

Emisja amoniaku w spalinach silników o zapłonie iskrowym wyposażonych w trójfunkcyjne reaktory katalityczne w dynamicznych warunkach eksploatacji

Streszczenie

Przedmiotem pracy jest zjawisko obecności amoniaku (NH_3) w spalinach emitowanych z układów wylotowych pojazdów drogowych wyposażonych w silniki spalinowe o zapłonie iskrowym (ZI) oraz w trójfunkcyjne reaktory katalityczne (ang. TWC).

Pierwsze doniesienia na temat obecności NH_3 w spalinach silników ZI pojawiły się w literaturze naukowej już około pięćdziesiąt lat temu. Pomimo że NH_3 jest naturalnym składnikiem atmosfery, gaz ten uważany jest za szkodliwy. W większości badań i raportów z ostatnich lat stwierdzono, że emisja NH_3 z pojazdów z silnikami ZI ma duże znaczenie dla środowiska, w szczególności dla jakości powietrza w miastach.

W pracy omówiono znaczenie amoniaku wśród szkodliwych związków obecnych w spalinach, ze szczególnym uwzględnieniem relacji pomiędzy emisją NH_3 i emisją tlenków azotu (NO_x). Przeprowadzono analizę mechanizmów powstawania NH_3 w TWC oraz analizę czynników mających na to wpływ. Praca podejmuje również próbę wypełnienia luk w literaturze na ten temat. Omówiono zasady pomiaru NH_3 w kontekście motoryzacyjnym, wraz ze specyficznymi zjawiskami i utrudnieniami pomiaru, wynikającymi z właściwości cząsteczki NH_3 .

W dysertacji przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych. Badania wstępne obejmowały pomiary emisji NH_3 z floty pojazdów lekkich (LD) z silnikami ZI, przeprowadzonych w różnych cyklach jezdnych. Następnie przeprowadzono bardziej szczegółowe badania zbioru pojazdów, wybranych na podstawie ich wyników emisji NH_3 i charakterystyki układu napędowego. Zaprezentowano także wyniki uzyskane z eksperymentów, w których zastosowano zmodyfikowane przez autora procedury badawcze. Ponadto przedstawiono wyniki badań silnika ZI typu *heavy duty* (HD) zasilanego gazem ziemnym, uwzględniając aktualne wymagania techniczne Unii Europejskiej (UE) dotyczące homologacji tego typu układów napędowych. Końcowa część pracy dotyczy określenia zależności pomiędzy emisją NH_3 i NO_x oraz starzeniem się (deaktywacją) reaktora TWC.

Wyniki wykonanych badań omówiono w pracy odwołując się także do innych prac dostępnych w literaturze. Szczególną uwagę zwrócono na badania udziału reaktywnych związków azotu (ang. *reactive nitrogen compounds, RNCs*) w spalinach, który występuje w postaci NH_3 , a także efektów termicznych oraz efektów wynikających z zimnego rozruchu oraz ich wpływu na emisję NH_3 . Wykazano, że skład mieszanki palnej (współczynnik λ) jest bardzo istotny w kontekście powstawania NH_3 , ponieważ wartość tego parametru określa ilościowo dostępność wodoru (H_2 , który może reagować z NO_x , tworząc NH_3), a także tlenku węgla (CO , który może brać udział w reakcjach tworząc wodór i który jest ściśle związany z tworzeniem NH_3), a także tlenu (O_2 , który inhibituje powstawanie NH_3 w TWC). Kolejnym czynnikiem o dużym znaczeniu jest temperatura TWC. Stwierdzono, że w temperaturze reaktora zapewniającej sprawną konwersję NO_x , zachodzi również znaczna emisja NH_3 .

Wykonane badania i analizy pozwoliły na wyciągnięcie wniosków, które można podsumować w następujący sposób:

- Zimny rozruch został zidentyfikowany jako główny czynnik przyczyniający się do emisji NH_3 z nowoczesnych pojazdów z silnikami ZI. Profil emisji NH_3 niektórych pojazdów jest zdominowany przez tę fazę pracy silnika, przynajmniej w powszechnie stosowanych cyklach badawczych, takich jak WLTC.
- Stwierdzono, że cykle jezdne o dynamicznym profilu prędkości powodują intensywniejsze powstawanie NH_3 . Jednak efekt ten nie zawsze przekłada się na wzrost jednostkowej emisji NH_3 , ze względu na wpływ odległości pokonywanej przez pojazd podczas cyklu.

- Niektóre pojazdy (w tym hybrydowe) wykazują mały poziom NH_3 w szerokim zakresie warunków jazdy – rzędu kilku mgNH_3/km . Częste uruchamianie silnika w pojazdach z hybrydowymi układami napędowymi jest istotną przyczyną powstawania NH_3 . Wydaje się jednak, że jest to z nadwyżką kompensowane przez okresy, w których silnik spalinowy nie pracuje, a więc NH_3 w ogóle nie powstaje.
- Niektóre pojazdy charakteryzują się dużymi emisjami, wykazując podwyższone stężenie NH_3 w spalinach w bardzo szerokim zakresie warunków pracy układu napędowego. Nawet po stabilizacji termicznej oraz podczas pracy na biegu jałowym. Przyczyna tego nie jest w pełni jasna, ale przypuszczalnie wynika raczej z właściwości TWC zamontowanych w takich pojazdach, niż z właściwości samego silnika lub strategii sterowania układem napędowym.
- Warunki podczas tzw. „odcięcia paliwa” (brak zasilania) powodują bardzo szybki i silny spadek stężeń NH_3 (a więc także grawimetrycznej emisji NH_3). Takim zdarzeniom zazwyczaj towarzyszy mierzalna fala NO_x w spalinach, co oznacza, że chwilowy udział NH_3 wśród RNC w spalinach spada do małego poziomu, aż do czasu wznowienia powstawania NH_3 .
- Specyfika przebiegu prędkości pojazdu w momencie aktywacji TWC (w szczególności T50 dla NO) wydaje się mieć znaczący wpływ na zachowanie emisji NH_3 i może zauważalnie ją zwiększać. W tym kontekście duże znaczenie ma także tzw. efekt crescendo.
- Cykle jezdne z bardzo małym obciążeniem mogą prowadzić do zmniejszenia emisji NH_3 , co jest zgodne z innymi wnioskami dotyczącymi wpływu λ i natężenia przepływu paliwa. Istnieją dowody na efekt „płukania”, w którym wcześniej utworzony NH_3 pozostaje w układzie wylotowym (w tym w skroplonej tam wodzie) przez pewien czas i uwalnia się gdy moc wyjściowa silnika wzrasta. Ten „utajony” NH_3 może być istotnym czynnikiem podczas badania w szczególności pojazdów hybrydowych.
- Analizy składu spalin podczas przyspieszania pojazdów, wykazały, że emisje RNC są zdominowane albo przez NH_3 , albo przez NO_x (który składa się prawie wyłącznie z NO).
- Starzenie się układu oczyszczania spalin prowadzi do zwiększonej emisji NO_x poprzez zmniejszenie efektywności konwersji NO_x obecnych w spalinach, ale wynikający z tego wpływ na emisję NH_3 jest bardziej złożony. Wykonane badania nie wykazały jednoznacznego związku między starzeniem się TWC i emisją NH_3 , Podobnie nie zaobserwowano korelacji pomiędzy emisją NH_3 a przebiegiem badanego pojazdu, mimo, że takie powiązania były niekiedy raportowane w literaturze.
- Badane pojazdy wykazywały typowe emisje NH_3 w porównaniu z innymi badaniami opublikowanymi w ostatniej dekadzie. Badania własne potwierdziły, że nowoczesne pojazdy charakteryzują się emisją NH_3 rzędu 20 mg/km .

Tendencja do tworzenia NH_3 w TWC jest silnie kontrolowana przez czynniki, które mogą zmieniać się w bardzo krótkich okresach czasu (tj. punkt pracy silnika – λ , temperatura, stężenie NO , H_2 oraz CO), jak również te, które zmieniają się w dłuższych okresach (zmiany w naturalnej selektywności wynikające ze stopniowych procesów fizykochemicznych w TWC lub zdolność układu napędowego do utrzymywania ścisłej kontroli λ). Istnieją także zmienne, które są stałymi parametrami, takimi jak konstrukcja/specyfikacja TWC, temperatura typowych cykli pomiarowych i specyfikacje paliw. W przypadku danego pojazdu na danym etapie przebiegu, zakres stężeń i emisji grawimetrycznych NH_3 jest warunkowany punktem pracy układu napędowego, temperaturą i składem chemicznym TWC, które rozpatrywane całościowo i wspólnie, dostarczają ogólnie zadowalających wyjaśnień dla częściowo rozbieżnych wyników emisji NH_3 wskazywanych w literaturze.



Joseph Woodburn

Exhaust emissions of ammonia from spark ignition engines fitted with three-way catalytic converters under transient operating conditions

Abstract

The subject of this thesis is the phenomenon of the presence of ammonia (NH_3) in the exhaust gas emitted from vehicular powertrains of road vehicles featuring spark ignition (SI) internal combustion engines (ICEs) and three-way catalytic converter (TWC) exhaust gas aftertreatment.

Ammonia's place within the spectrum of harmful compounds present in exhaust gas is examined and particular attention is paid to the relationship between emissions of NH_3 and NO_x . Examinations of formation mechanisms and various controlling factors are made and attempts are made to bridge the gaps between the relatively plentiful investigations on the subject present in the literature, which span some five decades.

The measurement of NH_3 concentrations (and gravimetric emissions) are discussed, within the context of testing performed in the automotive sector. Measurement challenges and their mitigation are identified and discussed.

A range of experimental work conducted under laboratory conditions is reported. Experiments were performed to characterize NH_3 emissions from a pool of light duty (LD) vehicles with SI engines of varying technical characteristics, carried out over multiple driving cycles. This is followed by more detailed investigations into a sub-set of vehicles selected on the basis of their emissions results and powertrain characteristics. Results obtained from experiments involving modified test procedures are presented. Furthermore, results from testing of a single heavy duty (HD) SI engine running on natural gas are presented, in the context of analysing current European Union (EU) technical requirements for type approval of such powertrains and further analysis of the relationship between emissions of NH_3 and NO_x , as well as aged TWC aftertreatment.

Experimental findings are discussed in detail, with frequent reference to existing literature; special attention is paid to the examination of the proportion of reactive nitrogen in the exhaust gas which occurs in the form of NH_3 , as well as thermal effects and cold start effects and their impact on NH_3 emissions. Powertrain operation parameters not associated with significant NH_3 emissions are identified and attempts are made to link emissions to the fundamental chemical effects identified in the literature review.

The existing legal requirements (and lack thereof) regarding NH_3 in vehicular exhaust gas are discussed and critiqued. Experimental results obtained in the work reported are analysed in the context of a potential emissions limit for the species NH_3 . Potential precedents and approaches for deriving a gravimetric NH_3 emissions limit for LD vehicles are discussed and justifications are made for the introduction of an NH_3 emissions limit, together with discussions of the practicalities and implementation of such a limit.



Joseph Woodburn