

S. Kruczyński  
A. Bielińska, J. Przyłuski

PROBLEMY KATALITYCZNEGO  
OGRANICZANIA EMISJI TLENKÓW AZOTU  
W SILNIKACH O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM

10/1997



P. 269<sup>a</sup>

W A R S Z A W A 1 9 9 7

<http://rcin.org.pl>

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 4 listopada 1997r.

sygn. 56548

56548



Na prawach rękopisu

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 100 egz. Ark. wyd. 1,75 Ark. druk. 2,0  
Oddano do drukarni w listopadzie 1997r.

---

**ATOS** Poligrafia-Reklama, Warszawa, Stawki 14

<http://rcin.org.pl>

Stanisław KRUCZYŃSKI  
Instytut Pojazdów Politechniki Warszawskiej  
Alicja BIELIŃSKA, Jan PRZYŁUSKI  
Zakład Chemii Ciała Stałego Wydziału Chemicznego  
Politechniki Warszawskiej

## PROBLEMY KATALITYCZNEGO OGRANICZANIA EMISJI TLENKÓW AZOTU W SILNIKACH O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM

### Oznaczenia:

A/F	- stosunek masowy powietrza do paliwa w mieszance palnej
C <sub>2</sub> - C <sub>15</sub>	- węglowodory o ilości atomów w cząsteczce od 2 do 15
Cu-ZSM-5	- rodzaj katalizatora zeolitowego podstawionego miedzią
ECE	- Europejska Komisja Ekonomiczna
HC	- węglowodory
HC-SCR	- selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu za pomocą węglowodorów
NH <sub>3</sub> -SCR	- selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu za pomocą amoniaku
NO <sub>x</sub>	- tlenki azotu
PAH	- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
PM	- cząstki stałe
SCR	- selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu
SOF	- ciekłe frakcje organiczne
SO <sub>x</sub>	- tlenki siarki
SV	- objętościowa prędkość przepływu gazów odniesiona do objętości katalizatora
t	- temperatura
TWC	- trójfunkcyjny reaktor katalityczny
W/F	- obciążenie katalizatora przepływem gazów odniesione do masy katalizatora
ZSM	- katalizatory zeolitowe

### Streszczenie

W pracy przedstawiono najistotniejsze zagadnienia ograniczania emisji tlenków azotu metodami katalitycznymi stosowanymi w silnikach spalinowych dokonane na podstawie przeglądu aktualnej literatury naukowo-technicznej. Na tle obecnych i perspektywicznych przepisów ograniczających emisje sub-

stancji toksycznych z silników spalinowych, oraz właściwościach obecnie powszechnie stosowanych reaktorów katalitycznych spalin przedstawiono problemy katalitycznej redukcji tlenków azotu w spalinach zawierających nadmiar tlenu. Omówiono główne zagadnienia badawcze pojawiające się podczas realizacji procesów selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku ( $\text{NH}_3$ -SCR), oraz za pomocą węglowodorów (HC-SCR). Dokonano oceny właściwości katalitycznych zeolitów, tlenków metali i metali szlachetnych. Omówiono podstawowe zagadnienia rozkładu tlenków azotu w spalinach na tlen i azot. W podsumowaniu pracy oceniono postępy dokonane w dziedzinie katalitycznej redukcji tlenków azotu, oraz perspektywy jej zastosowania w technice motoryzacyjnej.

## 1. Wprowadzenie

Transport drogowy jest źródłem wielu zagrożeń dla środowiska naturalnego człowieka. Do skutków bezpośrednich należą między innymi: hałas i drgania, tworzenie i rozprzestrzenianie się pyłów oraz emisja substancji szkodliwych z silników spalinowych o zapłonie iskrowym lub samoczynnym. W tabeli 1 porównano charakterystyczne cechy procesu spalania obu typów silników. Natomiast w tabeli 2 podano główne składniki spalin klasyfikując je według stanu skupienia.

Rozwój konstrukcji silników spalinowych wymuszany jest ciągle zaostrożanymi wymaganiami w zakresie dopuszczalnej emisji substancji szkodliwych. Już od mniej więcej połowy lat siedemdziesiątych w amerykańskim stanie Kalifornia wprowadzono obowiązek stosowania katalizatorów do ograniczania emisji szkodliwych składników gazów spalinowych. Kontrola emisji dotyczyła w pierwszej kolejności CO i HC, a następnie wprowadzono ograniczenia emisji  $\text{NO}_x$ . Jednocześnie zostały ustalone normy i przepisy, które określają dopuszczalne ilości emisji poszczególnych zanieczyszczeń, jakie mogą być emitowane do atmosfery. Najostrzejsze normy są stosowane w USA, a szczególnie w Kalifornii. Podobnie jak w USA, również w krajach europejskich, a także w rozwiniętych krajach pozaeuropejskich (np. Japonia) wprowadzono normy dotyczące określenia dopuszczalnej emisji szkodliwych składników gazów spalinowych do atmosfery. Normy te są niemal corocznie zastrzane i stanowi to prawdziwe wyzwanie tak dla konstruktorów silników spalinowych, jak również dla technologów zajmujących się projektowaniem nowych układów katalitycznych do obniżenia emisji substancji toksycznych. Istotną sprawą staje się też skład i rodzaj i jakość używanych paliw.

W najbliższych latach wprowadzone będą nowe wartości graniczne emisji tlenu węgla, węglowodorów i tlenków azotu znacznie ostrzejsze niż obowiązujące dotychczas. W niedalekiej przyszłości należy spodziewać się wprowadzenia ograniczenia emisji poszczególnych związków należących do

Tabela 1. Charakterystyczne cechy procesu spalania silników o zapłonie iskrowym i samoczynnym wg [1]

Wyszczególnienie cechy	Silnik o zapłonie iskrowym	Silnik o zapłonie samoczynnym
Rodzaj mieszanki paliwowo - powietrznej	quasi-homogeniczna uwarstwiona***	heterogeniczna
Zapłon	elektryczny	samoczynny
Maks. ciśnienia obiegu	15 - 25 bar	30 - 55 bar
Temperatura w swie sprężania	400 °C - 600 °C	700 °C - 900 °C
Mieszanka	Uboga i bogata	Uboga
Zakres zmian stosunku powietrze / paliwo	11 < A/F < 18* 14,2 < A/F < 15** 14,2 < A/F < 30***	19 < A/F < 120
Stężenie tlenu w spalinach	0,1% < O <sub>2</sub> < 5%	10% < O <sub>2</sub> < 18%

Oznaczenia:

\* dotyczy starej generacji silników gaźnikowych

\*\* dotyczy silników wyposażonych w trójfunkcyjne reaktory katalityczne spalin

\*\*\* dotyczy silników typu Lean burn

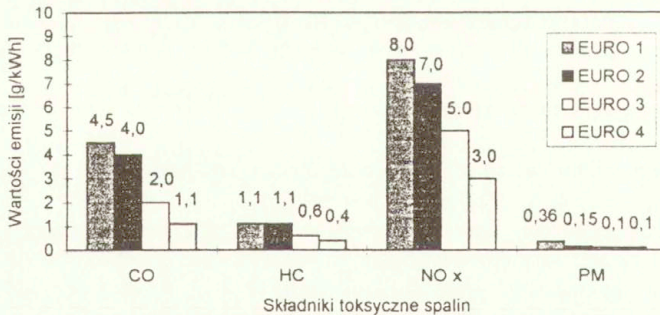
grupy węglowodorów, a będących szczególnie szkodliwymi takie jak benzen lub wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH). Dodatkowo proponuje się wprowadzenie ograniczeń emisji aldehydów i dwutlenku węgla. Na rysunku 1 zamieszczono obowiązujące w latach 90-tych oraz proponowane na przyszłość ograniczenia emisji substancji toksycznych w spalinach silników o zapłonie samoczynnym stosowanych w pojazdach ciężkich w Unii Europejskiej [2].

Natomiast na rysunku 2 zamieszczono analogiczne regulacje prawne dla silników o zapłonie samoczynnym stosowanych w samochodach osobowych w Unii Europejskiej [2].

W tabeli 3 zamieszczono proponowane na lata przyszłe przez Unię Europejską ograniczenia zużycia paliwa przez samochody osobowe, co jest równoznaczne z odpowiadającym mu ograniczeniem emisji dwutlenku węgla do atmosfery.

Tabela 2. Składniki gazowe, ciekłe i stałe spalin silników tłokowych wg [1]

Składniki gazowe	Składniki ciekłe	Składniki stałe
Azot - $N_2$	Woda - $H_2O$	Sadza
Dwutlenek węgla - $CO_2$	Kwasy	Metale
Tlenek węgla - $CO$	Węglowodory ( $C_3-C_{10}$ )	Związki nieorganiczne
Wodór - $H_2$	Produkty niepełnego utleniania HC	Związki siarki
Tlenki azotu - $NO_x$	Węglowodory policykliczne	Węglowodory stałe
Tlenki siarki - $SO_x$	-	-
Węglowodory - ( $C_2-C_{15}$ )	-	-
Produkty niepełnego utleniania HC	-	-
Tlen - $O_2$	-	-
Organiczne związki azotu i siarki	-	-



Rysunek 1. Obowiązujące w latach 90-tych oraz proponowane na lata przyszłe ograniczenia emisji substancji toksycznych w spalinach silników o zapłonie samoczynnym stosowanych w samochodach ciężkich wg [2].

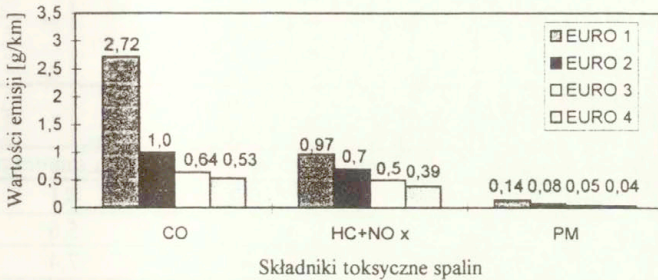
Oznaczenia:

Euro 1 - limity emisji obowiązujące od 1993 roku zgodnie z Regulaminem 49 ECE.

Euro 2 - limity emisji obowiązujące od 1996 roku zgodnie z Regulaminem 49 ECE.

Euro 3 - propozycje limitów emisji od 2000 roku

Euro 4 - propozycje limitów emisji od 2004/2005 roku



Rysunek 2. Obowiązujące w latach 90-tych oraz proponowane na lata przyszłe ograniczenia emisji substancji toksycznych w spalinach silników o zapłonie samoczynnym stosowanych w samochodach osobowych wg [2].

Oznaczenia:

Euro 1 - limity emisji obowiązujące od 1993 roku zgodnie z Regulaminem 83.01 ECE.

Euro 2 - limity emisji obowiązujące od 1996 roku zgodnie z Regulaminem 83.3 ECE dla pojazdów z silnikami o pośrednim wtrysku paliwa. (dla pojazdów z silnikami o bezpośrednim wtrysku paliwa dopuszczalne wartości wynoszą: CO=1,0, HC+NO<sub>x</sub>=0,9, PM=0,1)

Euro 3 - propozycje limitów emisji od 2000 roku

Euro 4 - propozycje limitów emisji od 2004/2005 roku

Z analizy danych zamieszczonych na rysunku 1 wynika że od roku 2000 limity emisji z nowo wprowadzanych na rynek silników spalinowych będą stanowiły w przypadku emisji CO i HC około 50% obecnej ich wartości, natomiast w przypadku emisji NO<sub>x</sub> i PM około 70% obecnej ich wartości. Planowane na lata 2004/2005 dalsze zaostżenia dopuszczalnych emisji spowoduje obniżenie ich wartości granicznych do 30% dla emisji CO i HC, oraz 40% emisji NO<sub>x</sub> i PM. Podobną choć nieco mniejszą skalę ograniczeń przewiduje się dla silników samochodów osobowych (rysunek 2) przy jednoczesnym drastycznym ograniczeniu zużycia paliwa ( tabela 3). Postęp w ograniczaniu emisji szkodliwych składników gazów spalinowych nie jest jednak tak duży jak wynika z przytoczonych danych. Wynika to z dużego udziału starych samochodów w eksploatacji. Szacuje się że około połowa emisji HC i CO pochodzi z populacji 10% starych samochodów.

Tabela 3. Proponowane przez Unię Europejską ograniczenia zużycia paliwa przez samochody osobowe w teście ECE [3].

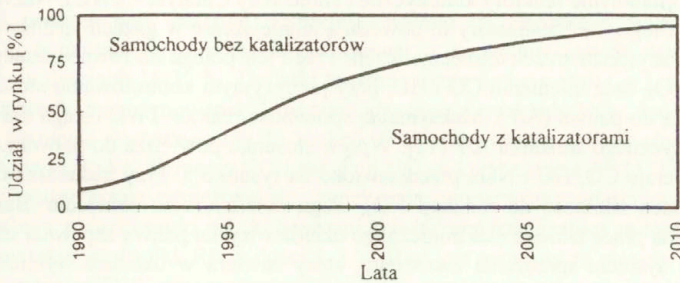
Objętość skokowa silnika (cm <sup>3</sup> )	Zużycie paliwa (dm <sup>3</sup> /100km)	
	Zapłon iskrowy	Zapłon samoczynny
<1400	4,7	4,1
1400-2000	6,4	5,6
>2000	8,5	7,4

Zaostrzanie ograniczeń emisji stawia przed ośrodkami badawczymi nowe zadania. Najkorzystniejsze byłyby rozwiązania które poprzez modyfikację procesu spalania ograniczałyby możliwości powstawania substancji toksycznych w samej komorze spalania.

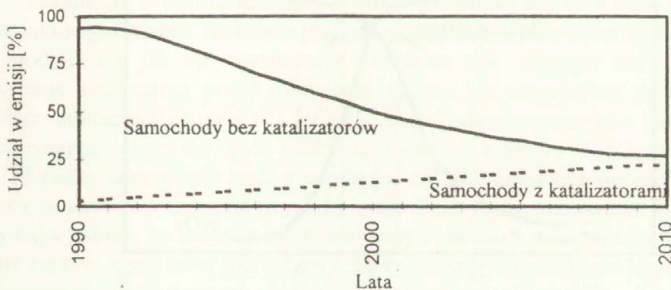
Rozwiązania takie mają jednak ograniczone możliwości głównie ze względu na konieczność utrzymania wysokich sprawności pracy silników i tym samym obniżenia emisji dwutlenku węgla. Pozostają zatem metody polegające na usuwaniu powstałych toksyn ze spalin po opuszczeniu przez nie komory spalania. Najczęściej stosowane są w tym przypadku metody katalityczne.

Mniej więcej równocześnie z wprowadzaniem katalitycznego ograniczania emisji tlenków azotu ze źródeł stacjonarnych w Japonii i Niemczech (elektrownie) rozpoczęto wprowadzanie urządzeń katalitycznego ograniczania emisji składników szkodliwych spalin samochodowych w Stanach Zjednoczonych. Miarą obecnego znaczenia procesów katalitycznego ograniczania emisji spalin w tym kraju może być wartość rocznej sprzedaży katalizatorów która w 1990 roku wynosiła około 2 mld. dolarów. Jest to wartość większa niż dla wszystkich innych katalizatorów, stosowanych w przemyśle rafinacji ropy naftowej, czy też w przemyśle chemicznym. Katalityczne oczyszczanie spalin stosowane jest powszechnie w silnikach o zapłonie iskrowym, oraz coraz częściej w silnikach o zapłonie samoczynnym [4,6,7,8,9,10] szczególnie w samochodach osobowych. Jak wynika z danych zamieszczonych w [5] do roku 2000 ponad 70% samochodów osobowych w Europie będzie wyposażonych w reaktory katalityczne spalin oraz będą one odpowiadały tylko za około 30% ogólnej emisji substancji toksycznych ze źródeł motoryzacyjnych (rysunek 3 i 4).





Rysunek 3. Rzeczywista i przewidywana względna populacja samochodów osobowych w Europie w podziale na samochody wyposażone w reaktory katalityczne i samochody bez reaktorów katalitycznych spalin w latach 1990-2010 wg [5].

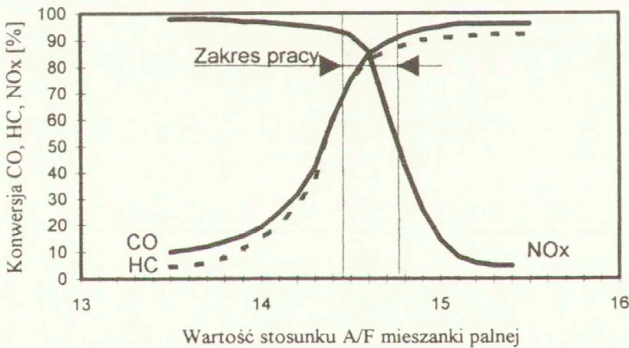


Rysunek 4. Względna emisja substancji szkodliwych w podziale na samochody wyposażone w reaktory katalityczne i samochody bez reaktorów katalitycznych spalin w latach 1990-2010 wg [5].

## 2.0. Katalityczne ograniczenia emisji w silnikach o zapłonie iskrowym.

Emisja spalin z silników samochodowych jest określona przez skład paliwa, konstrukcję silnika i warunki jego eksploatacji. Silniki o zapłonie iskrowym emitują głównie szkodliwe gazy takie jak CO, HC i NO<sub>x</sub>. W gazach mogą być także obecne SO<sub>x</sub> oraz związki ołowiu w ilościach zależnych od zawartości siarki i ołowiu w paliwie. Do lat osiemdziesiątych do obniżenia emisji HC i CO były stosowane katalizatory utleniające, a do ograniczenia emisji NO<sub>x</sub> stosowano recyrkulację spalin lub katalizatory redukujące. Przełom nastąpił od wczesnych lat osiemdziesiątych kiedy w samochodach zaczęto stosować i stosuje się w dalszym

ciągu trójfunkcyjne reaktory katalityczne (Three Way Catalyst - TWC). Nazwa ta wynika z tego, że katalizatory te powodują zmniejszenie w gazach spalinowych stężeń wszystkich trzech zanieczyszczeń. Praca ich polega na równoczesnej redukcji  $\text{NO}_x$  oraz utlenianiu CO i HC, przy precyzyjnym kontrolowaniu stosunku powietrza do paliwa (A/F). Maksymalną sprawność reaktor TWC osiąga dla stechiometrycznego stosunku A/F [11]. Wpływ stosunku powietrza do paliwa (A/F) na konwersję CO, HC i  $\text{NO}_x$  przedstawiono na rysunku 5. Przy nadmiarze tlenu w spalinach zdolność do redukcji  $\text{NO}_x$  ulega zasadniczemu obniżeniu. Bardzo precyzyjną pracę takiego elektronicznego układu wtrysku paliwa zapewnia zastosowanie systemu sprzężenia zwrotnego, który zawiera w układzie wylotowym silnika sensor tlenu [6,7]. Bardzo wysoka (ponad 90%) skuteczność katalizatora TWC jest osiągana w pobliżu stechiometrycznej wartości stosunku A/F przy jednocześnie stosunkowo niskiej sprawności pracy silnika. Problem ograniczenia emisji toksyn z silników o zapłonie iskrowym został częściowo rozwiązany kosztem wzrostu zużycia paliwa.



Rysunek 5 Wpływ stosunku powietrza do paliwa (A/F) na konwersję CO, HC i  $\text{NO}_x$  w trójfunkcyjnym reaktorze katalitycznym spalin wg [12]

Typowe katalizatory TWC bazują na konstrukcji monolitycznej, najczęściej o strukturze plastra miodu. Konstrukcja monolityczna wykonana jest z materiału ceramicznego (np. kordierytu) lub metalu (np. stal). Obydwa te materiały mają liczne wady i zalety, które określają obszar ich zastosowania. Materiał ceramiczny jest odporny na szoki termiczne i mechaniczne, posiada małą rozszerzalność cieplną. Konstrukcja zbudowana z odpowiednio pofalowanej taśmy metalowej charakteryzuje się wysoką odpornością mechaniczną i odpornością na utlenianie, dobrym przewodnictwem cieplnym, ale posiada wysoką rozszerzalność cieplną. Obydwa typy konstrukcji charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią, która sta-

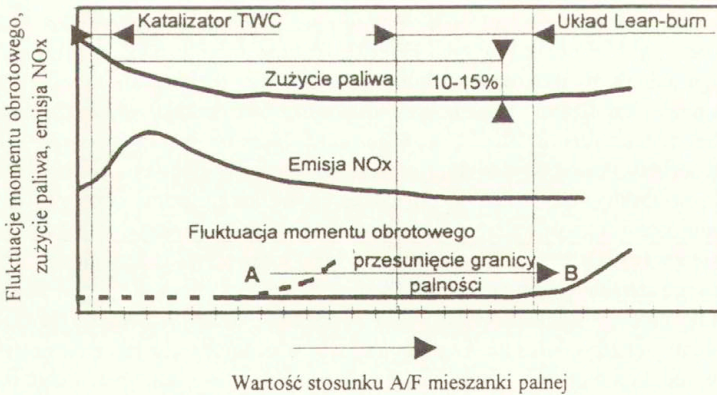
nowi podłoże pod warstwę nośników. Nośniki to najczęściej stabilizowany  $Al_2O_3$ , o rozwiniętej powierzchni właściwej, z dodatkami innych tlenków np.  $CeO_2$  w ilościach 15-30 %. Dodatki te pełnią różne funkcje i tak  $CeO_2$  wykazuje zdolność do magazynowania tlenu pochodzącego z rozkładu  $NO_x$ , który to tlen jest następnie wykorzystany do reakcji z CO. Stwierdzono korzystny wpływ  $CeO_2$  na kinetykę utleniania CO i redukcji NO na katalizatorze Rh [12]. Inne dodatki podwyższają ogniotrwałość, zwiększają powierzchnię właściwą nośnika, absorbują związki siarki itd. Aktywnymi składnikami katalizatora są metale szlachetne takie jak Pt, Pd, Rh w ilości 1-2 %. Rod jest uważany za główny składnik katalizatorów TWC do obniżania emisji  $NO_x$ , ponieważ wykazuje bardzo wysoką aktywność i selektywność redukcji  $NO_x$  do  $N_2$  z powstaniem małej ilości amoniaku. Posiada również znaczący udział w utlenianiu CO. Stwierdzono, że Pt i Pd w typowych warunkach eksploatacji katalizatora TWC katalizują konwersję CO, HC i  $NO_x$  to nie są jednak tak efektywne jak Rh. Obecne badania nad obniżeniem emisji  $NO_x$  generalnie skupiają się na katalizatorze rodowym. Trudno jest jednak określić precyzyjnie oddzielnie funkcje Pt i Rh [12,13].

Osiągnięcia w obniżeniu emisji spalin w konwencjonalnych silnikach o zapłonie iskrowym można znacząco polepszyć, poprzez wprowadzenie odpowiednich modyfikacji, jak np. rozwiązanie problemu tzw. zimnego startu poprzez ogrzewanie katalizatora przed rozruchem silnika, lub natychmiast po rozruchu (problem nadmiernej emisji CO i HC) [12,16]. Szybsze ogrzewanie katalizatora można osiągnąć przez możliwe bliskie usytuowanie reaktora w stosunku do silnika. Monolity ceramiczne bądź z węglików np. SiC mogą być ogrzewane przy pomocy generatorów mikrofalowych [17,18]. Elektryczne ogrzewanie katalizatora wymaga jednak, by monolit był zbudowany z metalu a nie ceramiki. Obecnie stosuje się tzw. katalizator rozruchowy, który może być dodatkowo umieszczony w konwerterze katalitycznym. Stosuje się także "pułapki węglowodorowe" tak zwane absorbery, które wychwytyują nieprzereagowane węglowodory, kiedy katalizator jest zimny i desorbują je po nagrzanu się katalizatora. Zdesorbowane HC ulegają konwersji w wyższej temperaturze. [12,16]. Często jako adsorbery stosuje się zeolity. Odpowiednie dobranie składu katalizatora może jeszcze udoskonalić jego działanie poprzez zwiększenie jego czasu życia, zwiększenie odporności na procesy spiekania i zatrucia (związkami Pb, Zn, S). Należy również zoptymalizować zużycie Rh ze względu na jego cenę, oraz podnieść efektywność procesów redukcji  $NO_x$ . Odpowiednio dobrany skład paliwa odgrywa ważną rolę w obniżaniu emisji szkodliwych składników spalin [19,20,21]. Konieczne jest ograniczenie zawartości siarki, która obniża efektywność katalizatora [12,16]. Obecnie podejmowane są próby stosowania paliw alternatywnych, które potencjalnie nie zawierają zanieczyszczeń, oraz podejmowane są prace nad natlenianiem paliwa, lecz należy brać pod uwagę również względy ekonomiczne [12].

Dążenie do obniżenia zużycia paliwa przez samochody powoduje zwiększenie zainteresowania silnikami o wysokich sprawnościach pracy. Należą do

nich nowe generacje silników czterosuwowych o zapłonie iskrowym z bezpośrednim wtryskiem paliwa i uwarstwieniem mieszanki palnej, oraz silniki o zapłonie samoczynnym.

W celu zwiększenia sprawności pracy silników o zapłonie iskrowym konieczne jest podniesienie stosunku A/F z wartości stechiometrycznej 14,6 do wartości nawet dwukrotnie większych (lean burn). Wywołuje to problem spadku mocy silnika, oraz konieczność przesunięcia granicy zapalności mieszanki w kierunku mieszanek ubogich w celu stabilnego bez nadmiernych fluktuacji momentu obrotowego spalania takich mieszanek. Na rysunku 6 schematycznie przedstawiono zależność zużycia paliwa, emisję NO<sub>x</sub>, oraz fluktuację momentu obrotowego od stosunku A/F stosowanego w silnikach o zapłonie iskrowym wyposażonych w klasyczne trójfunkcyjne reaktory katalityczne, oraz stosowanego w silnikach o zapłonie iskrowym typu Lean burn. Jedną z obiecujących metod rozwiązania tego problemu jest zastosowanie bezpośredniego wtrysku paliwa do komory spalania z uwarstwieniem mieszanki palnej. W tego typu silnikach pojawia się problem ograniczania emisji NO<sub>x</sub> w obecności tlenu w spalinach. Powszechnie uważa się że jedną z głównych przyczyn utrudniających powszechne wprowadzanie silników Lean-burn na rynek jest brak efektywnego i trwałego reaktora katalitycznego Lean-NO.



Rysunek 6. Zakresy stosunku A/F stosowane w silnikach wyposażonych w klasyczne trójfunkcyjne reaktory katalityczne, oraz stosowane w silnikach typu Lean burn

Konwencjonalne katalizatory trójfunkcyjne TWC nie są w stanie w spalinach z nadmiarem tlenu zredukować NO<sub>x</sub>. Potrzebny jest tutaj efektywny katalizator Lean-NO, który wymaga odpowiedniej ilości węglowodorów do redukcji. Obiecujące wyniki dają katalizatory zeolitowe Cu-ZSM-5, lecz ich aktywność i stabilność pozostawiają jeszcze wiele do życzenia [12].

Silniki o zapłonie samoczynnym z powodu sprawnego obiegu pracy są bardziej ekonomiczne. Powoduje to bezprecedensowy wzrost ich udziału w rynku samochodów osobowych. W Europie Zachodniej w 1994 roku samochody z silnikami o zapłonie samoczynnym stanowiły 23 % sprzedaży samochodów osobowych i 90 % lekkich pojazdów ciężarowych. Duża ilość tego typu samochodów na terenach miejskich jest głównym powodem zwiększania stężenia NO<sub>x</sub> w tym środowisku [12,22].

### 3.0. Katalityczne ograniczanie emisji w silnikach o zapłonie samoczynnym

W związku z lepszym wykorzystaniem paliwa przez silniki o zapłonie samoczynnym, spaliny ich różnią się od spalin silnika benzynowego. Zawierają mniejsze ilości CO i HC. Niewątpliwie wadą ich jest podwyższona emisja NO<sub>x</sub> i cząstek stałych. Zawierają także dużą ilość tlenu (powyżej 10 %) [1,22] (patrz Tabela 1). W silnikach o zapłonie samoczynnym w warunkach lokalnego nadmiaru tlenu tworzony jest termicznie NO<sub>x</sub>, natomiast w warunkach lokalnego niedoboru tlenu tworzą się cząstki stałe [12]. Cząstki stałe (PM) to przede wszystkim sadze, siarczany, ciężkie węglowodory-ciekłe frakcje organiczne (SOF), które kondensują na nich [1]. Tlenki siarki pochodzą z siarki zawartej w oleju napędowym. Chociaż zawartość siarki w paliwach jest systematycznie obniżana to ciągle jeszcze SO<sub>x</sub> jest obecne w spalinach [12]. Frakcje SOF zawierają związki kancerogenne i były uważane dotychczas za najbardziej szkodliwe dla zdrowia ludzkiego. Obecnie za czynnik szkodliwy uważa się również samą sadzę, ze względu na rozmiary jej cząstek, a nie jej skład chemiczny, ponieważ w przeważającej mierze jest to węgiel [22]. Wiadome jest, że istotne ilości tych cząstek pochodzą w środowisku miejskim ze spalin silników o zapłonie samoczynnym (samochody osobowe i dostawcze, autobusy). Problem usuwania tych cząstek jest więc palącą koniecznością.

Obecnie badania skoncentrowane są na zmniejszeniu powstawania NO<sub>x</sub>, co może być osiągnięte przez modyfikację silnika, taką, aby proces spalania zachodził w niższej temperaturze i z nadmiarem tlenu. Niższa temperatura spalania przesunęła równowagę w stronę korzystną z punktu widzenia powstawania tlenków azotu. Z drugiej strony powoduje to zwiększanie powstawania węgla [12].

Silniki typu Lean-burn, do których można zaliczyć silniki o zapłonie samoczynnym, jak wcześniej zaznaczono, pracujące w warunkach nadmiaru tlenu, charakteryzują się wysoką wydajnością energetyczną, lecz emitują duże ilości NO<sub>x</sub> w obecności nadmiaru tlenu. Jedną z dróg zmniejszenia emisji tlenków azotu mo-

że być katalityczny rozkład  $\text{NO}_x$  na jego składniki  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$ . W większości przypadków jest to jednak utrudnione, ponieważ tlen inhibituje taką reakcję silnie adsorbując się na powierzchni katalizatora. Z drugiej jednak strony obecność nadmiaru tlenu przyspiesza katalityczną redukcję  $\text{NO}_x$  przez HC [12]. Zagadnienia dotyczące ograniczenia emisji szkodliwych składników spalin silników o zapłonie samoczynnym są w zasadzie podobne, jak dla silników benzynowych. Jednak większa zawartość tlenków azotu i tlenu w spalinach i obecność cząstek stałych powodują, że klasyczne reaktory trójfunkcyjne nie są w stanie spełnić swojej roli w sposób zadawalający. Sprecyzowane zostały podstawowe wymagania dla takich zmodyfikowanych reaktorów: potrzebny jest szerszy zakres temperatury pracy, możliwie ścisła kontrola tak temperatury, jak i stosunku  $\text{HC}/\text{NO}_x/\text{O}_2$ . Dodatkowym warunkiem jest ograniczanie utleniania  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$ , ponieważ utrudnia to dobre dopalanie cząstek stałych w spalinach [18,23]. Ze względu na liczne sprzeczności, wyłaniające się w procesie ograniczania emisji spalin silników o zapłonie samoczynnym, systemy ograniczające muszą być bardziej złożone, niż dla klasycznych silników o zapłonie iskrowym. Sprzeczności te to np. przeciwstawne warunki dla ograniczenia emisji  $\text{NO}_x$ , czy cząstek stałych, lub dla ograniczenia emisji CO i HC czy  $\text{NO}_x$ . Katalizatory aktywne do utleniania CO i HC oparte na platynowcach mogą jednocześnie powodować utlenianie  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$ , jak również w obecności tlenu katalizatory te uniemożliwiają katalityczną redukcję  $\text{NO}_x$ . Wymagania te i sprzeczności w doborze optymalnych warunków powodują, że nie ma jednego zdecydowanego kierunku rozwoju konstrukcji konwerterów katalitycznych dla silników wysokoprężnych.

### 3.1. Ograniczanie emisji tlenku węgla, węglowodorów i cząstek stałych

Emisja CO, HC i PM może być zmniejszona poprzez stosowanie wysokiego stosunku A/F, zastosowanie precyzyjnego sterowanego elektronicznie wtrysku paliwa pod wysokim ciśnieniem, oraz odpowiednie zawirowanie powietrza w komorze spalania. Uzyskuje się tym samym dobre rozpylenie paliwa na kropki o małych średnicach (duża powierzchnia parowania i spalania) oraz dobre warunki mieszania paliwa z powietrzem przed procesem spalania [14]. Tym nie mniej coraz częściej w szczególności w silnikach samochodów osobowych stosowane są katalityczne reaktory utleniające. W katalitycznym reaktorze utleniającym zachodzą reakcje utleniania tlenku węgla i węglowodorów, oraz częściowo reakcje utleniania cząstek stałych (część sadzy, oraz frakcje SOF jako składniki PM) [1]. Do zainicjowania reakcji znajdujące się w gazowej przestrzeni reaktora reagenty muszą przekroczyć barierę, która otacza zewnętrzną powierzchnię warstwy aktywnej i dyfundując wejść w kontakt z substancjami aktywnymi, wnikać w porowatą warstwę „washcoat”.

Jako katalizatory próbowano zastosować wiele substancji teoretycznie nadających się do tego, jednak w praktyce sprawdziły się jedynie metale szlachetne. Najczęściej stosuje się platynę i/lub pallad. W zależności od producenta i przeznaczenia reaktora stosunek Pt/Pd waha się od 1:4 do 2:1. Natomiast zawartość metali szlachetnych wynosi 1,45-1,75 g/dm<sup>3</sup> objętości gabarytowej nośnika. Metale te wykazują wielostronne właściwości katalityczne. Dodając do nich minimalne ilości tak zwanych promotorów (aktywatorów) można zwiększyć ich aktywność i selektywność w stosunku do określonej reakcji. Jako aktywatorów używa się między innymi metali ziem rzadkich. W obecnie stosowanych katalitycznych reaktorach utleniających uzyskuje się stopnie konwersji tlenku węgla i węglowodorów rzędu kilkudziesięciu procent przy jednoczesnym zmniejszeniu emisji PM rzędu kilkunastu procent. Obok korzystnych reakcji ograniczających emisję zachodzi szereg innych procesów, z których część ma cechy reakcji ubocznych. Źródłem wielu z nich jest siarka, obecna w większości paliw węglowodorowych, która w procesie spalania utlenia się w około 85% swej masy do dwutlenku siarki SO<sub>2</sub>, a nadwyżka tlenu powoduje dalsze utlenianie dwutlenku siarki do trójtlenku siarki. Na skutek reakcji ze stanowiącymi element warstwy aktywnej tlenkiem glinu i tlenkiem ceru tworzą się w obecności pary wodnej toksyczne siarczany, które osadzają się na powierzchni złoża katalitycznego obniżając jego skuteczność działania. Dodatkową barierą ograniczającą aktywność złoża katalitycznego jest wymieniona wyżej emisja cząstek stałych które przy ich dużej ilości, oraz niskich temperaturach złoża katalitycznego mogą osadzać się na jego powierzchni skutecznie blokując jego funkcje.

Obecnie szeroko prowadzone są badania nad technikami usuwania sadzy przez filtrację [12,22]. Sadze gromadzące się na filtrze umieszczone w strumieniu wylotowym spalin powodują dodatkowy wzrost ciśnienia wydechu, a następnie wzrost temperatury gazów i zużycia paliwa. Wzrost temperatury gazów nie jest jednak wystarczający do inicjacji spalania sadzy, która utlenia się w temperaturze 550-600 °C. Problemy regeneracji filtrów sadzy były przedmiotem wielu prac badawczych. Do regeneracji filtrów sadzy stosowane były techniki katalityczne, oraz elektryczne lub płomieniowe podgrzewacze filtra. Technika katalityczna pozwala na utlenianie sadzy w niższej temperaturze. Stwierdzono, że sadze ulegają utlenianiu nie przez "aktywny" tlen, lecz przez dwutlenek azotu. Najlepszym katalizatorem do tego celu okazał się być układ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22]. Problematiczne może być stosowanie tego układu w przypadku dużej zawartości siarki w paliwie, ponieważ wysoko aktywny katalizator utleniający powoduje utlenianie powstającego SO<sub>2</sub> do SO<sub>3</sub>. Trójtlenek siarki z kolei wchodzi w reakcje z wodą i kondensując na filtrze, zwiększa masę cząstek stałych [22].

### 3.2. Ograniczanie emisji tlenków azotu

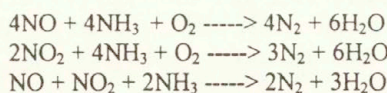
W najbardziej rozwiniętych społeczeństwach zwraca się olbrzymią uwagę na problemy związane z usuwaniem z gazów spalinowych tlenków azotu. Uważa się je za bardzo niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego. Wnoszą one poważny udział do procesów fotochemicznych tworzenia tzw. smogu, oraz są odpowiedzialne między innymi za kwaśne deszcze. Emisja różnych tlenków azotu do atmosfery zachodzi na masową skalę. Każdego roku na całym świecie jest wprowadzanych 30 milionów ton  $\text{NO}_x$  [23]. Powstają one w wyniku spalania tak w źródłach stacjonarnych (elektrownie, fabryki) jak i w ruchomych źródłach spalin (transport) [24]. Wysiłki w celu zmniejszenia emisji tlenków azotu do atmosfery mogą przynieść sukcesy poprzez ograniczenie powstawania  $\text{NO}_x$ , albo przez stosowanie odpowiednich technologii obniżania już wytworzonych gazów [13]. Najbardziej godne uwagi są modyfikacja procesów spalania, stosowanie katalitycznej selektywnej redukcji NO bądź też katalityczny rozkład  $\text{NO}_x$  na elementy składowe  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$  [12,23,24,25,26].

#### 3.2.1. Selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu

Selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu (SCR- $\text{NO}_x$ ) jest podstawowym sposobem zmniejszenia emisji  $\text{NO}_x$ . Istnieje wiele jej opracowań i technologii. Jako reduktory są stosowane najczęściej  $\text{NH}_3$  i inne związki zawierające azot, węglowodory nasycone i nienasycone o krótkim łańcuchu, alkohole itp. Selektywna katalityczna redukcja musi być efektywna w warunkach obecności dużego stężenia tlenu oraz dwutlenku siarki.

##### 3.2.1.1 Zastosowanie amoniaku i pochodnych jako reduktora tlenków azotu ( $\text{NH}_3$ -SCR)

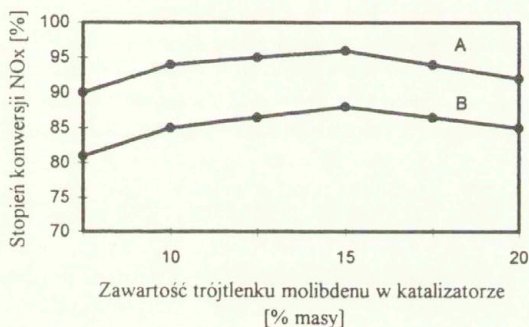
W źródłach stacjonarnych obecnie rozpowszechnione są instalacje przemysłowe do selektywnej redukcji  $\text{NO}_x$  z zastosowaniem amoniaku jako reduktora. Technologie te były rozwijane i stosowane od wielu lat w Japonii w wielu krajach Europy Zachodniej i w Stanach Zjednoczonych [12,23,24]. Amoniak jest wprowadzony do strumienia spalanych gazów przed katalizatorem i w wyniku reakcji w obecności tlenu można osiągnąć zmniejszenie emisji  $\text{NO}_x$  o 90-95 %.



Najbardziej powszechnie stosowane katalizatory do redukcji  $\text{NO}_x$  za pomocą amoniaku opierają się na tlenkach  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ . W skład katalizatora wchodzi tak-



że  $\text{SiO}_2$ , część  $\text{V}_2\text{O}_5$  może być zastąpiona przez  $\text{WO}_3$  lub  $\text{MoO}_3$  [12,23,27]. Główną zaletą tego katalizatora jest jego wysoka odporność na zatrucie przez  $\text{SO}_x$  w warunkach eksploatacyjnych. Aktywność SCR wyrażoną w procentach konwersji  $\text{NO}_x$  do  $\text{N}_2$  w zależności od ilości  $\text{MoO}_3$  dla dwóch wartości stężeń dwutlenku siarki dla katalizatora  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  przedstawiono na rysunku 5 [27]. Dwutlenek siarki w gazach spalinowych ulega dalszemu utlenianiu do trójtlenku siarki, który wchodząc w reakcję z materiałem katalizatora tworzy siarczany. Powodują one zmniejszanie porów katalizatora, powodują erozję i korozję. Innym przykładem jest również katalizator tlenkowy, zawierający masowo 89,2 %  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , 0,8 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 10 %  $\text{WO}_3$ , przez który z względną prędkością  $\text{SV}=500 \text{ h}^{-1}$  przepuszczano gaz o zawartości 500 ppm  $\text{NO}_x$  z dodatkiem amoniaku jako reduktora, w temperaturze  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ , osiągając 97 % konwersji [28].

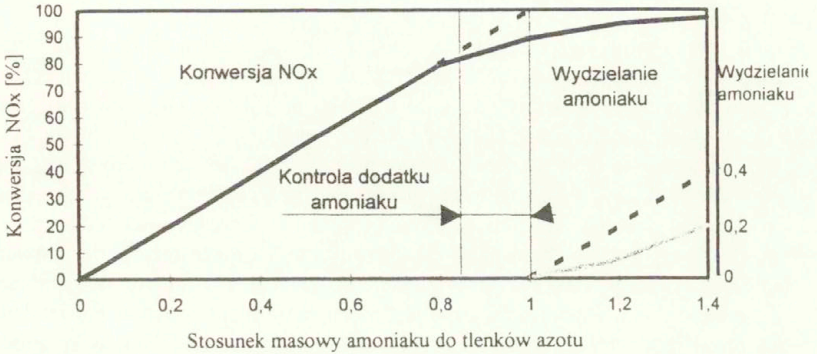


Rysunek 5. Stopień konwersji  $\text{NO}_x$  do  $\text{N}_2$  wg [27] w zależności od ilości  $\text{MoO}_3$  w katalizatorze  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  mierzony dla różnych stężeń dwutlenku siarki w spalinach, A -  $\text{SO}_2=0 \text{ } \%$ obj., B -  $\text{SO}_2=0,4 \text{ } \%$ obj.

Katalizatory  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  mogą być także oparte na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , glinianach,  $\text{TiO}_2$  lub  $\text{ZrO}_2$  z dodatkiem jednego lub więcej tlenków  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  jako składników warstwy aktywnej. Katalizatory takie pracują w temperaturach  $350\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$  [29].

Szereg prac dotyczy katalizatorów na bazie mordenitu (zeolit, glinokrzemian  $\text{Ca}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ). Badano zdolności mordenitu typu  $\text{CeNa}$ -mordenit w porównaniu z "non-redox"  $\text{LaNa}$ -mordenitem i kwaśnym  $\text{H}$ -mordenitem do redukcji  $\text{NO}$  w obecności  $\text{NH}_3$  i nadmiaru tlenu. Aktywność  $\text{CeNa}$ -mordenitu była wysoka w temperaturach  $250\text{-}560 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aktywność  $\text{LaNa}$ -mordenitu i  $\text{H}$ -mordenitu była była istotna i porównywalna tylko w temperaturach  $>400 \text{ }^\circ\text{C}$  [30].

Porównywano aktywność SCR w obecności amoniaku i nadmiaru tlenu oraz zdolność do redukcji  $\text{NO}_x$  i utleniania  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  Ce-mordenitu i Cu-mordenitu z łatwo dostępnym katalizatorem typu  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  dla gazu syntetycznego i spalin silników o zapłonie samoczynnym. Cu-mordenit wykazał dobrą aktywność SCR w zakresie temperatur od 300-550 °C. Stwierdzono jednak, że w temperaturze 400 °C rozpoczyna się tworzenie  $\text{SO}_3$ . Selektowność katalizatora obniża się z powodu zachodzenia konkurencyjnej reakcji utleniania amoniaku do tlenku azotu, która rozpoczyna się w temperaturze 450 °C. Katalizator wanadowy zachowywał się podobnie. Ce-mordenit wykazał się aktywnością w temperaturze >400 °C, bez utleniania  $\text{SO}_2$  i  $\text{NH}_3$  [31]. Ce-ZSM-5 i Ce-mordenit wykazują wysoki stopień konwersji  $\text{NO}_x$  (>70 %) i wysoką selektywność do w stosunku do azotu (>97 %) w temperaturach 300-600 °C podczas redukcji  $\text{NO}_x$  przez amoniak w obecności tlenu [32]. Ce-mordenit może być stosowany w procesie selektywnej katalizacyjnej redukcji  $\text{NO}_x$  ze spalin silników o zapłonie samoczynnym z zastosowaniem związków zawierających grupę NH- na przykład  $\text{NH}_3$  lub roztworu wodnego mocznika, jako reduktorów [33]. ZSM-5 i mordenit były bezpośrednio syntetyzowane na metalowej siatce, a następnie poddawane wymianie jonowej na Ce. Otrzymany w ten sposób katalizator był stosowany do redukcji  $\text{NO}_x$  z zastosowaniem  $\text{NH}_3$  jako reduktora. Przedstawiono nowe możliwości skutecznego nakładania zeolitu na monolit metalowy [34]. Wymagania odpowiedniego ograniczenia emisji tlenków azotu powodują konieczność precyzyjnego wprowadzania odpowiedniej ilości  $\text{NH}_3$ . Zbyt duża ilość wprowadzonego amoniaku powoduje dodatkowe zanieczyszczenie atmosfery poprzez nadmiar reduktora. Ilustruje to rysunek 6 [35]. Podnosi to koszty wyposażenia. Dodatkowo wzrastają nakłady, z powodu korozji i erozji katalizatora wywołanej obecnością tlenków siarki. Problemem jest też olbrzymia objętość gazów, a więc i magazynowanie i transport dużych ilości bardzo toksycznego związku jakim jest amoniak. Stwierdzono bowiem, że amoniak w trakcie magazynowania ma duże zdolności do ulatniania się. Problem dotyczy głównie stacjonarnych źródeł tlenków azotu takich jak elektrownie czy zakłady przemysłu chemicznego [23]. Przewodzone też badania nad zastosowaniem innych reduktorów zawierających azot. Były to mocznik [36, 37, 38, 32], metyloamina [39], kwas cyjanurowy [24] itp. Łatwa dostępność, i łatwość stosowania preferuje jednak stosowanie  $\text{NH}_3$  w szerokiej praktyce [24]. Mocznik może być stosowany w postaci roztworu wodnego zamiennie z amoniakiem [33]. Do roztworu mocznika dodawano enzymu np. ureazy, który ułatwiał proces rozkładu mocznika do amoniaku. Reduktor tego typu może być stosowany do redukcji tlenków azotu z gazów spalinowych [38].



Rysunek 6. Stopień konwersji NO<sub>x</sub> i wydzielanie nadmiaru amoniaku w funkcji stosunku amoniaku do tlenków azotu wg [35].

Również mieszanina wodnego roztworu mocznika i węgla amonu była stosowana zamiast amoniaku jako reduktor w procesie redukcji NO<sub>x</sub> na katalizatorze TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Stopień konwersji NO<sub>x</sub> wynosił 70-97 % w zakresie temperatur 350-400 °C dla prędkości przepływu SV = 6300-12500 h<sup>-1</sup>. Powyżej temperatury 400 °C następowało spiekanie katalizatora. Reduktor ten może być stosowany w praktycznych aplikacjach dla usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych silników o zapłonie samoczynnym i charakteryzuje się wysoką wydajnością denitryfikacji i niską zdolnością ucieczki NH<sub>3</sub> do atmosfery [37].

Dodatek metyloaminy do gazów spalinowych zawierających tlenki azotu w stosunku CH<sub>3</sub> NH<sub>2</sub> /NO=1.3, w temperaturze 673-800 °K prowadził do redukcji 70 % NO<sub>x</sub> do N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O [39].

### 3.2.1.2. Zastosowanie węglowodorów jako reduktora tlenków azotu (HC-SCR)

Wiele uwagi w ostatnim czasie poświęcono możliwości katalitycznej redukcji NO<sub>x</sub> przez zastosowanie węglowodorów, jako reduktora. Proces konwersji NO<sub>x</sub> biegnie w warunkach nadmiaru tlenu w obecności węglowodorów o łańcuchu C>1 np. propanu, propenu, etylenu z szybkością wystarczającą do zastosowań praktycznych. W tej sytuacji węglowodory stają się obiecującymi alternatywnymi reduktorami w stosunku do amoniaku [23,40]. Proces ten przebiega według następującej reakcji [41].



Reduktorami mogą być węglowodory począwszy od metanu aż do cetanu oraz składniki oleju napędowego. Między tymi skrajnościami zawarte są najczęściej stosowane parafiny i olefiny od  $\text{C}_2$  do  $\text{C}_4$  [24]. Stosuje się także związki organiczne zawierające tlen np. alkohole (metanol, etanol [42]), oraz ketony [43]. Dane literaturowe mówią także o stosowaniu benzyn i lekkich olejów oraz węglodorów o  $\text{C}_{1-24}$  [44], glikoli, np. glikolu etylenowego i propylenowego, kwasów karboksylowych i ich soli np. kwas propionowy i szczawiowy, oraz eterów czy tlenku etylenu lub propylenu [45]. Stosowana jest także recyrkulacja spalin. Najczęściej jednak jako reduktory stosowane są propen i propan. W silnikach o zapłonie samoczynnym korzystne jest stosowanie oleju napędowego jako reduktora. Koszty użycia reduktora węglodorów do redukcji  $\text{NO}_x$  w spalinach są zawsze niższe niż ekwiwalentne koszty użycia amoniaku [42]. Badania nad katalityczną redukcją  $\text{NO}_x$  z użyciem węglodorów są prowadzone już od początku lat 70-tych [24]. Przykładem dużego zainteresowania licznych laboratoriów może być Japonia, w której ilość patentów dotyczących HC-SCR wzrastała od kilku w 1988 roku do stu kilkudziesięciu w 1992 roku, szczególnie szybki wzrost nastąpił w ciągu 1990-1992 [40]. Podział katalizatorów można dokonywać według różnych kryteriów. W niniejszej pracy przyjęto podział oparty z jednej strony o strukturę krystalograficzną katalizatorów z drugiej strony o strukturę składu chemicznego oraz sposobu wiązania czynnika katalitycznego w układzie I tak katalizatory podzielono na:

- katalizatory zeolitowe
- katalizatory tlenkowe

Wśród najczęściej stosowanych katalizatorów zeolitowych są ZSM-5, mordenit, ferieryt. Składnikami aktywnymi katalizatora są metale z grupy metali przejściowych [40].

Katalizatory tlenkowe to materiały najczęściej oparte na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lub na innych prostych tlenkach, jak  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  oraz podwójnych lub potrójnych układach tlenków Si-Al, Ti-Al, Zr-Al, Zr-Ti, Al-Ba, Al-La, Ti-Zr-Al. Rolę aktywnych składników pełnią metale przejściowe, najczęściej miedź, kobalt oraz platynowce [40].

Bardziej złożone są katalizatory oparte na metalokrzemianach (żelazokrzemiany i galokrzemiany) i glinofosforanach [40].

Przedstawiono również liczne patenty katalizatorów opartych na tlenkach metali o specyficznych strukturach krystalicznych, jak np. spinele i perowskity [40].

#### A. Katalizatory zeolitowe

Katalizatory zeolitowe należą do najbardziej intensywnie badanych katalizatorów. Grupa zeolitów obejmuje glinokrzemiany szkieletowe Ca, Na, Ba, Sr,

K, oraz Mn i Mg. Stosunek Al/Si leży w granicach 1/5-1/1. Zeolity charakteryzują się szczególną strukturą. Struktura ta składa się z pierścieniowych zespołów tetraedrów  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  i  $[\text{AlO}_4]^{3-}$ , które są tak ułożone w przestrzeni trójwymiarowej, tworząc liczne wolne kanały o wymiarach molekularnych. W kanałach tych znajduje się woda oraz jedno i dwuwartościowe kationy. Duże kationy są w zeolitach stosunkowo swobodne i wskutek czego mają charakter jonów wymiennych. Wśród zeolitów można wyróżnić kilka szeregów różniących się pod względem strukturalnym [24,46].

W handlu zeolity są charakteryzowane przez stosunek atomów Si/Al lub częściej przez stosunek molowy  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Stosunek ten określa ilość protonów, jonów amonowych lub jonów metali, które mogą być wymieniane w zeolicie [24]. Bardzo szerokie zastosowanie zeolitów jako nośników katalizatorów w przemyśle chemicznym, petrochemicznym spowodowało rozwinięcie przemysłu syntezy zeolitów. Jak już wyżej zaznaczono, największym zainteresowaniem cieszą się katalizatory oparte na zeolitach, a szczególnie katalizator Cu-ZSM-5 [12,24,40, 47,48,49,50-54,55,56-58,59].

Seria zeolitów ZSM wywodzi swoją nazwę z laboratorium gdzie je wynaleziono (Zeolite Socony Mobil). Istnieje około 20 przedstawicieli tej rodziny zeolitów lepiej lub gorzej scharakteryzowanych. Nazwy ZSM-5, pentasil i typ-MFI są stosowane w literaturze wymiennie [24].

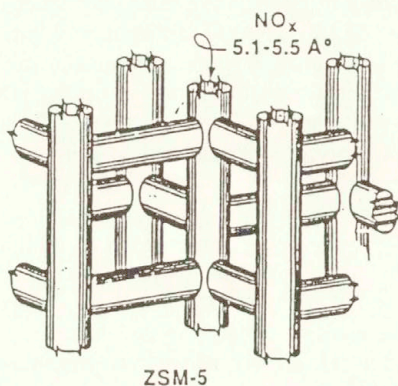
Struktura ZSM-5 jest bardzo dobrze poznana. Schematycznie przedstawia ją rysunek 6 [24]. Tetraedry tlenowe są połączone w pięciocłonowe pierścienie.

Tworzą się dwa rodzaje przecinających się tuneli:

- proste z eliptycznym otworem o rozmiarach  $5.1 \times 5.7 \text{ \AA}$
- zygzakowate z prawie kołowym otworem o średnicy ok.  $5.5 \text{ \AA}$ .

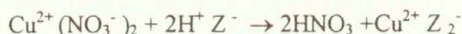
Otwory są dziesięciocłonowe (10-atomowe). Przekroje kanałów tworzą przestrzenie o średnicy około  $9 \text{ \AA}$ . Aktywne katalitycznie miejsca o charakterze silnych kwasów są zlokalizowane w tych przestrzeniach. Struktura ta jest najbardziej reprezentatywna dla zeolitów średnio-porowych i jest stabilna w szerokim zakresie stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (10-6000) [24].

Syntetyczny, handlowy ZSM-5 występuje w formie sodowej. Wymiana wielowartościowych jonów metali przejściowych do ZSM-5 może być przeprowadzana bezpośrednio z ich prekursorów z zastosowaniem roztworów azotanów lub octanów w dokładnie sprecyzowanych warunkach. W celu uniknięcia wpływu pozostałych jonów sodowych, formę sodową przeprowadza się do formy amonowej, która po wygrzaniu ustępuje formie protonowej. Forma ta jest potem używana do wymiany na wielowartościowe jony metali przejściowych



Rysunek 7. Struktura kanałów w zeolicie ZSM-5 wg [24].

Formalnie reakcję wymiany można zapisać w następującej postaci [24]:



Zainteresowanie jest bardzo duże tak wśród laboratoriów zajmujących się badaniami jak i wśród firm produkujących katalizatory. Świadczą o tym liczne publikacje dotyczące mechanizmów i kinetyki redukcji tlenków azotu, modyfikacji składu zeolitu i składników aktywnych oraz duża ilość patentów świadcząca o możliwościach aplikacyjnych. W literaturze podaje się często dane o modyfikacji składu zeolitu. Ważny jest tu stosunek  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , zawarty w granicach od 10-50 [47,60]. Stosunek ten charakteryzuje ilość jonów, które mogą ulegać wymianie. Wysokokrzemowe zeolity charakteryzują się niską hydrofilowością i podwyższoną termiczną stabilnością.

Składnikiem aktywnym katalizatora zeolitowego oprócz Cu są także takie metale jak Co, Ni, Ce, Rh, Ga, Ir [9], Na, K, Mg, Ca, Co, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Rh, Pd, Pt, Ag, La, Ce, Nd, Ga, jak również ich kombinacje podwójne bądź potrójne [40]. Inne układy to zeolity Cu lub Co z Ni, Mn i / lub Ce [60], Ce lub Ce/Ca-ZSM-5 [61], Cu-ZSM-5 z dodatkiem  $\text{WO}_3$  [62], Pt/Cu-ZSM-5 [63], Cu, Co, Rh, Pt-ZSM-5 [64], Pd-ZSM-5 [51], Pt, Rh, Pd, Ru, Ir-ZSM-5 [65], Ga, In-ZSM-5 [66].

Wprowadzanie innych jonów niż jonu  $\text{Cu}^{2+}$ , a także układu dwóch jonów metali ma na celu polepszenie właściwości katalizatora, zarówno jeżeli chodzi o termoodporność i hydroodporność jak i o zwiększenie selektywności i aktywności.

Tabela 5. Wpływ metali ziem alkalicznych na odporność termiczną katalizatora Co-ZSM-5 wg [40]

Katalizator	Maksimum konwersji NO <sub>x</sub> [%] <sup>a</sup>	
	początkowo	po wygrzaniu <sup>b</sup>
Co-Ba/ZSM-5	85	79
Co-Sr/ZSM-5	82	78
Co-Mg/ZSM-5	75	71
Co-Ca/ZSM-5	78	71
Co-/ZSM-5 <sup>c</sup>	67	66
Cu-/ZSM-5 <sup>c</sup>	98	33
Ba/ZSM-5 <sup>c</sup>	45	23

Oznaczenia:

a - w procesie wygrzewania w temperaturach 200-800<sup>0</sup> C w strumieniu gazu:

NO=700 ppm, O<sub>2</sub>=4 %, CO=1000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=400 ppm, H<sub>2</sub>O=3 %, W/F=0.065 g s cm<sup>-3</sup>

b - wygrzewano w 800<sup>0</sup> C przez 5 godzin w tym samym strumieniu gazu

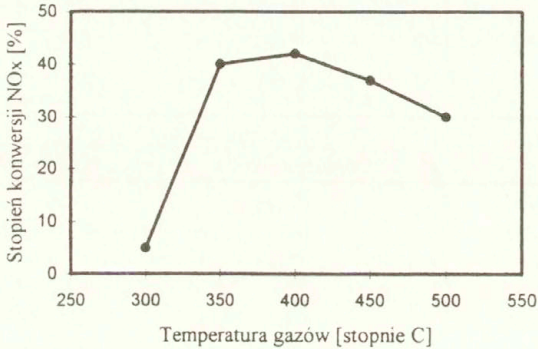
c - przykłady porównawcze

Wprowadzenie dodatku metali ziem alkalicznych do katalizatora Co-ZSM-5 zwiększa stopień konwersji NO<sub>x</sub> i odporność termiczną katalizatorów. Przedstawia to tabela 5. [40].

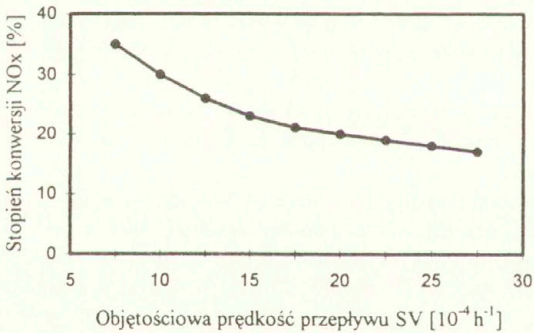
W porównaniu z wielkością stopnia konwersji NO<sub>x</sub> dla Cu-ZSM-5 przytoczonym w tabeli wartości przedstawione poniżej są dużo niższe. Dla katalizatora Cu-ZSM-5 konwersja NO<sub>x</sub> wynosiła 50 % (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=3000 ppm, O<sub>2</sub>=1,6 %, NO<sub>x</sub>=240 ppm, t=200-500<sup>0</sup>C, SV=15000 h<sup>-1</sup>). W innym przypadku konwersja osiągnęła wartość 55 % (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=600 ppm, O<sub>2</sub>=2 %, NO<sub>x</sub>=1000 ppm, t=400<sup>0</sup>C, SV=30 000 h<sup>-1</sup> [40]).

Katalizatory Cu-ZSM-5 charakteryzują się niską temperaturą, w której rozpoczyna się proces konwersji NO. Maksimum jest osiągane w temperaturze około 400<sup>0</sup>C. Zależność stopnia konwersji od temperatury przedstawia rysunek 8, a od prędkości objętościowej (SV) rysunek 9 [50].

Stwierdzono, że Ce/Sr-ZSM-5 charakteryzuje się wysoką aktywnością w szerokim zakresie warunków, natomiast Ga zapewnia wysoką aktywność w szerokim zakresie temperatur [12].



Rysunek 8. Zależność stopnia konwersji NO<sub>x</sub> na katalizatorze Cu-ZSM-5 od temperatury konwersji wg [50].

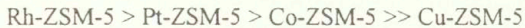


Rysunek 9. Zależność stopnia konwersji NO<sub>x</sub> od względnej objętościowej prędkości przepływu dla katalizatora Cu-ZSM-5 wg [50].

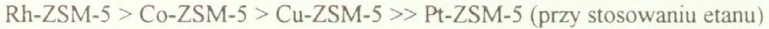
Katalizator Ce-ZSM-5 z dodatkiem metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, np. Ca wykazuje w temperaturze 400<sup>0</sup> C w obecności węglowodorów stopień konwersji 69,5 % dla SV=10 000 h<sup>-1</sup> i zawartości NO<sub>x</sub>=0.1 %. [61]. Selektywna redukcja NO<sub>x</sub> przez metan lub etan w warunkach dużego nadmiaru tlenu lub w braku tlenu była badana w szerokim zakresie temperatur dla katalizatorów Cu-ZSM-5 oraz Co, Rh, Pt-ZSM-5 [64]. Stwierdzono, że maksymalna konwersja jest wyższa dla etanu niż metanu i temperatura maksymalnej konwersji



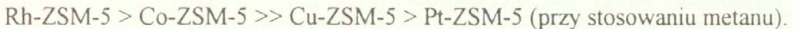
jest niższa dla etanu. W braku obecności tlenu aktywność katalizatorów układu się w następującym porządku:



podczas gdy w obecności tlenu



oraz



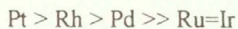
Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na określenie relatywnych aktywności katalizatorów zeolitowych w zależności od stosunku ilości wprowadzanego węgłowodoru do ilości tlenu w gazach spalinowych. Przedstawia to tabela 6 [64].

Tabela 6. Katalizatory ZSM-5 i ich względna aktywność w zależności od stosunku HC/O<sub>2</sub> wg [64].

	Stosunek HC/O <sub>2</sub>											
	Niski				Średni				Wysoki			
Katalizator	Cu	Co	Rh	Pt	Cu	Co	Rh	Pt	Cu	Co	Rh	Pt
Aktywność	bm	bm	bm	bm	w	ś	ś	m	bm	w	w	w

Oznaczenia: bm - bardzo mała; m. - mała; ś - średnia; w - wysoka aktywność;

Badano katalityczną aktywność metali szlachetnych (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) osadzonych przez wymianę jonową na zeolicie ZSM-5 dla selektywnej redukcji w obecności etanu. Aktywność układała się w następujący sposób.



Zakres temperatur największej aktywności zależał od rodzaju metalu.

Aktywność Pt-ZSM-5 w porównaniu z katalizatorem Pt-mordenit i Pt-ferrieryt była prawie taka sama. Konwersję NO na Pt-ZSM-5 obniżało wprowadzenie małej ilości wody lub SO<sub>2</sub> [65]

W różnych laboratoriach badano liczne odmiany zeolitów w szerokim zakresie warunków eksperymentów. Bardzo często katalizator Cu-ZSM-5 jest używany przez licznych autorów prac jako porównawczy. Trudno jest jednak o porównanie i uogólnienie danych. Tym niemniej ustalono pewne ogólne cechy

dotyczące najczęściej badanego katalizatora Cu-ZSM-5 które można określić następująco [24]:

- Szybkość reakcji konwersji przechodzi przez maksimum w zakresie temperatur 450-550 °C (temperatura maksimum konwersji zależy od rodzaju katalizatora, rodzaju i stężenia węglowodorów, czasu zetknięcia z katalizatorem i względnej prędkości przepływu SV).
- Stopień konwersji o praktycznej wartości można osiągnąć również w obecności pary wodnej.
- Jednym z produktów reakcji jest CO.
- Katalizator jest odporny na zatrucie SO<sub>2</sub>.
- H<sub>2</sub> i CO nie są aktywne w selektywnej redukcji NO, tak jak parafiny C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, olefiny z dodatkiem tlenu są bardziej aktywne niż parafiny.
- Katalizatory ulegają dezaktywacji odwracalnej i nieodwracalnej.

Dezaktywacja odwracalna może być spowodowana obecnością pary wodnej w strumieniu gazów oraz tworzeniem się osadów na powierzchni katalizatora. Dezaktywacja może być również związana z nadmiernym wzrostem temperatury i jest wtedy nieodwracalna. Przyspieszyć to zjawisko może nadmierny wzrost zawartości pary wodnej w gazach [14]., Stosowane są również inne typy zeolitów do selektywnej redukcji tlenków azotu. Często używany jest mordenit [24, 40,31,32]. Składnikami aktywnymi katalizatora przytaczanymi w literaturze mogą być metale: Mg, Cu, Co, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Mo, Rh, Pt, Pd, La, Ce, Nd, jak również rozmaite kombinacje podwójne np Cu/Mg, Ca, Sr, Ba, Co-Ti i inne [40].

Katalizator zawierający Ni, Y, La lub Zr, a także Sm i Cu osadzone na zeolicie np. mordenicie w szerokim zakresie temperatur może być stosowany do ograniczenia emisji NO<sub>x</sub> w gazach spalinowych, a szczególnie w silnikach o zapłonie samoczynnym [67].

Katalizator do usuwania NO<sub>x</sub> w obecności HC, charakteryzujący się długim czasem życia, otrzymano metodą impregnacji Cr, Ni, Mn, Fe, na zeolitach typu NaY, NaX, Na-mordenit oraz na zeolitach typu A zawierających K, Na, i / lub Ca [68]. Zeolit typu Co-NaY w obecności tlenu i węglowodorów w postaci oleju napędowego może być stosowany do ograniczania emisji z silników o zapłonie samoczynnym [69]. Srebro lub jego tlenek położony na ferrierycie w obecności HC wykazuje zdolności redukcji NO<sub>x</sub> [70].

Jakkolwiek uważa się, że katalizator Cu-ZSM-5 jest najlepszy w porównaniu z innymi katalizatorami zeolitowymi do prowadzenie procesu SCR-NO<sub>x</sub>, to jednak ciągle jeszcze zwraca się uwagę na jego zbyt małą odporność na parę wodną i wyższą temperaturę w dłuższym okresie czasu. Lepszą odpornością hydrotermiczną wykazał się Co-ZSM-5 [23]

## B. Katalizatory tlenkowe

W tej grupie katalizatorów tlenki metali stanowią z jednej strony czynnik aktywny a z drugiej strony stanowią podłoże do naniesienia wysoko rozdrobnionego metalu bądź składnika mieszanego. Najczęściej nośnikiem katalizatora jest  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a także  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  głównie w postaci amorficznej. Katalizatory  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z naniesionym składnikiem aktywnym w postaci metali szlachetnych z grupy platynowców okazały się bardzo obiecujące i osiągają wysoki stopień konwersji  $\text{NO}_x$  w czasie testowania w zakresie temperatur 200-350<sup>0</sup>. Stwierdza się, że są one bardziej aktywne i trwałe niż katalizatory Cu-ZSM-5. Testy przeprowadzono w realnych warunkach ze spalinami silników o zapłonie samoczynnym [12].

Szeroko stosowana jako składnik aktywny katalizatora podobnie jak w grupie katalizatorów zeolitowych jest miedź. W tabeli 7 przedstawiono właściwości katalizatorów tlenkowych z miedzią jako składnikiem aktywnym [71].

Tabela 7. Właściwości katalizatorów tlenkowych i warunki prowadzenia procesu konwersji NO wg [71].

Katalizator	Cu [% masy]	SV [h <sup>-1</sup> ]	Temp.* [ <sup>0</sup> K]	konwersja NO [%]	Skład gazu [%]		
					NO	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Cu-ZrO <sub>2</sub>	2.1	13000	601	68	0.1	2.5	0.1
	8.9	13000	536	58	0.1	2.5	0.1
	15	14000	511	52	0.1	2.5	0.1
	33	13000	504	43	0.1	2.5	0.1
Cu-SiO <sub>2</sub>	1	1500	573	58	0.1	1	0.1
Cu-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9	6000	632	77	0.1	1	0.1
	13,6	6000	552	79	0.1	1	0.1
Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	6400	623	36	0.05	10	0.05

\*Uwaga w tabeli podano temperatury maksimum konwersji

Badano szereg katalizatorów z grupy platynowców (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) osadzonych na nośnikach tlenkowych, najczęściej  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Modelowymi reduktorami były propan i propen. Stwierdzono, że dla niektórych katalizatorów zachodzi proces konwersji do  $\text{N}_2$  i do  $\text{N}_2\text{O}$  w stosunku ilościowym zależnym od metalu, nośnika i temperatury reakcji. Najwyższą aktywnością de- $\text{NO}_x$  wykazały się katalizatory platynowe, nieco niższą rodowe [72]. Metale szlachetne Pt, Ir, Rh i / lub Ru na wybranych tlenkach Ce lub La, Ne, Ge, Ga to kolejny przykład katalizatora SCR z metalami szlachetnymi [73].

Również katalizator Au na nośniku składającym się z podwójnych tlenków zawierających Fe i jeden lub więcej tlenków Zn, Mg, Mn, Ni, Co, i Cu wykazywał zdolności do redukcji  $\text{NO}_x$  [72]. Katalizator zawierający Ag na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  w obecności węglowodorów w atmosferze utleniającej redukuje  $\text{NO}_x$  i może być wykorzystywany do ograniczania jego emisji [75]. Srebro lub jego tlenek na aktywowanym  $\text{Al}_2\text{O}_3$  denitryfikuje gazy spalinowe bogate w tlen w obecności związku organicznego zawierającego tlen jako reduktor ( $\text{SV} > 10\,000\text{ h}^{-1}$  w temperaturze 250-600 °C). Reduktorami mogą być alkohole etery, aldehydy i ketony [74].

Jako składniki aktywne katalizatorów tlenkowych mogą być wykorzystane również takie metale jak Ni, Mn, Co, Fe [77]. Katalizatory takie są otrzymywane przez współstrącanie z roztworów azotanów metalu i azotanu cyrkonylu, lub przez impregnację, bądź też metodą sol-gel. Stwierdzono, że katalizatory tlenkowe mieszane mogą być potencjalnie bardziej odporne hydrotermicznie niż zeolitytowe. Jest to bardzo ważne kryterium w komercyjnych zastosowaniach [77].

Do obniżania emisji  $\text{NO}_x$  stosuje się także układy podwójne katalizatorów, np. katalizator pierwszy, składający się porowatych nieorganicznych tlenków z warstwą Ag lub tlenku Ag z dodatkiem Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Au, oraz drugi katalizator składający się z porowatych nieorganicznych tlenków oraz W i / lub tlenku V. Katalizator ten w atmosferze utleniającej z dodatkiem, jako reduktora, paliwa lub związku organicznego  $\text{C} > 2$  z tlenem w cząsteczce, wykazuje zdolność do redukcji  $\text{NO}_x$  w temperaturze 150-650 °C [78].

### C. Inne katalizatory

W tej grupie przedstawiono katalizatory których struktura, skład chemiczny i fazowy oraz funkcja jest trudna do jednoznacznej klasyfikacji.

Spotykane są w literaturze dane dotyczące katalizatorów, gdzie Cu lub Cu z dodatkiem Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Ag lub Au są zdyspergowane na nośniku z krystalicznego galoglinokrzemianu [79].

Inna grupa katalizatorów do redukcji  $\text{NO}_x$  opiera się na wykorzystaniu mieszaniny tlenków, związków o strukturze perowskitu, osadzonych na nośniku zeolitytowym [80]. Może to być cynian o strukturze perowskitu  $\text{XSnO}_3$ , gdzie X - metale ziem alkalicznych, najlepiej Ba lub Sr, może być także Bi. Katalizator  $\text{BiSnO}_3$  jest aktywny w temperaturze  $> 550\text{ }^\circ\text{C}$  w obecności węglowodorów [71]. Jednoczesne usuwanie sadzy i  $\text{NO}_x$  jest katalizowane przez katalizator typu perowskitu  $\text{ABO}_3$  w obecności tlenu [82].

Katalizator z krzemianu Fe w obecności propylenu w temperaturze 250-350 °C. Stosunek Si/Fe powinien wynosić (10-60):1. Dla gazu zawierającego 1000 ppm NO i 1000 ppm propylenu po przejściu przez katalizator z krzemianu Fe (Fe/Si=50:1) w 300 °C osiągnięto konwersję  $> 60\%$  [83]. Gazy zawierające tenki azotu z dodatkiem organicznego reduktora, ochłodzone do 150-400 °C, są

przepuszczone z prędkością  $SV = 15\ 000 - 80\ 000\ h^{-1}$  przez katalizator składający się z  $SiO_2$  lub krzemianów z dodatkiem tlenków lub siarczanów Fe, Mn lub Cu [84].

Katalizator stanowiący mieszaninę tlenków o strukturze spinelu najlepiej  $ZnGa_2O_4$  wykazuje zdolność selektywnej redukcji  $NO_x$  w obecności reduktorów organicznych i nadmiaru tlenu [85].

### 3.2.3. Katalityczny rozkład tlenków azotu na azot i tlen.

Katalityczny rozkład tlenków azotu na elementy składowe jest dużym wyzwaniem w tematyce dotyczącej usuwania  $NO_x$  z gazów spalinowych. Teoretycznie z danych termodynamicznych wynika, że proces rozkładu powinien łatwo zachodzić, ponieważ reakcja rozkładu jest preferowana [12,22]. Stwierdzono, że następujące układy są aktywne w katalitycznym rozkładzie  $NO_x$ ;

- metale szlachetne na nośniku na przykład Pt,
- układy tlenków Ag-Co,
- perowskity i zeolity np. Cu-ZSM-5 [12,24,86,59], oraz Ru-na-ZSM-5 [87].

Najbardziej aktywny okazał się Cu-ZSM-5, chociaż jest on nieaktywny dla  $NO_x$  w obecności  $SO_2$ . Rozkład  $NO_x$  na katalizatorze Cu-ZSM-5 jest także tłumiony w obecności tlenu. Jednakże wpływ ten maleje wraz ze wzrostem temperatury [28]. Katalizatory te są jednak jeszcze zbyt mało aktywne dla zastosowań komercyjnych, chociaż wyniki licznych badań są zachęcające [12,24]. Katalizatory składające się z mieszaniny tlenków Zn i jednego wybranego z tlenków Fe, Mn, Cr, Ti, Si ze stosunkiem molowym  $Zn/M < 10$  były również stosowane do katalitycznego rozkładu tlenków azotu [88].

## 4. Podsumowanie

Z przeglądu literatury wynika że najczęściej badane są katalizatory oparte na zeolitach, zawierających jako składniki aktywne jony metali o zmiennej wartościowości, najczęściej Cu [79], a także Co [90] Ga [91] i inne, które katalizują proces selektywnej redukcji  $NO_x$  w obecności węglowodorów, zawartych w spalinach. Podkreśla się jednak, że zeolity wykazują słabą odporność termiczno-mechaniczną, a także prawdopodobnie i chemiczną [16,23]. W celu podniesienia odporności termicznej i chemicznej stosuje się tlenki  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  i inne oraz ich mieszaniny.

Efektywnym katalizatorem do spalania cząstek zawierających węgiel, niedopalonych HC i CO w niskiej temperaturze, przy jednoczesnym zapobieganiu utleniania  $SO_2$ , jest katalizator składający się z nośnika z ogniotrwałych tlenków  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , lub ich dwuskładnikowymi mieszaninami z aktywnym składnikiem w postaci żelaza [92].

Nośnikami dla katalizatora do usuwania  $\text{NO}_x$  z gazów spalinowych bogatych w tlen mogą być również węgliki lub azotki metali z aktywną warstwą Ir [93]. Opisywane są także konwertery do selektywnej katalitycznej redukcji  $\text{NO}_x$  przez amoniak lub inne zawierające azot związki [94]. Niekiedy dodawanie  $\text{NH}_3$  jest monitorowane przez sensor amoniaku. Pozwala to na optymalne wykorzystanie katalizatora i zapobiega nierównomiernemu dozowaniu amoniaku [95]. Reduktorem może też być olej napędowy [69]. Gazy z rozpylonym olejem lub innym ciekłym węglowodorem są przepuszczane przez katalizator z termoodpornej porowatej ceramiki z katalityczną warstwą metaliczną [96]. Badano również selektywną redukcję  $\text{NO}_x$  na katalizatorze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stosując metanol jako reduktor. Uzyskano  $> 70\%$  konwersji w temperaturze  $400\text{ }^\circ\text{C}$  dla prędkości przepływu  $\text{SV}=10\ 000\ \text{h}^{-1}$  w czasie pracy ponad 4000 godzin [97].

Podobnie jak w katalizatorach TWC, podstawowy proces utleniania HC i CO realizowany jest jednak na katalizatorach metalicznych opartych na platynowcach. Inne sposoby efektywnego usuwania  $\text{NO}_x$  polegają na rozdzieleniu procesów redukcji  $\text{NO}_x$  (I etap) od utleniania HC i CO (II etap), poprzez konwertery dwuczęściowe lub dwustrefowe [98].

Układ katalizatorów umieszczonych kolejno, pierwszy w wysokiej temperaturze zawierający metale szlachetne Pt, Rh i/lub Pd i drugi, zawierający metal przejściowy  $/\text{Al}_2\text{O}_3$  i / lub metal szlachetny / zeolit w niskiej temperaturze, zmniejszają znacząco emisję  $\text{NO}_x$  powstałą w wysokiej temperaturze spalania. Układ ten może być stosowany dla silników Lean-burn o zapłonie iskrowym i silników o zapłonie samoczynnym [98]. Równoległe bardzo poważnym zagadnieniem jest usuwanie cząstek stałych (sadze z produktami pirolizy paliwa), chociaż dobry katalizator powinien zapewniać warunki ich spalania. Opisywane są w literaturze układy składające się z dwóch części, filtru i właściwego katalizatora. Istnieją konstrukcje typu plastra miodu, w których zasadą jest, że wewnętrzna część kanałów służy jako filtr, a zewnętrzna pokryta jest katalizatorem. Wywołuje to problem nagromadzenia się sadzy i regeneracji filtrów. Stosowane mogą być filtry ceramiczne z wytłoczonego kordierytowego monolitu z niską gęstością celek ok.  $100/\text{cal}^2$ . Kanałki posiadają zamknięcie na jednym końcu naprzemiennie. Gaz wtłaczany do filtru przechodzi przez ścianki między celkami ("wall-flow" filter). Drugą część stanowi monolit o gęstości celek  $400/\text{cal}^2$  pokryty warstwą nośnika z katalizatorem Pt. Obie te części były umieszczone w jednej stalowej obudowie. Zespół ten był łatwo wymienialny. Były przeprowadzane liczne próby laboratoryjne i praktyczne przez zamontowanie go w różnych samochodach. Osiągnięto bardzo zachęcające wyniki, regeneracja filtru była ciągła w temperaturze niższej niż  $300\text{ }^\circ\text{C}$  [22].

Kordierytowy filtr ceramiczny z warstwą nośnika  $\text{TiO}_2$  z zawartością K lub Cs, Cu, V, La, Ce usuwa cząstki stałe z gazów, które są następnie reduktorami dla  $\text{NO}_x$  [99]. Dwustopniowy katalizator do zmniejszenia emisji cząstek stałych składający się z aktywnego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i / lub zeolitu oraz tlenków Ti, Si, Zr, Ca

umieszczony w jednej komorze, podnosi wydajność w niskiej temperaturze i jest odporny na zatrucie  $\text{SO}_x$  [100].

Katalizatory utleniające do usuwania SOF z cząstek stałych zawierające tlenki Ce i Al o dużej powierzchni właściwej w stosunku od 1,5:1 do 1:1,5 mogą zawierać również małą ilość Pt w celu utlenienia CO i HC i uniemożliwienia utleniania  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$ , zmniejszając zanieczyszczenia spalin silników o zapłonie samoczynnym [101]. Podobne działanie wykazuje katalizator z mieszaniny dwóch tlenków spośród  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  lub zeolitu z aktywną warstwą metaliczną [102]. Tlenki typu perowskitu  $\text{ABO}_3$  katalizują w obecności tlenu jednocześnie usuwanie sadzy i  $\text{NO}_x$  [82].

Przedstawiony jest także katalizator do usuwania NO i cząstek zawierających węgiel w gazach bogatych w tlen, składający się z trzech sekcji. Pierwsza sekcja na wlocie gazu zawiera katalizator, składający się z tlenków wybranych metali z grupy alkalicznych, przejściowych (Cu, Co, Mn, Mo, V) i ziem rzadkich, położonych na porowatej ceramicznej warstwie leżącej z kolei na porowatym filtrze z tlenków odpornych termicznie. Druga sekcja składa się z ceramiki porowatej; trzecia sekcja składa się z porowatego termoodpornego filtru z metalem z grupy platynowców. Ceramiczne termoodporne filtry są wykonane z tlenków Al, Ti, Zr lub ich mieszanin podwójnych. W sekcji pierwszej zachodzi katalityczne spalanie cząstek węglowych w niskiej temperaturze, w drugiej redukcja  $\text{NO}_x$  przez HC, a w trzeciej dopalane są pozostałe HC [103].

Reaktory katalityczne do ograniczenia emisji  $\text{NO}_x$  w silnikach o zapłonie samoczynnym muszą spełniać warunki które można sformułować następująco:

- wykazywać aktywność dla niskich zawartości  $\text{NO}_x$  w spalinach
- posiadać optymalną aktywność w niskich temperaturach
- powinny być skuteczne dla wysokich prędkości przepływu.
- posiadać odporność na działanie tlenków siarki,
- cechować się odpornością na wysoki poziom zawartości pary wodnej.

Termiczna, hydrotermiczna i mechaniczna odporność katalizatora są dodatkowymi niezbędnymi cechami trwałego i niezawodnego reaktora do rozkładu tlenków azotu.

Rozwój katalizatorów do obniżenia emisji  $\text{NO}_x$  w spalinach silników o zapłonie samoczynnym będzie dążył w kierunku:

- poszukiwania nowych układów jednocześnie bardzo aktywnych i odpornych na nieuniknione procesy zatrucia
- optymalizacji procesów katalitycznej selektywnej redukcji  $\text{NO}_x$  z wykorzystaniem węglowodorów jako czynnika redukującego (HC-SCR)
- wykorzystanie amoniaku jako czynnika redukującego w katalitycznej selektywnej redukcji  $\text{NO}_x$  ( $\text{NH}_3$ -SCR) w silnikach stosowanych w transporcie lądowym wydaje się być nieperspektywiczne ze względu na jego właściwości fizyko-chemiczne i toksyczne. Zastosowanie tej technologii może być celowe w silnikach stacjonarnych lub transporcie morskim.

- optymalizacji katalizatorów opartych o tlenki metali, katalizatory oparte na zeolitach z racji swojej mniejszej odporności termicznej i hydrotermicznej i mechanicznej są mniej perspektywiczne.
- poszukiwania katalizatorów wykorzystujących do redukcji tlenków azotu związków organicznych składających się na cząstki stałe w celu budowy systemu jednocześnie ograniczającego emisję tlenków azotu i cząstek stałych.

## LITERATURA

- [1] Lox E., Engler B., Koberstein.: Diesel Emission Control. Catalysis and Automotive Pollution Control II. 1991 Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam str 291-321
- [2] Bielaczyc P., Merksiz J.: Remarks About Exhaust Emission from Diesel Engines. Journal of Polish Cimac Volume2. No.1 Warsaw 1996
- [3] Bielaczyc P., Merksiz J.: Zużycie paliwa w początkowym okresie po zimnym rozruchu silnika ZI. 22<sup>nd</sup> International Scientific Conference on Combustion Engines KONES 96 Zakopane 1996 str 1-7
- [4] J.Przyłuski, K.Kolbrecka, Ochrona Powietrza, 1 (1993), 6-11
- [5] Savey D. :Automotive and Environment:Towards a global approach. Studies in Surface and Catalysis, Vol. 96. 1995 Elsevier Science B.V. [6]
- [6] J.Przyłuski, K.Kolbrecka, Ochrona Powietrza, 4 (1993),57-62
- [7] J.Przyłuski, U.Dolecka, Ochrona Powietrza, 5 (1993),83-86
- [8] J.Przyłuski, A.Bielińska, J.Bieliński, Ochrona Powietrza, 3,(1994), 57-59
- [9] J.Przyłuski, A.Darkowski, Chem.Inż.Ekol.,1(2) (1994), 197-200
- [10] J.Przyłuski, A.Darkowski, K.Goszczyńska, Chem.Inż.Ekol, 1(4),(1994), 607-13
- [11] Kruczyński S., Chłopek Z., Danilczyk W.: Badania sprawności pracy trójfunkcyjnych reaktorów katalitycznych spalin w teście symulującym długotrwałą eksploatację.23<sup>rd</sup> International Scientific Conference on Combustion Engines. Szczyrk 1997.
- [12] Kenzi Tamaru, G.Alexander Mills, Catalysis Today, 22(1994), 349-360
- [13] K.C. Taylor, Catal.Rev.-Sci.Eng., 35(4) (1993),457-481
- [14] J.C.Frost, G.Smedler, Catal. Today, 26 (1995), 207-214
- [15] J.Przyłuski, K.Kolbrecka, K.Turowski, Szkło i Ceramika, 3(46), (1995). 19-22
- [16] B.J.Cooper, Platinum Metals Rev., 38 (1), (1994), 2-10
- [17] Pat.Jap. 05 68 894, CA 119:79 010k
- [18] Pat.Jap.05 49 939, CA 119:102 391
- [19] Chłopek Z., Danilczyk W., Kruczyński S.: Badania właściwości eksploatacyjnych benzyn silnikowych. Zeszyty Instytutu Pojazdów 5(17)/95.



- [20] Chłopek Z., Danilczyk W., Kruczyński S.: Analiza metod badań właściwości eksploatacyjnych paliw silnikowych. Zeszyty Instytutu Pojazdów 3(21)/96.
- [21] Kruczyński S., Chłopek Z., Danilczyk W.: Silnikowe testy badawcze do oceny właściwości eksploatacyjnych paliw ciekłych. III Sympozjum Naukowo-Techniczne „Silniki Spalinowe w Zastosowaniach Wojskowych” Jurata 1997.
- [22] P.N.Hawker, *Platinum Metals Rev.*, 39 (1),(1995), 2-8
- [23] J.N.Amor, *Catalysis Today*, 26(1995), 99-100
- [24] M.Shelev, *Chem.Rev.*,95, (1995), 209-225
- [25] Kruczyński S., Przyłuski J., Darkowski A.: Emisja tlenków azotu z silników o zapłonie samoczynnym - problem do rozwiązania. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna T3 Nr 6 1996r*
- [26] Darkowski A., Przyłuski J., Kruczyński S.: Katalityczne usuwanie NO z gazów spalinowych silników diesla przy użyciu węglowodorów jako reduktora. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna T4 Nr 1 1997 r.*
- [27] H.Matralis, S Theret, Ph. Bastians, M.Ruwet, P.Gränge, *Appl. Catal.B 5* (1995), 271-281
- [28] Pat.Jap. 92,197,442, CA 118:65 898y
- [29] Eur.Pat 547 934, 1993, CA 119:209 529z
- [30] Ito E., Hultermans R.J., Lugt den Bleek C.M. *Appl.Catal.B.4(1)*, (1994), 95-104
- [31] Hultermans R.J., Ito E., Jozsef A., Lugt P.M.Van Den Bleek C.M. *Stud. Surf. Sci. Catal. 1995. 645-53 CA 124:65 012d*
- [32] Ito E., Hultermans R.J., Lugt P.M., Burgers M.H.W., Van Bekkum H., Van Den Bleek C.M. jak wyżej 661-73 CA 124: 65 014f
- [23] Pat.Neth.Appl. 93 02 288, 1995, CA 124: 96 088n
- [34] E.Ito, R.J.Hultermans, H.P.Calis, H.van Bekkum, C.M.van den Bleek, *Catalysis Today 27* (1996), 123-128
- [35] Fumito Nakajima, *Catalysis Today 10* (1991) 1-20
- [36] Eur.Pat. Appl.617 199, 1994, CA 122:37 836r
- [37] Morimune Takaaki, Yamaguchi Hajime, Ka Shinryo, Nippon Kikai Gakkai Ronbuku,B-hen (1995),61(582),772-8, CA 123:121 632z
- [38] Pat.Ger.Offen DE 4 425 420, 1995, CA 123:151 642v
- [39] Yoshihara Yoshinobu, Tanaka Tomoyki, Nippon Kikai Gakkai Ronbuku, B-hen (1995), 61(582), 766-71 CA:123:121 631 y
- [40] Takeshi Tabata, Mikako Kokitsu, Osamu Okada, *Catalysis Today. 22(1994)*,147-149
- [41] J.N.Armor, *Catalysis Today*, 26 (1995), 147-158
- [42] Pat.Jap. 94 198 176, CA 121:285 775h
- [43] Pat.Jap. 94 198 172, CA 121:285 776j
- [44] Pat Jap. 94 304 450, CA 122:168 863y

- [45] Pat.Jap. 95 155 551-553, CA 123: 207 679g-207 681b
- [46] A.Bolewski, Mineralogia szczegółowa, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1982
- [47] Pat.Can.Appl.2 079 176, 1993,CA 119:124 059
- [48] Petunchi J.O., Hall W.K., Appl.Catal., B 1994, 3(4), 239-57
- [49] Shelef M., Montreuil C.N., Jen H.W., Catal.Lett., 1994,26(3-4),277-84
- [50] Matsumoto S., Yokota K., Kimura M.,Sekizawa K., Catal.Today,1994, 22(1),127-46
- [51] Pat.Jap.94 254 352, CA 122:37832m
- [52] Centi G.,Nigro C., Perathoner S. Mater.Ing.,1994, 5(2),223-36, CA 122:88 021d
- [53] Corbo P., Gambino M., Sannini D., Ciambelli P., Mater.Ind., 1994, 5(2), 237-48, CA 122:88 022e
- [54] Guo J.Konn M., Chikahisa T., Murayama T., Iwamoto M., JSAE Rev. 1995, 16(1), 21-5, CA 122:297 661b
- [55] Smits R.H.H., Iwasawa Y., Appl.Cat., B 1995, 6(3), L201-L207
- [56] Ciambelli P., Corbo P., Gambino M.,Minelli G., Moretti g., Porta P., Catal.Today 1995,26(1),33-9
- [57] Walker A.P., Catal.Today, 1995,26(2), 107-28
- [58] Kharas K.C., Liu Di Jia, Robota H.J., Catal.Today, 1995,26(2), 129-45
- [59] M.Iwamoto,H.Yahiro,Catal.Today, 22 (1994),5-18
- [60] Pat.Jap.93 168 863, CA 119:166 883
- [61] Pat.Jap. 93 269 383, CA 120:37 250d
- [62] Pat.Ger.Offen DE 4 312 198, CA 120:61 415g
- [63] Pat Jap 94 23 274, CA 120:306 371y
- [64] Burch R., Scire S., Appl Catal., B1994, 3(4),295-318
- [65] Yahiro H., Hirabayashi H., ShinH.K., Mizuno N., Iwamoto M., Trans. Mater.Res.Soc.Jap.,1994, 18A (Ecomaterial) 409-12, CA 123:121 656k
- [66] Tabata T., Kokitsu M., Okada O., Appl.Cat., B, 1995, 6(3),225-36
- [67] Pat.Jap. 95 96 196 i 197, CA 123:39 982e i 39 983f
- [68] Pat.Jap.94 71 141 - 94 71 144, CA 121:16 837f-16 840b
- [69] Pat Jap.94 71 145, CA 121: 41 800w
- [70] Pat.Jap. 94 142 522, CA 121: 163 022
- [71] H.H.Kung, M.C.Kung, Catalysis Today 30(1996), 5-14
- [72] R.Burch, P.J.Millngton, Catal.Today, 26(1995), 185-200
- [73] Pat.Jap.94 99 068, CA 121:90 493g
- [74] Pat.Jap.92 281 846, CA 118:86 707c
- [75] Pat.Jap 92 281 844, CA 118:86 719f
- [76] Pat.Jap.95 251 072, CA 124:14 518r
- [77] K.A.Bethke, M.C.Kung, B. Yang, M.Shah, D.Alt, C.Li, H.H.Kung Catalysis Today, 26 (1995), 169-183
- [78] Pat.Jap.95 148 436, CA 123:151 647a

- [79] Pat.Jap.92 354 540, CA 118:218 831y
- [80] Pat Eur. Appl. 532 024, 1993, CA 119:14 456s
- [81] Pat.Jap.93 161 825, CA 119: 209 513q
- [82] Teraoka I., Nakano K., Kagawa S., Appl.Catal. 1995, 5(3), L181-L185
- [83] Pat Jap 93 154 349, CA 119:277 846a.
- [84] Pat Ger.Offen DE 4 221 451, 1994, CA 120:225 598x
- [85] Pat.Jap. 95 24 317, CA 122:221 570a
- [86] Eraenen K., Kumar N., Lindfors L.E., Appl.Catal., B 1994, 4(2-30,213-23
- [87] Chang Yun-feng, McCarty J.G., Wachsman E.D.,Appl.Cat.,B 1995, 6(1), 21-33
- [88] Pat.Jap.92 310 238, CA 118:44 828k
- [89] Pat Jap. 94 117 223, CA 121:116 563g
- [90] Pat.Jap. 94 269 673,674 CA 122:37 842q-843r
- [91] Pat.Jap.93 212 288, CA 119:232 942n
- [92] Eur.Pat.Appl.600 442, 1994, CA 121:41 798b
- [93] Eur.Pat.Appl.EP 577 879, 1994, CA 120:85 490d
- [94] Pat Ger.Offen DE 4 214 183, 1993 CA 119:187 588 p
- [95] Pat Ger.4 217 552, 1993, CA 119:277852z
- [96] Pat Ger.Offen DE 4 221 363, 1993, CA 119:255 812j
- [97] Tabata M., Tshuhida H., Miyamoto K.,Yoshinari T., Appl.Catal.,B, 1995, 6(2), 169-83
- [98] Pat.Jap.93 96 132, CA 119:79 018u
- [99] Pat. Ger.Offen DE 4 133 337, 1992, CA 118:2678j
- [100] Pat.Jap.92 267 928 ,CA 118:44807c
- [101] Pat PCT Int.Appl. WO 93 885-6, CA 119:102 402a-403b
- [102] Pat.Jap.94 63 411, CA 121:41 794x
- [103] Pat Jap.93 115 788- 789, CA 119:124 064u-065y