

Dieselfiltre

– en renere by med elektrokemiske faststofoxid-membraner.

Sod og NO kan i princippet fjernes fra røggasser ved hjælp af reaktorer baseret på faststofoxid-elektrolytter, men der kræves en ambitiøs forskningsindsats for at videreudvikle processerne til kommerciel udnyttelse.

Af Kent Kammer Hansen,
Institut for Energikonvertering og -Lagring, DTU

I de senere år er interessen for processer til rensning af forurenende komponenter fra udstødnings- og røggasser øget betydeligt. Et eksempel på et fokusområde er fjernelse af NO_x fra mobile enheder (både på land og vand), især i forbindelse med dieselforbrændingsmotorer. Efter introduktionen af bilkatalysatorer, er behovet for en lignende procesenhed til dieselmotorer blevet mere og mere åbenbar. Da dieselforbrændingen foregår under oxygenrige omstændigheder, kan den konventionelle bilkatalysator (tre-vejskatalysatoren) ikke anvendes, da den ikke selektivt kan reducere NO med tilstedeværelse af disse oxygenmængder.

En velafprøvet teknologi, som kan udføre denne opgave, er katalysatoren til selektiv katalytisk reduktion (kaldes normalt SCR – engelsk forkortelse for Selective Catalytic Reduction). I SCR-processen bliver reaktionen imellem NO og en reduktant, for eksempel NH_3 , udført over en selektiv katalysator, som typisk er baseret på V_2O_5 -belagt TiO_2 . I denne proces bliver reduktanten indsprøjet i udstødningen inden kontakt med katalysatoren. Denne reagens bliver derfor nødt til at blive opbevaret på køretøjet under drift, hvilket både er besværligt og potentielt farligt, hvad angår NH_3 . Målet med forskning i alternativer til denne proces, er således at skabe en miljøvenlig, effektiv, sikker og økonomisk favorabel proces til fjernelse af NO_x fra mobile røggasser.

Nanoteknologi med "beskidt" anvendelse – elektronerne er kemisk drivkraft

Selektive membranprocesser, som kun benytter elektroner som reagens, kan blive optimeret til at fjerne forurenende gaskomponenter fra røggasser på en mere bæredygtig og økonomisk fordelagtig vis end de nuværende tilgængelige røggasrensningsprocesser.

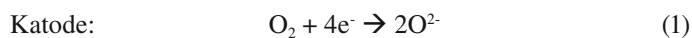
De elektrokemiske membraner består af en elektrolyt, som separerer et sæt porøse elektroder – altså samme opbygning som en brændselscelle. Sådanne systemer muliggør en række specielle, selektive reaktioner i forbindelse med røggasrensning. Dette foregår ved brug af elektroner som reagens, som ved hjælp af klassiske transportprocesser er i stand til at danne en række specielle kemiske situationer, hvor normalt "umulige" processer tilsyneladende kan lade sig gøre. Dette muliggør høj selektivitet og effektivitet.

Samtidigt er disse processer dog så forholdsvis nye opdagelser, at der stadig er en række problemer, som skal løses, før disse processer er økonomisk attraktive. Denne artikel omhandler fjernelse af sod og NO ved hjælp af reaktorer med faste elektrolytter.

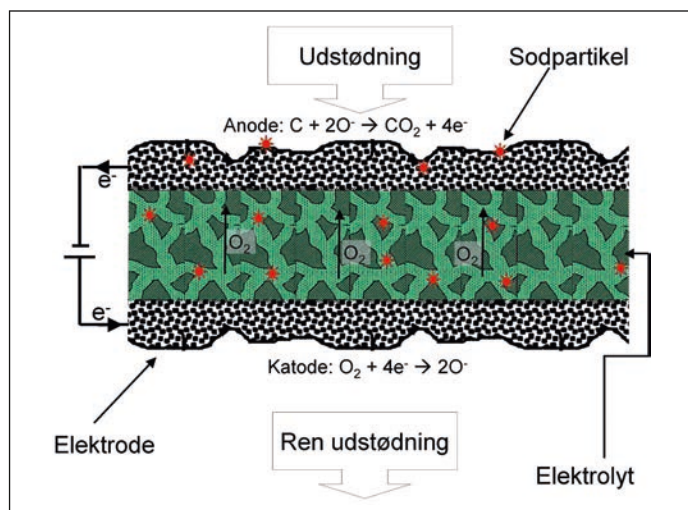
Elektrokemisk oxidation af sod i en faststofoxid reaktor

En mulig udnyttelse af en elektrokemisk reaktor baseret på en oxidionleder er oxidation af sod fra for eksempel dieseludstødningsgasser [1]. Konceptet er vist i figur 1. Soden fanges i en porøs struktur og oxideres til CO_2 ved elektroderne. Her anvendes vekselstrøm (således at en elektrode skiftevis er anode og katode), samt det forhold at oxidioner er mere reaktive end O_2 . Det er vist, at denne proces er hjulpet af NEMCA-effekten (se senere), dvs. at strømeffektiviteten er større end den faradæiske værdi. Processerne (meget forsimplet) ved anode og katode kan skrives:





hvor ren carbon er valgt for at simplificere systemet (sodpartiklerne er sammensat af mange forskellige typer aromatiske kulbrinter). Der er kun lavet få og ingen fundamentale studier af denne proces, og det er nødvendigt at foretage sådanne for at udvikle processen yderligere. De første spæde forsøg har vist, at aktiviteten er for lav ved lav temperatur. Det er derfor nødvendigt at udvikle både strukturen af filteret og elektroderne for at opnå en tilstrækkelig aktivitet ved lav temperatur. Det skal nævnes, at omtalte filter også er aktivt over for oxidation af CO og uforbrændt brændstof.

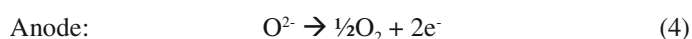


Figur 1. Elektrokemisk reaktor til opsamling og fjernelse af sod fra udstødningsgasser. Soden opfanges i porositeterne og oxideres ved anoden ved polarisation af cellen.

Elektrokemisk reduktion af NO i en faststofoxid reaktor

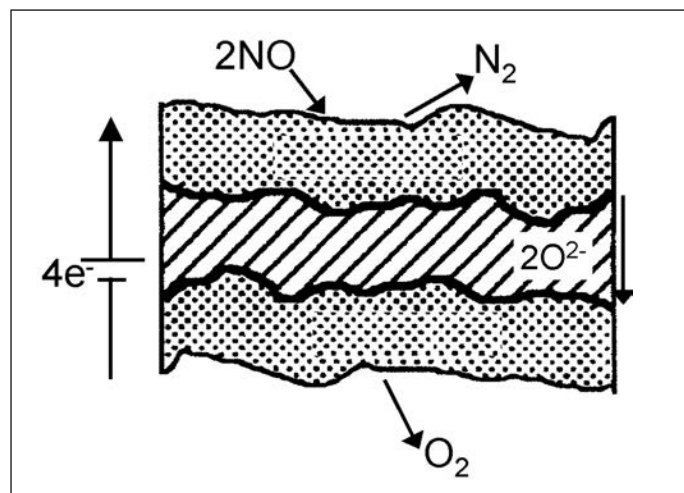
En begrænsning i den nuværende deNO_x-teknologi er anvendelsen af et reduktionsmiddel. For at undgå dette må alternative metoder udvikles. En af disse er elektrokemisk reduktion af NO_x i en faststofelektrokemisk celle. En principskitse for en sådan elektrokemisk celle baseret på en oxidation-leder kan ses i figur 2.

Ved at påtrykke en spænding over cellen kan NO i princippet reduceres ved katoden under dannelse af frit nitrogen og oxid-ioner, se nedenstående reaktionsligninger:



Oxid-ionerne fjernes fra katoden og transporteres gennem elektrolytten til anoden, hvor der dannes O₂. Denne proces er principielt også mulig i oxiderende atmosfære, da NO er mindre stabil end O₂.

De første forsøg på at reducere NO elektrokemisk foregik med ædelmetalelektroder (Pt og Au) og blev foretaget i en atmosfære, der kun indeholdt NO og en inert gas [2]. Det blev vist,



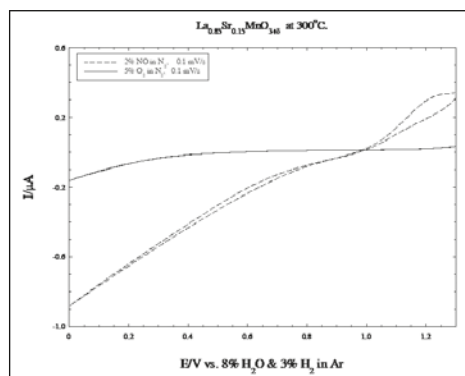
Figur 2. Faststofelektrokemisk celle til fjernelse af NO_x. Det ses, at NO reduceres ved katoden under dannelse af frit nitrogen.

at NO kan reduceres med et strømudbytte, der var tæt på det teoretiske. I senere forsøg blev der tilsat O₂ til reaktionsgassen (stadig med ædelmetalelektroder). For at reducere NO skulle der påtrykkes meget høje spændinger (>2V) [3]. Strømudbyttet var samtidigt meget lavt, hvilket vil sige, at den største del af strømmen gik til reduktion af O₂. Dette betyder, at ædelmetalelektroder ikke er selektive overfor reduktionen af NO i en oxygenholdig atmosfære. Dette skyldes, at der skal påtrykkes lave potentialer, før reduktionen af NO initieres, hvilket gør, at vi er i et potentialområde, hvor både NO og O₂ kan reduceres samtidigt. Andre elektrodematerialer må derfor udvikles. En rationel og effektiv måde til udvikling af elektroder er anvendelsen af kegleformede elektroder sammen med cyklisk voltammetri.

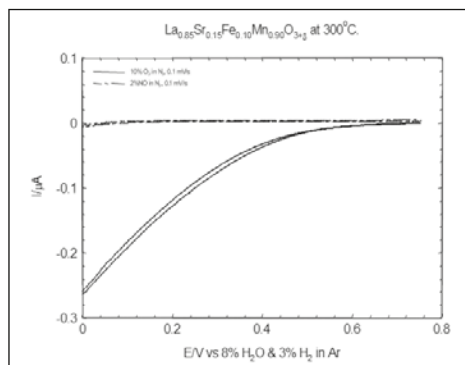
I stedet for ædelmetaller blev forskellige oxider undersøgt. Udgangspunktet var oxider af perovskit-typen, som anvendes til elektroder i SOFC-teknologien. Et eksempel på voltammogrammer optaget i atmosfærer indeholdende enten O₂ eller NO ses i figur 3, se side 28. Som elektrodemateriale er anvendt "LSM15", La_{0,15}Sr_{0,85}MnO_{3+δ} (δ refererer til ikke-støkiometri). Det ses, at aktiviteten for reduktion af O₂ er meget lille, og at man skal gå til lave potentialer, før der er målelig reduktion af O₂. Aktiviteten overfor reduktion af NO er meget højere og initieres ved højere potentialer. LSM15 kan måske derfor anvendes som en selektiv elektrode for reduktion af NO i en O₂-holdig atmosfære. En anden vigtig information er den åbne spænding, som er omkring 1V vs. våd fortyndet hydrogen i den NO-holdige atmosfære.

Beregnet ud fra termodynamiske data skulle reduktionen af NO initieres omkring 1,5V vs. våd fortyndet hydrogen. Dette sker imidlertid ikke. Dette skyldes, at der er to andre konkurrerende elektrodereaktioner, oxidation af NO til NO₂ og udvikling af O₂. Disse to reaktioner inhiberer reduktionen af NO, og gør, at reduktionen af NO kun kan finde sted ved potentialer, hvor der samtidig er mulighed for reduktion af O₂. Man kan derfor ikke udnytte de termodynamiske fordele. Dette er en komplicerende faktor.

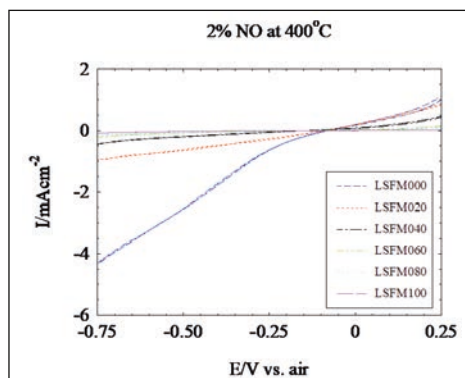
For at forstå, hvilke egenskaber der kræves af et materiale for, at det kan reducere NO, blev materialesammensætningen ændret lidt, idet det blev forsøgt at udskifte 10 procent mangan med 10 procent jern (LSFM). Voltammogrammer optaget i NO



Figur 3. Cykliske voltammogrammer for LSM15 [4] i NO- og O₂-holdig atmosfære. Det ses, at LSM15 er aktiv overfor reduktionen af NO.



Figur 4. Cykliske voltammogrammer for LSM15 [5] i NO- og O₂-holdig atmosfære. Det ses, at LSM15 er aktiv overfor reduktionen af NO.



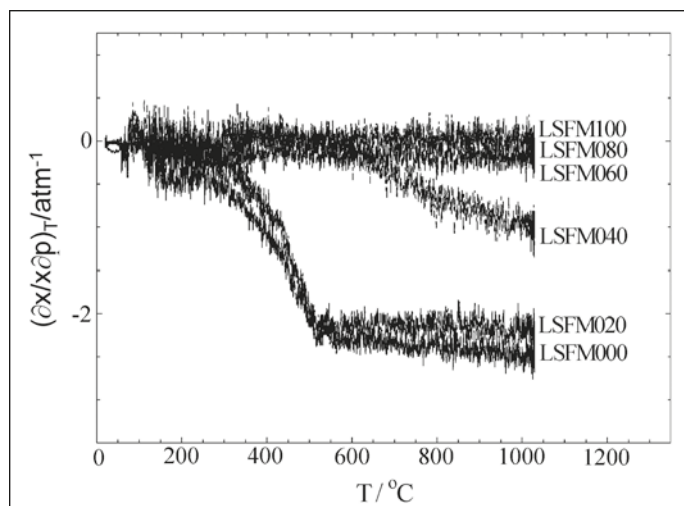
Figur 5. Reduktion af NO på LSM-perovskitter ved 400°C [6]. Det ses, at kun LSM000 og LSM020 har betydelig aktivitet overfor reduktion af NO.

eller oxygenholdige gasser kan ses i figur 4. Det ses, at LSM ikke har aktivitet overfor reduktion af NO. En lille ændring i elektrodesammensætningen er altså nok til en dramatisk ændring i de elektrokatalytiske egenskaber af elektrodematerialet. For at komme dette nærmere blev to serier af perovskitbaserede materialer fremstillet. Disse to serier har følgende sammensætninger $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$, hvor x er 0,05, 0,15, 0,25, 0,35, 0,5 og $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, hvor y er 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 og 1,0 [4,5]. En serie af målinger for LSM-forbindelserne kan findes i figur 5.

Som det kan ses, er det kun de LSM-forbindelser med højt jernindhold, der har aktivitet overfor reduktionen af NO. En måde at tolke disse resultater på er at indføre begrebet redoxkapaciteten, som er defineret som:

$$C_{\text{redox}} = \left(\frac{\partial x}{x \partial p} \right)_{P,T} \quad (5)$$

hvor x er vægten af prøven, ∂x er vægtændringen og ∂p er ændringen i O₂-partialtryk. En metode til bestemmelse af redoxkapaciteten er anvendelsen af termogravimetri. Ved at registrere vægttabet ved opvarmning i atmosfærer med forskelligt O₂-partialtryk kan redoxkapaciteten beregnes. Redoxkapaciteten for LSM perovskitter kan findes i figur 6.



Figur 6. Redoxkapaciteten af LSM-perovskitter som funktion af temperaturen [6]. Kun LSM000, LSM020 og LSM040 perovskitterne har betydelig redoxaktivitet, som observeres ved de tydelige vægtændringer.

Det ses, at kun perovskitter med et højt jernindhold har en betydelig redoxkapacitet, hvilket indikerer, at denne er nødvendig for reduktionen af NO.

Efter disse indledende studier, er der foretaget en del yderligere arbejde. Her er det vist, at der kan opnås god aktivitet og selektivitet (lavt strømforbrug) ved at infiltrere elektroderne med for eksempel BaO. Strømdudbyttet på op til 35 procent er opnået i en gas med 1.000 ppm NO og 8 procent O₂ [6]. Dette giver håb for udvikling af en prisbillig alternativ deNO_x-teknologi.

Konklusion

Det er beskrevet, hvorledes sod og NO i princippet kan fjernes fra røggasser ved hjælp af reaktorer baseret på faststofoxidelektrolytter. Vi har vist, at der her findes en række spændende, alternative metoder til at bekæmpe nogle af vores samfunds væsentligste forureningskilder. Samtidigt må det dog betones, at der stadig kræves en ambitiøs forskningsindsats for at videreudvikle processerne med henblik på en senere kommerciel udnyttelse. Fælles for disse elektrokemiske celler er, at de har potentiale til at stå for fremtidens højteknologiske forureningsbekæmpelse uden at der behøves farlige eller dyre reaktanter i forbindelse med røggasrensning. Samtidigt indeholder disse projekter også videnskabeligt interessante emner, som bevæger sig i grænsefladen imellem elektrokemi, katalyse, materialekemi, fysisk kemi og miljøkemi.

Finansiering og samarbejde

KKHA takker Dinex Filter Technology A/S.

E-mail:

Kent Kammer Hansen: kkha@dtu.dk

Referencer

1. H. Christensen, J. Dinesen, H.H. Engell, K. Kammer Hansen, SAE technical paper no. 1999-01-0472 (1999).
2. S. Pancharatnam, R.A. Huggins, D.M. Mason, *J. Electrochem. Soc.*, **122** 869 (1975).
3. T. Hibino, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** 1955 (1995).
4. K.K. Hansen, E.M. Skou, H. Christensen, *J. Electrochem. Soc.*, **147** 2007 (2000).
5. K. Kammer, E.M. Skou, *Solid State Ionics*, **176** 915 (2005).
6. J. Shao, Q. Cheng, Y. Liu, W. Zhang, Y. Tao, K. Kammer Hansen, *J. Electrochem. Soc.*, **165** H591-H593 (2018).