

KATALIZINIO DEGINIŲ NEUTRALIZATORIAUS VEIKIMO GALIMYBIŲ TYRIMAS

Saugirdas Pukalskas¹, Virginijus Švelnia², Ričardas Vėgneris³*Vilniaus Gedimino technikos universitetas**El. paštas: ¹saugirdas.pukalskas@vgtu.lt; ²virgis_sv@yahoo.com; ³ricardas.vegneris@vgtu.lt*

Santrauka. Straipsnyje nagrinėjami katalizatoriaus veikimo principai ir jame vykstančios cheminės reakcijos. Taip pat apžvelgiami katalizatoriaus efektyvumo nustatymo būdai. Atliktas eksperimentinis tyrimas, kuris padėjo nustatyti katalizatoriaus veikimo efektyvumą pagal išmetamosiose dujose esančių kenksmingų dalelių koncentraciją ir temperatūrų skirtumą prieš katalizatorių ir už jo. Tyrimo metu ištirti devyni Oto varikliais varomi automobiliai. Nustatytos automobiliams galiojančios taršos normos ir katalizatorių veikimo efektyvumas. Gauta, kad automobilio, kurio katalizatorius veikia efektyviai, į jį įtekančių dujų temperatūra visada yra žemesnė nei iš katalizatoriaus ištekančių dujų temperatūra.

Reikšminiai žodžiai: katalizinis deginių neutralizatorius, išmetamosios dujos, deginiai, vidaus degimo variklis.

Įvadas

Oro užterštumas, kurį ypač didina transporto priemonės, šiuo metu yra labai opi problema. Per pastaruosius 60 metų pasaulyje transporto priemonių padidėjo nuo 600 milijonų iki daugiau kaip 1600 milijonų, o gyventojų skaičius išaugo nuo 2 iki 7 milijardų (Zereini 2005).

Aplinkosaugos problemos kyla todėl, kad dauguma vidaus degimo variklių degina naftos degalus. Angliavandeniliniai degalai normaliomis degimo sąlygomis suskyla į anglies dvideginį ir vandenį. Tačiau degimo kameroje esant netobulai degimo reakcijai ir aukštai temperatūrai, susidaro daug kenksmingų degimo produktų, todėl juos būtina paversti mažiau kenksmingais aplinkai. Automobilių išmetimo sistemose montuojami kataliziniai deginių neutralizatoriai (toliau – katalizatoriai), kurie padeda sumažinti vidaus degimo variklių skleidžiamą taršą (Guibet, Faure-Birchem 1999; Marios 1998).

Kai automobilis nuvažiuoja ne vieną šimtą tūkstančių kilometrų, automobilio katalizatorius tampa neefektyvus (Kašpar *et al.* 2003). Neefektyvus katalizatorius mažina automobilio variklio galią, todėl yra nusistovėjusi praktika jį pašalinti ir vietoj jo įmontuoti tuščią bakelį. Tačiau toks sprendimas tikrai nepadeda spręsti ekologinių problemų, o jas tik didina.

Šio darbo tikslas yra nustatyti katalizatoriaus efektyvaus veikimo požymius, kurie leistų greitai ir gerai nustatyti jo veiksmingumą.

Šiam tikslui pasiekti pasitelkta naujausios mokslinės literatūros analizė, kurioje apžvelgiami įvairūs katalizato-

riuose vykstantys cheminiai procesai ir būdai, padedantys juos diagnozuoti (Marios 1998).

Daugiausia dėmesio darbe skiriama temperatūros matavimo metodui. Eksperimentiniai tyrimai atliekami matuojant išmetimo sistemos vamzdžių temperatūrą prieš katalizatorių ir už jo. Kadangi šis metodas mokslinėje literatūroje nėra labai plačiai aprašytas, todėl tai buvo pagrindinė priežastis realiomis sąlygomis jį ištirti plačiau.

Šio darbo praktiniu pritaikymu yra susidomėjęs transporto priemonių techninę apžiūrą atliekančios įmonės. Jos kasdien susiduria su automobiliais, kurių katalizatoriaus būklė kelia abejonių. Pasinaudojus darbe aprašomu metodu ir pasiūlymais, įmonėms bus lengviau diagnozuoti automobilių katalizatorius.

Literatūros apžvalga

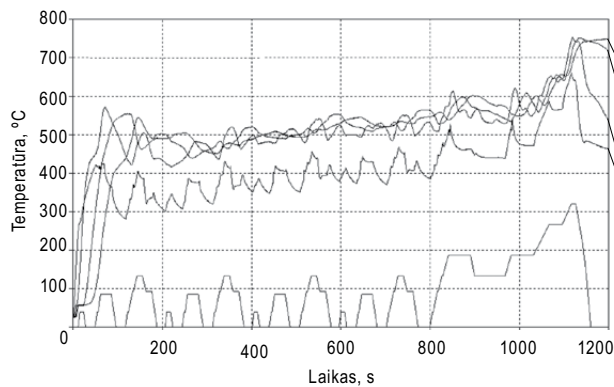
Išmetamųjų dujų katalizatoriai sumažina CH, CO, NO_x deginių kiekius iki 95 %, priklausomai nuo variklio veikimo režimų. Taip pat didelę įtaką katalizatoriaus veiksmingumui turi įtekančių išmetamųjų dujų temperatūra, greitis, dujų slėgis (Marios 1998; Kašpar *et al.* 2003).

Katalizatoriai būna keraminiai arba metaliniai. Keraminių katalizatorių pagrindas sudarytas iš magnio, aliuminio ir silicio oksidų (14 % MgO, 35 % Al₂O₃ ir 51 % SiO₂). Keraminiai katalizatoriai pasižymi aukštu staigių temperatūrų pokyčio varžos koeficientu ir labai žemu šilumos plėtimosi koeficientu. Metalinių katalizatorių pagrindas

sudarytas iš geležies, chromo, aliuminio, nikelio ir silicio (70 % Fe, 20 % Cr, 5 % Al, 3 % Ni, 2 % Si). Jie pasižymi didesniu nei keraminiai katalizatoriai šilumos plėtimosi koeficientu (Santos 2008; Hepburn *et al.* 1994).

Katalizatorius pradeda veikti esant 287 °C temperatūrai ir efektyviausiai veikia 398 °C temperatūroje (Li *et al.* 2009). Keraminiai katalizatoriai yra aktyvūs ir puikiai veikia iki 1450 °C temperatūros, o metaliniai būna aktyvūs iki 1500 °C temperatūros. Esant aukštesnei temperatūrai katalizatorių darbo efektyvumas sumažėja (Santos 2008).

Nustatyta, kad esant didelei katalizatoriaus apkrovai ir dideliam dujų slėgiui, efektyviau veikia metalinis katalizatorius, o esant mažesniai dujų slėgiui – keraminis (Marios 1998).



1 pav. Temperatūros reikšmės *Peugeot 1,6 GDI* katalizatoriuje, FTP 75 važiavimo ciklo metu:

- A – į katalizatorių įtekančių dujų temperatūra;
- B – katalizatoriaus pradžios temperatūra;
- C – katalizatoriaus vidurio temperatūra;
- D – temperatūra dujų, ištekančių iš katalizatoriaus (Mark *et al.* 2011)

Fig. 1. Temperature values of *Peugeot 1.6 GDI* engine catalytic converter on FTP 75 test:

- A – temperature of gas entering the catalyst;
- B – temperature at the beginning of the catalyst;
- C – temperature in the middle of the catalyst,
- D – temperature of gas leaving the catalyst (Mark *et al.* 2011)

Katalizatoriaus efektyvumą galima nustatyti matuojant temperatūrą išmetamųjų dujų katalizatoriuje. Matavimai atliekami tiesiogiai nustatant išmetamųjų dujų temperatūrą prieš katalizatorių, katalizatoriuje ir už katalizatoriaus. 1 paveiksle pavaizduota, kaip kinta temperatūros reikšmės katalizatoriuje atliekant FTP 75 važiavimo ciklo bandymą automobiliu *Peugeot 1,6 GDI* (Mark *et al.* 2011).

Eksperimentinių tyrimų metodika ir įranga

Eksperimentiniai tyrimai pagrįsti šiais katalizatoriaus efektyvumo nustatymo metodais: pagal išmetamųjų dujų temperatūrą ir pagal išmetamųjų teršalų kiekio nustatymą tam tikrais darbo režimais.

Pagrindinis eksperimentinis tyrimas: automobilių su Oto varikliais išmetimo sistemos elementų tyrimas pagal LAND 14-2000 metodiką.

Eksperimentinio tyrimo metu buvo atliekami automobilių išmetimo sistemos vamzdžių temperatūros matavimai prieš katalizatorių ir už katalizatoriaus:

$$\Delta T = T_{po} - T_{prieš}, \quad (1)$$

čia: ΔT – temperatūros skirtumas, °C; T_{po} – temperatūra už katalizatoriaus, °C; $T_{prieš}$ – temperatūra prieš katalizatorių, °C.

Įtekančių į katalizatorių ir iš jo ištekančių dujų temperatūros skirtumas ΔT tam tikrais atvejais gali siekti iki 240 °C, matuojant dujų temperatūrą vamzdžio viduje. Matuojamos išmetimo sistemos elementų paviršinės temperatūros skirtumas ΔT yra mažesnis ir gali siekti iki 140 °C (Mark *et al.* 2011; Mark 2008).

Tyrimo metu ištirti devyni skirtingi automobiliai su Oto varikliais: *Mazda 626* 1996 m., rida 385 000 km, *Audi 80* 1992 m., rida 345 000 km, *Mazda 3* 2003 m., rida 217 356 km, *Toyota Prius* 2003 m., rida 71 000 km, *Mazda MPV* 2001 m., rida 196 000 km, *Volvo V70* 1999 m., rida 143 000 km, *Honda Jazz* 2004 m., rida 86 000 km, *Renault Vel Satis* 2003 m., rida 158 000 km. Automobiliai *Volvo V70* ir *Renault Vel Satis* turi įmontuotą propano ir butano dujų įrangą, todėl bandymai buvo atlikti tiek varikliams veikiant benzinu, tiek ir propano bei butano dujomis.

Šio tyrimo metu automobiliai buvo tiriami matuojant deginių CO (%), CO₂ (%), O₂ (%), CH (ppm), NO_x (ppm) kiekius ir λ reikšmę. Visos reikšmės fiksuojamos automobiliui stovint ir esant šiems automobilio variklio darbo režimams:

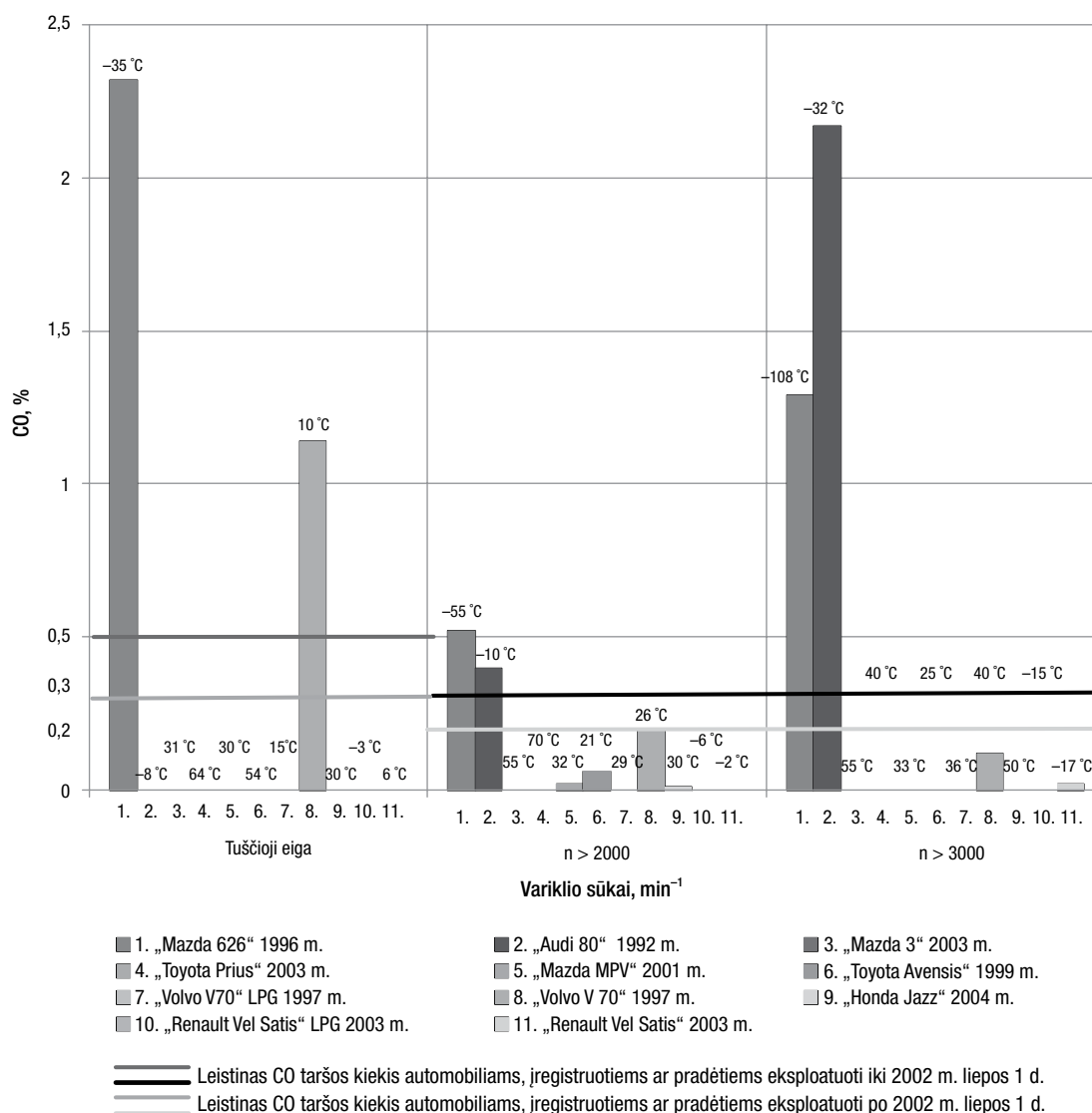
- varikliui veikiant tuščiosios eigos sūkiomis;
- varikliui veikiant gamintojo reglamentuotais, tačiau ne mažesniais kaip 2000 min⁻¹ sūkiomis;
- varikliui veikiant ne mažesniais kaip 3000 min⁻¹ sūkiomis.

Eksperimentiniai tyrimai atlikti Vilniaus Gedimino technikos universiteto Automobilių transporto katedros Automobilių techninės eksploatacijos laboratorijoje. Naudoti prietaisai:

- deginių analizatorius *AVL DiCom 4000*;
- infraraudonųjų spindulių termometras *EMSITEST IR 8839*.

Eksperimentinių tyrimų rezultatai

Automobilių su Oto varikliais išmetimo sistemos elementų tyrimas pagal LAND 14-2000 metodiką. Automobilių variklių tarša CO dujomis pavaizduota 2 pav.



2 pav. CO matavimo rezultatai
 Fig. 2. Measurement results of CO

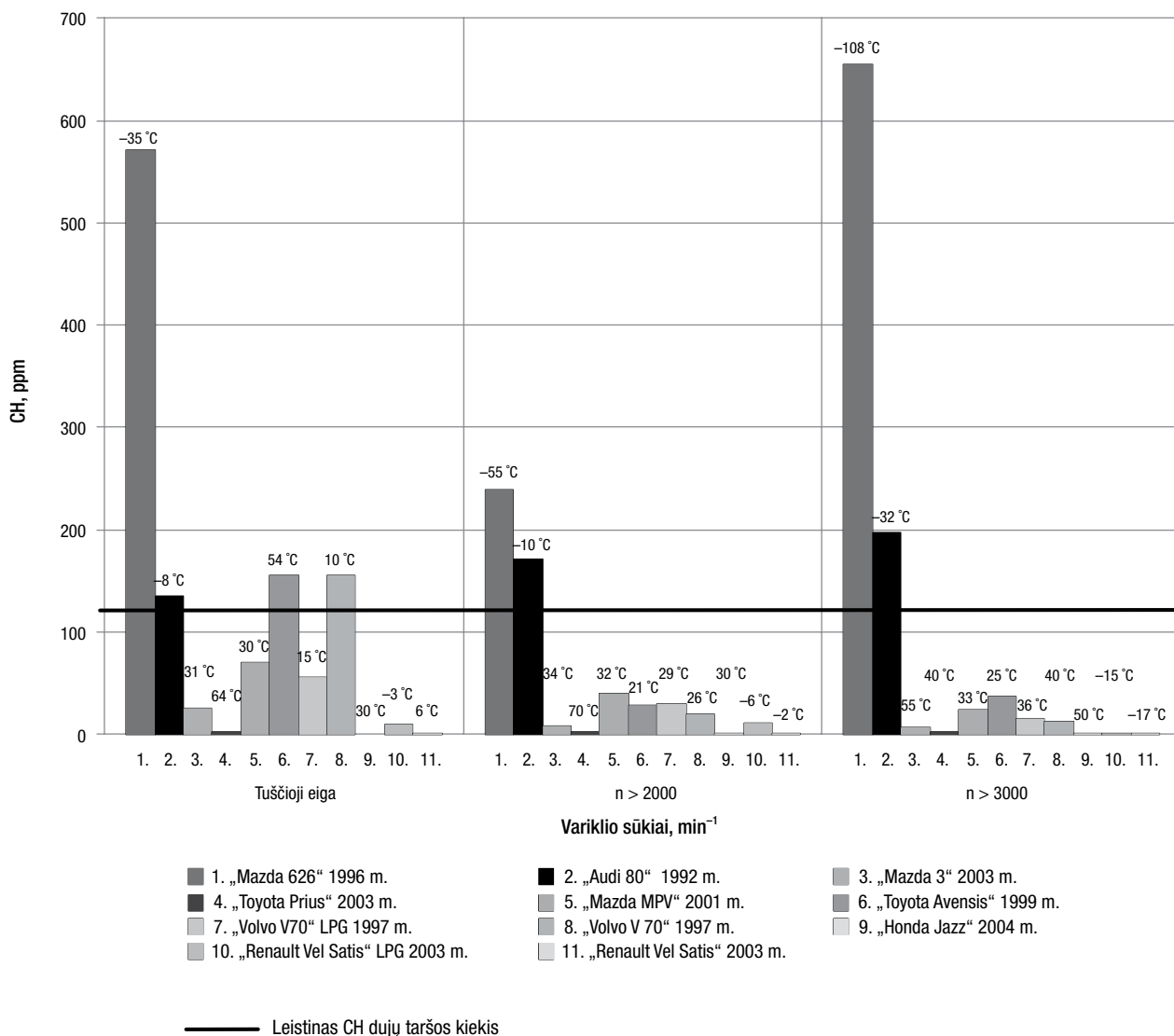
Šviesiai pilka spalva pažymėta linija, skirta automobiliams, veikiantiems tuščiąja eiga, turintiems trijų komponentų išmetamųjų dujų neutralizavimo sistemas ir įregistruotiems ar pradėtiems naudoti iki 2002 m. liepos 1 d. Į šį intervalą patenka automobiliai: *Mazda 626*, *Audi 80*, *Mazda MPV*, *Toyota Avensis*, *Volvo V70*. Šiems automobiliams veikiant tuščiąja eiga, CO kiekis išmetamosiose dujose negali viršyti 0,5 % (Išmetamųjų... 2012). Iš 2 pav. matyti, kad 0,5 % ribą viršija *Mazda 626*, *Volvo V70*.

Pilka spalva (2 pav.) pažymėta 0,3 % riba, kurios negali viršyti tie patys automobiliai, veikiantys ne mažesniais kaip 2000 min⁻¹ sūkais (Išmetamųjų... 2012). Šią 0,3 % ribą viršija automobiliai *Mazda 626*, *Audi 80*. Šių automobilių temperatūros skirtumai ΔT yra neigiami ir siekia iki -108 °C.

Kiti automobiliai, kurie registruoti ar pradėti naudoti nuo 2002 m. liepos 1 d., taršos normos 0,3 %, automobiliams

veikiant tuščiąja eiga (šviesiai juoda linija), ir taršos normos 0,2 %, automobiliams veikiantiems ne mažesniais kaip 2000 min⁻¹ sūkais (juoda linija), neviršija (Išmetamųjų... 2012). Remiantis 2 pav. pateiktais matavimo rezultatais, galima daryti išvadą, kad senesni automobiliai, tokie kaip *Mazda 626* 1996 m., *Audi 80* 1992 m., aiškiai viršija leistinas taršos normas. Šių automobilių katalizatorių temperatūrų skirtumai ΔT yra neigiami, todėl galima daryti išvadą, kad šių automobilių katalizatoriai yra neveiksmingi.

Automobilių variklių tarša CH dujomis. Visų tirtų automobilių CH taršos reikšmės pateiktos 3 pav. Iš šių CO ir CH taršos rezultatų daroma prielaida, kad automobiliai, varomi benzinu ir propano bei butano dujomis (LPG), ilgainiui pakenkia katalizatoriams, todėl jų efektyvumas sumažėja.



3 pav. CH matavimo rezultatai
 Fig. 3. Measurement results of CH

Tarkim, *Volvo V70* 1997 m., naudodamas propano ir butano dujas, taršos neviršija, tačiau naudodamas benzina katalizatorius neatlieka tinkamai darbo ir tarša viršijama.

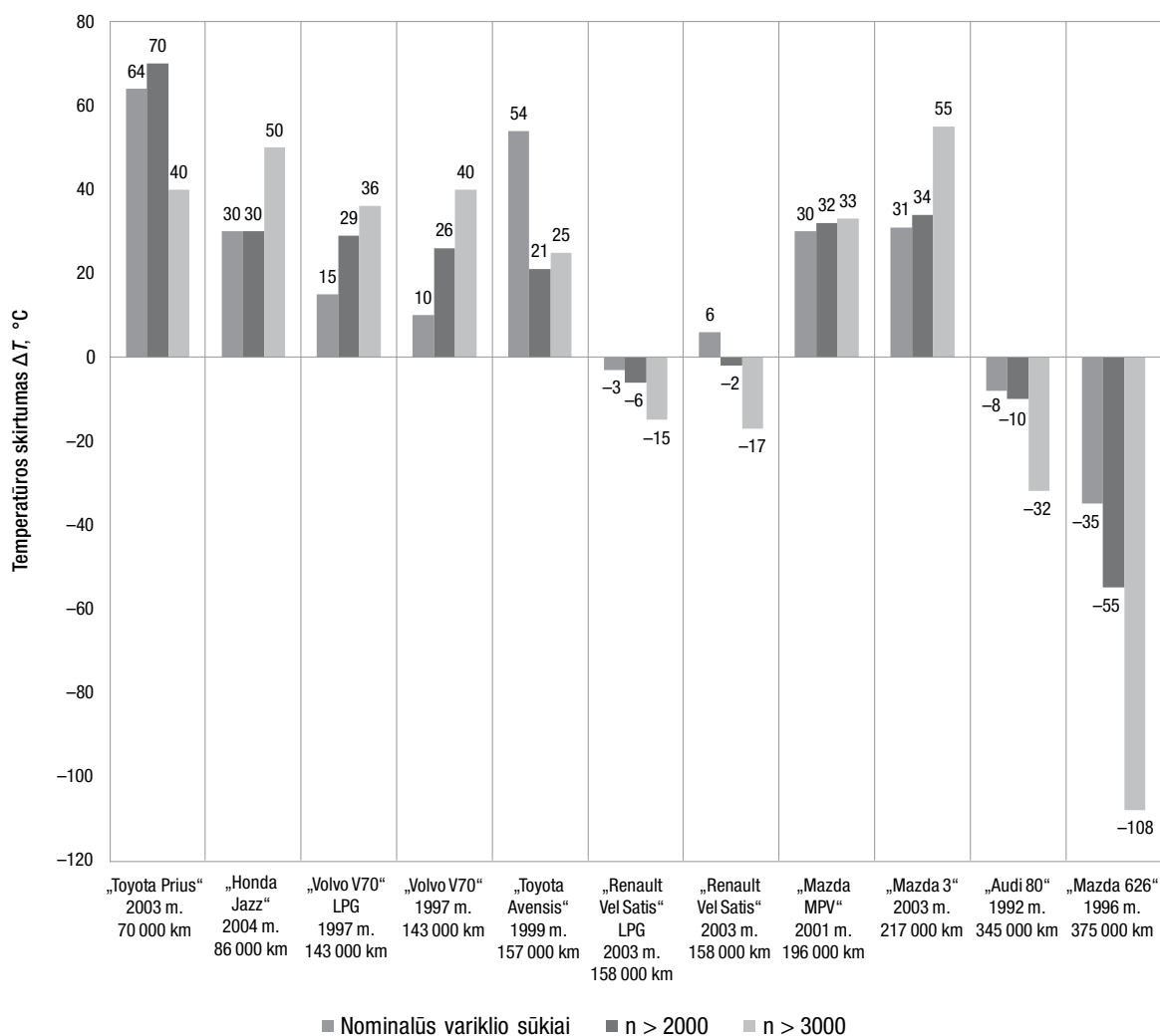
Automobilių su Oto varikliais išmetimo sistemos elementų tyrimo apibendrinimas. Benzininių automobilių išmetimo sistemos temperatūrų palyginimas pateiktas 4 pav. Čia pateiktas temperatūrų palyginimas automobilių ridos didėjimo tvarka. Paveiksle pavaizduotas temperatūros skirtumas ΔT už katalizatoriaus ir prieš jį. Iš grafiko matyti, kad naujesnių automobilių, kurių rida siekia iki 217 000 km, katalizatoriai yra veikiantys ir temperatūrų skirtumai ΔT teigiami. Automobilių, kurie yra nuvažiavę daugiau nei 300 000 km, katalizatoriai yra neveiksmingi ir temperatūrų skirtumai ΔT yra neigiami.

Automobilio *Mazda 626* ir *Audi 80* visos temperatūrų skirtumų ΔT reikšmės yra neigiamos. Iš jau anksčiau pa-

teiktų 2 ir 3 pav., kur pavaizduota CO ir CH taršos grafikai, matyti, kad šie automobilių taršos parametrai gerokai viršija leistinas taršos normas. Šių automobilių katalizatoriai yra neveiksmingi.

Automobiliui *Volvo V70* veikiant tiek benzinu, tiek propano ir butano dujomis temperatūrų skirtumas ΔT yra teigiamas. Pagal išmetamųjų teršalų rezultatus šio automobilio katalizatorius neviseiškai gerai veikia.

Eksperimento metu nustatyta, kad automobiliui *Renault Vel Satis* veikiant benzinu, tuščiais variklio sūkliais dujų temperatūrų skirtumas ΔT yra teigiamas. Varikliui veikiant kitais bandymo režimais tiek benzinu, tiek benzinu bei propano ir butano dujomis, temperatūrų skirtumas ΔT tampa neigiamas. Pagal išmetamųjų teršalų rezultatus šio automobilio katalizatorius yra veiksmingas, tačiau iš gautų temperatūros rezultatų matyti, kad katalizatoriuje vykstančios cheminės reakcijos neį-



4 pav. Automobilių su Oto varikliais išmetimo sistemos temperatūrų palyginimas pagal automobilio ridą

Fig. 4. Comparison of exhaust gases from an automobile running on Otto engines with the mileage of the automobile

kaitina išmetamųjų dujų taip stipriai kaip naujesnių tirtų automobilių. Šiems automobiliams naudojant propano ir butano dujas ilgainiui atsiranda tikimybė, kad katalizatorius bus užterštas ir neatliks savo funkcijos.

Visų kitų tirtų automobilių – *Mazda 3*, *Toyota Prius*, *Mazda MPV*, *Toyota Avensis*, *Honda Jazz* – temperatūrų skirtumai ΔT yra teigiami ir svyruoja nuo 21 °C iki 70 °C. Šie automobiliai neviršijo numatytų taršos normų, todėl jų katalizatoriai vis dar yra veiksmingi, juose vyksta cheminė reakcija, kurios metu išsiskiria šiluma, taigi jie tinkamai atlieka savo funkciją.

1 lentelėje pateikti katalizatoriaus būklės nustatymo parametrai. Remiantis šiais parametrais galima nustatyti katalizatoriaus veiksmingumą.

Blogai veikiančio arba pašalinto katalizatoriaus pagrindinis parametras yra neigiama temperatūra, kuri išlieka visais trimis bandymo režimais, ir taršos normos, viršijančios nurodytas lentelėje reikšmes.

1 lentelė. Katalizatoriaus būklės nustatymo parametrai

Table 1. Parameters of establishing the condition of the catalyst

Katalizatoriaus būklė	Variklio sūkliai		
	tuščioji eiga	n > 2000 min ⁻¹	n > 3000 min ⁻¹
Neveiksmingas	$\Delta T < -5$ °C CO > 0,5 % CH > 100 ppm	$\Delta T < -10$ °C, CO > 0,3 % CH > 100 ppm	$\Delta T < -30$ °C, CO > 0,3 % CH > 100 ppm
Abejotinas	$-5 < \Delta T < +15$ °C CO > 0,5 % CH > 100 ppm	$-10 < \Delta T < +25$ °C CO > 0,3 % CH > 100 ppm	$-30 < \Delta T < +30$ °C CO > 0,3 % CH > 100 ppm
Veiksmingas	$\Delta T > 20$ °C, CO < 0,5 % CH < 100 ppm	$\Delta T > 30$ °C, CO < 0,3 % CH < 100 ppm	$\Delta T > 30$ °C, CO < 0,3 % CH < 100 ppm

Abejotinai veikiantis katalizatorius pasižymi tuo, kad temperatūra esant tuščiosios eigos sūkiams gali būti teigiama, o esant didesniems nei 2000 min⁻¹ temperatūros reikšmės būna mažai neigiamos. Teršalai tuo metu viršija 1 lentelėje nurodytas reikšmes varikliui veikiant ne visais režimais, o tik tuščiaja eiga arba tik didesniais nei 2000 min⁻¹ sūkiams.

Gerai veikiančio katalizatoriaus temperatūros reikšmės visada turi būti teigiamos ir ne mažesnės kaip $\Delta T > 20$ °C. Taip pat ir taršos normos turi viršyti nurodytas 1 lentelėje reikšmes.

Išvados

1. Oto varikliu varomų automobilių temperatūrų skirtumai ΔT leidžia spręsti apie katalizatoriaus efektyvumą. Neveikiančio katalizatoriaus temperatūrų skirtumai ΔT yra neigiami ir yra nuo -5 °C iki -110 °C. Efektyviai veikiančio katalizatoriaus temperatūrų skirtumų ΔT reikšmės yra teigiamos ir didesnės – jos svyruoja nuo -5 °C iki +70 °C.
2. Oto varikliu varomų automobilių, kurie nuvažiavę daugiau nei 300 000 km, katalizatoriuose nevyksta cheminių reakcijų, kurios turi įkaupti automobilių išmetamąsias dujas.
3. Oto varikliu varomų automobilių, kurie yra nuvažiavę nuo 200 000 km iki 300 000 km, cheminė reakcija katalizatoriuje vyksta ir temperatūrų skirtumus galima užfiksuoti nuotoliniu termometru.

Literatūra

- cGuibet, J. C. P.; Faure-Birchem, E. 1999. *Fuels and Engines: Technology, Energy, Environment*. Paris. 385 p.
- Hepburn, J.; Patel, K.; Meneghel, M. 1994. Development of Pd-only Three-Way Catalyst Technology, *SAE Technical Paper* 941058: 1–5. <http://dx.doi.org/10.4271/941058>
- Išmetamųjų dujų teršalų normatyvai* [žiūrėta 2012 m. kovo 5 d.]. Prieiga per internetą: http://www.tuvlita.lt/lt/paruosimas_apziurai
- Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Hickey, N. 2003. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catalysis Today* 77: 419–449. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00384-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00384-X)
- Li, L.; Yu, S.; Dong, G.; Zhang, Y. 2009. *Characteristics of Three-way Catalyst during Quickly Start-up Process in a PFI Engine for HEV Application Tongji University*. SAE 2009-01-1325. <http://dx.doi.org/10.4271/2009-01-1325>
- Marios, S. 1998. *Methods for Monitoring and Diagnosing the Efficiency of Catalytic Converters*. Elsevier. 471 p.
- Mark, P. 2008. *Cycle-by-cycle AFR measurement of a cold start using an NDIR500 and HFR500*. Application Note NDIR03v02.

Mark, P.; Finch, A.; Campbell, B. 2011. Analysis of transient HC, CO, NO_x and CO₂ emissions from a GDI engine using fast response gas analyzers, *SAE Int. J. Engines* 4(1): 1513–1522.

Santos, H. 2008. Evaluation of the conversion efficiency of ceramic and metallic three way catalytic converters, *Energy Conversion and Management* 49(2): 291–300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2007.06.008>

Zereini, F. 2005. *Palladium Emissions in the Environment: Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects*. Springer Berlin Heidelberg. 640 p.

INVESTIGATION INTO THE POSSIBILITIES OF FUNCTIONING CATALYTIC CONVERTER

S. Pukalskas, V. Švelnia, R. Vėgneris

Abstract

The paper considers the principles of catalyst operations and chemical reactions proceeding within. Also, the modes used for defining the efficiency of the catalyst are reviewed. Experimental investigation has been carried out to help with assessing the efficacy of the catalyst according to the concentration of noxious fractions and differences in temperature before and behind the catalyst. Nine Otto engine vehicles have been tested. The applicable contamination level and efficiency of catalyst performance of the vehicles have been set. The conclusion reveals that flowing gas temperature within the vehicle having an effectively performing catalyst is always lower than out flowing gas temperature.

Keywords: catalytic converter, exhaust gas, emissions, internal combustion engine.