

## Właściwości eksploatacyjne katalizatorów do silników spalinowych z wkładem metalicznym

ZBIGNIEW ŻUREK<sup>1</sup>, MAREK DANIELEWSKI<sup>2</sup>, ANDRZEJ ZABOREK<sup>4</sup>,  
BARBARA ŻMUDZIŃSKA-ŻUREK<sup>3</sup>, IWONA PRZERADA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>ChTN, Politechnika Krakowska, <sup>2</sup>Katedra Fizykochemii Ciała Stałego AGH,  
<sup>3</sup>ChTO, Politechnika Krakowska, <sup>4</sup>Huta Baildon, <sup>5</sup>Politechnika Częstochowska

W pracy przedstawiono charakterystykę trójfunkcyjnych konwerterów katalitycznych z wkładem metalicznym, do silników spalinowych. Zwrócono szczególną uwagę na sposoby zapewnienia efektywności działania katalizatorów w zakresie konwersji substancji szkodliwych, poprzez stosowanie odpowiednich materiałów, technologii ich wytwarzania oraz odpowiednich rozwiązań technicznych. W dalszej części opracowania, wskazano na dodatkowe możliwości poprawy funkcjonowania katalizatorów metalicznych, będące przedmiotem wielu badań lub wyznaczające ich kierunek. Przeprowadzono porównanie katalizatorów metalicznych i ceramicznych, ze szczególnym uwzględnieniem tych cech konwerterów metalicznych, które czynią je zdecydowanie konkurencyjnymi w stosunku do ceramicznych i zadecydują o ich silnej pozycji rynkowej w najbliższej przyszłości.

### 1. Wstęp

Rosnąca ilość pojazdów spalinowych oraz związany z tym wzrost emisji gazów, będących źródłem skażenia atmosfery, spowodowały powstanie i systematyczne zaostrzanie norm dotyczących poziomu emisji składników toksycznych. W połowie lat 90. w stanie Kalifornia wydano normy emisji, które zakładają do końca bieżącego stulecia, redukcję dotychczasowych poziomów emisji o 90% dla węglowodorów (HC), 50% dla tlenku węgla (CO) oraz 80% dla tlenków azotu (NO)<sub>x</sub>. Podobnie w Europie, odpowiednie limity przewidziano i przedstawiono w normie EURO III.

Działania w kierunku coraz ostrzejszych regulacji prawnych, dotyczących emisji groźnych dla środowiska substancji zawartych w gazach spalinowych pojazdów, stały się bodźcem do optymalizacji oraz poszukiwań nowych rozwiązań w zakresie systemów kontroli emisji spalin.

Jako system obniżenia i kontroli emisji gazów spalinowych, we wczesnych latach 80., zostały skonstruowane trójfunkcyjne konwertory katalityczne. Od tego czasu, poznano mechanizmy ich funkcjonowania, a wyniki aktualnych badań wskazują na ogromne możliwości poprawy ich wydajności poprzez zmiany zarówno w zakresie stosowanych materiałów, technologii, jak i praktykowanych rozwiązań technicznych.

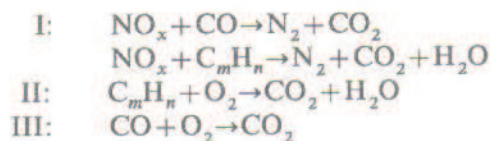
## 2. Katalizatory metaliczne, wymagane właściwości oraz sposoby ich zapewnienia

Podłoże dla metalicznych monolitycznych konwertorów katalitycznych stanowi wytwarzana przez walcowanie folia metaliczna, uformowana na kształt bloku cylindrycznego, pokrywana stabilizowaną powłoką  $Al_2O_3$ . Producenci konwertorów stosują różne sposoby wytwarzania oraz nakładania na stabilizowaną powłokę  $Al_2O_3$ , aktywnej warstwy metali szlachetnych; platyny (Pt), rodu (Rh), palladu (Pd). Kompletny metaliczny konwertor katalityczny jest instalowany wewnątrz stalowej obudowy, która jest częścią układu wydechowego.

Aktywne składniki katalityczne przekształcają składniki gazów odlotowych w substancje nietoksyczne. W idealnym konwertorze, tlenki azotu powinny być zredukowane do azotu przez część węglowodorów i tlenek węgla, a pozostała część węglowodorów i reszta tlenku węgla powinna być utleniona do dwutlenku węgla, zgodnie z następującym schematem:



Taki „idealny” konwertor nazywany jest katalizatorem trójfunkcyjnym lub trójzadaniowym, ponieważ konwersja zachodzi trzema drogami. Zastosowanie katalizatora trójfunkcyjnego pozwala na usunięcie ze spalin wszystkich trzech składników toksycznych jednocześnie:



Zachodzące w konwertorze reakcje, zostały przedstawione schematycznie, w rzeczywistości ich przebieg jest bardziej skomplikowany.

Konwertor katalityczny powinien charakteryzować się odpornością na obciążenia mechaniczne spowodowane naprężeniami termicznymi, fluktuacją przepływu gazów odlotowych jak i wibracją rury wydechowej. W rzeczywistości, odkształcenia termiczne odgrywają najpoważniejszą rolę, jednak zawsze występuje kombinacja wszystkich obciążeń jednocześnie.

Podczas uruchamiania silnika, temperatura wewnątrz katalizatora zaczyna rosnąć i wkrótce osiąga wartość  $600^\circ C$ . Ponieważ obudowa katalizatora pozostaje nadal chłodna, zapobiega to rozszerzeniom termicznym. Wywołuje to jednak naprężenia ściskające, które mogą przekroczyć zakres wytrzymałości materiału ściskanej folii i doprowadzić do wystąpienia trwałych odkształceń plastycznych. Sporadycznie, w sytuacjach awaryjnych, temperatura rdzenia metalicznego może przekroczyć  $1000^\circ C$ , przyczyniając się do dalszych odkształceń plastycznych, przyspieszonych w wyniku procesu pełzania i ostrego spadku wytrzymałości materiału. Gdy silnik przestaje pracować i katalizator stygnie, występuje sytuacja odwrotna. Naprężenia termiczne powodują zarówno powstawanie szczelin pomiędzy warstwami folii jak i wysokie naprężenia rozciągające. Każdy cykl pracy silnika powoduje rozciąganie, co

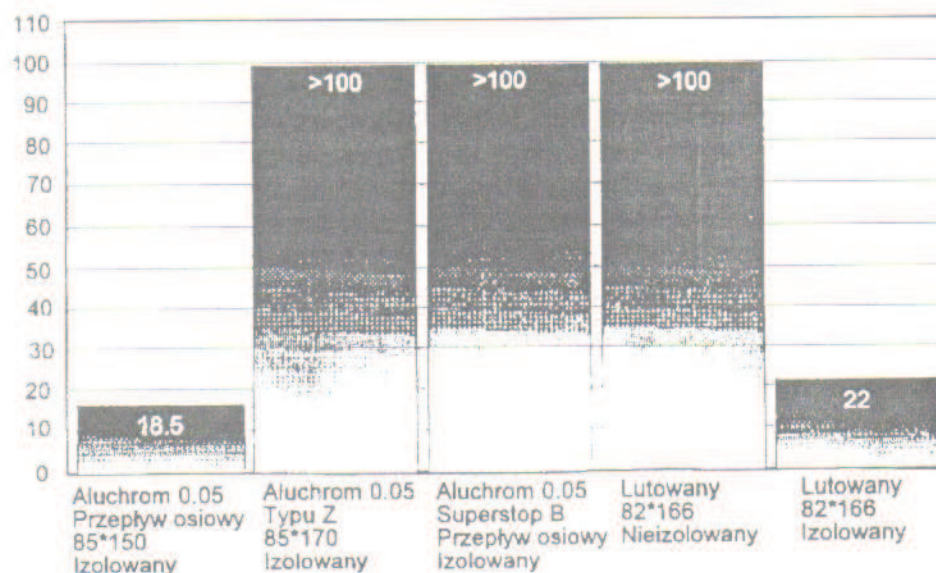
z dodatkiem 0,05% itru wykazuje doskonałą odporność na utlenianie nawet w temperaturze 1200°C [5]. Wysoką odporność na utlenianie w powietrzu (500 h, 1150°C) mają również stopy Fe–Cr–Al–Si, formowane bezpośrednio na strukturę plastra miodu o grubości ścianki 200 µm, a więc wytwarzane podobnie jak ceramiczne wkłady monolityczne [6].

Materiałem konkurencyjnym w stosunku do żaroodpornych stali Fe–Cr–Al, stosowanych jako podłoże katalizatora, jest tania folia ze stali niskostopowej zawierająca dodatek tytanu, pokryta zanurzeniowo aluminium [7]. Folia ta pozwala na tworzenie pogrubionego podkładu tlenku glinu w formie tzw. wiskersów (kolców) i jest przydatna do nakładania metalu katalitycznego, stosowanego w monolitycznych konwertorach do silników spalinowych. Podłoże to może być formowane w wyniku walcowania na zimno, na folię o grubości do 51 µm.

Potencjalne możliwości jeśli chodzi o zastosowanie, mają również superstopy na bazie niklu [5]. Zawierają one również w swoim składzie aluminium i chrom, dające odporność na utlenianie oraz dodatki metali ziem rzadkich, poprawiające odporność stopu na korozję w wysokich temperaturach. Tytan, niob i tantal tworzą z aluminium związki międzymetaliczne, które nadają tym stopom unikalne właściwości wytrzymałościowe. Stopy na bazie niklu nie znalazły do chwili obecnej zastosowania jako materiał na podłoże konwertorów katalitycznych z uwagi na skłonność do tworzenia tlenku chromu, który ma znacznie mniejszą zdolność ochronną aniżeli tlenek glinu, jak również z uwagi na wysoką cenę.

Wpływ zastosowania różnych stopów na trwałość katalizatorów katalitycznych przedstawiono na rysunku 1 [4].

TRWAŁOŚĆ (h)



Rys. 1. Wyniki badań odporności termicznej różnych stopów metalicznych [4]  
Fig. 1. The results of the investigations of the thermal resistivities of different metallic alloys [4]

Do produkcji trójfunkcyjnych katalizatorów metalicznych spośród metali szlachetnych wykorzystuje się platynę, rod i pallad. Można je stosować zarówno pojedynczo jak i w połączeniu z pojedynczo lub podwójnie mostkową konfiguracją katalizatora. Najczęściej stosuje się połączenie (Pt:Pd).

Metale szlachetne ze względu na swoją aktywność są najbardziej odpowiednie do budowy dopalaczy katalitycznych. Są one bardzo aktywne w utlenianiu węglowodorów, utrzymują aktywność w niskich temperaturach i są dość odporne na zatrucia siarką zawartą w paliwie. Czyste metale ulegają spiekaniu w temperaturach 500–900°C, czyli w zakresie temperatur pracy katalizatora. Ponieważ katalizator spełnia swoją rolę poprzez katalityczne oddziaływanie atomów na powierzchni, metale szlachetne napyla się na obojętne nośniki katalizatora typu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  w postaci tak cienkich pokryć, jak to jest możliwe, co przeciwdziała kontaktowi metalu pomiędzy sobą, a więc ich spiekaniu [8].

Wykorzystując nowe materiały i zmodyfikowaną technologię, przygotowano nową generację katalizatorów metalicznych: K6 (Pt:Pd:Rh) i K7 (Pd + Pd:Rh) [9]. W katalizatorach tych połączono najlepsze właściwości redukcyjne Pt:Rh w stosunku do tlenków azotu, z dobrą wydajnością Pd w stosunku do węglowodorów, oraz zapewniono dobre oddziaływanie pomiędzy podłożem i metalami szlachetnymi. Poprawienie zapłonu, stabilności termicznej i zachowania się w okresie przejściowym katalizatorów zostało potwierdzone w licznych badaniach laboratoryjnych i ruchowych.

Liczne badania wykazały ogromne zalety katalizatorów Pd:Rh, jak również katalizatorów palladowych [10, 11]. Główną zaletą wymienionych katalizatorów w stosunku do katalizatorów Pt:Rh, jest wysoki poziom konwersji węglowodorów. Katalizatory palladowe najlepiej spisują się w warunkach pracy w niskich temperaturach, ponadto cechuje je duża trwałość i dobra wydajność [10]. Jednak, stosowanie palladu jako materiału katalizatora, ma pewne ograniczenia z uwagi na jego wrażliwość na zatrucia ołowiem i siarką, występującymi w gazach odlotowych oraz stosunkowo słabą redukcję tlenków azotu. Zatrucie siarką może być częściowo odwracalne w wysokich temperaturach, a stopień redukcji  $\text{NO}_x$  można poprawić przez dodatek lantanu [12]. Słabą stroną palladu jest skłonność do tworzenia stopów zarówno z platyną jak i rodem, co można ograniczyć stosując właśnie kombinowaną strukturę katalizatora tzn. umieszczając Pd w innej części konwertora niż Pt:Rh. Zgodnie z wynikami testów wydajnościowych silnika, katalizator mający kombinowaną strukturę Pt:Rh + Pd jest najlepszy w warunkach ustalonego stanu pracy [13].

Efektywność katalizatora zależy w dużym stopniu od obecnych w nim stabilizatorów. Badania trójfunkcyjnych katalizatorów fińskiej firmy Kemira wykazały, że wpływ termicznego i hydrotermicznego starzenia katalizatora na jego mikrostrukturę i związaną z tym efektywność katalizatora, zależą od obecności zawartych w nim stabilizatorów, takich jak: Si, Zr, La, Ba. Najwyraźniej, wpływ ten zaobserwowano, dla próbek o drobnokrystalicznej strukturze Pt i  $\text{CeO}_2$  rozproszonych w bezpościowym  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14].

W wysokotemperaturowych testach starzenia ma miejsce wzrost kryształów wszystkich składników katalizatora, przy czym, stabilizatory wpływają w różny sposób na jego poszczególne składniki. Ich preferencyjna sekwencja jest następująca [14].



Przy doborze materiału na warstwę katalityczną należy również brać pod uwagę jej możliwości w zakresie usuwania siarkowodoru, tworzącego się na powierzchni. Tlenek ceru, jako najczęściej stosowany stabilizator warstewki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sprzyja procesowi tworzenia się siarkowodoru i wolnej siarki [15, 16]. W celu określenia możliwości katalizatorów w zakresie usuwania siarkowodoru, przeprowadzono badania porównawcze nowych trójfunkcyjnych katalizatorów metalicznych Pt/Rh z dodatkami metali przejściowych: Ni, Zn, Fe, Co i Cu, przed i po procesie hydrotermicznego starzenia [17]. Najlepsze rezultaty otrzymano stosując dodatek miedzi, która jednak powodowała dezaktywację trójfunkcyjnego działania katalizatora.

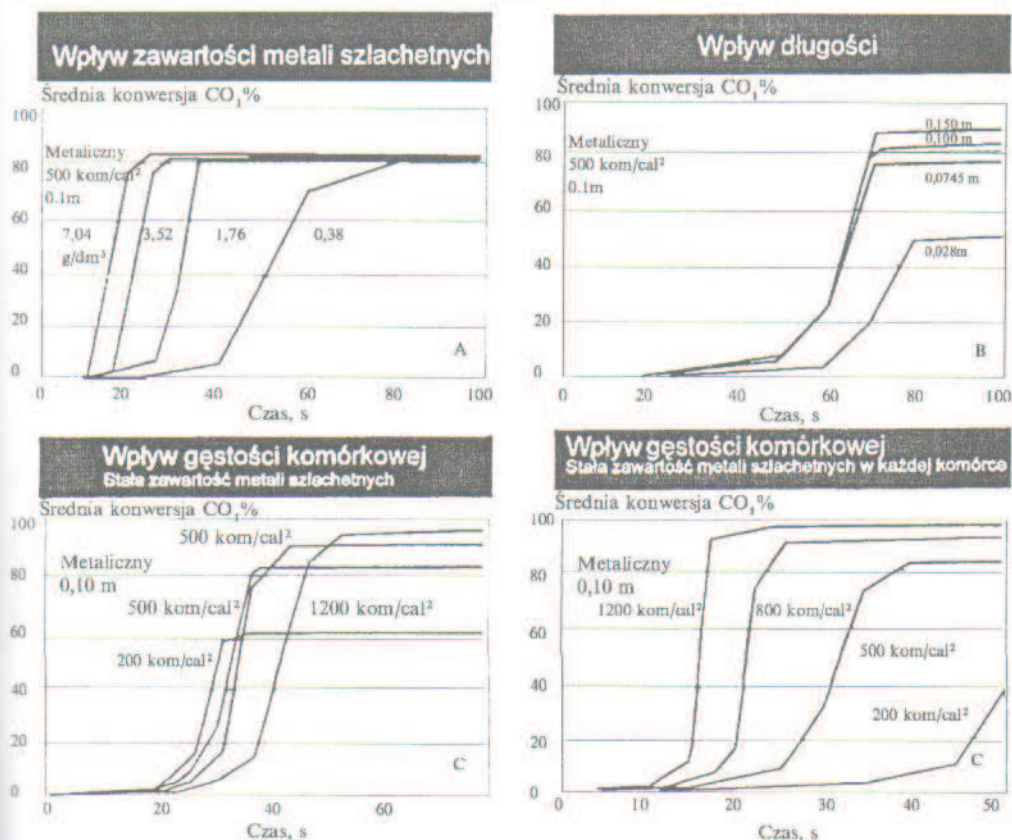
## 2.2. Parametry projektowania katalizatorów

W celu uzyskania maksymalnie rozwiniętej powierzchni katalizatora w stosunku do jego objętości, stosuje się różne techniki, takie jak: karbowanie, falowanie czy też wytłaczanie cienkiej folii. Obecnie, powszechnie stosuje się systemy katalityczne, w których materiał podłoża ma geometrię plastra miodu.

Parametry projektowania katalizatora mają duży wpływ na jego funkcjonowanie. Badania wykazały, że zasadniczy wpływ na zapłon katalizatora ma zawartość metali szlachetnych, tzw. gęstość, wyrażona w  $\text{g}/\text{m}^2$  powierzchni katalizatora. Z kolei, efektywność konwersji CO, w stanie ustalonym pracy katalizatora zależy od geometrycznego pola powierzchni, czyli długości katalizatora, gęstości komórek (kanalików) w strukturze wkładu oraz długości dróg dyfuzji. Ta ostatnia związana jest ściśle z gęstością komórek [18].

Na rysunku 2 pokazano wpływ zawartości metali szlachetnych, długości katalizatora oraz gęstości komórek na czas zapłonu i stopień konwersji katalizatorów, pracujących w stanie ustalonym. Przy ustalonej gęstości komórek i długości katalizatora, wzrost zawartości metali szlachetnych przyspiesza zapłon, obniżając jednocześnie jego temperaturę, nie wpływa natomiast na poziom konwersji w stanie ustalonym (rys. 2A). Inne badania wykazały, że wzrost zawartości aktywnego czynnika np. Pt lub Pd tylko do poziomu ok. 1–2% zwiększa aktywność układu [19]. Z rys. 2B wynika, że zwiększenie długości katalizatora, praktycznie nie wpływa na czas zapłonu, przy zachowaniu stałej długości katalizatora oraz ilości metali szlachetnych powoduje znaczny wzrost poziomu konwersji, przy jednoczesnym opóźnieniu zapłonu katalizatora (rys. 2C). Przy stałej ilości metali szlachetnych przypadających na każdą komórkę, wzrost gęstości komórek wpływa na zwiększenie stopnia konwersji oraz na skrócenie czasu zapłonu katalizatora (rys. 2D).

Tak więc, z punktu widzenia efektywności działania katalizatorów, istotne znaczenie ma wzrost gęstości komórek. Wysokie gęstości komórek powodują rozwinięcie pola powierzchni w stosunkowo małej objętości katalizatora, w wyniku



Rys. 2. Wpływ różnych parametrów projektowania katalizatora na czas zapłonu oraz poziom konwersji w stanie ustalonym [19]

Fig. 2. The influence of variable design parameters of the catalytic converter on the ignition time and or the degree of conversion under steady-state conditions [19]

czego poprawiają się warunki przenoszenia masy i ciepła [20]. Korzyści te prowadzą do oszczędności jeśli chodzi o zawartość metali szlachetnych, jak również przyczyniają się do poprawy pracy katalizatora. Ponieważ jednak wzrost gęstości komórek prowadzi do zwiększenia oporów przepływu oraz wzrostu różnicy ciśnień pomiędzy wlotem i wylotem spalin, należy jednocześnie dążyć do skracania długości kanałów. Aby katalizator był zdolny do funkcjonowania, na jego powierzchni muszą zachodzić procesy chemisorpcji oraz dyfuzji czynników reaktywnych, zawartych w gazach odlotowych. Są to węglowodory, tlenek węgla, tlenki azotu oraz tlen. Następnie, reagenty są desorbowane z powierzchni katalizatora i dyfundują z powrotem do gazów odlotowych.

Niska temperatura katalizatora ogranicza szybkość reakcji. W temperaturze zapłonu katalizatora, szybkość reakcji powierzchniowych wzrasta bardzo silnie, a migracja reagentów na powierzchni aktywnej warstewki jak również desorpcja produktów reakcji, pozostają najwolniejszym etapem w łańcuchu reakcji. Innymi słowy, chociaż powierzchnia nagrzanego katalizatora ma aż dziesięciokrotną

zdolność oczyszczania gazowych produktów to możliwość przenoszenia masy produktów jest niedostateczna. Ta opisana sytuacja jest doskonałym przykładem ograniczania szybkości reakcji przez transport masy. Można temu zapobiec przez skrócenie dróg dyfuzji, co osiąga się w wyniku zwiększenia gęstości komórek. Wynikiem poprawy zdolności katalizatora do przenoszenia masy jest zdolność do gromadzenia tlenu, która rośnie wielokrotnie wraz ze wzrostem gęstości komórek [20].

W tabeli 1 przedstawiono zależność geometrycznego pola powierzchni oraz powierzchni czołowej katalizatora od gęstości komórek [20].

Tabela 1. Geometryczne pole powierzchni i powierzchnia czołowa katalizatora w zależności od gęstości komórek [21]

T a b l e 1. Geometric surface area and frontal area of the catalytic converter and their dependence on the density of cells [21]

	Ceramiczny	Metaliczny		
Gęstość, kom/cal <sup>2</sup>	400	400	800	1200
Całkowita powierzchnia wkładu, m <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup>	2.3	3.5	4.5	5.7
Otwarta powierzchnia czołowa wkładu, %	59	80	67	57

Na aktywność układu katalitycznego wpływa również sposób wprowadzania czynnika aktywnego [19]. Stwierdzono wyższą skuteczność układu impregnowanego kwasem chloropalladowym (gotowego katalizatora), w porównaniu do układu w którym wcześniej impregnowano tlenek glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kwasem chloropalladowym, a następnie nanoszono na przygotowane wkłady metaliczne.

### 2.3. Rozwiązania techniczne

Zastosowanie katalizatora trójfunkcyjnego pozwala na usunięcie ze spalin wszystkich trzech składników toksycznych jednocześnie. Aby to nastąpiło, mieszanka paliwowo-powietrzna musi mieć skład stechiometryczny ( $\lambda=1$ ), lub być poważnie zubożona ( $\lambda=1.4 \div 1.6$ ). W technice motoryzacyjnej powszechnie stosuje się pojęcie znormalizowanego współczynnika składu mieszanki  $\lambda$ , określonego zależnością:

$$\lambda = \frac{A/F}{A_x/F_x} = \frac{A}{4F} \quad (1)$$

gdzie:  $A$  i  $F$  oznaczają odpowiednio masy powietrza i paliwa dla aktualnego składu mieszanki,  $A_x$  i  $F_x$  masy powietrza i paliwa dla stechiometrycznego składu mieszanki.

Uruchomienie silnika wymaga zastosowania tzw. wzbogaconej mieszanki, spalanie które jest niekompletne i w efekcie prowadzi do emisji dużej ilości niespalonego paliwa oraz wysokich stężeń tlenu węgla i węglowodorów w gazach odlotowych. W konsekwencji, działanie konwertora jest niewłaściwe. Po osiągnięciu temperatury zapłonu katalizatora, praca konwertora stabilizuje się i funkcjonuje on wówczas w warunkach stanu ustalonego, z zadowalającą wydajnością. W tych warunkach

katalizator efektywnie utrzymuje skład spalin w stanie bliskim równowagowemu, zapewniając wystarczającą ilość gazów do redukcji NO i wystarczającą ilość tlenu do utlenienia CO i HC.

Dokładna regulacja składu mieszanki odbywa się za pomocą czujnika zawartości tlenu, kontrolującego ten skład (sonda lambda). Czujnik zawartości tlenu umieszczony w spalinach sygnalizuje kiedy silnik pracuje z niedomiarem, a kiedy z nadmiarem tlenu i przesyła sygnał, powodujący skorygowanie składu do wartości pożądanej [8].

Temperatura zapłonu konwertora uzależniona jest głównie od rodzaju i ilości zastosowanych metali szlachetnych [18]. Z punktu widzenia kosztów produkcji, ich zawartość utrzymywana jest na poziomie minimalnym. Materiały podłoża o niskiej pojemności cieplnej i jednocześnie dużej przewodności, jak na przykład stal, będą sprzyjać szybkiemu wzrostowi temperatury. Tą właśnie cechą konwertory oparte na podłożach metalicznych zwracają uwagę badaczy i producentów.

Aby maksymalnie obniżyć wysoką emisję składników toksycznych w ekstremalnych warunkach zimnego startu, stosuje się szereg rozwiązań technicznych, prowadzących do znacznego skrócenia czasu nagrzewania katalizatora jak również do obniżenia temperatury zapłonu.

Szybki start systemu redukcji emisji spalin można umożliwić poprzez:

- podgrzewanie silnika lub konwertora,
- wtrysk wtórnego powietrza,
- wydłużenie czasu biegu jałowego,
- umieszczenie konwertora jak najbliżej silnika,
- izolację termiczną katalizatora,
- nowe rozwiązania konstrukcyjne katalizatora.

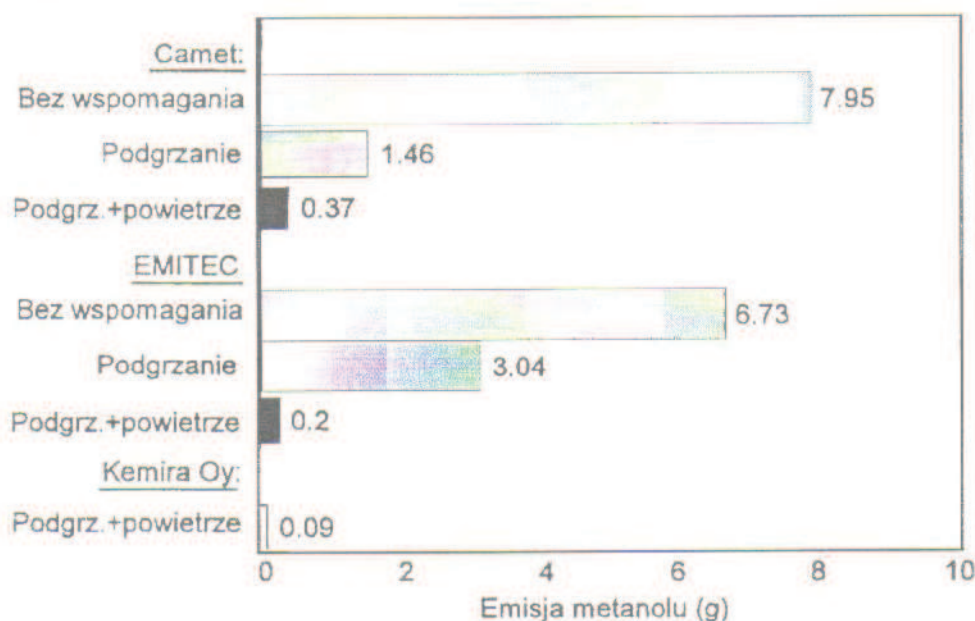
Stosowanie grzejnika bloku silnika jest rozpowszechnione w krajach o zimnym klimacie, głównie nordyckich. Tam też, większość parkingów wyposażona jest w gniazda elektryczne. Badania wykazały, że wykorzystanie tej techniki powoduje krótsze czasy rozruchu silnika oraz szybszy wzrost ciśnienia oleju [21]. Podgrzewanie silnika skraca bardzo efektywnie czas wymagany do osiągnięcia normalnych temperatur roboczych. Niezależnie od temperatury otoczenia, temperatura konwertora po osiągnięciu zapłonu rośnie dość szybko. Konwersja może mieć miejsce prawie natychmiast po osiągnięciu przez silnik stanu pracy stechiometrycznej. Wszystko to łączy się z wyraźną redukcją emisji spalin, a w efekcie, przynosi zyski w gospodarce paliwowej.

Elektryczne podgrzewanie katalizatora do temperatury zapłonu, w warunkach startu na zimno jest zupełnie nową koncepcją, która wydaje się być tańszym sposobem obniżenia poziomu emisji w porównaniu z ogrzewaniem silnika [21–23]. Przy stosunkowo krótkim czasie podgrzewania konwertora, wynoszącym 15–30 sekund, temperatura zapłonu może być osiągnięta nawet przed uruchomieniem silnika. Tak więc, stopień konwersji może być od początku wysoki, pod warunkiem, że do strumienia gazów odlotowych silnika, zostanie wprowadzone wtórne powietrze. Rozwiązuje to również problem braku wolnego tlenu, który jest czynnikiem ograniczającym zapoczątkowanie konwersji tlenku węgla i węglowodorów w katalizatorze.



W momencie gdy silnik jest rozgrzany i może pracować wykorzystując stechiometryczną mieszankę paliwa z powietrzem, doprowadzenie wtórnego powietrza musi zostać odcięte. W przeciwnym razie, konwertor nie byłby zdolny zredukować tlenków azotu.

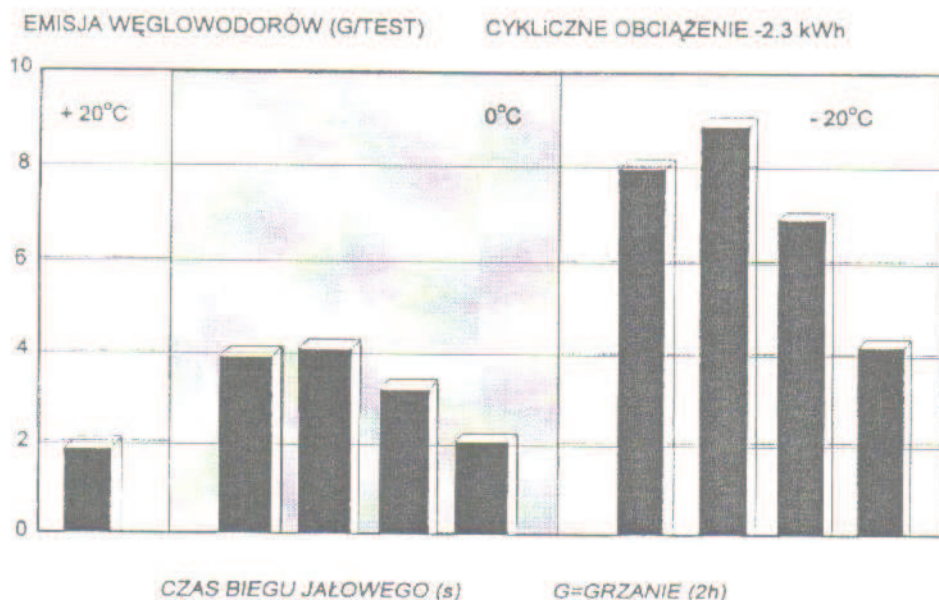
Określono wpływ elektrycznego ogrzewania katalizatora oraz kombinacji ogrzewania z wtryskiem wtórnego paliwa, na poziom emisji niespalonego paliwa (metanolu), formaldehydu oraz tlenku węgla dla systemów katalizatorów rozruchowych, produkowanych przez firmy: Emitec, Camet i Kemira Oy, zamontowanych w samochodzie Volkswagen Rabbit (M100) [23]. Część wyników badań przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Ocena systemów katalitycznych w warunkach startowych [24]  
 Fig. 3. The assessment of catalytic systems under starting conditions [24]

Ilość niespalonego metanolu, tlenku węgla i formaldehydu wyraźnie malała przy stosowaniu podgrzewania katalizatora. Najlepsze jednak wyniki uzyskano, stosując wspomaganie cieplno-powietrzne. Tak więc badania wykazały, że bez wtrysku wtórnego powietrza, podgrzewanie konwertora jest mało efektywne [23]. Podgrzewanie katalizatora powoduje jednak zużywanie dużej ilości energii a tym samym wpływa na ekonomikę zużycia paliwa. Ta bardzo obiecująca technologia, zanim zostanie w pełni wykorzystana, wymaga jeszcze nowych technicznych rozwiązań.

Przeprowadzono badania wpływu wydłużonego biegu jałowego, podgrzewania chłodziwa silnikowego lub konwertora za pomocą grzejnika elektrycznego oraz wtrysku strumienia gazów odlotowych na funkcjonowanie katalizatora ceramicznego [21]. Wpływ wydłużenia biegu jałowego po starcie na obniżenie emisji spalin jest niewielki. Przedłużenie biegu jałowego z 30 do 120 sekund, pozwoliło na obniżenie



Rys. 4. Wpływ wydłużenia biegu jałowego i ogrzewania silnika na emisję węglowodorów w różnych temperaturach otoczenia [22]

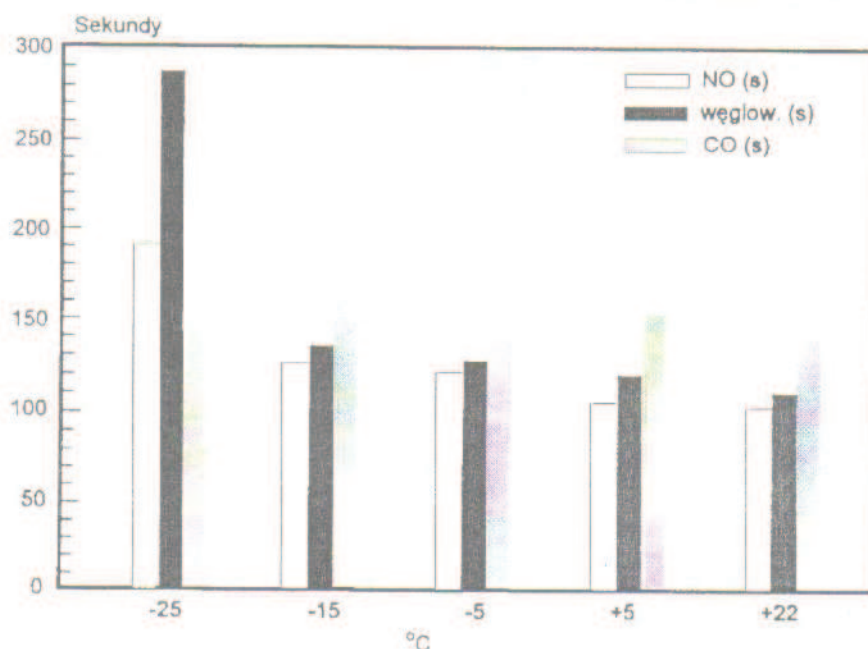
Fig. 4. The influence of increasing idling and warming up of the engine on emission of hydrocarbons under differing environmental conditions [22]

emisji węglowodorów i tlenku węgla tylko o 5–15%. Na rysunku 4 przedstawiono wpływ wydłużenia biegu jałowego oraz ogrzewania silnika na emisję węglowodorów w różnych temperaturach otoczenia.

W celu przyspieszenia zapłonu i uzyskania maksymalnej konwersji w katalitycznych systemach rozruchowych, próbuje się przenieść katalizator bliżej silnika, aż do uzyskania ścisłego sprzężenia, co pozwala na zminimalizowanie strat ciepła pomiędzy silnikiem a katalizatorem. Taka lokalizacja katalizatora jest jednak powodem wzrostu naprężeń termicznych konstrukcji, podczas maksymalnego obciążenia silnika. Wymagane jest wówczas stosowanie bardziej odpornych termicznie materiałów podłożowych [2, 3].

Zastosowanie izolacji termicznej katalizatora metalicznego poprawia znacznie jego efektywność działania [24].

Opracowanie katalizatorów efektywnych w warunkach niskich temperatur, których czas zapłonu będzie skrócony do minimum, w wyniku tych wszystkich rozwiązań technicznych stało się sprawą priorytetową. Na szeroką skalę prowadzi się badania nad zachowaniem się katalitycznych systemów kontroli emisji spalin, w obszarach zimnego klimatu. Jak wykazują badania pojazdów wyposażonych w trójfunkcyjne systemy katalityczne, zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i w ruchu ulicznym, przy obniżeniu temperatury z 24°C do -7°C, zwiększa się 3,5-krotnie emisja węglowodorów i tlenku węgla, a tlenków azotu o 50% [21]. Wraz ze spadkiem temperatury, wzrastają czasy zapłonu katalizatorów metalicznych [25]. Na

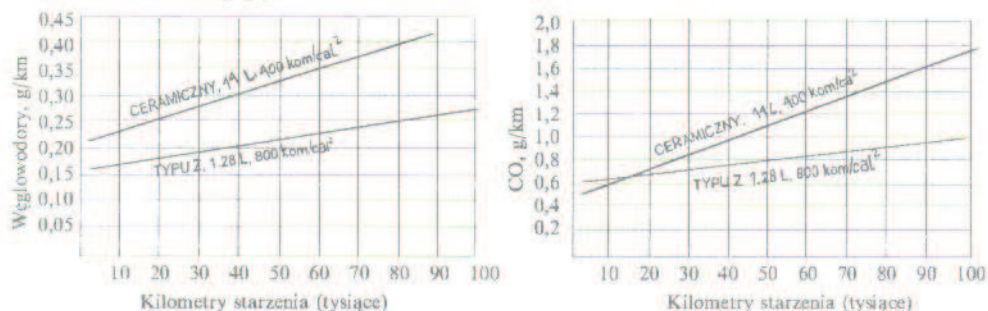


Rys. 5. Zależność czasu zapłonu katalizatora metalicznego od temperatury testu [26]

Fig. 5. The dependence of ignition time on the temperature of the test [26]

rysunku 5 przedstawiono zależność czasu zapłonu katalizatora metalicznego od temperatury przeprowadzonego testu.

Dla uzyskania lepszej efektywności działania metalicznych konwerterów katalitycznych, opracowano tzw. konstrukcję typu Z [20, 26]. W nowej konstrukcji typu Z, podłoże jest obrócone „półpoprzecznie” w stosunku do kierunku wlotu gazów do komory katalizatora. W ten sposób skrócono długość podłoża, zwiększono natomiast powierzchnię przekroju poprzecznego, stosując konkurencyjne charakterystyki w stosunku do konwencjonalnych systemów konwerterowych o przepływie osiowym. Doskonała efektywność konwersji takich katalizatorów, wynika dodatkowo z faktu zastosowania dużej gęstości komórek.



Rys. 6. Porównanie efektywności działania katalizatora ceramicznego i metalicznego typu Z [21]

Fig. 6. The comparison of the work effectiveness between the ceramic catalytic converter and Z-type metallic catalytic converter [21]

Porównanie efektywności działania katalizatora ceramicznego i metalicznego typu Z, przedstawiono na rysunku 6.

Wydajność nowego, Z-przepływowego katalizatora, porównano z licznymi, dostępnymi w handlu katalizatorami ceramicznymi. Okazało się, że stosowanie katalizatora o wysokiej gęstości komórek w połączeniu z Z-przepływową konstrukcją konwertora, pozwala na zastosowanie mniejszej zawartości metali szlachetnych oraz na zmniejszenie objętości katalizatora [26].

Katalizatory przepływowe Kemira o konstrukcji typu Z, które posiadały mniej o 38% metali szlachetnych przypadających na jednostkę powierzchni w porównaniu z katalizatorami ceramicznymi, charakteryzowały się lepszymi od nich wynikami, odnośnie emisji substancji szkodliwych. Ponadto, czynnik starzenia tych katalizatorów był wyraźnie korzystniejszy w stosunku do tradycyjnych katalizatorów o przepływie osiowym [20].

### 3. Kierunki badań i rozwoju

Badania dotyczące metalicznych konwertorów katalitycznych skupiają się przede wszystkim na opisanych wyżej możliwościach poprawy ich funkcjonowania. Równolegle prowadzi się badania w zakresie:

- stosowania tzw. paliw alternatywnych w stosunku do benzyny,
- stosowania różnych systemów zasilania paliwem,
- obniżenia kosztów produkcji,
- funkcjonowania katalizatorów w niskich temperaturach,
- możliwości komputerowego modelowania wpływu zmiennych parametrów na efektywność pracy katalizatora
- możliwość zastosowania katalizatorów w małych, dwu- i czterosuwowych silnikach

Regulacje prawne w zakresie emisji zanieczyszczeń przez silniki spalinowe zmuszają nie tylko do szukania nowych rozwiązań konstrukcyjnych w zakresie stosowanych katalizatorów, lecz także paliw alternatywnych w stosunku do benzyny. Do takich należą przede wszystkim alkohole. Jednocześnie ocenia się funkcjonowanie katalizatorów w warunkach stosowania takiego paliwa. Mieszanina gazów wylotowych pojazdów napędzanych alkoholem jest mniej reaktywna fotochemicznie [27]. Nie bez znaczenia jest także jego dostępność. Fundamentalnym problemem paliw alkoholowych jest emisja znacznych ilości niespalonego paliwa, tlenku węgla i formaldehydu w warunkach tzw. zimnego startu. Emisja tych związków może być w dużym stopniu zredukowana poprzez zastosowanie omawianych wyżej rozwiązań, przyspieszających zapłon trójfunkcyjnego katalizatora metalicznego, w postaci ogrzewania silnika czy konwertora, jak również w wyniku wtrysku wtórnego powietrza do strumienia gazów odlotowych [23, 28].

Paliwa gazowe, takie jak sprężony i ciekły gaz ziemny, stosuje się w wielu pojazdach od ponad 40 lat. Obecnie, coraz powszechniej przystosowuje się silniki Diesla na paliwo gazowe, przez dopasowanie systemu zapłonowego i montowanie

konwertorów katalitycznych. We właściwie zaprojektowanych systemach, użycie paliw gazowych może przynieść istotne korzyści dla środowiska. Wartości emisji spalin przez pojazdy zasilane ciekłym paliwem gazowym i wyposażonych w metaliczne konwertory katalityczne, są znacznie niższe od limitów przewidzianych przez normę EURO III na rok 2000 [29].

Poziom emisji składników toksycznych zależy głównie od sposobu przygotowania mieszanki paliwowo-powietrznej. W silnikach starego typu, składem mieszanki paliwowo-powietrznej a tym samym składem gazów odlotowych steruje gaźnik. W nowoczesnych samochodach, rolę gaźnika przejęły skomplikowane systemy jednolub wielopunktowego wtrysku, połączone z sondą tlenową i kontrolą w obwodzie zamkniętym. Wyniki badań wskazują, że emisja niespalonych węglowodorów oraz tlenu węgla jest znacznie większa w samochodach posiadających pojedynczy system paliwowy [21, 30].

Liczne badania polegające na usprawnianiu oraz nowych rozwiązaniach w zakresie technologii produkcji wkładów metalicznych, prowadzą do obniżenia kosztów ich produkcji. Dotyczy to stosowania optymalnych ilości składników, głównie metali szlachetnych [13]. Niższa cena palladu oraz większa dostępność w porównaniu z platyną i rodem powodują, że rozważa się możliwość całkowitego, bądź częściowego zastąpienia platyny palladem. Zwiększenie gęstości komórek w konwertorze, pozwoliłoby na zastosowanie mniejszej ilości metali szlachetnych, a równocześnie na poprawę warunków przenoszenia masy i ciepła [20]. Zwiększenie gęstości komórek jest jednak ograniczone, z uwagi na fakt spadku mocy silnika w wyniku zwiększenia oporów przepływu. Z tego powodu, najwięcej uwagi przywiązuje się do badań zmierzających w kierunku rozwijania powierzchni wkładów metalicznych.

Analizy eksperymentalne mające na celu określenie wpływu zmiennych parametrów na efektywność pracy katalizatora są na ogół czasochłonne i bardzo kosztowne. Pożądaną alternatywą, są modelowe metody obliczeniowe, oparte na ustalonych technikach numerycznych. Firma Kemira opracowała metodę modelową, symulującą dynamikę przepływu, kinetykę chemiczną, przenoszenie masy i ciepła w podłożu katalitycznym i związanymi z nimi zespołami [31]. Metoda ta może być wykorzystana do przewidywania najbardziej istotnych parametrów pracy konwertora katalitycznego, takich jak: efektywność konwersji, spadek ciśnienia czy charakterystyki termiczne. Można też dokonać optymalizacji wpływu geometrii konwertora, gęstości komórek oraz zawartości metali szlachetnych na pracę katalizatora.

W najbliższej przyszłości zaistnieje konieczność wyposażenia w konwertory katalityczne pojazdów i urządzeń z małymi silnikami dwu- i czterosuwowymi [32, 33]. Silniki dwusuwowe są stosowane w lekkich motocyklach, motorowerach, pojazdach śnieżnych, kosiarkach, piłach łańcuchowych i innych urządzeniach. Poziom emisji składników toksycznych przez małe, dwusuwowe silniki jest bardzo wysoki. Zgodnie z wynikami badań instytucji sprawdzających jakość powietrza w stanie Kalifornia, poziom emisji węglowodorów przez dwusuwowy silnik o pojemności 125 cm<sup>3</sup> jest porównywalny z poziomem emisji 96 nowoczesnych samochodów pasażerskich, wyposażonych w katalizator trójfunkcyjny [32]. Od roku 1991, piły łańcuchowe jednego z największych w świecie producentów, są zaopatrywane w specjalnie

opracowany przez firmę Kemira, trójfunkcyjny katalizator, co pozwala na zabezpieczenie użytkownika przed szkodliwymi substancjami, zwłaszcza w zimie. Konstrukcja katalizatora na folii metalicznej pozwoliła na sprostanie trudnym warunkom pracy tzn. temperaturze ponad 1000°C i przyśpieszeniu, przekraczającym 0,1 kG/s. Pod koniec okresu żywotności piły, katalizator był w stanie przekształcić jeszcze 50% węglowodorów.

Zaletą katalizatorów metalicznych oferowanych do małych silników jest: elastyczność w wielkości wkładów, różnorodność kształtów, zwarta budowa, silna konstrukcja wytrzymująca wysoką temperaturę i wibracje, łatwość integracji z konstrukcją, prosty sposób podłączenia oraz brak konieczności specjalnego przygotowania powierzchni przed procesem nakładania warstwy aktywnej, np. matowienia wkładu ceramicznego [32]. Zastosowanie katalizatora w czterosuwowym, małym silniku nie pozwala na osiągnięcie zadowalających efektów, dopóki nie zostanie zastosowany wtrysk wtórnego powietrza do strumienia gazów, przed wejściem do katalizatora. Brak dostępnych, niskocennych systemów doprowadzania powietrza, opóźnia wprowadzenie katalizatorów do tego typu sprzętu [32].

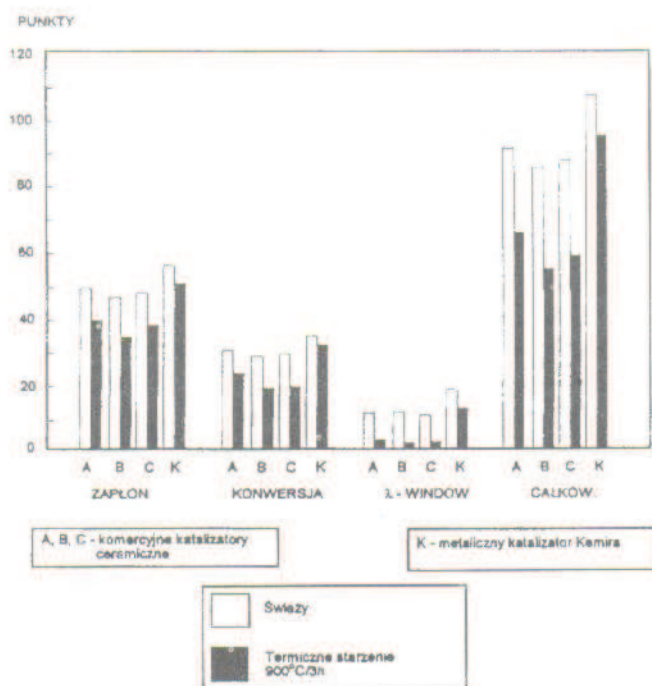
#### 4. Katalizatory metaliczne czy ceramiczne?

Jedną z wielu zalet zastosowania katalizatorów metalicznych w stosunku do ceramicznych jest wykorzystanie niższej pojemności cieplnej z jednoczesnym, dużym przewodnictwem cieplnym, co przyczynia się do szybkiego wzrostu temperatury złoża katalizacyjnego, a tym samym do skrócenia czasu zapłonu oraz wzrostu stopnia konwersji. Zastosowanie folii metalicznej jako podłoża, daje ogromne możliwości w uzyskiwaniu dużych gęstości komórek, co dodatkowo przyczynia się do polepszenia przenoszenia masy i ciepła. Grubość ścianki folii metalicznej można obniżyć do 1/4 grubości ścianki w konwencjonalnym podłożu ceramicznym. Fakt ten, w połączeniu z unikalną technologią nakładania powłok, dzięki której warstewka czynnika aktywnego jest równomiernie rozłożona, umożliwia znaczny wzrost gęstości komórek i geometrycznego pola powierzchni [1, 14]. W przypadku katalizatorów ceramicznych, nie jest możliwe znaczne zwiększenie gęstości komórek i geometrycznego pola powierzchni podłoża, bez jednoczesnego utrzymania spójności i wytrzymałości na ściskanie. Porównanie działania katalizatora metalicznego i ceramicznego o podobnej pojemności, tej samej długości oraz tej samej zawartości metali szlachetnych, wykazało, że katalizator metaliczny osiąga wcześniej temperaturę zapłonu jak i stan gotowości. Podczas pracy obu katalizatorów, w warunkach stanu ustalonego, nie zaobserwowano żadnej różnicy w poziomie konwersji tlenku węgla [12].

Ze względu na lepsze przewodnictwo cieplne, katalizator metaliczny znacznie szybciej przenosi ciepło wewnątrz podłoża, bez zachodzenia gwałtownych skoków temperaturowych, co czyni go w tej sytuacji bardziej odpornym na szoki termiczne. Zastosowanie bardzo wysokiej gęstości komórek, prowadzi do uzyskania maksymalnej wydajności w stanie ustalonym. Odpowiednio wysoka gęstość metalu szlachetnego wymagana do szybkiego zapłonu, osiągnięta jest wówczas przez skrócenie długości podłoża. Przykładowo, katalizator o gęstości 1200 komórek/cal<sup>2</sup>, mający

o 25% mniejszą całkowitą zawartość metali szlachetnych, ale tą samą długość co katalizator ceramiczny, osiąga zapłon 15 sekund wcześniej, a stan ustalony o 30 s. Ponadto, jego efektywność konwersji w stanie ustalonym jest około 15% wyższa [12]. Jeśli do wysokiej gęstości katalizatora metalicznego zastosuje się nową konstrukcję przepływu typu Z, trwałość takiego systemu jest bardzo duża w stosunku do katalizatorów o przepływie osiowym. Stopień konwersji węglowodorów, tlenku węgla i tlenków azotu jest znacznie wyższy w stosunku do katalizatorów ceramicznych posiadających 38% więcej metali szlachetnych, co pokazano na rysunku 5 [20].

Test przeprowadzony dla kilku świeżych i po termicznym starzeniu próbek katalizatorów, w tym trzech ceramicznych: A, B, C oraz jednego katalizatora metalicznego firmy Kemira, pozwolił na porównanie wybranych parametrów eksploatacyjnych. Aby ułatwić porównanie wyników testu, zastosowano system punktowy, który monitorował temperaturę zapłonu, poziom konwersji w temperaturze 400°C oraz parametr  $\lambda$ -window w 300°C. Wyniki przeprowadzonego testu przedstawiono na rysunku 7 [34]. Suma wszystkich punktów odzwierciedla średni stan katalizatora.



Rys. 7. Porównanie wybranych parametrów eksploatacyjnych różnych systemów katalitycznych [34]  
Fig. 7. The comparison of selected operating parameters of different catalytic systems [34]

Stosunkowo wysoki koszt podłoży metalicznych w porównaniu z ceramicznymi ogranicza jeszcze użytkowanie systemów metalicznych. Ceny surowców do produkcji folii stanowią wciąż mały ułamek całkowitych kosztów katalizatora. Jednak, ciągle udoskonalenia technologiczne jak i optymalizacja w sferze materiałowej, na pewno

przyczynią się do coraz szerszego zastosowania katalizatorów metalicznych, jako zdecydowanie konkurencyjnych w stosunku do ceramicznych. Szacuje się, że pod koniec bieżącego stulecia, zapotrzebowanie roczne wyniesie 12–15 milionów zespołów, podczas gdy w roku 1995 światowa produkcja katalizatorów metalicznych wynosiła zaledwie 3 miliony.

### Literatura

- [1] MÄÄTTÄNEN M., LYLYKANGAS R., *Mechanical Strength of Metallic Catalytic Converter Made of Precoated Foil*, SAE Technical Paper Series 900505, 1990.
- [2] MÄÄTTÄNEN M. *Mechanical Strength of Metallic Catalytic Converter*, Emission News, Kemira Metalkat Oy, 1.1995.
- [3] MÄÄTTÄNEN M., AVIKAINEN T., *Metallic Catalytic Converter Cross Axis Strength Considerational*, SAE Technical Paper Series 950989, 1995.
- [4] TORKKEL K., *Selection of the Substrate Metal Foil Material*, Emission News, Kemira Metalkat Oy, 2.1995.
- [5] CLOPPENBURG G., BRILL U., *Metallic Materials for Automotive Exhaust Gas Catalyst Supports*, Emission News, Kemira Metalkat Oy, 2.1995.
- [6] OHASHI T., HARADA T., *High-Temperature Oxidation of Fe-Ce-Al-Si Alloys Extruded into Honeycomb Structures*, Oxidation of Metals vol. 4, no. 3/4, 1996.
- [7] Patent République Française nr 2 565 256.
- [8] JAROSIŃSKI J., *Techniki czystego spalania*, WNT, Warszawa 1996.
- [9] HÄRKÖNEN M.A., *Advances in Emission Control Technologies*, Emission News, Kemira Metalkat Oy, 1.1995.
- [10] HÄRKÖNEN M.A., KIVIOJA M., LAPPI P., *Performance and Durability of Palladium Only Metallic Three-Way Catalyst*, SAE Technical Paper Series 940935, 1994.
- [11] LUI Y.K., DETTLING J.C., *Evolution of Pd/Rh TWC Catalyst Technology*, SAE Technical Paper Series 930249, 1993.
- [12] SIMS G.S., *Durability Characteristics of Palladium Catalysts*, SAE Technical Paper Series 912369, 1991.
- [13] HÄRKÖNEN M.A., TALVITIE P., *Optimisation of Metallic TWC Behaviour and Precious Metal Coasts*, SAE Technical Paper Series 920395, 1992.
- [14] HÄRKÖNEN M.A., AITTA E., LAHTI A., *Thermal Behaviour of Metallic TWC. Evaluation of the Structural and Performance Properties*, SAE Technical Paper Series 910846, 1991.
- [15] TRUEX T.J., WINDAWI P.C., ELLGREN P.C., *The Chemistry and Control of H<sub>2</sub>S Emissions in Three-Way Catalyst*, SAE Technical Paper Series 872162, 1987.
- [16] HENK M.G., WHITE J.J., DENISON G.W., *Sulfur Storage and Release from Automotive Catalysts*, SAE Technical Paper Series 872134, 1987.
- [17] HÄRKÖNEN M.A., RANTAKYLÄ T.K., POHJOLA V.J., *Prevention of Hydrogen Sulphide Three-Way Catalysts*, SAE Technical Paper Series 900498, 1990.
- [18] LUOMA M., *Optimization of Catalyst Behaviour*, Emission News, Kemira Metalkat Oy, 1, 1995.
- [19] PRZYLUŚKI J., DARKOWSKI A., GOSZCZYŃSKA K., *Badania katalizatorów do dopalania spalin samochodowych*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, t. 1, nr 4, 1994.
- [20] LYLYKANGAS R., *The High Cell Density Metallic Z-Flow Catalyst*, Emission News, Kemira Metalkat Oy, 1, 1994.
- [21] LAURIKKO J., *Optimizing Three-Way Catalyst Control System for Low Ambient Temperature Operations*, SAE Technical Paper Series 900503, 1990.
- [22] WHITTENBERG W.A., KUBSH J.E., *Recent Developments in Electrically Heated Metal Monoliths*, SAE Technical Paper Series 920012, 1992.



- [23] HELLMAN K.H., PIOTROWSKI G.K., SCHAEFER R.M., *Start Catalyst System Employing Heated Catalyst Technology for Control of Remissions from Methanol-Fuelled Vehicles*, SAE Technical Paper Series 930382, 1993.
- [24] LYLAKANGAS R., LAPPI P., *How to Achieve Optimum Physical Properties in the Metal Catalyst*, SAE Technical Paper Series 910614, 1991.
- [25] AITTA E., HARKONEN M., HALME K., *The Behaviour of Metal Support Catalysts in Subzero Conditions*, SAE Technical Paper Series 890023, 1989.
- [26] LUOMA M., LAPPI P., LYLAKANGAS R., *Evaluation of High Cell Density Z-Flow Catalyst*, SAE Technical Paper Series 930940, 1993.
- [27] PISCHINGER F., *Development of a Direct Injected Neat Methanol Engine for Passenger Car Applications*, SAE Technical Paper Series 901521, 1990.
- [28] HELLMAN K.H., PIOTROWSKI G.K., SCHAEFER R.M., *Evolution of Different Resistively Heated Catalyst Technologies*, SAE Technical Paper Series 912382, 1991.
- [29] KANNIAINEN K., *Catalytic Converters for Gaseous Fuel Vehicles*, Emission News, Kemira Metalkat Oy, 1, 1994.
- [30] AITTA E., HAATAJA M., HALME K., *Some Aspects on the Function of the Aftermarket Catalyst in Finnish Urban Traffic*, SAE Technical Paper Series 920013.
- [31] LUOMA M., *Modelling of a Catalyst Converter*, Emission News, Kemira Metalkat Oy, 1, 1994.
- [32] TARVAINEN E., *Catalytic Converters for 2-Stroke Small Engines*, Emission News, Kemira Metalkat Oy, 1, 1994.
- [33] LYLAKANGAS R., *Need for Metal Catalyst will be Quadrupled*, Emission News, Kemira Metalkat Oy, 1, 1995.
- [34] KIVIOJA M., HÄRKÖNEN M., *Evaluation of the Behaviour of TWC's on the Laboratory Scale*, CAPoC II Congress, Brussels 1990.

#### The operating properties of the metallic catalytic converters for fuel engines

#### S u m m a r y

Steps in the direction of enforcement of stronger laws regulating the emission of toxic substances into the atmosphere through combustion gases has been the impetus in the advancement and optimization in systems controlling the emissions of combustion gases. In the study the characteristic of the three-way converter for fuel engines was presented. Particular attention was given to the methods of ensuring the effectiveness of the catalytic converter in the field of conversion of toxic substances through the application of suitable materials; technology used in their production and in suitable technical solutions. In particular it was shown how the design parameters influenced the functioning of the catalytic converter.

The next part of the work highlights the additional possibilities in the improvement of the functioning of the metal catalytic converters being the studies and or indicating their course. This concerns the application of e.g. alternative fuels, different systems of fuel supply, the use of catalytic converters in small 2 and 4 stroke engines, computer simulations of the influence of variable parameters on work effectiveness of the catalytic converter. A comparison between metallic and ceramic catalyst converters with particular attention given to specific properties of the metallic converters, which have decidedly become competitive in relation to ceramic converters and will decide their stronger market position in the near future.