

## Spectral analysis of deposits from a catalytic converter of diesel engine

*Abstract: The article presents the issue of deposit formation in a catalytic converter on diesel engine resulting from the use of diesel oil with biocomponents as a modern fuel to power diesel engines. Analysis was performed in a certified laboratory by means of energy dispersive X-ray fluorescence and infrared spectroscopy methods. The aim of this study was to determine the influence of diesel oil with biocomponents used as a modern fuel to power diesel engines on the formation of deposits in the catalytic converter. The inference focused on the analysis of the content of unoxidised organic ingredients precipitated in the catalytic converter. The subject of the study was the catalytic converter of engine 2.0HD with a documented process of operating, servicing and the information about fuel types.*

Key words: catalytic converter, X-ray fluorescence, infrared spectroscopy IR, biocomponents

### Analiza spektralna osadów pobranych z katalizatora silnika z zapłonem samoczynnym

*Streszczenie: W artykule zaprezentowano zagadnienie powstawania osadów w konwerterze katalitycznym (katalizatorze) silnika z ZS w wyniku stosowania oleju napędowego z udziałem biokomponentów jako współczesnego paliwa do zasilania silników z ZS. Analizy przeprowadzono w certyfikowanym laboratorium z wykorzystaniem metod fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii oraz metod spektroskopii w podczerwieni. Celem prowadzonych badań było określenie wpływu stosowania oleju napędowego z udziałem biokomponentów jako współczesnego paliwa do zasilania silników z ZS na proces tworzenia się osadów w katalizatorze silnika z ZS. Wnioskowanie ukierunkowano na ocenę zawartości wytrąconych w katalizatorze składników nieutlenionych pochodzenia organicznego. Przedmiotem badań był katalizator spalin silnika 2.0HDI z udokumentowanym procesem eksploatacji, przeglądów technicznych i stosowanych rodzajów paliw.*

Słowa kluczowe: konwerter katalityczny, fluorescencja rentgenowska, spektroskopia w podczerwieni IR, biokomponenty

### Wstęp

Obecnie zaznacza się rozwój badań nad procesem katalizy spalin silników wraz z doskonaleniem konstrukcji filtrów cząstek stałych DPF (Diesel Particulate Filter) na tle optymalizacji pakietów uszlachetniaczy paliwa [6, 9]. Konieczne jest dalsze prowadzenie badań nad zagadnieniami modyfikacji procesu spalania jak również w zakresie poprawy cech fizyko-chemicznych biopaliw. Pod tym względem obiecujące są systemy polepszające sterowanie składu mieszaniny palnej wraz z kontrolą procesu spalania z udziałem systemów recyrkulacji spalin. Eksperymenty badawcze obejmują ponadto selektywne komponowanie paliw z biopaliwami wraz z dobranymi pakietami uszlachetniaczy. Cząstki stałe powstające w wyniku silnikowe-

go spalania paliw są efektem miejscowego niezupełnego i niecałkowitego spalania paliwa, prowadząc do powstania węgla i tworzenia aglomeratów o różnej wielkości. Średnica pojedynczej cząstki sadzy waha się od 0,01-0,05  $\mu\text{m}$ , przy czym w strumieniu spalin mogą występować ich zlepki przyjmujące średnicę nawet do 1  $\mu\text{m}$  [4].

Badania porównawcze emisji toksycznych składników spalin silnika AD3.152 UR zasilanego ON i biopaliwami B10, B20, B30 wykazały znaczne obniżenie emisji HC, CO w przypadku stosowania biopaliw B10 i B20 oraz zdecydowanie niższy stopień zadymienia spalin, przy czym zaobserwowano znaczny wzrost poziomu emisji  $\text{NO}_x$  [2, 8].

Prezentowane są różnorodne innowacje wprowadzania nowych materiałów oraz technologii w zakresie dostosowania konwerterów katalitycznych (katalizatorów) silnika z ZS do wymogów współ-

---

czesnego rynku paliwowego, przy wzrastającym udziale biokomponentów FAME.

Paliwo FAME różni się od ON przede wszystkim budową chemiczną, składem frakcyjnym, lepkością, masą molową oraz zawartością siarki i tlenu. Konfiguracja wtrysku paliwa w silnikach z ZS oraz optymalizacja procesu spalania wyznaczają określone wymagania jakościowe w stosunku do tych paliw. Uzyskanie wysokiej jakości paliwa FAME zależy przede wszystkim od użytego surowca, wstępnego oczyszczenia, przebiegu procesu transestryfikacji oraz zastosowanego pakietu dodatków uszlachetniających takich jak np. depresatory, antyoksydanty, biocydy. Im wyższa jakość procesu transestryfikacji, bez pozostawiania cząsteczek wyższych kwasów tłuszczowych tym lepsza jakość FAME. Dodatkowo estry nie powinny zawierać resztek metanolu, który zwiększa ryzyko zatarcia elementów roboczych aparatury paliwowej. Skład chemiczny biopaliwa w dużej mierze decyduje o skłonności do tworzenia się osadów wokół otworów wylotowych rozpylaczy. Obecność kwasów linolowego i linolenowego prowadzi do procesów utleniania i polimeryzacji biopaliwa. Wyższe kwasy tłuszczowe mają znaczący wpływ na pracę katalizatora, gdyż wysoka zawartość kwasów nienasyconych powoduje wzrost emisji sadzy. Dodatkowo oleje niskiej jakości mogą zawierać więcej zanieczyszczeń, takich jak wolne kwasy tłuszczowe, fosfolipidy, barwniki, wodę.

Fizyko-chemiczne właściwości FAME ulegają niekorzystnym przemianom podczas przechowywania biopaliw w warunkach wysokiej temperatury, wilgotności wraz z oddziaływaniem oświetlenia. Procesy starzenia estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych przebiegają zdecydowanie szybciej w stosunku do ON [1].

## 1. Cel i zakres prac badawczych

Intensywność uszkodzeń katalizatorów stosowanych w silnikach z ZS i ich częsta wymiana w ASO wskazuje na potrzebę prowadzenia badań nad przyczynami tego stanu. Główny problem dotyczy pojazdów eksploatowanych uprzednio na ON i przejściu na obecne warunki zasilania paliwami z udziałem biokomponentów na poziomie 5,75%. Pojawia się zatem problem oceny zdolności regeneracyjnej katalizatora przy dalszej eksploatacji na ON z udziałem FAME. Przeprowadzona analiza osadów zalegających powierzchniowo katalityczne przebiegała łącznie z oceną efektywności dopalania cząstek stałych gromadzonych w filtrze DPF. Stosowanie dodatku do paliwa (Eloys DPX42), obniżającego normalną temperaturę spalania cząstek stałych do 450°C, skutkowało obecnością związków ceru w osadzie stałym filtra DPF.

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu stosowania ON z udziałem biokomponen-

tów jako współczesnego paliwa do zasilania silników z ZS na proces tworzenia się osadów w katalizatorze silnika z ZS. Wnioskowanie ukierunkowano głównie na ocenę zawartości wytrąconych w katalizatorze składników nieutlenionych pochodzenia organicznego. Przedmiotem badań był katalizator spalin samochodu z silnikiem 2.0HDI. Pojazd posiadał udokumentowany proces eksploatacji oraz pełny rejestr tankowania paliwa wyłącznie w sieci wybranego dystrybutora paliw (dla przebiegu ponad 30 000km).

Zagadnienia te przekładają się na zasadniczą problematykę eksploatacyjną użytkowników współczesnych silników z ZS przy zakładanym wzroście procentowego udziału dodatków FAME do ON [1]. Zagadnienie praktyczne prowadzonych badań stanowić ma odpowiedź na zasadnicze pytanie: czy nie nastąpi przyspieszenie stanu awaryjności katalizatora przy obecnym udziale dodatków FAME.

## 2. Metodyka badań

Po wymontowaniu katalizatora z pojazdu obudowa została rozcięta a ceramiczny monolit ostrożnie wyjęto tak aby nie uszkodzić struktury widocznych osadów na fot.1. Osady zostały pobrane do jałowego pojemnika celem wykonania programowych analiz. Następnym etapem było odcięcie „plastra” ze strefy czołowej i tylnej katalizatora, w celu dokonania ekstrakcji heksanem związków nieutlenionych.

Etapy badań katalizatora wymontowanego z pojazdu obejmowały:

- pobranie próbek osadów ze strefy czołowej i środkowej kanalików oraz wykonanie analizy metodą absorpcji rentgenowskiej z dyspersją energii a także wykonanie analizy chemicznej metodą absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni,
- pobranie ekstraktu z plastra wyciętego ze strefy czołowej i tylnej katalizatora a następnie wykonanie analizy metodą absorpcji rentgenowskiej z dyspersją energii oraz wykonanie analizy chemicznej metodą absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni.

Oznaczenie składu chemicznego osadów pobranych ze struktury katalitycznej przeprowadzono z wykorzystaniem aparatury Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Widma fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii XRF ED rejestrowane były na aparacie ED 2000 firmy Oxford Instruments, natomiast widma w podczerwieni IR (FTIR) zarejestrowano na aparacie FTS 175 firmy BIO-RAD.



Rys.1. Osady zalegające wlotową stronę katalizatora

Źródło: Dokumentacja fotograficzna prac badawczych Katedry Inżynierii Mechanicznej i Agrofizyki, UR w Krakowie.

W dziedzinie technik analitycznych wykorzystywane są metody absorpcji rentgenowskiej. Jest to absorpcyjna metoda spektroskopii atomowej pozwalająca na rejestrowanie i dokonanie analiz efektów oddziaływania promieniowania rentgenowskiego na materię. Promieniowanie Rtg pozwala na ilościową i jakościową analizę składu chemicznego badanej substancji. Służą do tego celu metody związane z rentgenowską analizą fluorescencyjną z dyspersją energii (EDXRF). Zjawisko rozpraszania wiązki promieni jest wynikiem wzbudzenia przez fale elektromagnetyczne drgań zewnętrznych elektronów atomów badanej substancji. Drgające elektrony stają się źródłem wtórnych fal (o tej samej długości co fala padająca), ulegających interferencji. Identyfikacja składu badanej materii ma podłoże w rozpraszaniu spójnym lub koherentnym [10].

Obecnie powszechnie stosowana jest również metoda absorpcyjna spektroskopii IR pozwalająca

na otrzymywanie widm oscylacyjnych, stanowiąc praktyczną metodę stosowaną w badaniu wiązań wodorowych. Przy pomocy spektroskopii IR można ustalić obecność określonych grup funkcyjnych w analizowanym związku. Metodą komplementarną do spektroskopii IR jest spektroskopia Ramana. Promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu IR ma częstotliwość zbliżoną do częstotliwości drgań cząsteczek. Ponieważ energia ta jest skwantowana, absorbowane jest tylko promieniowanie o pewnych określonych energiach, charakterystycznych dla grup funkcyjnych wykonujących drgania. Dzięki temu, wartości częstości drgań charakterystycznych mają reprezentatywny charakter, co umożliwia ustalenie grupy funkcyjnej występującej w analizowanej próbce. Zastosowanie bazy danych z wykazem liczby falowej przyporządkowanej do związków chemicznych pozwala na dokonanie identyfikacji tych związków w badanej próbce. Ponadto dostępne są tablice ułatwiające analizę składu badanych próbek [3].

Dla potrzeb identyfikacji osadów w katalizatorze z obszaru grupy estrowej reprezentatywne są relacje grup karbonylowych C=O (alifatyczne) z odpowiadającym im pasmem w obszarze liczby falowej  $1750-1735\text{ cm}^{-1}$ . Również grupy  $\alpha$ ,  $\beta$  (nienasycone) wykazują absorpcję C=O w zakresie  $1730-1715\text{ cm}^{-1}$ . Grupy z wiązaniami C-O (rozciągające) pojawiają się jako dwa lub więcej pasma w obszarze liczby falowej  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ .

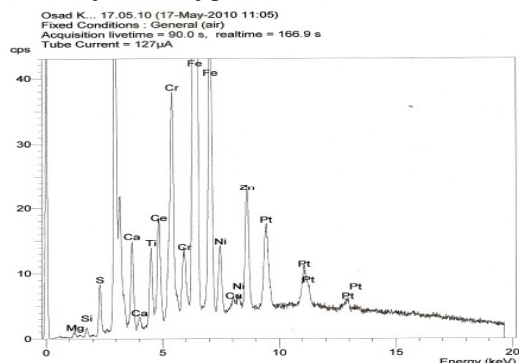
Identyfikacja grupy kwasów karboksylowych jest zwykle problematyczna, gdyż rejestrowane są one w szerokim paśmie O-H (rozciągające), które nakłada się z pasmem C-H (rozciągające). Powodem występowania szerokiego pasma O-H w kwasach karboksylowych jest to, że często kwasy te występują w postaci dimerów połączonych wiązaniami wodorowymi. Absorpcja rozciągającego C-O pojawia się w zakresie  $1300-1210\text{ cm}^{-1}$ , natomiast strefy zginające O-H występują w obszarze liczby falowej  $1440-1395\text{ cm}^{-1}$  oraz  $950-910\text{ cm}^{-1}$ .

Obecnie stosuje się uproszczoną metodę pomiarową polegającą na kierowaniu wiązki promieniowania, w której występują jednocześnie wszystkie długości fali z zakresu IR. Po przejściu tej wiązki przez próbkę interferuje się ją z wiązką z tego samego źródła, która nie przeniknęła przez próbkę. Uzyskane widmo "ekstrahuje się", stosując transformację Fouriera dla zarejestrowanego widma interferencyjnego [10]. Technikę tę określa się skrótem FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

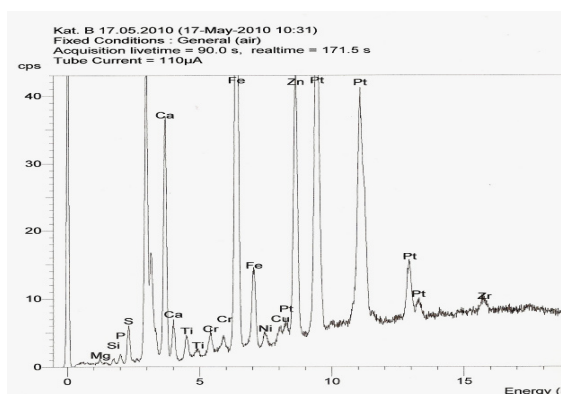
### 3. Analiza wyników badań

W wyniku przeprowadzenia badań laboratoryjnych uzyskano zapis widma fluorescencji dla pierwiastków występujących w osadzie stałym katalizatora stosując metodę spektroskopii dla promienio-

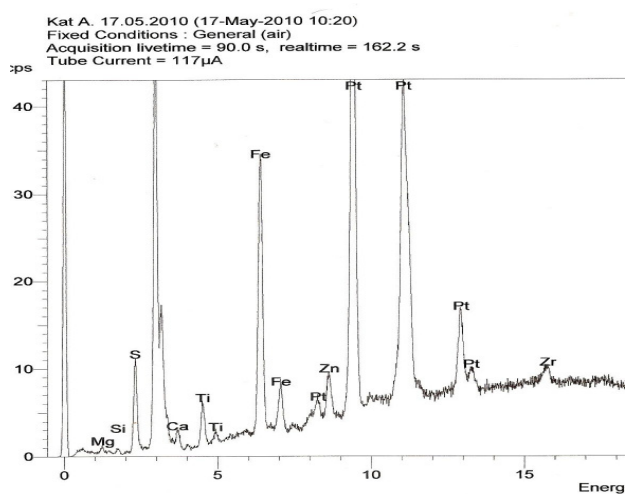
wania rentgenowskiego z dyspersją energii. Przykłady zapisanego widma zamieszczono na rys.2, 3 i 4. Próbki były wystawione na akwizycję promieniowania przez czas 90s. Rzeczywisty czas całkowity pomiaru wyniósł od 150 do 171s w zależności od rodzaju badanej próbki.



Rys.2. Widmo fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii dla osadu pobranego z kanałków od strony czołowej katalizatora



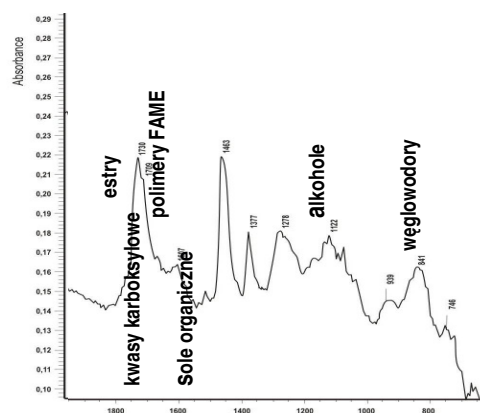
Rys. 3. Widmo fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii dla osadu pobranego z „plastra” wyciętego ze strefy czołowej katalizatora



Rys. 4. Widmo fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii dla osadu pobranego z „plastra” wyciętego z tylnej strefy katalizatora

Widmo fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii dla osadu pobranego z kanałków katalizatora wykazuje zróżnicowany poziom składu chemicznego osadu na kierunku przepływu spalin. Zaobserwowano głównie pierwiastki: Fe, Zn, Pt, Cr, Ni, Ca, S, P, Ce - stanowiące skład warstwy zalegającej kanałki oraz pozostałości po stosowanych pakietach uszlachetniaczy do paliw. Wyróżniającym się składnikiem widma, który zaznacza wysokie wartości w skali odniesienia jest fragment odpowiadający przedziałowi energetycznemu żelaza. Zwykle depresatory jako składniki pakietu dodatków do biopaliw zawierają jony żelaza [5]. Rozróżnienia przyczyn znacznej ekspozycji widmowej żelaza można dokonać na podstawie porównania udziału żelaza w osadzie kanałowym w stosunku do udziału w materiale pobranym w formie plastrów. Dodatkowo można zasugerować utlenianie (korozję) żelaza będącego szkieletem monolitu warstwy katalitycznej w postaci stalowej siatki, na którą nałożona jest ceramiczna struktura. Nośnik wykonany jako monolit ceramiczny uzyskuje się w procesie ekstruzji krzemianu magnezowo-glinowego lub karborundu. Warstwę pośrednią katalizatora ceramicznego stanowią tlenki aluminium, magnezu i związki krzemowe, które umożliwiają uzyskanie dużej powierzchni reaktywnej. Przedziały energetyczne widma wykazały ponadto udział siarki (S), która jest wynikiem zawartości tego pierwiastka w głównym składniku paliwa jakim jest ON, o znacznie większej zawartości tego pierwiastka w stosunku do FAME.

Analiza widmowa spektroskopii w podczerwieni po ekstrakcji próbki pobranej ze struktury absorpcyjnej katalizatora ukierunkowana została głównie na określenie udziału związków organicznych będących składnikiem osadów stałych. Przykład fragmentu widma spektroskopii w podczerwieni, który został wyodrębniony dla celów identyfikacji pozostałości dodatków estrowych do ON zamieszczono na rys.5.



Rys. 5. Fragment widma spektroskopii w podczerwieni po ekstrakcji próbki pobranej ze struktury absorpcyjnej katalizatora pozwalające

---

ocenić udział związków organicznych w osadzie filtra.

Źródło: Analizy wykonane w certyfikowanym laboratorium Instytutu Technologii Nafty i Gazu w Krakowie na zamówienie KIMiA UR w Krakowie.

Pasmo liczby falowej 1709-1730  $\text{cm}^{-1}$  wykazało udział grup karboksylowych C=O co wskazuje na udział polimerów FAME, których przyczyną są głównie dodatki stanowiące pakiety uszlachetniające biopaliwo FAME. Pozostałości nieopalonych grup estrowych identyfikowanych jako FAME zaznaczyły swą obecność w paśmie 1745  $\text{cm}^{-1}$ . Jednoznacznie można przypisać grupę kwasów karboksylowych COOH (C=O) do pasma 1709  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma liczby falowej 1728  $\text{cm}^{-1}$  wskazuje na grupy estrowe, ujawniając grupę z wiązaniem podwójnym tlenu, jednak o znacznie niższym udziale poziomu absorpcji w stosunku do grupy polimerów FAME.

## Wnioski

1. Analizy widma fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii w odniesieniu do wyznaczenia udziału pierwiastków tworzących osad w strukturze katalitycznej jak również zapis widma spektroskopii w podczerwieni wykonany po ekstrakcji próbki pobranej ze struktury kanalików wykazały udział związków organicznych w osadzie stałym zalegającym kanaliki katalizatora.
2. Stwierdzono występowanie wytrąconych składników nieutlenionych pochodzenia organicznego, powstałych w wyniku niecałkowitego spalania biopaliwa.
3. Pobrane próbki osadów ze strefy wlotowej i środkowej kanalików określiły zróżnicowany poziom składu chemicznego osadu na długości kanalików filtra. Głównym źródłem osadu estrowego są grupy polimerów FAME pochodzące głównie ze zróżnicowanych pakietów uszlachetniających stosowanych do produkcji biopaliw.
4. Wszystkie pozostałości stałe w kanalikach struktury przestrzennej katalizatora tworzą osad trudno usuwalny i przyczyniają się do stopniowej i przyspieszonej utraty sprawności katalizatora.

---

## Nomenclature/Skróty i oznaczenia

DPF (Diesel Particulate Filter)/filtr cząstek stałych  
FAME (Fatty Acid Methyl Esters/estry metylowe kwasów tłuszczowych  
ON – olej napędowy

B20 – mieszanina 20% (V/V) FAME i 80% (V/V) ON

---

## Bibliography/Literatura

- [1] Cieślowski B., Jakóbiec J.: *Modyfikacja właściwości użytkowych biopaliw w aspekcie zagadnień eksploatacyjnych pojazdów rolniczych..* Inżynieria Rolnicza, Nr 19 (88), 2010.
- [2] Jakóbiec J; Ambrozik A.: *Badania FAME w zakresie oceny właściwości fizykochemicznych i użytkowych.* III Konferencja Naukowa EKO-ENERGIA 2007, Akademia Rolnicza w Lublinie, Instytut Agrofizyki PAN – Lublin – Kraśnobród 2007.
- [3] Kęcki Z.: *Podstawy spektroskopii molekularnej.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [4] Kortylewski J.: *Spalanie paliwa.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
- [5] Matyschok H.: *Chemiczno-technologiczne aspekty procesu transestryfikacji olejów roślinnych i tłuszczów małowcząsteczkowymi alkoholami, głównie alkoholem metylowym.* Chemik, 2001, 10, 267-277.
- [6] Merkisz J.: *Emisja cząstek stałych przez silniki spalinowe o zapłonie samoczynnym. Wybrane zagadnienia.* Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej 1997.
- [7] PN-EN 14214: *Paliwa do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody.*
- [8] Rokosz U.: *Układy oczyszczania spalin i pokładowe systemy diagnostyczne samochodów* WKi Ł Warszawa 2007.
- [9] Sadlej J.: *Spektroskopia molekularna.* Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2002.

---

Mr Cieřlikowski Boguřlaw, DSc., DEng. – Photo of  
Professor . Autor 1

*Prof. dr hab. inř. Boguřlaw Cieřlikowski –  
profesor*