

Nyt kombineret diesel-partikelfilter og katalysator

Sod- og gasreduktion i ét

Kombinationen af et diesel-partikelfilter og en NO_x -katalysator kræver specielle egenskaber ved både katalysator og filter. Det kan bl.a. tilgodeses med et meget porøst filter. Den høje porøsitet går dog ud over filterets mekaniske stabilitet. Denne udfordring er løst ved at justere processen, hvorunder de reaktionssintrede siliciumkarbid-filtre produceres.

Af Jeanette Hvam, Institut for Kemi-, Biologi- og Miljøteknologi, Syddansk Universitet

Som det er i dag, sker filtreringen af sodpartikler og rensning af dieseludstødningens giftige gasser i to separate trin. Et konventionelt partikelfilter sorterer de skadelige sodpartikler fra, hvorefter en katalysatordel omdanner de giftige NO_x -gasser til vand og nitrogen.

Nye EU-love sætter strengere krav til udledningen af både NO_x og partikler fra ikke-vejgående-maskiner som færges og bygge-anlægs-maskiner.

Dinex A/S, der producerer udstødningssystemer, og Syddansk Universitet har samarbejdet om at optimere filterproduktionen, så den løser de problemer, som en kombination af filter og katalysator giver.

NO_x-katalysatoren

Selektiv katalytisk reduktion (*Selective Catalytic reduction, SCR*) anvendes i dag industrielt på stationære anlæg, hvor det er forholdsvis nemt at kontrollere strømmen af farlige gasser fra en forbrændingsproces.

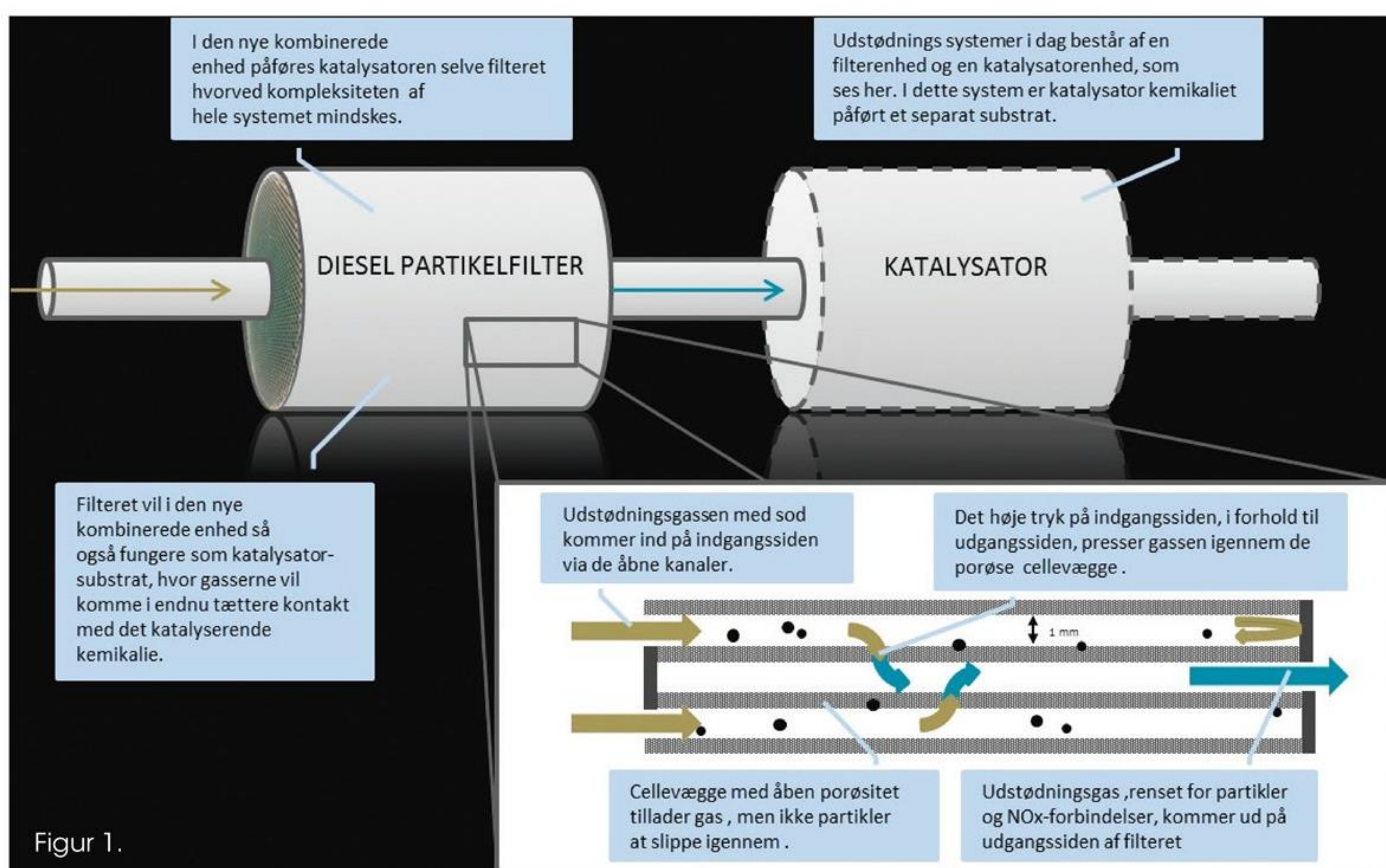
I SCR omdannes NO_x -forbindelser (NO , NO_2 og N_2O) til H_2O og N_2 vha. et ammoniumholdigt reduktionsmiddel. Forskellige katalysatorer har været anvendt til formålet, specielt baseret på vanadium(V)oxid, V_2O_5 . Men V_2O_5 er ikke tilstrækkelig stabilt ved høje temperaturer og er giftigt. Derfor søges andre kandidater i det nye kombinerede partikelfilter og katalysator til kørende maskiner.

Selve kombinationen af filter og katalysator sker ved at påføre de færdige filtre den flydende katalysatorvæske som så varmebehandles. Katalysatoren sætter sig som en hinde på

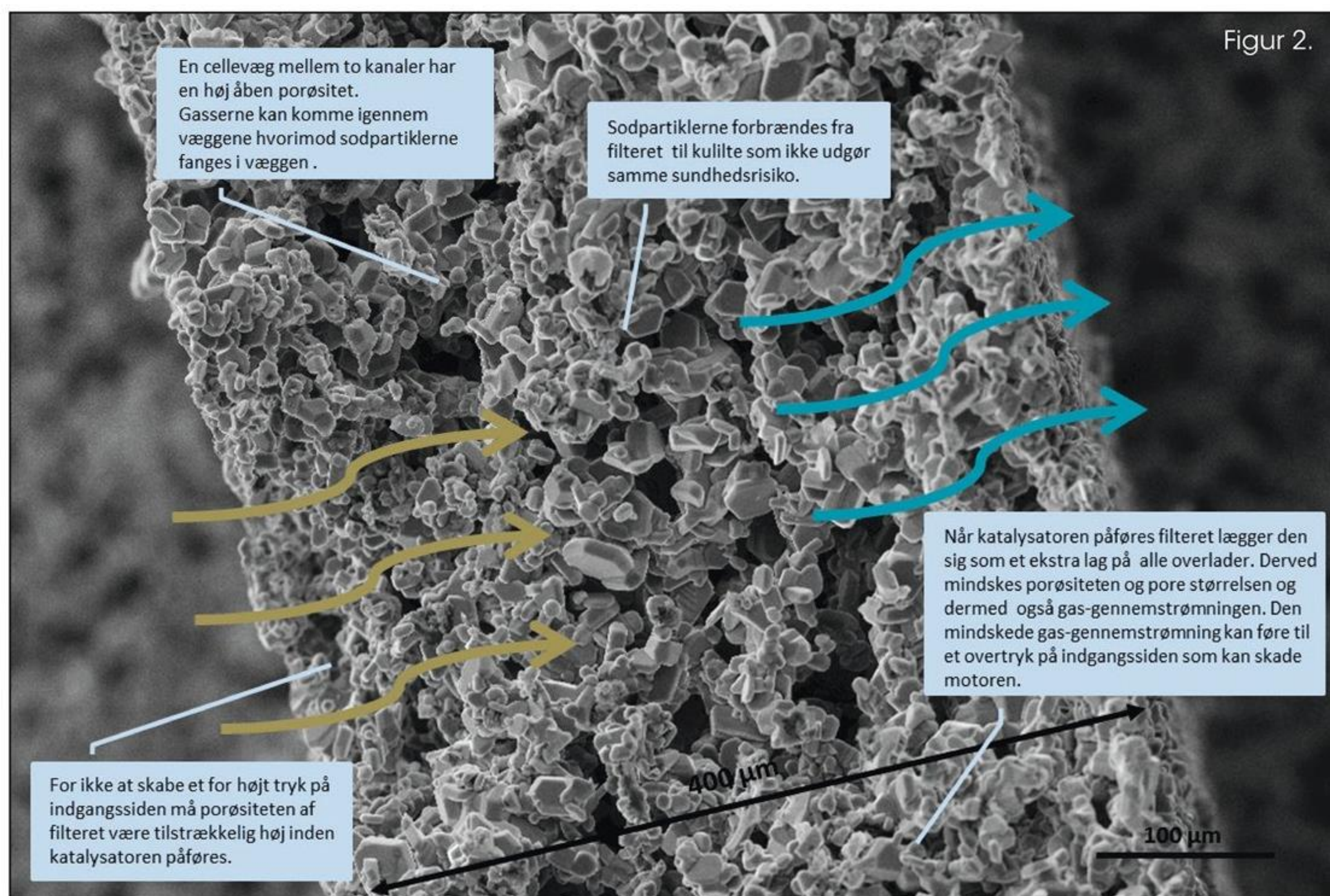
mikrostrukturen i filteret og reducerer derved porestørrelse og porøsitet. Den mindskede porestørrelse og porøsitet betyder, at gstrykket i motoren øges. For at kunne påføre katalysatoren på et filter, kræves der derfor en ekstra høj filterporøsitet.

Diesel-partikelfilteret

Et filter er som regel fremstillet af et materiale, der er stabilt ved høje temperaturer og ureaktivt. Filtrene presses ud i en såkaldt *honeycomb*-form, der består af små parallelle kanaler. Efter



Figur 1.



Figur 2.

ved et partikelfilter er en mikrostruktur i cellevæggene med forholdsvis store porer og en åben porøsitet. Herved opnås en så tilpas filtrering, at udstødningsgassen kan komme igennem, mens partiklerne i gassen fanges. For at kunne kombinere katalysator og partikelfilter kræves der ekstra høj porøsitet, hvilket normalt resulterer i meget skrøbelige filterenheder. Dette problem har vi fundet en løsning på.

Fordele ved siliciumkarbid-filtre

Siliciumkarbid (SiC) er et materiale med hårdhed på linje med diamant. Det er kemisk stabilt, men kan til forskel fra diamant modstå meget høje temperaturer.

Det har en høj termisk kon-

duktivitet, og kan gøres elektrisk ledende ved at tilsætte urenheder. Disse egenskaber gør det ideelt som dieselpartikel-filter. Siliciumkarbid findes kun i meget små mængder i naturen. Hovedparten af siliciumkarbid produceres ved syntese ud fra

sintring blokeres hver anden kanal på indgangssiden og hver anden på udgangssiden. På den måde bliver udstødningsgassen tvunget igennem en cellevæg over i nabokanalen. I cellevæggen filtreres sodpartiklerne fra som i en si. Den vigtigste egenskab

Dräger. Teknik for Livet.

Dräger

Sikkert gennem labyrinten af farlige stoffer

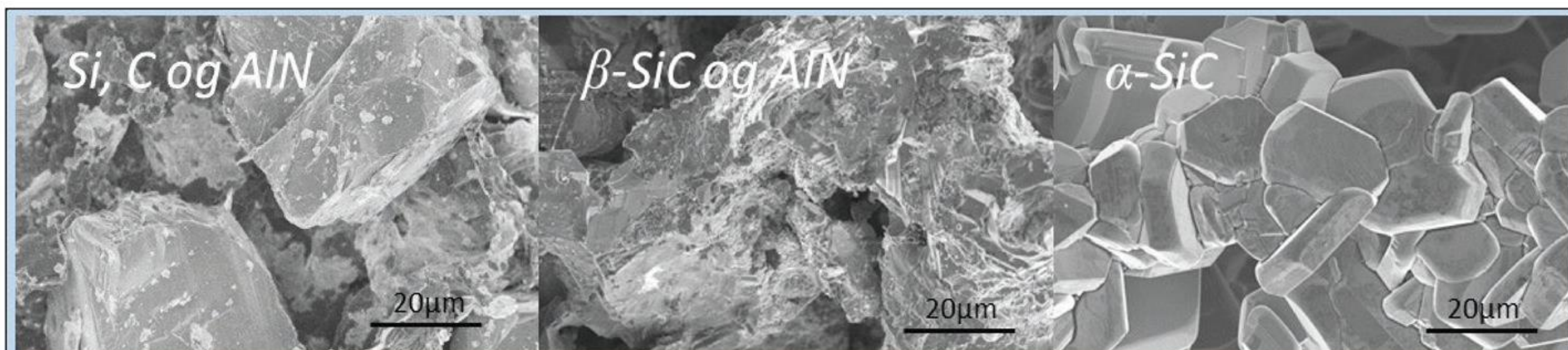
Let antændelige stoffer

Arbejde med farlige stoffer kræver den største opmærksomhed. Dette skilt gør opmærksom på let antændelige stoffer. Dräger tilbyder løsninger indenfor bærbar gasdetektion, stationær gasdetektion samt flugtapparater.

Benyt dig af vores mangeårige erfaring indenfor området sikkerhed på arbejdspladsen!

www.draeger.dk

Dräger. Teknik for Livet.



Figur 3.

Processen består af tre temperaturtrin hvor den første er under kvælstof og de sidste under argon. I pyrolyseprocessen brændes bindemidler af og aluminium reagerer med nitrogen og danner kubisk aluminiumnitrid. Under reaktionssintringen reagerer silicium med grafit og danner den kubiske form af siliciumkarbid. Under de to sidste trin rekrystalliseres strukturen til hexagonal siliciumkarbid. Dette trin er hvor den høje porøsitet dannes, faciliteret af de aluminiumholdige forbindelser. Biproduktet af syntesen er ternære karbider som findes i form af gule krystaller kondenseret fra gasfasen.

sand og koks ved temperaturer over 1.700°C. Det produceres i store mængder med varierende renhed.

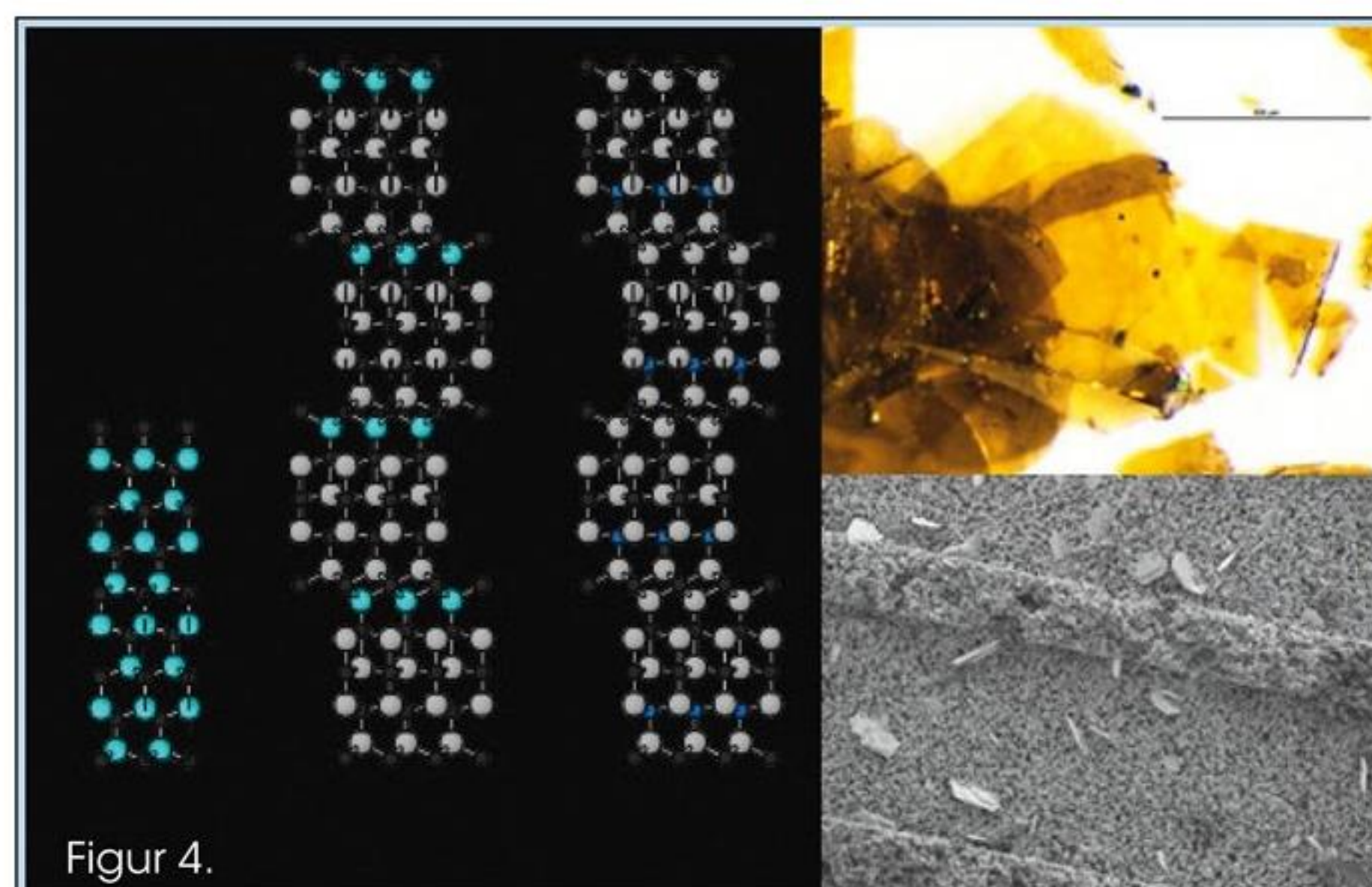
Ved denne temperatur opnår man den polymorfe form af SiC kaldet β -SiC. Denne polymorf har en kubisk krystalstruktur, men er meget amorf af udseende. Den har et højt overfladeareal, men næsten ingen porer og er derfor ikke egnet til filtrering af partikler. Opvarmer man yderligere til over 2.000°C dannes en anden polymorf, kaldet α -SiC, med en hexagonal krystalstruktur.

Et produkt, hvor de hexagonale SiC-krystaller er forbundet, har en høj åben porøsitet og store porer, og er derfor ideelt til en kombineret katalysator- og filterenhed. Det har vist sig muligt at danne en sådan struktur, resulterende i relativt mekanisk stabile filtre. Dette sker ved at reagere silicium og grafit med 5% aluminium under en meget specifik gasatmosfære og temperaturprofil, der ligger under de 2.000°C, der ellers kræves.

Stabile siliciumkarbid-filtre med høj åben porøsitet

Dannelsen af stabile SiC-filtre med 68% åben porøsitet sker igennem en patenteret proces:

- En blanding af vand, silicium, grafit, aluminium og bindere ekstruderes i den ønskede *honeycomb*-form.
- De ekstruderede filtre tørres og pyrolyses under nitrogen ved 850°C. Herved dannes aluminiumnitrid.
- Den kubiske form af aluminiumnitrid fungerer under den efterfølgende reaktionssintring ved 1.450°C, som kim for dannelse af β -SiC fra silicium og carbon. I denne del af sintringen, som foregår under argonatmosfære er overskydende aluminium og silicium flydende og fungerer som diffusionsagent, som opløser carbon i små mængder.
- Når alt silicium er reageret med carbon og har dannet en β -SiC-struktur med aluminiumnitrid i fast opløsning, opvarmes filtrene yderligere til 1.950°C under argonatmosfære, hvor konverteringen til α -SiC finder sted. Under dette vigtige skridt i processen vil aluminiumnitrid omdannes fra en kubisk polymorf til en hexagonal, som igen fungerer som kim i processen, hvor kubisk SiC omdannes til hexagonal SiC. Ved disse temperaturer findes der også betragtelige mængder aluminium i gasfasen, og det spiller rollen som diffusionsagent under rekrystalliseringen fra β - til α -SiC.



Figur 4.

En fast opløsning af aluminiumholdige ternære karbider dannes som biprodukt under filterproduktionen. De forekommer som store gennemsigtige gule krystaller spredt over filtrene eller stikkende ud af cellevæggene. Krystalstrukturen er lag af henholdsvis Al_4C_3 og SiC og AlN (i ovenstående figur er C=sort, Si=turkis, Al=grå, N=blå). Ligheder mellem de tre komponenter faciliterer filtrenes transformation til 4H-SiC.

Aluminiumkarbid og aluminiumnitrid har strukturelle ligheder med SiC og faciliterer på den måde rekrystalliseringen ved en lavere temperatur, end der ellers skal til for at konvertere β - til α -SiC.

- Som biprodukt, kondenseret fra gasfasen, dannes der under dette trin aluminiumholdige ternære karbider, som har strukturelle ligheder med den form af α -SiC, som kaldes 4H. 4H-SiC er kendt for at dannes, når SiC fremstilles i kombination med aluminium.

I dette sidste trin åbnes strukturen op til den ønskede tilgængelige porøsitet på 68% med en porestørrelse omkring 20 μ m. Resultatet er et mekanisk stabilt filter med høj tilgængelig porøsitet bestående af siliciumkarbid af meget høj krystallinsk kvalitet uden sekundære faser; ideel til filter-katalysator-kombinationen.

E-mail:
Jeanette Hvam: jhva@kbm.sdu.dk