

Conditions of NO_2 -production in catalyzed DPF-systems

NO_2 is much more toxic than NO . Due to the use of oxidation catalysts and catalytic coatings in the exhaust gas systems in the last decades and due to the use of low sulphur fuels the average NO_2 -portion in exhaust gases of vehicles increases.

Diesel oxidation catalysts (DOC) and Pt-containing DPF-coatings are generally used to support the regeneration of particle filters, which can be a source of strongly increased NO_2 -production.

The present work shows some examples and summarizes the experiences in this matter elaborated at the Laboratories for IC-Engines & Exhaust Emissions Control (AFHB) of the University of Applied Sciences Biel-Bienne, Switzerland, during some research activities on engine dynamometers in the years 2010-2012.

In general it can be stated: 1) with a Pt-coated catalyst (DOC), or with catalytic surface filter (CSF) there is a maximum of NO_2/NO_x – ratio typically in the exhaust gas temperature range around 350 °C, 2) with higher Pt-content in the coating there is a higher potential for NO_2 -formation, 3) lower NO_2 -production appears with: higher spatial velocity, higher S-content in fuel and with DOC/DPF used and/or soot loaded, 4) in some cases of semi active regeneration systems, or with the use of RME conditions with higher NO_2 -rates can appear.

Key words: combustion engine, Diesel Particulate Filter, Diesel Particulate Filter regeneration

Warunki tworzenia NO_2 w filtrach cząstek stałych z katalityczną warstwą aktywną

W ostatnich dziesięcioleciach w układach wylotowych silników spalinowych zastosowano reaktory utleniające z powłokami katalitycznymi oraz wprowadzono paliwa o niskiej zawartości siarki, czego wynikiem jest wzrost zawartości NO_2 w gazach wylotowych silników spalinowych. NO_2 jest znacznie bardziej toksycznym związkiem niż NO . Katalityczne reaktory utleniające i filtry cząstek stałych z naniesionymi powłokami zawierającymi platynę są przeważnie wykorzystywane w celu ułatwienia regeneracji filtrów cząstek stałych.

W niniejszej pracy zawarto wyniki badań podsumowujące działalność badawczą Laboratoriów Silników Spalinowych i Pomiarów Emisji Spalin, prowadzoną na uniwersytecie w Biel-Bienne (Szwajcaria) w latach 2010-2012. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że: 1) stosując reaktory utleniające z powłokami zawierającymi platynę lub inny materiał katalityczny maksymalna wartość proporcji NO_2/NO_x jest osiągana przy temperaturze gazów wylotowych wynoszącej ok. 350 °C, 2) zwiększenie zawartości platyny w powłoce katalitycznej sprzyja zwiększeniu intensywności tworzenia NO_2 , 3) mniejsza intensywność tworzenia NO_2 następuje wraz ze zwiększeniem względnej prędkości przepływu spalin, zwiększeniem zawartości siarki w paliwie oraz dzięki zastosowaniu reaktora utleniającego/filtra cząstek stałych i/lub zapełniony filtr cząstek stałych, 4) w niektórych przypadkach regeneracji półaktywnej oraz podczas stosowania estrów metylowych kwasów tłuszczowych może nastąpić zwiększenie emisji NO_2 .

Słowa kluczowe: silnik spalinowy, filtr cząstek stałych, regeneracja filtra cząstek stałych

1. Introduction

NO_x are a complex mixture of diverse oxides of nitrogen, mainly NO and NO_2 in proportions varying with engine types and their operating conditions, nature of the exhaust control devices and measuring protocols. NO_x as a whole family is said to be easy to measure, as well as NO alone, which leads to express NO_2 by calculation according to equation $\text{NO}_x - \text{NO} = \text{NO}_2$.

In the present exhaust gas legislations for on-road vehicles the nitric oxides are measured in summary as volumetric NO_x -concentration and recalculated in the mass-emission by means of the density of NO_2 , even if there is usually a relatively low NO_2 content in NO_x at engine-out.

As combined effect of: increasing fleet of Diesel vehicles with oxidation catalysts (DOC), use of low Sulfur fuels and of passive DPF regeneration systems an increase of atmospheric pollution with NO_2 and ozone can be observed in

1. Wstęp

Jako tlenki azotu (NO_x) rozumie się tu złożoną mieszaninę różnych tlenków azotu, głównie tlenku azotu (NO) i dwutlenku azotu (NO_2) w proporcjach zależnych od rodzaju silnika oraz jego warunków pracy i właściwości układów pomiarowych emisji spalin. Pomiar emisji mieszaniny tlenków azotu NO_x nie jest skomplikowany, podobnie jak pomiar emisji tlenku azotu NO . Natomiast emisję dwutlenku azotu można obliczyć w następujący sposób: $\text{NO}_x - \text{NO} = \text{NO}_2$.

Obecne ustawodawstwo określające limity emisji związków toksycznych dla pojazdów drogowych określa pomiar emisji tlenków azotu jako objętościowe stężenie NO_x , natomiast emisja masowa jest obliczana przez pomnożenie uzyskanej wartości przez gęstość NO_2 , pomimo że zawartość tego związku w NO_x jest niewielka. W strefach o dużej gęstości ruchu pojazdów obserwuje się zwiększenie stężenia NO_2 w powietrzu atmosferycznym, pomimo generalnego zmniejszenia

the dense traffic areas, in spite of general reduction of NO [1 – 5]. An oxidation catalyst, which often is used as a key element of the DPF regeneration concept, can increase the NO_2 -portion in the exhaust gas, which is of big concern, since NO_2 is more toxic than NO.

Some particulate filters technologies are especially problematic as they form NO_2 on purpose to regenerate the filter continuously. The process would be attractive as long as there would be a stoichiometric equilibrium between PM and NO_2 , but the good operation of such DPF requires an excess of NO_2 and therefore emit a large excess of unconsumed NO_2 .

Most known is the continuously regenerating trap CRT, a technology, which uses NO_2 as the only oxidizing agent to continuously burn the soot. This technology is used to retrofit buses in several European cities and it also is one of the reasons of locally increased NO_2 -level [6].

The SCR deNO_x-systems, a very important technology especially in the HD-segment, attain the best NO_x reduction rates when a half of NO_x is converted to NO_2 before entering the SCR-catalyst. In some operating conditions NO_2 -slip is possible [7 – 13].

NO_2 is limited in the air protection legislation [14] i.e. Germany since 1.01.2010 restricted limit values: yearly average < 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (respiration of concentrations 10 – 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ over longer time leads to durable health damages). Due to these efforts the reasons of NO_2 -production were extensively investigated by the concerned industry [13 – 15]. It results that the lower spacial velocity and the higher content of Pt-coating increase NO_2 .

Interesting results about durability of the catalytic coatings are given in [15]. The NO_2/NO_x ratio after DOC+cDPF, at certain operating condition of the engine, is reduced with the number of active regenerations, due to similar reduction of specific active surface of the washcoat. This can be represented with the following Table 1.

Table 1. Influence of number of active regenerations on NO_2/NO_x -ratio after DOC+cDPF; example from [15]

Tabela 1. Wpływ liczby aktywnych regeneracji filtra cząstek stałych na stosunek stężeń NO_2/NO_x za układami DOC+cDPF [15]

Nbr. of active regenerations/ ilość regeneracji aktywnych	0	100	200	300
NO_2/NO_x [%]	67	51	47	46

The objectives of the present paper are to verify some known influences on NO_2 -formation and to add some specific new examples which are from interest in order to minimize the emissions of NO_2 .

2. Test engines

The presented results are obtained on two Diesel engines: Iveco F1C version Euro 4 and Liebherr D934S. The Iveco engine is attached to a dynamic brake, which enables to perform all kind of dynamic testing.

Figure 1 shows the engines in the laboratory for IC-engines, University of Applied Sciences, Biel-Bienne and Table 2 summarizes the most important data.

szczenia stężenia NO [1 – 5]. Spowodowane jest to nałożeniem się następujących zjawisk: zwiększania udziału pojazdów z silnikami o zapłonie samoczynnym wyposażonych w reaktory utleniające (DOC), stosowania paliw o obniżonej zawartości siarki oraz pasywnej regeneracji filtrów cząstek stałych.

Reaktor utleniający, będący zazwyczaj podstawowym elementem wspomagającym regenerację filtrów cząstek stałych może przyczynić się do zwiększenia stężenia NO_2 w spalinach. Efekt ten jest znaczącym problemem, ponieważ NO_2 jest bardziej toksyczny niż NO. Niektóre rozwiązania technologiczne stosowane w budowie filtrów cząstek stałych są niekorzystne, gdyż wytwarzane w nich NO_2 jest następnie wykorzystywane do ciągłej regeneracji filtra cząstek stałych. Proces ciągłej regeneracji filtra cząstek stałych jest najbardziej efektywny dopóty, dopóki jest zachowana stechiometryczna równowaga między ilością PM i NO_2 . Nadmiar NO_2 , który jest wymagany do prawidłowego przebiegu procesu ciągłej regeneracji filtra cząstek stałych powoduje zwiększenie emisji tego składnika spalin. Najbardziej rozpowszechnionym filtrem cząstek stałych, wykorzystującym zjawisko ciągłej regeneracji, jest układ typu CRT. Dla tego rozwiązania jedynym składnikiem utleniającym, do podtrzymania procesu ciągłej regeneracji filtra cząstek stałych, jest NO_2 . Filtry typu CRT są najczęściej wykorzystywane w celu zmniejszenia emisji cząstek stałych autobusów miejskich będących już w eksploatacji w niektórych miastach Europy, co lokalnie zwiększa emisję NO_2 .

Układy SCR deNO_x jest ważnym elementem stosowanym do zmniejszania emisji z pojazdów klasy HD. Największą sprawność układy te osiągają, kiedy połowa NO_x przed trafieniem do reaktora SCR jest konwertowana do NO_2 . Jednak w niektórych warunkach pracy silnika spalinowego możliwy jest niedobór NO_2 [7 – 13].

Dopuszczalne stężenie NO_2 w powietrzu jest ustalane przez ustawodawców zajmujących się ochroną środowiska [14], np. w Niemczech od 1.01.2010 r. dopuszczalna wartość średniego stężenia NO_2 w powietrzu wynosi 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (oddychanie przez dłuższy czas powietrzem, którego stężenie NO_2 wynosi 10 – 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ prowadzi do trwałych uszkodzeń zdrowia). Ze względu na te ograniczenia konieczne było podjęcie badań dotyczących rozpoznania zjawisk sprzyjających powstawaniu NO_2 [13 – 15]. Analiza wyników badań umożliwiła stwierdzenie, że mniejsza względna prędkość przepływu gazów wylotowych oraz większa zawartość platyny w powłoce katalitycznej układu oczyszczania spalin skutkują zwiększeniem emisji NO_2 .

Interesujące dane dotyczące trwałości powłok katalitycznych zawarto w publikacji [15]. Stosunek stężeń NO_2/NO_x w spalinach za układami DOC+cDPF w pewnych warunkach pracy silnika maleje wraz ze zwiększeniem liczby aktywnych regeneracji filtra cząstek stałych, co jest spowodowane zmniejszaniem powierzchni warstwy aktywnej. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 1.

Celem niniejszego artykułu jest zweryfikowanie wpływu niektórych warunków pracy silnika spalinowego na tworzenie NO_2 oraz zaproponowanie nowych metod zmniejszania emisji NO_2 .



Fig. 1a. Iveco engine F1C in the engine room

Rys. 1a. Silnik Iveco F1C na stanowisku badawczym

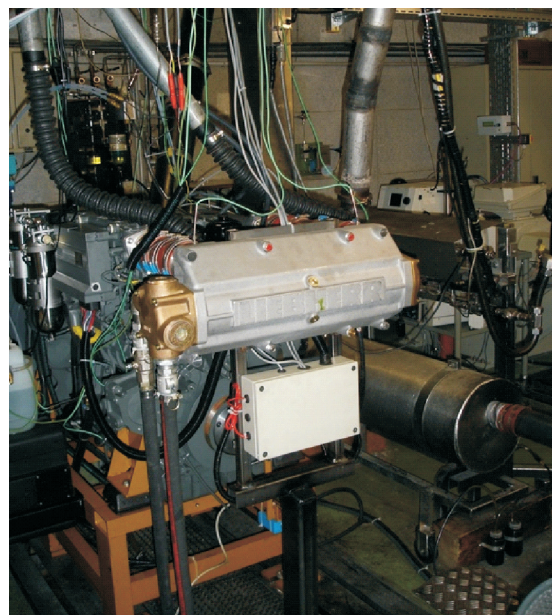


Fig. 1b. Liebherr engine D934 in the engine room

Rys. 1b. Silnik Liebherr D934 na stanowisku badawczym

Table 2. Data of the tested engines

Tabela 2. Dane techniczne badanych silników

Manufacturer/producent	Iveco, Torino Italy	Liebherr Machines Bulle S.A., Bulle/Fribourg
Type/model	F1C Euro 4 ^{*)}	D934 S
Displacement/objętość skokowa [dm ³]	3.00	6.36
RPM/prędkość obrotowa [rpm/obr/min]	max. 4200	2000
Rated power/moc maksymalna	105 kW	111 kW
Model/liczba cylindrów/układ	4 cylinder in-line/rzędowy	4 cylinder in-line/rzędowy
Combustion process/wtrysk	direct injection/bezpośredni	direct injection/bezpośredni
Injection system/układ wtryskowy	Bosch Common Rail (CR) 1600 bar	Bosch unit pumps
Supercharging/doladowanie	Turbocharger with intercooling/turbodoladowany z chłodnicą powietrza doladowującego	Turbocharger with intercooling/turbodoladowany z chłodnicą powietrza doladowującego
Emission control/układy obniżające emisję związków szkodliwych	Cooled/chłodzony EGR ^{**)}	none (exhaust gas aftertreatment according to the requirements)/oczyszczanie spalin w zależności od wymagań
Development period/projekt i rozwój	Until/przed 2005	2005

^{*)} light duty and heavy duty/dla pojazdów typu LDV i HDV^{**)} in present tests engine was used with closed E(4) EGR/w opisywanych badaniach układ EGR został zaślepiony

As fuel the Swiss market Diesel fuel according to SN EN 590, with S < 10 ppm w/w is used.

3. Measuring set-up & instrumentation

Figure 2 shows the scheme of installation, the measured control parameters and emissions in the exhaust of Iveco engine. The Euro 4 version is equipped with EGR, which nevertheless was kept closed in the presented tests by means of the access to the engine ECU. The installation and the control parameters of the Liebherr engine are nearly equal and are not represented separately. The used measuring systems for exhaust emissions are the same as for Iveco.

2. Silniki badawcze

Badania, których wyniki przedstawiono w niniejszym artykule przeprowadzono na dwóch silnikach typu ZS: Iveco F1C spełniający wymogi normy Euro 4 i Liebherr D934S. Silnik Iveco był zamontowany na stanowisku badawczym wyposażonym w hamulec dynamiczny, umożliwiając odzwierciedlenie różnych warunków pracy silnika.

Na rysunku 1 przedstawiono silniki w Laboratorium Silników Spalinowych Uniwersytetu Nauk Stosowanych w Biel-Bienne. W tabeli 2 podano najistotniejsze dane techniczne tych silników.

Paliwo użyte do zasilania silników badawczych było zgodne ze szwajcarską normą SN EN 590 i zawierało mniej niż 10 ppm siarki.

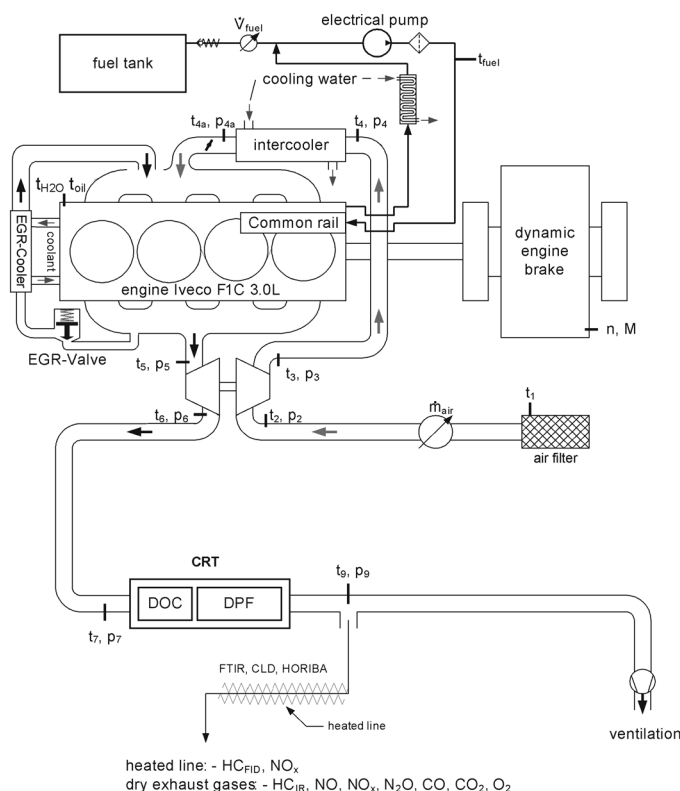


Fig. 2. Engine measuring set-up on the dynamic dynamometer

Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego

4. Test equipment for exhaust gas emissions

The measurement is performed according to the Swiss exhaust gas emissions regulation for heavy duty vehicles (Directive 2005/ 55/ECE & ISO 8178):

– Volatile components:

– Horiba exhaust gas measurement devices

Type VIA-510 for CO_2 , CO , HCIR , O_2 ,

Type: Eco Physics CLD 822 for NO , NO_x ,

– Amluk exhaust gas measurement device Type FID 2010 for HC-FID ,

– FTIR (Fourier Transform Infrared) Spectrometer (AVL SESAM) with possibility of simultaneous, time-resolved measurement of 25 emission components – among others: NO , NO_2 , NO_x , NH_3 , N_2O , HCN , HNCO .

5. Test procedures

On both engine dynamometers stationary operating points (OP), so called steps-tests were performed. An example is given in Fig. 3. All steps-tests were performed with a warm engine and for each research task always in the same sequence and with the same operating duration of

3. Stanowisko badawcze oraz użyta aparatura

Na rysunku 2 przedstawiono schemat stanowiska badawczego z silnikiem Iveco oraz wymieniono mierzone podczas badań parametry. Silnik wykorzystywany do badań, aby spełnić normę Euro 4, wyposażony został w chłodzony układ EGR, jednak na potrzeby badawcze układ ten został dezaktywowany przez wprowadzenie zmian w jednostce sterującej pracą silnika. Stanowisko badawcze z silnikiem Liebherr oraz mierzone na nim parametry były niemal identyczne jak dla silnika Iveco, dlatego nie zostały przedstawione oddzielnie. Użyta aparatura badawcza do pomiaru emisji spalin była taka sama jak dla silnika Iveco.

4. Aparatura badawcza do pomiaru emisji spalin

Pomiary wykonano zgodnie ze szwajcarskim rozporządzeniem dla pojazdów typu HDV odnośnie do emisji spalin (Dyrektywa 2005/55/ECE & ISO 8178), wykorzystując:

– do pomiaru składników gazowych:

– urządzenie do pomiaru emisji spalin firmy Horiba: typ VIA-510 dla CO_2 , CO , HCIR , O_2 oraz typ Eco Physics CLD 822 dla NO , NO_x ,

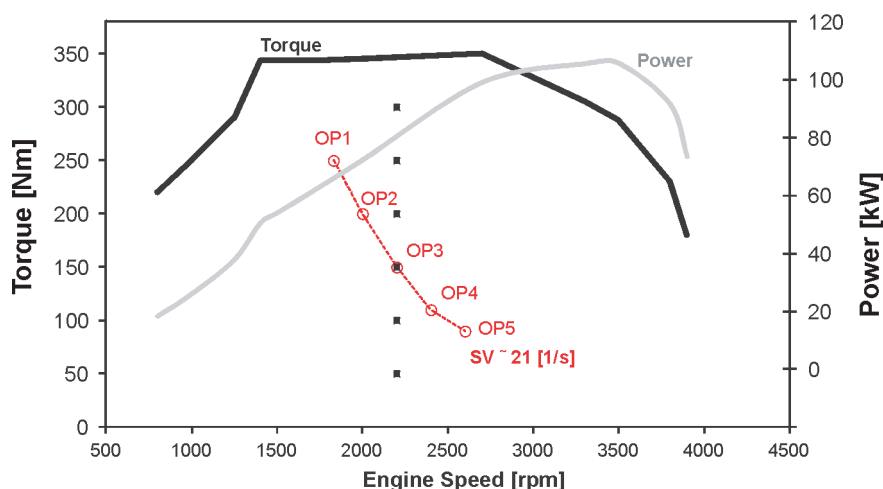
– urządzenie do pomiaru emisji HC, wykorzystujące metodę pomiarową FID firmy Amluk, model FID 2010,

– spektrometr AVL SESAM wykorzystujący metodę pomiarową FTIR (Fourier Transform Infrared), umożliwiającą jednoczesny pomiar emisji 25 składników spalin (między innymi NO , NO_2 , NO_x , NH_3 , N_2O , HCN , HNCO).

5. Procedury badawcze

Na obu stanowiskach badawczych przeprowadzono test stacjonarny w punktach pracy silnika przedstawionych na rys. 3. Pomiary prowadzono zawsze na rozgrzanym silni-

engine map : *IVECO F1C*, Euro 4, EGR valve closed, CR, DI, TCI, 3 dm³


Fig. 3. Operating points in step test and at $\text{SV} = \text{const}$ on the Iveco engine

Rys. 3. Punkty pomiarowe w teście stacjonarnym i przy $\text{SV} = \text{const}$ na silniku Iveco

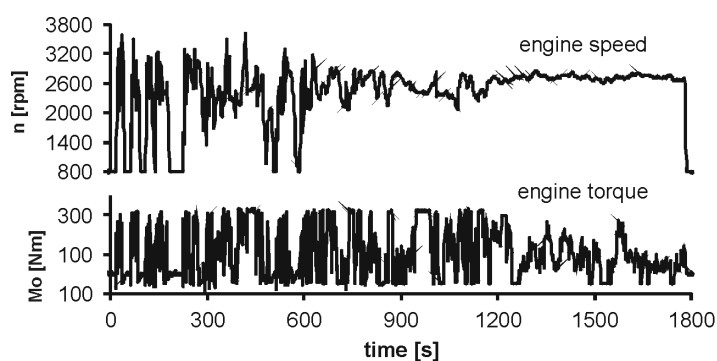


Fig. 4. Torque & speed in ETC IVECO F1C

Rys. 4. Moment obrotowy i prędkość obrotowa w teście ETC, silnik IVECO F1C

the OP's. Similar step test were also performed on Liebherr engine at different engine speeds according to the size of the investigated DPF's.

ku. Realizacja wszystkich punktów pomiarowych następowała zawsze w tej samej kolejności i czas pracy silnika w każdym punkcie pomiarowym był jednakowy. Podobny test przeprowadzono również na silniku LIEBHERR, przy różnych prędkościach pomiarowych w zależności od wielkości badanego filtra cząstek stałych.

W jednej serii pomiarowej na silniku Iveco badania wykonywane były przy różnych temperaturach spalin, lecz przy stałej względnej prędkości gazów wylotowych (spatial velocity = const). Na silniku tym badania w warunkach dynamicznych przeprowadzono wg testu ETC (*European Transient Cycle*), którego warunki określono na podstawie mapy parametrów z jednostki sterującej pracą silnika, dla odmiany E3 (rys. 4). Przebieg testu nie został zmieniony dla wersji silnika E4, aby można było porównywać wyniki.

Table 3. Data of the tested DPF systems

Tabela 3. Dane badanych filtrów cząstek stałych

Lp.	DOC Pt [g] Pd [g]	DPF Pt [g]	Regeneration/regene- racja	Active volume/ objętość aktywna [feet ³ /stopa ³]	Summary/ sumaryczna ilość Pt [g]
Passive regeneration/regeneracja pasywna					
1	8,33 4,16 SiC ø 144 mm x 102 mm	1,45 SiC ø 144 mm x 254 mm	CRT	0,2	9,78
2	5,58 1,39 SiC ø 144 mm x 102 mm	1,45 SiC ø 144 mm x 254 mm	CRT	0,2	7,03
3	1,16 1,16 SiC ø 144 mm x 102 mm	1,45 SiC ø 144 mm x 254 mm	CRT	0,2	2,61
4	8,33 4,16 SiC ø 144 mm x 102 mm	0 SiC ø 144 mm x 254 mm	CRT	0,06	8,33
5	2,94 1,47 SiC ø 229 mm x 152 mm	4,41 SiC ø 229 mm x 305 mm	CRT	0,66	7,35
6	4,41 4,41 SiC ø 229 mm x 152 mm	4,41 SiC ø 229 mm x 305mm	CRT	0,66	8,82
7	–	4,41 SiC ø 229 mm x 305 mm	cDPF	0,44	4,41
8	4,41 4,41 SiC ø 229 mm x 152 mm	– SiC ø 229 mm x 305 mm	CRT	0,22	4,41
9	Pt/Pd/Rh Metal ø 283,5 mm x 130 mm	Pt/Pd/Rh SiC ø 283,5 mm x 355 mm	CRT	0,81	n/a/brak danych
10	–	V2O5 SiC ø 275 mm x 584 mm	cDPF	1,22	–
11	3,8 SiC ø 151 mm x 120 mm	V2O5 (14g/L) SiC ø 151 mm x 300 mm	CRT	0,24	3,8
Semi active regeneration/regeneracja półaktywna					
12	3 3 SiC ø 190 mm x 152 mm	– SiC ø 210 mm x 203 mm	Fuel aerosol generator + DOC/rozpylacz paliwa + DOC	0,35	3

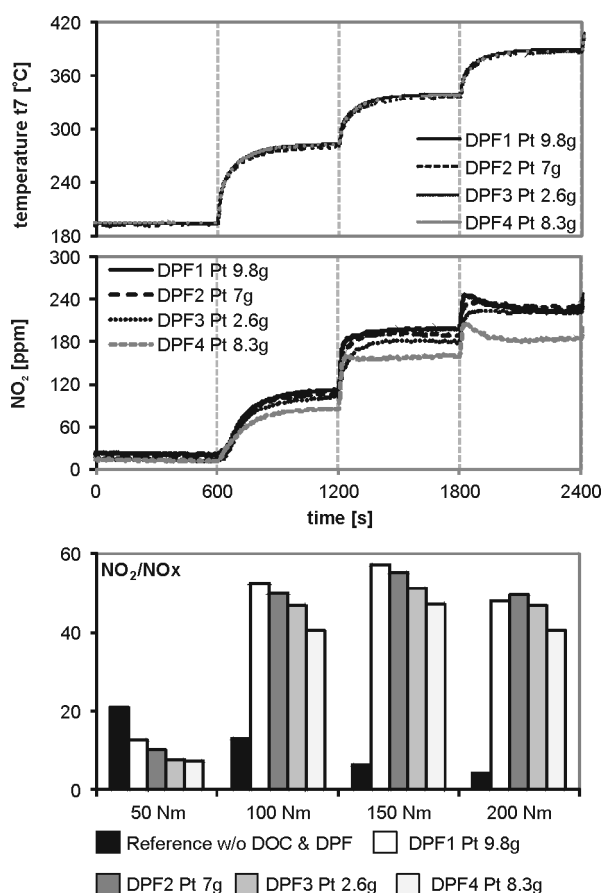


Fig. 5. NO_2 -production in step-test with different content of Pt in the catalytic coating, smaller DPF's, Iveco engine F1C

Rys. 5. Tworzenie NO_2 w teście stacjonarnym dla różnych zawartości platyny w powłoce katalitycznej, „mniejszy” filtr cząstek stałych, silnik Iveco F1C

In one test series on Iveco engine operating points with different exhaust gas temperatures, but with constant spatial velocity ($\text{SV} = \text{const}$) were driven. On Iveco engine the dynamic testing was performed mostly with the ETC (European Transient Cycle), which was defined on the basis of the non limited engine operation map (NEM), for the engine version E3 (Fig. 4). The definition of ETC was not changed for the engine version E4 to keep a better comparability with the previous results.

Before the start of each dynamic cycle the same procedure of conditioning (a preliminary ETC) was used to fix as well as possible the thermal conditions of the exhaust gas aftertreatment system.

6. Tested DPF systems

The investigated DPF systems are represented in the Table 3.

The DPF's 1 to 8 were tested on Iveco engine: DPF's 1 to 4 are called “small” and DPF's 5 to 8 are called “big”. DPF's 9 to 12 were investigated on Liebherr engine.

7. Results

7.1. DPF system coating

Figure 5 shows the time plots of exhaust gas temperature before DPF and of NO_2 in the steptest with different Pt- and

Przed rozpoczęciem każdego testu dynamicznego wykonana została jednakowa procedura kondycjonowania, by uzyskać możliwie jednakowe warunki termiczne układów oczyszczania spalin.

6. Rodzaje badanych filtrów cząstek stałych

Filtry cząstek stałych, które poddano badaniom, przedstawiono w tabeli 3. Filtry cząstek stałych nr 1–8 były zamontowane w układzie wylotowym silnika Iveco: filtry cząstek stałych nr 1–4 określono jako “małe”, a te oznaczone numerami 5–8 jako “duże”. Filtry cząstek stałych o numerach 9–12 były testowane na stanowisku wyposażonym w silnik Liebherr.

7. Wyniki badań

7.1. Powłoki filtrów cząstek stałych

Na rysunku 5 przedstawiono przebiegi temperatury przed filtrem cząstek stałych, stężenia NO_2 w funkcji czasu oraz udział NO_2 w NO_x przy różnych obciążeniach silnika spalinowego dla “małych” filtrów cząstek stałych o różnej zawartości Pt i Pd w powłoce aktywnej. Dla zadanego obciążenia z prawie jednakowym przebiegiem temperatury i tą samą względną prędkością przepływu gazów wylotowych większa zawartość metali szlachetnych powoduje zwiększenie zawartości NO_2 w spalinach.

W dolnej części rys. 5 zamieszczono wykres słupkowy przedstawiający zawartość NO_2 w NO_x w pierwszych czterech fazach testu dla różnych powłok aktywnych. Filtr cząstek stałych oznaczony DPF4, z taką samą powłoką aktywną reaktora DOC jak dla DPF1, jednak bez warstwy aktywnej w części DPF, wykazuje znacznie mniejszą objętość aktywną (krótszy czas oddziaływania katalizatorów na związki zawarte w gazach wylotowych silnika) i charakteryzuje się znacznie mniejszą zawartością NO_2 w NO_x . W pierwszej części testu, kiedy nie osiągnięto temperatury light-off reaktora katalitycznego, można zauważyć zmniejszenie zawartości NO_2 za filtrem cząstek stałych. Jest to dobrze znane zjawisko, które objawia się częściowym rozkładem NO_2 do NO i O oraz niewielkim zmniejszeniem zawartości CO i HC w gazach wylotowych.

Na rysunku 6 przedstawiono porównanie stężeń NO_2 , zawartości NO_2 w NO_x oraz zmianę zawartości NO_2 w NO_x ($\Delta\text{NO}_2/\text{NO}_x$) w teście stacjonarnym z “większym” filtrem cząstek stałych. Można zauważyć, że układ oznaczony DPF6, który charakteryzuje największą zawartość Pt/Pd, wytwarza NO_2 z największą intensywnością. Filtr cząstek stałych oznaczony DPF8, w którym część filtrująca nie posiada powłoki aktywnej i jest z takim samym reaktorem DOC jak układ oznaczony DPF6, wytwarza najmniej NO_2 , zwłaszcza przy wyższych temperaturach przed układem oczyszczania spalin. Układ oczyszczania spalin, oznaczony DPF8 cechuje najmniejsza objętość aktywna i szczególnie przy dużych obciążeniach silnika – duża względna prędkość przepływu gazów wylotowych.

Szwajcarskie procedury kontroli sprawności działania filtrów cząstek stałych wykorzystują procedury VERT & OAPC, w których uwzględniany jest współczynnik

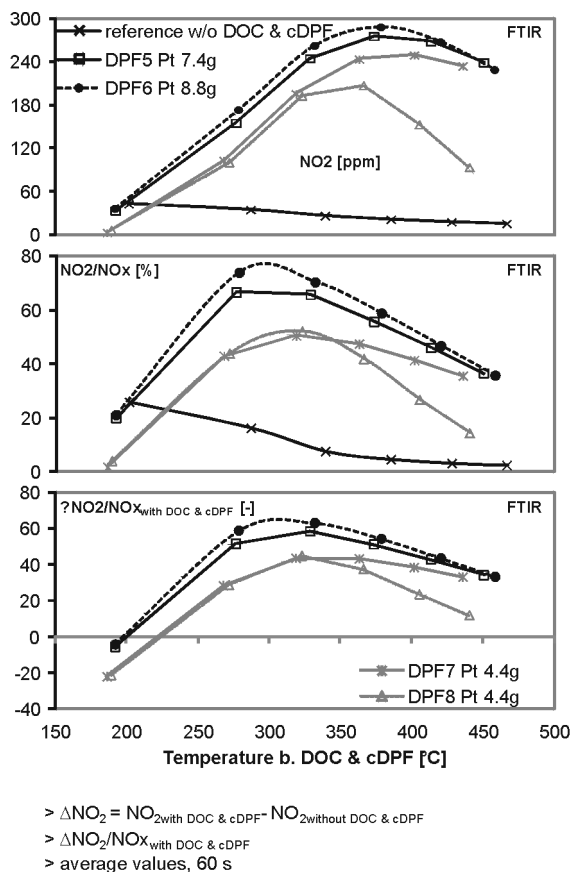


Fig. 6. NO_2 & ΔNO_2 versus temperature with different Pt-content and different active volume of the bigger DPF's, Iveco FIC

Rys. 6. NO_2 i ΔNO_2 w funkcji temperatury dla różnych zawartości Pt i różnych objętości aktywnych „większego” filtra cząstek stałych, silnik Iveco FIC

Pd-content in the catalytic coating of the smaller DPF's. At a given load jump, with nearly identical temperature profile and with the same spatial velocity (SV) the higher content of the catalytic precious metals increases quicker the NO_2 to slightly higher values – see steps 3&4.

The bars in the lower part of this figure represent the NO_2/NO_x -ratio in the first four steps with the different coatings. DPF4 with the same coating of DOC, as DPF1, but with uncoated DPF-part has a significantly lower active volume (less residence time of gas in the proximity of catalytic substance) and shows respectively less NO_2 -production.

In the 1st step with temperature below the light-off of the catalysts there is a lowering of NO_2 with DPF. This is a well known and repetitive effect, which is explained by partial decomposition of NO_2 to $\text{NO} + \text{O}$ and a slight reduction with the present CO & HC.

Figure 6 compares the results of NO_2 , NO_2/NO_x -ratio and $\Delta \text{NO}_2/\text{NO}_x$ -ratio in stepstests with the bigger DPF's. It is clearly to see, that the DPF6 with the highest Pt/Pd-content produces more intensely NO_2 . The DPF8 with uncoated DPF-part and with the same DOC, as DPF6 produces the lowest values of NO_2 especially in the higher temperature range (higher steps). The DPF8 has the lowest active volume and especially at higher load-steps a high spatial velocity.

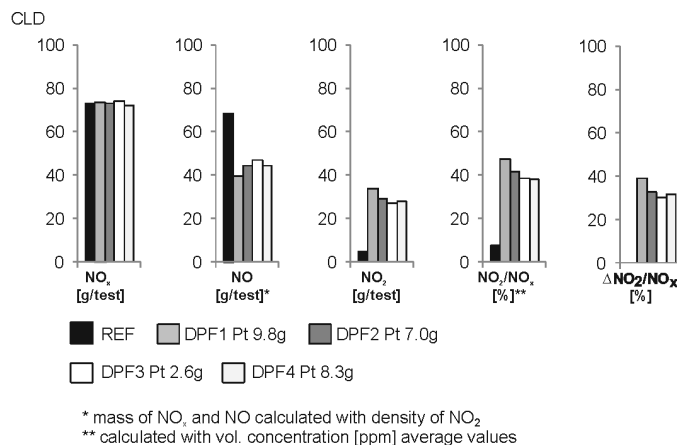


Fig. 7. NO_x , NO & NO_2 in ETC with different Pt-content, smaller DPF's, Iveco FIC

Rys. 7. NO_x , NO i NO_2 w teście ETC dla różnych zawartości Pt, „mniejszy” filtr cząstek stałych, silnik Iveco FIC

$\Delta \text{NO}_2/\text{NO}_x$, zgodnie ze szwajcarską normą SN 277 206. Układy produkujące NO_2 są niewskazane do stosowania w środowiskach zamkniętych, jak np. budynki lub podziemia. Na rysunku 7 przedstawiono przykład wyników badań przeprowadzonych z „mniejszym” filtrem cząstek stałych w teście ETC. Także tutaj widać wyraźną zależność zwiększenia emisji NO_2 wraz ze zwiększeniem zawartości metali szlachetnych w powłoce aktywnej.

7.2. Wielkość filtra cząstek stałych

Na rysunkach 8 i 9 przedstawiono, jaki wpływ ma rozmiar filtra cząstek stałych na emisję NO_2 . „Mniejszy” filtr cząstek stałych oznaczony DPF4, nie posiada powłoki katalizacyjnej i z tego powodu ma najmniejszą objętość aktywną. W obu porównaniach: w teście statycznym (rys. 8) i teście ETC (rys. 9) temperatura gazów wylotowych osiągała w przybliżeniu jednakową wartość, jednak „większy” filtr cząstek stałych, oznaczony DPF6, miał 10 razy mniejszą względną prędkość przepływu gazów wylotowych (SV). Sumaryczna

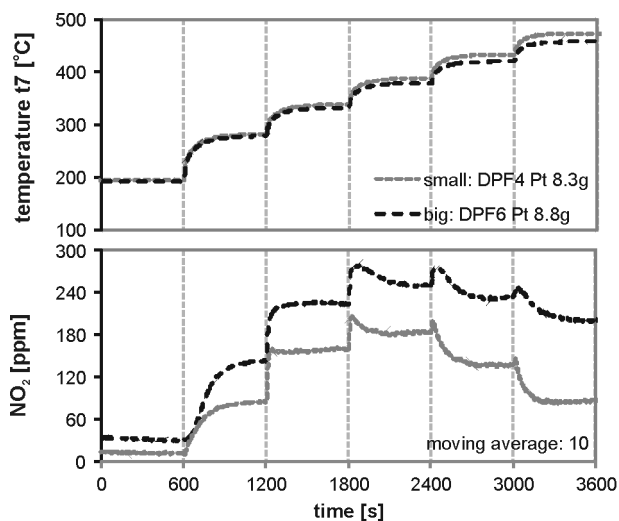


Fig. 8. NO_2 in step-test with different DPF size, Iveco FIC

Rys. 8. Stężenie NO_2 w teście statycznym dla różnych wielkości filtrów cząstek stałych, silnik Iveco FIC

The Swiss DPF-quality systems VERT & OAPC consider the ratio $\Delta\text{NO}_2/\text{NO}_x$ according to the Swiss Norm SN 277 206 and indicate it in the results. The NO_2 -producing DPF-systems are recommended not to be used in closed environments like in buildings, or in underground.

Figure 7 gives an example of results with the smaller DPF's in ETC. There is again a clear tendency of highest NO_2 -values with the strongest catalytic coating of the DPF1.

7.2. DPF system size

Figures 8 & 9 represent an extreme influence of DPF-system size on NO_2 . The smaller DPF4 has uncoated DPF-part and due to that, the smallest active volume.

Both comparisons: in step test (Fig. 8) and in ETC (Fig. 9) are at approximately the same exhaust gas temperatures, but the bigger DPF6 has 10 times lower spacial velocity (SV). The summary amount of precious metals Pt/Pd in the coating of both DPF-systems is similar and so it can be concluded, that the lower SV of the bigger DPF6 is the mayor factor of increased NO_2 -production.

7.3. Spatial velocity (SV)

SV is the ratio of the volumetric exhaust gas flow to the reference volume of the aftertreatment device. Here the summary catalytically active volume was considered. The reciprocal value of SV is the residence time of gas element in this device. Higher spatial velocity means shorter residence time.

A trial was performed with different operating points of the engine, but with a constant SV (see operating points in Fig. 3). The value of $\text{SV} = 21 \text{ l/s}$ was chosen, as representative for the highest $\text{NO} - \text{NO}_2$ conversion in the step tests.

Table 4 summarizes the results: the exhaust gas mass flow, exhaust gas temperature and the NO_x -emissions are connected to the engine OP. The NO_2/NO_x -ratio has a maximum at $t_7 = 336^\circ\text{C}$, but the absolute values of NO_2 depend also on NO_x .

It can be summarized, that on an engine there is no liberty to separate the parameters: engine-out NO_x -emission and exhaust gas temperature. This trial confirms nevertheless the maximum intensity of NO_2 -production in the temperature range around 350°C .

ilość metali szlachetnych Pt/Pd w powłoce aktywnej obu filtrów cząstek stałych jest podobna i z tego powodu można wywnioskować, że mniejsza względna prędkość przepływu gazów wylotowych w "większym" układzie DPF6 jest głównym czynnikiem zwiększonej emisji NO_2 .

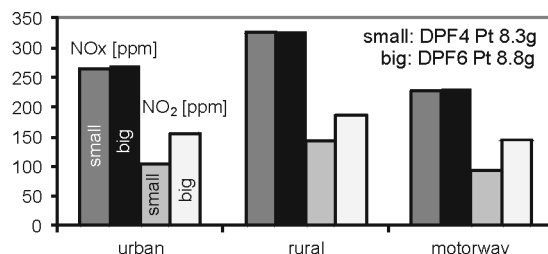


Fig. 9. NO_x & NO_2 in ETC with different DPF size, Iveco F1C

Rys. 9. Stężenie NO_x i NO_2 w teście ETC dla różnych wielkości filtrów cząstek stałych, silnik Iveco F1C

7.3. Względna prędkość przepływu gazów wylotowych (SV)

Względna prędkość przepływu gazów wylotowych jest określona jako stosunek objętości strumienia spalin do objętości układu oczyszczania spalin. W tym aspekcie rozważana jest całkowita objętość katalityczna. Odwrotnością względnej prędkości przepływu gazów wylotowych jest czas przebywania cząstki gazu wylotowego w układzie oczyszczania spalin. Większa względna prędkość przepływu gazów wylotowych oznacza krótszy czas zajęcia reakcji katalitycznych w układzie oczyszczania spalin. Badania zostały przeprowadzone w różnych punktach pracy silnika, jednak przy stałej wartości względnej prędkości przepływu gazów wylotowych (rys. 3). Wartość parametru $\text{SV} = 21 \text{ l/s}$ została wybrana jako odpowiadająca największej konwersji $\text{NO} - \text{NO}_2$ w teście statycznym. W tabeli 4 zestawiono wyniki: masowego natężenia przepływu gazów wylotowych, temperatury gazów wylotowych oraz emisji NO_x w poszczególnych punktach pracy silnika. Współczynnik NO_2/NO_x osiąga wartość maksymalną przy $t_7 = 336^\circ\text{C}$, jednak wartość bezwzględna stężenia NO_2 zależy również od ilości NO_x .

Table 4. Operating points and results at $\text{SV} = \text{const.}$; DPF2, Iveco F1C

Tabela 4. Wyniki pomiarów w poszczególnych punktach pracy silnika przy stałej względnej prędkości przepływu gazów wylotowych $\text{SV} = \text{const.}$; DPF2, silnik Iveco F1C

Operating point/punkt pracy	Unit/jednostka	1	2	3	4	5
n	[rpm/obr/min]	1830	2000	2200	2400	2600
Mo	[Nm]	250	200	150	110	90
$m_{\text{exh}}/m_{\text{spal}}$	[kg/h]	228	245	267	277	290
T_7	[°C]	434	384	336	297	278
Δp_7	[Pa]	8400	8600	8600	7800	8100
$V_{\text{exh}}/V_{\text{spal}}$	[m³/h]	438	437	442	432	435
SV	l/s	21	21	21,3	20,8	20,9
NO_2	[ppm]	295	268	186	115	87
NO_x	[ppm]	778	529	330	241	204
NO_2/NO_x	[%]	38	51	56	48	43

Figure 10 shows the NO_2 -emissions in steptests with the bigger DPF-systems dependent on spatial velocity and exhaust gas temperature. DPF's 5 & 6 with the biggest active volume have the lowest range of SV during the steptest. They reach also the highest maximum values of NO_2 .

The temperatures of NO_2 -maximum depend slightly on the SV-range: at higher SV (24 1/s) $\approx 360^\circ\text{C}$, at lower SV (8 1/s) $\approx 380^\circ\text{C}$. The represented points in the diagrams are

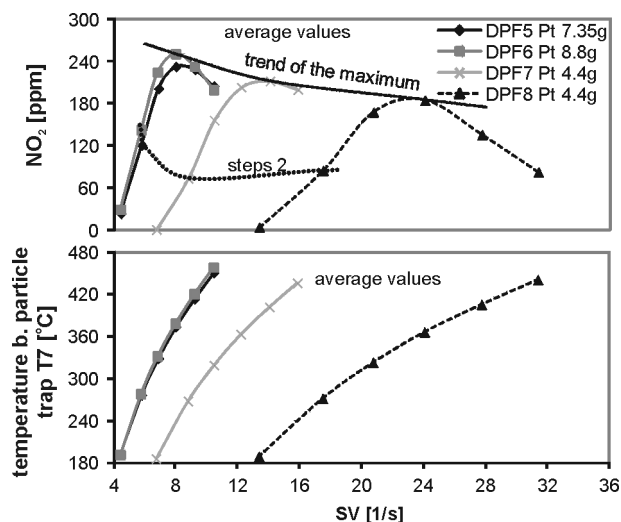


Fig. 10. NO_2 in step test, dependent on exhaust temperature and spacial velocity; DPF's big, Iveco FIC

Rys. 10. Zależność emisji NO_2 od temperatury gazów wylotowych i względnej prędkości przepływu gazów wylotowych w teście stacjonarym; duże filtry cząstek stałych, silnik Iveco FIC

averages of the last 60 s of each step. Interesting is the comparison of parameters, which influence the NO_2 -production in both used testing methods: steptest and ETC, Figure 11.

The step tests with 10 min step duration represent a stationary testing, where the engine attains the emission- and the thermal stability and the exhaust system attains nearly the thermal stability. In opposite to that in a transient test, like ETC, neither the engine, nor the exhaust treatment system attain a thermal stability.

The range of tailpipe temperature in ETC starts at higher values than the step test, this because of conditioning before ETC (upper part of Fig. 11). The maximal tailpipe temperatures are higher in steptest, because of longer operation at high OP's and enough time to warm-up the exhaust system. In ETC also high OP's are realized, but only in transient way and there is no time to heat-up the system like in step test.

Any given constant value of tailpipe temperature in ETC represents a big number of different instantaneous operating points of the engine and also different values of NO_2 . The spatial velocity in ETC varies also in a larger spectrum, than in steps (see lower part of Fig 11), which is a result of strong variations of: exhaust mass flow, exhaust temperature (T_7 before DPF) and backpressure parameters influencing the instantaneous volumetric flow of exhaust gases. The

Podsumowując, w badaniach silnikowych nie ma możliwości rozdzielania parametrów: emisji NO_x oraz temperatury gazów wylotowych. Badania te potwierdzają, że największa intensywność tworzenia NO_2 występuje przy temperaturze gazów wylotowych wynoszącej ok. 350°C .

Na rysunku 10 przedstawiono emisję NO_2 w teście stacjonarym z „większym” filtrem cząstek stałych w zależności od względnej prędkości przepływu gazów wylotowych oraz temperatury gazów wylotowych. Filtry cząstek stałych oznaczone DPF5 i 6 o największej objętości aktywnej charakteryzuje najmniejszy zakres względnej prędkości przepływu spalin (SV) podczas testu stacjonarnego. W układach tych największe wartości osiąga również emisja NO_2 .

Temperatura, przy której emisja NO_2 jest największa, w niewielkim stopniu zależy od wartości względnej prędkości przepływu gazów wylotowych: przy dużej wartości tego parametru (24 1/s) $\approx 360^\circ\text{C}$, przy małej wartości tego parametru (8 1/s) $\approx 380^\circ\text{C}$. Przedstawione punkty pomiarowe stanowią średnią z ostatnich 60 s trwania każdego punktu pomiarowego. Interesujące jest porównanie parametrów, które wpływają na intensywność tworzenia NO_2 zarówno w teście stacjonarym, jak i w teście ETC (rys. 11).

Każdy punkt pomiarowy w teście statycznym trwał 10 min, co umożliwiło uzyskanie w każdym punkcie pomiarowym stabilnych warunków temperaturowych silnika oraz układów oczyszczania spalin. Odwrotna sytuacja występowała w teście ETC, gdzie ani silnik, ani układ wylotowy nie uzyskiwały stabilności termicznej.

Zakres temperatur panujących w układzie wylotowym silnika spalinowego w teście ETC rozpoczyna się od wyższych wartości niż w teście statycznym, z powodu kondycjonowania silnika przed testem ETC. Maksymal-

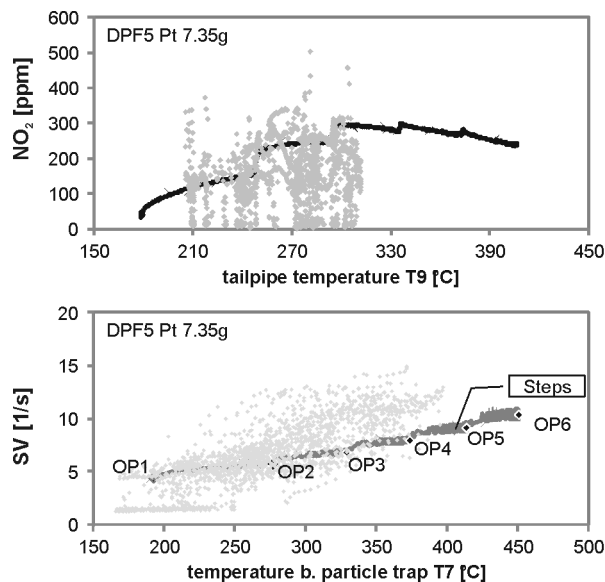


Fig. 11. Comparison of NO_2 , t_{exh} & SV in step test and in ETC, DPF5; Iveco FIC

Rys. 11. Porównanie zależności stężenia NO_2 w gazach wylotowych w funkcji temperatury gazów wylotowych za układem oczyszczania spalin oraz prędkości przestrzennej SV w funkcji temperatury przed układem oczyszczania spalin w teście stacjonarym i teście ETC, DPF5; silnik Iveco FIC

lowest temperatures before DPF (T_7) are in ETC lower than at tailpipe (T_9). This is because the engine has transitory operation conditions in idling, or in braking mode, while the exhaust system is still warmer due to the conditioning and the thermal inertia.

Summarizing it can be stated, that the parameter which influence the NO_2 -formation – temperatures of exhaust gas and of exhaust system, spatial velocity and engine-out emissions (NO_x/NO_2) – vary very much in the transient test cycle. The resulting instantaneous NO_2 is an effect of overlapping of several influences connected with those parameters. The conditioning before testing plays important role for the temperature level of the exhaust system and for the repetitivity of emission results.

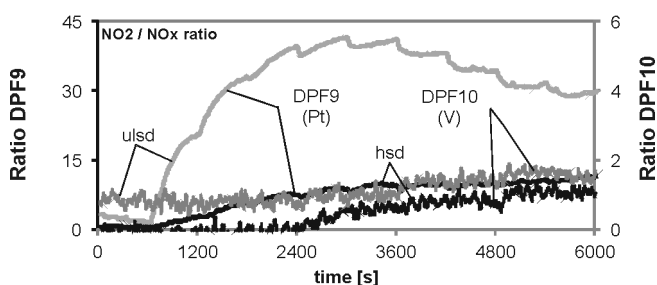


Fig. 12. Influence of high sulfur Diesel fuel (HSD) on the NO_2/NO_x -ratio with different coatings (Pt or V); Liebherr D 934S

Rys. 12. Wpływ zastosowania paliwa o dużej zawartości siarki (HSD) na zawartość NO_2 w NO_x dla różnych powłok aktywnych (Pt lub V); silnik Liebherr D 934S

7.4. Sulfur in fuel

Several attempts of soot loading and regenerations were performed with DPF-systems on Liebherr engine. Figure 12 shows a comparison of NO_2/NO_x -ratios obtained in steps tests with different sulfur content (ULSD < 10 ppm S and HSD \approx 1250 ppm S) and with different coatings. With Pt-coating (DPF9) there is a significant production of NO_2 with sulfur-free fuel (ULSD). With V-coating (DPF10) this problem does not exist, but there are some strict limits of high temperature operation with V-coating. Nevertheless, there are some important progresses in development and the V-based coatings can be still regarded as an important option to lower NO_2 .

With HSD the NO_2 -production did not appear even with strong Pt-coatings, because there was a preference of oxidation of sulfur in the catalyst.

7.5. DPF soot load

Figure 13 shows the regeneration attempts of a passive catalytic system (DPF11) with different soot load. In the steptest with unloaded DPF (reg. nr. 2) the NO_2 -production is most intense and in the largest range of operating load steps. The variants with soot-loaded DPF have two reasons for lower NO_2 : less NO_2 -formation due to masking of catalytic surface and NO_2 consumption for soot oxidation.

7.6. Use of RME

Examples of regenerations of the system DPF11, which was charged to the same backpressure with different fuels (B0, B20 & B100) are represented in Fig. 14.

ne temperatury w układzie wylotowym osiągają wyższe wartości w teście statycznym ze względu na dłuższy czas trwania punktów pomiarowych o dużym obciążeniu silnika oraz dostatecznej ilości czasu, aby układ wylotowy mógł osiągnąć wysokie temperatury. W teście ETC również silnik pracuje w punktach pracy charakteryzujących się dużym obciążeniem, jednak parametry jednostki napędowej w tym teście zmieniają się dynamicznie, przez co układ wylotowy nie osiąga tak wysokich temperatur jak w teście statycznym. Wszelkie podawane stałe wartości temperatury układu wylotowego silnika oraz stężenia NO_2 w gazach wylotowych w teście ETC są wartościami chwilowymi i kolejność ich prezentacji może odbiegać od rzeczywistego przebiegu testu. Względna prędkość przepływu gazów wylotowych w teście ETC zmienia się również w większym zakresie niż w teście statycznym, co jest wynikiem dużych zmian masowego natężenia przepływu gazów wylotowych, temperatury w układzie wylotowym przed filtrem cząstek stałych oraz przeciwcisnienia, które wpływa na chwilowe zmiany objętościowego przepływu spalin. Temperatury przed filtrem cząstek stałych (T_7) w teście ETC są najniższe, tzn. niższe niż za układami oczyszczania spalin (T_9). Spowodowane to jest dynamicznie zmiennymi warunkami pracy silnika spalinowego, który podczas trwania testu pracuje także na biegu jałowym oraz w fazie hamowania, podczas gdy układ wylotowy oraz układy oczyszczania spalin są jeszcze rozgrzane. Podsumowując można stwierdzić, że parametry, które wpływają na tworzenie NO_2 – temperatura gazów wylotowych i układu wylotowego, względna prędkość przepływu gazów wylotowych oraz emisja związków szkodliwych (NO_x/NO_2) – ulegają dużym zmianom podczas trwania testu dynamicznego. Chwilowe stężenie NO_2 jest efektem nałożenia się jednocześnie kilku czynników wpływających na tworzenie tego związku. Kondycjonowanie układu badawczego przed rozpoczęciem pomiarów odgrywa istotną rolę dla temperatury układu wylotowego, a zatem dla wyników emisji związków szkodliwych spalin.

7.4. Obecność siarki w paliwie

Na silniku Liebherr przeprowadzono wiele prób zapelnienia filtra cząstek stałych oraz jego regeneracji. Na rysunku 12 przedstawiono porównanie procentowego udziału NO_2 w NO_x uzyskane w teście stacjonarnym dla paliw o różnej zawartości siarki (ULSD < 10 ppm S i HSD \approx 1250 ppm S) oraz z różnymi powłokami aktywnymi. Układ z platynową powłoką (DPF9) wykazuje zwiększoną podatność do tworzenia NO_2 podczas spalania paliwa o obniżonej zawartości siarki (ULSD). Układ z wanadową powłoką aktywną (DPF10) nie wykazuje takich skłonności, jednak tego typu powłoka wykazuje ograniczenia dopuszczalnych temperatur. Niemniej jednak w ostatnich czasach nastąpił znaczący postęp w rozwoju powłok wanadowych i powłoki te mogą stanowić dobre rozwiązanie w obniżaniu emisji NO_2 .

Spalając paliwo o dużej zawartości siarki (HSD), produkcja NO_2 nie występuje nawet po zastosowaniu powłok aktywnych o dużej zawartości platyny, ponieważ w reaktorze katalitycznym występuje skłonność do utleniania siarki.

RME (B100) was stated to produce more reactive soot with more SOF, which is easier to oxidize. B100 lowered also the exhaust gas temperature nearer to the temperature-window of the highest NO_2 -production in DOC. This made an easier NO - NO_2 oxidation; it intensified the NO_2 -supported regeneration, but also increased the system-out- NO_2 -emissions.

7.7. Regeneration with fuel injection + DOC

Fuel injection (FI) before an oxidation catalyst (DOC) at certain OP of the engine may strongly increase the exhaust gas temperature and is used as a semi-active regeneration support.

Figure 15 shows the NO_x -and NO_2 -emissions during the regenerations of the system DPF12 at two different operating points of the engine and with two different FI-strategies.

Regeneration 1 is performed with a double period of FI, which is visible by the longer period of high temperature before DOC. Regeneration 2 is performed at higher engine

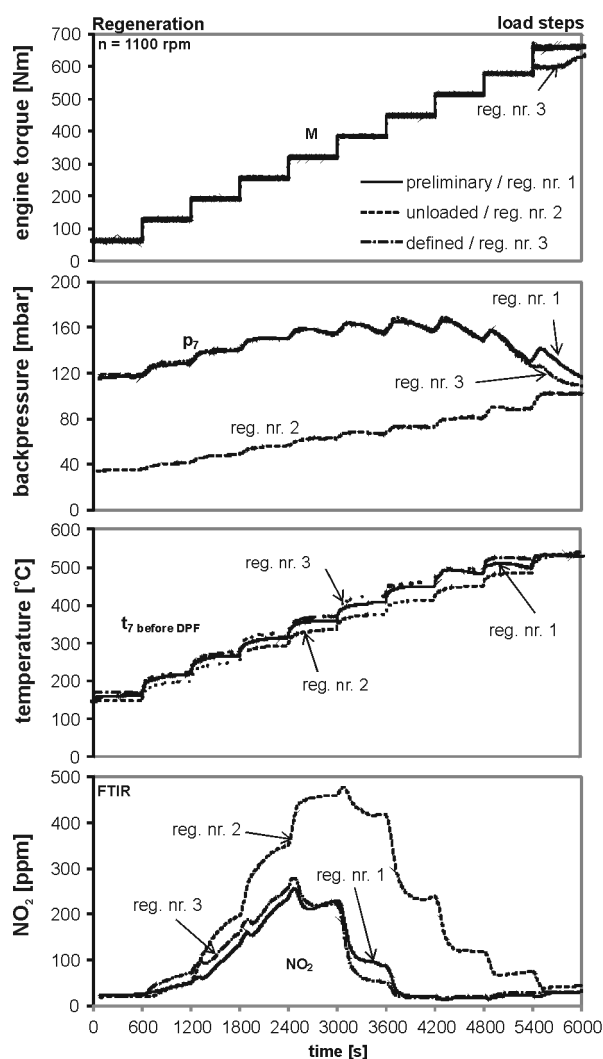


Fig. 13. Effect of different soot loading history on NO_2 -emissions during the regeneration procedure, DPF11; Liebherr D 934S

Rys. 13. Wpływ zapelnienia filtra cząstek stałych na emisję NO_2 podczas procesu regeneracji filtra cząstek stałych DPF11; silnik Liebherr D 934S

7.5. Ilość cząstek stałych osadzonych we wkładzie elementu filtrującego

Na rysunku 13 przedstawiono wyniki prób pasywnej regeneracji katalitycznego układu oczyszczania spalin (DPF11) dla paliw o różnej zawartości siarki. W teście statycznym z niezapełnionym filtrem cząstek stałych (regeneracja 2), tworzenie NO_2 jest najbardziej intensywne w najszerszym zakresie wartości obciążenia silnika spalinowego. Podczas badań z zapełnionym filtrem cząstek stałych emisja NO_2 jest mniejsza z dwóch powodów: gazy wylotowe mają ograniczony dostęp do powłoki katalitycznej oraz część NO_2 jest zużywana do utlenienia cząstek stałych.

7.6. Spalanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Przykłady regeneracji filtra cząstek stałych oznaczonego DPF1, które wykonywano po jego jednakowym zapełnieniu, stosując różne paliwa (B0, B20 & B100), przedstawiono na rys. 14. Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (B100) wprowadzono, aby w wyniku procesu spalania powstawała sadza zawierająca większą ilość frakcji rozpuszczalnych (SOF), które łatwiej utlenić w układach oczyszczania spalin. Paliwo typu B100 przyczynia się również do zmniejszenia

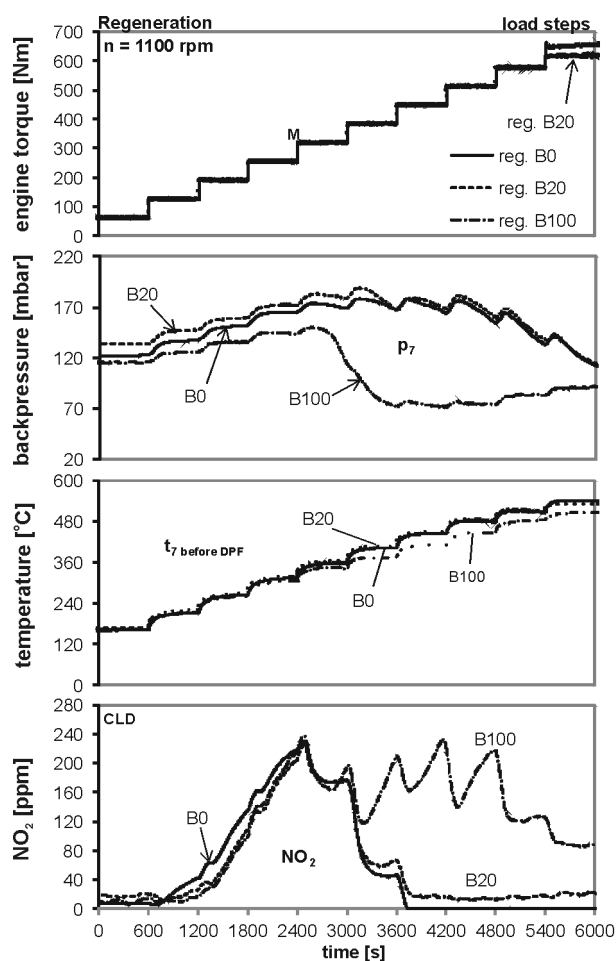


Fig. 14. Impact of bio-fuels (RME) on regeneration and NO_2 -emissions, DPF11; Liebherr D 934S

Rys. 14. Wpływ zastosowania estrów metylowych kwasów tłuszczowych (RME) na regenerację filtra cząstek stałych oraz emisję NO_2 , DPF11; silnik Liebherr D 934S

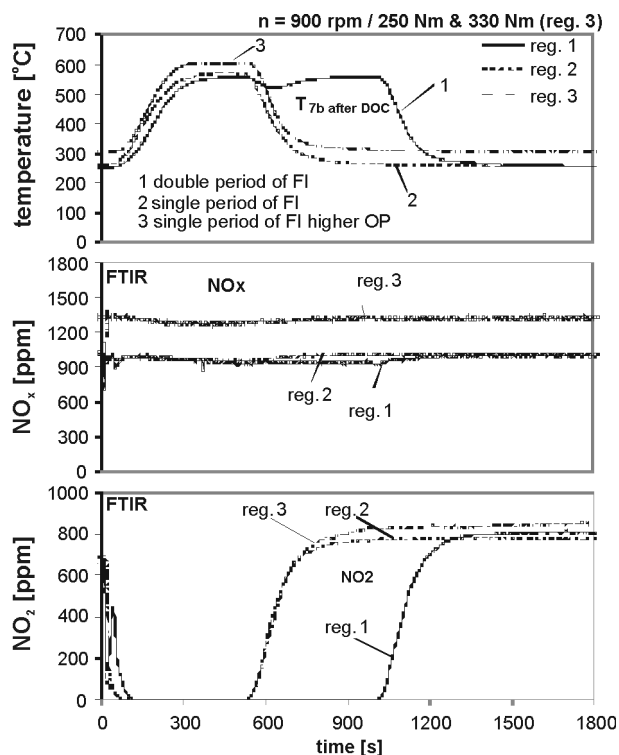


Fig. 15. NO_2 -production during the regeneration procedure with fuel injection (FI) and DOC; DPF12, Liebherr D 934 S; ULSD

Rys. 15. Tworzenie NO_2 podczas regeneracji filtra cząstek stałych wymuszonego wtryskiem paliwa (FI) przed reaktor utleniający (DOC); DPF12, silnik Liebherr D 934 S; ULSD

operating point and with a single FI. At higher OP there are higher NO_x -values and the maximum temperature of exothermic heating (T_{7b}) after DOC reaches higher values (approximately 600 °C).

After stopping the FI the temperature after DOC decreases to the range of high NO_2 -production, which causes a considerable increase of NO_2 concentration. With double FI (reg. 1) this effect is respectively retarded.

It can be concluded, that the strong DOC is necessary for this regeneration concept to produce the desired exothermic heating, but simultaneously it becomes a source of intense NO_2 -emissions.

8. Conclusions

Several examples and influences on NO_2 -formation in the catalytically active Diesel particle filter systems were presented in this work. The conclusions can be given with following statements:

- with presence of Pt-coating in DOC, in DPF, or in both, there is an oxidation $\text{NO}-\text{NO}_2$ and a typical maximum of the NO_2/NO_x -ratio in the temperature range around 350 °C,
- with higher Pt-content in the coatings, there is a higher potential of NO_2 -formation (larger temperature range and higher maximum values),
- in the low-temperature range (low-load engine operation) the catalysts are below the light-off temperature and the DPF's reduce slightly NO_2 ; the absolute values of NO_2

temperatury gazów wylotowych do poziomu sprzyjającego największej produkcji NO_2 w reaktorze utleniającym. Rezultatem jest bardziej efektywne utlenianie $\text{NO}-\text{NO}_2$, sprzyjające procesowi regeneracji filtra cząstek stałych, jednak powoduje to także zwiększenie emisji NO_2 .

7.7. Regeneracja wymuszona wtryskiem paliwa + reaktor DOC

Wtrysk paliwa do układu wylotowego przed reaktor utleniający w określonym punkcie pracy silnika może znacząco zwiększyć temperaturę gazów wylotowych i jest wykorzystywany do podtrzymania procesu półaktywnej regeneracji filtra cząstek stałych. Na rysunku 15 przedstawiono emisję NO_x i NO_2 podczas regeneracji filtra cząstek stałych DPF12 dla dwóch różnych punktów pracy silnika spalinowego i dwóch różnych strategii wtrysku paliwa. Regeneracja nr 1 jest wykonywana dla podwójnej dawki paliwa wtryskiwanego do układu wylotowego silnika, czego skutkiem jest dłuższy czas utrzymywania się wysokiej temperatury gazów wylotowych przed reaktorem utleniającym. Regeneracja nr 2 wykonywana jest przy większym obciążeniu silnika z pojedynczym wtryskiem paliwa do układu wylotowego. Podczas badań silnika spalinowego na dużych obciążeniach zwiększeniu ulega emisja NO_x , a maksymalna temperatura reakcji egzotermicznych za reaktorem utleniającym osiąga wyższe wartości (ok 600 °C). Po zakończeniu wtrysku do układu wylotowego temperatura za reaktorem utleniającym ulega zmniejszeniu do poziomu sprzyjającemu intensywnemu tworzeniu NO_2 . Podwójna dawka wtryskiwanego paliwa (regeneracja 1) powoduje opóźnienie tego zjawiska.

Można stwierdzić, że dla tej koncepcji regeneracji filtra cząstek stałych wymagany jest wydajny reaktor utleniający w celu wytworzenia dużej ilości ciepła z reakcji egzotermicznych, jednak układ taki charakteryzuje się zwiększoną emisją NO_2 .

8. Wnioski

W niniejszej pracy przedstawiono kilka przykładów i czynników wpływających na tworzenie NO_2 w katalitycznych układach oczyszczania spalin z filtrami cząstek stałych. Na podstawie badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- zastosowanie powłoki aktywnej zawierającej platynę w reaktorze utleniającym, filtrze cząstek stałych lub obu tych układach sprzyja utlenianiu NO do NO_2 , co przy temperaturze ok. 350 °C skutkuje wystąpieniem maksymalnej wartości współczynnika NO_2/NO_x ,
- większa zawartość Pt w powłoce aktywnej sprzyja większej intensywności tworzenia NO_2 (większy zakres temperatur i większe wartości maksymalne),
- w zakresie niskich temperatur (małe obciążenie silnika) katalityczne układy oczyszczania spalin nie osiągają temperatury light-off i filtry cząstek stałych zmniejszają tylko nieznacznie emisję NO_2 ; wartości bezwzględne stężenia NO_2 i NO_x są małe w tych warunkach pracy silnika spalinowego, a współczynnik NO_2/NO_x jest wskaźnikiem różnic stężenia NO_2 ,

- & NO_x are low in these operating conditions and the NO₂/NO_x-ratio gives an exaggerated picture of the NO₂-differences,
- the bigger size, or bigger active volume of the after treatment system causes a lower spatial velocity, longer residence times and a more intense NO₂-production,
 - the higher sulfur content in fuel inhibits the NO–NO₂ oxidation and gives preference to the SO–SO₂ oxidation; the Vanadium-based coatings have potential of lowering NO₂,
 - with used and/or soot-loaded DPF (DOC) there is less production of NO₂; the reasons are: masking, or ageing of the catalytic coating and use of NO₂ for soot oxidation,
 - with high portion of RME in fuel (or pure RME) higher NO₂ emissions can occur; the reasons for that are: higher engine-out NO_x-emissions, higher reactivity of RME-post products, lower exhaust temperatures and higher probability of exhaust temperature near to the range of maximum NO₂-production,
 - during, or after some active, or semi active regeneration procedures of catalytic DPF-systems, temperatures of maximum NO₂-formation are attained.
- większy rozmiar lub większa objętość aktywna układu oczyszczania spalin jest przyczyną mniejszej względnej prędkości przepływu spalin, czyli dłuższego czasu dla zajścia reakcji katalitycznych oraz większej intensywności tworzenia NO₂,
 - większa zawartość siarki w paliwie zmniejsza intensywność reakcji utleniania NO do NO₂ z uwagi na reakcje utleniania SO do SO₂, powłoki zawierające wanad sprzyjają obniżaniu stężenia NO₂ w gazach wylotowych,
 - używany i/lub zapełniony filtr cząstek stałych (z DOC) sprzyja zmniejszeniu intensywności wytwarzania NO₂; powodem jest zmniejszenie dostępu lub dezaktywacja materiałów katalitycznych oraz wykorzystanie NO₂ do utleniania cząstek stałych,
 - duża zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych w paliwie (lub czyste estry) sprzyja zwiększeniu emisji NO₂; przyczynami takiej sytuacji są: większe stężenie NO_x w gazach wylotowych silnika spalinowego, większa aktywność produktów spalania estrów metylowych kwasów tłuszczowych, mniejsza temperatura gazów wylotowych i większe prawdopodobieństwo osiągnięcia temperatury gazów wylotowych, sprzyjającej maksymalnej intensywności tworzenia NO₂,
 - podczas lub po kilku aktywnych lub półaktywnych procesach regeneracji filtra cząstek stałych osiągane są temperatury maksymalnej intensywności tworzenia NO₂.

Acknowledgment

The authors acknowledge the contributions of the industrial partners by supplying the test material. Special thanks for valuable discussions and inspirations are due to Dr. Paul Zelenka, formerly TWINTEC.

Paper reviewed/Artykuł recenzowany

Podziękowania

Autorzy dziękują partnerom przemysłowym za dostarczenie materiałów do badań. Specjalne podziękowania za cenne dyskusje i uwagi składają dr. Paulowi Zelence z firmy TWINTEC.

Abbreviations/Skróty

AFHB	Abgasprüfstelle FH Biel, CH/ <i>stanowisko do pomiarów emisji spalin – Wyższa Szkoła Techniczna w Biel</i>	HD	heavy duty/ <i>pojazd ciężarowy</i>
Air min	Stoichiometric air requirement/ <i>zapotrzebowanie na powietrze do wytworzenia mieszanki stechiometrycznej</i>	NEM	non limited engine map/ <i>jednostka sterująca pracą silnika, umożliwiającą zmianę algorytmów sterujących</i>
cDPF	Catalytic DPF/ <i>katalityczny filtr cząstek stałych</i>	OAPC	Ordinance on Air Pollution Control/ <i>rozporządzenie dotyczące kontroli zanieczyszczenia powietrza</i>
CLD	Chemiluminescence detector/ <i>analizator chemiluminescencyjny</i>	OEM	original equipment manufacturer/ <i>sprzęt rekomendowany przez producenta urządzenia</i>
CRT	Continuously regenerating trap/ <i>filtr cząstek stałych o ciągłej regeneracji</i>	OP	operating point/ <i>punkt pracy silnika</i>
DOC	Diesel oxidation catalyst/ <i>reaktor utleniający</i>	RME	rapeseed oil methyl ester/ <i>estry metylowe kwasów tłuszczowych</i>
DPF	Diesel Particle Filter/ <i>filtr cząstek stałych</i>	SV	spatial velocity/ <i>względna prędkość przepływu gazów wylotowych</i>
ECU	Electronic control unit/ <i>układ sterujący pracą jednostki napędowej</i>	ULSD	ultra low sulfur Diesel/ <i>olej napędowy o bardzo niskiej zawartości siarki</i>
FI	fuel injection/ <i>wtrysk paliwa</i>	VERT	Verification of Emission Reduction Technology/ <i>weryfikacja technologii zmniejszających emisję związków szkodliwych</i>
FID	flame ionization detector/ <i>analizator płomieniowo-jonizacyjny</i>		
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometer/ <i>analizator wykorzystujący zjawisko całkowitej absorpcji promieniowania podczerwonego</i>		

Bibliography/Literatura

- [1] Lemaire J. (AEEDA): NO_2 : A New Challenge ? 3. FAD, Dresden 10-11 November 2005.
- [2] Lemaire J.: How to Select Efficient Diesel Exhaust Emissions Control Strategies for Meeting Air Quality Targets in 2010? Österreichische Ingenieur- und Architekten-Zeitschrift (ÖIAZ), 152. Jg. Heft 1-3/2009, S. 40.
- [3] Czerwinski J., Pétermann J.-L., Comte P., Lemaire J., Mayer A.: Diesel $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$ Emissions – New Experiences and Challenges. SAE Technical Paper 2007-01-0321, Detroit, April 2007.
- [4] Carslaw D.: Evidence of an Increasing NO_2/NO_x Emissions Ratio from Road Traffic Emissions. University of Leeds, Atm. Envir. 39 (2005) 4793-4802.
- [5] Kessler C. and al.: Estimation of NO_2/NO_x Relations with Traffic in Baden-Württemberg from 1995 to 2005. Poster at 2nd Conference Environment & Transport 12-14 June, 2006, Reims, proceedings n°2, pages 101 to 105, AVISO GmbH.
- [6] Emmenegger L. and al.: Emissions Measurements on CRT-Equipped City Buses on Chassis Dynamometer. EMPA report 411289/2, August 2004.
- [7] Frank W., Hühwohl G, Maurer B.: SCR-Technologie für Nutzfahrzeuge. Purem Abgassysteme GmbH, MTZ 9/2004, S. 632.
- [8] Jacob E., Müller R., Scheeder A., Cartus T., Dreisbach R., Mai H.-P., Paulus M., Spengler J.: High Performance SCR Catalyst System: Elements to Guarantee the Lowest Emissions of NO_x . 27. Internationales Wiener Motorensymposium 2006. Bd.2.
- [9] Pischinger S., Körfer T., Wiartalla A., Schnitzler J., Tomazic D., Tatur M.: Combined Particulate Matter and NO_x Aftertreatment Systems for Stringent Emission Standards. SAE Techn. Paper 2007-01-1128.
- [10] Hosoya M., Kawada Y., Sato S., Shimoda M.: The Study of NO_x and PM Reduction Using Urea Selective Catalytic Reduction System for Heavy Duty Diesel Engine. SAE Techn. Paper 2007-01-1576.
- [11] Görsmann C.: Retrofit SCRT® – A retrofit system for the simultaneous reduction of carbon monoxide, hydrocarbon, soot particulate and oxides of nitrogen emissions from commercial vehicles, 4. FAD – Konferenz, Dresden, Nov. 2006, p. 155.
- [12] Czerwinski J., Zimmerli Y., Mayer A., Heeb N., Lemaire J., D'Urbano G., Bunge R.: Testing of Combined DPF+SCR Systems for HD_retrofitting VERTdePN. SAE Techn. Paper 2009-01-0284.
- [13] Spruk P. C., Frantz S., Schütze F.-W., Noack H.-D., Müller W.: NO_2 Formation on the DOC/DPF System – a System Thought. UMICORE, 6th International Exhaust Gas and Particulate Emissions Forum, AVL, Ludwigsburg, Germany, March 2010.
- [14] Zelenka-Eicher B., Wirth F., Zelenka P.: Auslegung von DPF-Systemen für die Nachrüstung im Hinblick auf NO_2 -Emissionen. Twintec, VDI-Fachkonferenz „Abgasnachbehandlungssysteme 2010“, Stuttgart-Bad Cannstatt, Dezember 2010.
- [15] Lanzerath P., Traebert A., Massner A., Gärtner U.: Effects of Catalyst Deactivation on the Performance of Exhaust After-Treatment Systems in Commercial Vehicles. Daimler AG. 19. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik 2010. Band 1, p. 491.

Andreas Mayer, PhD. – Technik Thermische Maschinen (TTM), Switzerland.

Dr. Andreas Mayer – Instytut Termodynamicznej Techniki Maszyn (TTM), Szwajcaria.

e-mail: ttm.a.mayer@bluewin.ch



Prof. Jan Czerwiński, DEng. – Laboratorium for IC-Engines and Exhaust Gas Control, University of Applied Sciences Biel-Bienne, Switzerland.

Prof. dr Jan Czerwiński – Laboratorium Silników Spalinowych i Emisji Spalin, Uniwersytet Nauk Stosowanych w Biel-Bienne, Szwajcaria.

e-mail: jan.czerwinski@bfh.ch



Paul Zelenka, PhD. – VERT Association, Austria.

Paul Zelenka – Stowarzyszenie VERT (Weryfikacja Technologii Zmniejszających Emisję Związków Szkodliwych), Austria

e-mail: office@vert-certification.eu

