

Prof. nzw. dr hab. inż. Stanisław W. Kruczyński

Institute of Vehicles
Warsaw University of Technology
ul. Narbutta 84, 02-524 Warsaw, Poland
e-mail: skruczyn@simr.pw.edu.pl

Eksploatacja trójfunkcyjnych reaktorów katalitycznych - dezaktywacja termiczna

Maintenance of three way catalytic converter - thermal deactivation

Słowa kluczowe: eksploatacja reaktorów katalitycznych, dezaktywacja termiczna, dyspersja metali szlachetnych

Key words: maintenance of catalytic converter, thermal deactivation, precious metal dispersion

Streszczenie: W pracy opisano procesy dezaktywacji trójfunkcyjnych reaktorów katalitycznych spalin ze szczególnym uwzględnieniem dezaktywacji termicznej. Przedstawiono wyniki badań reaktora nowego i reaktora starzonego w pięciogodzinnym teście termicznym. Oceniono konwersję tlenku węgla, węglowodorów i tlenków azotu. Wyznaczono wartości temperatury zapłonu katalizatora poszczególnych substancji szkodliwych dla katalizatora nowego i starzonego. Wyniki pomiarów konwersji skorelowano z wynikami badań fizyko-chemicznych zmian struktury katalizatora podczas testu starzeniowego.

Abstract: The present paper gives a description of deactivation processes of three way exhaust gas catalytic converters, with special consideration of thermal deactivation. Test results of new (or "fresh") and aged reactor during five-hours thermal test are presented. Conversion of carbon monoxide, hydrocarbons and nitric oxides is evaluated. Ignition temperatures of catalyst of individual noxious matters are determined, as well for new as for aged catalyst. Results of conversion measurements are correlated with results of physical and chemical tests of catalyst structure changes during ageing test.

1. Wstęp

Współczesne reaktory katalityczne wykonywane są w oparciu o monolit ceramiczny, bądź metalowy na który różnymi technikami nałożone są kolejne warstwy spełniające różne funkcje. Składają się one z ponad 5-ciu różnych tlenków metali i 2-3 rodzajów metali szlachetnych. Sprawność ograniczania emisji tlenku węgla, węglowodorów i tlenków azotu w pełni sprawnego systemu katalitycznego pracującego w stanie ustalonym w odpowiednich temperaturach i przy składzie mieszanki bliskim stechiometrycznemu przekracza 90%. Długotrwała eksploatacja reaktora powoduje jego starzenie i nieunikniony proces dezaktywacji warstwy katalitycznej. Następują zmiany struktury i składu chemicznego złoża katalitycznego przy jednoczesnym nakładaniu się warstw różnych związków chemicznych blokujących dostęp do katalizatora.

Dezaktywacja reaktora katalitycznego spalin może być wynikiem różnorodnych procesów, które można podzielić na następujące grupy [3]:

1. Procesy chemiczne w tym adsorpcja prekursorów trucizn i postępujące zatrucie polegające na zmianach struktury powierzchni i blokadzie chemicznej miejsc aktywnych.

2. Procesy termiczne w tym zmiany struktury nośnika i krystalitów metali, spiekanie, utlenianie i tworzenie stopów metali szlachetnych oraz parowanie metali.
3. Procesy mechaniczne w tym powstanie naprężeń w wyniku szoków termicznych oraz wstrząsy powodujące tarcie i kruszenie monolitów i nośnika.

W trakcie normalnej pracy reaktora katalitycznego procesy dezaktywacji mogą przebiegać według wszystkich wymienionych wyżej mechanizmów. Przy obecnym poziomie technologii wykonania i eksploatacji reaktorów katalitycznych spalin udział procesów dezaktywacji przez procesy mechaniczne jest mały. Dominuje dezaktywacja termiczna połączona z dezaktywacją chemiczną [1].

2. Badania dezaktywacji termicznej katalizatora

Badania przeprowadzono na stanowisku do badań katalizatorów zbudowane w oparciu o elektryczny piec rurowy. W piecu zainstalowano komorę katalizatora wykonaną ze stali żaroodpornej, do której grzaną drogą gazową doprowadzane są gazy spalinowe z silnika Rover 1.4. Próbkę spalin z przed i z za katalizatora są pobierane do zestawu analizatorów spalin. Temperatury spalin mierzone są za pomocą termoelementów przed i za katalizatorem. Spaliny pobierane za katalizatorem były schładzane, i po wykropleniu wilgoci przepływały przez zestaw rotametrów.

Do badań wykorzystano reaktor katalityczny katalizator Pd/Rh - Al₂O₃/CeO₂ wykonany w oparciu o monolit metalowy (ilość kanalików 62 1/cm²) o wkładzie metali szlachetnych 1,46 g Pt/dm³ i 0,3 g Rh/dm³ do samochodu małodrożowego. Do celów badawczych z reaktora samochodowego wykonano modelowy katalizator badawczy o średnicy $\Phi = 30$ mm i długości $l = 90$ mm, który umieszczono w piecu rurowym. Procedurę starzenia prowadzono gazami spalinowymi [4] o składzie stechiometrycznym (CO₂ = 14,3%, CO = 0,56%, O₂ = 0,65%, HC = 213 ppm, NO_x = 2500 ppm) przez 5 godzin w temperaturze 900°C z wydatkiem odpowiadającym względnej objętościowej prędkości przepływu SV = 6000 h⁻¹. Przed procedurą starzenia i po jej zakończeniu przeprowadzono serię badań której celem było określenie zależności konwersji składników spalin w zależności od temperatury procesu katalitycznego. Wyniki badań uzupełniono badaniami wybranych właściwości powierzchni katalizatora w tym badania porowatości, dyspersji palladu i rentgenowskie badania strukturalne. Badania przedstawiono według następujących metodyk i przedstawiono w następującej kolejności.

1. Badania struktury porowatej powierzchni katalizatora przed i po starzeniu przeprowadzono aparatem ASAP 2010. Badaniom poddano fragmenty katalizatora (folia stalowa pokryta obustronnie warstwą tlenkową z naniesionymi metalami szlachetnymi). Wyniki pomiarów odniesiono do 1 g masy katalizatora.
2. Rentgenowskie badania strukturalne wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim Rigaku Denki w geometrii odbiciowej Bragg-Brentano z wykorzystaniem promieniowania CuK α oraz filtr Ni. Badaniom poddano katalizator w postaci proszku wyizolowanego z katalizatorów nowych i starzonych.
3. Badania dyspersji metali szlachetnych przeprowadzono metodą chemisorpcji wodoru. Badaniom poddano proszek uprzednio wyizolowany z katalizatorów nowych i starzonych. Do końcowych oznaczeń wymiarów krystalitów i stopnia ich dyspersji konieczna jest znajomość stężeń metali szlachetnych w badanych katalizatorach które określono metodą płomieniowej AAS.
4. Badania konwersji gazów przeprowadzono przy stałym przepływie gazów o składzie stechiometrycznym regulowanym w pętli zamkniętej czujnikiem tlenu odpowiadającym względnej objętościowej prędkości przepływu spalin SV = 12000 h⁻¹ w

warunkach pracy silnika odpowiadających prędkości obrotowej $n = 2500$ obr/min, oraz mocy efektywnej $N_e = 25$ kW. Mierzono stężenia składników spalin przed i za katalizatorem w zależności od temperatury procesu katalitycznego, oraz obliczano konwersję składników spalin, a następnie wyznaczano temperaturę zapłonu katalizatora T_{50} (temperatura odpowiadająca 50% konwersji składnika).

3. Wyniki badań

Ad 1. Wyniki badań oznaczeń powierzchni właściwej (model BET) oraz powierzchni i objętości porów (model BJH) dla katalizatora nowego i starzonego zestawiono w tabeli 1. Wynikiem procesu dezaktywacji temperaturowej katalizatora jest utrata jego powierzchni aktywnej. Stwierdzono spadek pola powierzchni (BET) i powierzchni porów (BJH) do około 35% wartości początkowej. Objętość porów zmniejszyła się do około 85% wartości początkowej przy wzroście średniej średnicy porów z wartości około 110 Å do wartości 240 Å. Takie efekty są wynikiem zanikania w pierwszej kolejności porów o relatywnie niskich średnicach.

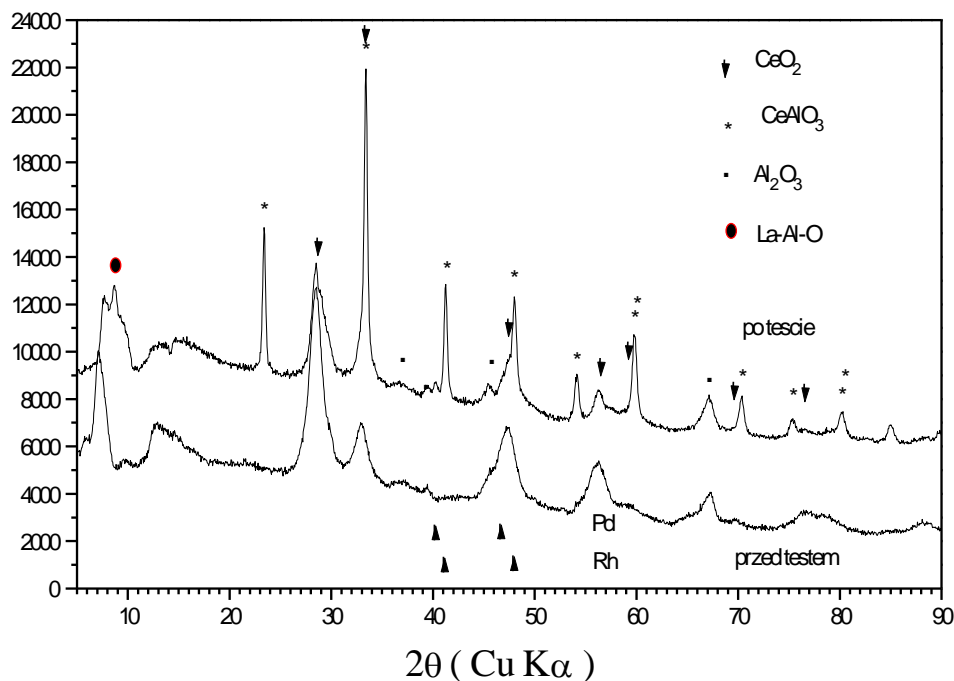
Tabela 1

Wyniki badań pola powierzchni, oraz powierzchni i objętości mikroporów
Results of tests concerning surface area and surface and volume of micro pores

Wyszczególnienie	Jednostka miary	Katalizator nowy	Katalizator starzony
Pole powierzchni - model BET	m ² /g	22,3	7,74
Powierzchnia porów - model BJH (adsorpcja)		23,3	8,9
Powierzchnia porów - model BJH (desorpcja)		25,3	9,5
Objętość porów - model BJH (adsorpcja)	cm ³ /g	0,068	0,056
Objętość porów - model BJH (desorpcja)		0,06	0,055
Średnia średnica porów - model BET	Å	72,82	120,1
Średnia średnica porów - model BJH (adsorpcja)		117,1	250,0
Średnia średnica porów - model BJH (desorpcja)		107,6	232,0

Ad 2. Wyniki badań rentgenowskich w postaci dyfraktogramu katalizatora Pd/Rh-Al₂O₃/CeO₂ przed testem starzeniowym (linia górna) i po teście starzeniowym (linia dolna) przedstawiono wg [5] na rysunku 1. W preparacie nowego katalizatora Pd/Rh identyfikowano mieszaninę γ -Al₂O₃ oraz CeO₂. Nie identyfikowano faz metalicznych (oprócz podłoża warstw). W preparacie katalizatora Pd/Rh po teście starzeniowym identyfikowano nadal γ -Al₂O₃, jak również dobrze wykrytą fazę CeAlO₃. Oszacowania wielkości kryształitów tej fazy otrzymane przy zastosowaniu wzoru Scherrera i połówkowej szerokości refleksu, wynosiła dla różnych refleksów 340 do 400 Å. W preparacie tym obserwowano również pojawienie się refleksu (111) od fazy Pd (lub bogatego w Pd stopu). Niewielkie natężenie obserwowanych refleksów faz metalicznych oraz ich nakładanie się z dominującymi natężeniami refleksów od faz tlenkowych nie pozwalają na inną ocenę, prócz stwierdzenia, że fazy są identyfikowalne. Zmierzona grubość warstw naniesionych na podłoże wynosiła ok. 0,045 mm, przy czym warstwy po teście wykazywały pewną nierówność grubości (w granicach 0,005 mm)

Pd-Rh, proszek

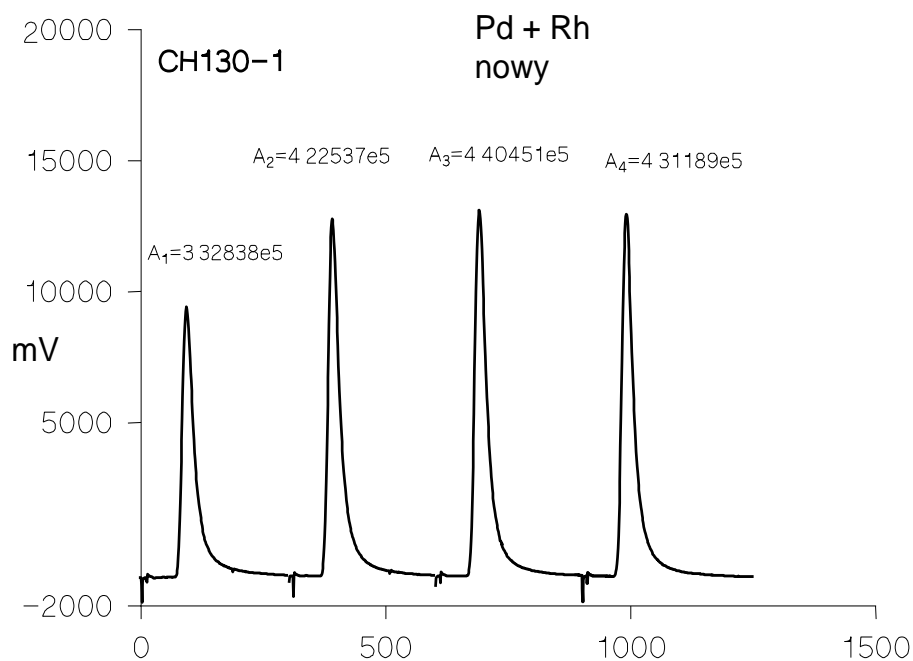


Rys.1. Dyfraktogram [5] katalizatora Pd/Rh - Al₂O₃/CeO₂ przed testem starzeniowym (linia dolna) i po teście starzeniowym (linia górna)

Fig.1. Diffraction pattern [5] of Pd/Rh - Al₂O₃/CeO₂ catalyst (powder) before ageing test (lower line) and after ageing test (upper line)

Ad 3. Badania dyspersji metali poprzedzone temperaturowo programowaną redukcją (TPR) i temperaturowo programowaną desorpcją (TPD) przeprowadzono metodą chemisorpcji wodoru. Pomiarów te prowadzono metodą impulsową. Do strumienia argonu wprowadzano zaworem kilka impulsów wodoru aż do momentu nasycenia powierzchni. Brak chemisorpcji wodoru przejawiał się “przechodzeniem” przez próbkę jednakowych pików, obserwowanych na ekranie rejestratora. Wodór chemisorbowany jest w postaci monowarstwy na powierzchni metalu. Chemisorpcja wodoru na metalach grup 8 - 10 (a więc zarówno na palladzie, jak i rodzie) zachodzi z dysocjacją, stąd przyjmuje się, że jeden atom chemisorbowanego wodoru $H_{(ads)}$ przypada na jeden atom powierzchniowy metalu ($H_{ads} / M_{pow} = 1$, gdzie $M = Pd, Rh$).

Przykładowy, typowy obraz chemisorpcji (rysunek 2) wygląda następująco, 1-szy impuls wodoru jest częściowo zaadsorbowany, natomiast następne impulsy przechodzą całkowicie przez próbkę i mogą być przyjmowane jako wzorcowe. Różnica pól pod impulsem pierwszym, a średnim polem pod następnymi impulsów jest miarą ilości zaadsorbowanego wodoru. Znając wielkości wprowadzonych do strumienia argonu impulsów wodoru, obliczono z równania gazu doskonałego ilość moli wodoru zaadsorbowanego przez próbkę katalizatora. Następnie przyjmując, że wodór jest adsorbowany jedynie przez powierzchniowe atomy metalu oraz przyjmując model adsorpcji: 1 atom wodoru na 1 atom metalu, obliczono średni rozmiar krystalitów i dyspersję metalu w katalizatorze. Wyniki pomiarów według [2] zamieszczono w tabeli 2.



Rys. 2. Przykładowy proces chemisorpcji wodoru na nowym katalizatorze Pd/Rh. Poprzez A_1 , A_2 , A_3 i A_4 oznaczono pola pod poszczególnymi impulsami wodoru.

Fig. 2. Example of hydrogen chemical adsorption process on new Pd/Rh catalyst.

A_1 , A_2 , A_3 and A_4 mean areas under individual hydrogen pulses.

Tabela 2

Zestawienie wyników pomiarów dyspersji metali wg [2]
Results of metal dispersion measurements according to [2]

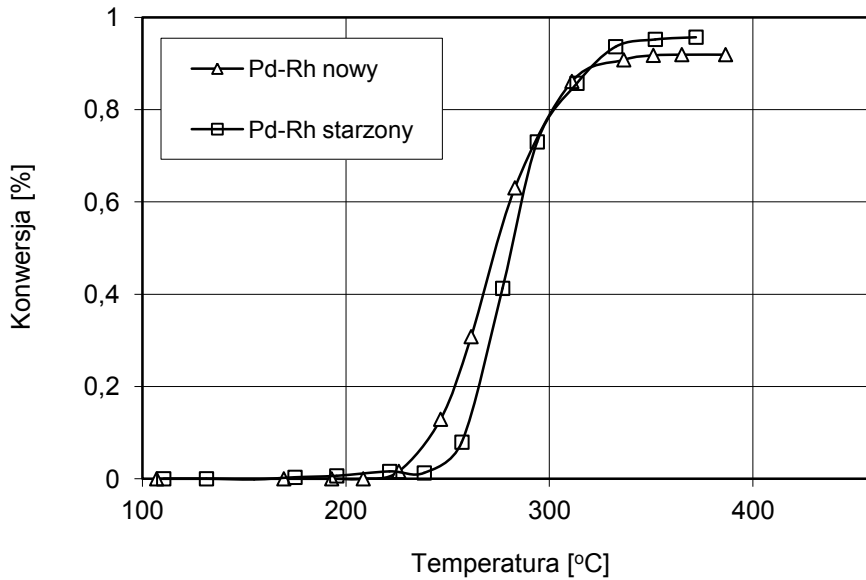
katalizator	masa kat. / ilość moli metal w próbce	ilość moli zaadsorbowanego H_2		dyspersja, D%		średnia wielkość kryształitu [Å]
		chemisorpcja po TPR	chemisorpcja po TPD	pomiar po TPR	pomiar po TPD	
Pd-Rh nowy;	0.25157 g/ $13.735e^{-6}$	$0.875e^{-6}$	$1.180e^{-6}$	12.74	17.18	91
Pd-Rh starzony	0.31443 g/ $16.839e^{-6}$	$0.591e^{-6}$	$0.269e^{-6}$	7.02	3.19	268

Wyniki pomiarów wielkości kryształitów metalu metodą chemisorpcji wodoru (patrz tabela x.) trzeba interpretować bardzo ostrożnie gdyż mogą być zniekształcone przez różne czynniki. Czynniki te to:

- kryształity metalu mogą być otoczone warstwą nośnika, uniemożliwiającą adsorpcję wodoru. Wobec tego wyliczona zostanie mniejsza dyspersja, a więc większe kryształity metalu,
- metal w zastosowanych katalizatorach, już w stanie wyjściowym, może być "dekorowany" innymi składnikami, a dodatkowo w katalizatorze starzonym, na powierzchni metalu mogą istnieć depozyty węglowe pochodzące z procesu

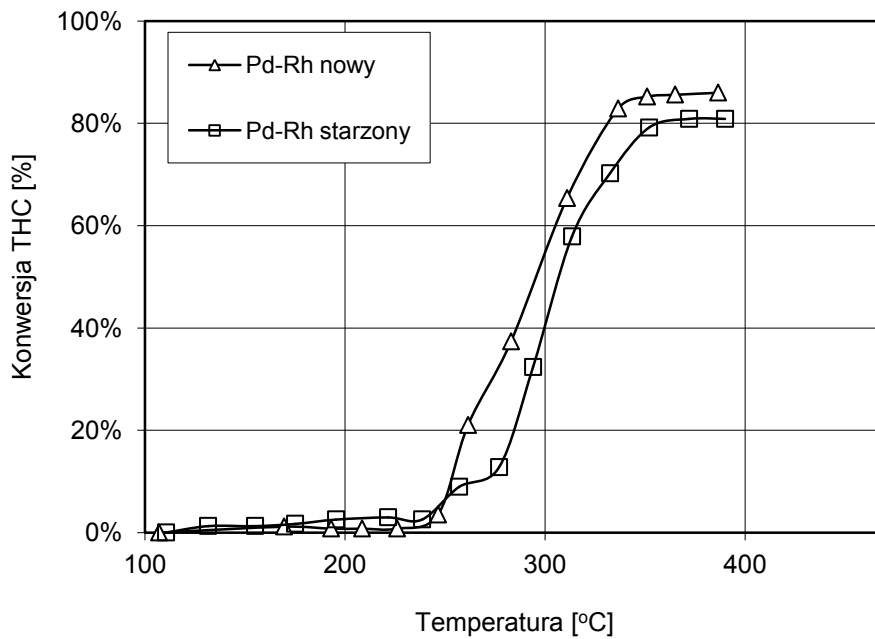
polimeryzacji produktów katalizowanej reakcji. Sytuacja ta może utrudniać adsorpcję wodoru, co w efekcie spowoduje wyliczenie zbyt dużych wartości wielkości krystalitów metalu.

Ad 4. Wyniki pomiarów i obliczeń konwersji tlenku węgla, węglowodorów i tlenków azotu w funkcji temperatury dla katalizatora nowego i katalizatora po teście starzeniowym przedstawiono na rysunkach 3, 4 i 5.



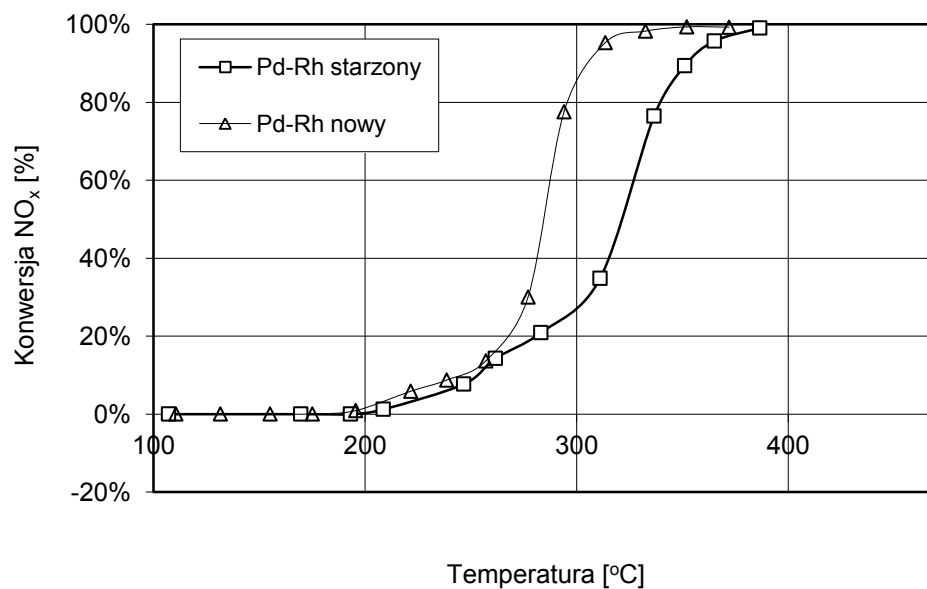
Rys. 3. Konwersja tlenku węgla w zależności od temperatury dla katalizatora nowego i katalizatora starzonego

Fig. 3. Carbon monoxide conversion as function of temperature, for new and aged converter



Rys. 4. Konwersja węglowodorów w zależności od temperatury dla katalizatora nowego i katalizatora starzonego

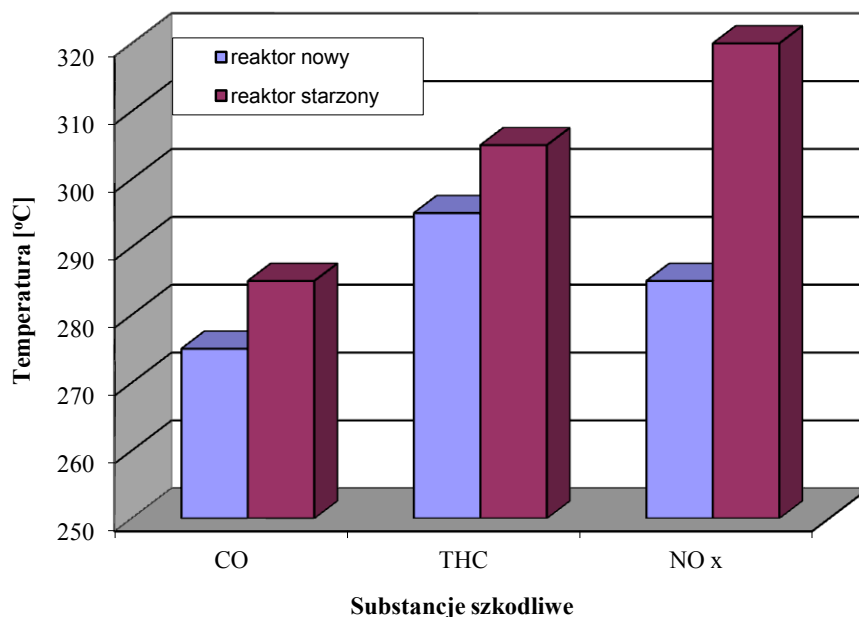
Fig. 4. Conversion of hydrocarbons as function of temperature, for new and aged converter



Rys. 5. Konwersja tlenków azotu w zależności od temperatury dla katalizatora nowego i katalizatora starzonego

Fig. 5. Conversion of nitric oxides as function of temperature for new and aged converter

Na rysunku 6 zestawiono obliczone dla poszczególnych substancji szkodliwych temperatury konwersji 50% dla katalizatora nowego i katalizatora po teście starzeniowym.



Rys. 6. Porównanie temperatur 50% konwersji CO, THC i NO_x dla katalizatora nowego i katalizatora starzonego

Fig. 6. Temperature comparison for 50% conversion of CO, THC and NO_x for new and aged converter

W efekcie procesu dezaktywacji termicznej katalizatora stwierdzono wyraźne zwiększenie temperatury 50% konwersji dla każdej substancji szkodliwej, które wyniosło odpowiednio dla tlenu węgla, węglowodorów i tlenków azotu odpowiednio 10°C, 10°C i 35°C.

4. Wnioski

1. W wyniku testu dezaktywacji termicznej niekorzystnie zmniejszyła się porowatość katalizatora, przy czym zniszczeniu uległy głównie pory małe i średnie. Zmniejszyła się całkowita objętość porów, jak również całkowita powierzchnia porów.
2. W katalizatorze po teście dezaktywacji stwierdzono obecność dobrze wykrystalizowanej fazy CeAlO₃ mogącej przyczyniać się do spadku pojemności magazynowania tlenu w warstwie tlenkowej nośnika. Oszacowane wielkości krystalitów tej fazy otrzymane przy zastosowaniu wzoru Scherrera i połówkowej szerokości refleksu, wynosiły dla różnych refleksów od 340 do 400 Å. W preparacie tym obserwowano również pojawienie się refleksu od fazy Pd (lub bogatego w Pd stopu) mogącego świadczyć o tworzeniu się stopu Pd-Rh.
3. Dezaktywacja termiczna spowodowała wyraźne zwiększenie średnich wymiarów krystalitów metali szlachetnych. Pomimo zastrzeżeń co do dokładności tej metody można stwierdzić że spadek dyspersji metali jest niezaprzeczalny i może być istotny dla aktywności reaktora.
4. Dezaktywacja termiczna badanego katalizatora spowodowała zwiększenie temperatury konwersji 50 % wszystkich substancji szkodliwych od około 10°C do około 30°C co może skutkować istotnym wzrostem emisji CO, HC i NO_x podczas badań w testach homologacyjnych obejmujących zimny rozruch silnika

Literatura

1. Birgeron H, Boutonnet M, Jaras S, Ericson L. Deactivation and regeneration of spent three way automotive exhaust gas catalysts. *Topics in Catalysis*. New York. 2004 30/31: 433-437.
2. Bonarowska M. *Research dispersion catalysts Pd/Rh i Pt/Rh on Al₂O₃*. ICHF PAN. Unpublished. Warsaw 1999. [In polish]
3. Kruczyński S. Three Way Catalytic Converter. ITE Radom 2004. [In polish]
4. Lassi U, Hietikko M, Rahkamaa-Tolonen K, Kallinen k, Savimaki A, Harkonen M, Laitinen R, Keisiki R. Deactivation correlations over Pd/Rh monoliths: role of gas phase composition *Topics in Catalysis*. New York. 2004. 30/31: 457-462.
5. Pielaszek J. *X-Ray structural analysis of catalysts Pd/Rh i Pt/Rh*. ICHF PAN. Unpublished. Warsaw 1999. [In polish]