

## A comparative analysis of platinum and oxide-based catalytic converters in terms of $\text{NO}_x$ reduction with ammonia

The paper presents a comparison of the catalytic properties of two types of catalytic converters (containing platinum and oxide active coatings) in the aspect of a reduction of nitric oxides with ammonia. The tests were performed for three concentrations of ammonia in the exhaust gases of a diesel engine. The work contains images of the topography of the active surface of the catalytic converters and the results of its physical and chemical analysis. The changes of the conversion rates of the nitric oxides have also been presented in the converter temperature range from 150 to 550 °C along with the results of calculations of the shares of  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}_x$  for all analyzed concentrations of ammonia in the exhaust gases.

Key words: combustion engine, catalytic converters, selective catalytic reduction, nitric oxides, air pollution

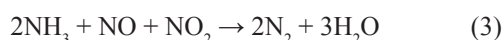
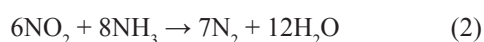
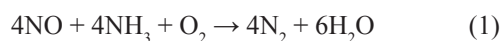
### Analiza porównawcza reaktorów z katalizatorem platynowym i tlenkowym w procesie redukcji $\text{NO}_x$ amoniakiem

W artykule przedstawiono porównanie właściwości katalitycznych dwóch rodzajów reaktorów katalitycznych z warstwami aktywnymi: platynową i tlenkową w aspekcie redukcji tlenków azotu za pośrednictwem amoniaku. Badania przeprowadzono przy trzech wartościach stężeń amoniaku w gazach spalinowych silnika o zapłonie samoczynnym. Praca zawiera obrazy topografii powierzchni aktywnej reaktorów oraz wyniki jej analizy fizyko-chemicznej. Przedstawiono także zmiany konwersji tlenków azotu w zakresie temperatur pracy reaktorów od 150 do 550 °C oraz wyniki obliczeń udziałów  $\text{NO}_2$  w  $\text{NO}_x$  dla wszystkich analizowanych wartości stężeń amoniaku w gazach spalinowych.

Słowa kluczowe: silniki spalinowe, reaktory katalityczne, redukcja selektywna, tlenki azotu, zanieczyszczenie powietrza

#### 1. Introduction

In diesel engines one of the most important issues in terms of environment protection is to ensure the  $\text{NO}_x$  emission levels to comply with the Euro 5 standard and Euro 6 in the future. One of the solutions to this problem is the application of selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  in diesel engines. Currently, the most frequently applied system in diesel engines is selective catalytic reduction with the use of ammonia  $\text{NH}_3$ -SCR ( $\text{NH}_3$  – *Selective Catalytic Reduction*) [1 – 3]. The reactions of reduction of NO and  $\text{NO}_2$  occurring on the active surface of the converters are described by relations [3]:



In commercial solutions regarding the said system the most frequently applied catalytic converters are oxide-based converters such as:  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  [4 – 6]. The worldwide-conducted research has shown, however, that these converters can reach high  $\text{NO}_x$  conversion efficiency only at higher temperatures of the catalytic process [7] and it is a problem to reduce the  $\text{NO}_x$  concentration in the temperature range of 150 – 250 °C. This is an important issue particularly for

#### 1. Wstęp

W odniesieniu do silników o zapłonie samoczynnym jednym z najważniejszych zagadnień w aspekcie ochrony środowiska naturalnego jest zapewnienie, w pojazdach wyposażonych we wspomniany typ silników, poziomów emisji tlenków azotu obowiązujących w normie Euro 5 oraz w przyszłości Euro 6. Jednym z rozwiązań tego problemu jest zastosowanie w pojazdach wyposażonych w silniki o zapłonie samoczynnym układów selektywnej katalitycznej redukcji  $\text{NO}_x$ . Obecnie najczęściej stosowanym układem w omawianym typie pojazdów jest układ selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem  $\text{NH}_3$ -SCR ( $\text{NH}_3$  – *Selective Catalytic Reduction*) [1 – 3]. Reakcje redukcji NO oraz  $\text{NO}_2$  zachodzące na powierzchni aktywnej reaktorów tego typu opisują zależności (1) – (3) [3].

W rozwiązaniach komercyjnych tego typu układów najczęściej stosowanymi reaktorami katalitycznymi są reaktory tlenkowe, np.:  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  [4 – 6]. Prowadzone na świecie badania wykazały jednak, że reaktory te osiągają wysokie poziomy konwersji  $\text{NO}_x$  dopiero w wyższych temperaturach procesu katalitycznego [7]; problemem jest natomiast obniżenie stężenia  $\text{NO}_x$  w przedziale temperatur 150 – 250 °C. Jest to zagadnienie szczególnie ważne w odniesieniu do samochodów osobowych, gdzie ich warunki eksploatacji, szczególnie w trybie jazdy miejskiej, nie pozwalają uzyskać spalin o temperaturach przekraczających 250 °C. Wtedy spaliny opuszczające silnik nie są w stanie

passenger vehicles whose operating conditions (urban driving cycles) do not generate exhaust gases of temperatures exceeding 250 °C. Hence, the exhaust gases leaving the engine do not heat up and maintain the temperature of the converter on the level ensuring its efficient operation. A solution to this problem could be the application of a catalytic converter that uses platinum as the catalyst. The results of investigations on the reduction process of  $\text{NO}_x$  with ammonia have shown that platinum-based converters reach high  $\text{NO}_x$  conversion rates at much lower temperatures than it is in the case of active oxide layers [8 – 10].

The aim of this work is to compare to research models of catalytic converters of the  $\text{NH}_3$ -SCR system in the aspect of their ability to convert  $\text{NO}_x$ . One of the converters was a specially prepared platinum-based catalytic converter and the other was a serially manufactured oxide-based converter.

## 2. Research catalytic converters

For the tests two models of catalytic converters were used. Both were made in a cylindrical form of the dimensions: diameter  $\Phi = 42$  mm and length  $l = 90$  mm. The images of the cylinders have been shown in Fig. 1. The composition of the active layers and the construction of the monoliths were as follows:

- the platinum-based converter was built on a substrate made from a steel foil of the cell density of 400 cpsi (cps – *cells per square inch*). On the substrate a washcoat was applied of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the amount of 47 g/dm<sup>3</sup> and then it was impregnated with platinum in the amount of 2.5 g/dm<sup>3</sup>,
- the oxide-based catalytic converter was cut out of a  $\text{NH}_3$ -SCR system that is serially manufactured and fitted in heavy-duty vehicles. The converter monolith was made from cordierite ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) and the cell density was 300 cpsi. A detailed chemical composition of the active layer of this converter was not known and was determined based on physical and chemical analyses.

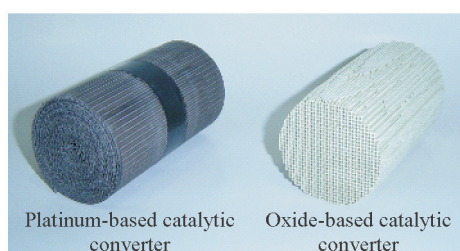


Fig. 1. Models of catalytic converters  
Rys. 1. Modele reaktorów badawczych

The active layers of both converters were subjected to physical and chemical tests using SEM (*Scanning Electron Microscope*). Figure 2 presents the images of the topography of the surface of both tested catalytic converters enhanced 5000 times and the results of local analysis of the chemical composition of the active layers.

From the obtained results (Fig. 3) in the case of the platinum-based catalytic converter the catalyst is platinum (Pt) and the washcoat is  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Analyzing the results for the

nagrząć i utrzymywać temperatury reaktora katalitycznego w zakresie jego skutecznej pracy. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie reaktora, w którym jako katalizator zastosowano platynę. Wyniki badań prowadzonych nad procesem redukcji  $\text{NO}_x$  amoniakiem pokazały, że reaktory z katalizatorem platynowym osiągają wysokie poziomy konwersji  $\text{NO}_x$  w znacznie niższych temperaturach niż z aktywnymi warstwami tlenkowymi [8 – 10].

Celem niniejszej pracy jest porównanie dwóch modeli badawczych reaktorów katalitycznych systemu  $\text{NH}_3$ -SCR w aspekcie ich zdolności do konwersji tlenków azotu. Jednym z reaktorów był specjalnie przygotowany reaktor z katalizatorem platynowym, natomiast jako drugi zastosowano pochodzący z produkcji seryjnej reaktor z katalizatorem tlenkowym.

## 2. Reaktory badawcze

Do badań zastosowano dwa modele reaktorów badawczych wykonane w postaci walca o wymiarach: średnica  $\Phi = 42$  mm i długość  $l = 90$  mm, których zdjęcie przedstawiono na rysunku 1. Skład warstw aktywnych i budowa monolitów reaktorów były następujące:

- reaktor z katalizatorem platynowym zbudowano na nośniku zwiniętym z folii stalowej o gęstości upakowania kanalików 400 cpsi (cps – *cells per square inch*). Na nośnik reaktora naniesiono warstwę pośrednią w postaci tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 47 g/dm<sup>3</sup>, a następnie był on impregnowany platyną w ilości 2,5 g/dm<sup>3</sup>,
- reaktor z katalizatorem tlenkowym wycięto z wkładu reaktora systemu  $\text{NH}_3$ -SCR seryjnie produkowanego, montowanego w samochodach ciężarowych. Monolit reaktora został wykonany z kordierytu ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), a gęstość upakowania kanalików wynosiła 300 cpsi. Dokładny skład chemiczny warstwy aktywnej tego reaktora nie był znany i został określony na podstawie badań fizykochemicznych.

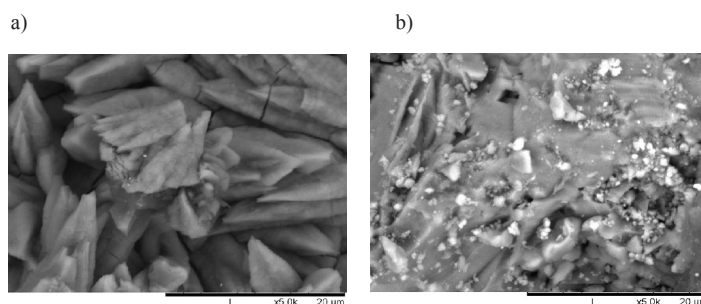


Fig. 2. Topography of the active surface enhanced 5000x times for the converters with: a) platinum-based catalyst, b) oxide-based catalyst

Rys. 2. Topografia powierzchni aktywnej w powiększeniu 5000x dla reaktorów z katalizatorem: a) platynowym, b) tlenkowym

Powierzchnie aktywne obu reaktorów poddano badaniom fizykochemicznym z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (*Scanning Electron Microscope*). Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia topografii powierzchni obu badanych reaktorów w powiększeniu 5000

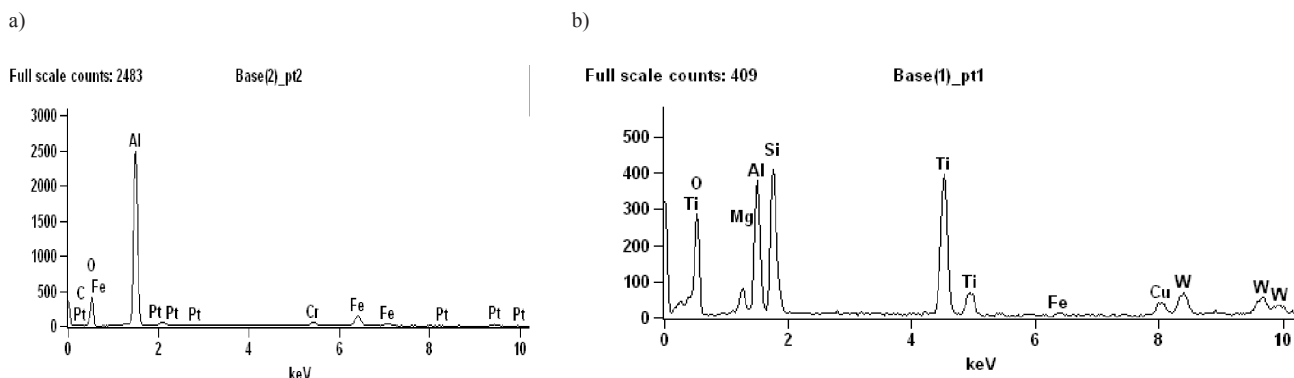


Fig. 3. The results of the local microanalysis of the chemical composition of the active layers of the converters: a) platinum-based, b) oxide-based  
Rys. 3. Wyniki mikroanalizy punktowej składu chemicznego warstw aktywnych dla reaktora z katalizatorem: a) platynowym, b) tlenkowym

oxide-based catalytic converter the main catalyst is  $\text{TiO}_2$  and most probably  $\text{WO}_3$ . The other compounds visible in the spectrum for both converters most likely come from the steel layer of the platinum and ceramic monolith of the oxide-based converter.

### 3. Test stand and test procedure

In order to carry out the tests the authors built a test stand shown in Fig. 4. The Perkins 1104-C engine was used as the exhaust gas generator. During the measurements the engine operated at a constant speed of  $n = 1400$  rpm and a constant

razę oraz wyniki punktowej analizy składu chemicznego warstw aktywnych.

Z uzyskanych rezultatów badań (rys. 3) wynika, że w odniesieniu do reaktora z katalizatorem platynowym jednym związkiem katalitycznym jest platyna (Pt), a jako warstwa pośrednia tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Rozpatrując wyniki uzyskane dla reaktora z katalizatorem tlenkowym, można zauważyć, że głównym związkiem katalitycznym jest tlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) oraz przypuszczalnie trójtlenek wolframu ( $\text{WO}_3$ ). Pozostałe związki widoczne na widmach obu reaktorów pochodzą najprawdopodobniej ze stalowej warstwy monolitu reaktora platynowego i ceramicznej reaktora tlenkowego.

### 3. Stanowisko badawcze i procedura badań

W celu przeprowadzenia badań zbudowano stanowisko badawcze przedstawione na rysunku 4. Jako generator spalin użyto silnika Perkins 1104-C. Podczas pomiarów silnik pracował ze stałą prędkością obrotową wynoszącą  $n = 1400$  obr/min przy stałym obciążeniu równym  $M_e = 200$  Nm. Ze względu na to, że w procesie redukcji tlenków azotu amoniakiem zachodzą jednocześnie reakcje redukcji  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  (zgodnie z równaniami (1) – (3)), w układzie wylotowym silnika zamontowany został reaktor utleniający OC (Oxidation Catalyst).

Zadaniem tego reaktora było utlenienie części  $\text{NO}$  obecnych w dużej ilości w gazach spalinowych do  $\text{NO}_2$ . Stopień konwersji  $\text{NO}$  do  $\text{NO}_2$  wynosił w tych warunkach pracy silnika 37%. Za reaktorem utleniającym znajdowała się dysza, którą doprowadzano do gazów spalinowych silnika amoniak o odpowiednim stężeniu. W celu uniknięcia niepożądanego zjawiska łączenia się amoniaku z wodą (two-

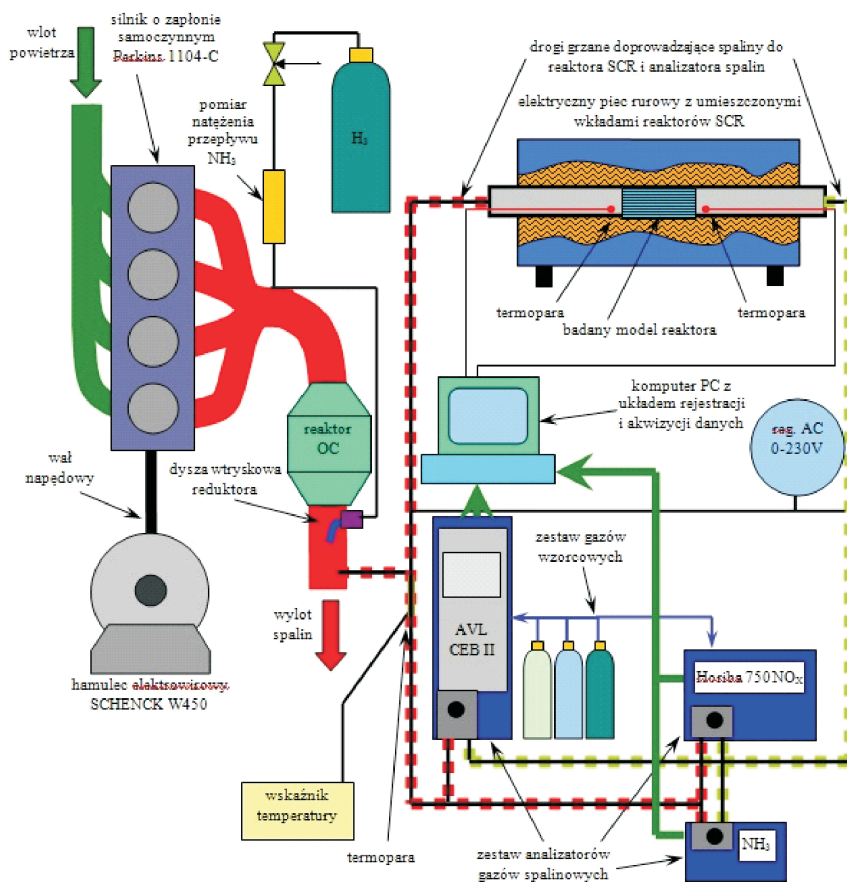


Fig. 4. Schematics of the test stand

Rys. 4. Schemat blokowy stanowiska badawczego



load  $Me = 200$  Nm. Because during the  $NO_x$  reduction process with ammonia also the reactions of reduction of NO and  $NO_2$  occur (as in the (1) – (3) equations) in the engine exhaust systems an oxidation catalyst (*Oxidation Catalyst*) was fitted as well.

The task of this catalytic converter was to oxidize a part of NO contained in the exhaust gases to  $NO_2$ . The level of conversion of NO to  $NO_2$  was 37% under these conditions of engine operation. Downstream the oxycat there was a nozzle through which the ammonia of proper concentration was fed to the exhaust gases. In order to avoid the unwanted phenomenon of bonding of ammonia with water (formation of ammonia water) the  $NH_3$  dosage to the exhaust system was done as all the elements of the measurement chains through which the gases flew were warmed up to the temperature of above 100 °C. The flow rate of the ammonia was adjusted in the range of 240 – 400 ppm through a rotameter and its concentration in the exhaust gases was controlled through the GFM 430 analyzer. The exhaust gases containing ammonia were directed to the exhaust analyzers where the concentrations of the individual exhaust gas components were recorded. In the subsequent stage of the measurements the exhaust gases were directed through heated lines to the electric pipe heater PR 90/1100K where the models of the converters were placed. The electronic heater controller precisely set and adjusted the temperature of the catalytic process. The tests were conducted in the temperature range of 150 – 550 °C. Past the heater the exhaust gases were again directed to the analyzers where the concentrations of the exhaust components were recorded on a continuous basis. At the same time through thermocouples located upstream and downstream the tested catalytic converters the temperature of the exhaust gases was measured at the inlet and outlet of the devices. On this basis an instantaneous temperature of the catalytic process was determined. During the tests in order to determine the secondary emission of  $NH_3$  at selected temperatures of the catalytic conversion the concentrations of ammonia were recorded at the outlet of the devices.

#### 4. Results

The concentrations of  $NO_x$  and  $NO_2$  during the tests enabled calculating of the instantaneous values of the conversion rates of  $NO_x$  and the share of  $NO_2$  in  $NO_x$  as a function of the converter operating temperature. The measured concentrations of  $NH_3$  past the converters served to determine the secondary emission rate of this compound also as a function of temperature of the catalytic process. In Figs 5 – 7 the comparison of the conversion changes of  $NO_x$  has been presented for both tested converters at the ammonia concentrations in the exhaust gases fed to the converter amounting to 240, 320 and 400 ppm respectively, which corresponded to the value of the  $NH_3$  share against  $NO_x$  0.5; 0.65 and 0.8. In the graphs additionally  $NH_3$  slip during the tests was marked.

The following symbols have been adopted for the characteristic parameters of operation of the tested catalytic converters shown in Fig. 5:  $T_{50Pt}$  – conversion temperature 50% of the platinum-based converter,  $\Delta T_{50Pt}$  – conversion temperature window 50% of the platinum-based converter,  $k_{maxPt}$

– rzenie wody amoniakalnej) dozowanie  $NH_3$  do układu wylotowego silnika odbywało się w momencie rozgrzania wszystkich elementów torów pomiarowych, przez które przepływały gazy spalinowe, do temperatury powyżej 100 °C. Natężenie przepływu amoniaku było regulowane w zakresie 240 – 400 ppm za pomocą rotametu, a jego stężenie w gazach spalinowych kontrolowano za pomocą analizatora GFM 430. Gazy spalinowe zawierające w swoim składzie amoniak były kierowane do zestawu analizatorów spalin, w których rejestrowano stężenia poszczególnych związków toksycznych. W kolejnym etapie pomiarów spaliny kierowane były za pomocą grzanych dróg gazowych do elektrycznego pieca rurowego PR 90/1100K, w którym umieszczane były modele reaktorów badawczych. Elektroniczny sterownik pieca pozwalał na zadawanie i precyzyjną regulację temperatury procesu katalitycznego. Badania prowadzone były w zakresie temperatur 150 – 550 °C. Po opuszczeniu pieca spaliny były kierowane ponownie do analizatorów spalin, gdzie w sposób ciągły rejestrowane były stężenia związków toksycznych. Jednocześnie za pomocą termopar umieszczonych przed i za badanym reaktorem katalitycznym dokonywano pomiaru i rejestracji temperatur gazów spalinowych na wlocie i wylocie reaktora. Na tej podstawie wyznaczana była chwilowa temperatura procesu katalitycznego. Podczas pomiarów w celu wyznaczenia wtórnej emisji  $NH_3$ , w wybranych temperaturach konwersji katalitycznej, rejestrowano stężenia amoniaku na wylocie badanych reaktorów.

#### 4. Wyniki badań

Zarejestrowane podczas badań wartości stężeń  $NO_x$  i  $NO_2$  pozwoliły na obliczenie wartości chwilowych konwersji  $NO_x$  oraz udziału  $NO_2$  w  $NO_x$  w funkcji temperatury pracy reaktorów. Zmierzone wartości stężeń  $NH_3$  za reaktorami posłużyły do określenia stopnia wtórnej emisji tego związku również w funkcji temperatury procesu katalitycznego. Na rysunkach 5 – 7 przedstawiono porównanie zmian konwersji  $NO_x$  dla obu badanych reaktorów przy stężeniu amoniaku w gazach spalinowych doprowadzanych na wlot reaktora wynoszących odpowiednio 240, 320 oraz 400 ppm, co odpowiadało wartościom udziału  $NH_3$  do  $NO_x$  wynoszącym kolejno 0,5; 0,65 oraz 0,8. Na wykresach naniesiono dodatkowo zmierzoną podczas badań ucieczkę  $NH_3$ .

Przyjęto następujące oznaczenia charakterystycznych parametrów pracy badanych reaktorów wyszczególnione na rysunku 5:  $T_{50Pt}$  – temperatura konwersji 50% reaktora platynowego,  $\Delta T_{50Pt}$  – okno temperaturowe konwersji 50% reaktora platynowego,  $k_{maxPt}$  – maksymalny uzyskany poziom konwersji w reaktorze platynowym,  $T_{maxPt}$  – temperatura występowania maksymalnego poziomu konwersji w reaktorze platynowym.

Przyjęto następujące oznaczenia charakterystycznych parametrów pracy badanych reaktorów wyszczególnione na rysunku 6:  $T_{50Pt}$  – temperatura konwersji 50% reaktora platynowego,  $T_{50T}$  – temperatura konwersji 50% reaktora tlenkowego,  $\Delta T_{50Pt}$  – okno temperaturowe konwersji 50% reaktora platynowego,  $\Delta T_{50T}$  – okno temperaturowe konwersji 50% reaktora tlenkowego,  $k_{maxPt}$  – maksymalny uzyskany po-

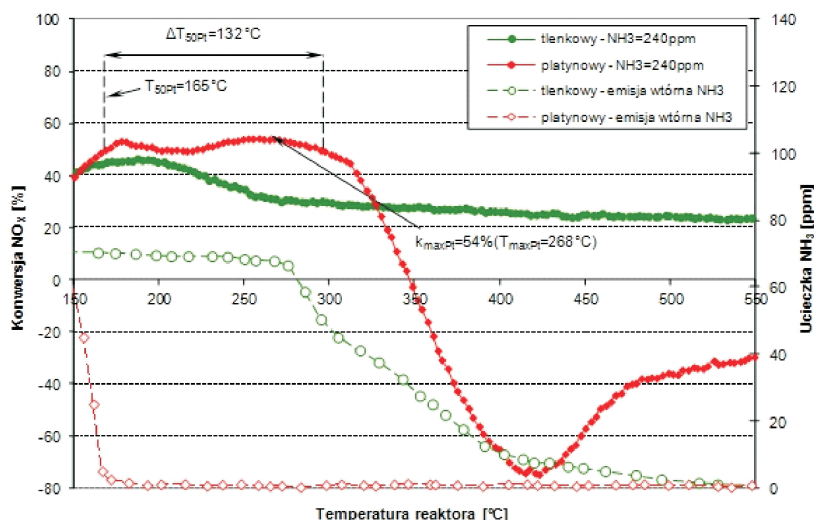


Fig. 5. Changes of  $\text{NO}_x$  conversion rates and the secondary  $\text{NH}_3$  emission downstream the platinum and oxide-based converters at the  $\text{NH}_3$  concentration of 240 ppm at the inlet to the devices

Rys. 5. Zmiany konwersji  $\text{NO}_x$  oraz wtórna emisja  $\text{NH}_3$  za reaktorem z katalizatorem platynowym i tlenkowym przy stężeniu  $\text{NH}_3$  na wlocie do reaktorów wynoszącym 240 ppm

– maximum conversion rate obtained in the platinum-based converter,  $T_{\text{maxPt}}$  – temperature of occurrence of the maximum conversion rate in the platinum-based converter.

The following symbols have been adopted for the characteristic parameters of operation of the tested catalytic converters shown in Fig. 6:  $T_{50\text{Pt}}$  – conversion temperature 50% of the platinum-based converter,  $T_{50\text{T}}$  – conversion temperature 50% of the oxide-based converter,  $\Delta T_{50\text{Pt}}$  – conversion temperature window 50% of the platinum-based converter,  $\Delta T_{50\text{T}}$  – conversion temperature window 50% of the oxide-based converter,  $k_{\text{maxPt}}$  – maximum obtained conversion rate in the platinum-based converter,  $k_{\text{maxT}}$  – maximum obtained conversion rate in the oxide-based converter,  $T_{\text{maxPt}}$  – temperature of occurrence of the maximum conversion rate in the platinum-based converter,  $T_{\text{maxT}}$  – temperature of occurrence of the maximum conversion rate in the oxide-based converter.

The symbols of the characteristic operating parameters of the catalytic converters marked in Fig. 7 are analogical to the ones shown in Fig. 6.

From the obtained results of the conversion we can clearly see that the growth in the concentration of the solution of ammonia at the inlet to both the platinum and oxide-based catalytic converters results in a growth of the  $\text{NO}_x$  conversion rate. Observing the obtained results we can assume that the platinum catalyst has higher  $\text{NO}_x$  conversion rates only at temperatures up to 300 °C as compared to the oxide-based catalyst. In temperatures above 350 °C in the platinum-based catalytic converter occurs an unwanted phenomenon of secondary  $\text{NO}_x$  emission. The advantage of

ziom konwersji w reaktorze platynowym,  $k_{\text{maxT}}$  – maksymalny uzyskany poziom konwersji w reaktorze tlenkowym,  $T_{\text{maxPt}}$  – temperatura występowania maksymalnego poziomu konwersji w reaktorze platynowym,  $T_{\text{maxT}}$  – temperatura występowania maksymalnego poziomu konwersji w reaktorze tlenkowym.

Oznaczenia charakterystycznych parametrów pracy reaktorów zaznaczone na rysunku 7 są analogiczne do przedstawionych na rysunku 6.

Z otrzymanych wyników konwersji widać wyraźnie, że wzrost stężenia rozтворu amoniaku na wlocie zarówno do reaktora z katalizatorem platynowym, jak i tlenkowym powoduje wzrost konwersji  $\text{NO}_x$ . Obserwując uzyskane wyniki, można uznać, że reaktor z katalizatorem platynowym tylko w zakresie niskich temperatur, tj. do 300 °C uzyskuje wyższe poziomy konwersji tlenków azotu w stosunku do reaktora z katalizatorem tlenkowym. W

temperaturach powyżej 350 °C w reaktorze z katalizatorem platynowym występuje niepożądane zjawisko wtórnej emisji  $\text{NO}_x$ . Zaletą tego reaktora jest jego skuteczne utlenianie amoniaku obecnego w gazach spalinowych już od najniższych temperatur konwersji katalitycznej. Reaktor z katalizatorem tlenkowym wykazywał znacznie gorsze właściwości obniżania wtórnej emisji  $\text{NH}_3$  w stosunku do reaktora z katalizatorem platynowym.

W celu określenia właściwości katalitycznych badanych reaktorów w odniesieniu do ich wpływu na przemiany tlenków azotu w trakcie procesu redukcji  $\text{NO}_x$  obliczono udziały  $\text{NO}_2$  w  $\text{NO}_x$  w funkcji temperatury procesu katalitycznego dla trzech analizowanych stężeń amoniaku. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 8.

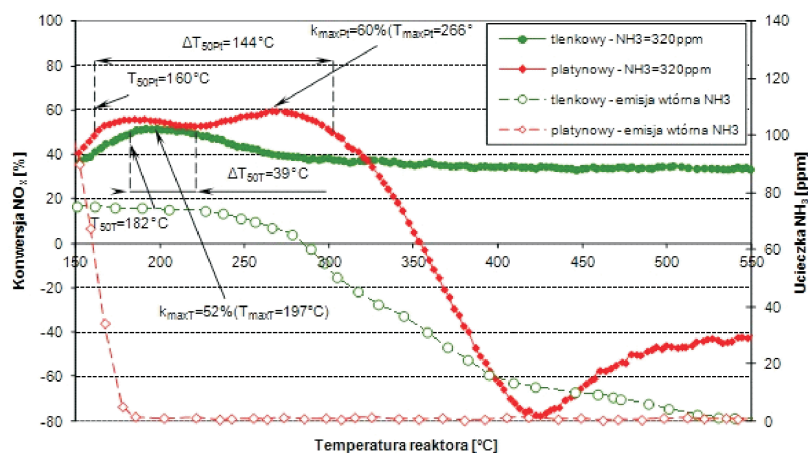


Fig. 6. Changes of  $\text{NO}_x$  conversion rates and the secondary  $\text{NH}_3$  emission downstream the platinum and oxide-based converters at the  $\text{NH}_3$  concentration of 320 ppm at the inlet to the devices

Rys. 6. Zmiany konwersji  $\text{NO}_x$  oraz wtórna emisja  $\text{NH}_3$  za reaktorem z katalizatorem platynowym i tlenkowym przy stężeniu  $\text{NH}_3$  na wlocie do reaktorów wynoszącym 320 ppm

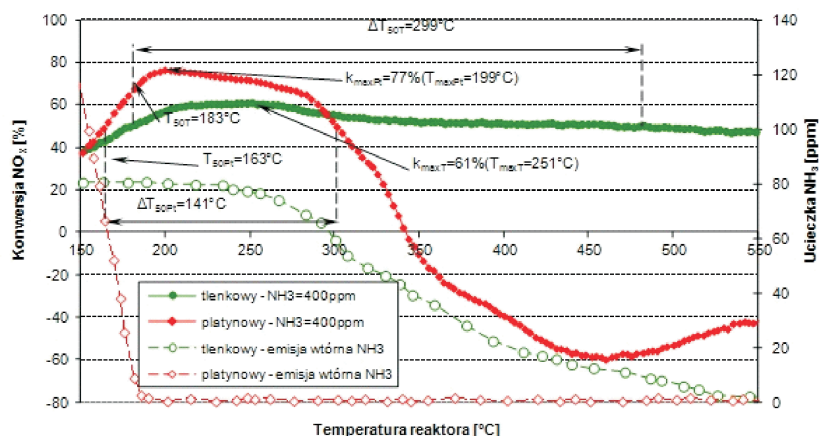


Fig. 7. Changes of  $\text{NO}_x$  conversion rates and the secondary  $\text{NH}_3$  emission downstream the platinum and oxide-based converters at the  $\text{NH}_3$  concentration of 400 ppm at the inlet to the devices

Rys. 7. Zmiany konwersji  $\text{NO}_x$  oraz wtórna emisja  $\text{NH}_3$  za reaktorem z katalizatorem platynowym i tlenkowym przy stężeniu  $\text{NH}_3$  na wlocie do reaktorów wynoszącym 400 ppm

this catalytic converter is its efficient oxidation of ammonia present in the exhaust gases already at the lowest temperatures at which the catalytic conversion begins. The oxide-based catalytic converter has shown much worse capability of the reduction of the secondary  $\text{NH}_3$  emission as compared to the platinum-based catalytic converter.

In order to determine the catalytic properties of the tested converters in relation to their influence on the nitric oxides conversion in the process of  $\text{NO}_x$  reduction the shares of  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}_x$  were calculated as a function of temperature of the catalytic process for three analyzed ammonia concentrations. The obtained results have been presented in Fig. 8.

The results of the calculations of the  $\text{NO}_2$  share in  $\text{NO}_x$  as presented in the graph above show that in the case of the platinum-based catalytic converter there occurs a significant growth of the  $\text{NO}_2$  concentration at the outlet and reaches a maximum at the temperature of 350 °C. The concentration of  $\text{NO}_2$  grows along the concentration of  $\text{NH}_3$  at the converter inlet (maximum share of  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}_x$  was 82% at the temperature of 344 °C for the concentration of  $\text{NH}_3 = 400$  ppm). In this type of converter occur both the reduction of  $\text{NO}_x$  through ammonia (presumably as a result of the reaction described with relation 1) and the unwanted oxidation of  $\text{NO}$  to  $\text{NO}_2$ . Such a phenomenon does not occur in the second SCR converter. In this case the growth in the concentration of  $\text{NH}_3$  at the inlet to the converter results in a reduction of the  $\text{NO}_2$  concentration at its outlet. In Fig. 8 we can observe that in the temperature range of 220 – 320 °C i.e. the maximum  $\text{NO}_x$  conversion temperatures for this converter in the exhaust gases  $\text{NO}_2$  (at maximum  $\text{NH}_3$  dosage) is not present. We can thus assume that in the converter of this type occur

Wyniki obliczeń udziału  $\text{NO}_2$  w  $\text{NO}_x$  przedstawione na wykresie (rys. 8) pokazują, że w przypadku reaktora z katalizatorem platynowym występuje znaczny wzrost stężenia  $\text{NO}_2$  na jego wylocie i osiąga maksimum w temperaturze 350 °C. Stężenie  $\text{NO}_2$  rośnie wraz ze wzrostem stężenia  $\text{NH}_3$  na wlocie reaktora (maksymalny udział  $\text{NO}_2$  w  $\text{NO}_x$  wynosił 82% w temperaturze 344 °C dla stężenia  $\text{NH}_3 = 400$  ppm). W reaktorze tego typu występuje zarówno zjawisko redukcji  $\text{NO}_x$  za pośrednictwem amoniaku (przypuszczalnie głównie w wyniku reakcji opisanej zależnością 1), jak również niekorzystna reakcja utleniania  $\text{NO}$  do  $\text{NO}_2$ . Zjawisko takie nie występuje w drugim badanym reaktorze systemu SCR. W tym przypadku wzrost stężenia  $\text{NH}_3$  na wlocie reaktora powoduje obniżenie stężenia  $\text{NO}_2$  na jego

wylocie. Na rysunku 8 zaobserwować można, że w zakresie temperatur 220–320 °C, tj. temperatur maksymalnych konwersji  $\text{NO}_x$  dla tego reaktora w gazach spalinowych nie występuje  $\text{NO}_2$  (przy maksymalnym dawkowaniu  $\text{NH}_3$ ). Można zatem założyć, że w reaktorze tego typu zachodzi redukcja zarówno  $\text{NO}$ , jak i  $\text{NO}_2$  (najprawdopodobniej zgodnie z zależnością 3). W tabeli 1 zestawiono najważniejsze charak-

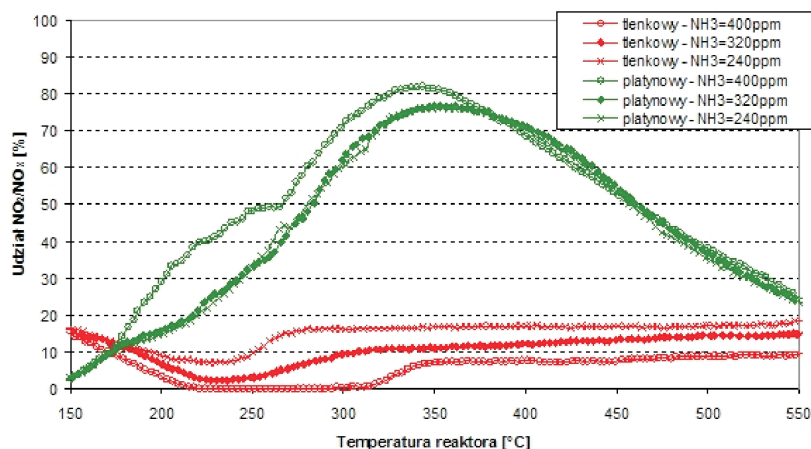


Fig. 8. Changes of the  $\text{NO}_2$  share in  $\text{NO}_x$  for the platinum and oxide-based converters at the  $\text{NH}_3$  concentrations of 240, 320 and 400 ppm at the inlet

Rys. 8. Zmiany udziału  $\text{NO}_2$  w  $\text{NO}_x$  dla reaktora z katalizatorem platynowym i tlenkowym przy stężeniach  $\text{NH}_3$  na wlocie do reaktorów wynoszących 240, 320 oraz 400 ppm

terystyczne parametry określające stopień oraz skuteczność konwersji  $\text{NO}_x$  w obu analizowanych przypadkach.

Oprócz wartości charakterystycznych naniesionych na rysunkach 5 – 7 w tabeli 1 zamieszczono dodatkowo wartości średniego udziału  $\text{NO}_2$  w  $\text{NO}_x$  ( $U_{\text{srNO}_2/\text{NO}_x}$ ) oraz średnie wartości wtórnej emisji  $\text{NH}_3$  ( $S_{\text{srNH}_3}$ ) liczone dla całego przedziału analizowanych temperatur konwersji katalitycznych, tj. 150 – 550 °C.



Table 1. Characteristic operating parameters of the tested catalytic converters

Tabela 1. Charakterystyczne parametry pracy badanych reaktorów

	Platinum-based converter/ <i>reaktor platynowy</i>						Oxide-based converter/ <i>reaktor tlenkowy</i>					
Concentration of/ <i>stężenie NH<sub>3</sub></i>	T <sub>50Pt</sub>	ΔT <sub>50Pt</sub>	T <sub>maxPt</sub>	k <sub>maxPt</sub>	U <sub>srNO2/NOx</sub>	S <sub>srNH3</sub>	T <sub>50T</sub>	ΔT <sub>50T</sub>	T <sub>maxT</sub>	k <sub>maxT</sub>	U <sub>srNO2/NOx</sub>	S <sub>srNH3</sub>
ppm	°C	°C	°C	%	%	ppm	°C	°C	°C	%	%	ppm
240	165	132	268	54	44.2	4.1	–	–	–	–	15	34.2
320	160	144	266	60	45.5	9.5	182	39	197	52	10.5	38.6
400	163	141	199	77	50	14.1	183	299	251	61	5.5	43.1

both the reduction of NO and NO<sub>2</sub> (most likely according to relation 3). The table below lists all the characteristic parameters determining the rate and efficiency of the NO<sub>x</sub> conversion in both analyzed cases.

Beside the characteristic values put in Figures 5 – 7 in Table 1 the authors also presented the values of the average share of NO<sub>2</sub> in NO<sub>x</sub> (U<sub>srNO2/NOx</sub>) and the values of the average secondary emission of NH<sub>3</sub> (S<sub>srNH3</sub>) calculated for the whole range of analyzed catalytic conversion temperatures (150 – 550 °C).

## 5. Conclusions

Based on the results obtained during the investigations on the catalytic converters with platinum and oxide based active coatings of the NH<sub>3</sub>-SCR system the following conclusions have been drawn:

- increasing the NH<sub>3</sub> concentration at the inlet to the converter resulted in a growth of the maximum NO<sub>x</sub> conversion rate. The platinum-based catalytic converter obtained the best NO<sub>x</sub> conversion rates in all analyzed cases of NH<sub>3</sub> dosage and obtained the maximum conversion rate of this compound on the level of 77% in the temperature of 199 °C at the maximum analyzed dose of ammonia of 400 ppm. Under these operating conditions the oxide-based catalytic converter obtained the maximum NO<sub>x</sub> conversion rate on the level of 61% at the temperature of 251 °C,
- in relation to the platinum-based catalytic converter, increasing the concentration of NH<sub>3</sub> at the inlet resulted in a reduction of the NO<sub>x</sub> maximum conversion temperature, which was contrary to the oxide-based converter,
- increasing the concentration of ammonia at the inlet did not significantly influence the light-off for the NO<sub>x</sub> conversion that was 160 °C for the platinum-based catalytic converter and 180 °C for the oxide-based converter,
- the amount of NH<sub>3</sub> fed to the converter clearly influenced the temperature range of its efficient operation exclusively for the oxide-based catalytic converter where the temperature window 50% of the NO<sub>x</sub> conversion at NH<sub>3</sub> dosage on the level of 400 ppm was in the range 180 °C – 300 °C. For the platinum-based catalytic converter the value of this parameter was constant for all NH<sub>3</sub> dosage values and amounts to 140 °C,
- the platinum-based catalytic converter had better NO<sub>x</sub> conversion parameters only at lower conversion temperatures as compared to the oxide-based converter. Above the temperature of 300 °C the NO<sub>x</sub> conversion rate for

## 5. Wnioski

Na podstawie wyników uzyskanych podczas badań modeli reaktorów z powierzchniami aktywnymi platynową i tlenkową systemu NH<sub>3</sub>-SCR wysunięto następujące wnioski:

- zwiększanie stężenia NH<sub>3</sub> na wlocie do reaktorów powoduje wzrost maksymalnego poziomu konwersji NO<sub>x</sub>. Reaktor z katalizatorem platynowym uzyskuje najwyższe wartości konwersji NO<sub>x</sub> we wszystkich analizowanych przypadkach dawkowania NH<sub>3</sub> i uzyskuje maksymalną konwersję tego związku na poziomie 77% w temperaturze 199 °C przy maksymalnej analizowanej dawce amoniaku wynoszącej 400 ppm. W tych warunkach pracy reaktor z katalizatorem tlenkowym uzyskuje maksymalną konwersję NO<sub>x</sub> na poziomie 61% w temperaturze 251 °C,
- w odniesieniu do reaktora z katalizatorem platynowym zwiększanie stężenia NH<sub>3</sub> na jego wlocie powoduje obniżanie temperatury maksymalnej konwersji NO<sub>x</sub>, odwrotnie niż w odniesieniu do reaktora z katalizatorem tlenkowym,
- zwiększanie stężenia amoniaku na wlocie do reaktora nie wpływa w obu przypadkach znacząco na temperaturę rozpoczęcia skutecznej konwersji NO<sub>x</sub>, która wynosiła 160 °C dla reaktora z katalizatorem platynowym i 180 °C dla reaktora z katalizatorem tlenkowym,
- ilość NH<sub>3</sub> doprowadzanego do reaktora wpływa wyraźnie na zakres temperatur jego skutecznej pracy wyłącznie dla reaktora z katalizatorem tlenkowym, w którym okno temperaturowe 50% konwersji NO<sub>x</sub> przy dawkowaniu NH<sub>3</sub> na poziomie 400 ppm zawiera się w przedziale 180 °C – 300 °C. Dla reaktora z katalizatorem platynowym wartość tego parametru jest w przybliżeniu stała dla wszystkich wartości dawkowania NH<sub>3</sub> i wynosi 140 °C,
- reaktor z katalizatorem platynowym uzyskuje lepsze parametry konwersji NO<sub>x</sub> w stosunku do reaktora z katalizatorem tlenkowym jedynie w niższych temperaturach konwersji katalitycznej. Powyżej temperatury 300 °C poziom konwersji NO<sub>x</sub> dla tego reaktora spada poniżej poziomu konwersji uzyskiwanego dla reaktora z katalizatorem tlenkowym,
- w reaktorze z katalizatorem platynowym występuje negatywny proces tworzenia NO<sub>2</sub>, który nasila się wraz ze wzrostem stężenia NH<sub>3</sub> doprowadzanego do reaktora. Maksymalny poziom udziału NO<sub>2</sub> w NO<sub>x</sub> dla tego reaktora wyniósł 82% w temperaturze 344 °C, natomiast średnie

- this converter dropped below the level obtained for the oxide-based converter,
- in the platinum-based catalytic converter occurred a negative process of  $\text{NO}_2$  formation that intensified as the concentration of  $\text{NH}_3$  fed to the converter increased. The maximum share of  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}_x$  for this converter was 82% at the temperature of 344 °C and the average values of this parameter in the whole range of analyzed operating temperatures ( $U_{\text{srNO}_2/\text{NO}_x}$ ) were 44 – 50% and grew along the increase of the  $\text{NH}_3$  concentration. For the oxide-based catalytic converter the growth of the  $\text{NH}_3$  concentration resulted in a reduction of the share of  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}_x$ . In this case the average values of this share were from 5.5% for the maximum  $\text{NH}_3$  dose to 15% for the minimum dose,
  - for the platinum-based catalytic converter a highly efficient oxidation of residual  $\text{NH}_3$  was observed. A drop in the levels of secondary emission of  $\text{NH}_3$  to the values oscillating around 1 ppm were obtained for this catalytic converter already for the temperature of 175 °C and the average ammonia concentration at the outlet from the device ( $S_{\text{srNH}_3}$ ) in the whole range of the analyzed operating temperatures was 4 – 14 ppm. For the oxide-based catalytic converter a gradual drop in the concentration of  $\text{NH}_3$  at its outlet was observed for temperatures above 275 °C and the average values of the  $\text{NH}_3$  emission for the whole range of temperatures were 34 – 43 ppm.

- wartości tego parametru w całym zakresie analizowanych temperatur pracy reaktora ( $U_{\text{srNO}_2/\text{NO}_x}$ ) zawierały się w przedziale 44 – 50% i rosły wraz ze wzrostem stężenia  $\text{NH}_3$ . Dla reaktora z katalizatorem tlenkowym wzrost stężenia  $\text{NH}_3$  powoduje zmniejszenie udziału  $\text{NO}_2$  w  $\text{NO}_x$ . W tym przypadku średnie wartości tego udziału zawierały się w przedziale od 5,5% dla maksymalnej dawki  $\text{NH}_3$  do 15% dla dawki minimalnej,
- dla reaktora z katalizatorem platynowym zaobserwowano wysoce skuteczne utlenianie  $\text{NH}_3$  pozostałych w gazach spalinowych. Spadek poziomów emisji wtórnej  $\text{NH}_3$  do wartości oscylujących w granicach 1ppm uzyskano dla tego reaktora już w temperaturach 175 °C, a średni poziom stężenia amoniaku na wylocie reaktora ( $S_{\text{srNH}_3}$ ) w całym zakresie analizowanych temperatur jego pracy zawierał się w przedziale 4 – 14 ppm. Dla reaktora z katalizatorem tlenkowym stopniowy spadek stężenia  $\text{NH}_3$  na jego wylocie stwierdzono w temperaturach powyżej 275 °C, a średnie wartości wtórnej emisji  $\text{NH}_3$  dla całego zakresu temperaturowego zawierają się w przedziale 34 – 43 ppm.

Paper reviewed/Artykuł recenzowany

## Bibliography/Literatura

- [1] Frankle G., Held W., Hosp W., Knetech W., Hoffman L., Mathes R., Neufert R., Zurbig J.: 18 Internationales Wiener Motorensymposium Vol. 1, p. 365, Wien 1997.
- [2] Jacob E., Emmerling G., Doring A., Graf U., Harris M., Tillaart J.A.A., Hupfeld B.: 19 Internationales Wiener Motorensymposium Vol. 1, p. 366, Wien 1998.
- [3] Koebel M., Elsener M., Krocher O., Schar Ch., Rothlisberger R., Jaussi F., Mangold M.:  $\text{NO}_x$  reduction in the exhaust of mobile heavy-duty diesel engines by urea-SCR. Topics in Catalysis Vols 30/31, July 2004, p. 43-48.
- [4] Lambert Ch., Williams S., Carberry B., Koehler E., Tomazic D.: Urea SCR and CDPF System for a Tier 2 Light-Duty Truck. Aachener Kolloquium Fahrzeug und Motorentechnik 2006.
- [5] Gieshoff J.: Improved SCR Systems for Heavy Duty Applications. SAE Paper No. 2000-01-0189, SAE International, Warrendale, PA, 2000.
- [6] Janssen J.: Environmental Catalysis – Stationary Sources. in Handbook of Heterogeneous Catalysis. Ertl G., Wiley J., New York, p. 1636-1644, 1997.
- [7] Joon Hyun B., Sung Dae Y., In-Sik N., Young Sun M., Jong-Hwan L., Byong K.Ch., Se H.O.: Control of  $\text{NO}_x$  emissions from diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea. Topics in Catalysis Vols 30/31, July 2004, p. 37-42.
- [8] Kamela W., Kruczyński S., Orliński P., Wojs M.K.: Ocena wpływu ładunku platyny na redukcję  $\text{NO}_x$  w reaktorze  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów 1(87)/2012 ISSN 1642-347X, p. 197-204, Warszawa 2012.
- [9] Kamela W., Kruczyński S.: Ocena wpływu dawki amoniaku na poziom konwersji  $\text{NO}_x$  w platynowym reaktorze SCR. IX Konferencja Naukowo-Techniczna Logitrans 2012. Materiały na płycie CD Logistyka 3/2012. 2012.
- [10] Heck R.M.: Operating Characteristics and Commercial Operating Experience with High Temperature SCR  $\text{NO}_x$  Catalyst. Environmental Progress 13,4, p. 221-225, 1994.

Wojciech Kamela, MSc., Eng. – Assistant in the Faculty of Automotive and Construction Machinery Engineering at Warsaw University of Technology.

Mgr inż. Wojciech Kamela – asystent w Zakładzie Silników Spalinowych na Wydziale Samochodów i Maszyn Roboczych Politechniki Warszawskiej.

e-mail: [w.kamela@simr.pw.edu.pl](mailto:w.kamela@simr.pw.edu.pl)



Prof. Stanisław Kruczyński, DSc., DEng. – Professor in the Faculty of Automotive and Construction Machinery Engineering at Warsaw University of Technology.

Prof. nzw. dr hab. inż. Stanisław Kruczyński – kierownik Zakładu Silników Spalinowych na Wydziale Samochodów i Maszyn Roboczych Politechniki Warszawskiej.

e-mail: [skruczyn@simr.pw.edu.pl](mailto:skruczyn@simr.pw.edu.pl)

