

ZAŁOŻENIA DO MODELU PROCESÓW ZACHODZĄCYCH W SYSTEMIE KATALITYCZNEJ REDUKCJI TLENKÓW AZOTU W SPALINACH SILNIKA Z ZAPŁONEM SAMOCZYNNYM

Andrzej Kojtych

Katedra Organizacji i Inżynierii Produkcji,
Szkola Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Wstęp

W poniższym opracowaniu zostanie przeanalizowany system kumulacyjny katalitycznej redukcji tlenków azotu (NO_x) zawartych w spalinach silników o zapłonie samoczynnym (ZS) i przedstawione zostaną założenia do budowy modelu takiego systemu.

W przypadku systemu kumulacyjnego tlenki azotu, są adsorbowane na powierzchni bazowej i mogą wchodzić w reakcje ze składnikami katalizatora, wiążąc w postaci azotanów tlenki azotu zawarte w bogatych w tlen spalinach silnika. Klasyfikacyjnym systemem katalitycznym kumulacyjno-redukcyjnym jest katalizator potrójnego działania powszechnie stosowany w układach oczyszczania spalin silnika ZI, który dodatkowo został rozszerzony o układ kumulujący NO_x . Jako składniki kumulujące mogą być wykorzystane metale alkaliczne i metale ziem rzadkich, np. tlenek baru, Na^+ , K^+ , Ba^{2+} [FRITZ, PITCHON 1997; FUNK 2001].

W krótkich fazach o mniejszym stężeniu tlenu niż dla stechiometrycznego składu spalin następuje rozpad związków azotu i tlenki azotu ulegają desorpcji. Niskie stężenie tlenu i równocześnie obecność niespalonych węglowodorów i tlenku węgla umożliwia redukcję NO_x na katalizatorze rodowym. W przypadku systemów adsorpcyjnych desorpcja NO_x i ich redukcja określana jest jako faza regeneracji.

Mechanizm kumulacji NO_x [FUNK 2001; JIRAT i in. 1999]

Mechanizm kumulacji NO_x zostanie omówiony na przykładzie katalizatora platynowego zawierającego bar. W istotnych z technicznego punktu widzenia procesach kumulacji NO_x znaczącą rolę odgrywa platyna. Na aktywnych centrach platyny adsorbowany tlen O_2 , tlenek azotu NO i dwutlenek azotu NO_2 .

Na miejscach aktywnych platyny może zachodzić dysocjacja cząsteczkowego tlenu:



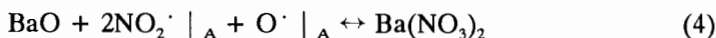
który z kolei reaguje z zaadsorbowanym NO^{\cdot} tworząc NO_2^{\cdot} :



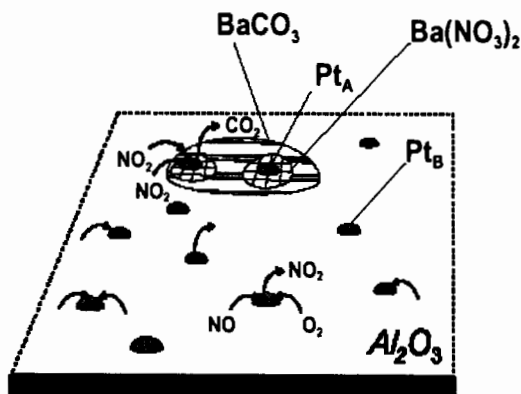
Mechanizm reakcji rozróżnia dwa rodzaje miejsc aktywnych platyny. Jeden, który znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie kryształów BaO ($\text{Pt} |_{\text{A}}$) i pozostałe, które znajdują się dalej od miejsc kumulacji ($\text{Pt} |_{\text{B}}$).

W przypadku, gdy reakcja (2) zachodzi na kontakcie ($\text{Pt} |_{\text{B}}$), to kontakt ten znajduje się jednak za daleko, aby wystąpiła reakcja z kumulującym składnikiem BaO. Stąd utworzone na kontaktach ($\text{Pt} |_{\text{B}}$) względnie zaadsorbowane $\text{NO}_2 |_{\text{B}}$ zostają uwolnione do fazy gazowej i ponownie mogą zostać zaadsorbowane na kontaktach $\text{Pt} |_{\text{A}}$. Równoległe na kontaktach $\text{Pt} |_{\text{A}}$ mogą zachodzić reakcje (1) i (2).

Zaadsorbowane na kontaktach $\text{Pt} |_{\text{A}}$ składniki mogą w wyniku bezpośredniego kontaktu ze składnikiem kumulującym dalej reagować tworząc azotany baru:



Równoległe do tworzenia azotanów baru zachodzi proces ich rozpadu. Oprócz rozkładu azotanów utworzonych na powierzchni dochodzi do procesów dyfuzyjnych. W przypadku, gdy aktywne cząstki BaO są już związane, zmniejszenie emisji NO_x jest limitowane szybkością dyfuzji w kierunku poprzecznym do kierunku przepływu spalin i szybkością rozpadu azotanów. W takim stanie dalsze obniżenie emisji NO_x w spalinach jest już niemożliwe. Stężenie NO_x na wyjściu katalizatora zaczyna rosnąć.



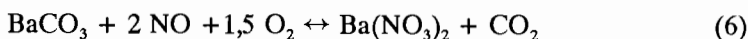
Rys. 1. Schemat mechanizmu adsorpcji NO_x [FUNK 2001; GLÜCK i in. 2000]

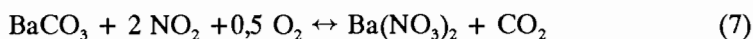
Fig. 1. Mechanism of adsorption on NO_x [FUNK 2001; GLÜCK i in. 2000]

Ponieważ BaO w obecności dwutlenku węgla CO_2 jest niestabilny i tym samym w rzeczywistych warunkach nie może być traktowany jako składnik wyjściowy dla procesu tworzenia azotanów BaO w bogatych w tlen spalinach reaguje z CO_2 tworząc BaCO_3 (rys. 1), czyli:

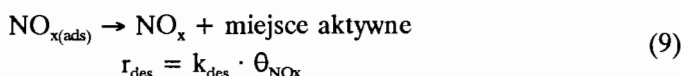
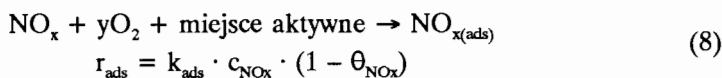


Tworzenie $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ z BaCO_3 następuje wg reakcji:





Kumulowanie NO_x następuje zgodnie z kinetyką Langmuira z prędkością adsorpcji proporcjonalną do stężenia NO_x w fazie gazowej i liczby swobodnych miejsc adsorpcji. Proces adsorpcji jest niezależny od stężenia tlenu w spalinach dla normalnych warunków pracy silnika ($\lambda > 1,3$), wykluczając okresy bogatej mieszanki, kiedy to r_{ads} jest przyjmowana jako zero. Prędkość desorpcji NO_x jest proporcjonalna do liczby zaadsorbowanych cząsteczek NO_x :

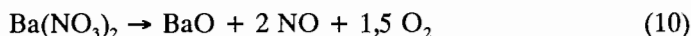


Regeneracja zasobnika NO_x [FUNK 2001; LARSSON i in. 1999]

Technologia regeneracji zasobnika NO_x wywodzi się z techniki katalizatorów potrójnego działania. W przypadku klasycznego katalizatora potrójnego działania współczynnik nadmiaru powietrza λ musi znajdować się w wąskim przedziale pomiędzy warunkami redukującymi i utleniającymi, tak aby umożliwić jednocześnie zmniejszenie stężenia w spalinach CO, HC i NO_x .

Redukcja nagromadzonego w zasobniku NO_x zachodzi dla wzbogaconych spalin i jest niezależna od rodzaju reduktora (np. $3 \text{CO} \equiv 3 \text{H}_2 \equiv \text{CH}_4$, gdzie CH_4 jest reprezentantem dowolnych węglowodorów). Ilość potrzebnego reduktora wyznacza się na podstawie współczynnika nadmiaru powietrza λ .

Zastosowanie zasobnika NO_x (np. baru) umożliwia wydłużenie okresów, gdy w spalinach jest nadmiar tlenu. W sytuacji, gdy stężenie tlenu obniża się $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ staje się termodynamicznie niestabilny i następuje jego rozpad zgodnie z poniższą reakcją do BaO:



i tworzenie BaCO_3 :



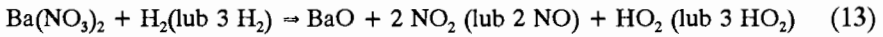
Będący w nadwyżce reduktor redukuje także kontakty metalu szlachetnego. Takie dodatkowe obniżenie stężenia tlenu na kontaktach Pt |_A powoduje przyspieszenie procesu rozpadu azotanów wg reakcji (8).

Poszczególne etapy uwalniania i redukcji dla bogatej atmosfery opisać można następującymi równaniami:

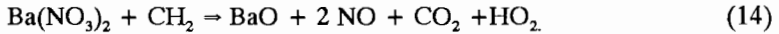
przy pomocy CO:



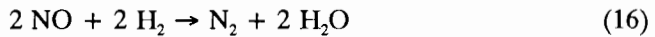
przy pomocy wodoru H_2 :



przy pomocy wodoru węglowodorów, np. CH_2 :



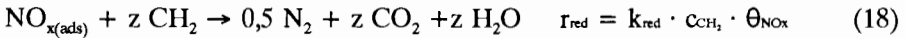
Powstający NO może zostać albo bezpośrednio zredukowany do N_2 na kontaktach Pt |_A lub pośrednio na redukujących kontaktach Pt |_B. Jako reduktor preferowane są wodór H_2 i tlenek węgla CO, tak więc tworzenie azotu można ująć przy pomocy ogólnych równań:



przy czym NO powstaje także z NO_2 :



Etapy uwalniania i redukcji opisane powyższymi równaniami można opisać jednym równaniem w postaci:



gdzie:

$$z = \frac{1}{3} \cdot x + \frac{2}{3} \cdot y$$

stosunek $\text{CH}_2 : \text{NO}_x$ niezbędny do redukcji zaadsorbowanych NO_x .

Ponieważ nie jest znany skład warstwy pośredniej (nośnika warstwy katalitycznej – washcoat) i może się zdarzyć, że kumuluje ona tylko tlen, parametr z musi zostać wyznaczony (np. dla $\text{BaO} : \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ z wynosi 0,83). Dla $\lambda > 1$ k_{red} wynosi zero.

Dla dużej zawartości tlenu w spalinach zawarte w nich niespalone paliwo dociera do katalizatora, gdzie jest utleniane wg reakcji:



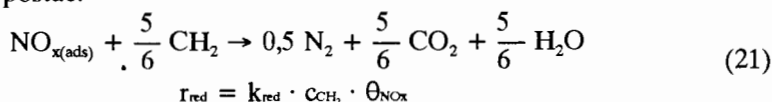
Stałe szybkości reakcji k_{ads} , k_{des} , k_{red} i k_{ox} są wyznaczane z równania Arrheniusa typu:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$$

Aby uniknąć niepewności parametru z w równaniu (18) i móc określić temperaturę katalizatora dla trybu kontrolnego $\lambda = 1$ (dla wahań λ w zakresie 1) wg pracy LARSONA [1999] model należy rozszerzyć o adsorpcję tlenu:



Ponieważ szybkość adsorpcji tlenu jest duża, to k_o jest praktycznie współczynnikiem transportu masy. Zaniedbuje się więc desorpcję tlenu, przyjmując że jest on zużywany tylko do utleniania reduktora dla $\lambda < 1$. W związku z tym równanie (18) przyjmuje postać:



Gdzie $\text{NO}_{x(\text{ads})}$ jest definiowany jako $0,5 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i ulega konwersji do $0,5 \text{BaO}$ zgodnie z równaniami (10), (11) i (12).

W rezultacie niezbędna do bilansu energii szybkość utleniania węglowodorów Γ_{CH_4} wynosi:

$$\Gamma_{\text{CH}_4} = \Gamma_{\text{ox}} + \Gamma_{\text{red}} \quad (22)$$

Przyjęcie modelu kinetyki jest pierwszym etapem w budowie modelu procesów. W dalszej kolejności należy opisać procesy wymiany masy i energii. Szczegółowy opis tych procesów znajduje się w pracy KOJTYCH [1995]. Dalsze prace autora koncentrować się będą na budowie i rozwiązaniu modelu matematycznego.

Oznaczenia:

- c_i – stężenie i -tego składnika gazu
- k – stała szybkości reakcji chemicznej
- $n_{\text{site},j}$ – liczba miejsc adsorpcji w komórce (przestrzeni kontrolnej) i
- r – szybkość ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
- x – liczba atomów tlenu w NO_x
- y – liczba molekuł tlenu zaadsorbowanych razem z NO_x
- z – stosunek $\text{CH}_2 : \text{NO}_x$ w redukcji zaadsorbowanych NO_x
- λ – współczynnik nadmiaru powietrza
- θ_i – względna liczba zaadsorbowanego składnika i

Literatura

- FRITZ A., PITCHON V. 1997. *The current state of research on automotive lean NOx catalysis*. Applied Catalysis B: Environmental 13: 1–25.
- FUNK A. 2001. *Untersuchung des SNR-Verfahrens am Dieselmotor*. Praca doktorska, Universität Hannover: 103 pp.
- GLÜCK K.-H., GÖBEL U., HAHN H., HÖHNE J., KREBS R., KREUZER TH., POTT E. 2000. *Die Abgasreinigung der FSI-Motoren von Volkswagen*. MTZ 61(6): 402–412.
- JIRAT J., KUBICEK M., MAREK M. 1999. *Mathematical modeling of catalytic monolithic reactors with storage of reaction components on the catalyst surface*. Catalysis Today 53: 583–596.
- KOJTYCH A. 1995. *Analiza możliwości zmniejszenia toksyczności spalin silników wysokoprężnych pracujących w obiektach produkcji rolniczej*. Praca doktorska SGGW Warszawa: 112 ss.

LARSSON M., ANDERSSON L., FAST O., LITORELL M., MAKUJE. R. 1999. *NO_x Trap Control Based Modell*. SAE Transaction 1999-01-3508. Vo. 108: 1502-1509.

Słowa kluczowe: układy oczyszczania spalin, katalizator, redukcja emisji NO_x, modelowanie

Streszczenie:

W pracy omówiono zjawiska prowadzące do zmniejszenia w spalinach stężenia tlenków azotu (NO_x) dla kumulacyjnego systemu przedstawiono katalitycznej redukcji NO_x zawartych w spalinach silników o ZS i przedstawiono założenia do budowy modelu takiego systemu.

ASSUMPTION FOR MAKING THEORETICAL MODEL
OF FUNDAMENTAL PROCESSES IN TRAP
CATALYST SYSTEM LOWERING EMISSION OF NO_x
CONTAINED IN DIESEL EXHAUST

Andrzej Kojtych

Department of Production Management and Engineering,
Warsaw Agricultural University, Warszawa

Key words: NO_x trap catalyst, modelling of NO_x trap

Summary

Physical and chemical phenomenons leading to the lowering of NO_x emission contained in diesel exhaust were described in the article. Assumptions for making theoretical model of such a system were presented.

Dr inż. Andrzej **Kojtych**
Katedra Organizacji i Inżynierii Produkcji
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
ul. Nowoursynowska 166
02-787 WARSZAWA