

EMISE N₂O SPALOVACÍCH MOTORŮ AUTOMOBILŮ

Karel Borovec¹, Michal Richtář², Vladislav Křivda³, Ivana Olivková⁴

Anotace: Oxid dusný je jedním z nejvýznamnějších plynů, který se svou přítomností v atmosféře podílí na redukci ozónové vrstvy a na vzniku skleníkového efektu. V této práci jsou prezentovány pilotní výsledky z experimentů věnujících se základním parametrům motorů a katalyzátorů, které mají hlavní vliv na tvorbu oxidu dusného.

Klíčová slova: Oxid dusný (N₂O), Skleníkový plyn, Emise z aut, Dynamická brzda, IR analýza

Summary: Nitrous oxide (N₂O) generally known for its anesthetic and hallucinogenic properties is oxide with the lowest valence of nitrogen among other oxides of nitrogen. In addition, it is the most stable nitrogen oxide in the environment. Measurement of the N₂O emissions from the mobile sources has recently come forward and there are only few data at disposal. Due this reason we make described experiment.

Keywords: Nitrous oxide, Greenhouse gas, Road vehicles, Emissions, IR analysis, Pollutions

1. ÚVOD

Oxid dusný je nejnižším a v životním prostředí také nejstálejším z oxidů dusíku. Vznik a přeměny oxidů dusíku v přírodě jsou součástí biogeochemického cyklu dusíku. Oxid dusný vzniká zejména přírodní cestou při denitrifikačních procesech za anaerobních podmínek v půdách, ostatních sedimentech, hydrosféře, tropických pralesích apod. Je bezbarvým plynem s mírně sladkou chutí a zápachem. Jeho bod varu je mínus 88°C, hustota vypařování 1,5 (při 20°C) a parní tlak 754 psi (při stejné teplotě).

Oxid dusný antropogenního původu je emitován do ovzduší při spalování fosilních paliv a biomasy, při provozu motorů, z některých výrobních procesů jako je například výroba kyseliny dusičné, nylonu atp., ale také v důsledku přeměny tropických pralesů na pastviny. V hodnocení relativního i absolutního podílu jednotlivých zdrojů se od sebe jednotlivé studie poměrně značně liší. Za hlavní zdroj emisí se stále považují přírodní procesy s tím, že podíl antropogenních zdrojů se odhaduje mezi 25 – 50 % na

¹Ing. Karel Borovec, Ph.D., VŠB - TU Ostrava, Výzkumné energetické centrum, 17. listopadu 15/2172, Ostrava – Poruba, 708 33, tel. +420 597 323 868, fax:+420 597 324 295, karel.borovec@vsb.cz

²Ing. Michal Richtář, VŠB - TU Ostrava, Fakulta strojní, Institut dopravy, 17. listopadu 15/2172, Ostrava – Poruba, 708 33, tel. 59 732 3122, fax: +420 59 691 6490, e-mail: michal.richtar@vsb.cz

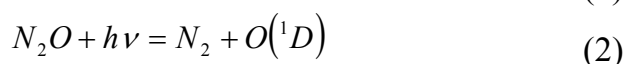
³Ing. Vladislav Křivda, Ph.D., VŠB - TU Ostrava, Fakulta strojní, Institut dopravy, 17. listopadu 15/2172, Ostrava – Poruba, 708 33, tel. 59 732 5210, fax: +420 59 691 6490, e-mail: vladislav.krivda@vsb.cz

⁴Ing. Ivana Olivková, Ph.D. VŠB - TU Ostrava, Fakulta strojní, Institut dopravy, 17. listopadu 15/2172, Ostrava – Poruba, 708 33, tel. 59 732 2122, fax: +420 59 691 6490, e-mail: ivana.olivkova@vsb.cz

celkové produkci. Objem emitovaného N₂O z přírodních zdrojů je však z dlouhodobého hlediska více méně konstantní, zatímco emise antropogenního původu neustále vzrůstají.

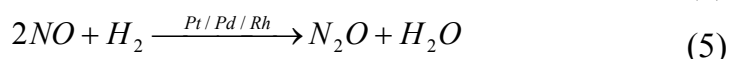
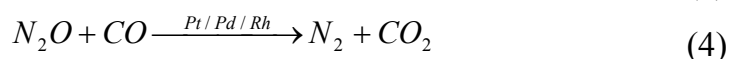
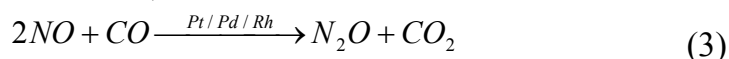
Zájem o N₂O byl vzbuzen hlavně díky jeho účinku jako jednoho ze skleníkových plynů. Koncentrace N₂O v ovzduší jsou malé ve srovnání s vodní párou a oxidem uhličitým, ale vzhledem k tomu, že potenciál globálního ohřevu (GWP - Global Warming Potential - hodnota která zjednodušeně uvádí, kolikrát je daný plyn z hlediska skleníkového efektu účinnější než CO₂, srovnává se stejné množství pro určitý časový horizont, nejčastěji 100 let.) oxidu dusného je 315, je celkový vliv N₂O asi 6 % antropogenního příspěvku ke skleníkovému efektu.

Oxid dusný je v současnosti začleňován nejen do kategorie skleníkových plynů, ale je také uváděn jako jeden z hlavních prvků, přispívajících k redukci ozónové vrstvy. Kvůli jeho dlouhé životnosti v atmosféře lze nalézt N₂O také ve stratosféře, kde dochází fotochemickými reakcemi k jeho přeměně na NO [2]:



Přesnost stanovení emisí tohoto typu je ve srovnání s oxidem uhličitým podstatně menší. Všeobecně se uvádí, že přesnost celkové emise je v typické evropské zemi přibližně 20 % (míně interval spolehlivosti), přičemž téměř polovina této nepřesnosti připadá na oxid dusný. S ohledem na Kjótský protokol je třeba přesnost stanovení N₂O zpřesnit. Nejvýznamnějším mobilním zdrojem emisí je silniční doprava, která v zemích OECD spotřebovává 82 % paliv, následována leteckou dopravou se 13%[3].

Emise N₂O z mobilních zdrojů jsou stále považovány za relativně malé vzhledem k celkovým antropogenním emisím. Nicméně, se ukazuje, že měrné emise N₂O výrazně vzrůstají při požívání všech typů zařízení ke snižování emisí – zejména katalyzátorů u automobilů. Oxid dusný se formuje jako meziprodukt během katalytické redukce oxidu dusnatého na molekulární dusík (N₂)(Weis and Craig, 1976; Cho et al., 1989).



Při vysoké teplotě je NO přímo redukováno na N₂ na katalyzátoru. Nicméně při nižších teplotách je N₂O meziproduktem, jak je patrné z reakcí (3) a (5).

Vzhledem k tomu, že katalyzátory jsou užívány ve stále se zvětšujícím měřítku a to nejen u benzínových motorů, ale i dieselových, lze očekávat vzrůstající podíl emisí oxidu dusného z dopravy. Následující tabulka dokumentuje zvýšení emisí oxidu dusného vlivem používání katalyzátorů. Zvláště zajímavý je rozdíl emisních faktorů

N₂O u třicícných katalyzátorů při srovnání mez novým a starým (přibližně pětinasobek).

Tab. 1 Emisní faktory oxidu dusného pro osobní automobily [6]

	Evropská měření	Kanadská měření	Americká měření
Katalyzátor	mg/km	mg/km	mg/km
Bez katalyzátoru	5 - 20	20	1 - 3
Oxidační	75	75	2 - 40
Třicícný - nový	37 - 106	40	8 - 60
Třicícný - starší*	162 - 221	170	-

* po ujetí 15 000 km

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Emisní odhad emisí N₂O z mobilních zdrojů je stále předmětem polemik zejména z důvodu nedostatečného počtu studií a experimentů. Většina hodnot pochází z USA a Kanady, nutno však podotknout, že americké a evropské hodnoty vykazují často poměrně výrazné rozdíly. U měřených automobilů byla sledována s ohledem na výši koncentrace oxidu dusného tato kritéria: typ motoru, typ paliva, provozní výkon - otáčky motoru, s katalyzátorem nebo bez

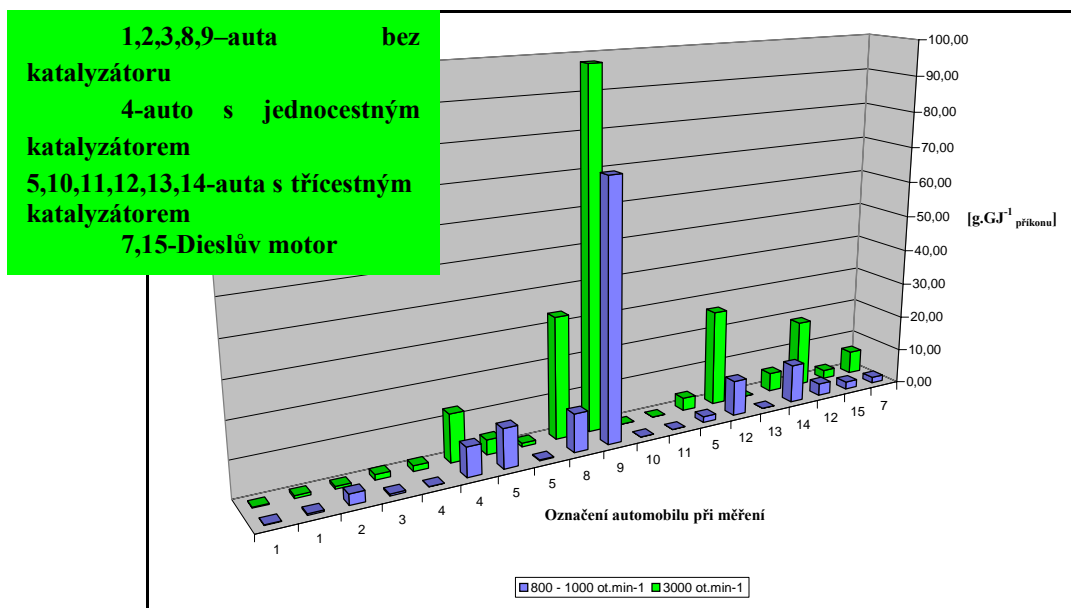
Během první série měření, která byla provedena ve zkušební laboratoři Výzkumného energetického centra, VŠB TUO, byly pro měření emisí N₂O z automobilů byly zvoleny dva provozní stavy a to provoz na volnoběh (otáčky cca 900 min⁻¹) a provoz při zvýšeném výkonu výkonu (otáčky 3000min⁻¹). Tato volba měřených stavů odpovídá běžně používané metodice při měření emisí mobilních prostředků (automobilů).

Postup každé zkoušky byl následující: před každým měřením byl motor automobilu zahříván na provozní teplotu jízdou 10 km. Po jeho zahřátí byl automobil zaparkován před zkušební laboratoř Výzkumného energetického centra, přičemž byl motor stále v chodu. Tab. 2 uvádí přehled měřených zdrojů rozdělených podle jejich typu:

Tab. 2 Přehled měřených mobilních zdrojů rozdělených podle typu motoru

Zážehový motor	Počet měřených vozidel
bez katalyzátoru	12
s jednocestným katalyzátorem	4
s třicícným katalyzátorem	16
Dieselový motor	6
LPG	2

Obr. 1 znázorňuje výsledky z měření emisních faktorů ze spalovacích motorů automobilů.



Obr. 1 Emisní faktor N₂O u mobilních zdrojů v závislosti na typu a výkonu

Z výsledků měření byly určeny emisní faktory N₂O vztažené na energii přivedenou v palivu, viz. Tab. 3.

Tab. 3 Emisní faktory N₂O ve spalínách z mobilních zdrojů

Typ zařízení/počet	Palivo	Otáčky ot.min ⁻¹	Emisní faktor N ₂ O	
			g.GJ ⁻¹ příkonu	sm. odchylka
mot. bez kat./6	benzín	900	14,3	28,3
mot. bez kat./6	benzín	3000	22,4	39,2
motor s kat.jednoc./2	benzín	900	4,1	5,7
motor s kat.jednoc./2	benzín	3000	7,4	8,2
motor s kat.tříc./8	benzín	900	4,2	5,3
motor s kat.tříc./8	benzín	3000	5,1	9,0
motor s kat.tříc./1	LPG	900	1,0	-
motor s kat.tříc./1	LPG	3000	18,9	-
dieslův motor/4	diesel	1000	1,0	1,1
dieslův motor/4	diesel	3000	2,2	3,0

Třetí série měření byla provedena v letech 2004 až 2006 na stendu dynamické brzdy, provozované Institutem dopravy při VŠB TUO.

Experimenty byly zaměřeny na sledování vlivu stáří katalyzátoru a obsah palivového dusíku na produkci N₂O. Z přehledu naměřených emisních faktorů prezentovaných v Tab. 5 Emisní faktor N₂O v závislosti na stáří jednocestného katalyzátoru

a **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** je zřejmá závislost množství ujetých kilometrů katalyzátoru na produkci oxidu dusného: Nové katalyzátory (zvláště třícestný) mají emise N₂O nízké, avšak po ujetí cca 20 tis. km tyto hodnoty výrazně vzrostou, více u jednocestného katalyzátoru.

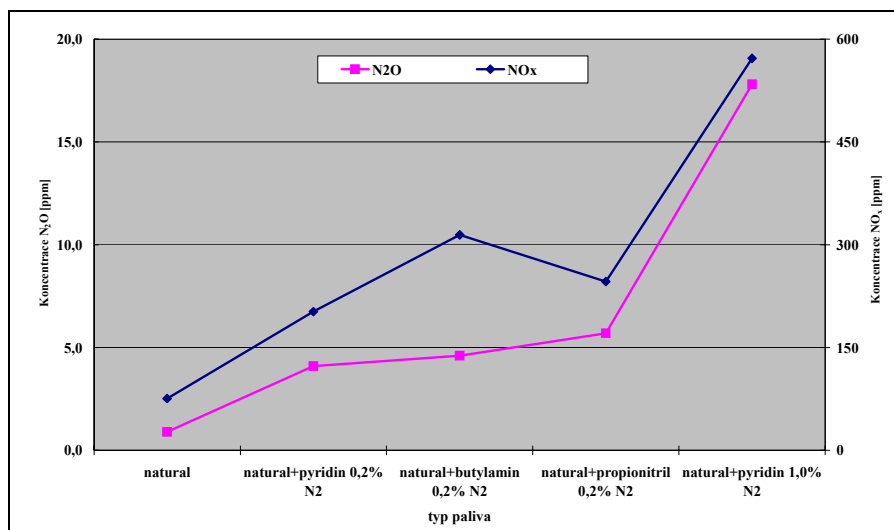
Tab. 4 Emisní faktor N₂O v závislosti na stáří třicestného katalyzátoru

MOTOR S TŘÍCESTNÝM KATALYZÁTOREM	PO UJETÍ 500 KM	PO UJETÍ 20 000 KM	PO UJETÍ 66 500 KM
	N ₂ O [G.GJ ⁻¹]		
900 OT.MIN ⁻¹	0,23	10,86	1,61
3000 OT.MIN ⁻¹	1,01	4,11	2,5

Tab. 5 Emisní faktor N₂O v závislosti na stáří jednocestného katalyzátoru

MOTOR S JEDNOCESTNÝM KATALYZÁTOREM	PO UJETÍ 5 000 KM	PO UJETÍ 25 000 KM
	N ₂ O [G.GJ ⁻¹]	
900 OT.MIN ⁻¹	0,1	17,2
3000 OT.MIN ⁻¹	3,1	24,7

Jedním z faktorů ovlivňujících množství oxidů dusíku ve spalínách je množství palivového dusíku. Tak jako při spalování ve stacionárních zdrojích se vychází z předpokladu, že oxid dusný vzniká z palivového dusíku. Pro objasnění předpokladu bylo pro experiment připraveno pět benzínů s různým množstvím aditiva bohatého na dusík (benzín bez aditiva, yridin s obsahem N₂ = 0,2 %, butylamin s obsahem N₂ = 0,2 %, propionitril s obsahem N₂ = 0,2 %, pyridin s obsahem N₂ = 1,0 %). Pro každou zkoušku bylo připraveno 5 litrů paliva. Sledovanou závislost znázorňuje Obr. 2.



Obr. 2 Závislost množství palivového dusíku na emise N₂O a NO_x

3. ZÁVĚRY A DISKUSE

Na základě zjištěných výsledků můžeme konstatovat tyto skutečnosti:

U nových vznětových motorů nebyly podle očekávání nalezeny měřitelné koncentrace oxidu dusného. U starších to byly desetiny až jednotky ppm což vzhledem ke skladbě vozového parku v ČR není určitě zanedbatelná položka.

Nejnižší průměrné hodnoty emisního faktoru mají auta bez katalyzátoru jezdící na benzin natural. Tento závěr prezentovaný také v odborné literatuře, např. [6], by odpovídal, pokud bychom do výsledné bilance nezahrnuli výsledky z měření provedených na „starších“ automobilech. Z Obr. 1 je patrné, že příspěvek zařízení tohoto typu je značný (desítky g.GJ-1příkonu) a vzhledem k tomu, že takovýchto automobilů jezdí v ČR několik stovek tisíc je výsledek prezentovaný v uvedené literatuře pravděpodobně značně nepřesný.

Průměrné hodnoty emisních faktorů u automobilů vybavených katalyzátory (jedno- i třicestnými) jsou velmi kolísavé. Nové automobily vykazují prakticky neměřitelné koncentrace oxidu dusného ve spalinách, naproti tomu automobily, které mají najeto několik desítek tisíců kilometrů se jeví jako významný zdroj emisí N₂O.

Vliv obsahu dusíku v palivu má jednoznačný vliv na koncentraci oxidu dusného ve spalinách z automobilů. S jeho rostoucím obsahem vzrůstají také emise N₂O.

Výsledky prezentované v tomto příspěvku byly z části získány při experimentech finančně podporovaných z projektu GAČR č.101/05/P278 na téma : Oxid dusný a jeho emise z mobilních zdrojů.

LITERATURA

- [1] A. N. HAYRHURST AND A. D. LAWRENCE, Prog. Energy Combust. Sci. 1992, díl 18, str. 529-552.
- [2] DE SOETE, G.G.: Nitrou oxide from combustion and industry. In: Proceedings of IPCC Workshop on Methane and Nitrou Oxide, Netherlands, Amersfoot 1993
- [3] Ministerstvo dopravy ČR, ročenka 2001
- [4] ČERMÁK, J., SVOBODA, K., HARTMAN, M.:Interference při měření N₂O ve spalínách infračervenými analyzátory a možnosti zlepšení, VŠCHT, 1999
- [5] FUSS, S.:Emission control of nitrou oxides: New type sof adsorbens and catalysts, NO_x Conference, Industrial atmospheric pollution, Paris La Défense, Collection of papers, 2001
- [6] FOTT, P. A KOL.: Národní zpráva České republiky o inventarizaci skleníkových plynů, ČHMU, 2003

Recenzent: doc. Ing.Petr Škapa, CSc.
VŠB – TU Ostrava, Institut dopravy