

STUDENÁ PLAZMA AKO POTENCIÁLNY NÁSTROJ NA ZLEPŠENIE ÚČINNOSTI AUTOMOBILOVÝCH KATALYZÁTOROV

Karol Hensel

Oddelenie fyziky životného prostredia, Katedra astronómie, fyziky Zeme a meteorológie, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 48 Bratislava

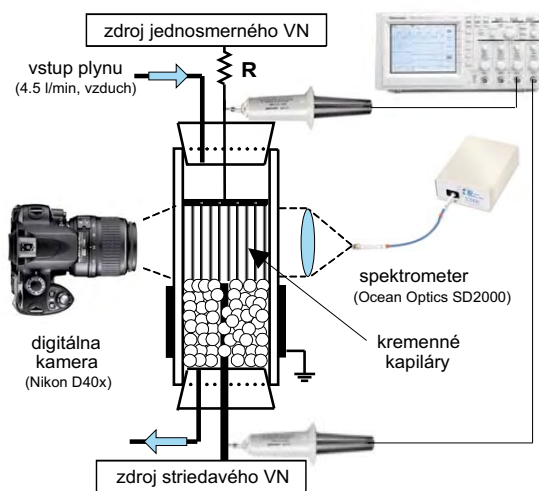
P očas minulého storočia bolo na životnom prostredí napáchaných množstvo škôd, ktoré súviseli najmä s industrializáciou spoločnosti. Jedným z hlavných zdrojov znečistenia ovzdušia je priemyselná výroba, avšak nemenej výrazný podiel na znečistení má aj prevádzka automobilov, konkrétne emisie výfukových plynov. Výfukové plyny sú zmesou toxických prchavých organických zlúčenín, oxidov dusíka a uhlíka a tuhých častíc. V súčasnosti sa na ich likvidáciu v autách na benzínový pohon používa trojcestný katalyzátor. Katalyzátor pozostáva zo substrátu v tvare keramického alebo kovového voštinového monolitu, prípadne guľôčkového lôžka, ktorý je impregnovaný aktívnym katalytickým materiálom. Ten tvoria zvyčajne oxidy vzácnych kovov (Pt, Rh, Pd) nanesené na vrstve oxidov hliníka, céria alebo zirkónu. Štruktúra substrátu s nesenými katalyzátormi je pritom navrhnutá tak, aby aktívna plocha kontaktu medzi výfukovými plynmi a aktívnym katalytickým materiálom bola čo najväčšia. Úlohou Pt, resp. Pd je zlepšenie oxidácie uhlíkovodíkov a oxidu uhoľnatého, zatiaľ čo Rh urýchljuje redukciu oxidov dusíka. Napriek vysokej účinnosti systému trojcestného automobilového katalyzátora jeho prevádzka nie je úplne bez problémov. Na to aby plyny vychádzajúce z katalyzátora už neobsahovali emisie toxických plynov, musia mať výfukové plyny vstupujúce do katalyzátora špecifické zloženie, pričom akákoľvek zmena v pomere palivo/vzduch, prípadne zmena teploty môže viesť k neželanému nárastu množstva výfukových emisií. Ďalším z problémov je slabá účinnosť katalyzátora v podmienkach nízkej teploty. Od štartu motora až po moment kým sa katalyzátor zohreje na pracovnú teplotu a začne fungovať (obvyčajne pri 200-300°C), sa totiž produkuje najviac emisií. Problém emisií vznikajúci pri štarte je možné riešiť viacerými spôsobmi, napríklad predradením absorbéra uhlíkovodíkov pred katalyzátor, zapojením katalyzátora bližšie k motoru (čím príde skôr k jeho zohriatiu), elektrickým predhrievaním katalyzátora, prípadne použitím katalyzátora, ktorý sa aktivuje pri nižších teplotách. Problémom katalyzátorov sú tiež chudobné palivové zmesi (zmesi so stechiometricky vyšším podielom vzduchu), v ktorých sa dosahuje iba veľmi slabá redukcia oxidov dusíka, vďaka čomu nemožno trojcestný katalyzátor použiť pre dieselové motory. Problémom dieselových motorov sú navyše aj tuhé častice (sadze), ktoré by mohli zablokovať kanáliky voštinového monolitu, a preto sa pred katalyzátor navyše umiestňuje systém na ich zachytávanie.

V súvislosti s uvedenými problémami automobilových katalyzátorov sa vo vedeckých kruhoch často diskutujú možnosti kombinácie katalyzátora a studenej plazmy. Studená plazma (nazývaná tiež nízkoteplotná, či netermická) generovaná elektrickými výbojmi, je už niekoľko desaťročí považovaná za významný nástroj na iniciáciu chemických procesov v plynch, kvapalinách a na povrchoch materiálov a využíva sa pre mnohé environmentálne, biologické, vojenské a materiálové aplikácie. Environmentálne aplikácie studenej plazmy sú zamerané najmä na čistenie ovzdušia, vody a pôdy, výrobu ozónu a zušľachtovanie odpadových materiálov. Tieto aplikácie sú založené na plazmochemických účinkoch výbojov, v ktorých vznikajúce elektróny, ióny, excitované častice a radikály iniciujú procesy, ktoré neprebiehajú v klasických podmienkach, ani v rovnovážnej (termickej) plazme. Na generáciu studenej plazmy pri atmosférickom tlaku sa obvyčajne používajú rôzne druhy bariérového, resp. korónového výboja, ktoré generujú plazmu s vysokou koncentraciou elektrónov, pri malej spotrebe energie a navyše bez použitia vákuových systémov. Použitie studenej plazmy napr. na čistenie ovzdušia, vykazuje často lepšie výsledky z hľadiska účinnosti i energetickej náročnosti ako konvenčná katalytická metóda. Je to hlavne vďaka schopnosti plazmy rozkladať toxické zlúčeniny už pri izbovej teplote (bez predhrievania plynu), pričom výboj súčasne funguje aj ako elektrostatický odľučovač prachu a kvapôčok. Nevýhodou plazmy je však tvorba nežiaducich vedľajších produktov (oxid uhoľnatý, ozón, aerosól). Účinný spôsob ako prekonať uvedené problémy predstavuje kombinácia studenej plazmy a katalyzátora v spoločnom systéme. Katalyzátor je pritom možné umiestniť buď pred alebo za zónu plazmy, prípadne priamo do prostredia plazmy. Účinnnejším sa javí druhý systém, v ktorom je katalyzátor priamo aktivovaný elektrónmi, fotónmi a inými aktívnymi časticami produkovanými plazmou a reakcie v plynnej fáze a na povrchu katalyzátora prebiehajú súčasne (synergetický efekt). Úlohu plazmy teda nie je predhrievanie katalyzátora, ale aktivácia jeho povrchu ich vzájomným kontaktom. Výsledkom je vyššia účinnosť prebiehajúcich chemických procesov, lepšia uhlíková bilancia a nižšia produkcia aerosólov. To všetko pri teplotách do 100°C, teda podstatne nižších ako je teplota potrebná na aktiváciu súčasných automobilových katalyzátorov.

Konkrétne technické riešenie kombinácie studenej plazmy a konvenčného automobilového katalyzátora

» Účinný spôsob ako prekonať uvedené problémy predstavuje kombinácia studenej plazmy a katalyzátora v spoločnom systéme. «

» Konkrétne technické riešenie kombinácie studenej plazmy a konvenčného automobilového katalyzátora spočíva v generácii plazmy priamo v kapilárach voštinového katalyzátora, prípadne v dutinách a póroch katalyzátorov podobných tvarov. «



Obr. 1 Experimentálna aparátúra: reaktor, zdroje vysokého napätia a systémy elektrickej a optickej diagnostiky.

spočíva v generácii plazmy priamo v kapilárach voštinového katalyzátora, prípadne v dutinách a póroch katalyzátorov podobných tvarov. Generáciou výbojov v katalyzátoroch a ich použitím na odstraňovanie vybraných zložiek výfukových plynov sa v minulosti zaoberalo niekoľko vedeckých tímov [1-5]. Uvedené systémy pozostávali z monolitov s elektródami nastrkanými priamo v ich kapilárach, prípadne elektródami na ich povrchu, v ktorých boli výboje generované pozdĺž alebo kolmo na os kapilár. Napriek sľubným výsledkom sa ukázalo, že generovať stabilnú plazmu elektrickými výbojmi v úzkych kapilárach a štrbinách katalyzátora, teda ohraničených priestoroch μm - resp. mm - rozmerov, nie je vôbec jednoduché. Výboj v takto ohraničenej geometrii má totiž oproti výboju vo voľnom priestore podstatne vyššie zápalné napätie (kvôli stratovým procesom častíc na stenách katalyzátora), je menej stabilný (častejšie dochádza k neželanému iskreniu) a navyše môže dôjsť k mechanickému prerazu stien kapilár spôsobenému výbojom, a tak k znehodnoteniu katalyzátora. Motiváciou nášho výskumu bolo nájsť vhodný spôsob na generáciu stabilnej a homogénnej plazmy tak, aby k uvedeným negatívnym efektom nedochádzalo.

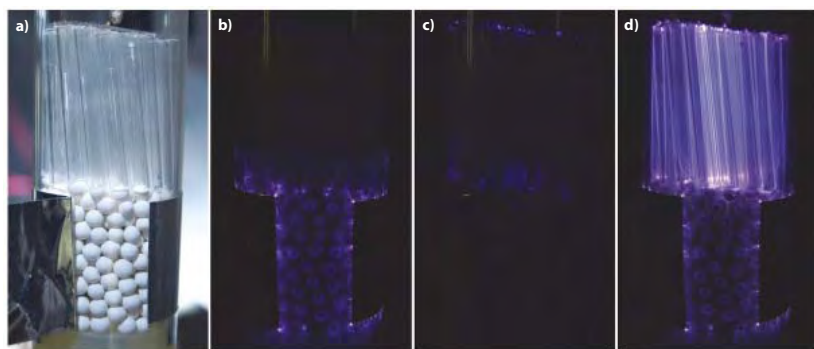
Keďže generovanie výboja priamo v úzkych kapilárach sa ukázalo ako problematické kvôli mnohým nestabilitám, rozhodli sme sa negenerovať výboj priamo v kapilárach voštinového monolitu, ale mimo neho a následne ho predĺžiť dovnútra kapilár. Obrázok 1 zobrazuje konfiguráciu použitého reaktora i ostatné súčasti experimentálnej aparátúry. Pomocou zdroja striedavého napätia sme najprv vygenerovali pomocný výboj (výboj v peletkovom

lôžku) pri ústí kapilár a následne aplikáciou jednosmerného napätia na elektródu umiestnenú na druhej strane monolitu tento výboj predĺžili dovnútra. Pomocným výbojom sme tak akoby kovovú elektródu nahradili akousi „plazmovou elektródou“ a túto plazmu vzápätí rozšírili do celého objemu katalyzátora. Výboj vo vnútri voštinového katalyzátora tak vznikol superpozíciou pomocného výboja v lôžku a korónového výboja, ktoré boli generované zdrojmi striedavého resp. jednosmerného napätia v systéme s tromi elektródami. Na obrázku 2 sú fotografie výboja, z ktorých je zrejmé, že výboj v kapilárach vzniká iba pri súčasnom použití oboch zdrojov napätia.

Okrem nájdenia vhodnej techniky generácie homogénneho a stabilného výboja, bolo našim cieľom vyšetriť základné fyzikálne vlastnosti výboja v kapilárach pomocou meraní jeho elektrických a optických vlastností a vyšetriť tiež vplyv priemeru a dĺžky kapilár, aplikovaného napätia a zloženia plynu na jeho charakter. Namiesto keramického monolitu katalyzátora sme v týchto testoch používali zväzok kapilár z kremenného skla, aby bolo možné vykonať emisnú spektroskopiu výboja. Hlavné výsledky našej práce sme doteraz publikovali v niekoľkých vedeckých článkoch [6-8]. Určili sme oblasť stabilnej generácie výboja s ohľadom na amplitúdu a polaritu aplikovaných napätí a obsah vlhkosti v plynnej zmesi. Zmerali sme emisiu výboja v závislosti od aplikovaného napätia a tiež jej axiálny profil v kapilárach. Zistili sme, že pomocný výboj má len veľmi malý vplyv na celkový výkon výboja v kapilárach, na druhej strane však jeho vplyv na intenzitu emisie výboja je podstatne významnejší. Ak uvážime, že intenzita žiarenia výboja je mierou koncentrácie aktívnych častíc generovaných výbojom, potom sa z hľadiska aplikácií ako najlepšie javí maximalizovať výkon pomocného výboja a zodpovedajúco znížiť napätie na kapilárach. Emisné spektrá a príslušné výpočty ukázali, že tento výboj generuje relatívne studenú vysoko nerovnovážnu plazmu. Čiastočne sme tiež demonštrovali chemické účinky generovanej plazmy a ukázali, že výboj okrem použitia na čistenie výfukových plynov je možné účinne použiť aj na zachytávanie tuhých častíc (sadzí) [9]. Domnievame sa, že po impregnácii keramických monolitov vybranými typmi katalyzátorov, bude tento hybridný systém plazmy a katalyzátora vykazovať ešte vyššiu účinnosť, najmä pri testoch likvidácie zložiek výfukových plynov.

Literatúra

- [1] N. Blin-Simiand, P. Tardiveau, A. Risacher, F. Jorand, S. Pasquiers: *Plasma Process. Polym.* **2**, 256 (2005).
- [2] C. Ayrault, J. Barrault, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, A. Rousseau, J. M. Tatibout: *Catal. Today* **89**, 75(2004).
- [3] M. Kraus, B. Eliasson, U. Kogelschatz, A. Wokaun: *Chem. Phys. Chem.* **3**, 294 (2001).
- [4] N. Jidenko, M. Petit, J.-P. Borra: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 281 (2006).
- [5] H. H. Kim: *Application of Non-thermal Plasma in Environmental Protection*, PhD Thesis, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan (2000).
- [6] K. Hensel, S. Sato, A. Mizuno: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36**, 1282 (2008).
- [7] K. Hensel: *Eur. Phys. J. D* **54**, 141 (2009).
- [8] S. Sato, K. Hensel, H. Hayashi, K. Takashima, A. Mizuno: *J. Electrostat.* **67**, 77 (2009).
- [9] S. Sato, K. Hensel, H. Yamauchi, K. Takashima, A. Mizuno: „Emission spectroscopy of sliding discharge inside quartz capillary tubes at atmospheric pressure,“ *Proceedings of 31st Annual Meeting of IESJ*, Tsukuba, Japan, September 2007, s. 1.



Obr. 2 Fotografie výboja vo vzduchu pri rôznych hodnotách jednosmerného a striedavého napätia (priemer kapilár 2 mm, dĺžka 3 cm): **a)** samotný reaktor, **b)** bariérový výboj v peletkovom lôžku ($U_{AC} = 16 \text{ kV}$, $U_{DC} = 0 \text{ kV}$), **c)** korónový výboj ($U_{AC} = 0 \text{ kV}$, $U_{DC} = -20 \text{ kV}$), **d)** výboj v kapilárach ($U_{AC} = 15 \text{ kV}$, $U_{DC} = -16 \text{ kV}$).