

Krystyna Syczewska, Anna Musialik-Piotrowska, Bożena Mendyka, Adam Sikora

## Wpływ dodatków stabilizujących na aktywność katalizatorów do dopalania zanieczyszczeń w gazach spalinowych

Transport jest jednym z najbardziej dynamicznie rozwijających się działów gospodarki. W roku 1953 na drogach całego świata poruszało się około 53 mln samochodów osobowych, a dziś liczbę tę szacuje się na około 430 mln, czyli ponad 8-krotnie więcej. Przeciętnie przybywało więc około 9,5 mln pojazdów rocznie. Równocześnie wzrasta liczba innych środków transportu samochodowego [1]. Rozwój motoryzacji odbywa się niezwykle gwałtownie. Ocenia się, że do roku 2015 liczba pojazdów na świecie osiągnie wielkość jednego miliarda, a jak zakładają prognozy pesymistyczne – nawet 2 mld [2]. Obok niewątpliwych korzyści, transport samochodowy stanowi poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Szacunkowe wartości (wyliczone na bazie europejskich wskaźników systemu CORNAIR) wyemitowanych zanieczyszczeń przez transport samochodowy w Polsce w roku 1990 przedstawiono w tabeli 1 [3], natomiast w tabeli 2 podano typowy skład spalin z silnika samochodowego o zapłonie iskrowym.

Silniki o zapłonie samoczynnym mają nieco inny skład zanieczyszczeń emitowanych w spalinach. W tabeli 3 porównano udział emisji tlenku węgla, węglowodorów i tlenków azotu w spalinach obu typów silników. Skład emitowanych zanieczyszczeń zależy również od budowy silników. Silniki czterosurowe emitują znacznie mniej tlenku węgla i węglowodorów niż dwusurowe, za to znacznie większe ilości tlenków azotu. Wynika to z dużego udziału olejów, niecałkowicie spalanych w silniku, w mieszance paliwowo-olejowej silników dwusurowych.

W grupie węglowodorów emitowanych w spalinach można zidentyfikować około 200 związków. Odrębną, szczególnie uciążliwą grupę związków organicznych stanowią aldehydy, a wśród nich głównie aldehyd mrówkowy (formaldehyd – H-CHO), aldehyd octowy ( $\text{CH}_3\text{-CHO}$ ) i aldehyd akrylowy (akroleina –  $\text{CH}_2\text{CH-CHO}$ ). Przypuszcza się, że aldehyd octowy jest substratem, z którego, w wyniku procesów fotochemicznych, tworzy się jeden z najbardziej drażniących związków – azotan nadtlenu acetylu (PAN) [4]. Emitowane w spalinach cząstki stałe, głównie sadza, mają wymiary koloidalne i sorbuje na powierzchni rozmaite węglowodory, przede wszystkim WWA oraz związki ołowiu obecne w spalinach. W rzeczywistości sadza, czyli nieorganiczny węgiel, stanowi często mniej niż 50% składu emisji cząstkowej, lecz na jej powierzchni zaadsorbowane są węglowodory i ich pochodne, określane jako lotna frakcja organiczna, która może stanowić do 30% całej emisji. Wydzielanie się sadzy w silnikach o zapłonie iskrowym jest świadectwem ich złego stanu technicznego lub nieprawidłowej eksploatacji. Może się ona pojawić przy spalaniu stukowym, powstałym najczęściej w wyniku niewłaściwej regulacji kąta wyprzedzenia zapłonu, stosowania niewłaściwego paliwa lub też w przypadku nadmiernego wzbogacenia mieszanki paliwowo-powietrznej. W silnikach o zapłonie samoczynnym sadza jest nieodłącznym produktem spalania, wynikającym z zasady ich pracy i sposobu tworzenia mieszanki paliwowo-powietrznej.

Tabela 1. Udział transportu drogowego w emisji zanieczyszczeń w Polsce w roku 1990

Emisja zanieczyszczeń	NO <sub>x</sub>	NMVO* <sup>*</sup>	CO	SO <sub>2</sub>
Emisja całkowita, t/a	1.447.200	1.420.470	7.661.140	3.232.800
Emisja z transportu, t/a	243.110	247.690	2.132.890	75.420
Udział, %	16,6	17,6	27,8	2,3

\* – lotna frakcja organiczna z wyłączeniem metanu

Tabela 2. Zanieczyszczenia powietrza w spalinach z silnika o zapłonie iskrowym

Składnik	Stężenie
CO	1+10% obj.
NO <sub>x</sub>	20+1.000 ppm
Węglowodory	0,1+1,0% obj.
Aldehydy	30+300 ppm
SO <sub>2</sub>	ok. 100 ppm
Sadza	ok. 0,004 g/m <sup>3</sup>

Przeciwdziałanie nadmiernej emisji zanieczyszczeń powietrza pochodzących z transportu samochodowego musi mieć charakter kompleksowy i działać w różnych płaszczyznach. Ogólnie można podzielić je na trzy kategorie:

– wprowadzanie rozwiązań organizacyjnych zmierzających do zmniejszenia globalnej emisji pochodzącej z transportu samochodowego,

Tabela 3. Udział emisji zanieczyszczeń z silników o zapłonie iskrowym i samoczynnym

Zanieczyszczenie	Zapłon iskrowy, %	Zapłon samoczynny, %
CO	83	17
CH	25	75
NO <sub>x</sub>	86	14

- zmiana konstrukcji pojazdów i rodzaju używanego paliwa,
- montowanie urządzeń neutralizujących zanieczyszczenia emitowane w spalinach w miejscu ich powstawania.

Wśród metod oczyszczania spalin jedynym ekonomicznie uzasadnionym i już powszechnie stosowanym rozwiązaniem jest montowanie w przypadku silników o małych pojemnościach konwertorów katalitycznych z katalizatorem utleniającym, a w przypadku silników większych – z kontaktem trójfunkcyjnym, dopalającym tlenek węgla i węglowodory oraz redukującym tlenki azotu.

### Katalizatory stosowane w dopalaczach spalin silnikowych

Przed katalizatorami stosowanymi w dopalaczach silnikowych stawiane są bardzo wysokie wymagania. Muszą wykazać się przede wszystkim wysoką aktywnością w bardzo zmiennych warunkach pracy – temperatury, stężenia reagentów i obciążenia kontaktu – w zależności od zmieniającego się w poszczególnych fazach jazdy obciążenia i prędkości obrotowej silnika. Musi wykazać też dużą wytrzymałość termiczną (nawet do 1.200 °C), mechaniczną i chemiczną ze względu na obecność w paliwie – a więc i w spalinach – dodatków, często stanowiących trucizny katalizatorów. Istotnym parametrem jest minimalizowanie oporów hydraulicznych złoża. Metoda katalityczna upowszechniła się wraz z wynalezieniem nowego typu nośnika, tj. monolitu o tzw. strukturze plastra miodu. Obecnie powszechnie stosowanym tworzywem nośnika jest kordieryt, charakteryzujący się minimalną rozszerzalnością cieplną. Coraz powszechniej stosowane są nośniki z folii metalicznych, głównie ze stali żaroodpornej z dodatkami. Takie materiały nośnika charakteryzują się bardzo małą powierzchnią właściwą, uniemożliwiająca naniesienie odpowiedniej ilości czynnika aktywnego. Stąd konieczność nanoszenia tzw. warstwy pośredniej, najczęściej z  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Warstwa ta, stabilna termicznie i mechanicznie, w sposób trwały związana z podłożem, charakteryzuje się dobrymi właściwościami adhezyjnymi w stosunku do czynnika aktywnego. Jako czynnik aktywny w tego rodzaju kontaktach stosuje się metale szlachetne – platynę, pallad, rod. Aby zapobiec niekorzystnym zjawiskom fizyczno-chemicznym zachodzącym na powierzchni katalizatorów do składu zarówno warstwy pośredniej jak i czynnika aktywnego dodaje się różne dodatki stabilizujące, przede wszystkim metale alkaliczne (wapń, stront, bar, magnez) i metale ziem rzadkich (lantan, cer, prazeodym) [5].

Celem niniejszej pracy było stwierdzenie, jak na aktywność i stabilność pracy wytworzonych katalizatorów wpływa obecność dodatków, tj. soli tytanu i mieszaniny lantanowców, stanowiących odpad z produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

### Metodyka badań

#### Preparatyka katalizatorów

Istotnym elementem katalizatorów stosowanych do dopalania spalin silnikowych jest materiał nośnika. Do badań wytworzono katalizatory zarówno na nośniku ceramicznym jak i metalicznym. Nośnik ceramiczny (kordierytowy) został wykonany w Instytucie Szkła i Ceramiki w Warszawie. Nośnik metaliczny, ze specjalnego stopu stali żaroodpornej z dodatkami glinu i pierwiastków ziem rzadkich typu kantal, którego technologię opracowano w Międzyinstytucyjnej Pracowni Katalitycznej Politechniki Wrocławskiej, został wdrożony do produkcji w Hucie „Baildon”.

Wytworzono trzy katalizatory: dwa na nośniku ceramicznym i jeden na nośniku metalicznym. Warstwę pośrednią wszystkich katalizatorów nanoszono z koloidalnego roztworu wodnego wodorotlenku glinu, zawierającego około 2,5% mas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na monolit ceramiczny (P) naniesiono wyłącznie tlenek glinu. Do pozostałych dwóch wprowadzono dodatki, tj. wodorotlenek tytanu oraz mieszaninę lantanowców – odpad z produkcji kwasu fosforowego. Wysycanie nośnika ceramicznego trwało 12 h, po czym suszono go i prażono. Warstwę pośrednią na folie metaliczne nanoszono techniką malowania blach roztworem, a następnie suszono i prażono jak nośnik ceramiczny. Czynniki aktywne wprowadzono na warstwę pośrednią z wodnych roztworów chlorków palladu i rodu oraz z wodnego roztworu kwasu chloroplatynowego. Kształtki zanurzono w roztworze kwasu chloroplatynowego, po czym suszono je i prażono. W analogiczny sposób nanoszono pozostałe składniki.

Ponieważ stan techniczny silnika, na którym przeprowadzono badania, uniemożliwiał określenie rzeczywistej aktywności katalizatorów, a jedynie umożliwiał porównanie ich między sobą, dlatego też przeprowadzono dodatkową serię badań oryginalnego katalizatora firmy Leistriz, stosowanego w samochodach Cinquecento.

Charakterystykę przebadanych katalizatorów przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Charakterystyka przebadanych katalizatorów

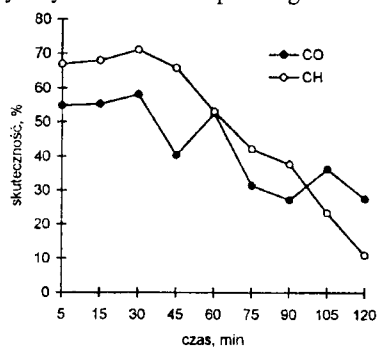
Parametr	P	P1	M1	L2
Nośnik,–	kordieryt	kordieryt	stal żaroodporna	kordieryt
Kształt komórki,–	kwadrat	kwadrat	trójkąt	kwadrat
Wymiar komórki, mm	1,5	1,5	0,7	1
Grubość ścianki, mm	0,35	0,35	0,05	0,3
Średnica kształtki, mm	94	94	94	92
Długość kształtki, g	74	74	70	75
Masa kształtki, g	241,5	241,5	260,8	310,6
Czynnik aktywny, % mas.	Pt – 0,07 Pd – 0,04	Pt – 0,07 Pd – 0,04 Rh – 0,16	Pt – 0,07 Rh – 0,017	nieznany
Warstwa pośrednia, % mas.	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 2,5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 2,5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 1,6	nieznana
Tlenek tytanu	–	0,34	0,34	
Lantanowce	–	0,05	0,05	

## Stanowisko badawcze

Katalizatory przebadano na gazach rzeczywistych emitowanych z silnika o zapłonie iskrowym. Stanowisko badawcze składało się z agregatu prądowłórczego, tj. silnika spalinowego i napędzanej przez niego prądnicy, reaktora katalitycznego (dopalcza) i układu pomiarowego. Silnik typu S101M, jednocylindrowy, czterosurowy, o pojemności skokowej 230 cm<sup>3</sup> i liczbie obrotów 2.600/min, nieprzystosowany do spalania benzyny bezołowiowej, był w złym stanie technicznym – pracował niestabilnie i emitował duże ilości sadzy. Układ regulacji obciążeniem pracy silnika stanowiła przenośna kuchenka elektryczna. Taki układ umożliwił przeprowadzenie badań przy następujących rzeczywistych parametrach pracy silnika: biegu jałowym oraz obciążeniach 50% i 100%. Pomiar stężenia O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH, CO w spalinach przed i za katalizatorem przeprowadzano przy pomocy analizatora spalin typu MEXA 544GE firmy Horiba. Zakres pomiarowy wynosił: CO – 0÷10% obj., CH – 0÷1000 ppm, CO<sub>2</sub> – 0÷20% obj., O<sub>2</sub> – 0÷21% obj. Ponieważ reaktor katalityczny wykonano z jednej komory oryginalnego dopalcza do samochodu Cinquecento, więc badania prowadzono na połowie wielkości jednostki oryginalnej, przewidzianej do tego samochodu.

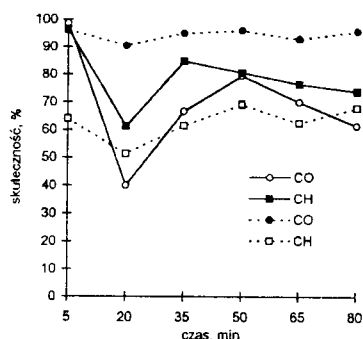
## Wyniki badań i dyskusja

W pierwszej serii przebadano katalizator P wykonany na bazie metali szlachetnych bez dodatków (rys.1). Podczas pracy silnika z tym katalizatorem konwersja węglowodorów oraz tlenku węgla cały czas malała. Wyrzwanie katalizatora i jego praca przy niższym obciążeniu nie spowodowały poprawy wyników. Aktywność katalizatora wzrastała początkowo do około 30÷60%, ale po 10÷15 minutach bardzo szybko malała. Należy podkreślić, że w badaniach testowych spalania par toluenu katalizator ten był aktywny i wykazywał około 90% przereagowania.



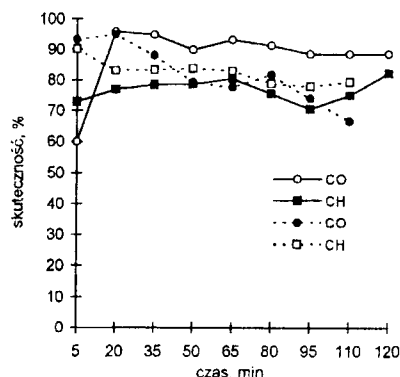
Rys. 1. Skuteczność spalania zanieczyszczeń na katalizatorze P

W następnej serii przebadano dwa katalizatory, tj. na nośniku ceramicznym (P1) oraz na nośniku metalicznym (M1). Wyniki badań przedstawiono na rysunku 2.

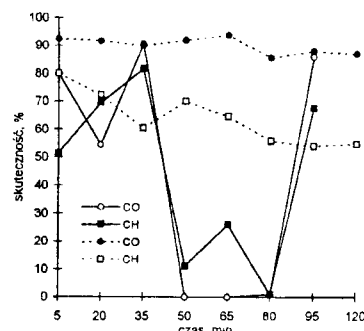


Rys. 2. Skuteczność spalania zanieczyszczeń na katalizatorze M1 (linia ciągła) i P1 (linia przerywana) przy obciążeniu silnika 50%

Badając katalizator na nośniku metalicznym, przy obciążeniu silnika 50%, zaobserwowano nierównomierny przebieg skuteczności reakcji dopalania spalin. Należy jednak podkreślić, że silnik pracował nierównomiernie, a gazy spalinowe zawierały znaczne ilości sadzy. W czasie pierwszych kilku minut pracy skuteczność spalania, zarówno węglowodorów jak i tlenku węgla, była bardzo wysoka – ponad 96%, jednak po 20 min spadała ona do wartości 61% dla węglowodorów i 40% dla CO, po czym szybko następowała samoregeneracja katalizatora i po 80 min pracy spalanie węglowodorów przebiegało ze skutecznością 74%, a tlenku węgla w 61%. Przy wzroście obciążenia silnika do 100% w spalinach wzrastała ilość sadzy, spalanie tlenku węgla w dalszym ciągu było wysokie (80÷90%), natomiast spalanie węglowodorów nie przekraczało 50%. Na katalizatorze ceramicznym P1, przy obciążeniu silnika 50%, tlenek węgla spalał się znacznie lepiej niż na katalizatorze metalicznym M1 – skuteczność dopalania przez 80 min pracy wynosiła 90÷96%, natomiast węglowodory spalały się ze skutecznością około 50÷69%. Przy wzroście obciążenia silnika do 100% nastąpiło znaczne pogorszenie jego pracy, spadła też skuteczność spalania zanieczyszczeń na katalizatorze – tlenku węgla do około 85%, a węglowodorów nawet do 9%. Po wyjęciu katalizatora z reaktora stwierdzono, że był on pokryty grubą warstwą sadzy. Po tej serii badań silnik poddano regulacji, a katalizatory wygrzano w piecu w temperaturze 600 °C w celu usunięcia sadzy. Po tych zabiegach przeprowadzono kolejną serię badań. Wyniki pomiarów zestawiono na rysunkach 3 i 4.



Rys. 3. Skuteczność spalania zanieczyszczeń na katalizatorze M1 (linia ciągła) i P1 (linia przerywana) po regulacji silnika i przy obciążeniu 50 %

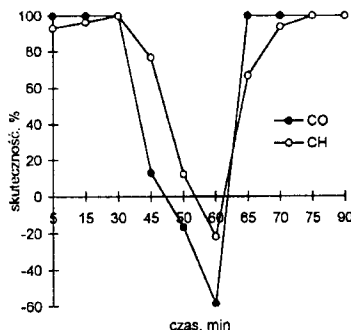


Rys. 4. Skuteczność spalania zanieczyszczeń na katalizatorze M1 (linia ciągła) i P1 (linia przerywana) po regulacji silnika i przy obciążeniu 100 %

Na obu katalizatorach w ciągu 120 min pracy silnika, przy obciążeniu 50%, spalanie zanieczyszczeń przebiegało dość równomiernie, przy czym tlenek węgla spalał się na katalizatorze metalicznym ze skutecznością 96÷86%, natomiast spalanie węglowodorów na tym katalizatorze wahało się w granicach 71÷82%. Katalizator ceramiczny był nieco mniej aktywny. Tlenek węgla spalał się ze skutecznością 95÷67%, natomiast węglowodory w 79÷90%.

Zwiększenie obciążenia silnika do 100%, co zawsze wiązało się ze wzrostem zawartości sadzy w spalinach, spowodowało również nierównomierną pracę katalizatora, co było szczególnie widoczne na katalizatorze metalicznym. Przez 35 min skuteczność spalania CO wahała się w granicach 55+90%, a węglowodorów 51+82%. Po tym czasie nastąpiło znaczne pogorszenie pracy silnika objawiające się bardzo silnym dymieniem i skuteczność spalania węglowodorów obniżyła się gwałtownie do 11%, natomiast tlenu węgla za katalizatorem było znacznie więcej niż w gazach przed dopalaczem. Mogło to być wynikiem blokowania miejsc aktywnych katalizatora przez sadzę, na której następowała adsorpcja węglowodorów. Następnie te węglowodory mogły ulec desorpcji i niepełnemu spalaniu do tlenu węgla. Po zmniejszeniu obciążenia silnika skuteczność spalania CO ponownie wzrosła do 86%, a węglowodorów do 68%. Tak więc nastąpiła samoregeneracja katalizatora, co świadczyło o jego wysokiej aktywności.

W czasie badań katalizatora ceramicznego silnik pracował nieco stabilniej, a ilość emitowanej w spalinach sadzy była mniejsza, co rzutowało na pracę katalizatora. Skuteczność spalania CO była bardzo wysoka i wynosiła 93+87%, a węglowodorów 80+54%. Na rysunku 5 przedstawiono porównawcze wyniki badań katalizatora firmy Leistriz. Badania przeprowadzono przy obciążeniu silnika równym 50%. Stwierdzono bardzo wysoką skuteczność spalania CO (100%) i węglowodorów (85+100%). Po 30 min pracy silnika nastąpił gwałtowny spadek aktywności katalizatora i stężenia CO i węglowodorów za katalizatorem były wyższe niż przed. Po około 20 min nastąpiła samoregeneracja katalizatora i skuteczność spalania zanieczyszczeń wzrosła do 100%.



Rys. 5. Skuteczność spalania zanieczyszczeń na katalizatorze L2 firmy Leistriz

Reasumując należy podkreślić, że wprowadzenie na katalizatorze L2 osiągnięto wyższe skuteczności przereagowania składników spalin, jednak i w jego przypadku nastąpiła blokada miejsc aktywnych i znaczny spadek skuteczności spalania. Należy podkreślić, że do katalizatorów M1 i P1 wprowadzono bardzo małe ilości platyny (0,07% mas.). Nieznana jest natomiast ilość platyny oraz innych składników w katalizatorze L2. Jednak z literatury wiadomo, że do katalizatorów stosowanych w motoryzacji inne firmy wprowadzają większe ilości platyny i palladu [6].

## Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że do katalizatorów stosowanych w dopalaczach spalin z silników iskrowych niezbędne jest wprowadzanie niewielkich ilości składników stabilizujących, np. tlenku tytanu oraz lantanowców. Jako dodatki mogą być wprowadzane sole ziem rzadkich odzyskiwane z odpadów fosfogipsowych zalegających okolicę Bolesławca, przy czym technologia odzyskiwania tych pierwiastków jest opracowana i opatentowana przez Politechnikę Wrocławską. Katalizator P, do którego poza platyną i palladem nie wprowadzono żadnych dodatków, wykazał niższą skuteczność w spalaniu CO i węglowodorów w spalinach. Ulegał on również szybkiej dezaktywacji, a próby jego regeneracji nie dawały pozytywnych efektów. Należy podkreślić, że w badaniach wstępnych toluen na tym katalizatorze spalał się ze skutecznością ponad 90%, a w czasie badań nie zaobserwowano spadku jego aktywności. Katalizatory P1 i M1, do których poza platyną i palladem wprowadzono tlenek tytanu i sole ziem rzadkich, charakteryzowały się wysoką oraz podobną skutecznością w spalaniu tlenu węgla i węglowodorów. Różnice w skuteczności spalania wynikały prawdopodobnie z nieregularnej pracy silnika.

Porównując wyniki badań katalizatorów P1 i M1 z katalizatorem L2 firmy Leistriz, stwierdzono jego nieco wyższą skuteczność spalania CO i węglowodorów. Na katalizatorze tym, przy dobrej pracy silnika, spalanie CO było niemal całkowite, natomiast na katalizatorach P1 i M1 wynosiło około 96%. Nieco większe różnice w aktywności kontaktów P1 i M1, w porównaniu z L2, wystąpiły w spalaniu węglowodorów. Katalizatory P1, M1 oraz L2 wykazywały zdolność do pełnej samoregeneracji, nie ma więc obaw o ich trwałą dezaktywację.

## LITERATURA

1. J. PRZYŁUSKI, K. KOLBRECKA: Ochrona Powietrza, 1993, nr 1, ss. 6-11.
2. W. PAZDAN: CORNAIR '90. Atmosfer, Opole 1994 (mat. nie publikowane).
3. Transport and the Environment: Facts and Figures.. UNEP Ind. Environ., 1993, 16, pp. 4-6.
4. J. MERKISZ: Wpływ motoryzacji na skażenie środowiska naturalnego. Wyd. PP, Poznań 1993.
5. R. M. HECK, R. J. FARRAUTO: Catalytic Air Pollution Control. VNR, New York 1995.
6. K. TAYLOR: Catal. Autom. Poll. Control. Elsevier Sci. Publ., Amsterdam 1987, pp. 97-116.

## The Effect of Additives on the Activity of Motor Exhaust Catalysts

*Catalytic conversion seems to be the most efficient and reasonable method for the control of air pollution due to exhaust gases from spark ignition motors. Addition of certain compounds to the active phases of the catalysts can increase their activity and durability. Experiments were run with monolithic noble metal catalysts (containing only platinum and palladium) and with platinum-palladium catalysts including additives (titanium*

*and rare earth salts). Both the catalyst types were prepared by the authors of the study. The activity of the catalysts was compared to that of an original Leistriz motor exhaust catalyst. We found that, in the oxidation of organic compounds and carbon monoxide, the catalyst with additives showed a higher activity than the one with no additives, and was easier to regenerate automatically, when covered with adsorbed soot.*