciu poniższego wzoru, opartego na zasadzie bilansu tlenowego:

$$A/F=\frac{138{,}4}{\left[12+\left(\frac{H}{C}\right)\right]\left[CO+CO_2+\frac{HC}{10\,000}\right]}\left[\frac{\frac{H}{C}\left\{1-\frac{\frac{HC}{10\,000}}{CO+CO_2+\frac{HC}{10\,000}}\right\}3{,}8\frac{CO_2}{CO}}{\frac{4\left(1+3{,}8\frac{CO_2}{CO}\right)}{CO+CO_2+\frac{HC}{10\,000}}}\right]+$$

$$+\frac{NO_x}{20\,000}+\frac{CO}{2}+CO_2+O_2 \tag{9}$$

- stężenie dwutlenku węgla wyraża wzór:

$$CO_2=\left[\frac{1}{4{,}8+\frac{5{,}8}{4}\frac{H}{C}}\right]\cdot 100-CO \tag{10}$$

- dla benzyny przyjmuje się ogólnie

$$\frac{H}{C}=1{,}83$$

gdzie: CO [%] — stężenie tlenku węgla
HC [ppm] — stężenie węglowodorów przeliczone na metan
O_2 [%] — stężenie tlenu
NO_x [ppm] — stężenie tlenków azotu

3.2.4. Dobór składu spalin syntetycznych

Próba powinna być wykonana w warunkach dynamicznie zmieniającego się stężenia O_2 w spalinach syntetycznych na wlocie do katalizatora. Ma to za zadanie zmienić środowisko funkcjonowania katalizatora od środowiska utleniającego ($A/F > 14{,}6$) do środowiska redukującego ($A/F < 14{,}6$). Dobór składu spalin syntetycznych na wlocie do katalizatora należy dokonać zgodnie z tabelą 1. Wartości stężeń poszczególnych składników spalin syntetycznych w tabeli 1 dobrano w taki sposób aby osiągnąć zakładany stosunek A/F biorąc pod uwagę średni skład surowych spalin syntetycznych.

Tabela 1

Gaz	Rodzaj zasilania		
	Ubogi	Stechiometryczny	Bogaty
O_2 [%]	1,3±0,02	0,76±0,02	0,22±0,02
CO [%]	1,00±0,02	1,00±0,02	1,00±0,02
HC [ppm]	835±40	835±40	835±40
NO_x [ppm]	600±20	600±20	600±20
A/F	1,5±0,03	14,6±0,02	14,2±0,03

3.2.5. Sposób oceny sprawności katalizatora

Dla każdego środowiska (faza uboga, stechiometryczna, bogata) należy obliczyć przebieg sprawności chwilowej $E_n^x(t)$ dla trzech (CO, NO_x, HC) czynników zanieczyszczających ze wzoru (1).

Okres próbkowania oraz krok czasowy pobierania próbek można dobierać dowolnie. Zalecane mogą być następujące czasy: okres 64 [s], kroki próbkowania np. 2, 4, 8 [s]. Następnie dla każdej z trzech faz dla każdego czynnika uśredniać wg zależności:

$$E_{mn}^x = \frac{\int_{t_1}^{t_2} E_n^x(t)\,dt}{t_2 - t_1} \tag{11}$$

Sprawność każdej z trzech faz daje różne wartości. Nie istnieje także fizycznie uzasadnienie połączenia sprawności tych trzech faz w jedną wartość. Dlatego proponuje się, aby przyjąć średnią z trzech faz jako definicję sprawności każdego z czynników x (CO, HC, NO_x):

$$E^x = \frac{\sum_{n=1}^{3} E_{mn}^x}{3} \tag{12}$$

4. Podsumowanie

Stosowane do tej pory metody określania sprawności katalizatorów spalin silnikowych, oparte na pomiarach stężenia składników toksycznych przed i za katalizatorem, na hamowniach podwoziowych i silnikowych wykorzystujace spaliny produkowane przez silniki są niedokładne i drogie. Szczególnie nieporównywalne są wyniki badań wykonywanych na różnych egzemplarzach katalizatorów w różnych czasach. Badania chromatograficzne sa dokładne, ale kosztowne i czasochłonne. Zaprezentowana metoda badań na specjalnym stanowisku stacjonarnym przy użyciu spalin syntetycznych gwarantuje bardzo wysoką powtarzalność wyników, a także jest metodą szybką i tanią. Metoda ta może być dogodna do oceny sprawności katalizatorów w warunkach produkcyjnych zarówno w zakładach produkcji katalizatorów jak i u ich odbiorców. Zakłada się, że badania będą całkowicie zautomatyzowane i ich przebieg będzie nadzorował komputer. Szczegółowy opis takiego stanowiska będzie zamieszczony w następnym opracowaniu.

Literatura

[1] J. Merkisz: *Ekologiczne problemy silników spalinowych*, t. 1 i 2, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998.

[2] P. Bielaczyc, J. Merkisz, A. Szczotka: *Eshaust Emissions Testing Development Towards Euro III and Euro IV*, Journal of Kones, Warsaw, Gdańsk, 1998.

[2] Regulation No. 49, Addendum 48, Revision 2, Geneva 1993.

[3] Regulation No. 83, Addendum 82, Revision 1, Geneva 1993.

[5] P. Pajdowski, P. Bielaczyc: *Remarks of the Catalyst's Testing Methods*, Journal of Kones, Zakopane 1999.

[6] L.A. Lanning, W. Clark, W.O. Siegl, S. Hoekman, R.M. Stanley, W.F. Biller: *CRC Hydrocarbon Emissions Analysis Round Robin Test Program*, Phase II, SAE Paper 971608 (1997).

[7] Zb. Żmudka, St. Postrzednik, L. Ogierman: *Ocena emisji oraz struktura węglowodorów w spalinach silnikwoych*, Materiały konferencyjne KONMOT'96, Kraków 1996.

[8] K. Kollmann, H.D. Schuster, N. Pelz, W. Geiger: *Entwicklung einer gaschromatographischen Methode zur Bestimmung individueller Kohlenwasserstwoffe C2-C12 im Automobilabgas*, Fortschrittberichte VDI Reihe 12 Nr 201, Düsseldorf: VDI-Verlag 1994.

New method of determination of catalyst converters effectiveness

Summary

The paper presents test methods of catalyst converters effectiveness. One has proposed an uniform definition of the effectiveness. Principles of the new method of testing of catalyst converters effectiveness on a stationary test stand with use of synthetic exhaust gases have been discussed. General scheme of the test stand, selection of samples, composition of the synthetic exhaust gases and selection of the test parameters were presented. Moreover, one has specified a basic dependencies serving for valuation of catalyst converters effectiveness with use of the proposed method.