

Grażyna Żak, Michał Wojtasik

*Instytut Nafty i Gazu, Kraków*

## Nanodyspersje metaloorganiczne FBC (*Fuel Borne Catalyst*) jako efektywne katalizatory utleniania sadzy na filtrach gazów spalinowych

W artykule przedstawiono metody ograniczania emisji toksycznych składników spalin, zwracając szczególną uwagę na wykorzystanie filtrów DPF. Omówiono budowę oraz katalityczne działanie nanododatków FBC oraz ich wykorzystanie do regeneracji filtrów DPF. Tematyka filtracji spalin i efektywnej regeneracji filtrów z wykorzystaniem nanodyspersji metaloorganicznych jest aktualna w wielu projektach realizowanych w INiG.

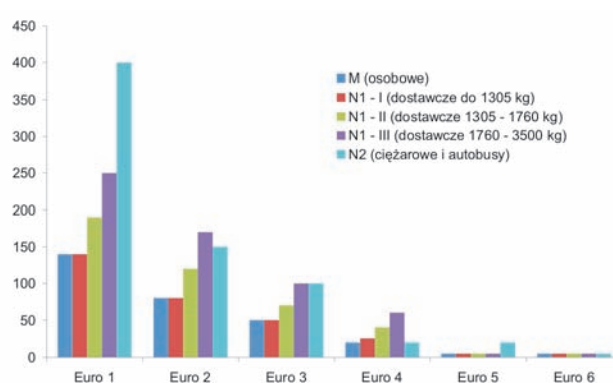
### Organometalic nanodispersion FBC (Fuel Born Catalyst) as effective soot oxidation catalysts on DPF filters

The article introduces various methods applied to reduce toxic exhaust emission generated by diesel engines had been brought and discussed with particular interest in use of DPF filters. Catalytic properties and nature of FBC additives was presented in the article. An efficient exhaust filtration and regeneration ability of filters using metal-organic nano-particles is studied in INiG nowadays.

### Wprowadzenie

W ramach strategii tematycznej Komisji Europejskiej, dotyczącej zanieczyszczenia powietrza w sektorze transportu, ograniczana jest emisja CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, cząstek stałych (PM), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, benzenu oraz metali ciężkich. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 715/2007/WE określa przepisy związane z emisją zanieczyszczeń, na poziomach minimalizujących szkodliwe skutki dla środowiska naturalnego oraz zdrowia ludzi [28]. Szczegółowe wymagania odnośnie obniżania ilości zanieczyszczeń emitowanych z silników spalinowych (tlenki azotu, węglowodory oraz cząstki stałe) opublikowane zostały w normach emisji Euro (rysunek 1). Normy Euro 5 i 6 zakładają największą dynamikę obniżania poziomu emisji cząstek stałych w spalinach (do wartości 5 mg/km), w porównaniu ze wszystkimi składnikami gazów wylotowych uznawanymi za szkodliwe (dla porównania w Euro 3 – 50 mg/km, a w Euro 4 – 25 mg/km).

Stosowane metody pomiaru zawartości cząstek stałych w gazach spalinowych polegają na pomiarze masy cząstek stałych osadzonych na membranowym filtrze pomiarowym, po przepuszczeniu przez niego określonej objętości gazów spalinowych. Wyznaczona w taki sposób zawartość cząstek stałych odzwierciedla masową wielkość emisji cząstek. Badania prowadzone nad strukturą, oddziaływaniem na

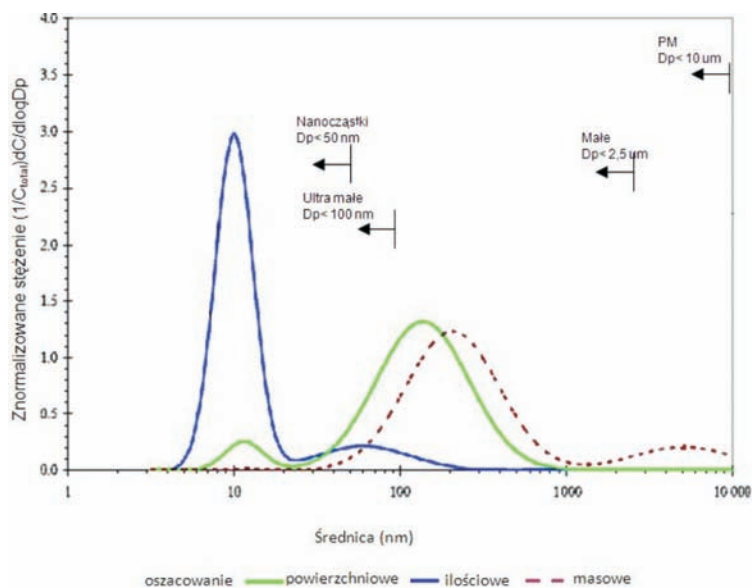


Rys. 1. Wymagania dotyczące emisji cząstek stałych z silników Diesla

organizm ludzki oraz wielkością emitowanych w gazach spalinowych cząstek, a szczególnie poznanie rozkładu ich wielkości, pozwoliło na stwierdzenie, że najbardziej niebezpieczne dla zdrowia człowieka są cząstki o najmniejszych wymiarach (< 50 nm) [32]. Cząstki stałe, stanowiące system polidispersyjny, powstają na skutek skomplikowanych procesów chemicznych i fizycznych.

Badania składu spalin wykazały, że typowy rozkład wielkości cząstek stałych emitowanych z gazami spalinowymi przedstawia się w sposób widoczny na rysunku 2.

Znaczny udział w emitowanych gazach spalinowych cząstek o wymiarach mniejszych niż 50 nm, stwarzających



**Rys. 2.** Rozkład wielkości cząstek stałych w gazach spalinowych z silników z zapłonem samoczynnym [12]

### Metody ograniczania emisji cząstek stałych

Problem emisji zanieczyszczeń wytwarzanych w procesie spalania paliw w silnikach z zapłonem samoczynnym angażuje obecnie coraz większe grono naukowców. Konstruktorzy silników, producenci paliw, chemicy oraz specjaliści z zakresu ekologii jednocześnie wysiłki w celu obniżenia emisji szkodliwych składników gazów spalinowych.

Działania producentów paliw skierowane były dotychczas w kierunku poprawy tych właściwości paliw, które w najwyższym stopniu wpływają na wielkość emisji toksycznych składników spalin, a w szczególności emisji cząstek stałych. Znaczące parametry jakościowe paliw do silników z zapłonem samoczynnym to zawartość siarki oraz węglowodorów aromatycznych [6, 16].

Obecnie badane i wdrażane są również inne metody ograniczenia emisji szkodliwych składników gazów spalinowych, polegające na wprowadzeniu do paliwa komponentów alternatywnych. W latach 70. opatentowano kompozycje paliw zawierających zemulgowaną wodę, jednak wtedy ich komercyjne zastosowanie ograniczało się jedynie do napędu statków i dużych maszyn budowlanych [2, 3, 23, 25].

Wyniki przeprowadzonych badań emisji toksycznych składników gazów spalinowych z silnika zasilanego paliwem emulsyjnym, w porównaniu ze zwykłym olejem napędowym, wykazują znaczne obniżenie stężenia tlenu węgla i cząstek stałych oraz niewielkie zmniejszenie stężenia tlenków azotu w gazach spalinowych.

Kolejnymi działaniami, podejmowanymi w celu ograniczenia emisji toksycznych składników gazów spalinowych, było wprowadzenie paliw alternatywnych. Zastosowanie

największe zagrożenie, wymusza wprowadzenie liczbowego ograniczenia zawartości cząstek stałych w gazach spalinowych.

Najpóźniej do wejścia w życie normy Euro 6 zostanie wprowadzona dodatkowa norma ograniczająca liczbę cząstek stałych, jako uzupełnienie obecnie stosowanej normy – określającej jedynie wagową zawartość cząstek stałych w gazach wylotowych.

do zasilania silników z zapłonem samoczynnym estrów metylowych kwasów tłuszczowych lub ich kompozycji z paliwem konwencjonalnym obniżyło emisję cząstek stałych oraz HC i CO [5].

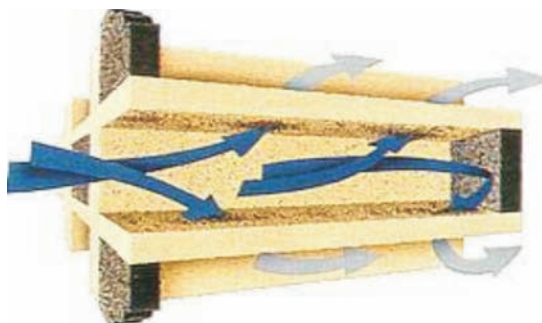
Poszukiwania metod ograniczania emisji szkodliwych składników gazów spalinowych kierowane były również w kierunku dodatków uszlachetniających. Przeprowadzono między innymi badania emisji składników gazów wylotowych w paliwach uszlachetnionych dodatkami podwyższającymi liczbę cetanową (azotan (V) 2-etyloheksylu (2-EHN) i nadtlenuk diterbutylowy (DTBP)). Zwiększenie liczby cetanowej oleju napędowego nie wpłynęło jednak znacząco na poprawę czystości gazów wylotowych z silników z zapłonem samoczynnym [29].

Działania ograniczające emisję toksycznych składników gazów spalinowych obejmują zarówno zmiany budowy silnika, rozwój systemów diagnostyki pokładowej oraz wprowadzanie podzespołów zwiększających sprawność silnika (bezpośredni wtrysk paliwa, optymalizacja komory spalania, układy *Common Rail*, zawory recyrkulacji spalin, filtry cząstek stałych, monitoring układu paliwowego, wprowadzenie układów katalitycznych). Działania te prowadzą do poprawy warunków spalania paliwa oraz do ograniczenia jego zużycia, a w następstwie tego – do zmniejszenia emisji toksycznych składników gazów spalinowych [31].

Najsukuteczniejszą metodą ograniczania emisji cząstek stałych z silników z zapłonem samoczynnym jest stosowanie wysokosprawnych filtrów cząstek stałych (DPF) [21, 33]. Filtry umieszczone są w układach wydechowych silników i mają na celu wyłapywanie wszystkich stałych

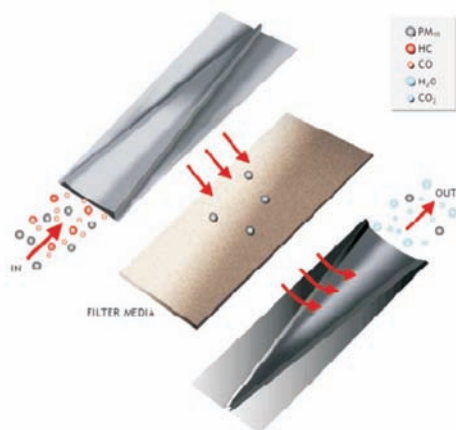
składników spalin. Znane są różne rozwiązania konstrukcyjne tego typu filtrów.

Filtry o budowie *wall flow* należą do tak zwanych filtrów blokowanych. Filtry te charakteryzują się prostą konstrukcją i wysoką skutecznością (skuteczność zatrzymywania cząstek stałych na takim filtrze wynosi 99% [15]). Filtr *wall flow* zbudowany jest z równoległych i prostopadłych ścian materiału filtrującego – tworzących równoległe do kierunku wylotu gazów spalinowych tunele filtracyjne. Każdy z tuneli zakończony jest materiałem nieprzepuszczalnym dla spalin – raz z jednej, raz drugiej strony (rysunek 3). Materiałami filtracyjnymi w filtrach *wall flow* są najczęściej: kordieryt, węgiel krzemowy oraz spieki metaliczne [13, 15, 20].



Rys. 3. Filtr blokowany *wall flow* [15]

W odróżnieniu od filtrów *wall flow* filtry nieblokowane (*non-blocking filters*) charakteryzują się budową otwartą. Główny element konstrukcyjny tego typu filtra tworzy płaszczyzna materiału filtrującego, na którą za pomocą strumieni kierowane są gazy spalinowe (rysunek 4). Zaletą tego typu filtrów jest jedynie niewielkie ich blokowanie cząstkami stałymi, natomiast ich wadą – niska skuteczność (maksymalnie 60%) [7, 27].



Rys. 4. Schemat budowy filtra nieblokowanego [7]

Podstawową wadą filtrów cząstek stałych, mogącą uniemożliwić ich zastosowanie, jest ich określona pojemność i wymóg okresowej lub ciągłej regeneracji. Wysoce skuteczną i jednocześnie ekonomiczną metodą ich regeneracji jest utlenianie organicznych produktów spalania paliwa zaabsorbowanych we wnętrzu filtra. Przeprowadzenie termicznej regeneracji filtrów wymaga jednak osiągnięcia przez gazy wylotowe przepływające przez filtr temperatury 550-600°C. Temperatura taka niezbędna jest do zainicjowania procesu utleniania cząstek stałych z wykorzystaniem tlenu zawartego w gazach spalinowych. W normalnych warunkach eksploatacji pojazdów temperatura gazów spalinowych osiąga jednak wartość zaledwie 250-350°C. W związku z tym, że temperatura gazów spalinowych jest za niska do zainicjowania reakcji utleniania sadzy, regeneracja filtrów realizowana jest na dwa różne sposoby; jako regeneracja aktywna lub jako regeneracja pasywna.

#### Regeneracja aktywna filtrów cząstek stałych

Aktywna regeneracja filtrów DPF realizowana jest poprzez dodatkowe urządzenia, mające na celu podniesienie temperatury gazów wylotowych przepływających przez filtr, umożliwiające wypalanie cząstek zatrzymanych w jego wnętrzu (uruchamiane przez systemy elektroniczne pojazdu) które po wypełnieniu filtra zmieniają charakterystykę pracy silnika, aby produkowane gazy spalinowe osiągnęły temperaturę potrzebną do zainicjowania reakcji utleniania sadzy.

#### Regeneracja pasywna filtrów cząstek stałych

Regeneracja pasywna filtrów cząstek stałych w normalnych warunkach eksploatacji silników jest realizowana poprzez zastosowanie katalizatorów utleniania cząstek stałych, które obniżają temperaturę utleniania organicznych składników cząstek stałych, do temperatury uzyskiwanej przez gazy spalinowe w przeciętnych warunkach pracy silnika.

Katalizatory utleniania organicznych składników gazów spalinowych można wprowadzać do układów DPF, pokrywając ich wnętrze stałą fazą katalityczną lub wprowadzając do paliwa ciekłe dodatki uszlachetniające – katalizatory utleniania sadzy – *Fuel Borne Catalyst* (FBC). Najczęściej stosowane dodatki modyfikujące proces spalania to związki kompleksowe zawierające tlenki metali, zdyspergowane w matrycy organicznej [8, 14].

W przypadku metalicznych katalizatorów FBC szczególnie istotny jest poziom ich dozowania do paliwa. Powstający po spalaniu katalizatorów popiół może bowiem

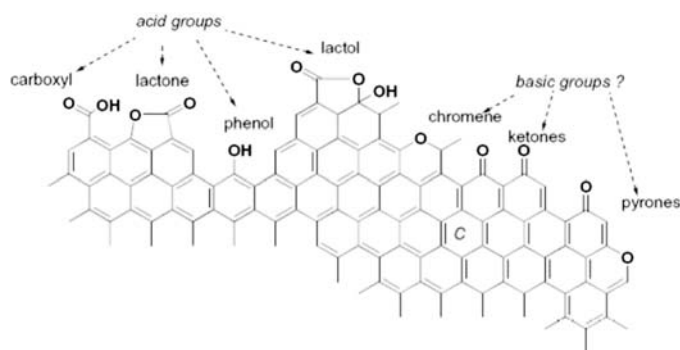
powodować blokowanie filtra i konieczność jego mechanicznego oczyszczenia lub wymiany.

Katalizatory utleniania organicznych zanieczyszczeń emitowanych przez układ wylotowy silnika powinny być

na tyle selektywne, aby nie katalizowały niepożądanych reakcji (które mogą wpływać na trwałość filtra DPF lub w wyniku których tworzyć się mogą toksyczne składniki gazów wylotowych).

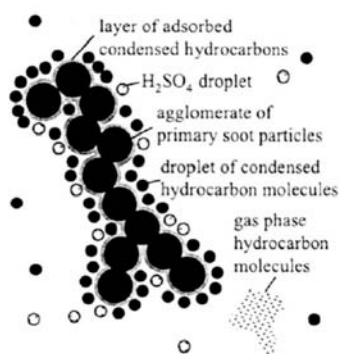
### Budowa cząstek stałych i mechanizm ich utleniania

Cząstki stałe pochodzące ze spalania oleju napędowego zbudowane są z rdzenia, w skład którego wchodzi aglomeraty pojedynczych cząsteczek sadzy o różnej wielkości – stanowią one tak zwaną frakcję nierozpuszczalną –  $PM_{INSOL}$ . Dokładne badania struktury sadzy wykazały, że na jej zewnętrznych powierzchniach, w warunkach spalania panujących w silniku może dochodzić do utleniania – w wyniku czego tworzą się reaktywne grupy funkcyjne: hydroksylowe, karboksylowe, karbonylowe itp. (rysunek 5).



Rys. 5. Przykładowa struktura sadzy [18]

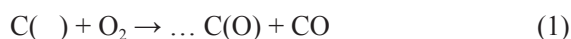
Obecność reaktywnych grup funkcyjnych w sadzy powoduje to, że na jej powierzchni mogą adsorbować się zanieczyszczenia pochodzące z gazów spalinowych, takie jak: węglowodory, związki azotu, związki siarki itp. (rysunek 6). Zaabsorbowane związki noszą nazwę frakcji rozpuszczalnej –  $PM_{SOL}$  i właśnie one są główną przyczyną toksyczności cząstek stałych.



Rys. 6. Aglomerat sadzy z zaabsorbowanymi zanieczyszczeniami [35]

Na ilość sadzy wydzielonej w procesie spalania znaczny wpływ ma m.in. jakość rozpylenia paliwa i rodzaj przygotowanej mieszanki palnej. W warunkach zimnego rozruchu rozpylenie nie jest właściwe i dominują duże krople, które mają stosunkowo małą powierzchnię parowania. W normalnych warunkach pracy silnika większa część sadzy, która powstaje w procesie spalania, ulega wypaleniu. Niskie temperatury panujące w cylindrze zimnego silnika nie sprzyjają natomiast intensywnemu wypalaniu sadzy, co znacznie zwiększa jej całkowitą ilość emitowaną do atmosfery. Przyjmuje się, że spadek temperatury poniżej 773-873 K przerywa wypalanie sadzy, pomimo występowania dużych ilości tlenu.

Istnieje wiele poglądów na mechanizm utleniania sadzy. Mechanizm zaproponowany przez Haynes [11] przewiduje istnienie dwóch form węgla w sadzy: tak zwany „wolny węgiel” (reaktywny) (w mechanizmie oznaczony jako  $C(\_)$ ) oraz „węgiel z zaabsorbowanym tlenem” (oznaczony jako  $C(O)$ ). Postulowany mechanizm tego procesu obejmuje trzy etapy:



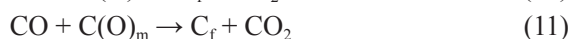
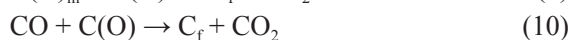
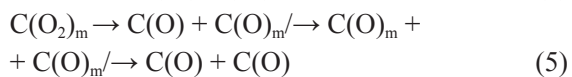
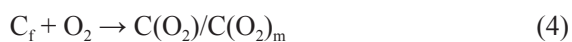
W pierwszym etapie wolny węgiel reaguje z gazowym, cząsteczkowym tlenem, generując formę węgla z zaabsorbowanym tlenem (1). Wytworzona w pierwszym etapie forma węgla z zaabsorbowanym tlenem generuje cząsteczki gazowego ditlenku węgla i/lub tlenku węgla (2), z równoczesnym odtworzeniem „wolnego węgla”. „Węgiel z zaabsorbowanym tlenem” może również w reakcji z cząsteczkowym tlenem utleniać się do tlenku i/lub ditlenku węgla, z odtworzeniem „węgla z zaabsorbowanym tlenem”.

Inny mechanizm zaproponowany został przez Marsha [17]. Autor do zobrazowania mechanizmu utleniania sadzy wprowadził takie pojęcia jak:

- „wolny węgiel” –  $C_p$
- „węgiel ze zlokalizowanym chemicznie zaabsorbowanym molekularnym tlenem” –  $C(O_2)$ ,
- „węgiel z ruchliwym chemicznie zaabsorbowanym molekularnym tlenem” –  $C(O_2)_m$ ,

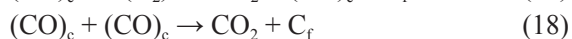
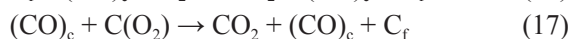
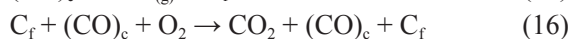
- „węgiel ze zlokalizowanym chemicznie zaabsorbowanym atomowym tlenem” – C(O),
- „węgiel z ruchliwym chemicznie zaabsorbowanym atomowym tlenem” – C(O)<sub>m</sub>.

Postulowany przez Marsha mechanizm przebiega wieloetapowo:



W pierwszym etapie „wolny węgiel” reaguje z tlenem cząsteczkowym, tworząc formy C(O<sub>2</sub>) lub formy C(O<sub>2</sub>)<sub>m</sub> (4). W kolejnym etapie, forma węgla C(O<sub>2</sub>)<sub>m</sub> przekształca się do C(O)<sub>m</sub> i C(O) (5). Następnie tlenek węgla CO w fazie gazowej tworzy się z C(O) oraz z C(O)<sub>m</sub> (6, 7), a ditlenek węgla CO<sub>2</sub> w fazie gazowej i wolny węgiel C<sub>f</sub> z CO oraz C(O) i C(O)<sub>m</sub> (8-11). W ostatnim etapie tlen cząsteczkowy w fazie gazowej reaguje z formą węgla C(O), z utworzeniem CO<sub>2</sub> (12).

W mechanizmie utleniania sadzy zaproponowanym przez Ahmeda [1] postulowane jest tworzenie się stabilnego kompleksu węgla. Ahmed wprowadził następujące pojęcia, charakteryzujące tworzące się struktury węgla: C<sub>f</sub> – wolny węgiel, C(O<sub>2</sub>) – węgiel z zaabsorbowaną cząsteczką tlenu, (CO)<sub>c</sub> – stabilny kompleks powierzchniowy:



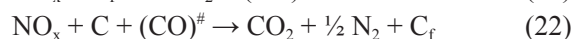
Wolny węgiel C<sub>f</sub> w reakcji z tlenem cząsteczkowym O<sub>2</sub> tworzy C(O<sub>2</sub>) (13). Wytworzona forma węgla C(O<sub>2</sub>) reaguje z kolejnym wolnym atomem węgla C<sub>f</sub>, tworząc stabilny kompleks węgla (CO)<sub>c</sub> (14). W kolejnym etapie stabilny kompleks (CO)<sub>c</sub> ulega rozkładowi: na tlenek węgla w formie gazowej CO, z odtworzeniem wolnego węgla C<sub>f</sub> (15) lub reaguje z wolnym węglem C<sub>f</sub> i cząsteczką tlenu w fazie gazowej O<sub>2</sub> – tworząc ditlenek węgla w fazie gazowej CO<sub>2</sub> oraz stabilny kompleks powierzchniowy (CO)<sub>c</sub> i wolny atom węgla C<sub>f</sub> (16). Stabilny kompleks węgla

(CO)<sub>c</sub> w reakcji z C(O<sub>2</sub>) tworzy również CO<sub>2</sub> w fazie gazowej, stabilny kompleks węgla i wolny węgiel C<sub>f</sub> (17) lub w reakcji z drugą molekułą stabilnego kompleksu (CO)<sub>c</sub> tworzy CO<sub>2</sub> w fazie gazowej oraz wolny atom węgla C<sub>f</sub> (18).

Poza postulowanymi mechanizmami utleniania sadzy z udziałem tlenu, proponowane są mechanizmy uwzględniające udział w procesie utleniania również związków azotu, zawartych w gazach wydechowych.

Bueno-Lopez [4] zaproponował model mechanizmu utleniania sadzy przebiegający z udziałem tlenków azotu NO<sub>x</sub>, redukujących się w tym procesie do azotu cząsteczkowego N<sub>2</sub>. Zastosowane przez autora mechanizmu pojęcia to: C<sub>f</sub> – wolny węgiel oraz (CO)<sup>#</sup> – kompleks węgiel-tlen.

W pierwszym etapie mechanizmu utleniania sadzy, wolny węgiel C<sub>f</sub> reaguje z cząsteczką tlenu, tworząc kompleks węgiel-tlen (CO)<sup>#</sup> (19). Inne formy węgla (niż wolny węgiel) ulegają reakcji z kompleksem węgiel-tlen, z wytworzeniem ditlenku węgla oraz wolnej formy węgla C<sub>f</sub> (20). Kolejnymi etapami zaproponowanego mechanizmu są: reakcja tlenków węgla (NO<sub>x</sub>) z wolnym węglem, w której powstaje cząsteczka azotu, oraz kompleks węgiel-tlen (21), a także reakcja tlenków azotu z kompleksem węgiel-tlen, w której oprócz CO<sub>2</sub> tworzy się również cząsteczka N<sub>2</sub> oraz wolny węgiel (22).

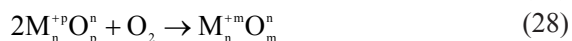
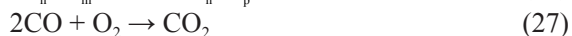


Muckenhuber [9] zaproponował mechanizm utleniania sadzy, w którym równocześnie dwa różne atomy tlenu z cząsteczki ditlenku azotu biorą udział w reakcji tworzenia CO<sub>2</sub> i NO (23-25).



Mechanizm katalitycznego utleniania organicznych składników spalin osadzających się we wnętrzu filtrów jest procesem bardzo złożonym i nie do końca poznany. Prawdopodobnie w pierwszym etapie reakcji utleniania nanocząsteczki tlenu metalu absorbowane są na powierzchni cząsteczek sadzy. Następnie w temperaturze gazów spalinowych dochodzi do reakcji redox, przy czym sadza utlenia się do tlenku węgla, a metal redukuje się do swojego niższego stopnia utleniania. Kolejnym etapem jest reakcja utleniania tlenku węgla do ditlenku węgla. Ze względu na niższą stabilność metali na niższych stopniach

utleniania, w temperaturze gazów spalinowych następuje szybkie ich utlenienie i powrót do początkowego stopnia utlenienia. Reakcje zachodzące podczas katalitycznego utleniania sadzy ilustrują poniższe schematy (26-28):



Reakcje zachodzące podczas utleniania sadzy są reakcjami egzotermicznymi i przebiegają w fazie heterogenicznej ciała stałe-gaz.

### Katalizatory utleniania sadzy – *Fuel Borne Catalyst (FBC)*

W procesie regeneracji filtrów DPF wykorzystywane są przede wszystkim dodatki zawierające związki metali (głównie tlenki), których elektrony o najwyższej energii znajdują się w stanie podstawowym na orbitalach *d* (metale te mogą występować na wielu stopniach utlenienia). Związki zbudowane z pierwiastków tego rodzaju mają zdolność do tworzenia złożonych układów kompleksowych oraz łatwo ulegają reakcjom redox, co jest szczególnie istotne w przypadku dodatków modyfikujących proces spalania.

Stosowane dotychczas dodatki FBC są zbudowane ze związków zawierających głównie metale takie jak: Ce, Cu, Mn, Fe, Pt, Zn [24, 30, 37]. Ze względu na oczywistą toksyczność, z przytoczonej grupy stopniowo eliminowane są dodatki manganowe. Pomimo powszechnie znanych efektów korzystnego współdziałania związków miedzi z żelazem oraz ze względu na udowodnione katalityczne działanie miedzi, wspomagające tworzenie dioksyn, z grupy stosowanych dodatków wykluczono również dodatki zawierające ten pierwiastek.

Do badania efektywności działania katalitycznego dodatków FBC wykorzystywana jest standardowo metoda stosowana do badań katalizatorów w fazie stałej. Próbkę do badań przygotowuje się poprzez zmieszanie standaryzowanej sadzy z odpowiednimi tlenkami metali na dwa sposoby: *loose contact* (luźny kontakt – wymieszane bagietką przez minutę) i *tight contact* (ścisły kontakt – mieszane ze sobą za pomocą homogenizatora przez 1 h). Badania skuteczności działania katalizatorów wykonywane są w termograwimetrze i polegają na wyznaczeniu temperatury utleniania sadzy. Na podstawie wyników badań termograwimetrycznych Nefft [19] określił szereg aktywności katalitycznej badanych tlenków metali (rysunek 7).

Procesy utleniania zachodzące z udziałem dodatków metalicznych mogą przebiegać równowagowo lub stochastycznie. Losowa regeneracja występuje przy wysokich przeciwcisnieniach w układzie wylotowym silnika, spowodowanych znacznym obciążeniem filtra przez osadzające się w jego wnętrzu cząstki zanieczyszczeń stałych, natomiast do przebiegu kontrolowanej, równowagowej regeneracji wymagana jest wyższa temperatura gazów spalinowych. Proces stochastyczny prowadzi zazwyczaj do nadmiernych obciążeń cieplnych materiału, z którego zbudowany jest filtr.

Do badania efektu końcowego utleniania sadzy wykorzystywane są również inne techniki, np.: metoda dyfrakcji rentgenowskiej XRD [36], technika TPO (*Temperature-Programmed Oxidation*) [36], a także metody wykorzystujące transmisyjny mikroskop elektronowy [10] oraz skaningowy mikroskop elektronowy [19].

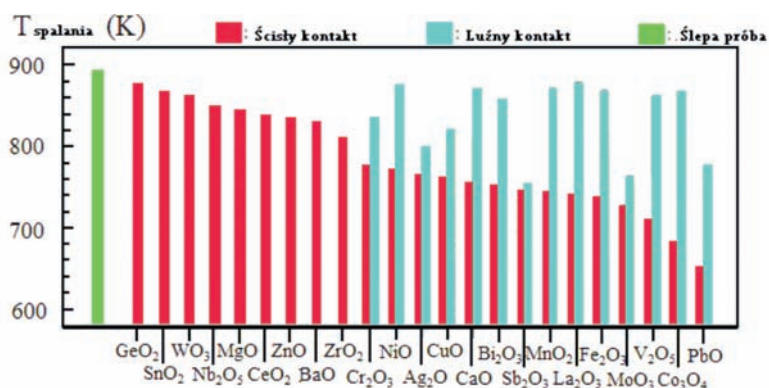
W literaturze fachowej coraz więcej uwagi poświęca się również badaniom dodatków zawierających – współdziałające ze sobą – dwa różne metale. W tego typu dodatkach jeden z metali stanowi zaledwie niewielką domieszkę. W skład metali domieszkujących dodatki mogą wchodzić dwu- lub trójwartościowe metale, bądź też niemetalę z grup pierwiastków ziem rzadkich, metali przejściowych oraz metali szlachetnych. Dodatki zbudowane z metalu głównego i domieszkującego występują zazwyczaj w formie złożonych tlenków metali, o strukturach zilustrowanych przez poniższe wzory.



gdzie:

M – metal główny,

M' – metal lub niemetal, RE – metal ziem rzadkich.



Rys. 7. Szereg aktywności katalitycznej tlenków metali [19]

Tlenki metali są zazwyczaj elementem budującym rdzeń katalizatora FBC, natomiast jego struktura jest bardziej złożona. Metaliczne dodatki FBC to zazwyczaj układy kompleksowe, w których rdzeń otoczony jest długocząsteczkowymi cząsteczkami, zdolnymi koordynować metale z wykorzystaniem wolnych par elektronowych lub

wiązań podwójnych. Rdzeń katalizatora zbudowany jest z cząsteczek nierozpuszczalnych w oleju napędowym, dlatego konieczne jest zdyspergowanie utworzonych układów kompleksowych w dyspergancie organicznym, który umożliwi wprowadzenie dodatku do paliwa węglowodorowego.

### Badania regeneracji systemów filtracji spalin z wykorzystaniem dodatków FBC

W latach 2001-2004 Instytut Technologii Nafty (obecnie Pion Technologii Nafty INiG) uczestniczył w finansowanym ze środków komisji europejskiej projekcie o nazwie CRAFT [22]. W ramach projektu badano między innymi efektywność jedno- i dwuskładnikowych dodatków FBC. Badania obejmowały regenerację systemów filtracji spalin pojazdów starszej generacji, a zwłaszcza autobusów miejskich, które w aglomeracjach miejskich stanowią istotne źródło emisji cząstek stałych. Ze względu na mało nowoczesne konstrukcje silników i warunki eksploatacji autobusów miejskich, które wymagają pracy silnika głównie przy małych i średnich obciążeniach; ograniczenie emisji w tego typu pojazdach było szczególnie trudnym zadaniem. W badanych dodatkach związki żelaza, ceru, wapnia, platyny, miedzi oraz manganu występowały w formie różnych chemicznie struktur [21].

Od czerwca 2008 roku w Pionie Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu realizowany jest projekt badawczy finansowany ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu *Inicjatywa technologiczna I*, zatytułowany: „Nowy dodatek uszlachetniający do paliwa silnikowego przeznaczonego do nowoczesnych silników z zapłonem samoczynnym, spełniających wymagania EURO IV: Opracowanie systemu filtracji spalin z zastosowaniem pasywnej regeneracji filtra (DPF) za pomocą nowego typu dodatku FBC do olejów napędowych”.

W projekcie przewidziano opracowanie wysokosprawnego systemu filtracji spalin do nowoczesnych silników Diesla oraz technologii wytwarzania nowego dodatku FBC, będącego suspensją związków metali przy wykorzystaniu nanodispersji, stanowiącej efektywnie działający katalizator utleniania sadzy na filtrach gazów spalinowych DPF.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

### Literatura

- [1] Ahmed S., Back M.H., Roscoe J.M.: *A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon*. Combustion and Flame, 70, 1-16, 1987.
- [2] Blanchard G., Coligon C., Griard C., Rigaucau C., Salvat O., Seguelong T.: *Passenger Car Series Application of a new Diesel Particulate Filter System using a new Ceria-Based Fuel-Born Catalyst: From the Engine Test Bench to European Certification*. SAE 2002012781.
- [3] Brown K.F., Chadderton J., Daly D.T., Langer D.A. Duncan D.: *Opportunity for Diesel Emission Reductions Using Advanced Catalysts and Water Blend Fuel*. SAE 2000010182.
- [4] Bueno-Lopez A. Garcia-Garcia A., Illan-Gomez M.J.: *Advances in Potassium Catalyzed NO<sub>x</sub> Reduction by Carbon Materials: An Overview*. Industrial Engineering Chemistry research, 46, 3891-3903, 2007.
- [5] Camobreco, V., et al.: *Understanding the Life-Cycle Costs and Environmental Profile of Biodiesel and Petroleum Diesel Fuel*, 2001.
- [6] Fanick E.R., Valentine J.M.: *Emissions Reduction Performance of Bimetallic Platinum/Cerium Fuel Borne Catalyst with Several Diesel Particulate Filters on Different Sulfur Fuels*. SAE 2001010904.
- [7] Farafontov P., Muter J.P., Williams S.: *Optimization of Partial Filter Technology for Diesel Engines*. SAE, 2007014025, 2007.
- [8] Fino D., Specchia V.: *Compositional and structural optimal design of a nanostructured diesel-soot combustion catalyst for a fast-regenerating trap*. Chemical Engineering Science, 59, 4825-4831, 2004.
- [9] Grothe H., Muckenhuber H.: *The heterogeneous reaction between soot and NO<sub>2</sub> at elevated temperature*. Carbon, 44, 546-559, 2006.
- [10] Heejeung J., Kittelson D.B., Zachariah M.R.: *Kinetics and visualization of soot oxidation using transmission electron microscopy*. Combustion and Flame, 136, 445-456, 2004.
- [11] Haynes B.S.: *A turnover model for carbon reactivity I. Development*. Combustion and Flame, 126, 1421-1432, 2001.
- [12] Kittelson D.B.: *Ultrafine Particle Formation Mechanisms*. Conference on Ultrafine Particles: The Science, Technology, and Policy Issues Los Angeles 2006.
- [13] Kuki T., Miyairi Y., Kasai Y., Miyazaki M., Miwa S.: *Study on Reliability of Wall-Flow-Type Diesel particulate Filter*. SAE, 2004010959, 2004.
- [14] Lemaire J.: *Eolys Fuel-Borne Catalyst for diesel particulates abatement: a key component of an integrated system*. Diesel Net Technical Report, 1999.
- [15] Locker R.J., Sawyer C.B., Floerchinger P., Craig A.: *Diesel Particulate Filter Operational Characterization*. SAE, 2004040958, 2004.
- [16] Li X., Chippior W.L., Gülder Ö.L.: *Effects of Fuel Properties on Exhaust Emissions of a Single Cylinder DI Diesel Engine*. SAE 962116.

- [17] Marsh H.: *Introduction to Carbon Science* Butterworth. Co Cornwall, 1989.
- [18] Montes-Moran M.A., Suarez D., Menendez J.A., Fuente E.: *On the nature of basic sites on carbon surfaces. An overview.* Carbon, 42, 1219-1225, 2004.
- [19] Neeft J.P.A., Makkee M., Moulijn J.A.: *Catalyst for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study.* Applied Catalysis, 8, 57-78, 1996.
- [20] Ohno K., Taoka N., Furuta T., Kudo A., Komori T.: *Characterization of High Porosity SiC-DPF.* SAE, 2002010325, 2002.
- [21] Oleksiak S., Stępień Z., Szczerski B.: *Możliwości i perspektywy wykorzystywania pasywniej regeneracji filtrów cząstek stałych w silnikach z zapłonem samoczynnym.* Journal of KONES Internal Combustion Engines 10, 2003.
- [22] Stępień Z., Zabłocki M., Ziemiański L., Krasodomski M.: *Opracowanie technologii filtracji gazów wydechowych silników Diesla z zastosowaniem dodatków do paliw umożliwiających ciągłą regenerację filtrów w celu zminimalizowania emisji cząstek stałych przez autobusy miejskie.* Projekt CRAFT-1999-7082, 2001-2004.
- [23] Patent EP 0004195, Ici America Inc., *Aqueous fuel oil emulsions.*
- [24] Patent JP 56112992, Morita Tsutomu, *Emulsifier for emulsified fuel.*
- [25] Patent US 5,669,938 Ethyl Corp., *Emulsion Diesel Fuel Composition with reduced emissions.*
- [26] Patent WO 03/040270, Oxonica Ltd., *Cerium Oxide Nanoparticles.*
- [27] Presti M., Pace L., Carelli G., Spurk P, Kargel M.: *Innovative Metal Supported Catalysts for EURO V Diesel Engines.* SAE, 2005024003, 2005.
- [28] Rozporządzenie WE nr 715/2007 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 czerwca 2007 w sprawie homologacji typu pojazdu silnikowych w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z lekkich pojazdów pasażerskich i użytkowych (Euro 5 i Euro 6) oraz w sprawie dostępu do informacji dotyczących naprawy i utrzymania pojazdów.
- [29] Schwab S.D., Guinther G.H., Henly T.J., Miller K.T.: *The Effects of 2-Ethylhexyl Nitrate and Di-Tertiary-Butyl Peroxide on Exhaust Emissions from a heavy-Duty Diesel Engine.* SAE, 199011478, 1999.
- [30] Seguelong T., Fournier-Bidoz P.: *Use of Diesel Particulate Filters and Cerium-Based Fuel-Borne Catalyst for Low Temperature – Low Load Applications.* SAE, 2001010906, 2001.
- [31] Szczerski B.: *Kierunki badań tłokowych silników spalinyowych przeznaczonych do samochodów osobowych, ciężarowych i autobusów w latach do 2015 r., pod kątem ich wpływu na wymagania jakościowe stawiane paliwom silnikowym.* Dokumentacja ITN 3934/2005.
- [32] Stępień Z., Oleksiak S., Szczerski B.: *Cząstki stałe – szkodliwość, emisja i jej ograniczenia.* Biuletyn ITN 3, 208-217, 2004.
- [33] Stępień Z., Oleksiak S.: *Rozwój systemów filtracji.* Międzynarodowa Konferencja DEXFIL, 19-36, Kraków 2004.
- [34] Swat M.: *Wpływ aktywatorów paliwowych i powierzchniowych na regenerację samochodowych filtrów spalin.* Problemy Eksploatacji, 1, 115-126, 2003.
- [35] Walker A.P.: *Controlling particulate emission from diesel vehicles.* Topics In Catalysis, 28, 1-4, 2004.
- [36] Yezerets A., Currier N.W., Eadler H.A., Suresh A., Madden P.F., Branigin M.A.: *Investigation of the oxidation behavior of diesel particulate matter.* Catalysis Today 88, 17-25, 2003.
- [37] Zhang F., Chan S., Spanier J., Apak. E., Jin Q., Robinson R., Herman I.: *Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis.* Applied Physics Letters 80 (1), 127-129, 2002.



Dr Grażyna ŻAK – absolwentka studiów magisterskich i doktoranckich na Wydziale Chemii UJ. Adiunkt w Pionie Technologii Nafty INiG w Krakowie. Prowadzi prace naukowo-badawcze związane opracowywaniem technologii wytwarzania i badaniem dodatków i pakietów dodatków do paliw naftowych i biopaliw.



Mgr Michał WOJTASIK – absolwent studiów magisterskich na Wydziale Chemii UJ o specjalności Nowoczesna Synteza i Fizykochemia Organiczna. Obecnie asystent w Zakładzie Dodatków Uszlachetniających Instytutu Nafty i Gazu. Specjalizuje się w badaniach dodatków uszlachetniających produkty naftowe i paliwa alternatywne.