



**Politechnika
Śląska**

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Instytut Techniki Ciepłej

Dyscyplina Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka

**Experimental and numerical research of the
selective catalytic reduction system for diesel engine cars**

Badania eksperymentalne i numeryczne selektywnej redukcji
katalitycznej dla samochodów z silnikiem o zapłonie samoczynnym

Poszerzone streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr inż. Damian Kurzydym

Promotor: Dr hab. inż. Zbigniew Żmudka, prof. PŚ

Gliwice, 2022

Spis treści

1	Wstęp	3
2	Uzasadnienie i motywacja wyboru tematu	4
3	Cele badań.....	4
4	Selektywna redukcja katalityczna jako przedmiot badań	5
5	Obecny status na temat katalizatora SCR i modelowania	7
5.1	Typy katalizatorów SCR	7
5.2	Problemy starzenia się, zatrucia i depozytu w katalizatorze SCR	9
5.3	Projektowanie i rozwój mikserów SCR	11
6	Metodologia i projektowanie badań	12
7	Badania eksperymentalne.....	16
7.1	Testy przepływu w warunkach laboratoryjnych	16
7.2	Testy przepływowe redukcji NO _x w warunkach laboratoryjnych.....	18
7.3	Analiza chemiczna katalizatora SCR	24
7.4	Inżynieria odwrotna dla modelowania CAD.....	24
8	Badania numeryczne.....	25
8.1	Wyniki symulacji dla modelu osiowosymetrycznego 2D.....	25
8.2	Wyniki symulacji dla modelu 3D podczas przepływu zimnego	26
8.3	Wyniki symulacji dla modelu 3D podczas przepływu gorącego	27
8.4	Wyniki symulacji dla ulepszanego miksera.....	29
9	Walidacja wyników dla modelu 2D i 3D	30
10	Wyniki testów emisji w certyfikowanym laboratorium.....	34
11	Podsumowanie i wnioski.....	40
	Bibliografia	42

1 Wstęp

Silniki o zapłonie samoczynnym są szeroko stosowane w maszynach pozadrogowych, statkach, samochodach ciężarowych, pojazdach lekkich i samochodach pasażerskich. Silniki te, wykazały się dużą trwałością i są szczególnie stosowane w transporcie dalekobieżnym. Głównie ze względu na lepszą oszczędność paliwa, dużą moc wyjściową (moment obrotowy) i niższą emisję dwutlenku węgla w porównaniu do silników o zapłonie iskrowym. Jednakże silniki wysokoprężne wytwarzają wyższe emisje tlenków azotu (NO_x) oraz cząstek stałych (PM). Emisja tych gazów ma negatywny wpływ na zdrowie człowieka i środowisko. Przewiduje się, że populacja pojazdów wzrośnie o blisko 1300 milionów do 2030 roku [3].

Poziomy emisji można obniżać poprzez ograniczenie emisji z silnika (metody pierwotne), układy oczyszczania spalin (metody wtórne) lub też stosowanie alternatywnych paliw. W celu osiągnięcia wymaganego poziomu limitu dla cząstek stałych, powszechnie instalowane są filtry cząstek stałych (DPF). Redukcja NO_x jest bardzo skutecznie zredukowana w silniku benzynowym, dzięki zastosowaniu katalizatora utleniająco-redukującego tzw. trójdrożnego (TWC). Jednak usuwanie emisji NO_x z silnika Diesla jest nieefektywne, ze względu na spalanie ubogiej mieszanki paliwa oraz wysoką zawartość tlenu w spalinach. Trend rygorystycznych norm emisji spalin, doprowadził do wprowadzenia nowej technologii redukcji tlenków azotu. Jednym z najbliziej obiecujących systemów redukcji NO_x (ponad 90%) z silnika Diesla, jest selektywna redukcja katalityczna (SCR), która jest przedmiotem badań w niniejszej pracy. Początkowo stosowane tylko w elektrowniach stacjonarny, jednakże obecnie układy SCR są instalowane w milionach pojazdach z silnikami wysokoprężnymi. Układ SCR wymaga dozowania wodnego roztworu mocznika, który jest wtryskiwany do gorących spalin, gdzie ulega rozkładowi do amoniaku (NH_3). Stosując specjalną konstrukcję miksera, możliwe jest równomierne wymieszanie amoniaku z tlenkami azotu w spalinach, które są dalej efektywnie zredukowane wewnątrz katalizatora SCR.

Opracowanie nowej ulepszonej koncepcji układu SCR, wymaga analizy złożonych zjawisk fizyko-chemicznych. Numeryczna mechanika płynów (CFD) to skuteczne narzędzie, które jest w stanie rozwiązać złożone problem inżynierskie w przepływie płynów, wymianie ciepła i reakcjach chemicznych. Modelowanie numeryczne można zastosować tam, gdzie eksperymenty są trudne, niebezpieczne, drogie i czasochłonne. Symulacje te przyspieszają również prototypowanie, optymalizację i produkcję wielu produktów. Dokładność przewidywania wymaga oceny i walidacji symulacji CFD z danymi eksperymentalnymi, co zostało wykonane w niniejszej pracy w oparciu o zaprojektowany układ SCR.

2 Uzasadnienie i motywacja wyboru tematu

Pierwszym samochodem osobowym wyposażonym w OEM (producent oryginalnego wyposażenia) SCR system była Mazda CX-7 2.2 MZR-CD 173KM, która spełniała normę emisji spalin Euro 5 i była produkowana w latach 2009-2012. Pierwsza dekada od pierwszej produkcji i montażu oryginalnych układów SCR w samochodach osobowych z silnikiem Diesla, oznacza pierwszy sygnał do rozwoju tych układów przez producentów części zamiennych na rynku wtórnym (aftermarket). Motywacją do wyboru tematu pracy jest fakt, że układ SCR w samochodzie osobowym nie został jeszcze samodzielnie wprowadzony na rynek wtórny przez markę WALKER. Praca w dziale inżynierii kontroli emisji na rynku wtórnym w Tenneco Automotive, przyczyniła się właśnie do potrzeby opracowania nowego układu SCR pod marką WALKER. Wstępne badania wykazały, że istnieje pole do poprawy efektywności układów SCR poprzez wnikliwą analizę kolejnych procesów zachodzących w układzie tj. odparowanie i mieszanie (za pomocą miksera) reagentów przed katalizatorem, odpowiedni rozkład przepływu przez konkretny typ katalizatora SCR oraz dobór odpowiednich warunków termicznych dla procesu. Oznacza to, że można osiągnąć znaczną poprawę efektywności pracy układu SCR, a tym samym lepszą redukcję NO_x oraz niwelacji prześlizgu NH₃. Aby osiągnąć ten cel, należy stosować zarówno badania eksperymentalne jak i numeryczne, dzięki którym można potwierdzić poprawność wykonania symulacji CFD.

3 Cele badań

Celem pracy było przeprowadzenie badań eksperymentalnych i numerycznych dla układu selektywnej redukcji katalitycznej (SCR), przeznaczonego do samochodów osobowych z silnikiem Diesla w celu poprawy sprawności i obniżenia kosztów układu. Badania polegały na porównaniu wyników dla dwóch układów SCR, istniejącego układu oryginalnego i nowo zaprojektowanego. Nowo zaprojektowany układ SCR, dedykowany jest na rynek wtórny, co wiązało się również z zaprojektowaniem własnej konstrukcji miksera. W związku z tym, w pracy badawczej przeprowadzono analizy dla różnych konstrukcji mikserów oraz zweryfikowano możliwość wykonania miksera uniwersalnego, który będzie prezentować zadawalające wyniki dla różnych warunków operacyjnych układu SCR.

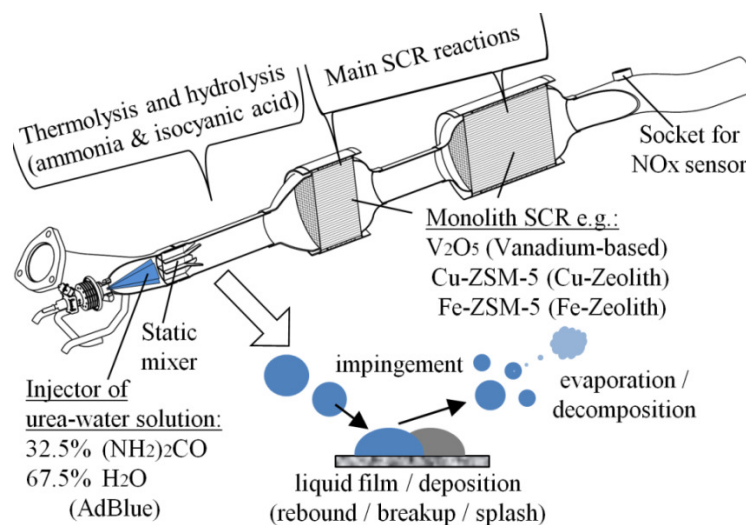
Modelowanie numeryczne zostało wykorzystane w celu obniżenia kosztów badań eksperymentalnych oraz implementacji kinetyki reakcji chemicznych jak i również opracowania kompletnego modelu układu SCR. Modele każdej części układu SCR (wtrysk, mikser, katalizator) zostały opracowane i poddane walidacji na podstawie dostępnych danych

eksperymentalnych. Zwaliowany model został następnie wykorzystany do zaprojektowania nowego i ulepszonego układu SCR. Podsumowując, głównymi celami niniejszej pracy są:

- zdobycie aktualnej wiedzy na temat układu SCR i jego modelowania,
- badania eksperymentalne dla różnych konstrukcji układów SCR i mikserów,
- opracowanie kompletnego modelu numerycznego CFD, który jest zdolny do przewidywania wydajności układu SCR w różnych warunkach pracy,
- walidacja modelu numerycznego z danymi eksperymentalnymi,
- wykazanie przydatności zaprojektowanego nowego układu SCR i miksera poprzez pozytywne przejście testów emisji w certyfikowanej jednostce badawczej, dzięki której układ SCR otrzyma homologację, która jest niezbędna w celu sprzedaży nowo zaprojektowanego układu na rynku wtórnym.

4 Selektywna redukcja katalityczna jako przedmiot badań

Selektywna redukcja katalityczna (SCR) to technologia, która zmniejsza emisję NO_x prawie do zera. Technologia ta, po raz pierwszy została zastosowana w elektrociepłowni pod koniec lat 70., następnie w turbinach gazowych w latach 90. i instalacjach do kontroli NO_x w elektrowniach węglowych [6]. Pierwsze zastosowanie układu SCR na szeroką skalę w silnikach wysokoprężnych w Europie miało miejsce w 2005 roku w samochodach ciężarowych [5]. Układ SCR wykorzystuje wtryskiwacz do wtryskiwania roztworu mocznika i wody (UWS), znany też pod nazwą handlową jako AdBlue, który rozkłada się na amoniak (NH_3) w gorących spalinach, dzięki któremu następuje redukcja NO_x wewnątrz katalizatora do azotu i wody [1]. Typową strukturę oraz procesy fizykochemiczne w układzie SCR, pokazano na Rys. 1 na podstawie badanego układu w niniejszej pracy.

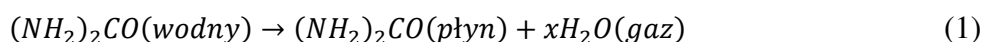


Rys. 1. Szkic przedstawiający procesy fizyczne i chemiczne w układzie SCR

Część nieprzereagowanego amoniaku może zostać uwolniona do atmosfery, co jest niepożądaną wtórną emisją („prześlizg amoniaku”), która powstaje w wyniku nadmiernego dozowania AdBlue, w warunkach niskich temperatur albo też z powodu słabego wymieszania gazów przez mikser, bądź też na skutek zdegradowanego katalizatora. Dobry układ SCR łączy ze sobą wysoką konwersję NO_x z niskim prześlizgiem NH₃ (<10ppm) [4], [6].

Obecnie w użyciu komercyjnym, są stosowane głównie trzy typy katalizatorów SCR tj. katalizator na bazie wanadu lub zeolit z dodatkiem miedzi (Cu-Zeolit) lub żelaza (Fe-Zeolit), które to różnią się niektórymi właściwościami. Podłożem katalizatora jest zwykle monolit z ceramiki o strukturze plastra miodu.

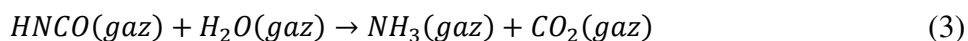
Do spalin jest wtryskiwany roztwór wodno-mocznikowy (32,5% (NH₂)₂CO i 67,5% H₂O) z którego woda odparowuje z kropelek w wyniku reakcji [6]:



Czysty mocznik jest następnie podgrzewany i rozkładany termicznie (w wyniku pirolizy) na amoniak i kwas izocyjanowy w fazie gazowej przed katalizatorem SCR, zgodnie z reakcją [4]:



Kwas izocyjanowy reaguje z wodą w reakcji hydrolizy do NH₃ oraz CO₂ [4]:

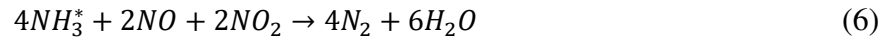
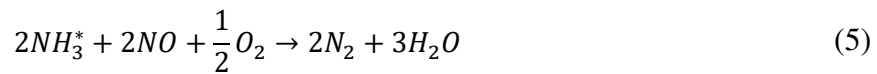


Następnie NH₃ bierze udział w reakcjach w katalizatorze SCR. Wydajność reakcji wytwarzania NH₃ z AdBlue zależy w dużej mierze od temperatury spalin i zaczyna się powyżej 130°C [2]. Kiedy temperatura gazu jest mniejsza niż 200°C, podczas rozkładu mocznika, reakcja może generować produkty uboczne, które to z kolei mogą tworzyć osady. Z tego powodu wtrysk mocznika rozpoczyna się, gdy temperatura spalin jest wyższa niż 180°C [5], [6]. Jednakże pełna konwersja UWS do NH₃ nie jest wtedy jeszcze kompletna przed wejściem do katalizatora. Niemniej jednak zwiększenie reakcji hydrolizy w fazie gazowej przed wejściem do katalizatora, można osiągnąć poprzez wyższą temperaturę, odpowiednią konstrukcję wtrysku i miksera, odpowiednią izolację układu lub wydłużenie ścieżki gazu. Jakość i proces mieszania mocznika są złożone, ale mogą wpłynąć na skuteczność konwersji do 10% [2].

Proces adsorpcji amoniaku (NH₃^{*} jest adsorbowany przez wolną stronę substratu katalizatora SCR - co jest związane z pojemnością magazynowania amoniaku) jest reakcją dwukierunkową, która prezentuje się następującym równaniem [6], [7]:



Oprócz powyższych reakcji w układzie SCR, występują trzy kluczowe reakcje SCR [6], [7]:



Reakcja (5) jest znana jako “standardowa reakcja SCR” o wysokim potencjale redukcji NO_x w temperaturach powyżej 300°C. Tlenki azotów składają się głównie z NO (>90%) w spalinach, dlatego NH_3 głównie bierze udział w reakcji (5) [6]. Pomimo tego, że “szybka reakcja SCR” (6), jest znacznie szybsza niż standardowa reakcja SCR, można skutecznie zwiększyć konwersję NO_x poprzez uzyskanie stosunku 1:1 dla NO:NO₂ [2]. Zachodzi również reakcja (7), która jest znacznie wolniejsza niż szybka reakcja SCR i wciąż wolniejsza niż standardowa reakcja SCR, dlatego jest nazywana „powolną reakcją SCR” [6], [7].

5 Obecny status na temat katalizatora SCR i modelowania

5.1 Typy katalizatorów SCR

Katalizator na bazie wanadu V_2O_5 (pięciotlenek wanadu) jako warstwy aktywnej, jest zwykle impregnowany na nośniku anatazu TiO_2 (dwutlenek tytanu), który posiada duży obszar powierzchni i porowatą strukturę. W tym katalizatorze, często stosuje się również dodatek trójtlenku wolframu (WO_3) w celu stabilizacji V_2O_5/TiO_2 i zwiększeniu trwałości termicznej jak i zapobieganiu zatruciu katalizatora przez SO_2 . V_2O_5 posiada wysoką sprawność katalityczną i jest tanim rozwiązaniem przy jego niewielkim udziale procentowym [14]. Typowe kompozycje to 1-3% V_2O_5 i około 10% WO_3 na nośniku TiO_2 . Większość komercyjnych katalizatorów SCR do zastosowań mobilnych zawiera od 1.7 do 1.9 % V_2O_5 . Z praktyki wiadomo, że lepszą zasadą jest zwiększenie gęstości komórek z 300 do 400 cpsi dla lepszej wydajności $DeNO_x$ i wychwytywaniu kropel mocznika w katalizatorze niż zwiększenie warstwy aktywnej wanadu do 3% [4]. Aktywny składnik jest zarówno powlekany na wewnętrzne ścianki substratu lub też jest wytłaczany w taki sposób, że ścianki substratu zawierają już aktywny materiał na całej powierzchni [9]. Katalizator SCR na bazie wanadu mają okno temperaturowe dla maksymalnej konwersji NO_x pomiędzy ok. 250°C i ok. 500°C. W niskich temperaturach (przed uzyskaniem temperatury pracy “light-off”) szybkość reakcji jest niska, a zatem konwersja NO_x też jest niska. W wyższych temperaturach powyżej

500°C, konwersja NO_x jest obniżona z powodu utleniania NH₃ przez O₂ zamiast reakcji z NO i zwiększa się również ilość tworzenia N₂O [4], [9]. Zwiększenie stężenia V₂O₅, powoduje zwiększoną aktywność katalizatora SCR w niskich temperaturach. Warto również zaznaczyć, że wysoka zawartość wanadu, sprzyja przemianie fazowej TiO₂ z anatazu w rutil, co prowadzi do mniejszej stabilności termicznej katalizatora. Jednakże, dodatnie WO₃ lub czasami trójtlenku molibdenu (MoO₃) do V₂O₅/TiO₂, zwiększa aktywność katalizatora i zwiększa jego trwałość termiczną poprzez stabilizację TiO₂ ale również hamuje jego przemianę fazową [4]. Ekspozycja termiczna katalizatorów wanadowych SCR, prowadzi do ich termicznej dezaktywacji (utrata powierzchni TiO₂ - spiekanie) wraz z stopniową utratą konwersji NO_x oraz ulatnianiem się wanadu z katalizatora [9]. W celu optymalnego sklejenia warstwy aktywnej katalizatora, stosuje się spoiwo w postaci krzemionki koloidalnej, w wyniku czego powstaje układ V₂O₅/TiO₂-WO₃-SiO₂ [4]. Kobayashi i in. [15] stwierdzili, że katalizator V₂O₅/TiO₂-SiO₂ z dodatkiem 10-20 mol% SiO₂, wykazuje wyższą aktywność niż czystym katalizator TiO₂ oraz, że mieszanina TiO₂-SiO₂, ma duży obszar powierzchni BET z dobrą stabilnością termiczną, a także mniejszą zdolnością do utleniania SO₂.

Katalizator zeolitowy z dodatkiem miedzi (Cu-ZSM-5) wykazuje mniejszą wydajność w niższych (<300°C) i pośrednich temperaturach. Natomiast aktywność w wysokich temperaturach i odporność na zatrucie siarką jest na słabym poziomie. Katalizator Cu-ZSM-5 wykazuje silny potencjał utleniający, przez co w wyższych temperaturach powstają znaczące ilości N₂O ale też potrafią utlenić nadmiar amoniaku. Zeolit (ZSM-5) składa się z glinokrzemianu i z dodatkiem Cu, wykazuje wysoką szybkość rozkładu NO i aktywność SCR, ale ma słabą stabilność hydrotermiczną z powodu dealuminacji i migracji Cu [4]. Cu-ZSM-5 posiada średnie pory, ale ostatnio coraz częściej stosuje się nowsze zeolity o małych porach z strukturą chabazytową (Cu-SSZ-13/16) lub krzemo-glinofosforanu (Cu-SAPO-34) [16], [17]. Zeolity tego typu, wykazały wyższą konwersję NO_x w szerokim zakresie temperatur wraz z wyższą stabilnością hydrotermalną.

Katalizator zeolitowy z dodatkiem żelaza (Fe-ZSM-5) wykazuje lepszą wydajność w średnich i wysokich temperaturach (nawet powyżej >550°C) oraz ma lepszą wytrzymałość hydrotermiczną i odporność na zatrucie siarką niż Cu-ZSM-5 [17]. Qi i in. [16] opracowali nową metodę przygotowania katalizatora 2.5% Fe-ZSM-5, poprzez konwencjonalną początkową wilgotną impregnację, przy użyciu NH₄-ZSM-5 (jonu amonowego) i FeCl₂ (chlorku żelaza II) jako prekursora. Wyniki wykazały wyższą konwersję NO, szczególnie w niższym zakresie temperatur w porównaniu z innymi metodami (wodna wymiana jonowa) lub

prekursorami. Ostatnio udowodniono również, że katalizator Mn-Fe-ZSM-5, przygotowany metodą impregnacji, wykazywał wysoką aktywność DeNO_x dla układu SCR w niskiej temperaturze. Jednakże, katalizatory na bazie manganu są skłonne do łatwej dezaktywacji przez SO₂, które są obecne w spalinach, co wciąż jest wyzwaniem [16]. W przypadku, gdy amoniaku jest za dużo w układzie, szczególnie w niskich temperaturach, skuteczność DeNO_x spada. Katalizator Fe-ZSM-5, ma niską tendencję do utleniania amoniaku ale również podczas jego starzenia w wysokich temperaturach powstaje N₂O. Podobnie w sytuacji, gdy w spalinach o niskiej temperaturze, znajduje się tylko tlenek azotu, wtedy również jego aktywność jest niska, wykazując tym samym tendencję do tworzenia N₂O [4]. Co więcej, w średnim zakresie temperatur, dozowany amoniak jest zużywany przez utlenienie do azotu, co wymaga ciągłego dawkowania amoniaku w nadmiarze [18]. Zeolit z dodatkiem żelaza, jest w stanie adsorbować znaczną ilość amoniaku (posiada większą pojemność magazynowania NH₃) w porównaniu z katalizatorem na bazie wanadu [19].

5.2 Problemy starzenia się, zatrucia i depozytu w katalizatorze SCR

Katalizatory SCR w praktycznych zastosowaniach, muszą sprostać jednemu z głównych wyzwań jakim jest ich trwałość w warunkach hydrotermicznych. Katalizatory Fe-ZSM-5, są bardzo stabilne w obecności H₂O, jednakże powyżej 500°C obserwuje się ich dezaktywację. W temperaturze powyżej 700°C, ponad 90% kwasowości Brønsted, jest tracona z powodu dealuminacji i utraty pola powierzchni. Starzenie hydrotermalne ma wpływ na aktywność utleniania i tendencję do grupowania się cząsteczek metali w kruszywa tlenków metali, co sprzyja powstawaniu nieaktywnych cząstek tlenku metalu [8]. Marberger i in. [21] przeprowadzili starzenie hydrotermalne w 600°C przez 16 godzin, dla katalizatorów V₂O₅/WO₃-TiO₂ z różną ilością warstwy aktywnej. Dla wysokiej zawartości V₂O₅, postarzone katalizatory wykazały tendencję do dezaktywacji, jednakże poniżej temperatury 300°C, katalizatory z zawartością 2.3% wag. wanadu, są bardziej aktywne niż w stanie nowym. Niemniej jednak w średnich i wysokich temperaturach katalizator przy dużym obciążeniu uległ dezaktywacji (niska redukcja NO_x) [21]. Xi i in. [20] przeprowadzili starzenie w odstępach dwugodzinnych, z stopniowym zwiększaniem temperatury. Po podwyższeniu temperatur starzenia, powstają pęknięcia w obrębie warstwy aktywnej (z ang. washcoat) ale także pomiędzy ta warstwą a substratem. Siła adhezji pomiędzy warstwą aktywną a substratem uległa znaczącemu zmniejszeniu oraz zmieniła się faza TiO₂ z anatazu na rutyl. Katalizatory wraz ze wzrostem temperatury starzenia, wykazywały mniejszą zdolność do magazynowania NH₃ z powodu utraty miejsc kwasowych katalizatora wanadowego, jak i

również obszaru powierzchni BET. Katalizator V_2O_5 powyżej 630°C , wykazuje mniejszą wydajność DeNO_x , natomiast powyżej 660°C , może ulec uszkodzeniu termicznemu.

Kolejnym wyzwaniem dla katalizatorów SCR jest zatrucie siarką, które jest również kwestią ich wytrzymałości. Katalizatory Cu-SAPO-34 są wrażliwe na zatrucie siarką, które to gromadzą się i obniżają ich wydajność. W zależności od temperatury, część SO_2 utlenia się do SO_3 i w obecności wody powstaje kwas siarkowy (H_2SO_4) [22]. Zhang i in. [22] wykazali, że w niskich temperaturach aktywność katalityczna znacznie spada po dodaniu 50 ppm SO_2 . Konwersja NO spadła z 90% do 15% w 200°C . Jednakże, w temperaturze powyżej 300°C nie zauważono znaczących zmian. Oznacza to, że w wyższych temperaturach katalizator Cu-SAPO-34 jest odporny na zatrucie SO_2 i SO_3 . Należy dodać, że mechanizm zatrucia siarką, polega na powstawaniu siarczanu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) lub wodorosiarczanu amonu (NH_4HSO_4), które mogą zatruwać miejsca aktywne i blokować pory. Połączenie miejsc metalowych z SO_x może również skutkować jednocześnie nieodwracalną utratą miejsc aktywnych, poprzez tworzenie się siarczanów metali [23]. Ma i in. [23] udowodnili, że w katalizatorze $V_2O_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ konwersja NO nieznacznie spadła po wprowadzeniu SO_2 i utrzymywała się na poziomie 85% w temperaturze 250°C . Co więcej, przy zwiększonej zawartości warstwy aktywnej V_2O_5 z 1% do 3%, odporność na SO_2 została ulepszona. Po usunięciu dozowania SO_2 , konwersja NO nie mogła powrócić do swoich początkowych poziomów, co wskazuje, że SO_2 prowadzi nieodwracalnej dezaktywacji katalizatora. W katalizatorze $V_2O_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$, polimeryczne cząstki WO_x powodują mniejsze tworzenie i osadzanie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ważne jest opracowywanie przyjaznych dla środowiska katalizatorów SCR o szerokim oknie temperaturowym, dobrej tolerancji niskotemperaturowej na SO_2 , H_2O , alkalie, metale ciężkie, fosfor (P) i kwas solny (HCl) [17].

Ostatecznie, tworzenie się depozytów jest jednym z poważniejszych problemów w układzie SCR. Dozowany AdBlue w niewielkiej odległości przed reaktorem SCR, powinien w możliwie krótkim czasie zmieszać się ze spalinami i odparować. Płyn ten (wodny roztwór mocznika), poddawany jest procesom pirolizy i hydrolizy, w których powinno zostać uwolnione jak najwięcej lotnego amoniaku, a jego rozkład na powierzchni wlotowej do katalizatora SCR, powinien być możliwie jednorodny. W tym celu pomiędzy wtryskiwaczem a reaktorem SCR jest stosowany mikser ze stali nierdzewnej, który nie powinien zwiększać zbyt mocno ciśnienia spalin w układzie. Funkcją miksera jest rozbijanie kropeł roztworu mocznika, co z jednej strony poprawia odparowanie i mieszanie, a z drugiej przyczynia się do ograniczenia powstawania osadów stałych, które powodują blokowanie kanałów i

dezaktywację monolitu [24]. Przy niskiej temperaturze spalin, na przechłodzonych powierzchniach tworzy się ciekła warstwa medium, która po odparowaniu wody krystalizuje się i tworzy się osad stały. Według Zhentg i in. [28], najgorszy scenariusz powstawania depozytów ma miejsce, gdy temperatura spalin jest niska, a poziom NO_x wysoki (za niskie ciepło do rozkładu dużego natężenia przepływu wodnego roztworu mocznika). Sugimoto w pracy [25] wspominał również, że osady mogą się tworzyć, gdy mocznik nie odparowuje i zamiast tego pozostaje w postaci ciekłego filmu (prekursor osadu) na rurze lub mikserze, lub gdy cyrkulacja strumienia spalin powoduje wysokie stężenie kwasu izocyjankowego (HCO lub CYA), który powstaje w wyniku pirolizy mocznika. Mogą również tworzyć się inne związki, takie jak triuret, amelid, amelina i melamina, które nie rozkładają się w wysokich temperaturach i istnieje ryzyko, że osady te pozostaną na stałe [25], [26]. Jednakże, Lauer w pracy [27] opisał, że całkowite wyeliminowanie produktów stałych zaobserwowano dla temperatur powyżej 653K dla CYA , 873K dla amelidu i 973K dla ameliny. Depozyt może zostać przekształcony w popiół, przetransportowany z sekcji mieszania i uwolniony do środowiska, o czym wspomina Smith i in. [29]. Osady tworzą się również na końcówce wtryskiwacza, powierzchni mieszalnika, ścieżce przepływu spalin (rurze) i czole katalizatora SCR. Celem jest minimalizowanie zjawisk powstawania osadów w takim stopniu, aby nie miało to negatywnego wpływu na zakładany końcowy poziom emisji i funkcjonalność układu SCR w różnych warunkach eksploatacyjnych pojazdu. Czynniki które mają bezpośredni wpływ na powstawanie osadów to: kształt i geometria układu wydechowego, stopień wymieszania i odparowania AdBlue w spalinach, strategia dozowania (szczególnie w stanach nieustalonych) oraz ewentualne nieszczelności wtryskiwacza [24]. Najkorzystniejsze warunki dla powstającego depozytu, to m.in. faza nagrzewania się silnika, długotrwała eksploatacja pojazdu w niskich temperaturach spalin oraz ciągła jazda w intensywnym cyklu miejskim. Skomplikowanym problemem jest określenie aktualnej ilości amoniaku zgromadzonego w katalizatorze i utrzymanie takiego aktualnego nasycenia, które zapewni maksymalną redukcję NO_x przy minimalnej możliwej emisji amoniaku za katalizatorem (prześlizg amoniaku) [24].

5.3 Projektowanie i rozwój mikserów SCR

Najważniejszą częścią w procesie rozwoju jest początkowa inżynieria. Obejmuje zdefiniowanie celów (regulacja emisyjna, rodzaj UWS, poziom redukcji NO_x oraz przeciwiśnienia), określenie danych wejściowych (emisja silnika, dopuszczalna przestrzeń dla układu oraz cykl pracy) i opracowanie wstępnego projektu. Kolejnym krokiem jest symulacja, która pozwala na szybką ocenę projektu bez dodatkowych kosztów związanych z

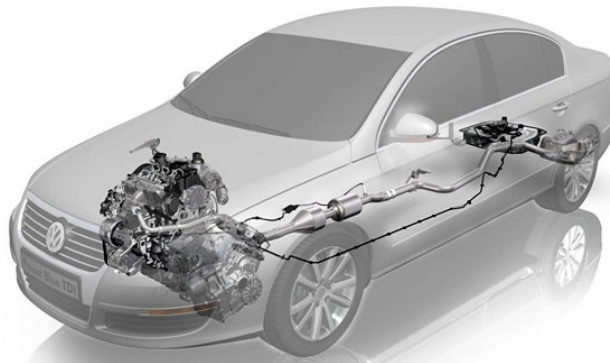
budowaniem sprzętu i przeprowadzeniem testów. Po tym etapie należy przeprowadzić testy laboratoryjne w celu oceny redukcji NO_x i tworzenia się depozytu. Przestrzeganie zdefiniowanego procesu, pomaga w wdrożeniu układu oczyszczania spalin z NO_x , spełniając wymagania regulacyjne, oszczędzając czas, wysiłek i pieniądze [11], [31].

Skupiając uwagę na procesie projektowania mieszalnika, na jego wydajność wpływa wiele parametrów, takich jak średnica rury, rodzaj wtryskiwacza i jego kąt montażu, natężenie i kierunek przepływu spalin, temperatura, długość ścieżki mieszania itp. Jak wspomniano w badaniach Zheng i in. [13], nierealistyczne jest oczekiwanie, że mieszalnik będzie działał dobrze we wszystkich zastosowaniach bez starannego dostrojenia go do danego środowiska wydechowego. Dlatego cykl rozwoju rozpoczyna się od nowej koncepcji 3D poprzez symulacje CFD (zbadanie spadku ciśnienia i równomierności przepływu) i kończąc na testowaniu laboratoryjnym prototypu w celu potwierdzenia wyników analitycznych. W końcowych badaniach, sprawdzane jest tworzenie się depozytów oraz samą wytrzymałość miksera i ewentualnie wprowadzane są ostateczne zmiany [11], [13].

Właściwy dobór i lokalizacja mikserów (w procesie optymalizacji) może prowadzić do poprawy prędkości i równomierności przepływu gazów na wlocie do katalizatora SCR, tak aby powierzchnia użytkowa katalizatora była jak najbardziej wykorzystana. Przy słabej dystrybucji, układ SCR zwiększa zużycie wodnego roztworu mocznika, zmniejszając tym samym redukcję NO_x i zwiększając prześlizg NH_3 . Kompromis pomiędzy wydajnością mieszania a przeciwcisnieniem jest również kluczowym czynnikiem w projektowaniu, ponieważ wyższa wydajność mieszania, generuje wyższe przeciwcisnienie (tolerowane jest pewne przeciwcisnienie w celu zapewnienia wydajności miksera [12]). Mikser powinien być umieszczony w miejscu, w którym wydajność jego będzie jak najlepsza we wszystkich warunkach pracy [31]. Mikser usprawnia rozbijanie kropelek, ich odparowanie i odpowiednie rozprowadzanie. Podsumowując, mikser musi mieszać kropelki a także zapewnić im możliwość odparowania i mieszania ze strumieniami gazu [13].

6 Metodologia i projektowanie badań

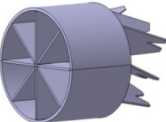
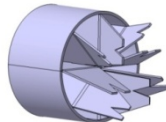
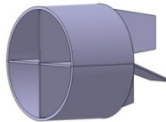
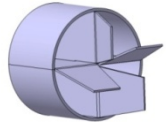
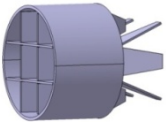
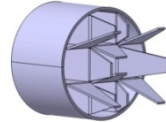
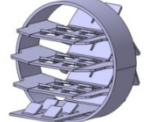
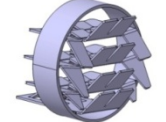
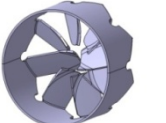
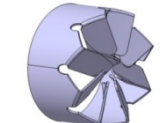
W celu walidacji zjawisk fizykochemicznych w układzie SCR dla symulacji CFD, konieczne było wykonanie badań eksperymentalnych. Przedmiotem badań był układ SCR o numerze referencyjnym oryginału 3AA254400AX. Część ta jest dedykowana do VW Passat (B7, facelift) 2.0 BlueTDI 103kW, który był produkowany w latach 2010-2014, ale już spełniał normę emisji spalin Euro 6b (Rys. 2).



Rys. 2. Samochód z testowanym układem SCR [32]
Reprodukcja ze źródła: <https://de.motor1.com>

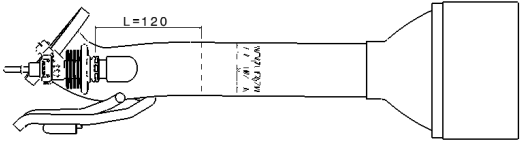
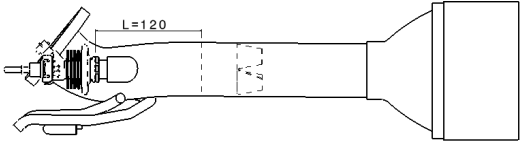
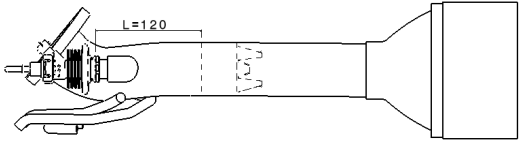
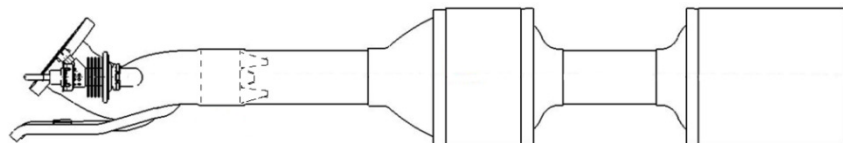
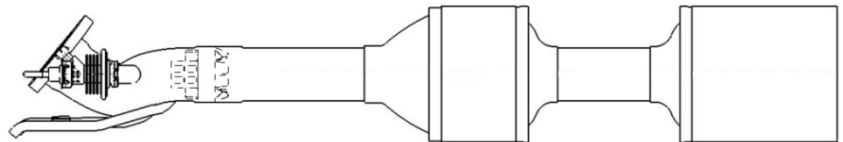
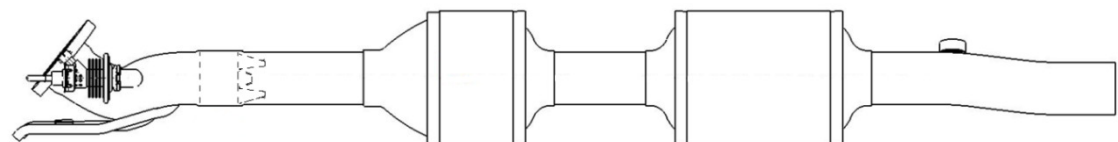
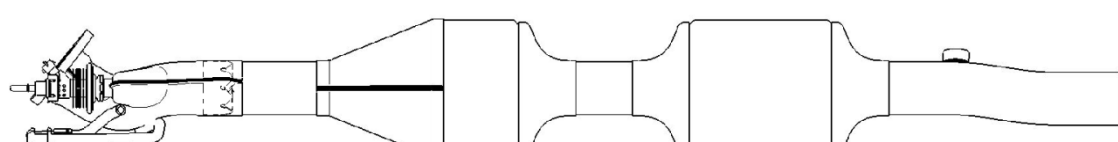
Układ SCR został przebadany dla trzech zaproponowanych mikserów (prototyp A/B/C). Koncepcje mikserów zostały zaprojektowane pod kątem łatwego ich wykonania (bez użycia drogich narzędzi) i uniwersalnej pracy. W celach porównawczych (np. parametry przepływu i stopień mieszania UWS) przebadano również mikser Tenneco “2-Stopniowy” z łopatkami pod kątem 45° . Wspomniane miksery zostały również porównane z oryginalnym mikserem z oryginalnego VW układu SCR. Testowane miksery prezentuje Tab. 1.

Tab. 1. Testowane miksery statyczne

Prototyp miksera A	
	
Prototyp miksera B	
	
Prototyp miksera C	
	
Mikser Tenneco 2-Stopniowy	
	
Mikser z oryginalnej części VW	
	

Spadki ciśnienia w testach przepływu oraz rozkład przepływu i konwersja NO_x w katalizatorach SCR, zostały wykonane w laboratoriach badawczych Tenneco. Pomiary podzielono na kilka etapów, jak zaprezentowano w Tab. 2.

Tab. 2. Badane przypadki

1: Prototyp z mikserem A; odległość wtryskiwacz-mikser $L=120\text{mm}$ & przesunięty o $L=155\text{mm}$

2: Prototyp z mikserem B; odległość wtryskiwacz-mikser $L=120\text{mm}$

3: Prototyp z mikserem C; odległość wtryskiwacz-mikser $L=120\text{mm}$ & obrócony o 90°

4: Prototyp z mikserem C (1. i 2. boks)

5: Prototyp z mikserem Tenneco 2-Stopniowym (1. i 2. boks)

6: Prototyp z mikserem C (kompletna część) / z niską & wysoką zawartością warstwy aktywnej

7: Oryginalna część VW i mikser (kompletna część)


W pierwszej kolejności przeprowadzono testy dla pierwszego boks (katalizatora), w celu sprawdzenia wpływu konstrukcji prototypowych mikserów na jakość mieszania spalin z

roztworem wodno mocznikowym. W dwóch przypadkach również sprawdzono wpływ miksera na jego odległość od wtryskiwacza oraz jego kąt obrotu. Następnie dodano tylną część katalizatora i porównano najlepszy mikser z mikserem Tenneco 2-Stopniowym. W końcowym etapie sprawdzono działanie kompletnego prototypowego układu SCR i porównano go z oryginalnym VW układem SCR. Wszystkie prototypy zostały fizycznie przygotowane w prototypowni Tenneco.

Testowane prototypy zostały wyposażone w katalizatory wanadowe, których warstwa aktywna wanadu została osadzona na podłożu anatazu i krzemionki (V_2O_5/TiO_2-SiO_2). Z kolei układ oryginalny SCR posiadał zeolity z dodatkiem miedzi [30]. Szczegółowe informacje na temat właściwości geometrycznych i chemicznych monolitów SCR dla wszystkich testowanych przypadków znajdują się w Tab. 3.

Dodatkowo przygotowano dwa kompletne prototypy WALKER do badań emisji w certyfikowanej jednostce (TÜV SÜD Product Service GmbH) z różną zawartością V_2O_5 . Jeden o niskiej zawartości warstwy aktywnej wanadu, a drugi o wyższej. Wpływ zawartości warstwy aktywnej zbadano w testach emisji (cykl NEDC) na hamowni podwoziowej z samochodem dedykowanym dla testowanego układu SCR.

Tab. 3. Właściwości geometryczne i chemiczne monolitów SCR

Część	Boks	Średnica x długość	Gęstość celi (cps)	Grubość ścianki	Grubość washcoat' u	Typ katalizatora	Waga washcoat' u & aktywnej warstwy	Ilość aktywnej warstwy w monolicie
		[in]	$\left[\frac{1}{in^2}\right]$	[mm]	[μm]			%
Prototyp z niską zawartością V_2O_5	Przedni	5.66 x 3	300	0.23	110	V_2O_5/SiO_2-TiO_2	215 g/dm ³ (3 wt% V_2O_5)	1.36
	Tylne	5.66 x 6	300	0.23	110	V_2O_5/SiO_2-TiO_2	215 g/dm ³ (3 wt% V_2O_5)	1.36
Prototyp z wysoką zawartością V_2O_5	Przedni	5.66 x 3	300	0.23	130	V_2O_5/SiO_2-TiO_2	260 g/dm ³ (3 wt% V_2O_5)	1.60
	Tylne	5.66 x 6	300	0.23	130	V_2O_5/SiO_2-TiO_2	260 g/dm ³ (3 wt% V_2O_5)	1.60
Oryginalna część VW	Przedni	5.66 x 3	N/A	N/A	N/A	Cu-ZSM-5	N/A	N/A
	Tylne	5.66 x 6	N/A	N/A	N/A	Cu-ZSM-5	N/A	N/A

Modele 3D układów SCR dla symulacji CFD, zostały przygotowane na podstawie inżynierii odwrotnej. Model numeryczny został opracowany przy użyciu komercyjnego oprogramowania ANSYS Fluent. Modele każdej części układu SCR (wtrysk, mieszalniki,

katalizatory), zostały opracowane i poddane walidacji na podstawie dostępnych danych eksperymentalnych. Zwaliowany model został następnie wykorzystany do znalezienia ulepszonej konstrukcji układu SCR. Tab. 4 przedstawia zakres badań dla poszczególnych testowanych przypadków.

Tab. 4. Zakres badań dla poszczególnych przypadków

Przypadek (Tab. 2)	Testy przepływu w laboratorium	Testy redukcji NO _x w lab.	Symulacje CFD	Testy emisji w certyfikowanym lab.
1-5	TAK	TAK	TAK	NIE
6-7	TAK	TAK	TAK	TAK

7 Badania eksperymentalne

W pierwszej kolejności prototypy układów SCR, zostały przygotowane w prototypowni Tenneco Automotive Iberica w Walencji. Na podstawie rysunków prototypowych (uproszczonych w Tab. 2) oraz zakupionej oryginalnej części VW układu SCR, zbudowano sprawdzian (Rys. 3). Sprawdzian pozwala na odtworzenie geometrii części oryginalnej za pomocą różnych baz, które są istotne w celu poprawnego montażu części pod samochodem.



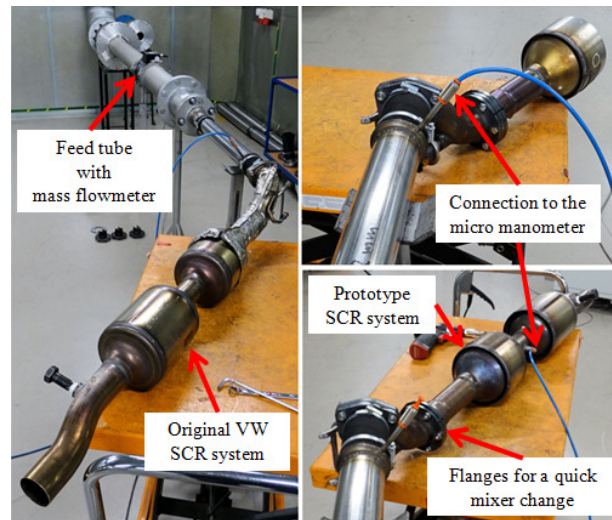
Rys. 3. Sprawdzian w fazie budowy prototypu układu SCR

7.1 Testy przepływu w warunkach laboratoryjnych

Pomiary doświadczalne spadków ciśnienia wykonano w laboratorium przepływów w Tenneco Automotive Polska w Rybniku. Badany spadek ciśnienia w katalizatorach SCR, odnosi się do statycznego spadku ciśnienia gazów poruszających się przez przeszkody (np. monolit). W praktyce eksperymentalnej mówi się również o przeciwcisnieniu układu wydechowego, które jest spowodowane przepływem gazów (z silnika spalinowego) i oporami przepływu (w rurach wydechowych, katalizatorze, filtry DPF, układzie SCR, tłumiku itp.).

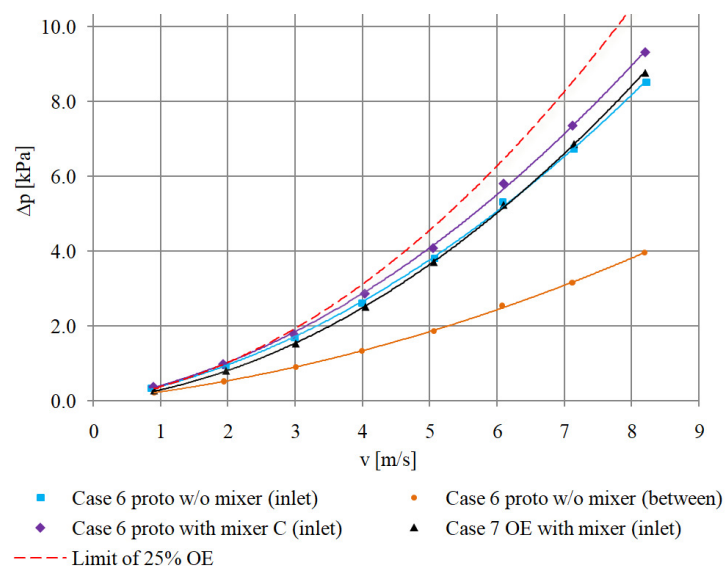
Stanowisko testowe zaprezentowane na Rys. 4, składa się z rury zasilającej (dopływ powietrza) z termicznym przepływomierzem masowym oraz mikromanometrem zainstalowanym po stronie dolotowej. Dodatkowo stanowisko umożliwia również pomiar temperatury na wlocie rury zasilającej oraz pomiar temperatury i ciśnienia otoczenia. Wyniki zebrano na komputerze w plikach program Excel za pomocą oprogramowania LabVIEW.

Testowane prototypy zostały wyposażone w kołnierze łączące mikser z rurami. Dzięki temu możliwe było szybkie przystosowanie innego miksera do prototypowego układu SCR.



Rys. 4. Pomiar spadków ciśnienia

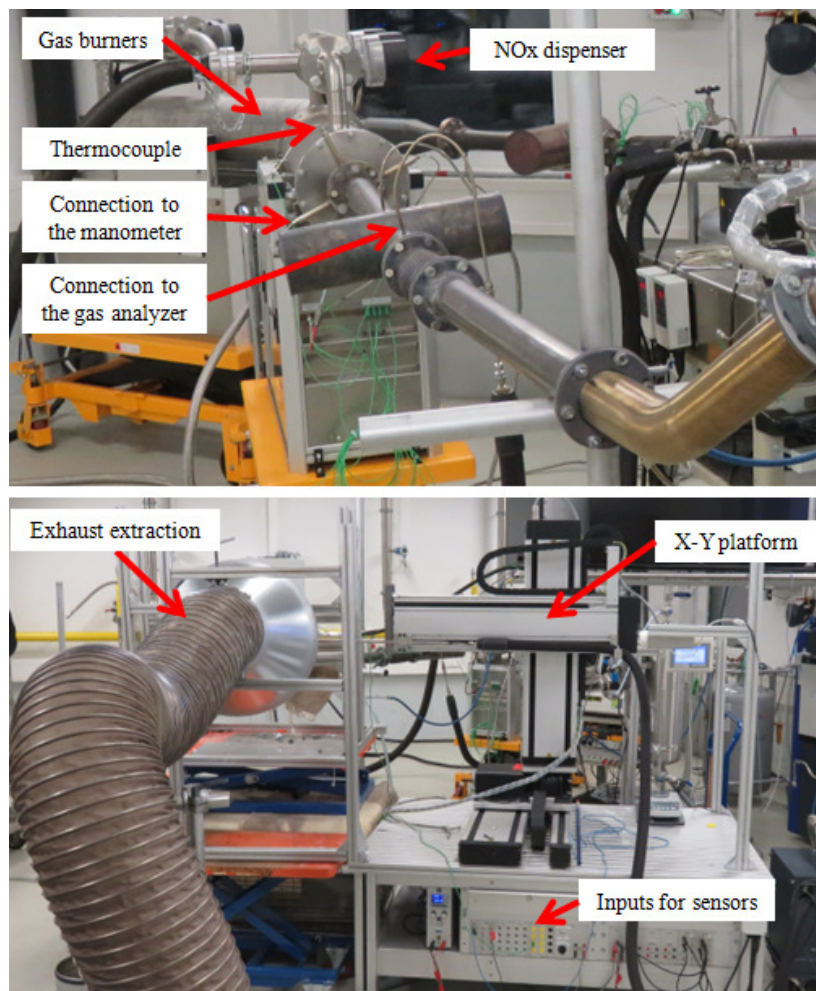
Spadki ciśnienia dla testowanych przypadków (na wlocie i pomiędzy boksami) oraz mikserów prototypowych, zostały zmierzone i posłużyły do obliczeń współczynników (opór lepkości i bezwładności) dla modelu porowatego w CFD. Do wyznaczenia wspomnianych współczynników, wykorzystano równania wielomianu kwadratowego. Na wykresie (Rys. 5) przedstawiono porównanie wyników spadków ciśnienia dla przypadku 6 i 7. Czerwona przerywana linia oznacza, że wartość przeciwności dla części zamiennej nie powinna przekroczyć wartości części oryginalnej o więcej niż 25%, zgodnie z dyrektywą 70/157/EEC, co zostało spełnione. Na podstawie wyników z Rys. 5, wyznaczono spadki ciśnienia dla poszczególnych monolitów.



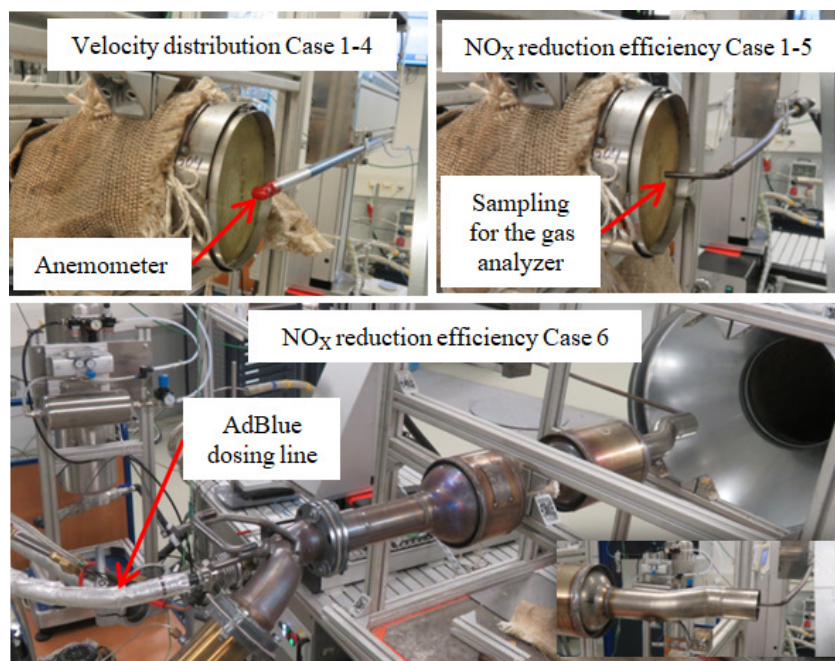
Rys. 5. Wyniki spadków ciśnienia dla przypadku 6-7

7.2 Testy przepływowe redukcji NO_x w warunkach laboratoryjnych

Na innym stanowisku badawczym (Rys. 6), zbadano rozkład prędkości na powierzchni wylotowej monolitu (Rys. 7). Konstrukcja platformy X-Y pozwoliła na automatyczne skanowanie całego obszaru przekroju. Rejestrowane zmierzone wartości lokalne za pomocą anemometru, pozwoliły utworzyć profil prędkości. W celu odwzorowania danego parametru operacyjnego silnika w czasie rzeczywistym, stanowisko również było wyposażone w palniki gazowe, dozowniki NO_x, system dozowania AdBlue oraz sondę do pobierania próbek do analizatorów gazu (CLD i FTIR). Dodatkowo stanowisko badawcze było wyposażone w czujniki przepływu masowego, temperatury i ciśnienia. Zebrane dane w stanie ustalonym, pozwoliły na określenie skuteczności redukcji NO_x oraz przesłizgu amoniaku (Rys. 7) dla kilku parametrów operacyjnych silnika.



Rys. 6. Stanowisko badawcze przepływów



Rys. 7. Zamontowane przypadki podczas badań przepływów

W pierwszej kolejności przeprowadzono badania tylko dla przepływu powietrza w temperaturze otoczenia („przepływ zimny”) przy parametrze operacyjnym przedstawionym w Tab. 5. Pozwoliło to na porównanie prototypowych mikserów pod kątem jak najlepszego rozkładu pól prędkości dla przypadków 1-4 (Tab. 2).

Tab. 5. Warunki operacyjne na wlocie dla przepływu zimnego bez dozowania UWS

\dot{m} [kg/h]	T [°C]	Płyn roboczy
115	22	Tylko powietrze

W drugim rodzaju badań (“przepływ gorący”), uwzględniono dozowanie AdBlue za pomocą wtryskiwacza z trzema wtryskami jednocześnie oraz dozowano również inne składniki gazów na wlocie. Takie ustawienia pozwoliły na sprawdzenie stopnia wymieszania i dystrybucji NH_3 oraz skuteczności redukcji NO_x w katalizatorach SCR. Parametry operacyjne oraz skład zastosowanych spalin wlotowych, przedstawiono w Tab. 6.

Tab. 6. Warunki operacyjne na wlocie dla przepływu gorącego z dozowaniem UWS

Obciążenie	\dot{m}_{exh}	T	NO_x	Dozowanie AdBlue	Stosunek NO/NO_x	O_2	CO_2	H_2O	N_2	Stosunek NH_3/NO_x
	[kg/h]	[°C]	[ppm]	[g/h]	-	[%]	[%]	[%]	[%]	-
OP1: Wysokie	541	501	500	650.5	0.97	15.3	2.1	4.8	bilans	0.75
OP2: Średnie	206	404	128	63.6		16.0	1.8	3.7		
OP3: Niskie	98	268	165	38.9		17.0	1.3	2.9		

Nie wszystkie przypadki z Tab. 2 zostały przetestowane pod kątem wszystkich parametrów operacyjnych (Tab. 6) ze względu na koszt i czasochłonność. Ostatecznie testy zostały skrócone (Tab. 7) do około dwóch tygodni i kosztu około 14 000 €.

Tab. 7. Testowane parametry operacyjne dla poszczególnych przypadków

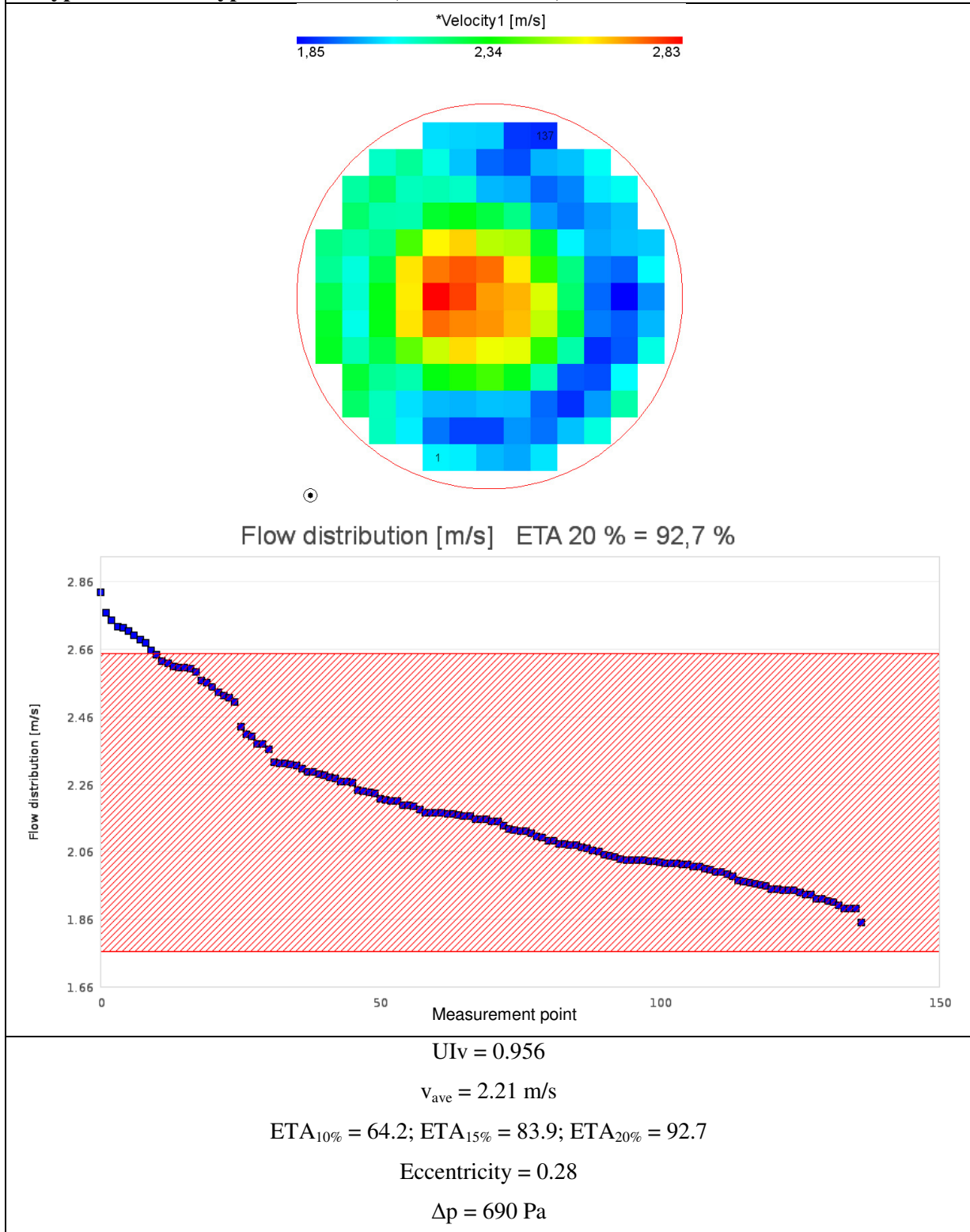
Przypadek	Przepływ zimny	OP1	OP2	OP3
1. Prototyp z mikserem A (1. boks)	X		X	
2. Prototyp z mikserem B (1. boks)	X		X	
3. Prototyp z mikserem C (1. boks)	X		X	
4. Prototyp z mikserem C (1. boks i 2. boks)	X	X	X	X
5. Prototyp z mikserem 2-Stopniowym (1. boks i 2. boks)			X	
6. Prototyp z mikserem C (kompletna część)		X	X	X
7. Oryginalna część VW i mikser (kompletna część)		X	X	X

Wpierw w Tab. 8, przedstawiono wyniki dla przepływów zimnych w celu określenia najlepszego rozkładu przepływu na wylocie z monolitu. Na wykresach oś pozioma przedstawia pomiar 137 punktów próbkowania (ruch zygzakowaty od dołu do góry). Czerwone zakreskowane pole wskazuje procent pokrycia obszaru przez indeks $ETA_{20\%}$.

W oparciu o takie wskaźniki jak jednorodność prędkości (UI_v), $ETA_{10/15/20\%}$, wskaźnik mimośrodowości (eccentricity) i spadek ciśnienia, wybrano najlepszy mikser do dalszych badań eksperymentalnych (przypadek 4 i 6). Porównując wskaźnik $ETA_{20\%}$, mikser C osiągnął najlepszą wartość, która wyniosła 92.7% obszaru z tolerancji $\pm 20\%$ od średniej prędkości. W przypadku 4, dodanie drugiego boks, jedynie potwierdziło wzrost wskaźnika $UI_v=0.956$, co skutkowało wyborem miksera C, do dalszych badań eksperymentalnych.

Tab. 8. Rozkład prędkości przepływu w warunkach zimnych na wylocie

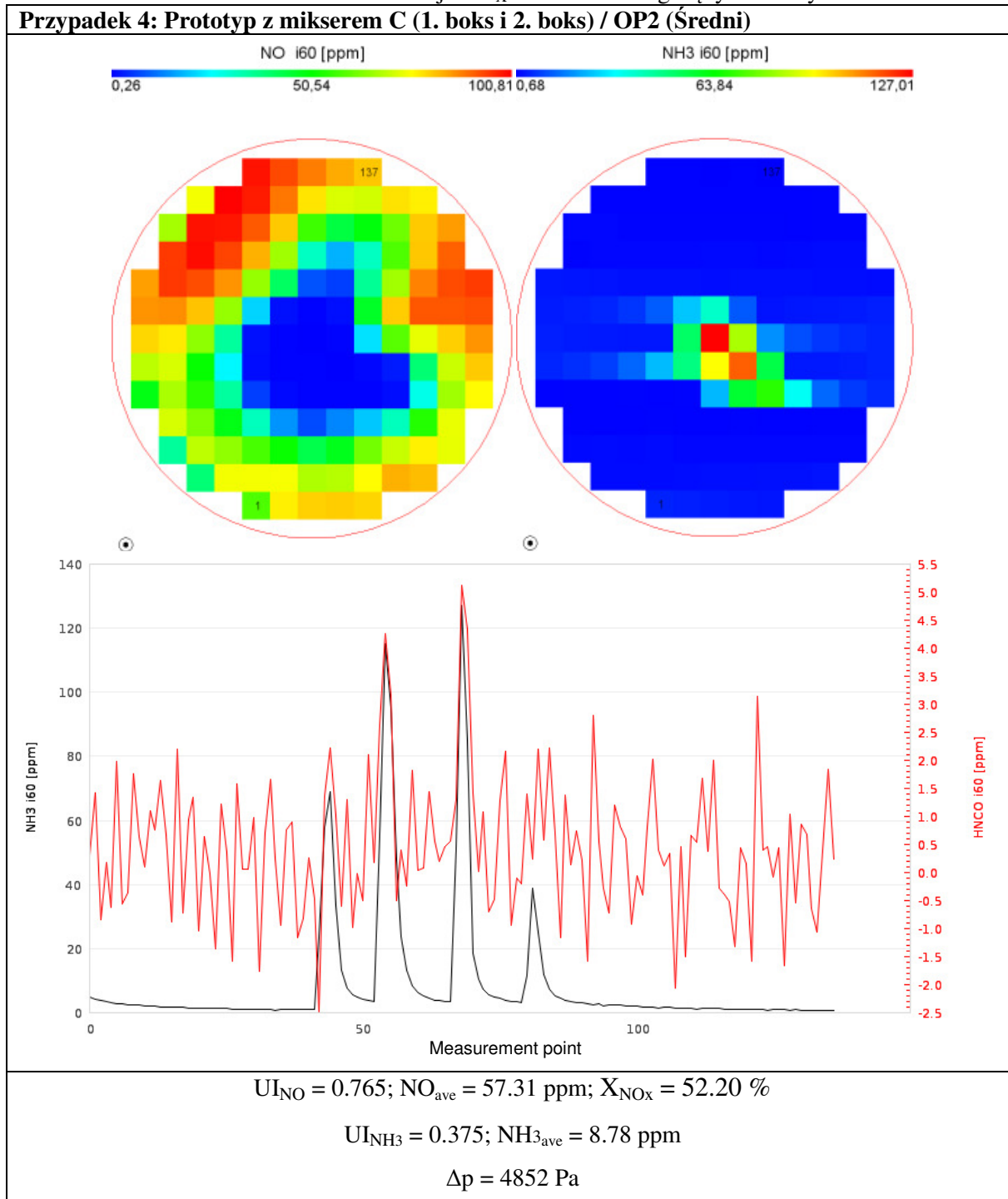
Przypadek 4: Prototyp z mikserem C (1. boks i 2. boks)



Następnie dla przepływu gorącego z dozowaniem UWS, zbadano całkowitą konwersję tlenków azotu (NO_x). Tab. 9 przedstawia powierzchnie wylotowe monolitów SCR z frakcjami molowymi w ppm dla NO oraz prześlizgu amoniaku (NH₃) i kwasu

izocyjankowego (HNCO) w poszczególnych punktach monolitu. Dla celów porównawczych wyznaczono wskaźnik jednorodności dla NO (UI_{NO}) i NH_3 (UI_{NH_3}) oraz ich średnie wartości na powierzchni wylotowej monolitu.

Tab. 9. Skuteczność redukcji NO_x w warunkach gorących na wylocie



Porównując wyniki dla przypadku 4, najlepszy wskaźnik jednorodności dla UI_{NO} i UI_{NH_3} uzyskano dla parametru pracy OP1 (wysoki), co było spowodowane największą turbulencją w układzie. Jednakże wraz ze spadkiem przepływu masowego spalin, konwersja

wzrosła dla OP3 (niski) i wynosiła $X_{NO_x}=63.61\%$, co było spowodowane wolniejszym przepływem NO_x przez katalizatory SCR, które miały więcej czasu na konwersję tlenków azotu. Układ SCR nie osiągnął pełnej konwersji (100%) a to dlatego, że parametry operacyjne (głównie NO_x) zostały zawyżone z powodu braku danych na temat rzeczywistej emisji silnika dla dedykowanego systemu SCR.

Ostatnie porównanie przedstawione w Tab. 10 prezentuje wyniki testów eksperymentalnych z rury wylotowej, które porównują całkowity zaproponowany zamienny układ SCR marki WALKER (AM - przypadek 6) z oryginalnym układem (OE - przypadek 7). Konwersja tlenku azotu dla OP2 w części zamiennej była lepsza o 4,33 punktu procentowego niż w oryginalnej części SCR. Jednakże niepokojącą sytuacją był prześlizg amoniaku ($NH_{3_{ave_out_AM}}=14.32\text{ppm}$) w części zamiennej dla OP2. Sytuacja ta, może się przyczynić do powstawania depozytu w układzie, który powoduje wzrost przeciwności i dezaktywację katalizatora SCR. W związku z tym można zastosować dodatkowy katalizator utleniający amoniak (AOC) jako ostatni element w układzie oczyszczania. Jednak w tej pracy skupiono dalszą uwagę na badaniach w celu udoskonalenia konstrukcji miksera WALKER.

Tab. 10. Skuteczność redukcji NO_x w warunkach gorących w rurze wylotowej układu SCR

Przypadek 6 vs. 7: Prototyp z mikserem C vs. Oryginalna część VW /kompletne części/ OP2	
$NO_{ave_out_OE} = 51.77 \text{ ppm}; X_{NO_OE} = 59.29 \%$ $NH_{3_{ave_out_OE}} = 0.16 \text{ ppm}$ $\Delta p_{OE} = 4689 \text{ Pa}$	$NO_{ave_out_AM} = 46.51 \text{ ppm}; X_{NO_AM} = 63.62 \%$ $NH_{3_{ave_out_AM}} = 14.32 \text{ ppm}$ $\Delta p_{AM} = 5637 \text{ Pa}$

7.3 Analiza chemiczna katalizatora SCR

Jednym z etapów badań eksperymentalnych było sprawdzenie składu chemicznego dla katalizatora SCR. Zawartość warstwy aktywnej oraz inne pierwiastki chemiczne określono za pomocą techniki atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES).

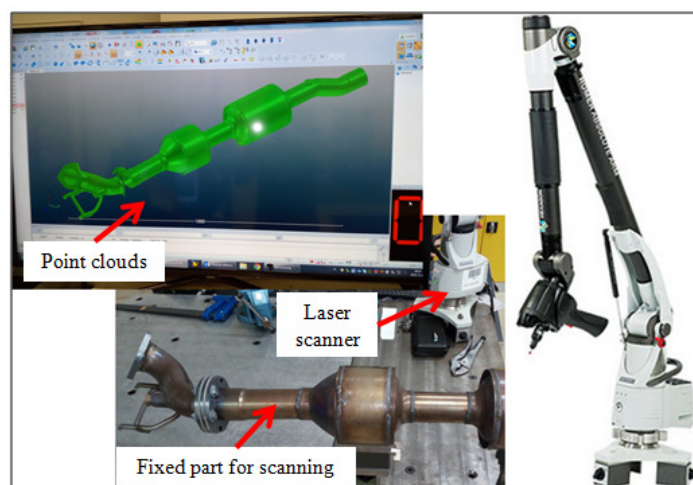
Jedna próbka katalizatora wanadowego została przeanalizowana w laboratorium Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach. Wyniki analizy tj. skład pierwiastków chemicznych zawartych w monolicie SCR, przedstawiono w Tab. 11.

Tab. 11. Wyniki analizy składu chemicznego dla katalizatora SCR

Próbka badawcza	Związek chemiczny	Wynik - udział masowy, [%]	Metoda i urządzenie pomiarowe
Monolit SCR z niską zawartością warstwy aktywnej	V ₂ O ₅	1.36	ICP-OES, Agilent 5100 SVDV
	TiO ₂	28.38	
	SiO ₂	35.32	
	Al ₂ O ₃	23.12	
	MgO	11.14	

7.4 Inżynieria odwrotna dla modelowania CAD

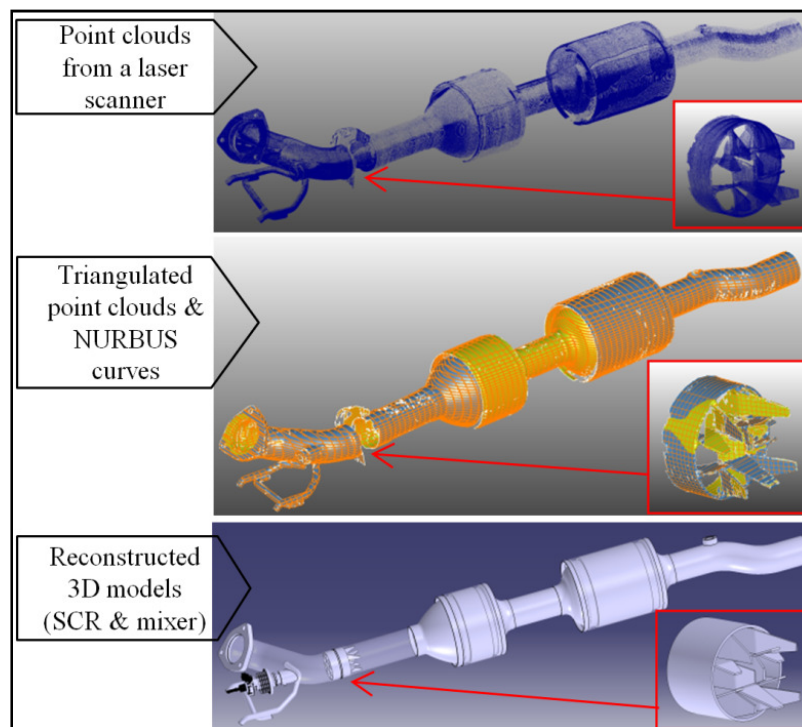
W celu rozpoczęcia symulacji CFD, najpierw trzeba było przygotować modele geometryczne 3D. W tym celu zastosowano inżynierię odwrotną. Proces powielania istniejącej części bez rysunków, dokumentacji lub modelu komputerowego jest znany jako inżynieria odwrotna [10]. Na początku zeskanowano geometrię części (Rys. 8) za pomocą bezdotykowej technologii skanowania (skaner laserowy) w celu uzyskania chmury punktów, które to definiują geometrię powierzchni zeskanowanej części.



Rys. 8. Skanowanie części skanerem laserowym i uzyskanie chmury punktów

Następnym etapem było wczytanie chmury punktów do oprogramowania Leios 2. Dokonano redukcji punktów oraz usunięto wszelkie ich zakłócenia. Za pomocą wbudowanych narzędzi, wygenerowano siatkę trójkątów oraz przeprowadzono przekroje za pomocą krzywych liniowych.

Ostatecznie na podstawie danych bazowych (przekroje, punkty, płaszczyzny) z programu Leios 2, zrekonstruowano modele 3D dla wszystkich części z układu SCR w środowisku Catia v5 (Rys. 9). Inżynieria odwrotna dla układu oryginalnego była podobna jak dla prototypów WALKER. Wyjątkiem był mikser VW, w którym proces przebiegł inaczej ze względu na uniknięcie jego wycinania z układu. Dlatego za pomocą endoskopu, dokonano przeglądu oryginalnego miksera i dzięki temu starannie odtworzono jego model 3D.

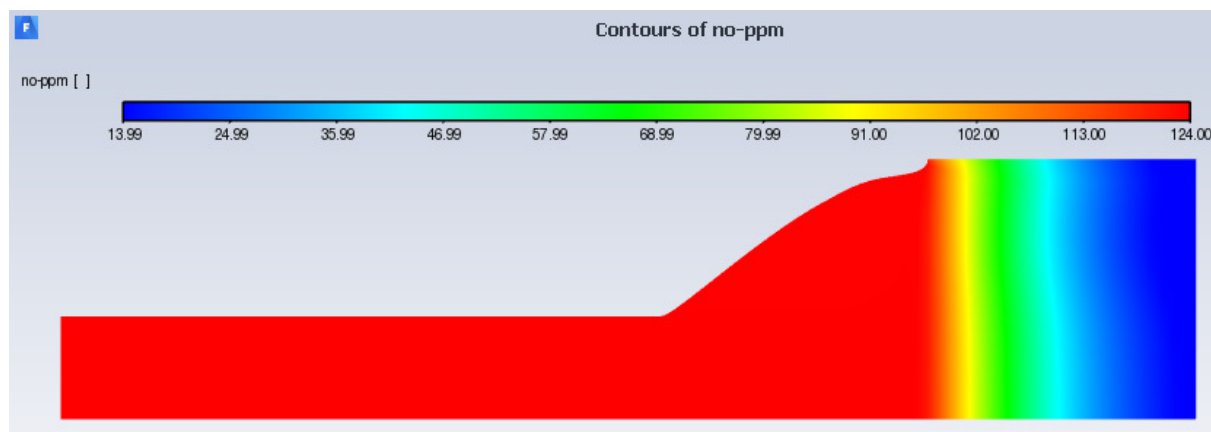


Rys. 9. Proces inżynierii odwrotnej dla prototypowego układu SCR

8 Badania numeryczne

8.1 Wyniki symulacji dla modelu osiowosymetrycznego 2D

Rys. 10 przedstawia redukcję NO w katalizatorze SCR. Redukcja tlenku azotu wzrasta wraz z długością monolitu. Redukcja ta również silnie zależy od parametrów kinetycznych warstwy aktywnej katalizatora SCR oraz jego geometrii i warunków operacyjnych, takich jak prędkość przepływu i temperatura. Redukcja tlenków azotu w katalizatorze została zwalidowana za pomocą modelu analitycznego w taki sposób, że sprawdzono średnią redukcję NO w 10 równych punktach monolitu od wlotu do jego wylotu.



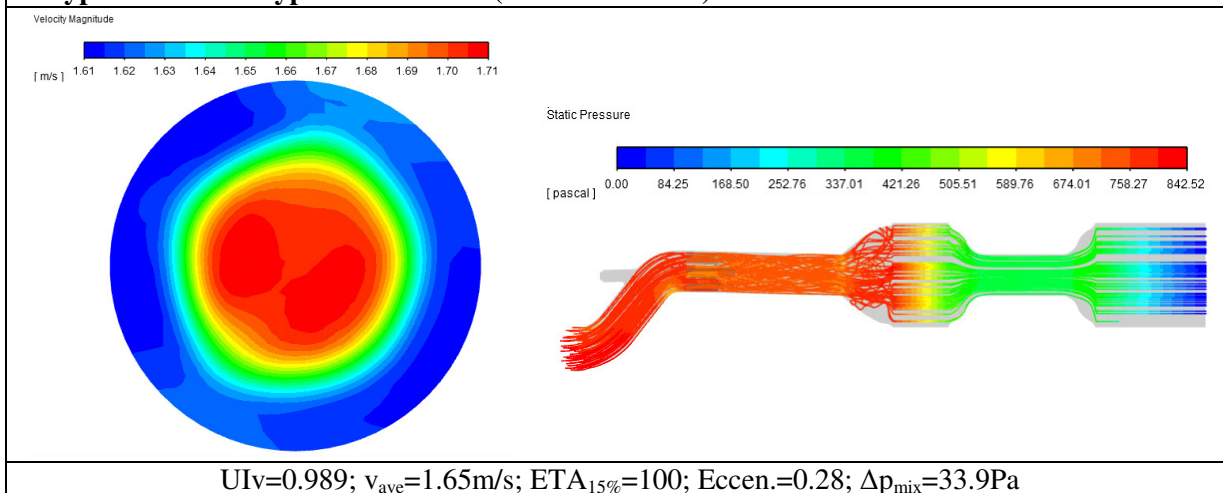
Rys. 10. Redukcja NO dla modelu 2D w katalizatorze SCR

8.2 Wyniki symulacji dla modelu 3D podczas przepływu zimnego

Symulacje CFD w pierwszej kolejności wykonano dla przepływu na zimno, podobnie jak w testach eksperymentalnych. Wyniki numeryczne dla przypadku 4 przedstawiono w Tab. 12. Symulacje te wykazały wpływ konstrukcji miksera na rozkład przepływu po stronie wylotowej katalizatora oraz spadek ciśnienia. Porównano wskaźnik jednorodności prędkości przepływu (UI_v), wskaźnik $ETA_{15\%}$, wskaźnik mimośrodowości (Eccen.) oraz spadek ciśnienia.

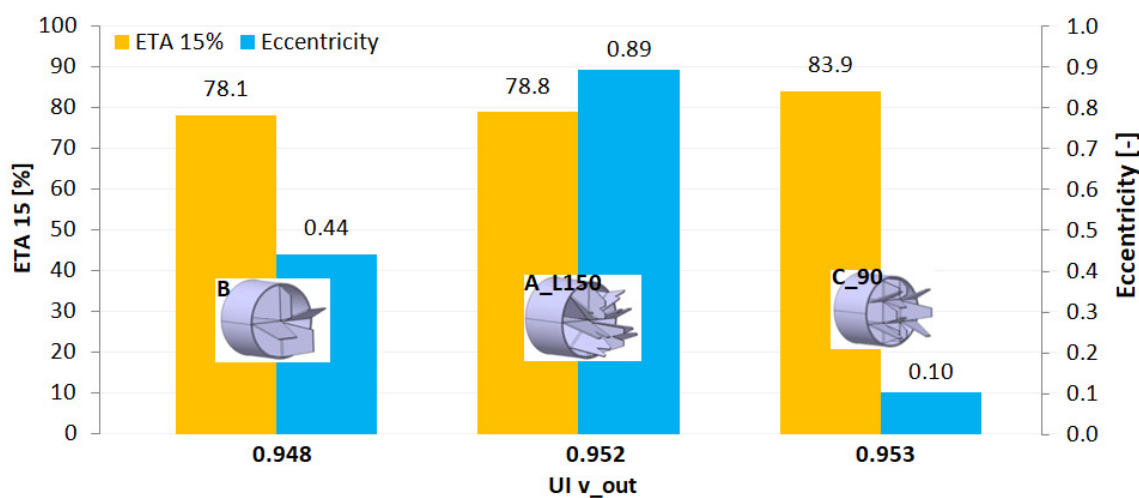
Tab. 12. Rozkład prędkości przepływu i spadek ciśnienia w warunkach zimnych symulacji CFD

Przypadek 4: Prototyp z mikserem C (1. boks i 2. boks)



Mikser C uzyskał dość wysoki wskaźnik jednorodności ($UI_v=0.989$) z indeksem $Eccen.=0.28$ (silny rozkład w centralnej części monolitu) i średnim spadkiem ciśnienia na mikserze (33.9 Pa). Przypadek czwarty wykazał wzrost spadku ciśnienia w całym układzie (842 Pa), po dodaniu drugiego katalizatora. Środkowa rura pomiędzy katalizatorami SCR, dodatkowo wymieszała i ustabilizowała rozkład przepływu.

Na Rys. 11 przedstawiono porównanie badanych mikserów podczas badań eksperymentalnych w warunkach zimnego przepływu. Indeksy takie jak $ETA_{15\%}$, mimośrodowość oraz jednorodność prędkości przepływu (UI_v) zostały porównane. Mikser B posiadał najgorsze wskaźniki. Mikser A w konfiguracji L=150mm od wtryskiwacza prezentował już lepsze wyniki. Ostatecznie mikser C obrócony o 90° okazał się najlepszy. Mikser ten miał najlepsze pokrycie obszaru od średniej prędkości ($ETA_{15\%}=83.9\%$) przy największym natężeniu przepływu w środkowej części katalizatora (Eccen.=0.10) oraz najlepszej jednorodności przepływu na wylocie z katalizatora ($UI_v=0.953$).



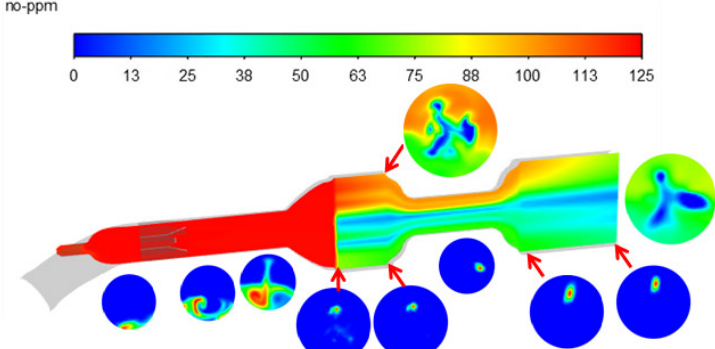
Rys. 11. Porównanie parametrów mikserów dla przepływu zimnego w eksperymencie

8.3 Wyniki symulacji dla modelu 3D podczas przepływu gorącego

Kolejne ważniejsze symulacje dla modelu 3D odbyły się w warunkach gorącego przepływu i zostały przeprowadzone dla tych samych przypadków, co w testach eksperymentalnych w celu walidacji modelu numerycznego. Graficzne przedstawienie układu SCR, głównie przedstawia redukcję tlenu azotu, ale także stopień wymieszania amoniaku w poszczególnych sekcjach (przekrojach) układu SCR.

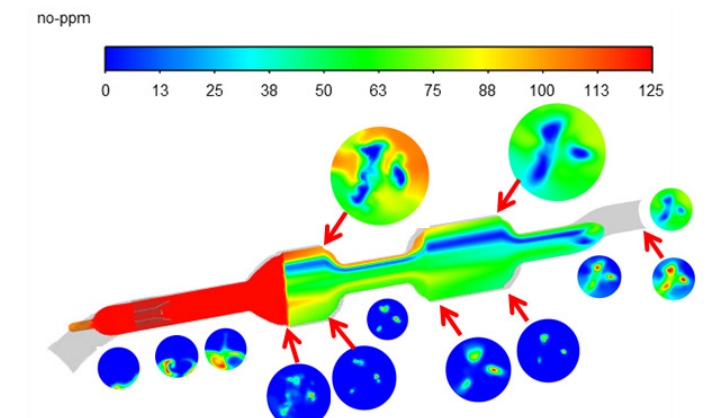
W czwartym przypadku (Tab. 13), dla najsilniejszego parametru operacyjnego (OP1) konwersja NO była najniższa ($X_{NO}=49.47\%$), a dla najgorszego parametru operacyjnego (OP3) najwyższa ($X_{NO}=65.03\%$). Zmniejszający się przepływ w układzie powoduje, że katalizatory SCR mają więcej czasu na konwersje tlenu azotu. Oczywiście jest również to, że spadek ciśnienia na mieszalniku C również maleje wraz ze spadkiem natężenia przepływu masowego. Parametr operacyjny OP1 jest tak duży, że pomimo dużego prześlizgu amoniaku w środkowej części katalizatora, konwersja NO nie była uzyskana w 100%. Niemniej jednak mieszalnik C wymaga ulepszenia ze względu na to, iż w każdym przypadku dystrybucja amoniaku koncentruje się na środkowej części katalizatora SCR.

Tab. 13. Redukcja NO i mieszanie NH₃ dla symulacji CFD w warunkach gorących (Przypadek 4)

<p>Przypadek 4: Prototyp z mikserem C (1. boks i 2. boks) OP2 (Średni)</p>		<p> $UI_{NO_out}=0.835$ $NO_{ave_out}=54.29\text{ppm}$ $X_{NO}=56.22\%$ $UI_{NH3_in}=0.529$ $CoV_{NH3_in}=3.69$ $NH3_{ave_out}=3.74\text{ppm}$ $\Delta p_{mix}=194.71\text{Pa}$ </p>
---	--	--

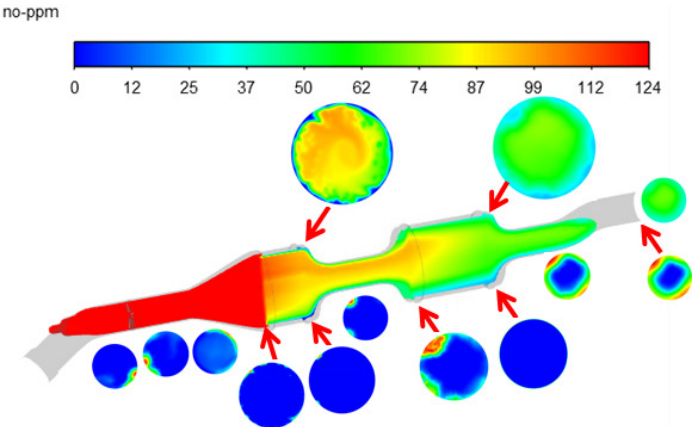
W szóstym przypadku (Tab. 14), symulacje CFD wykonano dla kompletnego układu SCR z mikserem C. Wyniki konwersji NO są porównywalne z eksperymentem, ale nieco niższe. Wynika to z faktu, że w eksperymencie redukcję badano tylko w środkowej części rury wylotowej, a w symulacji wyniki uśredniono z całej powierzchni rury wylotowej. W tym przypadku można zauważyć, że wraz ze spadkiem przepływu (od OP1 do OP3) maleje współczynnik zmienności (CoV_{NH3_in}), co wskazuje na lepszy stopień wymieszania amoniaku. W parametrze operacyjnym OP1 przy dużym przepływie, największe stężenie amoniaku było w środkowej części układu, co skutkowało jego dużym prześlizgiem. Nieco mniejszy prześlizg amoniaku zaobserwowano w przypadku OP3.

Tab. 14. Redukcja NO i mieszanie NH₃ dla symulacji CFD w warunkach gorących (Przypadek 6)

<p>Przypadek 4: Prototyp z mikserem C (kompletna część) OP2 (Średni)</p>		<p> $UI_{NO_out}=0.864$ $NO_{ave_out}=52.52\text{ppm}$ $X_{NO}=57.65\%$ $UI_{NH3_in}=0.602$ $CoV_{NH3_in}=1.96$ $NH3_{ave_out}=1.67\text{ppm}$ $NH3_{max_out}=5.07\text{ppm}$ $\Delta p_{max}=5125.35\text{Pa}$ $\Delta p_{mix}=188.39\text{Pa}$ </p>
---	--	--

W ostatnim siódmym przypadku (Tab. 15), symulacje CFD przeprowadzono dla oryginalnego układu SCR i miksera VW. Również w tym przypadku wyniki konwersji NO były niższe niż w wynikach eksperymentalnych. Prawdopodobnie wyniki różnią się, ponieważ w oryginalnym układzie SCR zastosowano katalizatory Cu-ZSM-5, a w symulacji numerycznej zastosowano kinetykę reakcji dla katalizatorów wanadowych. Niemniej jednak można zauważyć skuteczność miksera oryginalnego, który daje bardzo zadawalające wyniki mieszania (wysoki wskaźnik UI_{NO_out}).

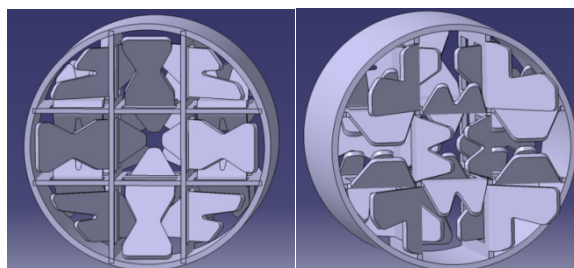
Tab. 15. Redukcja NO i mieszanie NH₃ dla symulacji CFD w warunkach gorących (Przypadek 7)

<p>Przypadek 7: Część oryginalna VW i mikser (kompletna część) OP2 (Średni)</p>		<p> $UI_{NO_out}=0.923$ $NO_{ave_out}=56.87\text{ppm}$ $X_{NO}=54.14\%$ $UI_{NH3_in}=0.549$ $CoV_{NH3_in}=2.58$ $NH3_{ave_out}=1.81\text{ppm}$ $NH3_{max_out}=3.82\text{ppm}$ $\Delta p_{max}=5840.27\text{Pa}$ $\Delta p_{mix}=1224.95\text{Pa}$ </p>
---	--	---

Dodatkowo w układzie SCR nie występuje wysoki przesłizg NH₃. Niepokojącym faktem jest to, że największe stężenie NH₃ występuje na zewnętrznych krawędziach powierzchni wlotowej katalizatora SCR (ryzyko depozytu). Konstrukcja mieszalnika nie jest skomplikowana, ale wymaga budowy drogiego narzędzia, aby uzyskać wymagany kształt gięcia. Spadek ciśnienia w oryginalnym mikserze jest 6 razy wyższy niż w mieszalniku C.

8.4 Wyniki symulacji dla ulepszanego miksera

Prototyp miksera C nie spełnił w pełni swojego zadania z powodu niezadawalających wyników, postanowiono stworzyć nową konstrukcję ulepszanego (Rys. 12). Podczas projektowania miksera uwzględniono możliwość jego łatwego złożenia i uniwersalnego zastosowania. Co więcej, podczas przepływu mocznika przez mieszalnik, w większości przypadków uderza on w łopatki miksera co najmniej trzykrotnie, powodując rozprysnięcie kropelek do mniejszych średnic, dzięki czemu ich rozkład na amoniak przebiega szybciej i lepiej mieszają się z przepływającymi spalinami.

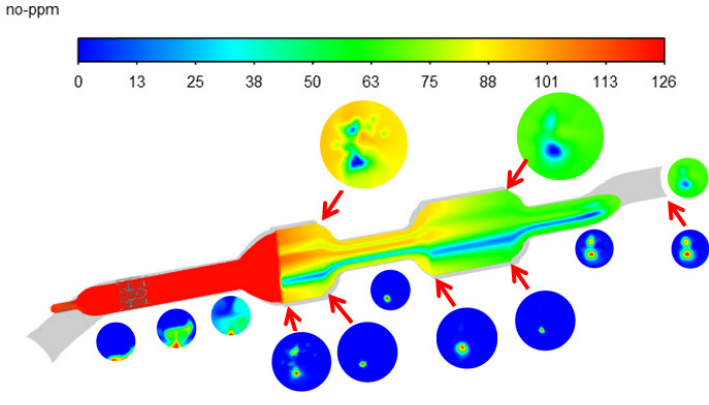


Rys. 12. Konstrukcja miksera ulepszanego

W dodatkowym przypadku, w którym zastosowano ulepszony mikser (Tab. 16), nastąpiła znacząca poprawa wskaźnika jednorodności NO na powierzchni wylotowej rury układu SCR (powyżej 0.9), gdzie dla układu z mikserem C wartość ta była powyżej 0.8. Wartości dla CoV_{NH3_in} również spadły, jak i również wzrosły wartości dla UI_{NH3_in} , co świadczy o lepszym poziomie mieszania amoniaku. Co ważne, również maksymalny

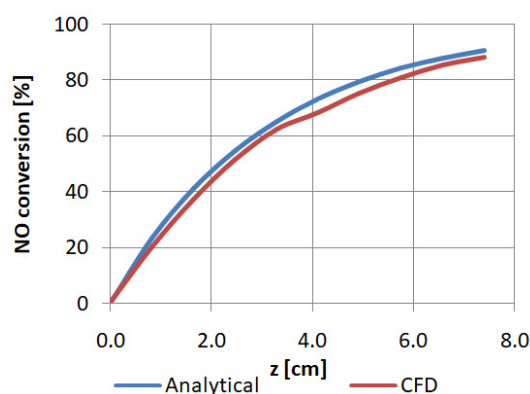
prześlizg amoniaku jest mniejszy niż 10 ppm dla OP1, co znacznie zmniejszyło prześlizg amoniaku w porównaniu z mikserem C. Kosztem tego jest znacznie wyższy spadek ciśnienia na mikserze ulepszonym ze względu na jego zaawansowaną konstrukcję w porównaniu do miksera C. Zaskakujące może być to, że redukcja NO dla OP1 i OP2 nieznacznie spadła, co wskazuje na lepszą dystrybucję amoniaku do katalizatora SCR i lepszą równomierną konwersję NO. Wzrost konwersji NO mógłby wzrosnąć po zwiększeniu ANR z 0.75 do 1.

Tab. 16. Redukcja NO i mieszanie NH_3 dla symulacji CFD z mikserem ulepszonym

<p>Dodatkowy przypadek: Prototyp z mikserem ulepszonym (kompletna część) OP2 (Średni)</p>		<p>$UI_{\text{NO_out}}=0.944$ $\text{NO}_{\text{ave_out}}=63.59\text{ppm}$ $X_{\text{NO}}=48.72\%$ $UI_{\text{NH}_3\text{_in}}=0.711$ $\text{CoV}_{\text{NH}_3\text{_in}}=1.60$ $\text{NH}_3_{\text{ave_out}}=1.05\text{ppm}$ $\text{NH}_3_{\text{max_out}}=3.95\text{ppm}$ $\Delta p_{\text{max}}=8127.51\text{Pa}$ $\Delta p_{\text{mix}}=3239.05\text{Pa}$</p>
---	---	--

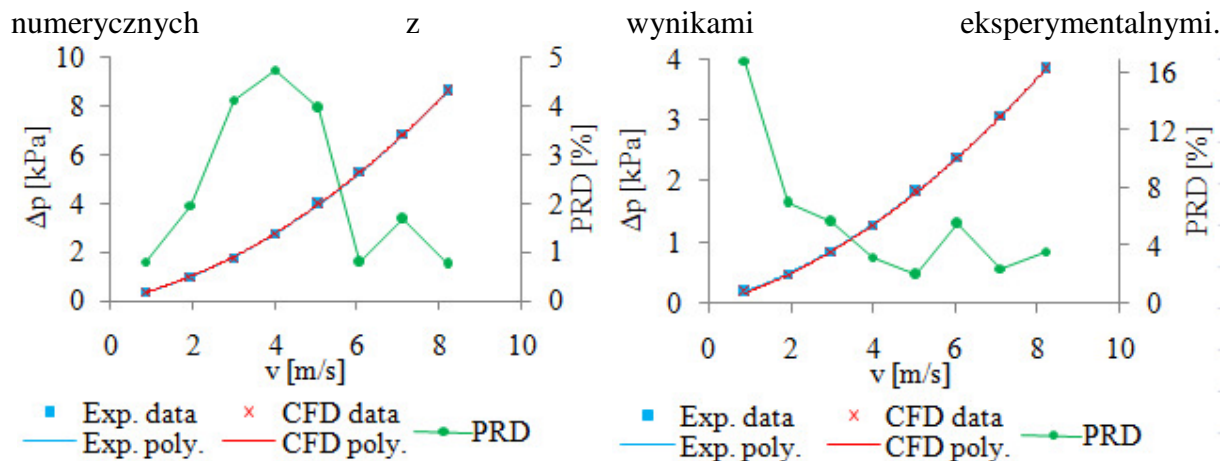
9 Walidacja wyników dla modelu 2D i 3D

W celu walidacji konwersji NO z danych kinetycznych oraz poprawności implementacji schematu reakcji do modelu CFD, zastosowano model analityczny 1D i porównano go z symulacją CFD za pomocą modelu 2D osiowosymetrycznego. Redukcję NO na katalizatorze z symulacji numerycznej zwalidowano z modelem analitycznym w taki sposób, że obliczono średnią redukcję NO w 10 równych punktach monolitu od wlotu do wylotu (Rys. 13). Wyniki konwersji NO dla modelu numerycznego 2D i modelu analitycznego 1D, są bardzo zbliżone ze średnią względną różnicą 0.14, co jest akceptowalne dla potrzeb symulacji CFD.



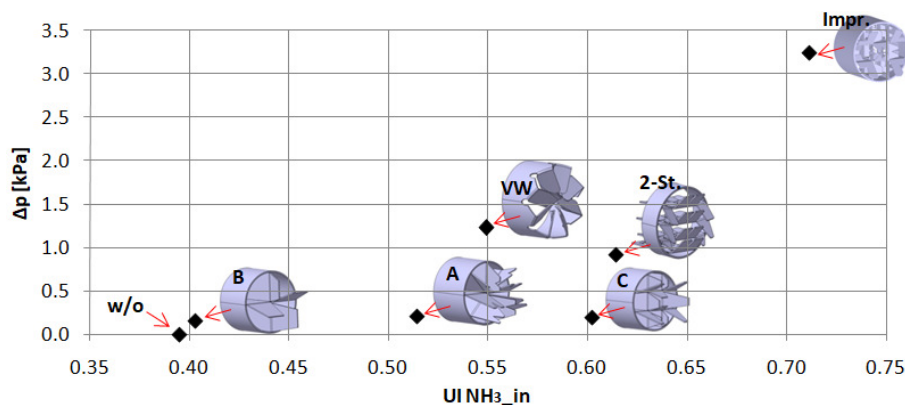
Rys. 13. Weryfikacja kinetyki reakcji dla modelu 2D osiowosymetrycznego

Na wstępie porównano wyniki symulacji CFD z doświadczalnymi wynikami spadków ciśnienia w pierwszym i drugim katalizatorze układu SCR, gdzie nie było zainstalowanego miksera (Rys. 14). Spadek ciśnienia na pierwszym katalizatorze jest dwukrotnie większy niż na drugim, ponieważ pierwszy katalizator dodatkowo uwzględnia ciśnienie wywierane przez drugi katalizator. Procentowa średnia względna różnica (PMRD) dla pierwszego katalizatora wynosiła 2.3%, a dla drugiego 5.8%, co odzwierciedla bardzo dobrą walidację symulacji numerycznych



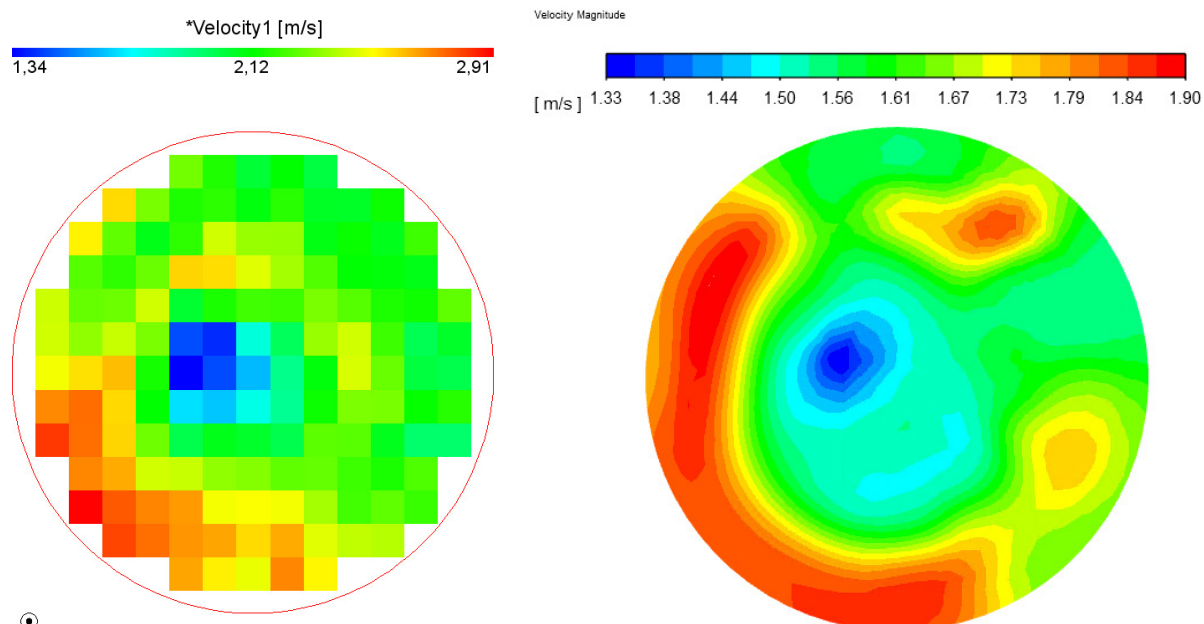
Rys. 14. Spadki ciśnienia (exp. vs. CFD): Przypadek 6 bez miksera dla 1. i 2. katalizatora

Warto również przedstawić spadek ciśnienia dla poszczególnych mikserów oraz ich stopień wymieszania amoniaku ($UI_{NH_3_in}$) na powierzchni wlotowej do katalizatora SCR (Rys. 15). Oczywiście jest to, że wraz ze stopniem złożoności konstrukcji mieszalnika wzrasta spadek ciśnienia oraz wskaźnik jednorodności wymieszania amoniaku.



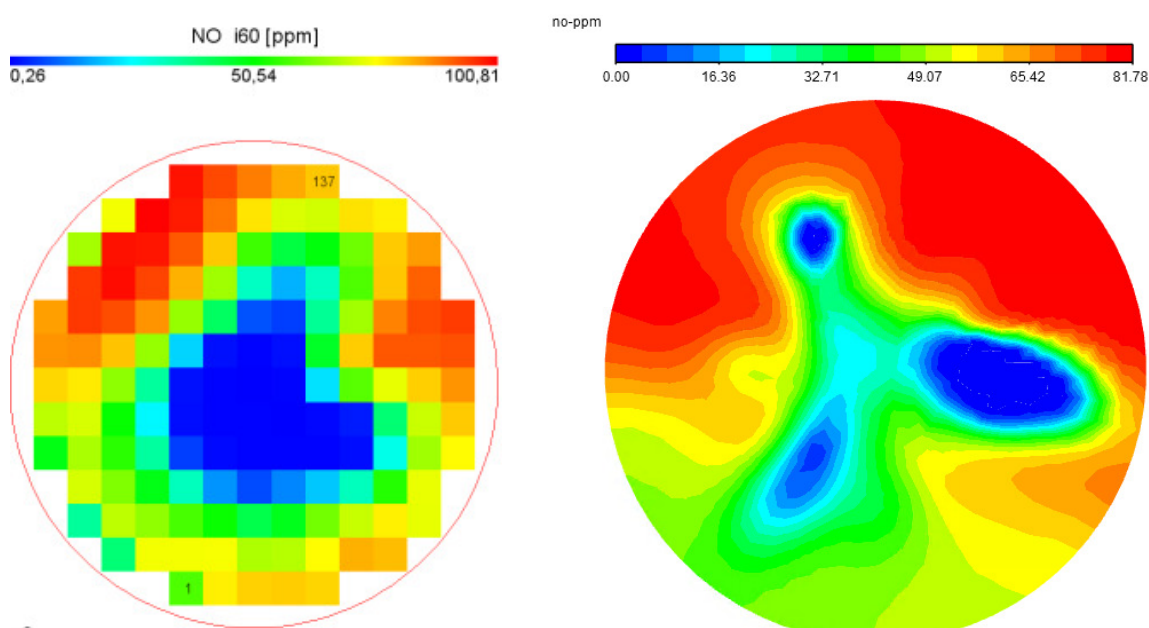
Rys. 15. Obliczony spadek ciśnienia vs. $UI_{NH_3_in}$ dla różnych mikserów (OP2)

Warto też porównać wyniki eksperymentu z wynikami numerycznymi pod kątem ich wizualizacji. Dla przykładu, Rys. 16 przedstawia wizualizację powierzchni wylotowej katalizatora SCR dla przepływu zimnego w przypadku 1. Symulacja CFD dobrze przewidziała obszary pól prędkości, w których występują małe i duże wartości przepływu.



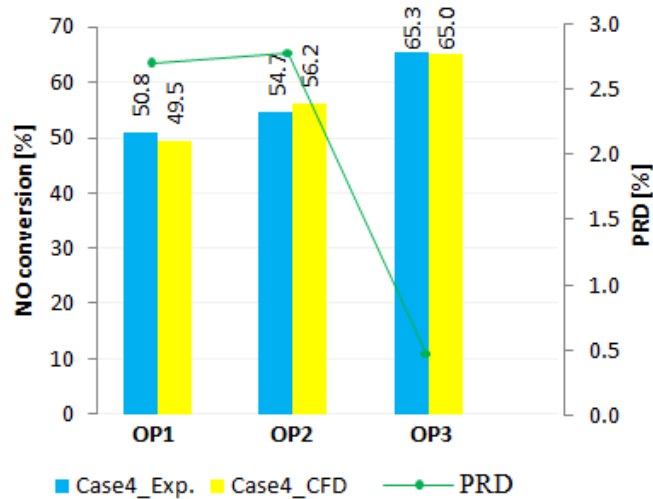
Rys. 16. Porównanie zmierzonej i obliczonej prędkości dla przypadku 1 w warunkach zimnych

Podobnie dla przepływu gorącego, porównano frakcje molowe NO na powierzchni wylotowej katalizatora SCR dla przypadku 4 w parametrze operacyjnym OP2 (Rys. 17). Symulacja CFD dobrze wyznaczyła słabą konwersję NO w górnych częściach katalizatora SCR i najwyższą konwersję w jego środkowej części.



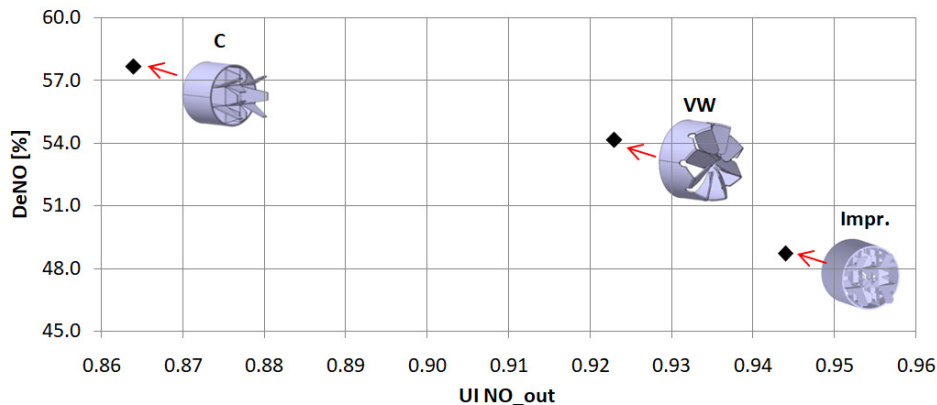
Rys. 17. Porównanie zmierzonych i obliczonych frakcji molowych NO dla przypadku 4 (OP2)

Dla modelu 3D, została zweryfikowana konwersja NO na podstawie przypadku 4 i jego wszystkich parametrów operacyjnych (Rys. 18). Wyniki porównawcze eksperymentu z symulacją CFD, były bardzo podobne, gdyż największa procentowa różnica względna (PRD) nie przekroczyła 3%.

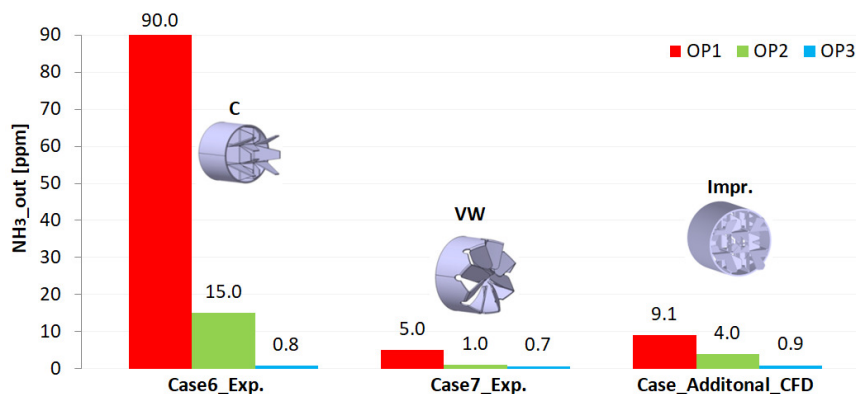


Rys. 18. Porównanie zmierzonej i obliczonej konwersji NO dla przypadku 4

Na końcu, dla kompletnego układu SCR, porównano wpływ mikserów na redukcję NO i stopień wymieszania tlenku azotu oraz maksymalny prześlizg amoniaku. Według Rys. 19, w sytuacji gdy konstrukcja miksera jest lepsza i bardziej zaawansowana, wskaźnik jednorodności tlenku azotu (UI_{NO_out}) na wylocie układu SCR wzrasta. Zaskakujące jest to, że redukcja NO spada wbrew temu trendowi. Można to wytłumaczyć tym, że słabszy mikser powoduje większe punktowe obszary stężenia amoniaku, co przyczyniło się do całkowitej redukcji tlenku azotu w tych obszarach z nadatkiem amoniaku. W związku z tym średnia konwersja NO była wyższa dla słabszego miksera. Potwierdza to również Rys. 20, na którym mikser o mniej skomplikowanej konstrukcji (miejsca przelotowe mocznika bez kolizji z mikserem), powoduje większy prześlizg amoniaku na wylocie z układu SCR, szczególnie przy większym przepływie masowym np. OP1. Sytuację tę jednak rozwiązano za pomocą bardziej zaawansowanej konstrukcji ulepszonego miksera, który przyczynił się do lepszej jednorodności amoniaku w układzie i równomiernej konwersji NO w całym obszarze katalizatora, przy minimalnym prześlizgu amoniaku.



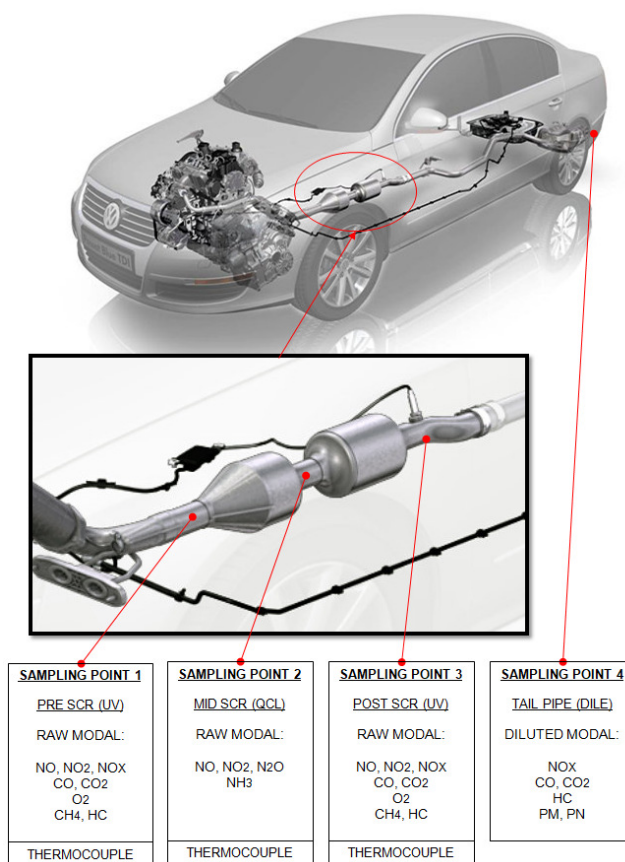
Rys. 19. Obliczona redukcja NO vs. UI_{NO_out} dla różnych mieszalników w układach SCR (OP2)



Rys. 20. Maksymalne frakcje molowe amoniaku dla różnych mieszalników w układach SCR

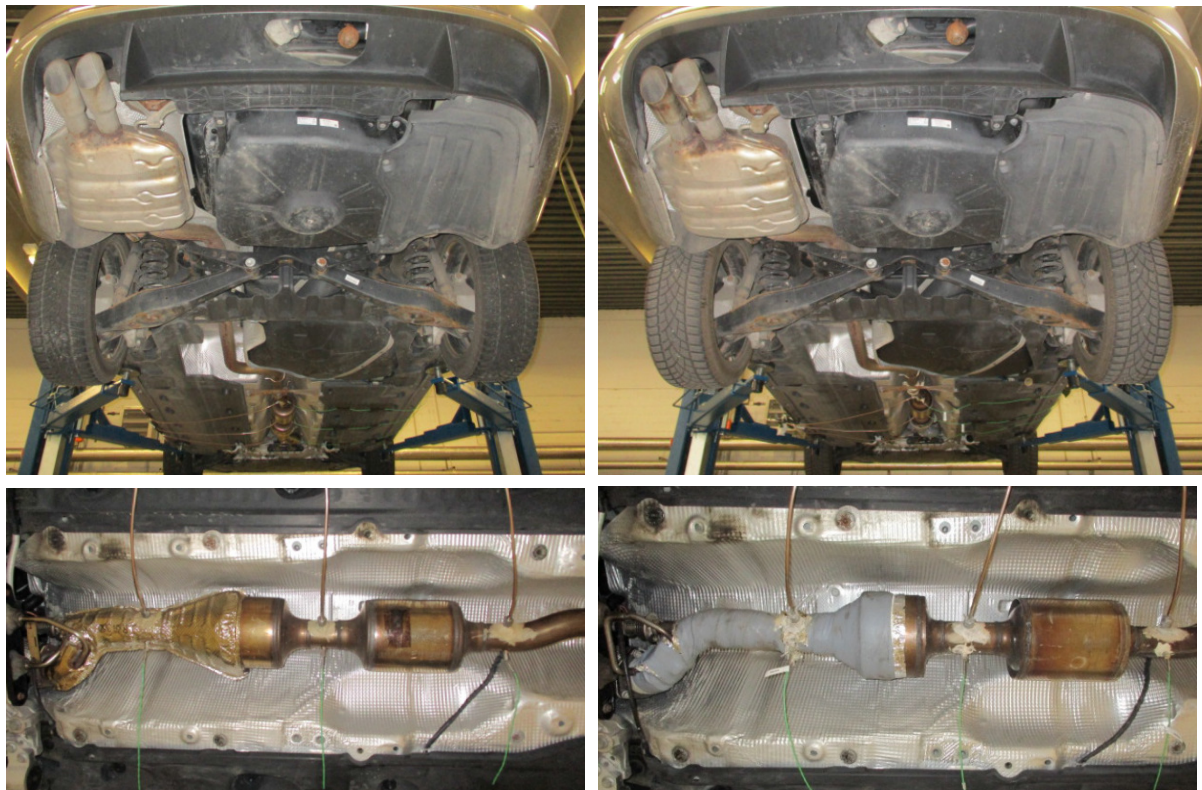
10 Wyniki testów emisji w certyfikowanym laboratorium

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki testów emisji dla zamiennego układu SCR (WALKER) oraz oryginalnego układu SCR (VW), które zostały przeprowadzone przez certyfikowaną jednostkę (TÜV SÜD Auto Service GmbH w Niemczech). Do jednego z ich laboratoriów w Garching, dostarczono dedykowany samochód dla testowanych układów SCR (VW Passat 2.0 Blue TDI, 103 kW, 2014 Euro 6b), gdzie został odpowiednio przygotowany wraz z układami SCR (zgodnie z dodatkowym planem pobierania próbek gazu dla celów badawczych, jak pokazano na Rys. 21).



Rys. 21. Punkty pomiarowe podczas homologacyjnych badań emisji

Zgodnie z regulacją ECE nr 103, aby uzyskać homologację typu ECE, samochód z systemem WALKER SCR również musiał zostać przetestowany i porównany z oryginalnym systemem SCR pod kątem hałasu i przeciwcisnienia spalin. Następnie w laboratorium w Heimsheim przeprowadzono testy emisji w cyklu NEDC. Laboratorium to jest wyposażone w hamownię hamulcową, system pobierania próbek CVS oraz analizatory spalin. Na Rys. 22 przedstawiono prawidłowy montaż systemów SCR pod samochodem z dodatkowymi punktami poboru gazów oraz termoparami. Z kolei na Rys. 23 pokazano już przygotowany samochód na hamowni podwoziowej, do pomiaru emisji spalin metodą CVS w cyklu NEDC.



Rys. 22. Zainstalowany układ SCR (OEM vs. WALKER) pod samochodem



Rys. 23. Przygotowany samochód do badań emisji na hamowni podwoziowej

Poziom hałasu nie może przekraczać 3dB powyżej wartości odniesienia wskazanej w typie homologacji dla danej kategorii pojazdu. Pomiar przeciwcisnienia wykonuje się w kolektorze dolotowym układu wydechowego i wartość zmierzonego przeciwcisnienia dla części zamiennej nie może przekroczyć wartości z części oryginalnej o więcej niż 25% [33], [34]. Wyniki tych pomiarów (Tab. 17) były zgodne z regulacją ECE Nr 59.

Tab. 17. Wyniki badań hałasu i przeciwcisnienia

Poziom hałasu podczas jazdy [dB]			Poziom hałasu w spoczynku [dB]		
Oryginalny układ SCR	Zamienny układ SCR	Limit typu homologacji	Oryginalny układ SCR	Zamienny układ SCR	Limit typu homologacji
70,6	70,9	69	69,5	71,7	69
Przeciwcisnienie [mbar]					
Oryginalny układ SCR			Zamienny układ SCR		
130			151 (+ 16.2 %)		

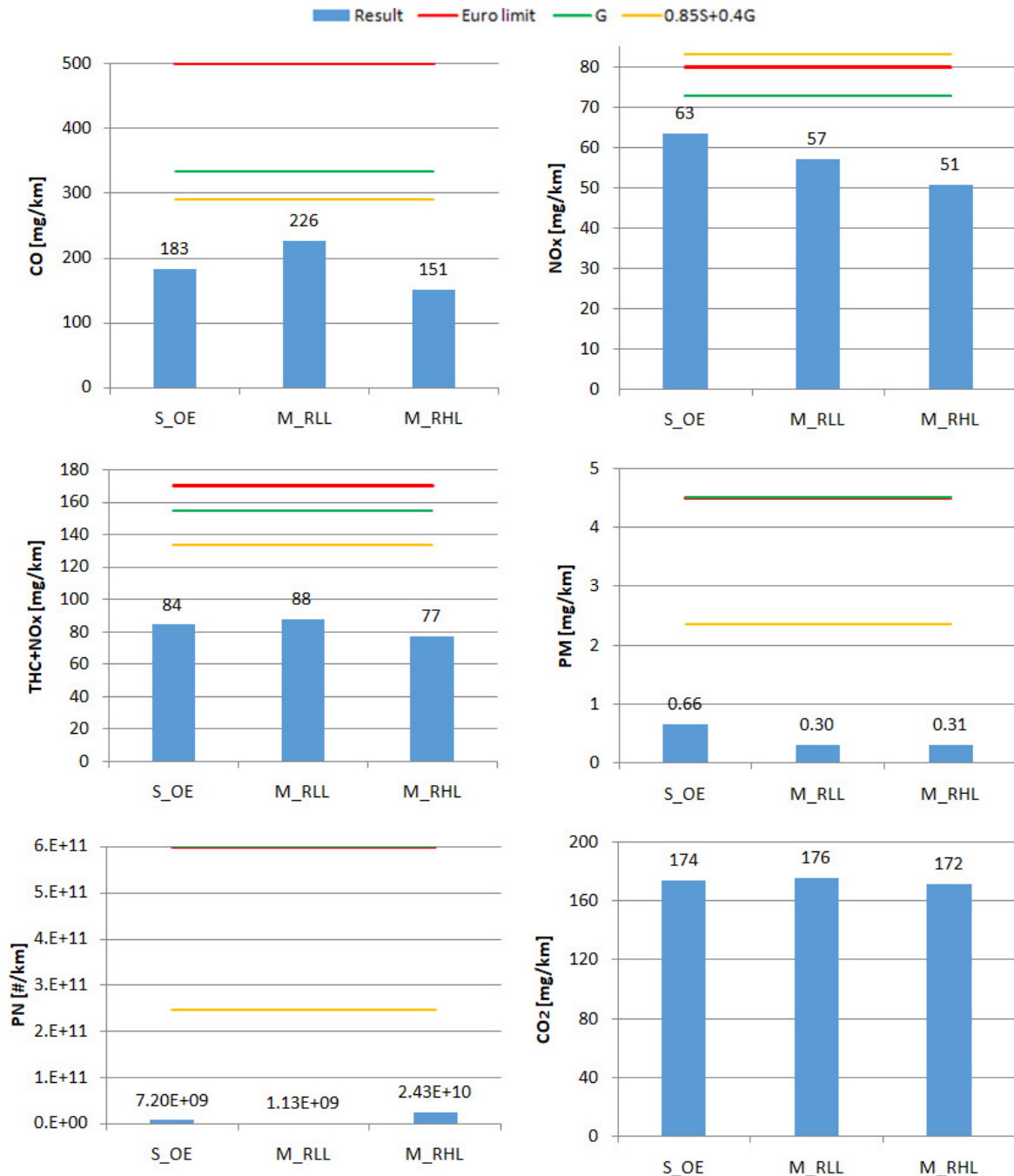
Następnie przeprowadzono badania emisji dla oryginalnego i zamiennego układu SCR (dla każdego po trzy cykle NEDC). Dla zamiennego układu SCR były testowane dwa prototypy (jak w Tab. 3 dla niskiej i wysokiej zawartości warstwy aktywnej wanadu).

Tab. 18. Wyniki badań emisji

Część	Test	CO	NOx	THC+NOx	PM	PN	CO ₂
		[mg/km]	[mg/km]	[mg/km]	[mg/km]	[#/km]	[mg/km]
Oryginał	1	180.390	77.620	101.160	0.840	1.89E+10	173.150
	2	184.670	56.700	77.360	0.580	4.00E+08	174.060
	3	185.120	56.080	74.950	0.550	2.30E+09	174.290
S (średnia wartość)		183.393	63.467	84.490	0.657	7.20E+09	173.833
Zamiennik (niska zawartość V ₂ O ₅)	1	170.980	53.420	75.250	0.380	1.50E+09	172.690
	2	262.210	59.940	96.400	0.250	9.00E+08	177.570
	3	244.760	57.930	91.280	0.280	9.80E+08	176.400
M (średnia wartość)		225.983	57.097	87.643	0.303	1.13E+09	175.553
Zamiennik (wysoka zawartość V ₂ O ₅)	1	151.420	50.810	77.250	0.310	2.43E+10	171.630
	2	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-
M (średnia wartość)		151.420	50.810	77.250	0.310	2.43E+10	171.630
Limity Euro		500.0	80.0	170.0	4.5	6.00E+11	-
DF (Współczynnik pogorszenia)		1.5	1.1	1.1	1	1	-
G (Limity Euro/DF)		333.3	72.7	154.5	4.5	6.00E+11	-
0.85×S+0.4×G		289.218	83.038	133.635	2.358	2.46E+11	-

W Tab. 18 przedstawiono wyniki badań emisji (rozcieńczona emisja z rury wydechowej samochodu). Zamienny układ SCR z wysoką zawartością warstwy aktywnej (RHL) został przetestowany tylko w jednym cyklu NEDC, ponieważ zamienny układ z niską zawartością

warstwy aktywnej (RLL) przeszedł pomyślnie testy (wszystkie formuły wg regulacji były spełnione), to dalsze badania nie były konieczne - obniżono dzięki temu koszty testów. W celu lepszego zobrazowania wymaganych limitów oraz wyników, wartości tabelaryczne zaprezentowano na Rys. 24.

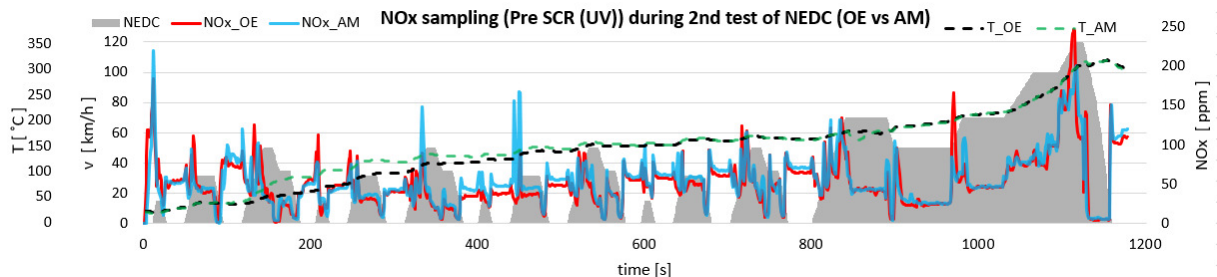


Rys. 24. Wyniki emisji z wymaganymi limitami

Warto zaznaczyć, że zamienny układ SCR z niską zawartością warstwy aktywnej, miał lepszą konwersję NO_x niż oryginalny układ SCR o 9,5 punktu procentowego (względny wzrost konwersji NO_x), ponadto zamienny układ z wyższą zawartością warstwy aktywnej prezentował jeszcze lepszy wynik, bo aż 19 punktów procentowych. Niemal wszystkie

wyniki składników spalin dla zamiennego układu SCR były mniejsze niż w układzie oryginalnym, a wyższa zawartość warstwy aktywnej wanadu jeszcze bardziej je poprawiła.

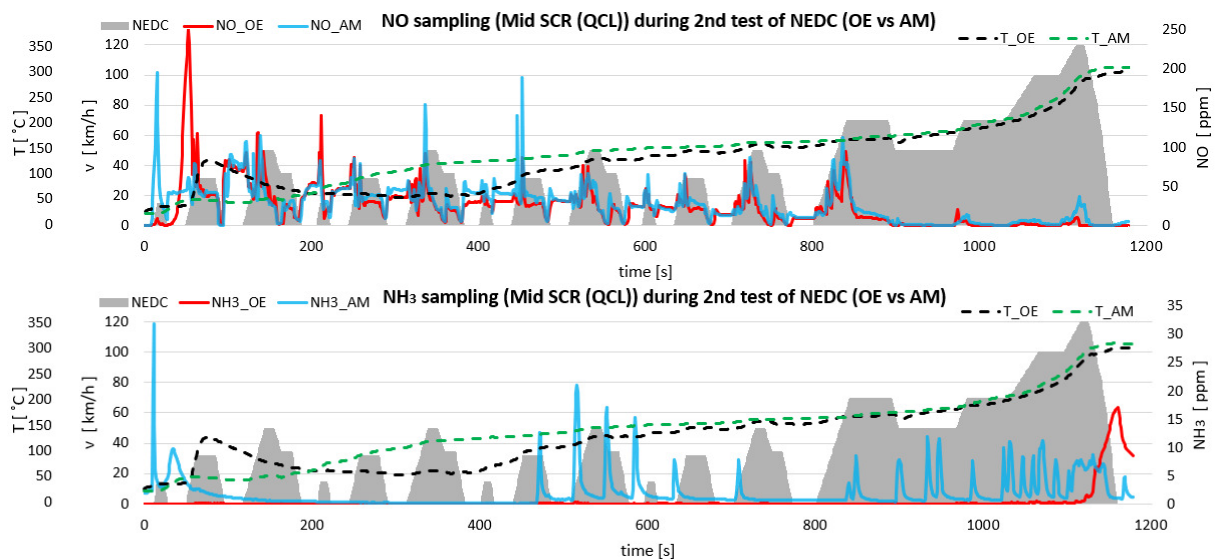
Dalsze przedstawienie wyników emisji, prezentuje porównanie dla różnych punktów poboru próbek gazu (przed układem (Pre), w środku układu (Mid), za układem (Post) i z rury wydechowej (Tail pipe)) poprzez określenie wartości dla poszczególnych składników spalin i temperatur dla oryginalnego układu SCR (OE) oraz zamiennego układu SCR (AM - prototyp z niską zawartością warstwy aktywnej) podczas drugiego testu NEDC. Tlenki azotów oraz temperatury przed układem SCR (Pre SCR) przedstawia Rys. 25.



Rys. 25. Tlenki azotu (Pre SCR) dla części OE i AM w teście NEDC

Od początku cyklu NEDC temperatury zaczęły rosnąć i najwyższą wartość osiągnięto po cyklu autostradowym i wynosiła około 325°C. Wraz z końcem pierwszego cyklu, temperatura spalin wzrosła szybciej dla zamiennego układu SCR, prawdopodobnie z powodu lepszej izolacji termicznej strony wlotowej układu. Wartości tlenków azotu i innych składników spalin były dość podobne w całym teście NEDC dla obydwu układów SCR, choć w niektórych przypadkach można było zaobserwować większe różnice.

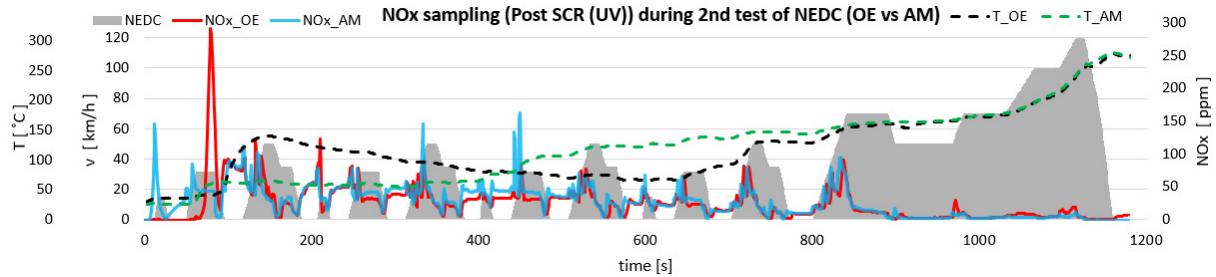
Tlenek azotu oraz amoniak pomiędzy boksami (katalizatorami) układu SCR (Mid SCR) zostały przedstawione na Rys. 26.



Rys. 26. Tlenek azotu i amoniak (Mid SCR) dla części OE i AM w teście NEDC

Na początku testu, temperatura spalin w zamiennym układzie była niższa, jednak po 200s była wyższa niż w oryginalnym układzie SCR. Jak już potwierdziły badania eksperymentalne, po przekroczeniu pierwszego katalizatora w układzie jest zauważalny prześlizg amoniaku dla zamiennego systemu SCR. Wartość 10 ppm dla NH_3 jest akceptowalna, z kolei wyższe wartości mogły zostać zredukowane przez drugi katalizator SCR.

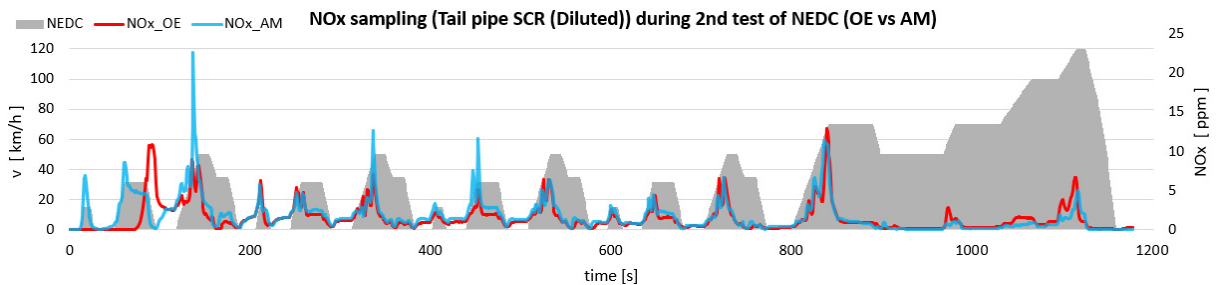
Kolejne wyniki próbkowania tlenków azotu i temperatur za układem SCR (Post SCR) przedstawiono na Rys. 27.



Rys. 27. Tlenki azotu (Post SCR) dla części OE i AM w teście NEDC

Tak jak poprzednio, temperatura spalin w układzie zamiennym była niższa na początku testu, prawdopodobnie oryginalny układ SCR, który został wyposażony w zeolity z dodatkiem Cu, szybciej się nagrzewa ale też szybciej oddaje ciepło lub też układ ten ma słabszą izolację termiczną niż układ zamienny. Można zauważyć, że wartości tlenków azotu za układami SCR zostały obniżone, co jest szczególnie zauważalne w cyklu EUDC (autostradowym) ze względu na wyższą temperaturę spalin (powyżej 150°C).

Ostatecznie tlenki azotu z rury wydechowej samochodu (Tail pipe) zostały rozcieńczone z powietrzem i ich emisje zostały przedstawione na Rys. 28.



Rys. 28. Tlenki azotu (z rury wylotowej) dla części OE i AM w teście NEDC

Testy wykazały, że wszystkie wymagania regulacyjne zostały spełnione, dzięki temu zamienny układ SCR miał prawo do nadania mu homologacji. W związku z czym, niezbędne dokumenty aplikacyjne zostały przesłane do Krajowego Urzędu Normalizacyjnego w Irlandii (NSAI) w Dziale Transportu w Dublinie. Po ich pozytywnym rozpatrzeniu, zamienny układ SCR marki WALKER, otrzymał certyfikowaną homologację typu ECE o numerze

E24*103R00/04*0569*00. Numer ten będzie oznaczony na układzie SCR, co daje możliwość oficjalnej sprzedaży układu SCR pod marką WALKER dla klientów rynku wtórnego.

11 Podsumowanie i wnioski

W niniejszej rozprawie doktorskiej przeprowadzono badania eksperymentalne dla testów przepływu (spadki ciśnienia), testów rozkładu prędkości i dystrybucji NH_3 oraz skuteczności redukcji NO_x , jak i również inżynierii odwrotnej (uzyskanie modelu 3D ze skanowania laserowego) dla różnych konstrukcji układów SCR i mikserów, co pozwoliło na poprawną budowę modelu numerycznego do symulacji CFD. Przygotowany model CFD był w stanie poprawnie przewidywać działanie system SCR w różnych warunkach operacyjnych. W związku z tym korelacja wyników eksperymentalnych i numerycznych była na bardzo dobrym poziomie. Ponadto zaprojektowany zamienny układ SCR z mikserem, spełnił wszystkie wymagania w certyfikowanym laboratorium emisji, co pozwoliło na uzyskanie niezbędnej homologacji dla jego sprzedaży na rynku wtórnym.

W pracy tej przetestowano różne prototypowe konstrukcje miksera oraz różne poziomy złożoności system SCR. Zaprojektowany zamienny układ SCR został porównany z oryginalnym układem SCR. Zbadano różne parametry mikserów, co pozwoliło określić, który mieszalnik jest najbardziej optymalny pod względem najwyższej wydajności układu SCR. W oparciu o przetestowane miksery, ich wyniki oraz zdobyte doświadczenie, zaprojektowano nowy prototyp ulepszonego miksera. Ulepszony mieszalnik osiągnął najlepsze wyniki dla parametru określającego stopień wymieszania gazów. Co najważniejsze, przesłizg amoniaku był na niskim akceptowalnym poziomie, we wszystkich testowanych parametrach operacyjnych. Jediną wadą był wysoki spadek ciśnienia na mikserze, ze względu na jego rozbudowaną konstrukcję.

W ramach owej pracy, również przygotowano model CFD do symulacji układów SCR, na podstawie badań eksperymentalnych oraz uzyskanych niezbędnych danych z literatury. Model pozwolił na przewidywanie ważnych parametrów przepływu z istotnymi koncentracjami cząsteczek i zachodzących zjawisk w układzie SCR. Szczególną uwagę w pracy skupiono na analizie i implementacji kinetyki reakcji, reprezentowanej przez globalny mechanizm dla wanadowego katalizatora SCR. Weryfikacja wdrożonego mechanizmu chemicznego i walidacja całościowego modelu CFD, wykazała dobrą zgodność między zmierzonymi a symulowanymi wartościami konwersji NO.

Wybór innego, tańszego typu katalizatora (wanadowy) dla zamiennego układu SCR niż w układzie oryginalnym (Cu-Zeolit), nie pogorszył konwersji NO_x . Prototyp układu SCR z niższą zawartością warstwy aktywnej, posiadał już lepszą konwersję NO_x niż w układzie oryginalnym i tym samym spełniał już wymagania normy Euro 6b. Z kolei prototyp układu SCR z wyższą zawartością warstwy aktywnej jedynie udowodnił, iż możliwe jest dalsze obniżenie emisji NO_x . Prototyp układu zamiennego SCR z mikserem C podczas badań eksperymentalnych oraz w certyfikowanej jednostce badawczej emisji i w symulacjach CFD, miał wysoki prześlizg amoniaku z rury wylotowej. Dlatego też w pracy tej zaprojektowano ulepszony mikser, który wyeliminował wysoki prześlizg amoniaku do poziomu poniżej 10 ppm, co potwierdziły symulacje CFD, jednak kosztem tego był większy spadek ciśnienia na mikserze ze względu na jego bardziej złożoną konstrukcję. Innym możliwym rozwiązaniem eliminującym zjawisko prześlizgu amoniaku, jest zainstalowanie dodatkowego katalizatora utleniającego amoniak (ASC) na końcu układu oczyszczania spalin.

Bibliografia

- [1] Khajepour A., Fallah M. S., Goodarzi, A.: *Electric and Hybrid Vehicles: Technologies, Modeling and Control - A Mechatronic Approach*, Wiley, 2014.
- [2] Reşitoğlu İ. A., Altinişik K., Keskin, A.: *The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems*. Clean Techn Environ Policy, 2015, 15–27.
- [3] Pardiwala J. M., Patel F., Patel S.: *Review paper on Catalytic Converter for Automotive Exhaust Emission*, International conference on current trends in technology, 2011, 1-6.
- [4] Kröcher O.: *Chapter 9 Aspects of catalyst development for mobile urea - SCR systems - From Vanadia-Titania catalysts to metal-exchanged zeolites*, Studies in Surface Science and Catalysis, 2007, pp. 261-289.
- [5] Johnson T. V.: *Review of Selective Catalytic Reduction (SCR) and Related Technologies for Mobile Applications*, in Urea-SCR technology for deNOx after treatment of diesel exhausts, ed. Nova I., Tronconi E., Springer, 2014, pp. 3-31.
- [6] Latha H. S., K. V. Prakash, M. Veerangouda, Devanand Maski, Ramappa K. T.: *A Review on SCR System for NOx Reduction in Diesel Engine*, Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci., 2019, pp. 1553-1559.
- [7] Yuan X., Liu H., Gao Y.: *Diesel Engine SCR Control: Current Development and Future Challenges*, Emiss. Control Sci. Technol., 2015, pp. 121–133.
- [8] Brandenberger S., Kröcher O., Tissler A., Althoff R.: *The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NOx by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts*, Catalysis Reviews, 2008, pp. 492-531.
- [9] Jansson J.: *Vanadia-Based Catalysts for Mobile SCR*, in Urea-SCR technology for deNOx after treatment of diesel exhausts, ed. Nova I., Tronconi E., Springer, 2014, pp. 65-96.
- [10] Kurzydym D., Klimanek A., Żmudka Z.: *Experimental and numerical analysis of flow through catalytic converters for original part and WALKER's replacement using reverse engineering and CFD*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2018, pp. 1-10.
- [11] Kurzydym D., Klimanek A., Żmudka Z.: *Experimental research and CFD analysis of flow parameters in a SCR system for the original part and WALKER's replacement*, Combustion Engines, 2019, pp. 12-19.
- [12] Zheng G., Wang F., Zhang S., Zhang J., Tao J., Zhiguo Z., Fan J.: *Development of Compact SCR Systems with Closely Coupled Injector ConRysurations*, SAE Technical

- Paper, 2014, pp. 1-13.
- [13] Zheng G., Palmer G., Salanta G., Kotrba A.: *Mixer development for urea SCR applications*, SAE, 2009, pp. 1-10.
- [14] Liu X., Wu X., Xu T., Weng D., Si Z., Ran R.: *Effects of silica additive on the NH₃-SCR activity and thermal stability of a V₂O₅/WO₃-TiO₂ catalyst*, Chinese Journal of Catalysis, 2016, pp. 1340-1346.
- [15] Kobayashi M., Kuma R., Masaki S., Sugishima N.: *TiO₂-SiO₂ and V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH₃*, Applied Catalysis B: Environmental, 2005, pp.173-179.
- [16] Qi G., Wang L., Yang R. T.: *Low-Temperature Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x with NH₃ Over Zeolites and Metal Oxide-Based Catalysts and Recent Developments of H₂-SCR*, in Urea-SCR technology for deNO_x after treatment of diesel exhausts, ed. Nova I., Tronconi E., Springer, 2014, pp. 149-177.
- [17] Han L., Cai S., Gao M., Hasegawa J., Wang P., Zhang J., Shi L., Zhang D.: *Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ by Using Novel Catalysts: State of the Art and Future Prospects*, Chemical Reviews, 2019, pp. 1-61.
- [18] Devadas M., Kröcher O., Wokaun A.: *Catalytic investigation of Fe-ZSM5 in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2005, pp. 347-354.
- [19] Grossale A., Nova I., Tronconi E.: *Study of a Fe-zeolite-based system as NH₃-SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment*, Catalysis Today, 2008, pp. 18-27.
- [20] Xi Y., Ottinger N. A., Liu Z. G.: *Effect of hydrothermal aging on the catalytic performance and morphology of a vanadia SCR catalyst*, SAE, 2013, pp. 1-10.
- [21] Marberger A., Elsener M., Ferri D., Kröcher O.: *VO_x surface coverage optimization of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR catalysts by variation of the v loading and by aging*, Catalysts, 2015, pp. 1704-1720.
- [22] Zhang L., Wang D., Liu Y., Kamasamudram K., Li J., Epling W.: *SO₂ poisoning impact on the NH₃-SCR reaction over a commercial Cu-SAPO-34 SCR catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 2014, pp. 371-377.
- [23] Ma Z., Wu X., Feng Y., Si Z., Weng D., Shi L.: *Low-temperature SCR activity and SO₂ deactivation mechanism of Ce-modified V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst*, Progress in Natural Science: Materials International, 2015, pp. 342-352.
- [24] Brzeżański M., Sala R.: *In-service problems of selective catalytic reduction systems for*

- reduction of nitrogen oxides*, Combustion Engines, 2013, pp. 969-976.
- [25] Sugimoto K.: *Prediction for SCR systems performance using 3D CFD simulation: aiming at SCR development for various layouts*, YANMAR Technical Review, 2017.
- [26] Shahariar G. M. H., Lim O. T.: *A study on urea-water solution spray-wall impingement process and solid deposit formation in urea-SCR de-NO_x system*, Energies, 2018.
- [27] Lauer T.: *Preparation of ammonia from liquid AdBlue – modeling approaches and future challenges*, Chem. Ing. Tech., 2018, pp. 783-794.
- [28] Zheng G., Fila A., Kotrba A., Floyd R.: *Investigation of urea deposits in urea SCR systems for medium and heavy duty trucks*, SAE, 2010, pp. 1-10.
- [29] Smith H., Lauer T., Mayer M., Pierson S.: *Optical and numerical investigations on the mechanisms of deposit formation in SCR systems*, SAE, 2014, pp. 525-542.
- [30] Brzeżański M.: *Diesel engines with respect to Euro 6 and Bin5/Lev II emission limits*, Journal of KONES Powertrain and Transport, 2011, pp. 33-40.
- [31] Floyd R., Michael L., Shaikh Z.: *DEF systems and aftertreatment architecture considerations*, in Urea-SCR technology for deNO_x after treatment of diesel exhausts, ed. Nova I., Tronconi E., Springer, 2014, pp. 455-484.
- [32] Motor1, 19 June 2021: <https://de.motor1.com/reviews/164926/vw-passat-variant-bluetdi-im-test-euro-6-per-scr-schon-heute/>
- [33] Euro-Lex: *Regulation No 59 of the Economic Commission for Europe of the United Nations (UN/ECE) — Uniform provisions concerning the approval of replacement silencing systems*, Official Journal of the European Union, 2006.
- [34] Euro-Lex: *Regulation (EU) No 540/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on the sound level of motor vehicles and of replacement silencing systems, and amending Directive 2007/46/EC and repealing Directive 70/157/EEC*, Official Journal of the European Union, 2014.