

Zbigniew Stępień, Grażyna Żak, Zofia Łukasik

*Instytut Nafty i Gazu, Kraków*

## Dodatki FBC do oleju napędowego wspomagające regenerację filtrów cząstek stałych

W artykule opisano badania skuteczności różnych dodatków typu FBC w procesie pasywnej regeneracji filtrów cząstek stałych (DPF). Zwrócono uwagę na ograniczenia w zakresie składu powyższych dodatków związane z możliwością powstawania szkodliwej emisji wtórnej oraz na wpływ warunków pracy silnika na zainicjowanie i płynny przebieg procesów regeneracji. Przedstawiono też wybrane doświadczenia INiG w wyżej wymienionym zakresie, koncentrując się na problemach, które wymagają rozwiązania dla dalszego, konkurencyjnego rozwoju systemów pasywnej regeneracji względem regeneracji aktywnej.

### FBC Additives For Diesel Fuels Supporting DPF Regeneration

In this paper has been described effectiveness investigations of different kind FBC additives in the passive regeneration process of DPF. Attention has been paid for restrictions in the scope of above additives composition which are related to possibility of coming into being harmful secondary emissions and on the influence of engine service conditions for initiating and smooth running of DPF regeneration processes. Has been also presented the selected experiences of INiG in the above mentioned scope, focusing on the issues which need solution for further, competitive development of passive towards to active regeneration systems.

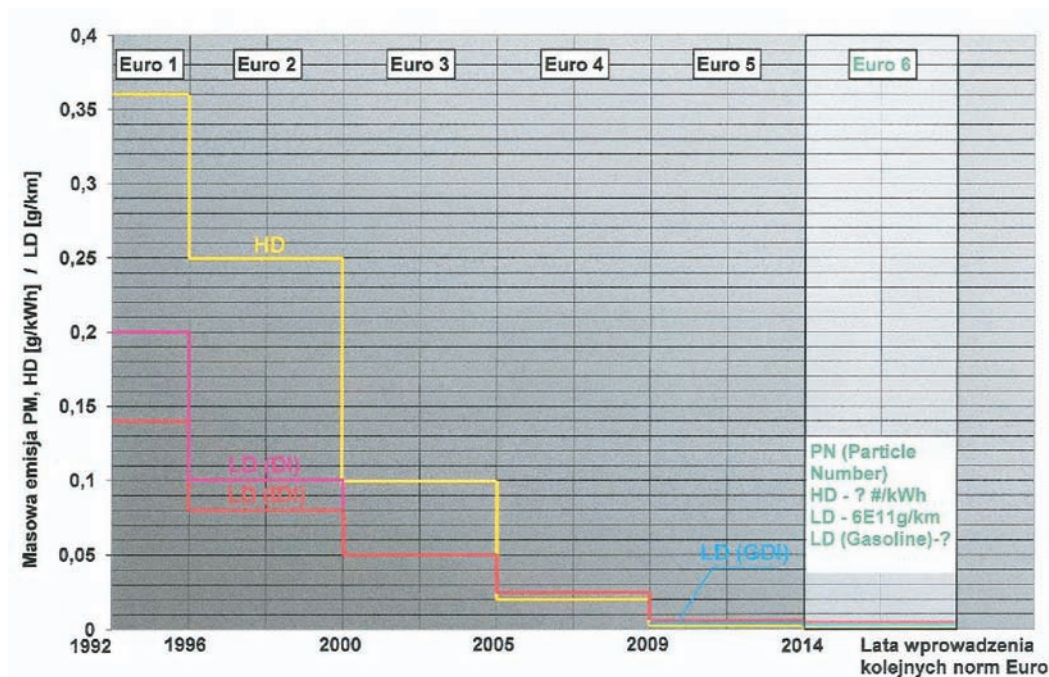
### Wstęp

Od kilkunastu lat, ilościowa i jakościowa emisja cząstek stałych (PM – *Particle Matter*) w gazach wylotowych tłokowych silników spalinowych z zapłonem samoczynnym (ZS), wzbudza duże zainteresowanie. Znajduje to odzwierciedlenie w progresywnie zwiększającej się ilości prowadzonych na całym świecie prac naukowo-badawczych dotyczących szkodliwości, jak i sposobów ograniczania emisji PM. Począwszy od drugiej połowy lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, na całym świecie są wprowadzane i systematycznie zaostrzane przepisy ograniczające emisję szkodliwych składników spalin do atmosfery z uwzględnieniem wielkości emisji PM. Europejskie normy czystości spalin, poczynając od 1992 roku (Euro 1) systematycznie ograniczają masę emitowanych PM przez silniki z ZS (rysunek 1). W dotychczas przeprowadzonych pracach badawczych stwierdzono, że najbardziej niebezpieczne dla zdrowia człowieka są cząstki małe, o wymiarach poniżej 50 nm. Ze względu na niewielkie wymiary, mogą one wnikać do pęcherzyków płucnych, gdzie postrzegane są przez makrofagi jako ciała obce, co może wywoływać reakcje obronne w płucach, prowadzące do stanów zapalnych i uszkodzeń komórek.

Niektóre hipotezy zakładają, że w przypadku cząstek genotoksycznych, silne działanie obronne może dopro-

wadzić do oksydacyjnego uszkodzenia DNA i mutacji komórek. Wymienione przyczyny spowodowały zmianę podejścia do pomiaru zawartości PM w spalinach silnika. Dotychczasowy, obligatoryjny pomiar masowy pozwala określić jedynie sumaryczną, masową zawartość PM w danej objętości spalin. Pomiaru te nie pozwalają jednak oszacować, nawet w przybliżeniu, procentowego udziału nanocząstek – stanowiących składnik najbardziej niepożądany. W konsekwencji, coraz większego znaczenia nabiera oznaczanie rozkładu rozmiarów cząstek stałych zawartych w spalinach silników. Aktualnie prowadzone prace nad kolejnymi normami ograniczającymi zawartość składników szkodliwych w spalinach zakładają, że obowiązująca od 2011 r. norma Euro 5+, a następnie, począwszy od 2014 r. Euro 6, będą wprowadzały dodatkowe wymagania w zakresie liczby PN (*Particle Number*), emitowanych zarówno przez silniki z ZS jak i ZI (rysunek 1).

W oparciu o obecny stan wiedzy wiadomo, że spełnienie wyżej rozpatrywanych, nieustannie zaostrzanych przepisów nie będzie możliwe jedynie w oparciu o konstrukcyjno-technologiczny rozwój silników spalinowych oraz nowo wprowadzane technologie w zakresie produkcji paliw i olejów silnikowych. W związku z tym niezbędne będzie stosowanie środków pozasilnikowych, w tym



**Rys. 1.** Dopuszczalne wielkości emisji PM według kolejno wprowadzanych norm „Euro”, z uwzględnieniem silników z ZS typu HD oraz LD, ich systemów zasilania (IDI – *Indirect Injection*, DI – *Direct Injection*) oraz silników z ZI (GDI – *Gasoline Direct Injection*)

przede wszystkim następczej obróbki spalin, której jednym z elementów jest wykorzystanie DPF (*Diesel Particle Filter*), jako najbardziej efektywnego sposobu ograniczenia emisji PM [1, 2, 3, 6, 23]. Nowoczesne filtry cząstek stałych, wykorzystujące ceramiczne monolity filtrujące typu Cordieryt, SiC lub Sintermetal, charakteryzują się sprawnością rzędu 95÷99% w zakresie całkowitej liczby zatrzymanych PM i około 90÷95% w zakresie całkowitej masy zatrzymanych PM, w tym 95÷99,9% w zakresie zatrzymywania cząstek węgla elementarnego (sadzy) i 60÷90% w zakresie zmniejszania emisji SOF (*Soluble Organic Fraction*) oraz 50÷70% ograniczenia ilości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (PAH) [1]. Jednak filtry cząstek stałych typu *Wall-flow*, usuwające ze spalin cząstki stałe na drodze filtracji przestrzennej i/lub warstwowej, ulegają szybkiemu, stopniowemu zatkaniam, przejawiającemu się wzrastającymi oporami przepływu spalin. Po przekroczeniu dopuszczalnej wielkości spadku ciśnienia na DPF następuje gwałtowny spadek sprawności silnika i pogorszenie jego parametrów użytkowych. W związku z powyższym niezbędne jest prowadzenie co najmniej okresowej regeneracji filtrów cząstek stałych, mającej na celu usunięcie PM zgromadzonych w monolicie filtrującym. Z uwagi na to, że podstawowy składnik PM stanowią produkty organiczne (głównie sadza i nie w pełni spalone węglowodory), bardzo skuteczną metodą regeneracji DPF jest wypalanie produktów gromadzących się we wnętrzu filtra. Jednak, aby było możliwe zainicjowanie,

a następnie prowadzenie termicznej regeneracji w warunkach pracy silnika, niezbędne jest spełnienie co najmniej dwóch podstawowych warunków, tzn.: temperatura gazów spalinowych przepływających przez DPF musi osiągnąć minimum 600÷650°C temp. (niezbędna do zainicjowania procesu utleniania sadzy), a ponadto resztkowa zawartość tlenu w spalinach, w sąsiedztwie utlenianych PM, powinna być nie mniejsza niż 5%. W przypadku silników z ZS, wymieniona temperatura gazów spalinowych w warunkach eksploatacji jest uzyskiwana bardzo rzadko i tylko w bardzo wąskim zakresie parametrów pracy silnika, co stanowi kluczowy problem przy projektowaniu każdego systemu regeneracji. Generalnie można wyróżnić cztery charakterystyczne temperatury pracy DPF:

- temperatura, w której następuje proces „ładowania” DPF poprzez zwiększanie w czasie pracy filtra masy zatrzymywanych w nim cząstek stałych ( $dM/dt > 0$ ),
- temperatura zainicjowania (zapłonu) procesu utleniania sadzy – przy tej temperaturze proces regeneracji przebiega bardzo wolno,
- temperatura równowagi utleniania sadzy, w której cała ilość (masa) napływającej do DPF sadzy jest w sposób ciągły utleniana (wypalana) ( $dM/dt = 0$ ),
- temperatura regeneracji, w której utlenianiu ulega nie tylko „na bieżąco” wyłapywana w DPF sadza, ale także ta, która została wcześniej osadzona w monolicie filtrującym, co prowadzi do regeneracji całkowitej ( $dM/dt < 0$ ).

Dla stworzenia warunków prowadzenia regeneracji całkowitej niezbędne jest zastosowanie technik pasywnego (dodatki FBC – *Fuel Borne Catalyst*, katalityczne pokrycie czynnej powierzchni DPF), aktywnego (elektryczny moduł grzewczy, palnik zasilany paliwem, przepustnica w układzie dolotowym lub wylotowym silnika, DOC – *Diesel Oxidation Catalyst*) lub pasywno-aktywnego (połączenie obu sposobów z wykorzystaniem możliwości współdziałania układu wtrysku paliwa) wspomaganie procesu regeneracji. W przypadku wspomaganie pasywnego dąży się do stworzenia w filtrze (na drodze chemicznej) takich warunków, które pozwolą na samostne zainicjowanie zapłonu, a następnie spontaniczne, kontrolowane wypalenie organicznych składników cząstek stałych bez wykorzystywania zewnętrznych źródeł ener-

gii. W przypadku wspomaganie aktywnego, regeneracja jest wyzwalana (zapoczątkowywana) przez specjalny układ wykonawczy systemu monitorującego wielkość ograniczenia przepływu spalin przez DPF i prowadzona przy wykorzystaniu niezbędnej do regeneracji energii dostarczonej z zewnątrz. Pomimo prowadzenia procesów regeneracji, w miarę upływu czasu wzrastają opory przepływu spalin przez DPF, na skutek odkładania się w nim popiołów pochodzących z paliwa zawierającego związki siarki i oleju silnikowego o dużej zawartości SAPS, czyli popiołów siarczanowych (SA), fosforu (P) i siarki (S). W przypadku stosowania dodatków FBC, są one wylapywane przez filtr w postaci nieorganicznych tlenków metali i soli, tworzących dodatkowe popioły, przyspieszające zatykanie filtra.

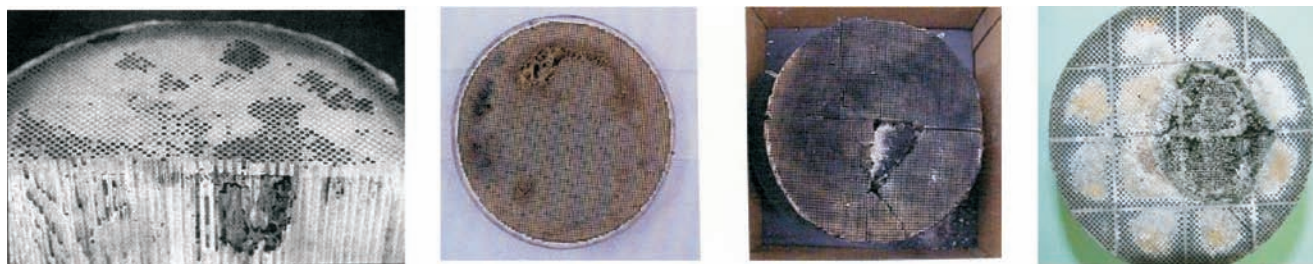
### Pasywna regeneracja DPF

Podstawowym założeniem regeneracji pasywnej jest obniżenie temperatury utleniania sadzy do takiej wielkości, jaka jest osiągana przez gazy spalinowe silnika w czasie jego typowej eksploatacji. Do pasywnej regeneracji DPF wykorzystywane są dodatki do paliwa typu FBC, zawierające metale, jako katalizatory utleniania sadzy [4, 5, 9, 12, 13, 23]. Za pomocą dodatków FBC można obniżyć temperaturę zapoczątkowania procesu utleniania sadzy z około 600°C do 330÷350°C. Przeprowadzone dotychczas badania chemizmu reakcji procesów tworzenia i utleniania sadzy pozwalają przypuszczać, że metale pierwszej i drugiej grupy układu okresowego pierwiastków mogą zapobiegać tworzeniu się zarodków sadzy w procesie nukleacji. Metale grup przejściowych działają w późniejszym etapie tworzenia sadzy, katalizując jej wypalanie w DPF.

Katalityczny wpływ dodatków popiołowych (zwłaszcza organometalicznych) na utlenianie, dopalanie cząstek stałych (PM) jest dobrze udokumentowany w literaturze [7, 17]. W trakcie rozpadu dodatku w komorze spalania silnika wydzielają się metale lub tworzą się tlenki metali o różnej strukturze. Następnie są one wbudowywane w cząstki stałe generowane w procesie spalania paliwa. Składniki PM mają w tej sytuacji bliski kontakt z katalizatorami utleniania i w dostatecznie wysokiej temperaturze spalin mogą ulegać dopalaniu. Proces taki prowadzi do ograniczenia emisji cząstek stałych. Przykłady metali, które były lub są stosowane w dodatkach tego typu to: cer, żelazo, miedź, mangan, sód, stront, wapń. Drugim zagadnieniem jest regeneracja filtrów cząstek stałych. Często dodatki ograniczające emisję PM są równocześnie katalizatorami wspomagającymi regenerację DPF, polegającą na ciągłym bądź stochastycz-

nym (losowym) wypalaniu złoża sadzy odłożonej w filtrze. Regeneracja stochastyczna może wystąpić w temperaturach rzędu 200°C, a nawet poniżej, jednak dla uzyskania kontrolowanej, równowagowej regeneracji niezbędna jest zazwyczaj znacznie wyższa temperatura (np. w przypadku dodatku zawierającego Ce, około 400÷420°C). Regeneracja losowa występuje zazwyczaj przy wysokich ciśnieniach w układzie wylotowym przed DPF, spowodowanych dużym obciążeniem filtra osadzonymi w nim cząstkami stałymi. Proces taki inicjowany jest poprzez zapłon SOF, a następnie przebiega w sposób gwałtowny, trudny do kontrolowania, z wyzwaniem dużych ilości ciepła i często prowadzi do nadmiernych, miejscowych obciążeń cieplnych monolitu ceramicznego, mogących spowodować jego uszkodzenia w postaci stopienia lub popęknięcia (rysunek 2).

Alternatywne rozwiązanie pasywnego wspomaganie regeneracji DPF zakłada wykorzystanie warstwy katalizatora (najczęściej Pt, Ce i V), stanowiącego pokrycie powierzchni ścianek ceramicznego wkładu filtra. W przypadku zastosowania katalitycznych pokryć z metali szlachetnych, temperatura zainicjowania procesu regeneracji może zostać obniżona do około 350, a nawet 300°C. Tego typu pasywna regeneracja występuje na powierzchni warstwy katalizatora i przebiega wolniej w stosunku do regeneracji prowadzonej w przypadku dozowania dodatków katalitycznych do paliwa, co wymusza utrzymywanie podwyższonej temperatury gazów wylotowych przez dłuższy czas. Z upływem czasu warstwa katalizatora zostaje pokryta osadzającymi się na niej cząstkami stałymi, niepalnymi zanieczyszczeniami oraz popiołem, co ogranicza sprawność regeneracji DPF. Wyżej opisany sposób wspomaganie procesu regeneracji za



Rys. 2. Przykłady termicznych uszkodzeń monolitów ceramicznych, powstałe na skutek niekontrolowanego przebiegu procesów regeneracji DPF

pomocą warstwy katalizatora pokrywającej powierzchnie monolitu DPF charakteryzuje się niższą prędkością przebiegu procesu regeneracji, wyższą czułością na szkodliwe oddziaływanie siarki zawartej w paliwie, ograniczeniami w zakresie procesu regeneracji, wynikającymi z proporcji emitowanych  $\text{NO}_x/\text{PM}$  oraz dodatkowym wytwarzaniem

emisji wtórnej  $\text{NO}_2$ . Ponadto, stosowanie dodatków FBC umożliwia prowadzenie procesu regeneracji w sposób pełniejszy i całkowity, albowiem sprzyja dyfuzji procesu spalania do przestrzennie rozłożonych w monolicie DPF warstw PM, a zarazem utrudnia formowanie węgla, stanowiącego produkt pirolizy paliwa.

### Dodatki FBC wspomagające procesy regeneracji DPF – wymagania, rozwój

W procesie regeneracji filtrów DPF wykorzystywane są głównie dodatki zawierające związki metali, których elektrony o najwyższej energii znajdują się w stanie podstawowym na orbitalach  $d$  (występują na wielu stopniach utlenienia). Związki zbudowane z pierwiastków, które występować mogą na różnych stopniach utlenienia mają zdolność do tworzenia złożonych układów kompleksowych oraz łatwo ulegają reakcjom *redox*, co jest szczególnie istotne w przypadku dodatków modyfikujących proces spalania.

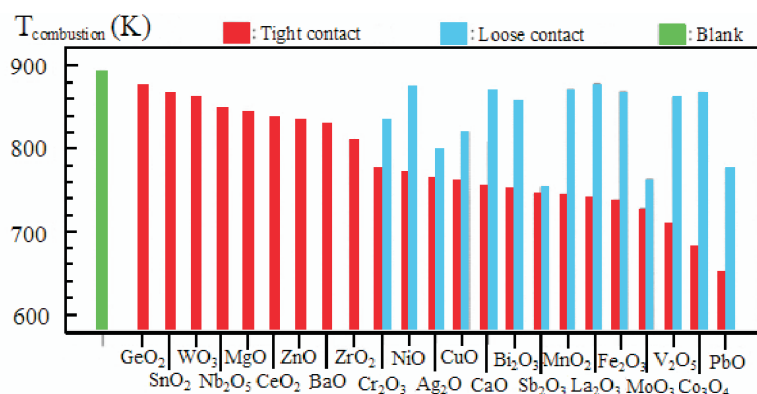
Nieorganiczne związki metalu są elementem budującym rdzeń katalizatora FBC, natomiast jego struktura jest bardziej złożona. Metaliczne dodatki FBC to zazwyczaj układy kompleksowe, w których rdzeń otoczony jest długołańcuchowymi cząsteczkami, zdolnymi koordynować metale z wykorzystaniem wolnych par elektronowych lub wiązań podwójnych.

Rdzeń katalizatora zbudowany jest z cząsteczek nierozpuszczalnych w oleju napędowym, dlatego konieczne jest zdyspergowanie utworzonych układów kompleksowych w rozpuszczalniku organicznym, który umożliwi rozpuszczenie dodatku w paliwie. Katalizatory FBC charakteryzują się dużą stabilnością chemiczną, nie mogą również zmieniać właściwości fizykochemicznych i użytkowych paliwa, do którego są wprowadzane.

Historia tworzenia i stosowania stabilnych związków kompleksowych zawierających metale, jako dodatków do produktów naftowych, sięga lat 60. XX wieku. Przykładowo, w 1967 r. firma Lubrizol zastrzegła sposób wytwarzania szeregu stabilnych kompleksów metali o liczbie atomo-

wej od 24 do 30, w których metale te stabilizowane były produktem syntezy bezwodnika alkenylobursztynowego z aminami [19]. W latach 80. XX wieku firma Lubrizol oferowała bardzo skuteczne w działaniu dodatki przeciwdymne zawierające bar. W tym też czasie wykorzystywano komercyjnie stabilne kompleksowe związki żelaza i manganu (katalizatory utleniania sadzy) jako dodatki uszlachetniające do oleju napędowego, poprawiające efektywność spalania tego paliwa, co skutkowało obniżeniem ilości sadzy w gazach spalinowych z silników. Wyniki badań skuteczności działania rozpuszczalnych w paliwach naftowych związków zawierających metale zostały szeroko opisane w artykule [10] i dotyczyły głównie działania tych dodatków w paliwach pozostałościowych, używanych do kotłów przemysłowych i turbin gazowych. Takie dodatki były oferowane w szerokiej gamie produktów przez firmy Gamlen i Ethyl. W literaturze patentowej z lat 80. i 90. XX wieku znajdują się opisy zastosowań związków organometalicznych, często zawierających heteroatomy, jako dodatków FBC do oleju napędowego. Dodatki te zawierały metale takie jak: Na, K, Mg, Ca, Sr, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Pb, Sb [15].

Efektywność działania katalitycznego metali może się znacznie różnić. Do laboratoryjnego badania działania katalitycznego dodatków FBC wykorzystywana jest metoda stosowana do badań katalizatorów w fazie stałej. Próbkę do badań przygotowuje się poprzez zmieszanie standaryzowanej sadzy z odpowiednimi tlenkami metali na dwa sposoby: *loose contact* (wymieszane bagietką przez minutę) i *tight contact* (mieszane za pomocą homogeni-



Rys. 3. Szereg aktywności katalitycznej tlenków metali

zatora przez 1h). Badania skuteczności działania katalizatorów wykonywane są w termogravimetrze i polegają na wyznaczeniu temperatury utleniania sadzy. Na podstawie takich badań określono szereg aktywności katalitycznej badanych tlenków metali, co przedstawia rysunek 3 [16].

W literaturze od połowy lat 90. XX wieku coraz więcej uwagi zaczęto poświęcać wynikom badań dodatków zawierających współdziałające ze sobą dwa różne metale.

W tego typu dodatkach jeden z metali stanowił jedynie niewielką domieszkę. Substancje domieszkujące to dwu- lub trójwartościowe metale, pierwiastki ziem rzadkich, metale grup przejściowych oraz metale szlachetne. Dodatki zbudowane z metalu głównego i domieszkującego występują zazwyczaj w formie złożonych tlenków metali [18]. Wiele rozwiązań technicznych prowadzących do obniżenia emisji toksycznych składników w gazach spalinowych z silników Diesla dotyczy wykorzystania pochodnych ferrocenu jako katalizatora utleniania sadzy. Użycie tego związku w takim zastosowaniu opisane zostało przykładowo w patencie US4908045 z 1990 r. [20].

Komercyjnie – jako dodatki FBC – stosowano związki chemiczne zawierające głównie metale takie jak: Ce, Cu, Mn, Fe, Pt, Zn, Sr [21, 22]. Substancje te dozowane były zazwyczaj w takich ilościach, aby stężenie metalu w paliwie wynosiło od 1,5 do 10 mg na kg paliwa. Niektóre z dodatków zawierające wymienione powyżej metale są stopniowo wycofywane z użytku; np. ze względu na toksyczność wyeliminowano dodatki manganowe. Pomimo powszechnie znanych efektów korzystnego współdziałania związków miedzi z żelazem w dodatkach FBC, ze względu na udowodnione działanie miedzi, wspomagające tworzenie dioksyn w gazach spalinowych, z dodatków FBC wyklucza się również związki chemiczne zawierające miedź. Ostatnie

badania EPA (*US Environmental Protection Agency*) sygnalizują także szkodliwe działanie na organizm ludzki dodatków zawierających cer, jednak związki tego metalu nadal są stosowane jako dodatki FBC na rynku europejskim. Obecnie zastosowanie mają głównie dodatki żelazowe, cerowe i żelazowo-cerowe, przy czym pierwiastki te występują najczęściej jako tlenki, wodorotlenki, nafteniany, karboksylany, sulfoniany, pikryniany, a żelazo dodatkowo w postaci ferrocenu i jego pochodnych.

Najważniejsze kryteria jakimi należy się kierować przy doborze dodatku typu FBC do

współdziałania z systemem regeneracji współpracującym z DPF to:

- Wymagana temperatura zainicjowania i przebiegu procesu regeneracji DPF. Temperatura ta musi uwzględniać uzyskiwane w układzie wylotowym silnika temperatury gazów spalinowych; wynikające z samej konstrukcji silnika, jak i sposobu jego eksploatacji. Sam proces regeneracji nie może powodować istotnego wzrostu zużycia paliwa.
- Proces regeneracji musi przebiegać w sposób równomierny i całkowity w całej objętości filtra, a równocześnie bezpieczny, tzn. nie może stwarzać zagrożeń dla DPF wynikających z jego gwałtownego przegrzania lub miejscowego, nadmiernego wzrostu temperatury.
- Dodatek FBC nie może wpływać na stabilność paliwa ani zmieniać jego właściwości fizykochemicznych. Musi też być kompatybilny z materiałami, z których wykonany jest układ paliwowy silnika.
- Ewentualne osady generowane przez zawarty w paliwie dodatek FBC nie mogą powodować uszkodzenia rozpylaczy wtryskiwaczy paliwa, zaworów silnika, pierścieni tłokowych ani łopatek turbosprężarek. Osady takie powinny pozostawać w fazie stałej, nie przywierając jednocześnie do ścianek komór spalania silnika, niezależnie od warunków jego pracy.
- Pozostałości (popioły) ze spalania FBC nie mogą chemicznie oddziaływać na materiał, z którego wykonany jest monolit DPF, ani jego obudowa.
- Produkty spalania FBC w komorach spalania silnika oraz pozostałości (popioły) gromadzone w DPF nie mogą generować powstawania wtórnej emisji toksycznych składników gazowych jak: NO<sub>2</sub>, furany, dioksyny, PAH itp.

Ocena dodatków FBC w symulacyjnych badaniach silnikowych

W Instytucie Nafty i Gazu (do 31.12.2007 r. Instytut Technologii Nafty) przeprowadzono dotychczas szerokie badania wpływu zarówno jednoskładnikowych dodatków metalicznych (popiołowych), jak i niemetalicznych (bezpociłowych) oraz pakietów dodatków stanowiących wytypowane kombinacje dodatków jednoskładnikowych, na proces regeneracji DPF. Badania prowadzone podczas symulacyjnych testów silnikowych miały charakter zarówno poznawczy jak i użytkarny, w dążeniu do opracowania dodatku typu FBC do praktycznego stosowania w układach filtracji spalin stosowanych w modernizacji (retrofitingu) flot pojazdów starszych generacji. Oceniano dodatki zarówno uznanych producentów jak i własne, przy czym część z nich była dodatkowo reprezentowana przez różne rodzaje związków chemicznych. Ponadto dodatki były optymalizowane, a następnie oceniane przy różnych poziomach dozowania ich składników. Dzięki zbadaniu wielu zróżnicowanych zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym dodatków i pakietów dodatków, ustalono nie tylko efektywność ich działania i możliwość

praktycznego wykorzystania (emisje wtórne), ale rozoznano też różne rodzaje przebiegów procesów regeneracji DPF. W tablicy 1 zawarto oceny efektywności działania i skutki uboczne, decydujące o możliwości użytkarnego wykorzystania kilku wybranych dodatków typu FBC przy modernizacji silników pojazdów starszych generacji.

Jednym ze szczególnie dobrze ocenionych pod względem efektywności działania (wspomagania procesów regeneracji DPF) był dodatek żelazowy w postaci ferrocenu. Równocześnie dodatek ten, ze względu na silne wiązanie kompleksowe pomiędzy anionami cyklopentadienylowymi i kationem żelaza, był jednym z najbardziej stabilnych (odpornych na hydrolizę i utlenianie) spośród badanych związków. Z kolei dodatek żelazowy w postaci oktanianu żelaza z dodatkami stabilizującymi wykazywał w niektórych, symulowanych warunkach pracy silnika, niższą skuteczność w zakresie wspomagania procesu regeneracji niż dodatek żelazowy w postaci ferrocenu, ale różnice te były niewielkie z punktu widzenia praktycznego wykorzystania jednego z nich. Innymi dodatkami żelazowymi, które poddano badaniom,

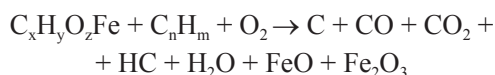
Tablica 1. Ocena efektywności działania i możliwości wykorzystania różnych rodzajów dodatków typu FBC wspomagających procesy regeneracji DPF, stosowanych przy modernizacji silników starszych generacji

Typ dodatku	Rodzaj dodatku (związku)	Ocena efektywności działania	Możliwość praktycznego wykorzystania
<b>Dodatki jednoskładnikowe popiołowe</b>			
<b>Żelazowy</b>	Ferrocen	+++	Dopuszczony
	Karboksylan żelaza		
	Oktanian żelaza		
<b>Cerowy</b>	Oktanian ceru	++	Dopuszczony
<b>Wapniowy</b>	Sulfonian wapnia	+	Niezalecany (tworzy niepalne tlenki, wodorotlenki i hydroksylany wapnia w postaci tzw. gipsów, powodujących stopniowe zablokowanie porów monolitu filtrującego)
<b>Pakiety dwuskładnikowe dodatków popiołowych</b>			
<b>Żelazowo-wapniowy</b>	Ferrocen + oktanian wapnia	++	Niezalecany (tworzy niepalne tlenki, wodorotlenki i hydroksylany wapnia w postaci tzw. gipsów, powodujących stopniowe zablokowanie porów monolitu filtrującego)
<b>Żelazowo-cerowy</b>	Oktanian żelaza + oktanian ceru	++	Dopuszczony
<b>Żelazowo-miedziowy</b>	Oktanian żelaza + naftenian miedzi	+++	Niedopuszczony (miedź katalizuje powstawanie dioksyn i furanów)
<b>Żelazowo-manganowy</b>	Oktanian żelaza + oktanian manganu	++	Niedopuszczony (oddziaływanie manganu na człowieka może powodować schorzenia neurologiczne)
<b>Pakiety dwuskładnikowe popiołowo (żelazowo)-bezpociłowe</b>			
<b>Żelazo-amina C<sub>8</sub></b>	Oktanian żelaza + amina C <sub>8</sub>	+++	Dopuszczony

były dwa karboksylany żelaza, oznaczone jako „A” i „B”, pochodzące od różnych producentów, przy czym jeden z nich (B) zawierał jako kation, skompleksowane jony żelaza (II) i (III). W wyniku przeprowadzonych eksperymentów okazało się, że karboksylan „B” był niestabilny, co wykluczyło możliwość jego zastosowania, a więc i badania. Zjawisko to mogło być spowodowane podatnością kationu żelaza (III) na hydrolizę i zbyt małą trwałością użytego związku. Skuteczność działania dodatku żelazowego stanowiącego karboksylan żelaza „A” była bardzo zbliżona do uzyskanej dla ferrocenu w porównywalnych warunkach ich badania. W wyniku porównania struktur tych dwóch związków żelaza mogliśmy stwierdzić, że nie obserwuje się żadnych znaczących różnic pomiędzy ich działaniem. Sugeruje to podobną strukturę tlenków tworzących się w czasie spalania tych dodatków w komorze silnika. We wszystkich badanych dodatkach żelazowych mechanizm działania katalitycznego był podobny.

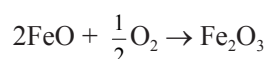
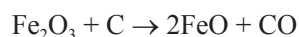
W wyniku spalania paliwa z dodatkiem organicznego związku zawierającego żelazo, w gazach spalinowych powinny powstawać: tlenek i dwutlenek węgla, woda, węgiel, niewielkie ilości węglowodorów i tlenki żelaza, przy czym ostatnie trzy substancje wchodziły w skład cząstek stałych zatrzymywanych na DPF.

Schemat reakcji:



Powyższy obraz jest pewnym uproszczeniem, gdyż w cząstce stałej żelazo może tworzyć całą gamę tlenków niestechiometrycznych oraz różne układy kompleksowe, zwłaszcza z węglowodorami aromatycznymi obecnymi w sadzy.

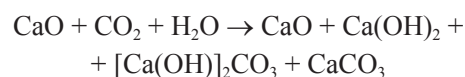
W temperaturze około 450÷460°C obserwuje się stabilizację procesu regeneracji, zobrazowaną zmniejszonymi zmianami spadku ciśnienia na filtrze, co sugeruje rozpoczęcie ciągłej regeneracji filtra. Proces ten bazuje na poniższych reakcjach:



W przypadku dodatków wapniowych, analiza chemiczna usuniętych z DPF osadów pozwala przypuszczać, że w filtrze tworzą się niepalne tlenki, wodorotlenki i hydroksylany wapnia, powodujące stopniowe zablokowanie porów monolitu filtrującego i w konsekwencji zwiększanie oporów przepływu gazów spalinowych przez DPF. Dlatego też wzrost dozowania dodatku prowadzi do szybszego two-

żenia wymienionych osadów, a to z kolei do widocznego zmniejszenia różnicy pomiędzy efektywnością działania dodatku na różnych poziomach dozowania. W związku z tym, im wyższe dozowanie, tym większa efektywność wspomaganie przez dodatek wapniowy procesu regeneracji DPF, a równocześnie coraz szybsze zatykanie porów filtra przez związki powstałe z dodatku, ograniczające pozytywny efekt regeneracji. W przypadku dozowania dodatku FBC zawierającego co najmniej 20 mg wapnia na kg paliwa, obserwowano pojawiający się od początku eksperymentów duży wzrost ciśnienia przed DPF, spowodowany najprawdopodobniej zatykaniem porów w monolicie kordierytowym przez tlenki, wodorotlenki i hydroksywęglany wapnia.

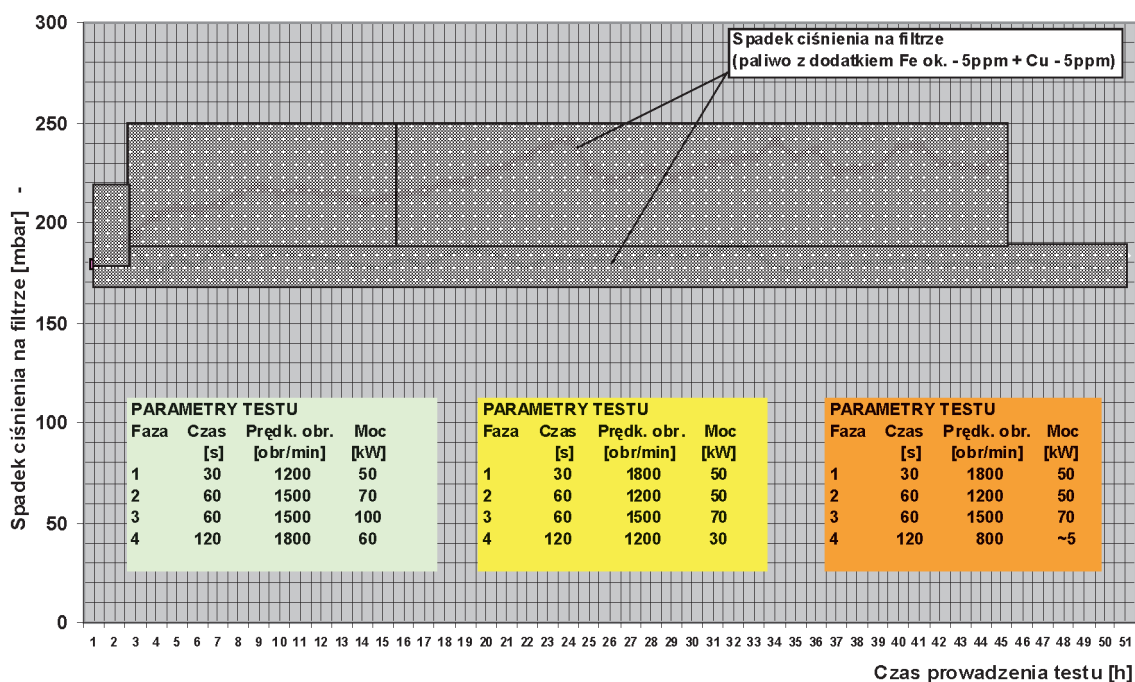
Schemat reakcji:



Opisane wyżej zjawiska uniemożliwiają zastosowanie dodatków zawierających związki wapnia do regeneracji filtrów cząstek stałych.

Dodatki typu FBC do wspomaganie procesów regeneracji DPF zawierające miedź były szeroko badane między innymi przez laboratoria firmy Lubrizol. W wyniku tych badań stwierdzono, że miedź jest bardzo efektywnym dodatkiem do pasywnej regeneracji DPF przy wysokim dozowaniu, tj. powyżej 40 ppm. Równocześnie w literaturze spotykane są doniesienia o znaczącej, korzystnej roli miedzi i jej tlenków w redukcji emisji tlenków azotu [8, 14]. Zastosowanie miedzi, pomimo jej bardzo dobrych właściwości katalitycznych, nie jest akceptowane, gdyż katalizuje ona powstawanie dioksyn/furanów – zwłaszcza w obecności chloru. W związku z powyższym, prowadząc badania FBC w INiG, w grupie dodatków jednoskładnikowych zrezygnowano z badań dodatków zawierających jedynie miedź. Jednak, mając na uwadze wyżej wymienione zalety miedzi w zakresie wspomaganie procesów regeneracji DPF, w przypadku pakietów dodatków dwuskładnikowych zdecydowano zastosować miedź w formie naftenianu w dużo niższych stężeniach niż było to dotychczas opisane w literaturze, dążąc w ten sposób do ograniczenia generowania przez nią szkodliwych emisji wtórnych.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki kilkudziesięciogodzinnego, dwuczęściowego badania dwuskładnikowego dodatku typu FBC, zawierającego w swym składzie Fe (oktanian żelaza) w ilości odpowiadającej dozowaniu 5 ppm metalu i Cu (naftenian miedzi), w ilości odpowiadającej dozowaniu 5 ppm metalu. Wymienione części badania różnią warunki w jakich prowadzono oceny przedmiotowego dodatku. W pierwszej części badania silnik stale pracował



Rys. 4. Przebiegi zmian spadków ciśnienia na DPF dla wielogodzinnego, dwuczęściowego testu, wykonanego przy zasilaniu silnika olejem napędowym z pakietem dodatków Fe ~5ppm (oktanian żelaza) + Cu ~5ppm (naftienian miedzi)

w tych samych warunkach, określonych parametrami testu czterofazowego. W drugiej części badania – dążąc do obniżenia średniej temperatury gazów wylotowych przed DPF, a więc stworzenia trudniejszych warunków zarówno do zainicjowania procesu utleniania sadzy w filtrze, jak i jego prowadzenia – założono znaczne obniżenie obciążenia silnika w poszczególnych fazach pracy silnika, wydłużenie czasu faz z najmniejszym obciążeniem, a następnie (w dalszej części badania, w ostatniej fazie) uwzględniono pracę silnika na biegu jałowym (środkowe i prawe pole na dole rysunku 4 zawierają parametry tych faz). Wykonane badania, niezależnie od warunków ich prowadzenia, potwierdziły bardzo wysoką skuteczność dodatku żelazowo-miedziowego w zakresie wspomaganie procesów pasywnej regeneracji DPF, przy czym przebieg regeneracji miał charakter ciągły, z okresowym jej intensyfikowaniem [23].

Pozytywne wyniki uzyskano też dla kompozycji dodatków zawierającej w swym składzie oktanian żelaza i oktanian manganu. Taki dwuskładnikowy dodatek efektywnie wspomaga wypalanie sadzy zgromadzonej w DPF, lecz jest nieco mniej aktywny od układu żelazo-miedź. Równocześnie wpływ manganu na środowisko i zdrowie człowieka nie jest do końca określony, choć wiadomo, że długotrwała ekspozycja na wysokie stężenia manganu powoduje schorzenia neurologiczne [14].

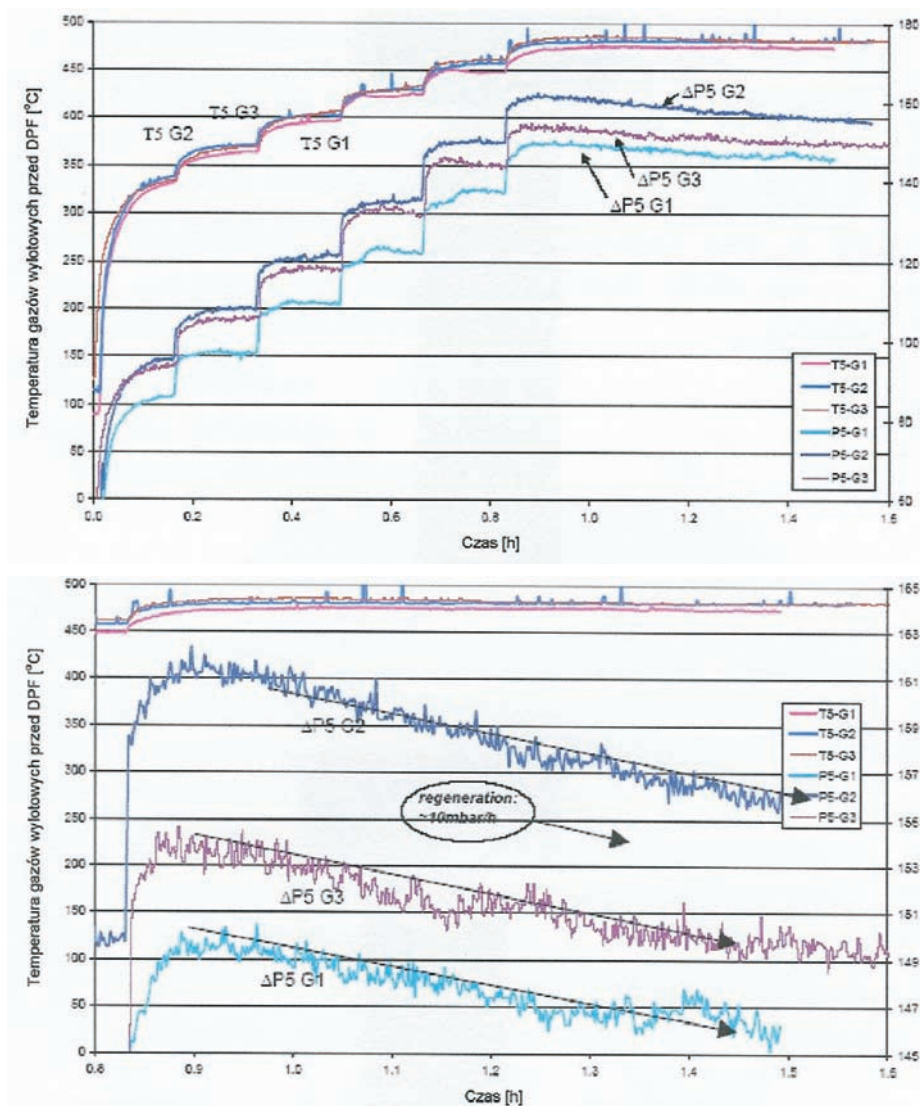
Dotychczas przeprowadzone w INiG badania rozwojowe dodatków FBC pozwoliły też opracować bardzo skuteczny dodatek dwuskładnikowy, stanowiący kom-

pozycję dodatku żelazowego w postaci oktanianu żelaza i dodatku bezpopiołowego w postaci Aminy C<sub>8</sub> [23]. Jak wykazały przeprowadzone oceny, dodatek taki umożliwia przyspieszenie i zwiększenie intensywności regeneracji okresowych, zwłaszcza w zakresie niskich i średnich temperatur gazów wylotowych przed DPF.

Jak wiadomo, filtry cząstek stałych wytwarzają korzystne środowisko do generowania nowych substancji (emisji wtórnych) z wielu związków chemicznych dostarczanych przez paliwo, olej smarujący, reakcje spalania w silniku i materiały z jego zużycia. Procesy takie będą przyspieszane przez aktywne katalizatory jak dodatki do paliw, które są substancjami katalitycznie aktywnymi. W związku z tym, jak wielokrotnie wykazano w różnych badaniach, dodatki typu FBC mogą powodować tworzenie (w postaci wtórnej emisji za DPF) substancji wysoce toksycznych, jak np. PCDD/F (*polychlorinated dibenzodioxins/furans* – polichlorowane dwubenzodioksyny/furany) o dużej koncentracji. Dlatego też opracowany przez szwajcarskie ośrodki badawcze, uznany na całym świecie test VSET (*VERT Secondary Emission Test*) powinien być wykonywany we wszystkich przypadkach gdzie występują dodatki do paliwa typu FBC. Spośród wielu dodatków testowanych i/lub opracowanych w INiG, wyżej wymienionym testom poddano trzy [24], tj.: jednoskładnikowy dodatek żelazowy i dwa dodatki dwuskładnikowe (Fe + amina) i (Fe + Cu).

Na rysunku 5 przedstawiono porównanie efektywności działania trzech wyżej wymienionych dodatków





**Rys. 5.** Porównanie procesów regeneracji trzech DPF (G1, G2 i G3), wspomaganie kolejno trzema FBC: Fe (G1); Fe + amina (G2) i Fe + Cu (G3). Pomiary prowadzono przy stałej prędkości obrotowej silnika (2000 obr./min) i stopniowo wzrastającym obciążeniu: (250/300/350/400/450/490 Nm) [15]

w procesach wspomaganie regeneracji filtrów cząstek stałych. Moment obrotowy silnika był zwiększany w odstępach 10-minutowych, aż do osiągnięcia jego maksimum, a spadek oporów przepływu gazów spalinowych przez DPF wskazywał rozpoczęcie procesu jego regeneracji. Ogólnie stwierdzono, że wszystkie trzy testowane dodatki zapewniają efektywne wspomaganie procesu regeneracji, przebiegającej z taką samą prędkością, tj. około 10 mbar/h. W przypadku dodatku zawierającego w swym składzie Cu, proces regeneracji filtra (G3) daje się zaobserwować o dwa stopnie obciążenia silnika niżej względem pozostałych dwóch dodatków. Dowodzi to, że dodatek Fe + Cu wykazuje najlepsze właściwości w zakresie obniżania temperatury zainicjowania procesu regeneracji DPF.

Równocześnie testy wykazały, że w przypadku dodatków zawierających Fe oraz (Fe + amina) wspomagających

regenerację ceramicznego (kordierytowego) DPF, nie zaobserwowano żadnego wzrostu emisji PCDD/F, porównując skład gazów wylotowych za filtrem, wynikających ze spalania paliwa bez i z wymienionym dodatkiem FBC. Natomiast dodanie do paliwa dodatku (Fe + Cu) powodowało znaczący (wielokrotny) wzrost emisji tych wysoce toksycznych substancji, chociaż zawartość Cu w paliwie nie przekraczała poziomu 5 ppm (*m/m*).

Jak z powyższego wynika, nie zawsze wysoka efektywność dodatku FBC jest równoznaczna z możliwością jego praktycznego wykorzystania.

Aktualnie w INiG realizowany jest projekt badawczy finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, dotyczący rozwoju dodatków FBC. Tytuł projektu: „Nowy dodatek uszlachetniający do paliwa silnikowego przeznaczonego do nowoczesnych silników z zapłonem samoczyn-

nym, spełniających wymagania EURO IV: Opracowanie systemu filtracji (DPF) za pomocą nowego typu dodatku

FBC do olejów napędowych”. Czas realizacji projektu: 2008-2011.

### Podsumowanie

Dodatki FBC do oleju napędowego powinny posiadać funkcję katalizowania utleniania sadzy na filtrach DPF przy jak najniższej temperaturze gazów spalinowych silnika. Z dotychczasowej wiedzy wynika, że to zadanie najlepiej spełniają pierwiastki metali, które mogą występować na różnych stopniach utlenienia.

Wyniki badań literaturowych wymagają doświadczalnej weryfikacji w kompleksowych badaniach silnikowych, w tym szczególnie w badaniach emisji z silników wyposażonych w układy regeneracji DPF. Na przykład dodatek

FBC zawierający miedź, pomimo potwierdzonych w badaniach przesłanek literaturowych świadczących o wysokiej skuteczności tego metalu jako katalizatora FBC, posiada negatywną cechę, tj. katalizuje reakcje wytwarzania dioksyn, które wykryto w gazach spalinowych silników.

Bardzo istotny wpływ na efektywną regenerację DPF miałyby składniki dodatków FBC obniżające temperaturę zainicjowania zapłonu sadzy, a zarazem niewytwarzające popiołów. Trwają badania zastosowania jako tych składników bezpopiołowych związków chemicznych.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

### Literatura

- [1] 3M Diesel Filter Cartridges For Particulate Emission Control. 3M Innovation Technical Bulletin, 1999.
- [2] Blanchard G., Colignon C., Griard C., Rigaudeau C., Salvat O., Seguelong T.: *Passenger Car Series Application of a New Diesel Particulate Filter System Using a New Ceria-Based Fuel-Born Catalyst: From the Engine Test Bench to European Vehicle Certification*. SAE Paper 2002-01-2781, 2002.
- [3] Bloom R.: *The Development of Fiber Wound Diesel Particulate Filter Cartridges*. SAE Paper 950152, 1995.
- [4] Daly D.T., McKinnon D.L., Martin J.R., Pavlich D.A.: *A Diesel Particulate Regeneration System Using a Copper Additive*. SAE Paper 930131, 1993.
- [5] Dementhon J.B., Martin B., Richards P., Rush M., Williams D., Bergonzini L.: *Novel Additive for Particulate Trap Regeneration*. Society of Automotive Engineers: 952355, 1995.
- [6] Dinesen J., Nissen S.S., Christensen H.: *Electrochemical Diesel Particulate Filter*. Society of Automotive Engineers: 980547, 1998.
- [7] Eastwood P.: *Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment*. Ford Motor Company. 2000 – Research Studies Press Ltd.
- [8] Heeb N.V.: *Influence of particulate trap systems on the composition of Diesel engine exhaust gas emissions*. (Part II). EMPA-Research report No. 172847, 1998.
- [9] Horvath. *Auto Exhaust Catalysis*. Encyclopedia of Catalysis vol. 1, p. 517-560. Wiley Inter Science 2001.
- [10] Howard et. Al.: *Soot Control by Fuel additives*. Prog. Energ. Combust. Sci., vol. 6, pp. 263-276, 1980.
- [11] Human D.: *Impact of Fuel-Borne Catalysts on Diesel Aftertreatment*. DEER Conference, August 25<sup>th</sup>, 2003.
- [12] Ise H., Saitoh K., Kawagoe M., Nakayama O.: *Combustion Modes of Light Duty Diesel Particles in Ceramic Filters with Fuel Additives*. SAE Paper 860292, 1986.
- [13] Jelles S.J., Makkee M., Moulijn J.A., Acres G.J.K., Peter-Hoblyn J.D.: *Diesel Particulate Control. Application of an Activated Particulate Trap in Combination with Additives at an Ultra Low Dose Rate*. Society of Automotive Engineers: 1999-01-0113. 1999.
- [14] Johnson J.E.; Kittelson D.B. *Applied Catalysis B: Environmental* 10, 1996.
- [15] Międzynarodowe zgłoszenie patentowe WO92/20762; DU Chez; 26.11.1992.
- [16] Neef J.P.A., Makkee M., Moulijn J.A.: *Catalyst for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study*. *Applied Catalysis* 8, 57-78, 1996.
- [17] Novel-Cattin F., Rincon F., Trohel O., Leflamand M.: *Evaluation Method for Diesel Particulate Trap Regeneration Additives: Application to Five Additives*. SAE Paper 2000-01-1914. 2000.
- [18] Patent EP 1 344 810; Infineum International Limited; 13.03.2002.
- [19] Patent US 3,346,493; Lubrizol Corp.; 10.10.1967.
- [20] Patent US 4,908,045; Farar; 13.03.1990
- [21] Patent US 5,669,938 Ethyl Corp. *Emulsion Diesel Fuel Composition with reduced emissions*.
- [22] Seguelong T., Fournier-Bidoz P.: *Use of Diesel Particulate Filters and Cerium-Based Fuel-Borne Catalyst for Low Temperature – Low Load Applications*. SAE, 2001, 2001010906.
- [23] Stępień Z., Krasodomski M., Ziemiański L.: *Badania silnika z zapłonem samoczynnym zasilanego olejem napędowym z dodatkiem umożliwiającym ciągłą regenerację filtra spalin*. Sprawozdanie z projektu badawczego nr 8 T12D 006 20, realizowanego w ITN w okresie od 01.03.2001 do 31.10.2003.
- [24] Szczerski B., Stępień Z., Oleksiak S.: *Development of Diesel exhaust gases filtration technology with application of fuel additives enabling continuous regeneration of filters to minimize the particulate emission of city buses*. Projekt realizowany w ITN w ramach 5. Ramowego Programu Wspólnoty Europejskiej Badań, Rozwoju Technologicznego i Demonstracji Aktywności.
- [25] Wouters P., Kunstmann O., Thompson J., York Ch. Macaudiere.: *Improvement and Simplification of Diesel Particulate Filter System Using a Ceria-Based Fuel-Borne Catalyst in Serial Applications*. Materiały firm INERGY i Rhodia.