



Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2333/89

(51) Int.Cl.6

B 01 D 53/56

(22) Indleveringsdag: 12 maj 1989

B 01 D 53/94

(41) Alm. tilgængelig: 14 nov 1989

F 01 N 3/02

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 14 aug 1995

F 01 N 3/10

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 maj 1988 US 193529

(73) Patenthaver: *Johnson Matthey Inc.; 4 Malin Road; Malvern; Pennsylvania 19355, US

(72) Opfinder: Barry John *Cooper; US, Hyun Jong *Jung; US, James Edmund *Thoss; US

(74) Fuldmægtig: Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde og anlæg til behandling af dieseludstødningsgasser

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 856/85 (DK 154311 B)

US pat. nr. 4372111

(57) Sammendrag:

2333-89

Fremgangsmåde til rensning af dieseludstødningsgas, ved hvilken gassen ledes gennem et filter til fjernelse af partikelformigt materiale derfra inden udledning, og hvor partikelformigt materiale, der er aflejret på filteret, forbrændes, omfatter forbrænding af det partikelformige materiale med en gas indeholdende NO₂, der kan dannes katalytisk i udstødningssystemet.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde, ved hvilken dieseludstødningsgas, der indeholder bl.a. NO og uforbrændt carbon, ledes gennem et filter til fjernelse af partikelformigt materiale derfra inden udledning, og hvor partikelformigt materiale, der er aflejret på filteret, forbrændes.

Opfindelsen angår også et anlæg til udøvelse af fremgangsmåden, hvilket anlæg er ejendommeligt ved det i krav 9's kendetegnende del angivne.

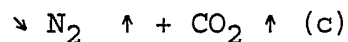
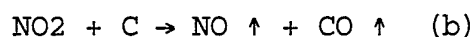
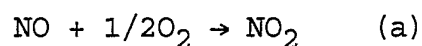
Det er almindeligt kendt inden for teknikken at lede udstødningsgasser fra dieselmotorer gennem et filter for at fjerne partikelformigt materiale (sod eller andre carbonholdige faste bestanddele) i gassen, inden gassen ledes ud i atmosfæren. Dette opnås generelt ved at anbringe et filter, f.eks. et rustfrit ståltrådsnet, der almindeligvis indbefatter en katalysator, idet formålet med katalysatoren er at lette forbrændingen af partiklerne, der opsamles på filteret. Sådan forbrænding er ønskelig for at undgå filtertilstopning og opbygningen af uønsket modtryk som et resultat af opsamlingen af sod eller lignende partikelformigt materiale på filtret.

Konventionelle filtersystemer lider af et antal ulemper. Således er der f.eks. ved de nuværende tilgængelige systemer et problem med hensyn til effektiv forbrænding af partikelformigt dieselmateriale ved normale gastemperaturer på 300°C eller derunder. Selv om temperaturen af dieseludstødningsgas kan være så høj som 500°C, er den generelt betydeligt lavere, f.eks. 300°C eller derunder, og som tidligere nævnt er konventionelle filterarrangementer ikke særligt effektive til forbrænding af partikelformigt materiale ved så lave temperaturer. Der kan anvises midler til at forøge udstødningsgassens temperatur til over 300°C for at lette forbrændingen af det opsamlede partikelformige materiale, men dette skaber andre besværligheder. Yderligere har tidligere arrangementer lidt af en væsentlig dannelse af svovlsyre, der kondenserer under dannelse af uønskede sulfatpartikler.

Formålet med opfindelsen er at tilvejebringe en fremgangsmåde til effektiv forbrænding og fjernelse af partikelformigt carbonmateriale, der opsamles på filteret selv ved lave temperaturer, f.eks. 225-300°C. Endnu et formål er at minimere dannelsen af svovlsyre og sulfatpartikler samt at fjerne NO_x fra udstødningsgassen.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den omfatter forbrænding af det partikelformige materiale med en gas indeholdende NO₂, idet gassen, der indeholder NO₂, tilvejebringes ved først at lede dieseludstødningsgassen, der indeholder NO, gennem en katalysator for at omdanne NO til NO₂.

Det NO₂, der kræves til dette formål, dannes katalytisk i selve udstødningsgassen, før den ledes med strømmen til filteret, på hvilket partikelformigt dieselmateriale fanges, idet NO₂-oxideringsmidlet tjener til effektivt at forbrænde det opsamlede partikelformige materiale ved lav temperatur og således reducere modtrykket, der normalt forårsages af aflejring af partikelformig materiale på filteret. Herved opnås, at NO₂-gassen forbrænder det partikelformige sodmateriale på filteret ifølge de nedenstående reaktioner:



Det skal bemærkes, at kombinationen af reaktionerne (a) og (c) både tilvejebringer fjernelsen af NO fra dieseludstødningsgassen samt tilvejebringer det til sodfjernelse nødvendige NO₂.

Det er specielt nyttigt at anvende NO₂-gassen i kombination med vanddamp, da denne kombination ser ud til at give specielt effektive resultater til fjernelse af carbonmaterialet.

NO₂-oxidationsmiddelgassen, der anvendes til at forbrænde det partikelformige materiale på filteret, dannes katalytisk ved indledningsvis at lede dieseludstødningsgassen gennem en katalytisk konverter placeret opstrøms for filteret. Udstødningsgassen indbefatter almindeligvis en signifikant mængde NO, O₂, CO, CO₂, H₂O og SO₂ såvel som uforbrændte hydrocarboner og carbonholdigt partikelformigt materiale. Den vigtige bestanddel er imidlertid NO, der, ifølge opfindelsen, omdannes til NO₂-oxidationsmidlet, der er nødvendigt til forbrænding af partikelformigt materiale på filteret. Fortrinsvis vil NO₂-mængden i gassen, som den tilføres til filteret, være i intervallet fra 100 til 2.000 ppm, selv om det skal forstås, at NO₂-indholdet kan varieres betydeligt inden for og uden for dette interval. Den væsentlige pointe er, at der er nok NO₂ i gassen, der tilføres til filteret, til effektivt at forbrænde aflejret carbonsod og lignende partikelformigt materiale.

I en foretrukken udførelsesform ledes dieseludstødningsgassen gennem en monolitikatalysator (f.eks. en keramisk bikage) med lille tryktab overtrukket med platin (Pt) eller andre metaller af platingruppen (PGM), hvorved NO i udstødningsgassen katalytisk omdannes til NO₂ ved reaktion med oxygen. Den således behandlede gas ledes derefter med strømmen gennem et trådnfilter for partikelformigt materiale, der, hvis det ønskes, indeholder en katalysator. Denne katalysator kan simpelthen omfatte et konventionelt tyndt overtræk (eng: washcoat) af aluminiumoxid. Alternativt kan katalysatorer af uædelt metal benyttes. Specielt gode resultater opnås, hvis filteret indbefatter en katalysator til forbrænding af partikelformigt materiale ved høj temperatur, typisk en katalysator omfattende lanthan, cæsium og vanadiumpentoxid (La/Cs/V₂O₅) eller lignende, til at forbrænde partikelformigt materiale, der opsamles på filteret. Det må forstås, at det katalytisk dannede oxidationsmiddel ikke nødvendigvis er rent NO₂. Det kan helt eller delvis være N₂O₅, N₂O eller lignende oxidationsmidler hidrørende fra NO i dieseludstødningen. Af bekvemmelighedshensyn omtales oxidationsmidlet heri simpelthen som NO₂.

Som bemærket tidligere opnås specielt gode resultater, hvis forbrændingen udføres i nærværelsen af små mængder tilsat vand (f.eks. 0,5% til 10%, baseret på gassens totale volumen). Det menes, at vandet kan omdanne noget NO_2 til HNO_3 , hvilket også
5 ser ud til at lette forbrændingen eller fjernelse af partikelformigt materiale fra filteret.

Opfindelsen er baseret på den teori, at hvis små mængder NO_2 og/eller HNO_3 kan tilvejebringes i dieseludstødningsgas før filteret til opsamling af partikelformigt dieselmateriale, vil
10 NO_2 og/eller HNO_3 absorberes i de på filteret værende carbon-aflejringer, der derefter antændes, og fjernes som uskadeligt N_2 og H_2O , mere effektivt og ved lavere temperaturer, end det ellers ville være tilfældet.

Kendte katalysatorer til fremstilling af NO_2 ud fra NO og O_2
15 kan benyttes til at danne NO_2 -oxideringsmidlet til de foreliggende formål. Sådanne katalysatorer benyttes i stor udstrækning til den katalytiske omdannelse af udstødningsgasser fra biler. Dette indbefatter f.eks. Pt, Pd, Ru, Rh eller kombinationer deraf, platingruppermetaloxider, såsom RhO_3 og lignende.
20 Katalysatoren overtrækkes hensigtsmæssigt på en monolitunderstøtning, f.eks. en keramisk bikubestruktur. Katalysatoren kan imidlertid også benyttes i perle- eller partikelform.

Filteret kan have konventionel form og struktur. Typisk omfatter dette et eller flere trådnæt af egnet metal (f.eks.
25 rustfrit stål eller lignende), gennem hvilket gassen ledes. Som tidligere nævnt kan nettet eller tilsvarende indbefatte et overtræk, såsom aluminiumoxid, der letter indfangningen af partikelformigt materiale, eller et overtræk, der fremmer forbrænding ved højere temperatur, f.eks. vanadiumoxid eller fortrinsvis $\text{La/Cs/V}_2\text{O}_5$. Det skal imidlertid forstås, at opfindelsen ikke er afhængig af brugen af et trådnætfilter, og at andre tilgængelige alternative filtre til tilbageholdelse af
30 partikelformigt materiale, f.eks. et keramisk vægstrømningsfilter, eller et keramisk skumfilter, kan benyttes.

- Ved en foretrukken udførelsesform for opfindelsen ledes dieseludstødning gennem en platinovertrukket monolitkatalysator (keramisk bikubestruktur) med lavt tryktab, indeholdende en katalytisk effektiv mængde platin ved en volumenudskiftnings-
- 5 hastighed (space velocity) på f.eks. op til ca. 60.000 h^{-1} , til dannelse af NO_2 ud fra kombinationen af NO og O_2 i udstødningsgassen. Den således behandlede gas ledes derefter gennem et konventionelt trådnfilter til tilbageholdelse af partikelformigt dieselmateriale, hvilket filter indeholder et tyndt
- 10 overtræk af aluminiumoxid eller en katalysator, fortrinsvis $\text{La/Cs/V}_2\text{O}_5$, til forbrænding af partikelformigt materiale, placeret nedstrøms for monolitten. Gassen, der passerer gennem filteret, tjener til effektivt at forbrænde sod eller lignende carbonholdige partikler, der aflejres på filteret.
- 15 Gassens volumenudskiftningshastighed gennem den NO_2 -dannende katalysator og gennem filteret kan varieres i vid udstrækning afhængigt af andre driftsbetingelser, f.eks. katalysatorens karakter. Generelt kan der imidlertid benyttes volumenudskiftningshastigheder på op til $200.000/\text{h}$ til dannelse af NO_2 , mens
- 20 volumenudskiftningshastigheder på op til $100.000/\text{h}$ benyttes gennem filteret.
- Systemet kan indrettes således, at trinnet til dannelse af oxidationsmiddel fungerer kontinuerligt under motorens drift, eller kun fungerer i perioder, når sod akkumuleres på filteret
- 25 over en ønsket værdi. En egnet indretning til at lede gasstrømmen forbi den NO_2 -dannende katalysator kan tilvejebringes, hvis det oxidationsmiddeldannende trin kun skal udføres i perioder. Dette kan være ønskeligt i det tilfælde, hvor der dannes mere sulfat end ønskeligt.
- 30 Opfindelsen illustreres ved hjælp af den medfølgende tegning, hvor (1) generelt repræsenterer en keramisk bikagemonolit af konventionel sammensætning, hvis celler kan være overtrukket med et tyndt lag aluminiumoxid bærende f.eks. en Pt-katalysator. Et filter eller en udskiller (3) af konventionel ud-

formning til tilbageholdelse af partikelformigt materiale, er forbundet til at modtage gas, der forlader (1) via forbindelsespassage (2). Overfladerne af (3), der kommer i kontakt med gas, kan som tidligere nævnt bære en egnet katalysator. En
5 katalysator af uædelt metal foretrækkes almindeligvis til dette formål, især en katalysatortype, der er svovl- eller sulfatabsorberende.

Ved anvendelse kommer dieseludstødning ind i systemet gennem en åbning (4), behandles i (1) til katalytisk dannelse af NO_2
10 ud fra NO deri, idet den resulterende gas med det forøgede NO_2 -indhold ledes gennem filteret (3), efter hvilket det ledes ud ved (5). I filteret (3) forbrændes sod eller lignende carbonholdigt partikelformigt materiale ved en temperatur, der generelt er i størrelsesordenen $250-400^\circ\text{C}$ eller endnu højere,
15 hvis det ønskes, til at omdanne carbonaflejringer til flygtigt CO og/eller CO_2 . Filteret tjener også til effektivt at fange H_2SO_4 eller sulfat, der dannes i systemet.

Der kan være tilstrækkelig vanddamp i gassen, der behandles i (1), til at give den ønskede vandmængde til at forbedre forbrændingen ved filteret. Imidlertid kan vand tilsættes ved (1)
20 eller ved et eller andet punkt, før gassen strømmer ind i filteret (3).

Opfindelsen illustreres, men begrænses ikke af de følgende eksempler.

25

EKSEMPEL 1

De følgende forsøgsserier udførtes for at bestemme effekten af forskellige gasser på gasfaseoxidationen ved lav temperatur ($< 400^\circ\text{C}$) af sod, der er opsamlet på en dieselpartikeludskiller. Tidligere undersøgelser har vist, at oxygen alene ikke var ef-
30 fektivt ved temperaturer under 400°C .

Undersøgelserne udførtes ved brug af et laboratoriestrømningsreaktor (SCAT-Synthetic Catalyst Activity Test)-udstyr. Dette system benyttes til at blande en syntetisk udstødningssgas ved brug af komprimerede gasser med rene komponenter og kan analysere den resulterende gasblanding før og efter den ledes gennem en lille forsøgskatalysatorprøve.

Til disse forsøg installeredes to elementer i SCAT-strømningsreaktorsystemet. Det første element var en konventionel keramisk monolitunderstøttet katalysator indeholdende ca. 2,27 g/m³ Pt. Monolitkernen var 25,4 mm i diameter og 56,6 mm lang, hvilket ved brug af en strøm på 20 l/min. gav en volumenudskiftningshastighed på ca. 42.000 h⁻¹.

Det andet element, der var anbragt ca. 25,4 mm nedstrøms for monolitten, var en prop af trådnet, der var 25,4 mm i diameter gange 25,4 mm lang. Propperne, der brugtes hertil, var fremstillet fra det samme rustfrie ståltrådsnet, der anvendtes til blokkene i fuld størrelse, og var overtrukket med et konventionelt tyndt lag af aluminiumoxid. Der blev ikke anvendt noget ædelmetal eller anden katalysator til disse propper. Sod aflejredes på disse propper ved at montere dem i et specielt fikstur, der derefter blev fastgjort i udstødningssystemet på en dieselmotor fra en bil, der kørte i en dynamometertestcelle.

SCAT-strømningsreaktoren indeholdende platinmonolitten, efter hvilken en stærkt tilsødet prop var placeret, blev derefter opvarmet til 300°C i en nitrogenstrøm. Trykforskellen over proppen (målt i cm vandsøjle) blev benyttet som et mål for sodbelastningen på proppen, og reduktionshastigheden i denne trykforskel (målt i cm vand per time) blev benyttet som en indikator for forbrændingshastigheden af det tilbageholdte partikelformige materiale.

Adskillige gaskombinationer indførtes derefter i strømningsreaktoren, og hastigheden af tryktabsformindskelsen måltes. Kon-

centrationen af hver gas (vist nedenfor) holdtes konstant gennem disse undersøgelsesserier:

	Oxygen	12%
	vand	4,5%
5	carbonmonoxid	200 ppm
	nitrogenoxid	400 ppm
	svovldioxid	50 ppm
	nitrogen	resten.

Tre undersøgelsesserier blev udført, og de betegnedes som
 10 SCAT-kørselsnumrene 6797, 6802 og 6803. Resultaterne af disse undersøgelser vises i tabellerne 1, 2 og 3.

TABEL 1

								SCAT-kørsel nr. 6797	
								cm	hastighed
15	Undersø-	N ₂ -ba-	NO	O ₂	H ₂ O	SO ₂	CO	H ₂ O	cm H ₂ O
	gelse #	lance	400ppm	12%	4,5%	50ppm	200ppm	START	pr. h.
	1	x						239	0
	2	x	x					236	25
	3	x	x	x				221	81
20	4	x	x					196	0
	5	x	x	x				191	76
	6	x	x	x	x			173	163
	7	x	x	x				150	71
	8	x			x			135	10
25	9	x	x		x			130	0
	10	x		x	x			86	0
	11	x	x	x	x	x		89	41
	12	x	x	x	x			79	41
	13	x						74	0
30	14	x	x			x		71	0
	15	x			x	x		71	0
	16	x	x		x	x		74	5
	17	x		x		x		69	13
	18	x	x	x	x	x	x	69	43

TABEL 2

SCAT-kørsel nr. 6802

	Undersø- gelse	N ₂ -ba- lance	SO ₂ 50ppm	O ₂ 12%	H ₂ O 4,5%	NO 400ppm	cm H ₂ O START	hastighed cm H ₂ O/h.
5	1	x					201	0
	2	x	x				201	10
	3	x	x	x			193	10
	4	x	x	x	x		188	10
	5	x	x		x		198	0
10	6	x	x		x	x	198	0
	7	x	x	x	x	x	175	135
	8	x	x	x		x	152	130
	9	x	x			x	122	10
	10	x	x	x			109	0

15

TABEL 3

SCAT-kørsel nr. 6803

	Undersø- gelse	N ₂ -ba- lance	NO 400ppm	O ₂ 12%	H ₂ O 4,5%	SO ₂ 50ppm	cm H ₂ O START	hastighed cm H ₂ O/h.
	1	x	x				183	0
20	2	x		x			175	0
	3	x	x	x			175	61
	4	x	x	x	x		147	124
	5	x	x	x	x	x	117	76
	6	x	x	x	x		89	51
25	7	x	x		x		81	0
	8	x	x	x	x		79	28

Det må forstås, at trykforskellen over filteret, som vist i den anden kolonne fra højre i tabellerne 1-3, repræsenterer begyndelsestryktabet over filteret. Den højre kolonne i tabellerne 1-3 med overskriften "hastighed" viser faldet i tryktabet, som er et resultat af brugen af de viste gasser. Jo

30

større reduktionsværdi, der er vist i denne kolonne, desto større er forbrændingseffekten af den anvendte gas.

Følgende konklusioner kan drages på basis af resultaterne, der er opnået i de ovennævnte undersøgelser:

- 5 1. oxygen alene kan ikke oxidere det tilbageholdte partikel-
formige materiale ved en signifikant hastighed ved 300°C;
2. en kombination af nitrogenoxid og oxygen producerer, når de
ledes hen over Pt-katalysatoren, et gasfaseoxidationsmiddel
(sandsynligvis NO₂), der er et effektivt oxidationsmiddel for
10 partikelformige materialer ved 300°C;
3. tilsætningen af vand (sammen med NO₂ og O₂) forbedrer bety-
deligt hastigheden af tryktabsfaldet;
4. forbrændingshastigheden af det partikelformige materiale,
som vist ved trykændringshastigheden, falder samtidigt med, at
15 belastningen af det partikelformige materiale mindskes.

EKSEMPEL 2

Eksempel 1 blev gentaget med de følgende ændringer:

1. Rent NO₂ blev indføjet i gassen;
2. Oxygen opnåedes fra en af to forskellige kilder:
 - 20 a. komprimeret luft fra et standardanlæg indeholdende ca.
0,3% vand; eller
 - b. komprimeret luft af analytisk kvalitet (eng: zero grade)
fra en kommercielt tilgængelig gascylinder indeholdende
mindre end 3 ppm vand.

3. Der anvendtes kun propper uden katalysator med aflejret dieselsod, dvs. at platinmonolitkatalysatoren, der benyttedes i eksempel 1, ikke blev taget i brug ved to af undersøgelserne (betegnet som 7169 og 7174) i det nærværende eksempel. En undersøgelse (7176) udførtes med en Pt-monolit placeret opstrøms for filteret til opsamling af partikelformigt materiale, og der anvendtes snarere NO end NO₂ i gasstrømmen.

Der udførtes tre undersøgelsesserier, der blev betegnet som SCAT-kørselsnumrene 7169, 7174 og 7176. Resultaterne af disse undersøgelser vises i tabellerne 4, 5 og 6. Hastigheden, hvormed trykforskellen aftog, blev forøget ved tilsætningen af oxygen (anlægsluft) til NO₂ i den første undersøgelsesserie (nr. 7169). Dette indikerer, at vand spillede en vigtig rolle i NO₂/sod-reaktionen.

15 Den anden undersøgelsesserie udformedes til at forsinke indføringen af vand til systemet. Det er opfattelsen, at den højere hastighed, der observeredes ved reaktionen med kun NO₂ i den første undersøgelsesserie (91 cm H₂O/h) sammenlignet med den lavere hastighed på 33 cm H₂O/h, der målttes i anden serie, skyldtes restvand i systemet under den første undersøgelsesserie. Vandets effekt blev bekræftet i den tredje undersøgelsesserie, hvor Pt-monolitten blev benyttet til at fremstille NO₂ ved omsætning af NO og oxygen, idet reaktionen blev fremmet af vandindholdet i oxygenfødestrømmen.

12

TABEL 4

SCAT-kørsel nr. 7169

	Undersø- gelse #	N ₂ -ba- lance	NO ₂ 400ppm	NO 400ppm	O ₂ 12%	H ₂ O 4,5%	hastighed cm H ₂ O/h.
5	1	x					0
	2	x			x		0
	3	x		x			0
	4	x				x	0
	5	x		x	x	x	0
10	6	x	x				81
	7	x	x		x		102
	8	x	x	x			20

TABEL 5

15

SCAT-kørsel nr. 7174

	Undersø- gelse	N ₂ -ba- lance	NO ₂ 400ppm	O ₂ 12%	NO 400ppm	H ₂ O 4,5%	hastighed cm H ₂ O/h.
	1	x	x				33
	2	x	x	x			81
20	3	x	x	x	x		48
	4	x	x		x		13
	5	x	x		x		25
	6	x	x	x	x		127
25	7	x	x			x	152
	8	x	x		x	x	58
	9	x	x	x	x	x	191
	10	x	x	x	x	x	61

TABEL 6

Pt-monolit opstrøms for et filter
overtrukket med aluminiumoxid.

SCAT-kørsel nr. 7176

5	Undersø-	N ₂ -ba-	NO	luft af anal.	luft af tek-	H ₂ O hastighed
	gelse	lance	400ppm	kval.	nisk kval.	4,5% cm H ₂ O/h
				(<3ppm H ₂ O)	(0,3% H ₂ O)	
	1	x	x	x		30
	2	x	x		x	61
10	3	x	x		x	x 107

Konklusioner, der kan drages fra de forestående resultater
indbefatter følgende:

1. NO₂ i sig selv er ikke nødvendigvis tilstrækkelig til at
forårsage et signifikant fald i tryktabet;
- 15 2. Vand og nitrogendioxid sammen forårsager et hurtigt fald i
trykket;
3. Nitrogenoxid (NO) hæmmer NO₂/H₂O/sod-reaktionen.

EKSEMPEL 3

Formålet ved undersøgelsen, der beskrives i dette eksempel,
20 var at vise, at en platinkatalysator, der er understøttet på
en keramisk monolit opstrøms for det ukatalyserede dieselfil-
ter, er i stand til signifikant at reducere ligevægtstempera-
turen af et ukatalyseret filter til tilbageholdelse af parti-
kelformigt materiale.

25 Ligevægtstemperaturen ved forbrænding af partikelformigt die-
selmateriale defineres inden for rammerne af en fastlagt mo-

torundersøgelsesprocedure som den temperatur, ved hvilken trykforskellen over et lille hul, hvorigennem gassen strømmer med stor hastighed, stopper med at forøges. Dvs. hastigheden, ved hvilken oxidationen af det partikelformige materiale er i
5 ligevægt med akkumulationshastigheden af det partikelformige materiale på filtersystemet. Under ligevægtstemperaturen forøges tryktabet over filteret, og over ligevægtstemperaturen falder tryktabet, når det partikelformige materiale brænder.

Dieselfilterkomponenten i de to undersøgte systemer var identiske. Hver omfattede seks standardtrådnetsblokke, der kun var
10 overtrukket med et tyndt lag aluminiumoxid uden katalysator af nogen art. Det første system bestod af udskiller alene uden katalysator. Det andet system udgjordes af en identisk udskiller uden katalysator, før hvilken var anbragt en katalytisk
15 konverter indeholdende tre 737 cm³ store keramiske monolitblokke, hver indeholdende ca. 2 g platin.

Disse systemer undersøgte på en 2,5 l Peugeot dieselmotor monteret i en dynamometertestcelle. Standardligevægtsundersøgelser udførtes ved at holde motorhastigheden konstant og
20 gradvist forøge udstødningstemperaturen (4°C/min.) ved at øge motorbelastningen. Tryktabet over filteret blev registreret som en funktion af indgangstemperaturen ved udskilleren ved brug af en X-Y-skriver.

Resultaterne af de to ligevægtsundersøgelser vises i fig. 2 og
25 3. Som vist på tegningerne, gav udskilleren alene (fig. 2) en ligevægtstemperatur på 410°C, hvorimod systemet indeholdende platinmonolitten og udskilleren (fig. 3) producerede en ligevægtstemperatur på 275°C. Disse undersøgelser anskueliggør virkningen af at adskille katalysatoren fra filteret til op-
30 samling af partikelformigt dieselmateriale, der omtales i nærværende beskrivelse. Disse undersøgelser bekræfter også SCAT-resultaterne og viser endvidere, at opfindelsen er funktionsdygtig i et dieseludstødningsmiljø. Dette system kan forbedres yderligere ved at indbefatte en katalysator (ædel-

metal, uædelt metal, eller andet) på filtermediernes overflade.

EKSEMPEL 4

Eksempel 3 blev gentaget bortset fra, at filtrene blev udskiftet som følger:

- a. der blev ikke benyttet Pt-monolitkatalysator opstrøms for et Pt-katalysatorfilter;
- b. Pt-monolitkatalysator anvendtes opstrøms for et aluminiumoxid-overtrukket filter; og
- 10 c. Pt-monolitkatalysator anvendtes opstrøms for et La/Cs/V₂O₅-overtrukket filter.

Motoren gennemløb herefter en serie undersøgelser i stationær tilstand, og forøgelseshastigheden (+) og formindskelseshastigheden (-) af tryktabet over filteret målt ved forskellige filterindløbstemperaturer med de følgende resultater:

		<u>Trykændringshastighed (inch H₂O/h)</u>		
<u>Filterindløb</u>		<u>system</u>	<u>system</u>	<u>system</u>
°C		a)	b)	c)
225		+30	+10	+ 8
20 275		+14	+ 5	+10
300		- 6	- 7	+ 1
400		-15	- 5	- 9
450		-10	+ 3	-20

Ligevægtstemperaturer og H₂SO₄-emissioner, målt ved 450°C for 25 de tre systemer, gav de følgende resultater:

<u>System</u>	<u>ligevægtstemperatur°C</u>	<u>H₂SO₄ mg/m³</u>
a	270°C	0,13
b	245°C	0,037
c	280°C	0,079

- 5 De opnåede resultater viser, at kombinationen af en Pt-monolitkatalysator til dannelse af NO₂ opstrøms for et filter med uædelt metal som katalysator til tilbageholdelse af partikelformigt materiale, giver en fremragende kombination af a) lav
- 10 ligevægtstemperatur, b) lav trykforøgelseshastighed over filteret ved lave temperaturer og høje trykformindskelseshastigheder ved høje temperaturer, og c) reduktion af svovlsyreemissioner under niveauerne, der opnås med et filter med Pt-katalysator.

- Som tidligere nævnt er det opfattelsen, at tilstedeværelsen af
- 15 H₂O, ved dets tilsætning til gassen eller ved dets naturlige tilstedeværelse under de benyttede betingelser, resulterer i HNO₃-produktion i udstødningsgassen. Ved fremstillingen af aktivt kul benyttes salpetersyre almindeligvis til at oxidere eller afbrænde carbon, og det ser ud til, at den HNO₃, der er
- 20 dannet i udstødningsgassen inden filteret ved reaktion mellem det katalytisk dannede NO₂ og vanddamp, kan fungere på en lignende måde i det nærværende tilfælde til at fremme antændelse og fjernelse af carbonsod eller lignende partikelformigt materiale, der er samlet på filteret.

- 25 Selv om opfindelsen omfatter anvendelsen af katalytisk dannet NO₂ til dannelse af HNO₃, er det også muligt, som en yderligere modifikation, at forsyne filteret med HNO₃ på andre måder, f.eks. ved styret salpetersyreindsprøjtning i filteret eller ind i udstødningsgassen, inden denne når filteret.

- 30 Andre modifikationer kan tænkes. Som et alternativ til den katalytiske omdannelse af NO til NO₂ i dieseludstødningen for at fjerne dieselsod er det f.eks. muligt at anvende et metalnitrat, der dekomponerer ved en temperatur nær ved den krævede dieselsodsforbrændingstemperatur til frembringelse af diesel-

NO₂. Repræsentative nitrater, der kan nævnes til dette formål, indbefatter kaliumnitrat, magnesiumnitrat, bismuthnitrat og blynitrat. Det ser ud til, at metalnitrater, der dekomponerer ved temperaturer på op til ca. 470°C, kan anvendes til at
5 levere NO₂ ved en temperatur nær 300°C for således effektivt at oxidere dieselsod.

Det skal forstås fra det ovenstående, at opfindelsen involverer katalytisk dannelse af oxidationsmidlet NO₂, der bæres nedstrøms til et filter, på hvilket partikelformigt carbonma-
10 teriale opfanges, hvorpå oxidationsmidlet angriber og forbrænder det partikelformige materiale og derved reducerer tryktabet over filteret. Filteret virker også som en udskiller for ethvert sulfat, der dannes, for således at reducere sulfat-emissioner. Filteret kan også indbefatte en højtemperaturkata-
15 lysator til at lette forbrænding over 300°C. Som yderligere et alternativ kan filteret forsynes med en katalysator til katalytisk dannelse af oxidationsmidlet NO₂ sammesteds som det partikelformige materiale. Det foretrækkes imidlertid, at den NO₂-dannende katalysator er anbragt opstrøms for filteret for
20 at minimere tilsmudsning af NO₂-dannelseskatalysatoren med partikelformigt dieselmateriale.

Som det ses, giver opfindelsen et antal fordele, og specielt skal nævnes muligheden for effektivt at fjerne carbonholdige partikelformige aflejringer fra filteret i et dieseludstød-
25 ningssystem ved lave temperaturer. Imidlertid er en yderligere fordel, at den foreliggende fremgangsmåde muliggør effektiv NO-fjernelse fra udstødningssystemet. Det blev ikke tidligere anset for muligt effektivt at nedbringe NO-indholdet i en dieseludstødningssystem uden at forøge aflejringen af partikel-
30 formigt materiale. Opfindelsen giver anvisning på midler til at reducere både NO-indholdet i gassen og carbonafsætningen på filteret.

Fig. 4 viser grafisk, at den foreliggende fremgangsmåde sørger for både fjernelse af partikelformigt materiale og NO såvel

som reduceret CO- og hydrocarbonemission. Resultaterne vist i fig. 4 blev opnået med en Pt-monolitkatalysator, efterfulgt af en La/Cs/V₂O₅-trådnetsudskiller under anvendelse af en Cummins' L10 Heavy Duty dieselmotor. Specifikke data for undersøgelsessystemet var som følger:

motorkapacitet	10 liter
monolitvolumen	13,5 l indeholdende 38 g Pt
udskillervolumen	49 ringformede trådnetsblokke
	med ydre diameter 114 mm,
10	indre diameter 63,5 mm x 76
	mm lang.

Disse resultater blev sammenlignet med dem, der blev opnået med et tilsvarende system, men uden Pt-monolit, og med udskillerfilteret katalyseret med en 35% Rh/Pt-katalysator. Systemet ifølge opfindelsen viste mindre fjernelse af CO, HC og partikelformigt materiale med ca. det samme NO-fjernelsesniveau.

Resultaterne vist i fig. 4 opnåedes ved "the Federal Test Procedure for Heavy Duty Engines" på et transient undersøgelsesleje.

- 20 Det ses, at nogen fjernelse af det partikelformige materiale sker via NO → NO₂-dannelsen over selve monolitten. Imidlertid giver brugen af filteret eller udskilleren til tilbageholdelse af det partikelformige materiale efter monolitten forøget opholdstid og dermed forøget effektivitet.
- 25 Fig. 5 viser grafisk udskillerens effekt til at reducere H₂SO₄-emissionen. De viste resultater opnåedes ved at lede udstødningsgas successivt hen over Pt-monolitten og La/Cs/V₂O₅-trådnettet, og der målttes ved 225°C, 450°C, 300°C og igen ved 450°C. Undersøgelsen udførtes som ved eksempel 3
- 30 på Peugeot motoren med udstødningsstemperaturerne fastholdt på hver af disse værdier. Ved 225°C var udskilleren under ligevægtstemperaturen og akkumulerede partikelformigt materiale.

Ved denne lave temperatur producerede motoren meget lidt sulfat. Efter monolitten forøgedes sulfatindholdet lidt, men efter udskilleren var sulfatniveauet lavere. Ved forøgelse af udstødningstemperaturen til 450°C, forøgedes sulfatmængden fra motoren let, og der var en betydelig forøgelse i sulfatmængden over monolitten, men sulfatniveauet reduceredes igen efter udskilleren. I denne tilstand var udskilleren begyndt at regenerere.

Efter indstilling af motorens udstødning til 300°C (over regenereringstemperatur) sås et lignende resultatmønster med lavere sulfatemission efter udskilleren end efter monolitten. Motorens udstødningstemperatur forøgedes derefter til 450°C, og udskilleren rensedes helt. I dette tilfælde var emissionerne efter udskilleren noget højere end efter monolitten, hvilket sandsynligvis skyldes mætning af udskillernes sulfatfjernelsesevne. Alternativt kunne der muligvis foregå en reaktion mellem det partikelformige materiale på udskilleren og sulfatet, hvilket resulterer i fjernelse eller omdannelse af sulfat til SO₂, og hvis udskilleren når en helt ren tilstand, er der intet partikelformigt materiale tilbage til at reagere med sulfatet.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde, ved hvilken dieseludstødningsgas, der indeholder bl.a. NO og uforbrændt carbon, ledes gennem et filter til fjernelse af partikelformigt materiale derfra inden udledning, og hvor partikelformigt materiale, der er aflejret på filteret, forbrændes, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter forbrænding af det partikelformige materiale med en gas indeholdende NO₂, idet gassen, der indeholder NO₂, tilvejebringes ved først at lede dieseludstødningsgassen, der indeholder NO, gennem en katalysator for at omdanne NO til NO₂.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at gassen, der indeholder NO_2 , også indeholder vandddamp.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at det partikelformige materiale forbrændes ved en temperatur
5 under 400°C .
4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren omfatter et metal fra platinggruppen.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren omfatter et metal fra platinggruppen på en mo-
10 nolitisk bikagestruktur.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at filteret indbefatter en katalysator, der letter forbrændingen af partikelformigt materiale.
7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at filterkatalysatoren omfatter et uædelt metal.
15
8. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at filterkatalysatoren omfatter en kombination af lanthan, cæsium og vanadiumpentoxid.
9. Anlæg til udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1, k e n -
20 d e t e g n e t ved, at det omfatter en bikagemonolit (1), der indbefatter en katalysator til oxidation af NO i gassen til NO_2 ; midler til at lede udstødningsgassen gennem zonen således, at NO-gassen omdannes til NO_2 , og et partikelfiltre-
ringsmiddel (3) anbragt nedstrøms for zonen, til modtagelse af
25 NO_2 -holdig gas fra zonen og forbrænding på filteret.

Fig. 1.

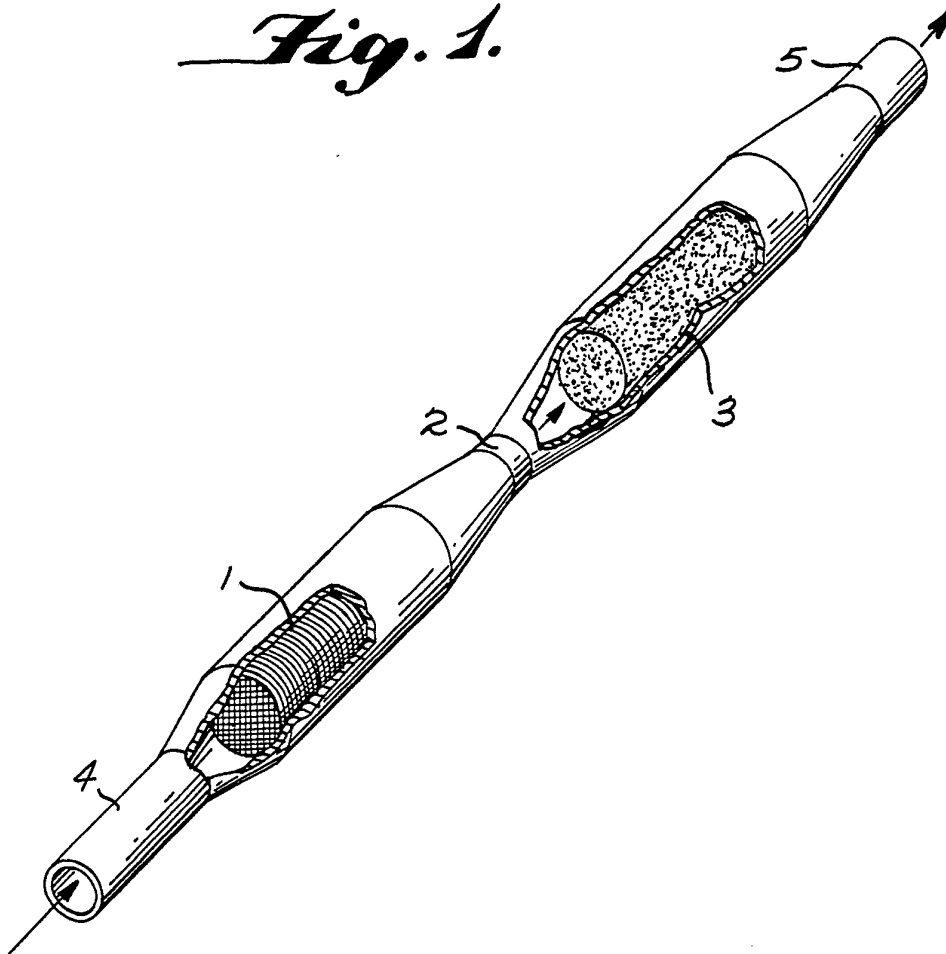


Fig. 2.

LIGEVEGTSTUNDERSØGELSE

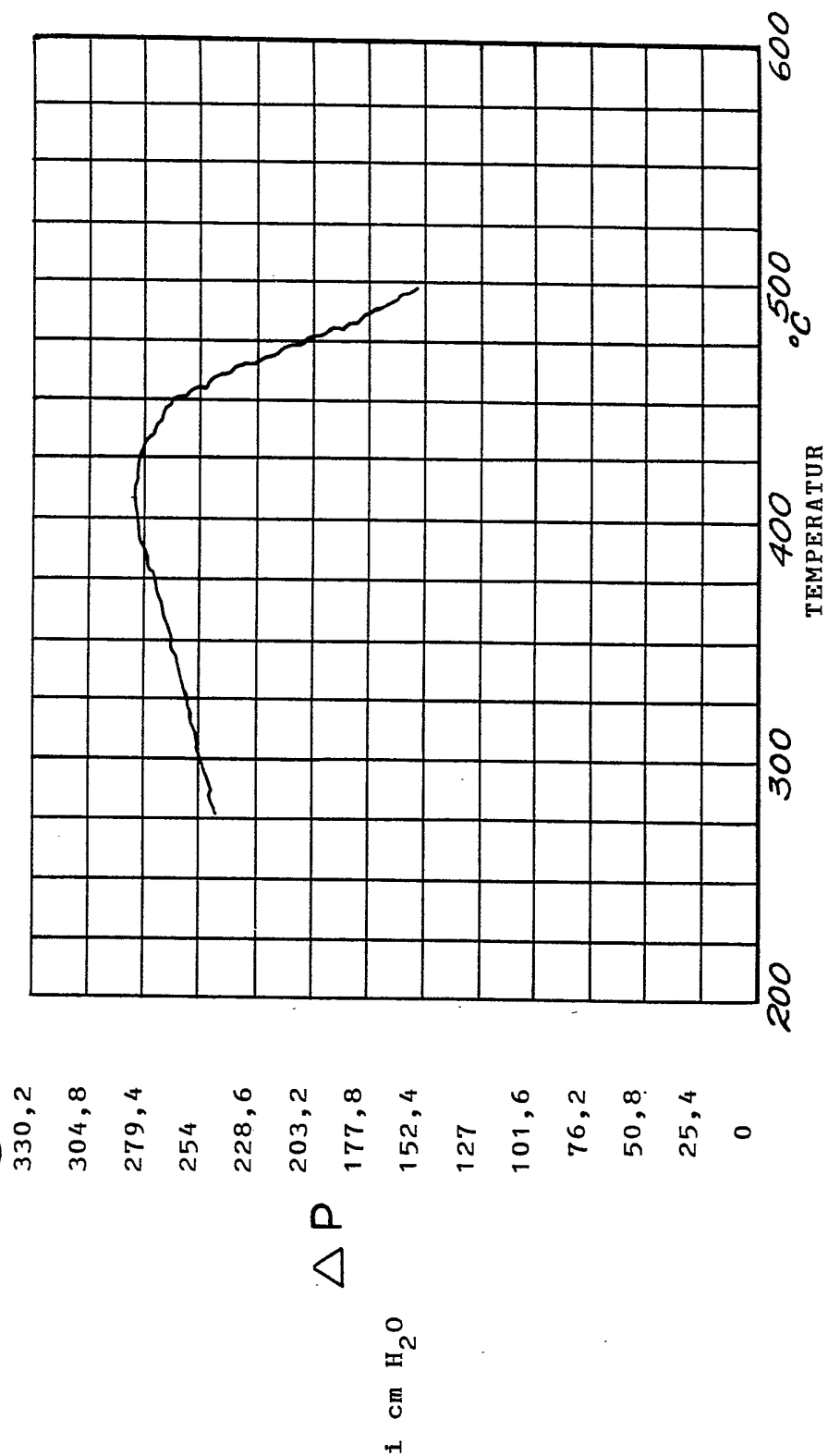


Fig. 3.

LIGEVÆGTSUNDERSØGELSE

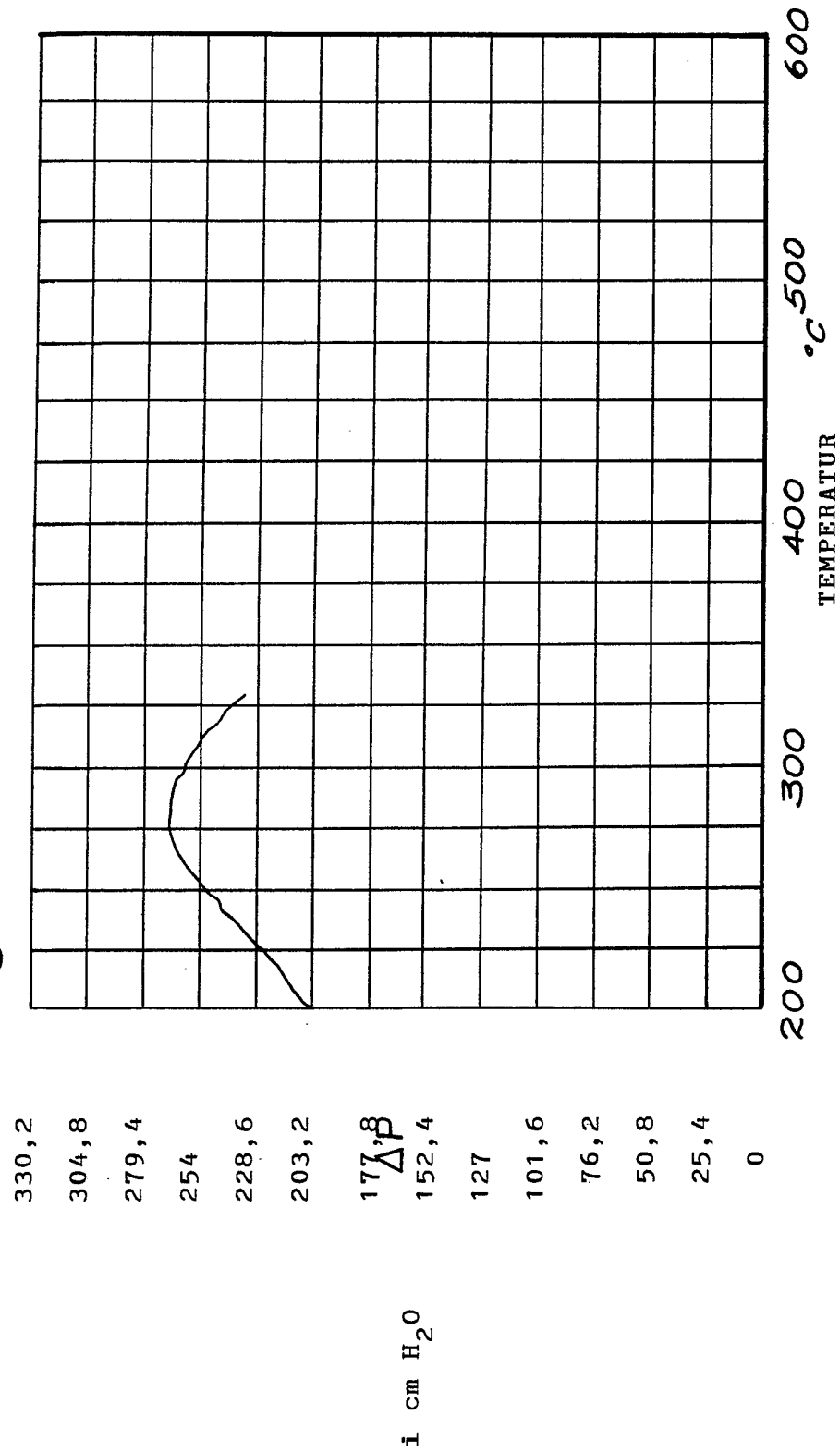


Fig. A.

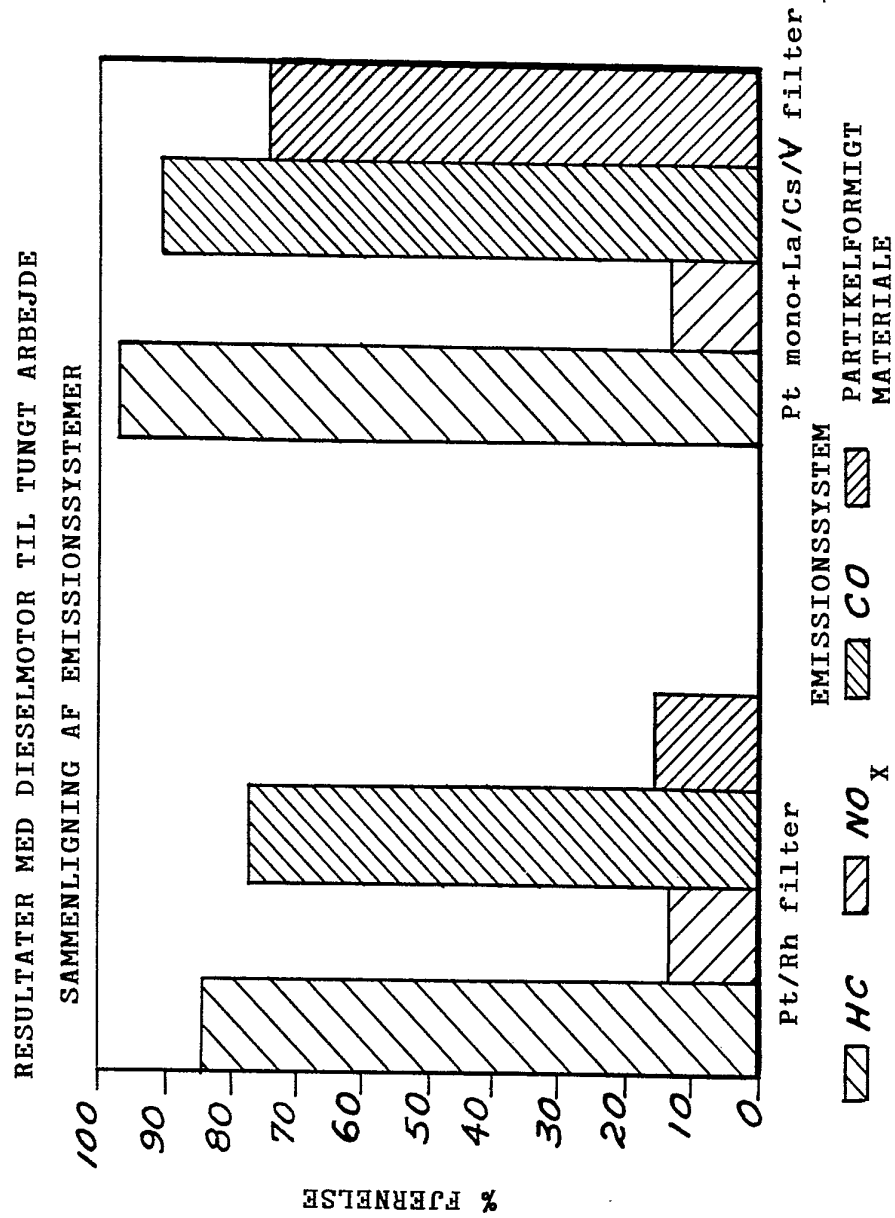


Fig. 5.

SULFATEMISSIONER MOD TILLEDNINGSTEMP.
STATIONER TILSTAND OVER OG UNDER

