

Andrzej AMBROZIK\*

## Dezaktywacja trójfunkcyjnych reaktorów spalin i wybrane metody badań skuteczności ich działania

*W artykule przedstawiono warunki pracy i podstawowe procesy dezaktywacji trójfunkcyjnych reaktorów katalitycznych spalin. Scharakteryzowano metody ich diagnozowania z uwzględnieniem podziału na trzy grupy. Opisano stanowisko badawcze przeznaczone do badań reaktorów oraz graficznie przedstawiono wyniki badań konwersji szkodliwych składników spalin w katalizatorach platyna-rod i pallad-rod – nowych i po poddaniu ich procesowi starzenia.*

Słowa kluczowe: silnik spalinowy, reaktor katalityczny

### Deactivation of three-way catalytic converters and selected methods for investigating their efficiency

*The paper presents operating conditions and basic processes involved in the deactivation of three-way catalytic converters of exhaust gases. The methods of diagnosing three-way catalytic converters are characterised taking into account their differentiation into three groups. The research stand for catalytic converter tests is described. The results of investigations into the conversion of harmful components of exhaust gases are given in a graphic form. The catalytic converters experimented on are platinum-rhodium and palladium-rhodium, both new and aged ones.*

Key words: combustion engine, catalytic converter

#### 1. Wprowadzenie

Rozwój transportu samochodowego i powodowane nim zanieczyszczenia naturalnego środowiska człowieka spowodowały wprowadzenie ograniczeń emisji substancji toksycznych z silników spalinowych. Do najważniejszych z nich zaliczamy tlenek węgla, nieutlenione węglowodory i tlenki azotu. Obecnie powszechnie stosowanym sposobem ograniczania emisji tych substancji z silników o zapłonie iskrowym jest stosowanie trójfunkcyjnych reaktorów katalitycznych spalin współpracujących z elektronicznie sterowanymi wtryskowymi układami zasilania wykorzystującymi sygnał z czujnika tlenu do sterowania składem mieszanki palnej, który powinien odpowiadać składowi stechiometrycznemu.

Obowiązujące obecnie przepisy homologacyjne, zarówno europejskie, jak i amerykańskie, przewidują okres eksploatacji pojazdu, podczas którego emisja określona tymi przepisami nie zostanie przekroczona. Okres ten dla samochodów homologowanych w Europie wynosi 80 000 km, natomiast w USA, zgodnie z przepisami federalnymi i kalifornijskimi, wynosi 50 000 mil lub 5 lat, przy czym po 100 000 mil lub 10 latach eksploatacji pojazdu zwiększenie emisji wyżej wymienionych substancji toksycznych może być tylko niewielkie.

Długotrwałe i często ekstremalne warunki eksploatacji, stosowanie paliw różnej jakości, skomplikowana budowa i mała zawartość metali szlachetnych w warstwie katalitycznej powodują, że reaktory katalityczne spalin ulegają dezaktywacji, pogarszając tym samym właściwości ekologiczne pojazdu. Dlatego też powinny być one elementem ciągłego monitoringu w układzie diagnozującym eksploatację pojazdu. Za realizację diagnostyki elementów i podzespołów pojazdu odpowiedzialnych za emisję toksycznych składników spalin w USA odpowiedzialny jest system diagnostyki pokładowej OBD II (*On-Board Diagnostic II*) zaś w krajach UE

#### 1. Introduction

The development of motor vehicle transport and the resultant pollution of man's natural environment led to imposing limits on internal combustion engines emission of toxic substances. Carbon monoxide, unburned hydrocarbons and nitrogen oxides are the major poisonous compounds. At present, the means most commonly used to reduce the emission of those substances in spark ignition engines are three-way catalytic converters. They collaborate with electronically controlled fuel injection systems, which use the signal from oxygen sensor to control the composition of air-fuel mixture, which should correspond to the stoichiometric composition.

Certification regulations presently in force, both European and American, state that there is a vehicle operation period, during which the harmful combustion products emission cannot exceed a certain limit. For cars certified in Europe, the period corresponds to the mileage of 80 000 km. In the USA, in accordance with the Code of Federal Regulations and those binding in the State of California, it is 50,000 miles or 5 years, at the same time, after 100,000 miles or 10 years of a vehicle operation, there can be only a small increase in the emission of toxic substances.

Long lasting, often extreme service conditions, fuels of different, sometimes low, quality, a complex structure, a low content of noble metals in active surfaces lead to catalytic converters degradation, thus making the vehicles even more harmful to the environment. Therefore, they should be constantly monitored by the system diagnosing the vehicle operation. The active diagnosing of the vehicle parts and sub-assemblies responsible for the emission of exhaust gases toxic components is performed by OBD II (*On-Board Diagnostic II*) - in the USA and its equivalent in UE countries -

jego odpowiednik EOBD (*European On-Board Diagnostic*), wprowadzony jako wymóg stosowania w przepisach określonych normą EURO III i EURO IV [5].

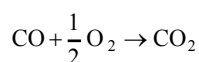
## 2. Warunki pracy trójfunkcyjnych reaktorów katalitycznych spalin i podstawowe reakcje chemiczne w nich zachodzące

Katalizator z nośnikiem metalowym lub ceramicznym, na którym naniesione są warstwy substancji katalizujących, umieszczony w obudowie metalowej zamocowany jest w układzie wylotowym silnika. Temperatura spalin dopływających do katalizatora wynosi od 300 do 400°C dla silnika o zapłonie iskrowym pracującym w warunkach biegu luzem i dochodzi do 900°C przy jego pracy pod pełnym obciążeniem.

Wydatek przepływających spalin przez układ wylotowy silnika zależy od warunków jego pracy (obciążenie, prędkość obrotowa wału korbowego) i wynosi od 10 do 150 m<sup>3</sup>/h. W zależności od wartości współczynnika nadmiaru powietrza mieszanki doprowadzanej do silnika, spaliny wylotowe mogą zawierać nadwyżkę tlenu (spalanie mieszanek ubogich) lub dużą ilość tlenku węgla (spalanie mieszanek bogatych). Spaliny silnika o zapłonie iskrowym stanowią mieszaninę gazów, która zawiera trzy następujące rodzaje związków chemicznych [3]:

- Związki chemiczne o działaniu utleniającym:
  - tlen: 0,2 do 2% objętości,
  - tlenki azotu: NO (0,01 do 0,4%), NO<sub>2</sub> (< 100 ppm).
- Związki chemiczne o działaniu redukującym:
  - tlenek węgla: 0,1 do 6%,
  - wodór: 0,5 do 2%,
  - węglowodory: 0,5 do 1% (głównie węglowodory i ich częściowo utlenione produkty np. aldehydy, alkohole etc.).
- Inne związki chemiczne:
  - azot: 70 do 75%,
  - para wodna: 10 do 12%,
  - dwutlenek węgla: 10 do 13,5%,
  - dwutlenek siarki: do 60 ppm,
  - śladowe ilości związków dodawanych zwykle do paliwa i smarów, które odpowiedzialne są za dezaktywację katalizatora.

W przypadku spalania mieszanek ubogich (nadwyżka tlenu w spalinach) utlenianie CO na CO<sub>2</sub> zachodzi według reakcji:



Utlenianie CO za pomocą tlenu przebiegać może według czterech podstawowych faz obejmujących: adsorpcję CO i O<sub>2</sub> w postaci gazu, reakcję adsorbowanego tlenu i tlenku węgla na powstanie CO<sub>2</sub> w postaci gazu oraz reakcję adsorbowanego tlenu z gazowym tlenkiem węgla prowadzącą do powstania CO<sub>2</sub> w postaci gazu.

W przypadku spalania mieszanki bogatej ( $\lambda < 1$ ) następuje wysoka wartość adsorpcji CO na metalach szlachetnych, która stanowić może przeszkodę dla reakcji utleniania. Temperatura rozpoczęcia zjawiska desorpcji CO, w następstwie której następuje uwolnienie dostępu tlenu, musi mieć

EOBD (*European On-Board Diagnostic*) [5]. Standards EURO III and EURO IV impose the requirement to use EOBD.

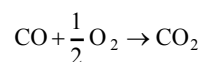
## 2. Operating conditions for three-way catalytic converters and basic chemical reactions proceeding in them

The catalytic converter with a metal or ceramic support structure, on which the layers of catalytic substance are deposited, is installed, in a metal casing, at a suitable site in the engine exhaust output. The temperature of exhaust gases flowing into the catalytic converter ranges 300–400°C for a spark ignition engine in idle running and amounts to 900°C with engine under full load.

The expenditure of exhaust gases flowing through the engine exhaust system depends on its operating conditions (load, crankshaft rotational velocity) and ranges 10–150m<sup>3</sup>/h. Depending on the value of the coefficient of the excess air in the mixture admitted to the engine, exhaust gases may contain the surplus of oxygen (weak mixture combustion) or a large amount of carbon monoxide (over-rich mixture combustion). Exhaust gases of a spark ignition engine are a mixture containing the following three kinds of chemical compounds [3]:

- Oxidising chemical compounds:
  - oxygen: 0.2–2% volume,
  - nitrogen oxides: NO (0.01 to 0.4%), NO<sub>2</sub> (< 100 ppm).
- Reducing chemical compounds:
  - carbon monoxide: 0.1–6%,
  - hydrogen: 0.5–2%,
  - hydrocarbons: 0.5–1% (mainly hydrocarbons and their partially oxidised products, e.g. aldehydes, alcohols, etc.).
- Other chemical compounds:
  - nitrogen: 70–75%,
  - water vapour: 10–12%,
  - carbon dioxide: 10–13.5%,
  - sulphur dioxide: up to 60 ppm,
  - trace amounts of compounds usually added to fuel and lubricants, responsible for catalytic converter deactivation.

When weak mixtures are burnt (oxygen surplus in exhaust gases), CO oxidation to CO<sub>2</sub> takes place in accordance with the reaction:

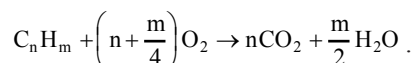


CO oxidation with oxygen can proceed here covering the four basic phases: CO and O<sub>2</sub> adsorption in the form of a gas, adsorbed oxygen and carbon monoxide reaction to CO<sub>2</sub> formation in gaseous form and adsorbed oxygen reaction with gaseous carbon monoxide leading to gaseous CO<sub>2</sub> formation.

When over-rich mixtures are burnt ( $\lambda < 1$ ), there occurs a high value of CO adsorption on noble metals, which might be an obstacle to oxidation reaction. The temperature of the incipience of CO desorption, the result of which is the release of oxygen admission, must be ranging 100°C–200°C. Under such conditions oxygen dissociation occurs and the

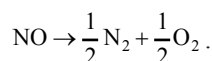
wartość zawartą w przedziale od 100°C do 200°C. W warunkach tych następuje dysocjacja tlenu i rozpoczyna się reakcja powstawania dwutlenku węgla. Realizacja tych katalitycznych reakcji utleniania powoduje zmniejszenie zawartości tlenu węgla w spalinach.

W przypadku zastosowania katalizatora platynowego lub palladowego największą prędkość utleniania CO na CO<sub>2</sub> osiąga się przy temperaturze wynoszącej około 250°C. Reakcję katalitycznego utleniania węglowodorów w stechiometrycznej mieszance palnej, w postaci ogólnej można zapisać:



Reakcję utleniania węglowodorów przedstawić można podobnie do wcześniej opisanej reakcji utleniania tlenu węgla.

Z wyjątkiem wysokich temperatur, cząsteczka NO nie znajduje się w warunkach równowagi. Dlatego też następuje rozpad tlenu azotu zgodnie z reakcją:



Częściowa dysocjacja adsorbowanych cząsteczek NO oraz dysocjacja i mocna adsorpcja produktów pośrednich reakcji na powierzchni katalitycznej, jak również warunki termiczne oraz obecność katalizatora czy też desorpcja tlenu powodują, że endotermiczna reakcja dysocjacji NO zachodzi w sposób bardzo trudny.

Zapewnieniu odpowiedniej aktywności katalitycznej redukcji NO w spalinach towarzyszy zwiększenie temperatury oraz obecność substancji redukujących w spalinach. Szczególnie istotnym jest tutaj wodór powstający w wyniku reformowania pary wodnej i CO (reakcja gazu wodnego *water shift*) katalizowanej na przykład przez NiO lub CeO<sub>2</sub> [2].

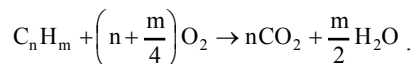
Utlenianie redukujących NO substancji: CO, HC i H<sub>2</sub> zachodzi przy rywalizacji między tlenem powstałym w wyniku dysocjacji NO i cząstek tlenu znajdujących się w spalinach. Należy tu zaznaczyć, że obecnie niemożliwa jest całkowita eliminacja NO w spalinach mieszanek ubogich za pomocą dostępnych dzisiaj katalizatorów.

W zakończeniu tego punktu należy wspomnieć, że minimalna temperatura jaką musi osiągnąć katalizator aby mógł rozpocząć działanie wynosi od 200 do 300°C. Okres czasu, jaki upływa do chwili osiągnięcia przez katalizator wartości temperatury z tego zakresu i aby mógł rozpocząć efektywne działanie, zależy od:

- własności reaktora katalitycznego: jego budowy i stanu technicznego ocenianego ilością magazynowanego w nim tlenu, zaawansowania procesu starzenia oraz ilości obcych związków chemicznych (substancji) znajdujących się na powierzchni katalizującej,
- składu spalin dopływających do katalizatora,
- temperatury spalin wypływających z cylindra i przepływających przez reaktor katalityczny, która zależy od warunków i parametrów pracy silnika, szczególnie współczynnika nadmiaru powietrza i ustawienia kąta wyprzedzenia zapłonu,

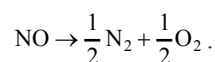
reakcji utleniania dwutlenku węgla. Realizacja tych katalitycznych reakcji utleniania powoduje zmniejszenie zawartości tlenu węgla w spalinach.

Jeżeli platynowy lub palladowy katalizator jest używany, najwyższy stopień utleniania CO do CO<sub>2</sub> jest osiągnięty przy temperaturze ok. 250°C. Reakcja katalitycznego utleniania węglowodorów w stechiometrycznej mieszance powietrze-paliwo może być zapisana w ogólnej postaci:



Reakcja utleniania węglowodorów może być przedstawiona w sposób podobny do opisanego wcześniej utleniania tlenu węgla.

Wyjątkiem są wysokie temperatury, w których NO nie znajduje się w stanie równowagi. Dlatego też następuje rozkład NO zgodnie z reakcją:



Parcialna dysocjacja adsorbowanych cząsteczek NO oraz dysocjacja i mocna adsorpcja produktów pośrednich reakcji na powierzchni katalitycznej, jak również warunki termiczne oraz obecność katalizatora czy też desorpcja tlenu powodują, że endotermiczna reakcja dysocjacji NO zachodzi w sposób bardzo trudny.

Zapewnieniu odpowiedniej aktywności katalitycznej redukcji NO w spalinach towarzyszy zwiększenie temperatury oraz obecność substancji redukujących w spalinach. Szczególnie istotnym jest tutaj wodór powstający w wyniku reformowania pary wodnej i CO (reakcja gazu wodnego *water shift*) katalizowanej na przykład przez NiO lub CeO<sub>2</sub> [2].

Utlenianie redukujących NO substancji: CO, HC i H<sub>2</sub> zachodzi przy rywalizacji między tlenem powstałym w wyniku dysocjacji NO i cząstek tlenu znajdujących się w spalinach. Należy tu zaznaczyć, że obecnie niemożliwa jest całkowita eliminacja NO w spalinach mieszanek ubogich za pomocą dostępnych dzisiaj katalizatorów.

W zakończeniu tego punktu należy wspomnieć, że minimalna temperatura jaką musi osiągnąć katalizator aby mógł rozpocząć działanie wynosi od 200 do 300°C. Okres czasu, jaki upływa do chwili osiągnięcia przez katalizator wartości temperatury z tego zakresu i aby mógł rozpocząć efektywne działanie, zależy od:

- własności reaktora katalitycznego: jego budowy i stanu technicznego ocenianego ilością magazynowanego w nim tlenu, zaawansowania procesu starzenia oraz ilości obcych związków chemicznych (substancji) znajdujących się na powierzchni katalizującej,
- składu spalin dopływających do katalizatora,
- temperatury spalin wypływających z cylindra i przepływających przez reaktor katalityczny, która zależy od warunków i parametrów pracy silnika, szczególnie współczynnika nadmiaru powietrza i ustawienia kąta wyprzedzenia zapłonu,

- miejsca usytuowania reaktora katalitycznego w układzie wylotowym silnika, jego wymiarów geometrycznych i jego charakterystyk.

### 3. Dezaktywacja trójfunkcyjnych reaktorów katalitycznych spalin

Obok zewnętrznych oddziaływań powodujących wadliwe działanie reaktora katalitycznego (odłączenia czujnika tlenu, wypadanie zapłonów, nadmierne zużycie oleju) istnieje kilka innych przyczyn powodujących po pewnym czasie pogorszenie się jego funkcjonowania.

Podstawowym zjawiskiem powodującym coraz mniejszą skuteczność działania reaktora katalitycznego są procesy jego dezaktywacji, które podzielić możemy na:

- dezaktywację termiczną: spiekanie (redispersja), tworzenie się stopów, zmiany strukturalne zachodzące na powierzchni katalizatora, wzajemne oddziaływanie między metalem nieszlachetnym, a alkaicznym, wzajemne oddziaływanie między metalami lub tlenkami a nośnikiem, utlenianie stopów czy też parowanie metali;
- dezaktywacja chemiczna: adsorpcja lub zachodzenie nieodwracalnych reakcji na powierzchni katalizatora tzw. „zatrucie katalizatora”, kompetytywna i odwracalna adsorpcja prekursorów trucizn, przemiany powierzchni katalizatora spowodowane „truciznami” oraz fizyczne i chemiczne zatykanie porów nośnika katalizatora utrudniające dostęp spalin do substancji katalitycznej;
- dezaktywacja mechaniczna: zanieczyszczenia osadami węgla (koksowanie), szok termiczny, ścieranie i inne fizyczne uszkodzenia warstwy katalitycznej.

Przy prawidłowo zamontowanym reaktorze katalitycznym i poprawnej regulacji silnika spalinowego, różne zanieczyszczenia i małe usterki mechaniczne nie wpływają w sposób istotny na skuteczność jego działania. Większe znaczenie w tym aspekcie odgrywają czynniki powodujące dezaktywację termiczną i chemiczną.

Jednym z najważniejszych czynników niszczących reaktor katalityczny jest spiekanie i utlenianie (tworzenie tlenku rodu na powierzchni układów platynowo-rodowych oraz tlenku palladu na układach palladowo-rodowych), których intensywność zachodzenia zależy od temperatury katalizatora. Tlenek rodu powstający na skutek utleniania metalu, częściowo wnika w siatkę krystaliczną tlenku glinu powodując wzrost współczynnika masy układu wyrażonego stosunkiem Pt/Rh i zmieniający się od 5,5 do 12 [1].

Dezaktywacja katalizatora powodowana spiekaniem, powoduje zmniejszenie aktywnej powierzchni reaktora katalitycznego. Eksploatacja katalizatora w zakresie temperatur od 900 do 1000°C powoduje przyspieszone spiekanie i zmniejszenie aktywnej powierzchni katalizatora z 22,3 do 14,6 m<sup>2</sup>/g [1].

Zachowaniu wysokiej aktywności utleniania tlenku węgla i węglowodorów sprzyja trzykrotne zwiększenie zawartości tlenku ceru w nośniku katalizatora. Należy tutaj nadmienić, że cer i inne lantanowce, które wprowadzane są między warstwy fazy g tlenku glinu powodują spowalnianie przejścia tlenku glinu z fazy g w fazę a. Oznacza to przejście sześciennego układu krystalograficznego w układ ośmiościenny

pipe, the catalytic converter geometrical dimensions and its characteristics.

### 3. Deactivation of three-way catalytic converters

Apart from external factors, which make the catalytic converter become ineffective (disconnected oxygen sensor, ignition falling out, excessive oil consumption), there are a number of other reasons hampering the catalytic converter performance after a certain period of time.

The basic phenomena lowering the catalytic converter effectiveness are its deactivation processes, which can be differentiated into:

- thermal deactivation: sintering (redispersion), alloy formation, structural changes taking place on the catalyst surface, interaction between base and alkali metals, interaction between metals or oxides and supports, alloy oxidation or metal evaporation;
- chemical deactivation: adsorption or irreversible reactions taking place on the catalyst surface, the so-called catalyst “poisoning”, competitive and reversible absorption of poison precursors, changes in the catalyst surface caused by “poisons” as well as physical and chemical clogging of support pores, which impedes exhaust gases access to the catalytic substance;
- mechanical deactivation: contamination with carbon deposits (coking), thermal shock, abrasion and other physical damage to the catalytic layer.

When the catalytic converter is correctly installed and the internal combustion engine is properly tuned up, different impurities or small mechanical malfunctions do not significantly affect the catalytic converter efficiency. The factors causing thermal or chemical deactivation definitely have more adverse effect on its performance.

One of the most harmful factors is sintering and oxidation (the formation of rhodium oxide on the surface of platinum-rhodium structures and palladium oxide on palladium-rhodium ones), the intensity of the rate of which depends on the catalytic converter temperature. Rhodium oxide resulting from metal oxidation, partially penetrates alumina crystalline lattice, which leads to the increase in the mass coefficient of the system expressed by Pt/Rh ratio and ranging 5.5–12 [1].

The catalytic converter deactivation involved in sintering causes the diminishing of the catalyst active surface. The service of the catalytic converter in the temperature range 900–1000°C leads to accelerated sintering and produces a decrease in the catalytic converter surface from 22.3 to 14.6 m<sup>2</sup>/g [1].

Tripled cerium oxide content in the catalytic converter support contributes towards maintaining high activity of oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons. It should be remembered that cerium and other lanthanides, entering between the layers of alumina g phase, moderate the transformation of aluminium oxide from g phase to a phase. That means the transformation of cubic crystallographic system to the octahedral one (an increase in density and a decrease in volume occurs then). Different forms of thermal deactivation are presented in Table 1.



(następuje wówczas wzrost gęstości i zmniejszenie objętości). Różne formy dezaktywacji termicznej katalizatora przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. Procesy fizyko-chemiczne występujące podczas starzenia katalizatorów [1]

Temperatura [°C]	Mechanizm niszczenia
1300	przeniana kordierytu w mullit
1200	utrata nośnika
1000-1100	utlenianie stopów platyny i rod
900-1000	przeniana faz tlenków glinu $\gamma \rightarrow \alpha$
900	utlenianie stopów platyny i palladu
800-900	spiekanie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
700-800	redukcja stopów platyna-rod i platyna-pallad
700	spiekanie platyny
600-700	reakcje między rodem i $\text{Al}_2\text{O}_3$
600	reakcje między niklem i $\text{Al}_2\text{O}_3$

Dezaktywacja chemiczna katalizatorów zachodzi na skutek ich oddziaływania z różnymi substancjami zawartymi w paliwie (Pb, S, halogenki) lub w smarach (P, Ca, Zn, B). Dezaktywację tę podzielić można na dwie kategorie:

- zatrucie selektywne,
- zatrucie nieselektywne.

Zatrucie selektywne następuje, gdy składniki spalin wybiórczo reagują z konkretną substancją katalizującą i powodują blokadę dostępu do jej centr aktywnych. Na przykład  $\text{SO}_3$  reaguje z nośnikiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tworząc  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , który niszczy strukturę katalizatora.

Zatrucie nieselektywne powodowane jest wieloma czynnikami, między innymi gromadzeniem się niepożądanych substancji na nośniku, jak i substancji katalitycznie aktywnych.

Zatrucie katalizatora spowodowane może być: ołowiem, związkami siarki, fosforem czy też krzemem.

#### 4. Metody diagnozowania reaktorów katalitycznych

Metody te podzielić można na trzy podstawowe grupy:

1. Metoda diagnozowania wykorzystująca sygnał z pomiaru stężeń tlenu.
2. Metoda diagnozowania wykorzystująca pomiary temperatur.
3. Metoda diagnozowania oparta o pomiary stężeń  $\text{CO}$ ,  $\text{HC}$  i  $\text{NO}_x$ .

Ad 1. Podstawą pomiaru jest tu zjawisko dyfuzji tlenu wykorzystywane do pośredniej oceny składu spalin. Zjawisko to może powodować długie i przypadkowe czasy odpowiedzi na sygnały sondy lambda określające skład mieszanki palnej (bogaty – ubogi). Ta pośrednia metoda diagnozowania katalizatora, oparta na pomiarze pojemności magazynowania tlenu nie zawsze jest skorelowana z utratą wszystkich

Table 1. Physical and chemical processes in catalytic converter ageing [1]

Temperature [°C]	Destruction mechanism
1300	cordierite transformation into mullite
1200	support loss
1000-1100	platinum and rhodium alloys oxidation
900-1000	alumina phase transformation: $\gamma \rightarrow \alpha$
900	platinum and palladium alloys oxidation
800-900	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintering
700-800	platinum-rhodium and platinum-palladium alloys reduction
700	platinum sintering
600-700	reactions between rhodium and $\text{Al}_2\text{O}_3$
600	reactions between nickel and $\text{Al}_2\text{O}_3$

Catalytic converters chemical deactivation results from their interaction with various substances found in the fuel (Pb, S, halides) or in lubricants (P, Ca, Zn, B). Two categories can be differentiated in deactivation:

- selective poisoning,
- non-selective poisoning.

Selective poisoning occurs when exhaust gases components react selectively with a specific catalyst component thus blocking the access to the catalytic converter active centres. For example,  $\text{SO}_3$  reacts with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support forming  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , which destroys the catalytic converter structure.

Non-selective poisoning can result from a number of factors, e.g. unwanted substances accumulate both on the support and the catalytic active surfaces.

The catalytic converter poisoning can be caused by lead, sulphur compounds, phosphorus or silicon.

#### 4. Methods of catalytic converter diagnosing

Those methods can be divided into three groups:

1. Diagnostic method relying on the signal from oxygen concentration measurement.
2. Diagnostic method relying on temperature measurements.
3. Diagnostic method based on  $\text{CO}$ ,  $\text{HC}$  and  $\text{NO}_x$  concentration measurements.

1. Measurements can be taken owing to oxygen diffusion, which is used for the sake of indirect estimation of exhaust gases composition. The diffusion phenomenon can result in long and random duration of response to lambda probe specifying the air-fuel mixture composition (weak – over-rich). This indirect diagnosing method based on the measurement of oxygen storage capacity does not always reflect the loss of all catalytic converter functions. The stability of oxygen storage capacity depends, to a considerable extent, on the catalytic converter interlayer and can vary in products supplied by different manufacturers.

2. It is also an indirect method of catalytic converter diagnosing. The catalytic converter operating conditions and

funkcji reaktora. Stabilność pojemności magazynowania tlenu w istotny sposób zależy od składu warstwy pośredniej katalizatora i może być ona różna dla reaktorów wytwarzanych przez różnych producentów.

Ad 2. Diagnostowanie reaktora katalitycznego tą metodą należy również do metod diagnostyki pośredniej. Warunki pracy reaktora i jego skuteczność działania ocenia się tu poprzez pomiar temperatury spalin przed i za reaktorem. Zmiana tak mierzonych temperatur spalin przepływających przez reaktor katalityczny powodowana jest reakcjami egzotermicznymi zachodzącymi wewnątrz reaktora. Metoda ta zapewnia wiarygodną i poprawną ocenę skuteczności działania reaktora w przypadku połączenia jej z diagnostowaniem za pomocą pomiarów stężeń tlenu [4].

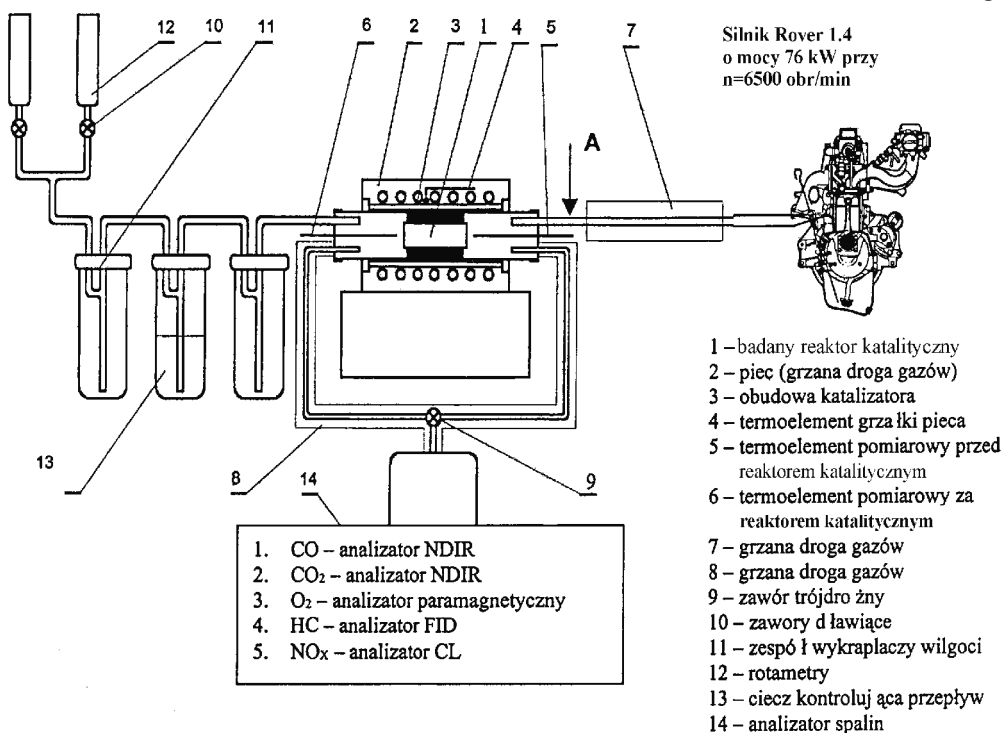
Ad 3. Metoda ta realizowana jest za pomocą bezpośrednich pomiarów stężeń HC, CO i NO<sub>x</sub>. Obecnie wymaga ona jednak rozwoju i opracowania trwałych i niezawodnych czujników, które mogłyby być stosowane w diagnostyce OBD, przy racjonalnych kosztach ich wytwarzania.

## 5. Badania dezaktywacji katalizatorów

Skuteczność działania reaktora katalitycznego spalin ocenia się za pomocą stopnia konwersji substancji szkodliwych:

$$K_x = \frac{C_1 - C_2}{C_1}$$

gdzie: K<sub>x</sub> – stopień konwersji substancji x; C<sub>1</sub> – koncentracja objętościowa substancji szkodliwej x przed reaktorem katalitycznym; C<sub>2</sub> – koncentracja objętościowa substancji x za reaktorem katalitycznym.



Rys. 1. Schemat stanowiska do badań reaktorów katalitycznych spalin

Fig. 1. Diagram of research stand for catalytic converter investigations

its efficiency are evaluated on the basis of the measurement of exhaust gases temperature before and behind the catalytic converter. The change in the temperature of exhaust gases flowing through the catalytic converter results from exothermic reactions taking place inside. If combined with oxygen concentration diagnosing, the method provides a reliable and fairly adequate evaluation of the catalytic converter efficiency [4].

3. The method involves direct measurements of HC, CO and NO<sub>x</sub> concentrations. For this method, however, it is necessary to develop OBD sensors that would be reliable, have long service life and could be manufactured at reasonable prices.

## 5. Investigations into catalytic converter deactivation

The efficiency of the catalytic converter is evaluated taking into account the degree of conversion of harmful substances:

$$K_x = \frac{C_1 - C_2}{C_1}$$

where: K<sub>x</sub> – degree of substance x conversion; C<sub>1</sub> – volumetric concentration of harmful substance x before the catalytic converter; C<sub>2</sub> – volumetric concentration of substance x behind the catalytic converter.

Direct measurements of the concentration of harmful substances in exhaust gases as well as those of other quantities covered by the investigations are carried out for catalytic converters of full dimensions.

It is often, however, more convenient to conduct experiments in a heat chamber using catalytic converters samples of small dimensions. The diagram of the research stand is shown in Fig. 1.

The catalytic converter chamber made of heat resisting steel is fitted in the stove (2). Exhaust gases are admitted to the chamber along a heated gaseous path. Samples of exhaust gases are collected from before and behind the catalytic converter for the set of exhaust gases analysers. Exhaust gases temperature is measured with thermoelements before and behind the catalytic converter. Exhaust gases are cooled behind the catalytic converter and following the moisture outdropping, they flow through the set of rotameters.

Bezpośrednie pomiary koncentracji substancji szkodliwych w spalinach i innych wielkości określonych w programie i zakresie badań najczęściej przeprowadza się dla pełnomiarowych reaktorów katalitycznych.

Często wygodne jest prowadzenie badań w komorze cieplnej na katalizatorach-próbkach o niewielkich wymiarach. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 1.

W piecu 2 zainstalowano komorę reaktora katalitycznego wykonaną ze stali żaroodpornej, do której grzaną drogą gazową doprowadzane są spaliny. Próbkę spalin z przed i z za reaktora katalitycznego pobierane są do zestawu analizatorów spalin. Temperatura spalin mierzona jest za pomocą termoelementów umieszczonych przed i za reaktorem katalitycznym. Spaliny za reaktorem katalitycznym są schładzane i po wykropieniu wilgoci przepływają przez zestaw rotametrów.

Przeprowadzono badania eksperymentalne dwóch reaktorów katalitycznych stosowanych w samochodach napędzanych silnikami spalinowymi o pojemności około 1 dm<sup>3</sup>. Reaktory te wykonane były z żaroodpornej folii stalowej pokrytej katalitycznie aktywną warstwą substancji  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z naniesionymi na nią metalami szlachetnymi.

Pierwszy katalizator Pt/Rh:

- zawartość metali szlachetnych: 1,12 g Pt/dm<sup>3</sup> i 0,22 g Rh/dm<sup>3</sup>,
- metale szlachetne nanoszono metodą impregnacji,
- ilość kanałków: 62 kanałki/cm<sup>2</sup>,
- średnica reaktora katalitycznego: 25 mm,
- długość reaktora katalitycznego: 90 mm.

Drugi katalizator Pd/Rh:

- zawartość metali szlachetnych: 1,46 g Pd/dm<sup>3</sup> i 0,3 g Rh/dm<sup>3</sup>,
- metale szlachetne – nanoszono metodą ich napyłania,
- ilość kanałków: 62 kanałki/cm<sup>2</sup>,
- średnica reaktora katalitycznego: 25 mm,
- długość reaktora katalitycznego: 90 mm.

Reaktory katalityczne Pt/Rh i Pd/Rh poddano procesowi starzenia w atmosferze spalin o składzie: CO<sub>2</sub> = 14,3%, CO = 0,56%, O<sub>2</sub> = 0,65%, HC = 213 ppm, NO<sub>x</sub> = 2500 ppm. Wydatek przepływających spalin wynosił 0,3 m<sup>3</sup>/h, co odpowiada względnej objętościowej prędkości przepływu SV = 6700 l/h. Reaktory te starzono w czasie 5 godzin w temperaturze 900°C.

Proces starzenia i cykl badań przeprowadzono dla spalin silnika ROVER 1.4 zasilanego paliwem o liczbie oktanowej 95. Wyniki badań przeprowadzonych przy temperaturze spalin odpowiadającej 50% konwersji dla wszystkich trzech badanych substancji szkodliwych przedstawiono na rysunkach 2, 3 i 4.

## 6. Wnioski

W wyniku pięciogodzinnego starzenia w temperaturze 900°C w atmosferze spalin silnikowych nastąpił znaczny wzrost temperatur 50% konwersji zarówno w reaktorze katalitycznym Pt/Rh, jak i Pd/Rh przy jednoczesnych niewielkich spadkach wartości konwersji maksymalnych.

Experimental investigations are conducted for two catalytic converters applied to vehicles with IC engine of approx. 1 dm<sup>3</sup> capacity. The catalytic converters are made on the monolith of heat-resisting steel foil covered with catalytically active support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with deposited noble metals.

First catalytic converter Pt/Rh:

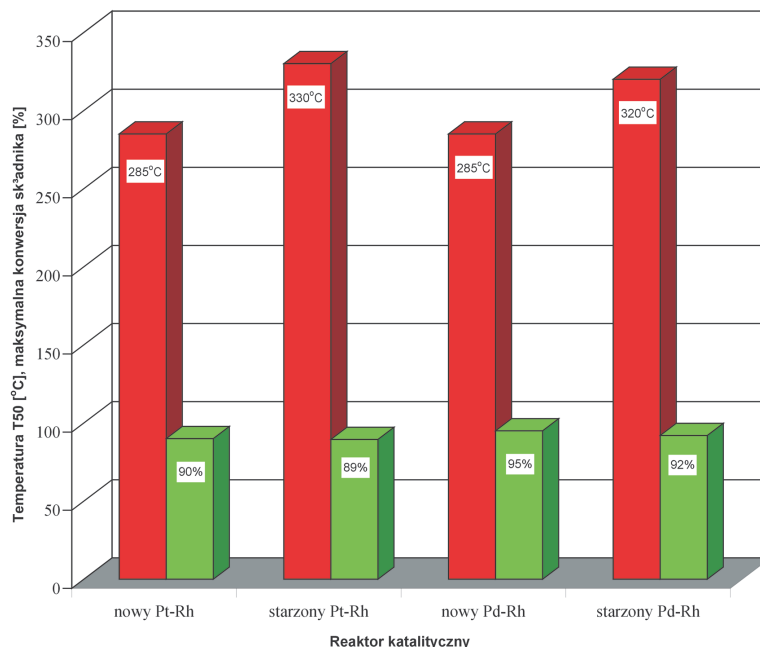
- content of noble metals: 1.12 g Pt/dm<sup>3</sup> and 0.22 g Rh/dm<sup>3</sup>,
- noble metals deposited by impregnation,
- number of channels: 62 channels/cm<sup>2</sup>,
- catalytic converter diameter: 25 mm,
- catalytic converter length: 90 mm.

Second catalytic converter Pd/Rh:

- content of noble metals: 1.46 g Pd/dm<sup>3</sup> and 0.3 g Rh/dm<sup>3</sup>,
- noble metals – sprayed,
- number of channels: 62 channels/cm<sup>2</sup>,
- catalytic converter diameter: 25 mm,
- catalytic converter length: 90 mm.

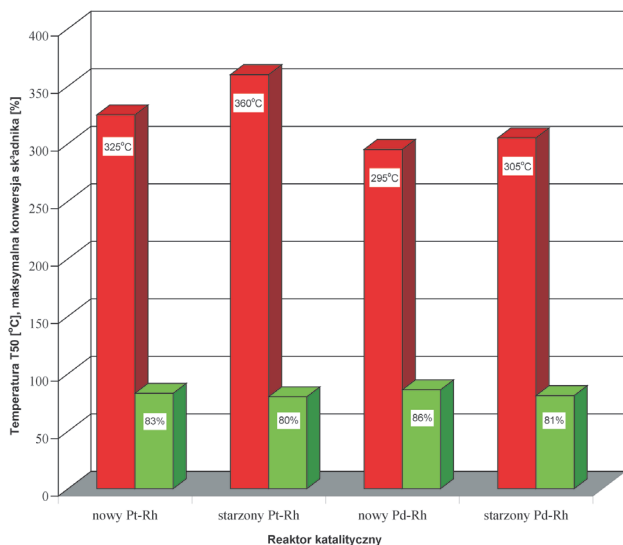
Catalytic converters Pt/Rh and Pd/Rh are aged in the atmosphere of exhaust gases composed as follows: CO<sub>2</sub> = 14.3%, CO = 0.56%, O<sub>2</sub> = 0.65%, HC = 213 ppm, NO<sub>x</sub> = 2500 ppm. The expenditure of flowing exhaust gases amounts 0.3 m<sup>3</sup>/h, which corresponds to the relative volumetric flow velocity SV = 6700 l/h. Catalytic converters are aged for 5 hours at the temperature 900°C.

The ageing process and investigations are carried out for exhaust gases of ROVER 1.4 engine fed with 95 octane number fuel. Figs 2, 3 and 4 show the results of investigations conducted at exhaust gases temperature corresponding to 50% conversion for all three harmful substances being investigated.



Rys. 2. Ilustracja graficzna temperatury odpowiadającej 50% konwersji tlenku węgla i jego konwersji maksymalnej w nowym i starzonym reaktorze katalitycznym typu Pt-Rh i Pd-Rh

Fig. 2. Graphic presentation of the temperature corresponding to 50% carbon monoxide conversion and its maximum conversion in a new and aged catalytic converter of Pt-Rh and Pd-Rh type



Rys. 3. Ilustracja graficzna temperatury odpowiadającej 50% konwersji węglowodorów HC i ich konwersji maksymalnej w nowym i starzonym reaktorze katalitycznym typu Pt-Rh i Pd-Rh  
 Fig. 3. Graphic presentation of the temperature corresponding to 50% hydrocarbons HC conversion and their maximum conversion in a new and aged catalytic converter of Pt-Rh and Pd-Rh type

Duży wzrost temperatur 50% konwersji nastąpił w przypadku stosowania reaktora katalitycznego Pt/Rh dla konwersji CO i NO<sub>x</sub> (+45°C i +55°C). Równocześnie temperatura 50% konwersji w reaktorze katalitycznym Pd/Rh po teście starzeniowym dla konwersji CO i HC wzrosła odpowiednio o +35°C i +40°C.

W przypadku zmian konwersji węglowodorów zauważono, że reaktor katalityczny Pd/Rh osiąga dużo niższe, a więc korzystniejsze temperatury rozpoczęcia efektywnego działania niż katalizator Pt/Rh, zarówno w przypadku stosowania nowego reaktora katalitycznego, jak i starzonego.

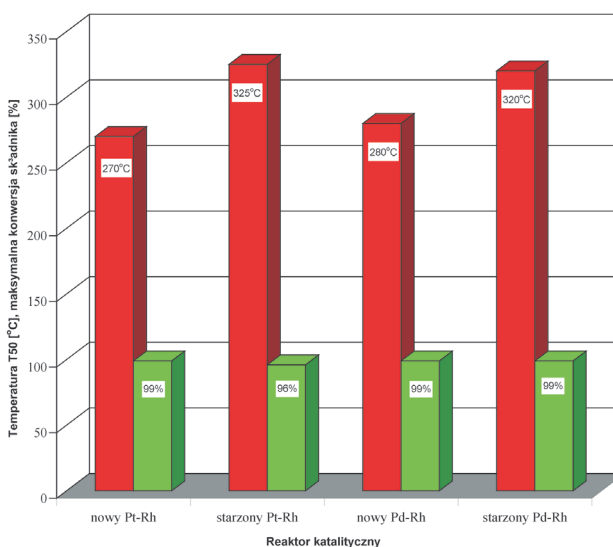
Artykuł recenzowany

## 6. Conclusions

As a result of five-hour ageing at the temperature 900°C in the atmosphere of engine exhaust gases, there occurs a significant increase in 50% conversion temperatures of both Pt/Rh and Pd/Rh catalytic converters, at the same time, the value of the maximum conversions drops only slightly.

A large increase in 50% conversion temperatures takes place for Pt/Rh catalytic converter for CO and NO<sub>x</sub> conversion (+45°C and +55°C). At the same time, 50% conversion temperature of Pd/Rh catalytic converter after the ageing test for CO and THC conversion increased by +35°C and +40°C, respectively.

As regards changes in hydrocarbons conversion, it should be noted that Pd/Rh catalytic converter reaches much lower, thus much more advantageous temperatures necessary for it to start operating effectively, than Pt/Rh catalytic converter, both when the catalytic converter is new and aged.



Rys. 4. Ilustracja graficzna temperatury odpowiadającej 50% konwersji tlenków azotu NO<sub>x</sub> i ich konwersji maksymalnej w nowym i starzonym reaktorze katalitycznym typu Pt-Rh i Pd-Rh  
 Fig. 4. Graphic presentation of the temperature corresponding to 50% nitrogen oxides NO<sub>x</sub> conversion and their maximum conversion in a new and aged catalytic converter of Pt-Rh and Pd-Rh type

## Literatura/Bibliography

- [1] Ambrozik A. i inni: Badania procesów dezaktywacji i starzenia trójfunkcyjnych reaktorów katalitycznych spalin. Sprawozdanie końcowe projektu badawczego Nr 9T12D009 14, Warszawa, 1999 r.
- [2] Cooper B., Keck L.: NiO incorporation in three-way catalyst system. SAE Paper 800461.
- [3] Degobert P.: Automobil nad Pollution. SAE 1995.
- [4] Legare J., Tamai T.: Temperature sensors for on board diagnosis of LEV/ULEV systems. Automotive Engineering 103, (1995), April No.4.

- [5] Sideris M.: Methods for Monitoring and Diagnosing the Efficiency of Catalytic Converters. Vol. 115 06/1998 Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science.

\* Dr hab. inż. Andrzej Ambrozik – jest profesorem na Wydziale Mechatroniki i Budowy Maszyn Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach.

Mr Andrzej Ambrozik D.Sc., Ph. D., M.E. – Professor in the Faculty Mechatronic and Mechanical Engineering at Kielce University of Technology.

