

The marking in process the competitiveness of reaction and energy activation of passive stint of emission NO_x with hydrocarbons

Abstract: It the methods of abaissement of emission of oxides of nitrogen in article were have talked over was NO_x engines about self-ignition from it utilization as reducer hydrocarbons. Describe passive method in which contained hydrocarbons as reducer be used in fumes, as well as active method in which hydrocarbons be added to fumes. It for every of methods was marked the reaction of the principle and competitive, as well as mark her line and speed. It it the competitiveness of reaction was examined was was, that is what part of hydrocarbons was qualified part it takes in reduction of oxides of nitrogen and what be oxidised. It for of the principle reaction and competitive the energies of activation were marked was experimentally. The examining the competitiveness of reaction, as well as the delimitation the energy of activation permits on comparing the effectiveness of working of reactors about different of content of platinum.

Key words: emissions of nitrogen oxides, competitive reaction, activation energy

Wyznaczanie konkurencyjności reakcji i energii aktywacji w procesie pasywnego i aktywnego ograniczania emisji NO_x węglowodorami

Streszczenie: W artykule omówiono metody obniżania emisji tlenków azotu NO_x silników o zapłonie samoczynnym z wykorzystaniem jako reduktora węglowodorów. Szczegółowo opisano metodę pasywną w której jako reduktor wykorzystywane są węglowodory zawarte w gazach spalinowych, oraz metodę aktywną w której węglowodory dodawane są do gazów spalinowych. Zbadano konkurencyjność reakcji, czyli określono jaka część węglowodorów bierze udział w redukcji tlenków azotu, a jaka jest utleniana. Dla reakcji zasadniczej i konkurencyjnej wyznaczono doświadczalnie energie aktywacji. Zbadanie konkurencyjności reakcji, oraz wyznaczenie energii aktywacji pozwala na porównywanie skuteczności działania reaktorów o różnej zawartości platyny.

... Słowa kluczowe: emisja tlenków azotu, reakcje konkurencyjne, energia aktywacji

1. Wstęp

Środki transportu napędzane paliwami płynnymi emitują średnio 40÷50% całkowitej ilości tlenków azotu przechodzących do atmosfery. Tlenek i dwutlenek azotu, znajdujące się w powietrzu atmosferycznym, powstają głównie w wyniku naturalnych zjawisk, jak: wybuchy wulkanów, wyładowania elektryczne, działalność bakterii. Z wymienionych źródeł roczna emisja tlenku i dwutlenku azotu wynosi około 1100 mln ton, natomiast roczna emisja wymienionych tlenków, powstałych wskutek działalności człowieka, wynosi tylko 53 mln ton.

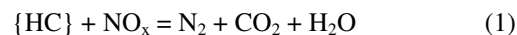
Oprócz udziału w tworzeniu smogu, tlenki azotu opadają w postaci kwaśnego deszczu, niszcząc roślinność, budowle i zatruwając wody podskórne [1].

Metody redukcji emisji tlenków azotu w spalinach zawierających nadmiar tlenu możemy podzielić na:

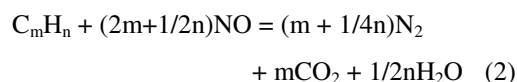
- selektywną redukcję katalityczną przy pomocy reduktora
 - amoniaku
 - węglowodorów

- pasywną (bierną)
- aktywną
- nioselektywną redukcję katalityczną
 - ciągłą
 - okresową

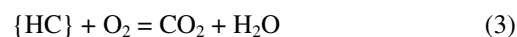
W selektywnej redukcji katalitycznej węglowodory reagują raczej z NO_x , niż z O_2 tworząc azot, CO_2 i wodę:



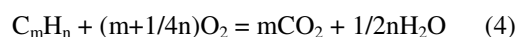
Przyjmując, że pojedynczy węglowodór oznaczony C_mH_n reaguje z tlenkiem azotu poprzednie równanie można rozpisać:



Konkurencyjna reakcja nioselektywna z tlenem przebiega następująco:



lub po rozpisaniu jak wyżej:



2. Pasywne (bierne) reaktory deNO_x

Najatrakcyjniejszym źródłem węglowodorów do obniżenia emisji NO_x są gazy spalinowe. Systemy bazujące na tym rozwiązaniu nazywane są biernymi lub pasywnymi. Dzięki swej prostocie, solidności i niskim kosztom są one rozwiązaniami preferowanymi. Jednakże z powodu wybiórczego charakteru reakcji katalizatory pasywne wykazują większą szybkość konwersji NO_x wraz ze zwiększeniem koncentracji węglowodorów. Ograniczona ilość węglowodorów w spalinach (w stosunku do zapotrzebowania w celu obniżenia NO_x) może wytworzyć barierę w osiągnięciu większej konwersji.

W spalinach silników o zapłonie samoczynnym stosunek HC do NO_x wynosi jedynie 0,5, a ponieważ skład mieszanki paliwowo – powietrznej jest bezpośrednio regulowany to w niewielkim stopniu można go zmieniać. Konsekwencją jest niespełnienie wymogów katalizatora. Przy małych obciążeniach otrzymuje się niską temperaturę spalin, małe ilości NO_x, a dużo węglowodorów. Natomiast przy dużym obciążeniu mamy wysoką temperaturę spalin, duże ilości NO_x i mało węglowodorów. Katalizator agresywniej doprowadza do reakcji węglowodorów z tlenem zamiast pożądanej reakcji z NO_x [2,3]. Uwagi te trzeba rozważyć w świetle różniących się zakresów temperatury pracy katalizatorów zeolitycznych i katalizatorów z metali szlachetnych.

3. Aktywne systemy deNO_x

Ponieważ w pasywnym deNO_x to głównie węglowodory biorą udział w redukcji NO_x, mamy możliwość zwiększenia tej przemiany poprzez wprowadzenie dodatkowej ich ilości. Wzbogacenie takie można osiągnąć dwoma drogami:

- wtrysk węglowodorów do paliwa,
- późny wtrysk węglowodorów do cylindra w fazie wydechu.

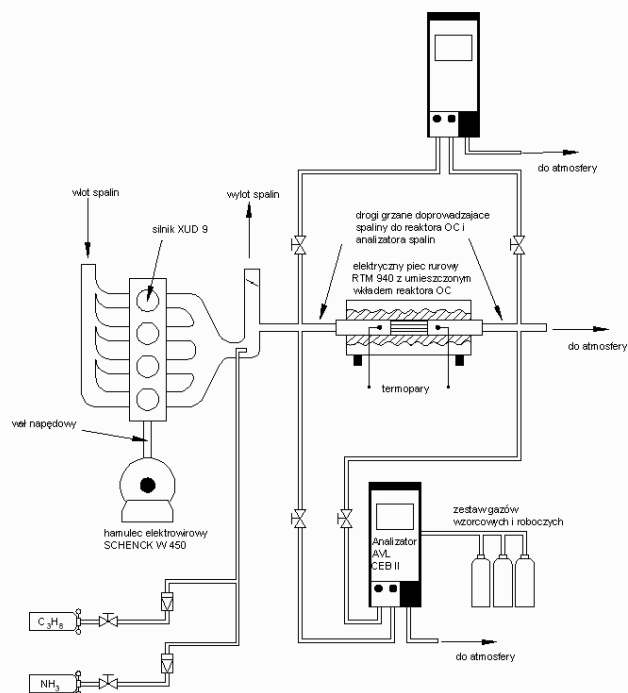
Katalizatory ze wzbogacaniem HC zostały nazwane aktywnymi systemami deNO_x.

Systemy wtrysku węglowodorów do spalin umożliwiają bardzo dokładne ich dawkowanie. Są one jednak dość złożone i kosztowne. Największy problem stanowi ciągłe wzbogacanie paliwa, które może prowadzić do zmywania filmu olejowego i w konsekwencji do uszkodzenia silnika [4]. Zastosowanie opóźnienia wtrysku HC, które ma mniejszą skuteczność z uwagi na spalanie się części węglowodorów przed dotarciem do katalizatora [5]. Konieczne może być także zastosowanie katalizatora utleniającego, w celu utlenienia węglowodorów które przeszły przez katalizator deNO_x.

4. Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze wyposażono w silnik o zapłonie samoczynnym XUD 9 o pojemności skokowej 1,9 dm³ zintegrowany z hamulcem elektrowirowym typu Schenck W 450. W trakcie pomia-

rów silnik pracował ze stałą prędkością obrotową wynoszącą 2000 obr/min pod obciążeniem równym 120 Nm. Gazy spalinowe kierowane były bezpośrednio do analizatora AVL CEB II, lub w pierwszej kolejności do elektrycznego pieca rurowego RMT 940, a następnie do analizatora spalin. Gazy spalinowe pobrane z układu wydechowego silnika kierowane były do pieca i analizatora spalin za pośrednictwem grzanych dróg gazowych o temperaturze wynoszącej około 150°C. Takie rozwiązanie zastosowano w celu uniknięcia osadzania się HC na powierzchni dróg gazowych. W piecu umieszczono model reaktora utleniającego o zawartości platyny wynoszącej 2 g/dm³. Badania właściwości katalitycznych reaktora przeprowadzono w zakresie temperatur pracy próbek reaktora badawczego 50÷650°C. Pomiary emisji substancji szkodliwych realizowane były co około 5°C temperatury pracy reaktora. W trakcie pomiarów rejestrowano stężenie tlenku węgla CO, stężenie węglowodorów HC, emisje tlenków azotu NO_x, emisje tlenku azotu NO.

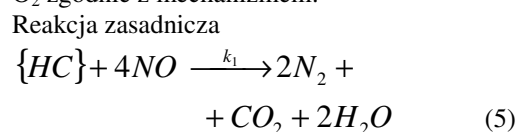


Rys. 1. Stanowisko badawcze i aparatura pomiarowa

Fig. 1. The test stand and measuring equipment

5. Badanie reakcji konkurencyjnych

Jeżeli w układzie przebiegają dwie równoległe reakcje utleniania HC na powierzchni poprzez NO i O₂ zgodnie z mechanizmem:



Reakcja konkurencyjna



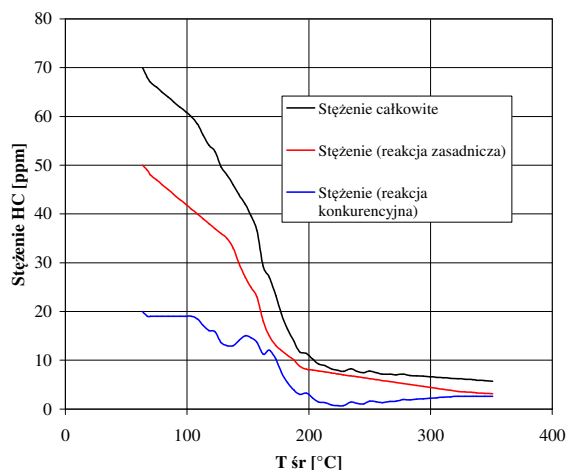
przy założeniu, że w spalinach znajduje się tylko NO, to szybkość zmian stężenia reagentów jest opisana równaniami [6]:

$$\frac{d[HC]}{dt} = k_1[N_2][CO_2][H_2O] \quad (7)$$

$$\frac{d[HC]}{dt} = k_2[CO_2][H_2O] \quad (8)$$

gdzie: [HC] – stężenie węglowodorów,
 [NO] – stężenie tlenku azotu,
 [N₂] – stężenie azotu,
 [CO₂] – stężenie dwutlenku węgla,
 [H₂O] – stężenie pary wodnej,
 [O₂] – stężenie tlenu,
 k₁ – stała szybkości reakcji zasadniczej,
 k₂ – stała szybkości reakcji konkurencyjnej,
 t – czas.

Empiryczny ubytek stężenia HC uzyskany z reakcji zasadniczej i reakcji konkurencyjnej w zależności od temperatury procesów katalitycznych określono na stanowisku przedstawionym na rys.1. wykorzystano reaktor o zawartości Pt 2 g/dm³

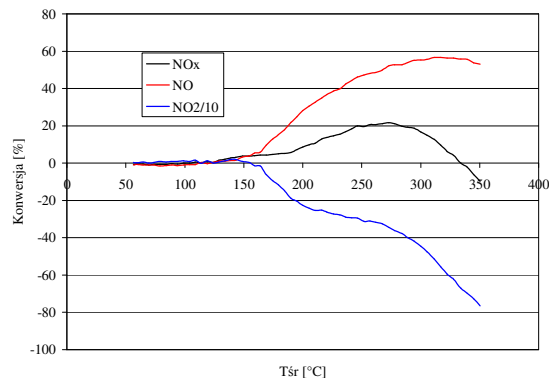


Rys. 2. Przykładowe stężenia węglowodorów z reakcji zasadniczej i konkurencyjnej dla reaktora o zawartości platyny 2,0 g/dm³ w funkcji temperatury procesów katalitycznych

Fig. 2. Sample concentrations of hydrocarbons from the reaction of core competencies and competitive for the reactor platinum content of 2.0 g / dm³ as a function of temperature catalytic processes

6. Wyznaczanie doświadczalnej energii aktywacji i czynnika częstości

Na rysunku 3 przedstawiono konwersję stężeń NO_x, NO i NO₂ określoną na stanowisku przedstawionym na rysunku 1, wykorzystano reaktor o zawartości Pt 2 g/dm³. Na podstawie tej konwersji wyznaczono doświadczalną energię aktywacji dla reakcji redukcji NO.



Rys. 3. Przykładowa konwersja NO_x, NO, NO₂ dla reaktora o zawartości platyny 2g/dm³ w funkcji temperatury procesów katalitycznych. Warunki początkowe procesu katalitycznego: NO=258,5[ppm], NO₂=21,5[ppm], NO_x=280[ppm], CO=113[ppm]

Fig. 3. An example of converting NO_x, NO, NO₂ for a reactor containing platinum 2g/dm³ a function of temperature catalytic processes. The initial conditions of catalytic: NO=258.5[ppm], NO₂=21.5[ppm], NO_x=280[ppm], CO=113[ppm]

Energia aktywacji jest wielkością bariery energetycznej którą musi pokonać układ reagujących związków chemicznych, aby doszło do reakcji chemicznej. Doświadczalną energię aktywacji reakcji zasadniczej wyznaczamy z równania Arrheniusa:

$$k_1(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (9)$$

gdzie: k₁(T) – stała szybkości reakcji zasadniczej,
 E_A – doświadczalna energia aktywacji [J/mol],
 A – czynniki częstości [1/min],
 R – uniwersalna stała gazowa 8,31451 [J/mol·K],
 T – temperatura [K].

Zazwyczaj powyższa zależność jest linearyzowana w układzie współrzędnych ln k₁ = f(1/T)

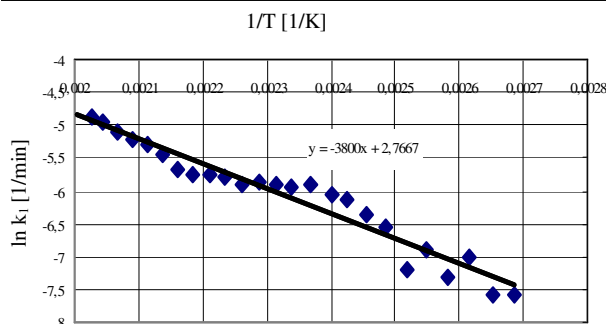
$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (10)$$

wartości współczynników ln A oraz E_A/R wyznaczamy metodą najmniejszych kwadratów.

Jeżeli założymy wzór na linię trendu y = ax + b to współczynniki obliczamy ze wzorów:

$$E_A = \frac{a \cdot 8,31451}{1000} \quad \text{kJ/mol} \quad (11)$$

$$A = \exp(b) \quad \text{1/min} \quad (12)$$



Rys. 4. Przykładowe równanie linii trendu dla wyznaczenia doświadczalnej energii aktywacji i czynnika częstości w reaktorze o zawartości platyny $2\text{g}/\text{dm}^3$

Fig. 4. Examples of the trend line equation for determining the experimental activation energy and the factor rate in the reactor containing platinum $2\text{g}/\text{dm}^3$

Dla reaktora o zawartości platyny $2\text{g}/\text{dm}^3$ doświadczalna energia aktywacji reakcji zasadniczej wynosi $E_A = 31,6$ [kJ/mol], natomiast czynnik częstości $A = 15,91$ [1/min].

Wyznaczenie energii aktywacji i czynnika częstości pozwala na porównywanie skuteczności działania reaktorów o różnej zawartości platyny. Umożliwia to dobór najbardziej optymalnego reaktora dla danego typu silnika.

Bibliography/Literatura

- [1] J. Merkisz: Ekologiczne problemy silników spalinowych. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej. Poznań 1998.
- [2] Klein H., Lopp S., Lox E., Kawanami M., Horiuchi M.: Hydrocarbons DeNO_x Catalysis-System Development for Diesel Passenger Cars and Truck. Society of Automotive Engineers: 1999-01-0109.
- [3] Kharas K.C.C, Bailey O.H., Vuichard J.: Improvements in Intimately Coupled Diesel Hydrocarbon Adsorber/Lean NO_x Catalysis Leading to Durable Euro 3 Performance. Society of Automotive Engineers: 982603 (1998).
- [4] Peters A. et al.: Catalytic NO_x Reduction on a Passenger Car Diesel Common Rali Engine. SAE Paper No. 980191, SAE International Warrendale, PA, 1998.
- [5] Kharas K. C. Miller M. J. Yan J. Y.: Analyses of System Factors Affecting Perfomance in Lean NO_x Catalysis. 2. The Deleterious Role of Parasitic Homogeneous Hydrocarbon Oxidation on the Performance of High Temperature Lean NO_x Catalysts. SAE Paper No. 982604, SAE International, Warrendale, PA, 1998.
- [6] W. Ufnalski, K. Mądry.: Excel dla chemików i nie tylko. Wydawnictwa Naukowo Techniczne. 2000.

Mr Kruczyński Stanisław W., DSc., MEng.
– Professor in the Faculty of Automotive and Construction Machinery Engineering at Warsaw University of Technology.

Dr hab. inż. Stanisław W. Kruczyński – profesor na Wydziale SIMR Politechniki Warszawskiej.

Mr Kamela Wojciech MEng. – Faculty of Automotive and Construction Machinery Engineering at Warsaw University of Technology.

Mgr inż. Wojciech Kamela – Wydział SIMR Politechniki Warszawskiej.

Mr Hofman Paweł MEng. – Mechanical Engineering at Radom University of Technology.

Mgr inż. Paweł Hofman – Wydział Mechaniczny Politechniki Radomskiej.