

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 155541 B



(21) Patentansøgning nr.: 2792/80

(51) Int.Cl.⁴ F 01 N 3/28

(22) Indleveringsdag: 27 jun 1980

(41) Alm. tilgængelig: 30 dec 1980

(44) Fremlagt: 17 apr 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 jun 1979 GB 7922620 31 mar 1980 GB 8010768

(71) Ansøger: *JOHNSON MATTHEY & CO. LIMITED; 43 Hatton Garden; London EC1N 8EE, GB

(72) Opfinder: Bernard Edvard *Enga; GB, Edward Rigby *Middleton; GB, Stephen Leslie *Cutmore; GB

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til reduktion af partikelformet forurening i udstødningsgas fra dieselmotorer og dieselmotor til udøvelse af fremgangsmåden

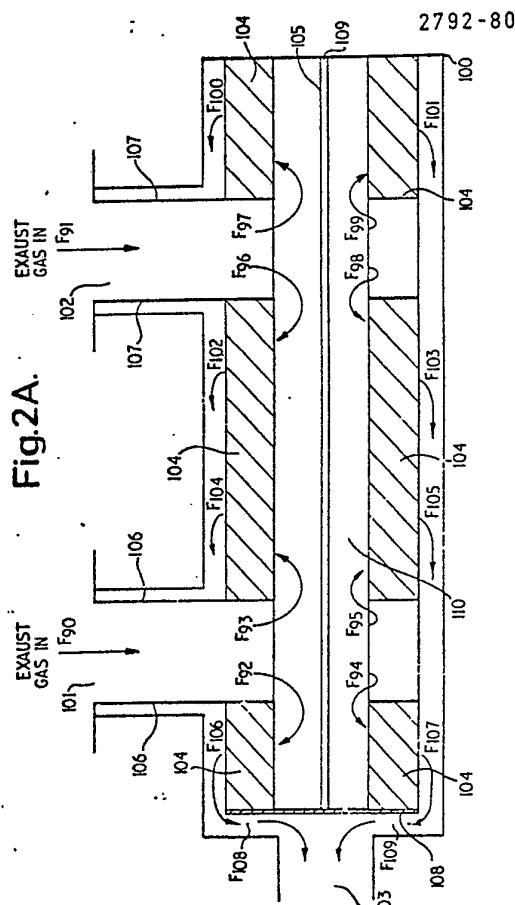
(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1446856, 1471138
US pat. nr. 3911676, 4087966

(57) Sammendrag:

2792-80

Motoren omfatter et apparat til reduktion af forurenende materialer, der findes i udstødningsgasser, der emitteres fra motoren, der har mindst en udstødningsåbning, og apparatet omfatter et hus, der afgrænser et kammer, der indeholder en katalysator, hvorved katalysatoren omfatter et substrat, der er fremstillet ud fra filamentagtigt metalisk materiale i strikket, vævet eller knust form, et første lag af et ildfast metaloxid, der er påført på substratet, og et andet lag af et katalytisk materiale, der er påført på det første lag, hvorved kammeret har en indgang i kommunikation med udgangsåbningen, langs hvilken udstødningsgas, der er emitteret fra motoren, føres ind i kammeret og føres gennem katalysatoren før passagen gennem et udstødnings-system til atmosfæren.



Opfindelsen angår reduktion af skadelige partikelformede forureninger, der findes i udstødningsgasser fra dieselmotorer.

5 Gasser fra dieselmotorer indeholder ofte findelte partikler af carbonhydrider og/eller carbon eller andre faste materialer, der fremkommer i form af røg. Røgen fra en dieselmotor består af faste/flydende partikler (nemlig faste partikler med et flydende ydre dæklag), faste kædeaggregater, hvori
10 sfæriske partikler med en diameter på mellem 100 og 800 Å er sammenbundet, flydende sulfater, flydende carbonhydrider og gasformige carbonhydrider. De faste/flydende partikler med adsorberede, flydende carbonhydrider og de faste kædeaggregater består sædvanligvis af højmolekylære, organiske forbindelser
15 og/eller uorganiske sulfater.

Der frembringes hvid røg, når motoren først starter, hvilket er et resultat af kondensationen af vanddamp på partikler, der foreligger i udstødningsgassen, således at
20 der dannes en fin tåge. Der dannes sort røg af dieselmotorer, når motoren er varmet op og indeholder en relativt høj andel af carbonpartikler. I blå røg foreligger der noget carbon, men også en relativt høj andel af gasformige, organiske forbindelser, såsom aldehyder. Ca. 90% af disse
25 røgdannende partikler har maximale dimensioner på under 1 μ , hvilket ligger inden for den indåndelige partikelstørrelse, og den maximale dimension af de resterende 10% af disse røgdannende partikler er under 4 μ .

30 Når dieselmotoren først er varmet op og står under fuld belastning, kan driftstemperaturen være så høj, at afbrænding af de partikelformede forureninger finder sted selv uden katalysator, nemlig ved ca. 600 °C eller derover. Problemerne med de partikelformede forureninger
35 fremkommer derimod ved start og ved lave belastninger, hvor der er behov for en sænkning af afbrændingstemperaturen, således at de partikelformede forureninger kan af-

brændes, hvorved en tilstopning af katalysatormassen undgås.

5 Det er således opfindelsens formål at tilvejebringe en fremgangsmåde af den i indledningen til krav 1 angivne art, ved hvis hjælp man sættes i stand til på simpel og effektiv måde at afbrænde partikelformede forureninger i udstødningsgassen under alle driftsbetingelser af en dieselmotor, herunder også ved start og lave belastninger
10 deraf.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. De røgdannende
15 partikler eller partikelformede forureninger vil ved fremgangsmåden indtræde i katalysatorkammeret, hvori de bringes i kontakt med katalysatoren, således at hele mængden af de partikelformede forureninger eller en væsentlig del deraf også under start eller lave belastninger af dieselmotorer vil blive afbrændt, fordi det har
20 vist sig, at katalysatoren nedsætter afbrændingstemperaturen fra den ikke-katalytiske værdi af ca. 600 °C til en temperatur omkring 200-210 °C. Herved undgås tilstopning af katalysatoren, katalysatorens nyttige driftsperiode er betydeligt længere, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er derfor betydeligt mere økonomisk end kendte fremgangsmåder af denne art. Ved jo lavere temperaturer de
25 partikelformede forureninger oxideres og dermed bortskaffes fra katalysatoren, desto hurtigere bliver denne regenereret, og desto lavere bliver modtrykket, hvilket forbedrer driftsøkonomien.
30

Man kender fra GB patentskrift nr. 1.471.138 katalytiske systemer til behandling af udstødningsgasser i biler. For
35 det første fokuserer den foreliggende opfindelse udelukkende på dieselmotorer, og dernæst fokuserer den forelig-

gende opfindelse på de partikelformede kontaminanter i udstødningsgassen, altså sod, hvorimod de kendte katalytiske systemer udelukkende er rettet på behandling af udstødningsgasser fra eksplosionsmotorer. Dette stemmer også overens med, at de ved
5 opfindelsen anvendte behandlingsorganer er beskrevet som filtre, hvilket ikke er tilfældet ved de kendte behandlingsorganer. Det specifikke problem, som den foreliggende opfindelse løser, er således ikke beskrevet i GB patentskrift nr. 1.471.138, og ej heller beskrives løsningen dertil i GB patentskrift nr. 1.471.138.

10

En foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 2 angivne. Herved opnås en særlig lav afbrændingstemperatur af sod.

15

Dieselmotoren ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 3 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 3 angivne. På grund af katalysatorens særlige konstruktion og sammensætning opnås, at hele mængden af
20 de partikelformede forureninger eller en væsentlig del deraf også under start eller lave belastninger af dieselmotoren vil blive afbrændt, fordi katalysatoren som anført nedsætter afbrændingstemperaturen fra den ikke-katalyserede værdi af ca. 600 °C til en temperatur omkring 200-210 °C. Herved undgås
25 tilstopning af katalysatoren, hvilket er ensbetydende med et lavt modtryk og en god driftsøkonomi.

30

Særligt foretrukne udførelsesformer for dieselmotoren ifølge opfindelsen er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 3-10 angivne.

35

Det er ganske vist fra USA patentskrift nr. 3 911 676 kendt, at man kan føre udstødningsgasser fra en motor direkte ind i et kammer med et katalysatorlag, ligesom
midler til at øge turbulensen er kendt derfra. Det fremgår endvidere af patentets spalte 2, linie 1-11,

at udstødningsgassernes temperatur ligger over 800°F, fortrinsvis mellem 1000 og 1200°F (over 427°C, fortrinsvis mellem 538 og 649 °C). Det særlige sodproblem, der optræder ved dieselmotorer under start og ved lave belastninger, er dog ikke en del af denne kendte teknik.

Det er ganske vist også fra USA patentskrift nr. 4 087 966 kendt, at udstødningsgas fra motorcylindre direkte kan tilføres til en katalysator. Det fremgår endvidere af patentets spalte 11, linie 27-32, at en normal temperatur af udstødningsgassen er ca. 600 °C. Man gør her brug af afbrænding af sodpartiklerne ved hjælp af høje temperaturer. Det er et alternativ til denne kendte teknik, som opfindelsen frembringer, idet opfindelsen tilbyder en afbrænding af sod ved lave temperaturer, således at afbrændingen også kan foregå ved start og lave belastninger.

Endeligt er det ganske vist også fra britisk patentskrift nr. 1 446 856 kendt, at man kan opbygge et katalysatorlag af en bærer, der kan være af et metallisk materiale, et primært lag af et oxid og et sekundært lag af blandt andet platin, palladium eller rhodium. Af patentets side 6, linie 18-29 fremgår det, at de foretrukne temperaturer for udstødningsgasserne ved den katalytiske oxidation er mellem ca. 500 og 850°C. Denne kendte teknik angår ikke afbrænding af sod, og langt mindre anvendelsen af lave temperaturer for at regenerere filtreringssystemerne, der er blevet tilstoppet med sod. I forbindelse med den kendte teknik, der svarer til de tre før angivne patenter, hvilke kan siges at illustrere den teknik, der er anført i indledningen til hovedkravet, gælder det således, at katalysatorsystemet udnyttes ved relativt høj temperatur. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der iøvrigt udelukkende relaterer til dieselmotorer i modsætning til de ovenfor anførte tre patenter, som alle relaterer til forbrændingsmotorer i al-

mindelighed, er katalysatoren aktiv ved en betydeligt lavere temperatur, nemlig svarende til en afbrænding af partikelformede forureninger mellem ca. 207 og ca. 265 °C, hvilket repræsenterer en betydeligt teknisk fordel, idet den ønskede sodafbrænding også finder sted under start og ved lave belastninger.

Sædvanligvis finder den katalytiske oxidation af carbonpartikler sted ved ca. 400°C, hvorimod de normale temperaturer for forbrændingen af sådanne partikler er 700-800°C. For carbonhydridpartikler vil katalytisk oxidation finde sted ved temperaturer på ca. 200°C. Virkningen af en katalysator i forbindelse med den temperatur, ved hvilken katalytisk oxidation af partikler, der er medrevet i udstødningsgasstrømmen ved en dieselmotor, fandt sted, blev studeret. Der fremstilledes et antal prøve-katalysatorer. Katalysatorerne omfattede et substrat, der var fremstillet på basis af tråde af rustfrit stål af type 310 og med en diameter på 0,025 cm, valset ned til et bånd, hvis tykkelse er 0,01 cm, et lag af alumina og et lag af et eller flere metaller af platingruppen i en mængde af 2,46 mg/g alumina. En portion af overtrukket tråd blev afskåret fra en katalysator og opvarmet gradvist, idet man hævede temperaturen sammen med partikelformet materiale, opsamlet fra udstødningsgasstrømmen i en dieselmotor, i prøveskålen af et differentielt skanderende colorimeter (et DSC) i en atmosfære af 1% oxygen i argon. Prøver af atmosfæren over prøveskålen blev via et opvarmet kapillarrør ført til et massespektrometer. Der blev sporet fire massetal: carbonmonoxid (44), dobbeltladet argon (20), oxygen (32) og vand (18) eller nitrogen og carbonmonoxid (28). Den temperatur, ved hvilken den differentiale afbildning af DSC havde sin top, antoges at være den temperatur, ved hvilken forbrændingen af de partikelformede materialer fandt sted. Denne temperatur kan betegnes "afbrændingstemperaturen".

Resultaterne er angivet i den følgende tabel:

	<u>Aluminaindhold (g/g tråd)</u>	<u>Katalytiske metaller</u>	<u>Afbrændings- temperatur (°C)</u>
5	0,33	5,7% Rh 94,3% Pt	235
	0,28	67% Pt 33% Pd	207
	0,30	Pd	265
	0,28	Pt	220

10

Afbrændingstemperaturen af partikelformet materiale fra udstødningsgasstrømmen af en dieselmotor, 207 til 265 °C, er betydeligt lavere end den temperatur, ved hvilken forbrændingen finder sted, når der ikke er nogen katalysator tilstede.

15

Da tilstedeværelsen af en katalysator muliggør, at oxidation af de røgdannende partikler i en gas finder sted ved lavere temperatur end den normale temperatur, ved hvilken der finder forbrænding sted, når man ønsker at gennemføre den katalytiske oxidation af eventuelle røgdannende partikler i udstødningsgassen fra en dieselmotor, er som følge deraf kun liden eller ingen opvarmning nødvendig. Dette skyldes, at temperaturen af en dieselmotors udstødningsgas er ca. 400°C, når den drives under middelhøje eller fulde omdrejninger, således at der ikke kræves nogen forvarmning af de udstødningsgasser, der udgår fra motoren, før man fører udstødningsgassen over en katalysator.

30

Det filamentagtige, metalliske substrat kan foreligge i form af en tråd, og det er anordnet sådan, at det tilvejebringer maximal kontakt mellem det katalytiske metal og udstødningsgasserne. Fortrinsvis foreligger tråden i en flad form, der sædvanligvis fremkommer ved nedvalsning før udfældningen af udvaskningsovertræk og katalytisk metal. Under driften af en

35

dieselmotor eller en lignende motor, hvori der foreligger et
overskud af luft eller oxygen i forbrændingskammeret, sik-
rer en sådan kontakt, at en væsentlig andel af de forurenen-
de materialer, som beskrevet i det foregående, undergår ka-
5 talytisk oxidation.

En foretrukken udførelsesform for dieselmotoren ifølge
opfindelsen omfatter, at huset omfatter et antal ind-
gange svarende til antallet af udstødningsåbninger i
10 motoren, og at apparatet er anbragt i umiddelbar nær-
hed af motorens udstødningsåbninger.

Den katalysator, der anvendes i dieselmotoren, omfatter:

- 15 a) et delt substrat, der er anordnet i gasstrømmens
bane, således at der skabes turbulens i udstødningsgas-
strømmen;
- 20 b) et adhærerende ildfast lag af metaloxid, der er anord-
net på overfladen af substratet; og
- 25 c) et katalytisk metal, der kan være Ru, Rh, Pd, Ir,
Pt, Fe, Co, Ni, V, Cr, Mo, W, Y, Ce, legeringer deraf
og intermetalliske forbindelser, der indeholder mindst
20 vægt-% af et eller flere af de angivne metaller, der
er anordnet på overfladen eller gennem hele det af me-
taloxid bestående, ildfaste lag.

30 Det ildfaste, af metaloxid bestående lag indeholder for-
trinsvis i form af oxider et eller flere medlemmer af
den gruppe, der består af Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, lanthani-
derne, Ti, Zr, Hf, Th, Ta, V, Cr, Mn, Co, Ni, B, Al, Si
eller Sn.

35 Et foretrukket ildfast materiale er Al_2O_3 og alumina-hy-
drater, men stabiliserende oxider, såsom BaO og oxider,

der fremmer katalytisk aktivitet, såsom TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , Cr_2O_3 og NiO , kan også være tilstede.

5 En foretrukken form for katalysatorsubstratet omfatter en struktur, der er fremstillet af vævet eller strikket tråd og en endog mere foretrukken form er vævet eller strikket tråd, der er blevet valset ned før tildannelsen til vævet eller strikket form. Passende legeringer, der kan anvendes ved fremstillingen af tråden, er korrosionsresistente, og
10 især oxidationsresistente basismetallegeringer.

Eksempler på sådanne basismetallegeringer er nikkel- og chromlegeringer med et samlet indhold af Ni plus Cr, der er over 20 vægt-%, og legeringer af jern, der også indehol-
15 der mindst et af grundstofferne chrom (3-40 vægt-%), aluminium (1-10 vægt-%), cobalt (spor-5 vægt-%), nikkel (spor-72 vægt-%) og carbon (spor-0,5 vægt-%). Sådanne substrater er beskrevet i tysk offentliggørelsesskrift nr. 2 450 664.

20 Andre eksempler på basismetallegeringer, der er i stand til at modstå de extreme betingelser, der kræves, er jern-aluminium-chrom-legeringer, der også kan indeholde yttrium. Denne sidst angivne legering kan indeholde 0,5-12 vægt-% Al, 0,1-3,0 vægt-% Y, 0-20 vægt-% Cr og resten Fe. Disse
25 er beskrevet i USA patentskrift nr. 3 298 826. Et andet sortiment af Fe-Cr-Al-Y legeringer indeholder 0,5-4 vægt-% Al, 0,5-3,0 vægt-% Y, 20,0-95 vægt-% Cr og resten Fe, og disse er beskrevet i USA patentskrift nr. 3 027 252.

30 Som et alternativ kan basismetallegeringerne have mindre korrosionsresistens, f.eks. blødt stål, men med et beskyttende overtræk, der dækker overfladen af substratet som beskrevet i vor samtidigt verserende engelske ansøgning nr. 7 903 817, dateret 2. februar 1979.

35 Når man anvender tråd som substrat, ligger tykkelsen der-

af fortrinsvis mellem 0,0025 og 0,051 cm, især mellem 0,0025 og 0,030 cm.

5 På tegning viser:

fig. 1, 2 og 2A forskellige udførelsesformer for apparatet til reduktion af forurenende stoffer i dieselmotoren ifølge opfindelsen,

10

fig. 3 og 4 forskellige alternativer til det organ i apparatet, som muliggør gaspassage til udstødningsrøret, og

15

fig. 5-14 grafiske afbildninger af resultatet af de senere angivne køreprøver, hvor de punkterede linier svarer til de senere angivne basislinieter og de fuldt optrukne linier svarer til tallene med den senere angivne modificerede motor.

20

Ved en udførelsesform for opfindelsen foreligger katalysatoren i et reaktionsrør, der er anordnet i det væsentlige centralt i udstødningskammeret. Udførelsesformen vil blive beskrevet under henvisning til fig. 1. Den ydre væg, 1, af udstødningskammeret har åbninger 7, 8, 9 og 10, der støder op til og er kontinuerte i forhold til udstødningsåbningerne af cylinderne, og en udgang 12, i umiddelbar nærhed af udstødningsrøret 11. Reaktionsrøret 2, der er understøttet i kammeret ved stivere 5 og 6, indeholder den understøttede katalysator 3. Reaktionsrøret er anordnet sådan, at udstødningsgassen på det stadium, hvor den træder ind i udstødningskammeret, skal passere gennem reaktionsrøret og dermed komme i tæt og kontinuerlig kontakt med katalysatoren, før den forlader udstødningskammeret og træder ind i udstødningsrøret. Udstødningsgasstrømmen gennem udstødningskammeret betegnes generelt ved de mærkede pile F_1 , F_2 , F_3 , F_4 , F_5 og F_6 . Forbrændt gas strømmer ind fra cylinderåbningerne gennem åbningerne 7, 8, 9 og 10 og strømmer langs reaktionsrøret 2, og ud i udstødningsrøret 11. En tilbageholdende stang 4 er anordnet på tværs

35

af udgangen af reaktionsrøret for at sikre, at katalysatoren forbliver i position.

5 Katalysatorunderstøtningen er fortrinsvis af strikket trådn
net. Dette kan tildannes til en enkelt monolith, eller
det kan være fremstillet, så der foreligger flere ringfor
mede sektioner.

10 Laget af ildfast materiale og det katalytiske lag kan
påføres separat på hver sektion eller efter, at sektioner
ne er blevet sammenknyttet. Som et alternativ kan man på
bæreren, i sektioner eller sammenknyttet, påføre det ild
faste materiale og det katalytiske lag efter, at den er
15 blevet indført i reaktionsrøret.

En yderligere udførelsesform vil blive beskrevet under
henvisning til fig. 2. Den ydre væg, 21, af det kataly
tiske kammer har åbninger 27, 28, 29 og 30, i umiddelbar
20 nærhed af og i kontinuitet med udstødningsåbningerne af
cylinderne, og en udgang 32, i umiddelbar nærhed af ud
stødningsrøret 31. Katalysatoren 23, der omfatter en under
støtning, et lag af udvaskningsovertræk og et katalytisk
metal, er anordnet på en sådan måde, at udstødningsgassen
i det stadium, hvor den træder ind i katalysatorkammeret,
25 er tvunget til at passere gennem mellemrummene af den an
givne katalysator, før den forlader kammeret og træder
ind i udstødningsrøret. Udstødningsgassen strømmer gennem
katalysatorkammeret, som angivet ved de mærkede pile F_{41} ,
30 F_{42} , F_{43} , F_{44} og F_{45} . Gassen strømmer ind fra udstødnings
åbningerne som vist ved F_{41} , F_{42} , F_{43} og F_{44} og derpå
gennem katalysatoren og ud i udgangsrøret 22 som vist ved
 F_{45} .

35 I denne udførelsesform er bæreren for katalysatoren
fortrinsvis af strikket tråd, der kan foreligge i sektio
ner eller som en enhed, men hvis den foreligger i sektio
ner, f.eks. af munkeringskonfiguration, er disse normalt
sammenknyttet, før bæreren anbringes i kammeret.

En ende af bæreren er aflukket ved fastgøring, f.eks. ved svejsning, af en skive 26 dertil, og en ringformet skive 25 ved den anden ende holder bæreren i position. Den understøttede katalysator er anordnet i katalysatorkammeret som vist på fig. 2 ved at fastgøre enderne dækket med skiverne 25 og 26 til den ydre væg af kammeret. For at sikre, at bæreren ikke kollaberer indad, muliggør et cylindrisk og perforeret udgangsrør 22, der er anordnet i katalysatorkammeret, at gas kan passere derigennem og fortsætte til udstødningsrøret 31. Røret 22 kan være konstrueret af trådnnet, eller det kan være et perforeret metalrør med huller eller spalter.

Fig. 3 viser en alternativ udførelsesform, hvori man i stedet for et perforeret udgangsrør i katalysatorkammeret anvender en serie af fem stive stænger, 100-500, der løber langs længden af kammeret. Disse holdes i et indbyrdes fixeret rumligt forhold, idet man derved holder den understøttede katalysator stift på plads indeni kammeret, under anvendelse af afstandsplader 600. Afstandspladerne i par forbinder tre af de fem stænger, og de foreligger sædvanligvis i rette vinkler i forhold til hinanden, idet de er anordnet langs en diameter af det centrale, cylindriske udgangsrør. To eller flere par af afstandsplader kan anvendes, og de er sædvanligvis anordnet med regelmæssige intervaller i kammerets længderetning. Som et alternativ kan afstandspladerne anvendes i stedet for stave, hvor de ville være kontinuerlige over længden af kammeret, som vist på fig. 4. Stave og afstandsplader behøver blot at være konstrueret af et materiale, der er resistent overfor oxidation op til mindst 800°C.

En yderligere udførelsesform vil blive beskrevet under henvisning til fig. 2A, hvor for nemheds skyld kun to udstødningsåbninger er vist. Den ydre væg 100 af katalysatorkammeret har åbninger 101 og 102 i umiddelbar nærhed af og i kontinuitet med udstødningsåbningerne af cylindrerne,

og en udgang 103 i umiddelbar nærhed af udstødningsrøret. Katalysatoren 104, omfattende en bærer, et ildfast materiale og et katalytisk metal, er anordnet så-

5 dan, at udstødningsgassen skal passere gennem katalysatoren før den forlader kammeret. Katalysatoren er anordnet i kammeret under anvendelse af afstandsplader 105, som beskrevet i det foregående. En ende af afstandspladerne 109 er fixeret til kammervæggen 100, og en skive eller metal-

10 plade, 108, er fastgjort til den anden ende af afstandspladerne for at sikre, at ingen udstødningsgas kan forlade kammeret uden at passere gennem katalysatoren. Udstødnings-

15 gassen strømmer ind i kammeret gennem åbningerne 101 og 102, og ned gennem bøsningerne 106 og 107, ind i det indre rum 110, der er tilvejebragt ved hjælp af afstandspladerne 105. Udstødningsgassen strømmer derpå gennem katalysatoren i udadgående retning og derpå gennem udgangen 103. Strømmen af udstødningsgassen er angivet ved de mærkede pile F_{90} - F_{109} .

20 Understøtningen for katalysatoren er fortrinsvis af strikket tråd, der kan foreligge i fire sektioner eller i tre enheder. Hvis understøtningen foreligger i sektioner, f. eks. af munkeringskonfiguration, er de normalt sammenknyttet,

25 før understøtningen indføres i kammeret.

EKSEMPEL 1

30 Multicylindermotoren med volumenkapacitet 2000 cm^3 i en på markedet foreliggende bil, der drives ved dieselkraft, blev modificeret for at påvise de resultater, der er opnået under drift i henhold til opfindelsen.

35 Man forsynede motoren med et katalysatorkammer, som beskrevet i den første udførelsesform (fig. 1) ifølge opfindelsen, som beskrevet i det foregående. Der fremstilledes en strikket katalysatorunderstøtning af nettypen ud fra tråd med følgende sammensætning:

		<u>Vægt-%</u>
5	Cr	15
	Al	4
	Y	0,3
	Fe	rest

10 På denne bærer var der udfældet et ildfast materiale be-
 stående af gamma-alumina stabiliseret med 5 vægt-% BaO og
 et katalytisk metallag bestående af platin og palladium.
 Pt/Pd indholdet var 2,5 g totalt (Pt:Pd forhold 1:1) på
 et totalt katalysatorvolumen af 84 cm³. Resultaterne
 15 fremkom ved at køre motoren ved hjælp af diesel-cyklussen
 LA4, jævnfør forklaringen efter tabel 11. Carbonhydrid-
 erne, carbonmonoxidet, nitrogenoxiderne og de partikel-
 formede materialer, der forelå i udstødningsgasserne,
 blev målt i g/l,6 km. Basisliniemålinger blev først ud-
 20 ført uden nogen katalysator i kammeret, men med modtryk
 indstillet på den samme værdi som med den foreliggende
 katalysator. Resultaterne er angivet i tabel 1:

<u>TABEL 1</u>					
	<u>HC, g/l,6 km</u>	<u>CO, g/l,6 km</u>	<u>NO_x, g/l,6 km</u>	<u>Partikelfor- met materiale g/l,6 km</u>	
25					
	Basis- linie- tal	1,54	1,93	1,53	0,85
30					
	Modifi- ceret motor	0,214	1,892	0,979	0,44

Det viste sig, at modtrykket var højt.

35

EKSEMPEL 1A

Der blev gennemført yderligere forsøg under anvendelse af
 den samme katalysator som i det ovenstående eksempel 1.
 Emissioner svarende til partikelformet materiale i basis-

linien under anvendelse af det samme køretøj blev bestemt i fire prøver som tal med benævnelsen g/l,6 km. Disse forsøg blev udvidet, så de omfattede termogravimetrisk bestemmelse af procentdelen af carbon og flygtige materialer, der forelå inden i det partikelformede materiale, og af værdien af størrelsen målt i enheden g sulfat/l,6 km, som forelå inden i det partikelformede materiale. De opnåede resultater fremgår af den følgende tabel:

Basislinietal

15	Forsøg nr.	Partikelfor- met materiale, g/l,6 km	% carbon	% flygtige stoffer	Sulfater, g/l,6 km
	1	0,582	62,5	37,5	0,015
	2	0,512	58,0	42,0	0,011
	3	0,509	59,6	40,4	0,012
	4	0,482	61,8	38,2	0,012

20

NB: Alle de ovenfor angivne målinger blev fuldført på en varm kørselscyklus af typen LA4, jævnfør forklaringen efter tabel 11.

25

De fulde basislinie-emissioner bestemt for HC, CO og NO_x blev også bestemt, idet resultaterne er som følger:

30	Forsøg nr.	HC, g/l,6 km	CO, g/l,6 km	NO _x , g/l,6 km
	1	0,350	1,564	1,775
	2	0,339	1,529	1,803
	3	0,354	1,561	1,786

35

Et katalysatorkammer blev konstrueret indenfor de begrænsninger, der forelå i køretøjet, uden at man udførte nogen modifikationer i konstruktionen af motorens indretning. Dette resulterer i et katalysatorvolumen på 0,9 liter, hvilket man antog var uhensigtsmæssigt, men i forbindelse med hvilket man fuldførte fuldstændige prøver. Resultaterne af disse er som følger:

Forsøg nr.	Partikelfor- met materiale, g/l,6 km	% carbon	% flygtige stoffer	Sulfater, g/l,6 km
1	0,494	79,4	20,6	0,036
2	0,441	76,4	23,6	0,037
3	0,444	75,3	24,7	0,035
4	0,515	67,3	32,7	0,055
5	0,466	63,4	36,6	0,064
6	0,492	76,1	23,9	0,051

NB: Køretøjet havde kørt 805 vej-kilometer før den første prøve, og hele forsøgsperioden blev fuldført, men man simulerede bykørselsbetingelser under anvendelse af LA4 cyklussen, jævnfør forklaringen efter tabel 11.

Resultaterne opnået for HC, CO og NO_x emissioner var som følger:

Forsøg nr.	HC, g/l,6 km	CO, g/l,6 km	NO _x , g/l,6 km
1	0,224	0,979	1,892
2	0,238	1,073	1,874
3	0,215	0,981	2,014

EKSEMPEL 2

Et andet katalysatorkammer, som beskrevet i den anden udførelsesform (fig. 2) blev monteret på motoren. Man gjorde brug af en strikket bærer fremstillet af den samme tråd som den i eksempel 1 anvendte, igen med et ildfast materiale af gamma-alumina. Laget af katalytisk metal omfatter 7,5 vægt-% rhodium og 92,5 vægt-% platin. Det totale katalysatorvolumen var 1803 cm³. Vægten af anvendt bærer var ca. 1,6 kg, 5 g ildfast materiale, nemlig alumina, og 2,9 g af de katalytiske metaller Rh og Pt i det ovenfor angivne forhold blev påført på bæreren. Man foretog basisliniemålinger uden, at der var nogen katalysator tilstede i det kammer, der var tilknyttet til

motoren. Resultaterne er angivet i tabel 2, idet bilen er drevet gennem LA4 cyclus med en varm start.

TABEL 2

	<u>HC, g/1,6 km</u>	<u>CO, g/1,6 km</u>	<u>NO_x, g/1,6 km</u>	<u>Partikelfor- met materiale, g/1,6 km</u>
Basislinie- tal	0,35	1,55	1,8	0,57
Modifice- ret motor	0,2	0,5	2,1	0,31

Modtrykket uden at der er nogen katalysator tilstede i kammeret var 6,10 cm Hg og 8,89 cm Hg, når katalysatoren er tilstede i kammeret. Atomforholdet C/H i de partikelformede materialer, der er tilstede i udstødningsgassen før og efter passage gennem katalysatorkammeret, blev målt og det er angivet i det følgende i tabel 3 med en varm start for motoren.

TABEL 3C/H forhold i partikelformet materiale i udstødningsgas

	<u>Før katalysator</u>	<u>Efter katalysator</u>
C	63	80
H	37	20

Dette er et mål for reduktionen af indholdet af organiske forbindelser i udstødningsgasserne. Den koncentration af sulfat, der er tilstede i udstødningsgasserne før og efter katalysatoren, blev målt, og det viste sig, at den var uændret.

Yderligere opnåede resultater er angivet i det følgende i tabel 4 med en koldstart for motoren.

TABEL 4

		HC, g/1,6 km	CO, g/1,6 km	NO _x , g/1,6 km	Partikel- formet ma- teriale, g/1,6 km
5	Basislinietal	0,41	1,3	1,9	0,62
	Modificeret motor	0,242	0,274	1,86	0,42
	Modificeret motor	0,218	0,252	1,86	0,4

10 Sammensætningen af det foreliggende partikelformede materiale i udstødningsgassen er angivet i det følgende i tabel 5 med en koldstart for motoren.

TABEL 5

15		<u>Sulfater,</u>	<u>Carbon,</u>	<u>Adsorberede HC'er,</u>
		<u>g/1,6 km</u>	<u>g/1,6 km</u>	<u>g/1,6 km</u>
	Basislinietal	0,11	0,34	0,165
	Modificeret motor	0,11	0,28	0,025

20 Resultaterne i tabel 2, 3, 4 og 5 blev opnået under anvendelse af en kommercielt tilgængelig automobil, der blev fremdrevet ved hjælp af en dieselmotor. Motoren var blevet modificeret med et katalysatorkammer, der var sat på plads som tidligere beskrevet.

25 Bilen havde fuldført en 805 km rundtur i et forsøgs-kredsløb, før den blev kørt gennem taxacyklus med en maximal hastighed af 40 km/time, jævnfør forklaringen efter tabel 11.

30 Der blev gennemført yderligere forsøg under anvendelse af en bil med en kommercielt tilgængelig dieselmotor. Et katalysatorkammer, som beskrevet i den anden udførelsesform, som vist på fig. 2, blev monteret på

35 motoren. Der blev fremstillet en understøtning af tråd af rustfrit stål af type 310 med tværsnit på

0,010 cm før strikningen. Rustfrit stål af type 310 er austenitisk rustfrit stål med et carbonindhold på op til 0,25 og med et indhold af mangan, phosphor, svovl og silicium. Understøtningen blev overtrukket med et udvaskningsovertræk af gamma-alumina. Laget af det katalytiske metal omfatter 5,7 % rhodium og 94,3 % platin med en belastning på 883 g/m³. Vægten af anvendt tråd var 3,200 g med 1,200 g ildfast materiale. Det totale volumen af anvendt katalysator var 3556 cm³.

Vægten af tilstedeværende partikelformet materiale i udstødningsgassen blev målt ved at føre et kendt volumen af udstødning gennem en fortyndingstunnel, hvor den blev fortyndet med et indstillet volumen af luft for at forhindre tørstofferne i at bundfælde, før man fører gasserne gennem en filterpude. Vægten af partikelformet materiale muliggør, at man kan beregne en værdi for det partikelformede materiale i g/time. Det partikelformede materiale, der er tilstede i udstødningsgassen, blev analyseret yderligere til bestemmelse af den termogravimetrisk vægt og vægten af flygtige komponenter, carbonhydrider, carbon og sulfat. Under anvendelse af den ovenfor angivne metode opnåede man et antal filterpuder til analyse.

Vægten af sulfat i det partikelformede materiale blev målt ved våd kemisk analyse af det partikelformede materiale. En anden prøve blev indført i en termogravimetrisk vægt, hvor prøven i en indifferant atmosfære blev opvarmet til en temperatur af 780°C, indtil vægten blev konstant. Vægttabet mellem den initiale vægt og den nye vægt er lig vægten af flygtige, tilstedeværende komponenter. Man indførte luft, og opvarmningen fortsatte, indtil vægten igen blev konstant. Forskellen mellem denne vægt og værdien af den tidligere konstante vægt angiver vægten af tilstedeværende carbonkomponenter. Den resterende del var aske og ikke brænd-

bart materiale, såsom jern.

5 Basislinie-målinger blev taget med et grenrør, der var
tilsluttet til motoren i stedet for det kammer, der
indeholder katalysatoren. Man tog målinger med bilen,
mens den blev drevet gennem LA4 diesel-cyklus med
koldstart, og disse er angivet i den følgende tabel 6.
Resultaterne med LA4 diesel-cyklus med varmstart er
angivet i tabel 7, og resultaterne i forbindelse med
10 køreprøven på hovedvej er angivet i den følgende ta-
bel 8. Den anvendte hovedvejsprøve var den standard-
prøvecyklus, der er anvendt i USA til forsøg med
brændstofkonsumption.

15 De resultater, der er angivet i tabel 6 og 7, er vist
i grafisk form på fig. 5-9, LA4 cyklus med koldstart,
og på fig. 10-14 for LA4 cyklus varmstart (basislinie-
tal punkteret linie og modificeret motor fuldt optruk-
ne linier). Indholdet af LA4 cyklus forklares umiddel-
20 bart efter tabel 11.

Reduktionen af koncentrationen af partikelformet ma-
teriale (målt i g/l,6 km) i en dieselmotor i henhold
til opfindelsen er vist i tabel 6, spalte 3. Redük-
25 tionen af adsorberede carbonhydrider og carbon, der
er tilstede i det partikelformede materiale, er vist
i henholdsvis spalte 7 og 9. Sulfattal viser en for-
øgelse i visse tilfælde, men det absolutte niveau af
emissionen forbliver lavt.

30 Man foretog målinger af modtryk. Dette er forskellen
mellem trykket af gasserne, når de forlader udstød-
ningsåbningerne, og når de forlader kammeret. Resul-
taterne er angivet i tabel 9, når bilen drives gen-
35 nem LA4 cyklus og i tabel 10 for køreprøven på hoved-
vejen.

TABEL 6 (koldstart LA4)

km	Totalt partikelformet materiale, g/l,6 km	Procentisk differens	Sulfat, g/l,6 km	Procentisk differens	Adsorberede carbonhydrider g/l,6 km	Procentisk differens	Carbon, g/l,6 km	Procentisk differens
0	0,636		0,009		0,2402		0,388	
0	Modificeret motor							
966	0,286	-55,0	0,0094	+44	0,043	-82,1	0,234	-39,7
1931	0,283	-55,5	0,0176	+95,6	0,0537	-77,6	0,2117	-45,4
2897	0,340	-46,5	0,0211	+34,5	0,0722	-69,9	0,2557	-34,1
4828	0,221	-65,3	0,00994	+10,4	0,0316	-86,6	0,1795	-53,7
5794	0,314	-50,6	0,0233	+158,9	0,0653	-72,8	0,2255	-41,9
6759	0,418	-34,3	0,066	+633,3	0,1323	-44,9	0,2199	-43,3
7886	0,364	-42,8	0,0199	+121,1	0,0380	-84,2	0,3061	-21,1
	0,279	-56,1	0,01	+11,1	0,0522	-78,3	0,2168	-44,1
8208	Basislinie		0,0259		0,2038		0,4623	
8851	Modificeret motor							
9817	0,264	-61,9	0,0139	-46,3	0,0487	-76,1	0,2014	-56,4
13679	0,316	-54,3	0,0375	+44,8	0,0677	-66,8	0,2108	-54,4
	0,306	-55,8	0,0152	-41,3	0,0439	-78,5	0,247	-46,6
20117	Basislinie		0,0231		0,201		0,424	
20117	Modificeret motor							
	0,309	-52,4	0,0192	-16,9	0,0491	-75,6	0,241	-43,2

TABEL 7 (Varmstart LA4)

km		Totalt parti- kelformet materiale, g/l,6 km	Procentisk differens	Sulfat, g/l,6 km	Procentisk differens	Adsorberede carbonhydi- der, g/l,6 km	Procentisk differens	Carbon, g/l,6 km	Procentisk differens
0	Basislinie	0,572		0,00802		0,230		0,334	
0	Modificeret motor	0,264	-53,8	0,0066	-17,7	0,043	-81,3	0,214	-35,9
966		0,215	-62,4	0,0075	-6,5	0,0362	-84,3	0,1714	-48,7
1931		0,238	-58,4	0,00729	-9,1	0,0365	-84,1	0,1942	-41,9
2897		0,205	-64,2	0,00944	+17,7	0,0328	-85,7	0,1628	-51
4828		0,311	-45,6	0,035	+336,4	0,0608	-73,6	0,2152	-35,6
5793		0,304	-46,9	0,041	+411,2	0,0705	-69,3	0,1927	-42,3
6759		0,283	-50,5	0,0229	+185,5	0,0272	-88,2	0,233	-30,2
7886		0,263	-54,0	0,0146	+82,0	0,0304	-86,8	0,218	-34,7
8208	Basislinie	0,548		0,0193		0,1955		0,3322	
8851	Modificeret motor	0,227	-58,6	0,0191	-1,0	0,0304	-84,5	0,1775	-46,7
9817		0,266	-51,5	0,037	+91,7	0,026	-86,7	0,203	-39,0
13679		0,278	-49,3	0,0182	-5,7	0,0299	-84,7	0,23	-30,9
20117	Basislinie	0,521		0,0165		0,209		0,296	
20117	Modificeret motor	0,286	-45,1	0,013	-21,2	0,0349	-83,3	0,238	-19,6

TABEL 8 (hovedvejskøreprøve)

km		Totalt partikelformet materiale, g/l,6 km	Procentisk differens	Sulfat, g/l,6 km	Procentisk differens	Adsorberede carbonhydrider, g/l,6 km	Procentisk differens	Carbon, g/l,6 km	Procentisk differens
0	Basislinie	0,532		0,0169		0,206		0,309	
2897	Modificeret motor	0,355	-33,3	0,0557	+229,6	0,0782	-62,0	0,221	-28,5
9817	Basislinie	0,493		0,0176		0,1693		0,306	
9817	Modificeret motor	0,898	+82,1	0,129	+633,0	0,0227	-86,6	0,746	+143,8
13679	Basislinie	0,616		0,0285		0,2234		0,3641	
13679	Modificeret motor	0,554	-10,1	0,0351	+23,2	0,0995	-55,5	0,419	+15,1
20117	Basislinie	0,625		0,031		0,2301		0,3639	
20117	Modificeret motor	0,373	-40,3	0,042	+35,5	0,0981	-57,4	0,232	-36,3

TABEL 9

Modtryk i cm Hg

<u>Kørte km</u>	<u>Basislinie</u>		<u>Efter katalysatorkammer</u>	
	<u>Max.</u>	<u>Gnsn.</u>	<u>Max.</u>	<u>Gnsn.</u>
<u>Varm start</u>				
0	7,92	1,60	7,32	1,91
2897			8,69	2,54
6759			9,65	2,49
7886			9,32	2,31
8851			13,56	4,83
9817	6,15	1,65	11,63	3,63
13679			8,41	2,44
20117			6,05	2,16
<u>Kold start</u>				
0	6,71	1,22	8,99	2,18
2897			8,00	2,92
6759			11,68	2,44
7886			11,43	2,41
8851			12,34	4,19
9817	12,29*	1,55	11,73	3,51
13679			8,33	2,44
20117			6,35	2,11

* Højt tal skyldes sandsynligvis opbygning af sodaflejringer

TABEL 10

Modtryk i cm Hg

<u>Kørte km</u>	<u>Basislinie</u>		<u>Efter katalysatorkammer</u>	
	<u>Max.</u>	<u>Gnsn.</u>	<u>Max.</u>	<u>Gnsn.</u>
2897			8,48	5,03
9817	5,08	2,79	10,29	7,37
13679			7,92	5,08

TABEL 11

Modtryk i cm Hg

<u>Kørte km</u>	<u>Basislinie</u>		<u>Efter katalysatorkammer</u>	
	<u>Max.</u>	<u>Gnsn.</u>	<u>Max.</u>	<u>Gnsn.</u>
0	7,32	1,42	8,13	2,03
13679	11,38	1,55	11,73	3,51

I den foregående beskrivelse har man anvendt de følgende forkortelser, og betydningen deraf er angivet i det følgende.

CVS - prøveudtagning ved konstant volumen

- 5 LA4 - Los Angeles cyklus som bestemt af kontoret for miljøbeskyttelse (Enviromental Protection Agency, EPA) og USA er en standardiseret prøvecyklus, der er udarbejdet sådan, at den simulerer kørsel til arbejde under sådanne trafikomstændigheder, der hersker i Los Angeles. Det er yderligere en prøve, som alle nye køretøjer
- 10 udsættes for.

- 15 Taxa-cyklus - en prøvecyklus, der er ca. 80 km lang, godkendt af EPA og gennemført med lave hastigheder op til 40 km/time og omfattende perioder, hvor bilen er stationær og maskinen går i tomgang.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til reduktion af partikelformet for-
5 urening hidrørende fra udstødningsgas fra dieselmotorer,
hvor man fører udstødningsgassen fra cylindrene i motoren
ind i et kammer, der indeholder en katalysator på en bærer
med en sådan konstruktion, at der frembringes turbulens,
og at de partikelformede forureninger, der foreligger i
10 udstødningsgassen, kommer i kontakt med katalysatoren og
i det mindste en del af de partikelformede forureninger
udsættes for katalytisk oxidation, k e n d e t e g n e t
ved, at katalysatoren, der har karakter af et filter, er
et substrat fremstillet ud fra et filamentagtigt, metal-
15 lisk materiale i strikket, vævet eller knust form, et
primært lag af ildfast materiale, fortrinsvis et metal-
oxid, der er påført på substratet, og et sekundært lag af
et katalytisk materiale, der er påført på det primære lag,
og at det katalytiske materiale er valgt blandt Ru, Rh,
20 Pd, Ir, Pt, Fe, Co, Ni, V, Cr, Mo, W, Y, Ce, legeringer,
der indeholder mindst et af de angivne metaller, og inter-
metalliske forbindelser, der indeholder mindst 20 vægt-%
af et eller flere af disse metaller.
- 25 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at det katalytiske materiale omfatter 5,7 - 7,5 vægt-%
Rh og 94,3 - 92,5 vægt-% Pt.
3. Dieselmotor til brug ved fremgangsmåden ifølge krav
30 1 eller 2 og omfattende et apparat til reduktion af for-
urenende stoffer, der foreligger i den udstødningsgas, som
udsendes fra motoren, der har i det mindste en udstødnings-
åbning, k e n d e t e g n e t ved, at apparatet omfatter
et hus, der afgrænser et kammer, der indeholder en kataly-
35 sator, at katalysatoren omfatter et substrat, der er frem-
stillet ud fra et filmagtigt, metallisk materiale i strik-

ket, vævet eller knust form, et primært lag af ildfast materiale, fortrinsvis et metaloxid, der er påført på substratet, og et sekundært lag af et katalytisk materiale, der er påført det primære lag, og at det katalytiske materiale er valgt blandt Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Fe, Co, Ni, V, Cr, Mo, W, Y, Ce, legeringer, der indeholder mindst et af de angivne metaller og intermetalliske forbindelser, der indeholder mindst 20 vægt-% af et eller flere af disse metaller, og at kammeret har en indgang i kommunikation med udstødningsåbningen, via hvilken udstødningsgas, der udsendes fra motoren, føres ind i kammeret og føres gennem katalysatoren før passagen gennem et udstødnings-system til atmosfæren.

4. Motor ifølge krav 3, kendetegnet ved, at huset omfatter et antal indgange svarende til antallet af udstødningsåbninger i motoren, og at apparatet er anbragt i umiddelbar nærhed af motorens udstødningsåbninger.

5. Motor ifølge krav 3, kendetegnet ved, at det metalliske substrat foreligger i form af et bånd med mindst to i det væsentlige flade, modstående overflader, og at det filamentagtige, metalliske materiale foreligger i form af en tråd.

6. Motor ifølge krav 3 til 5, kendetegnet ved, at laget af ildfaste metaloxider er valgt blandt Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, lanthaniderne, Ti, Zr, Hf, Th, Ta, V, Cr, Mn, Co, Ni, B, Al, Si og Sn, og at det første lag er fremstillet af Al_2O_3 , alumina-hydrater, BaO, TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 eller Cr_2O_3 .

7. Motor ifølge krav 3, kendetegnet ved, at substratet er fremstillet ud fra en korrosionsresistent legering, der indeholder et basismetall, især en legering, der indeholder nikkel og chrom, og som har et totalt ind-

hold af nikkel og chrom, der er større end 20 vægt-%.

5 8. Motor ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved,
at substratet er fremstillet ud fra en legering af
jern, herunder mindst et af grundstofferne
chrom (3-40 vægt-%), aluminium (1-10 vægt-%), cobalt
(spor til 5 vægt-%), nikkel (spor til 72 vægt-%) og
carbon (spor til 5 vægt-%).

10 9. Motor ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved,
at basismetallegeringen omfatter yttrium i en mængde
mellem 0,1 og 3,0 vægt-%.

15 10. Motor ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved,
at substratet er fremstillet ud fra et metallisk ma-
teriale med en tykkelse, der ligger indenfor inter-
vallet mellem 0,0025 og 0,051 cm.

20

25

30

35

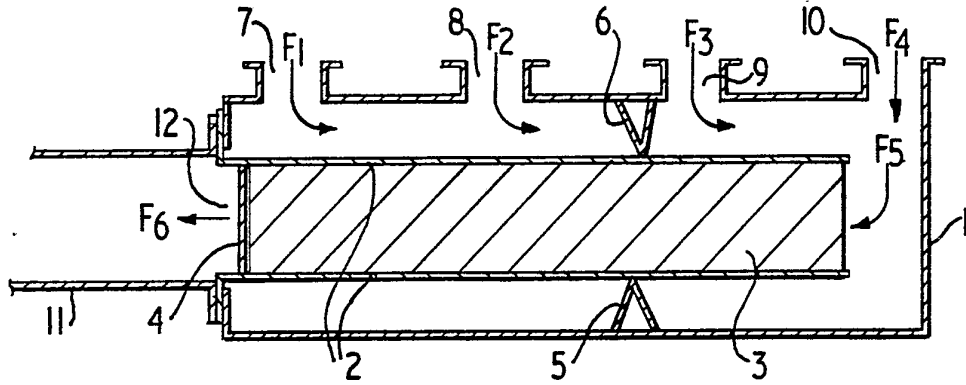


Fig.1.

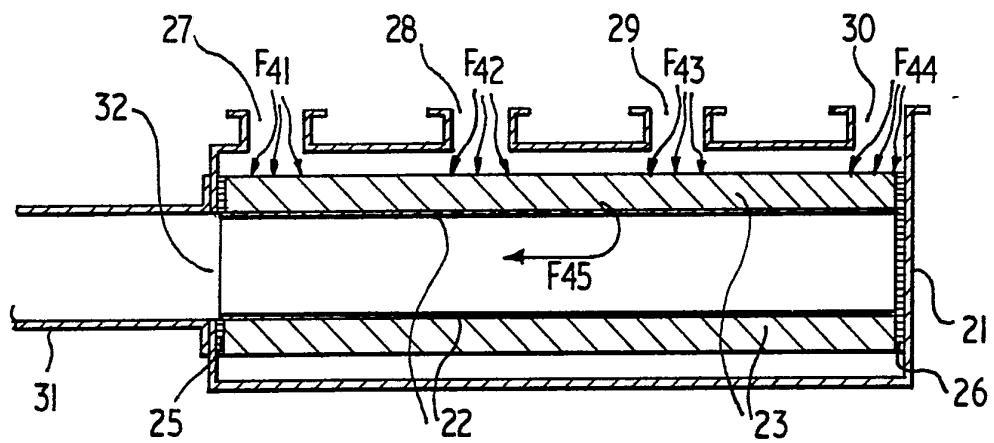
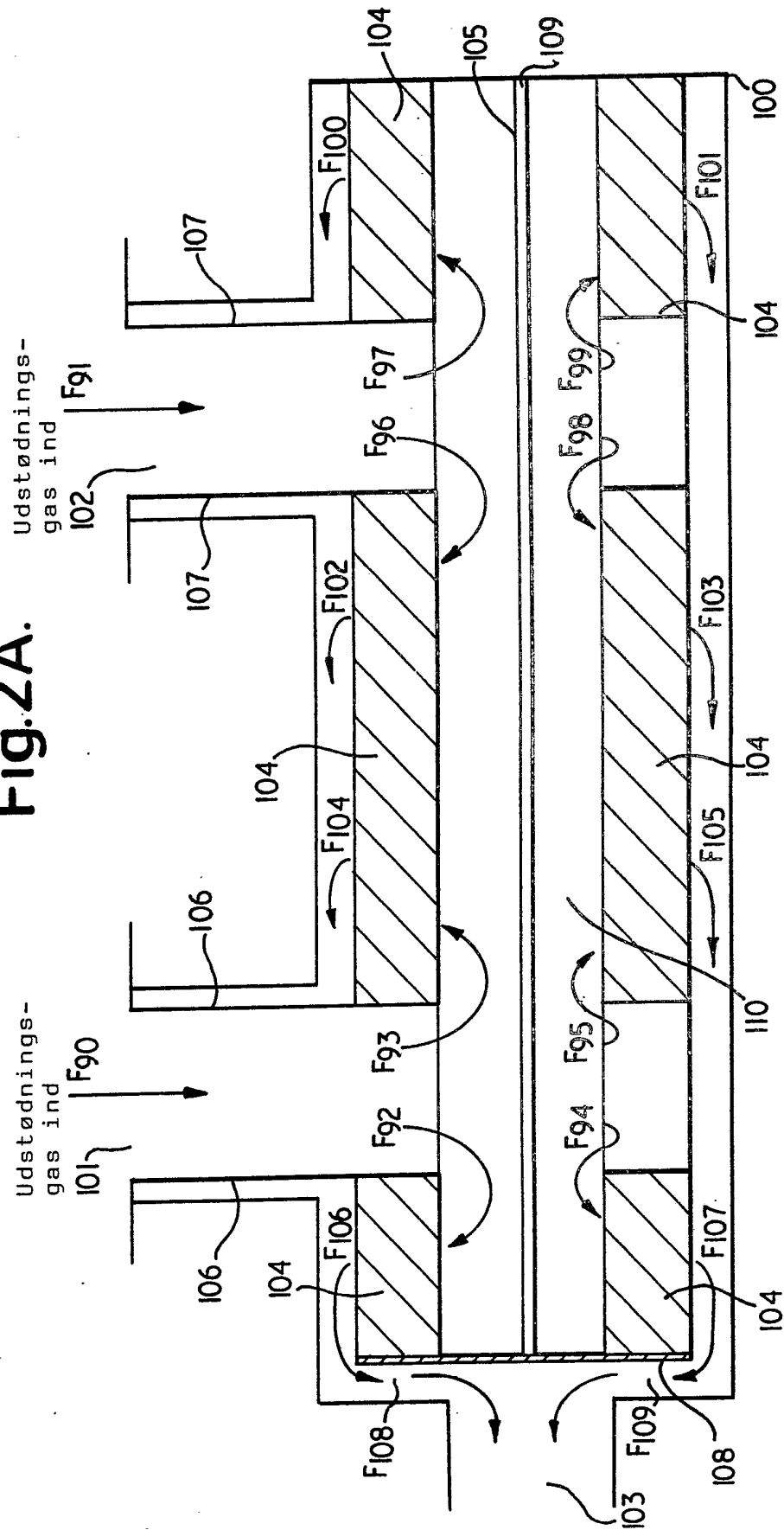


Fig.2.

Fig.2A.



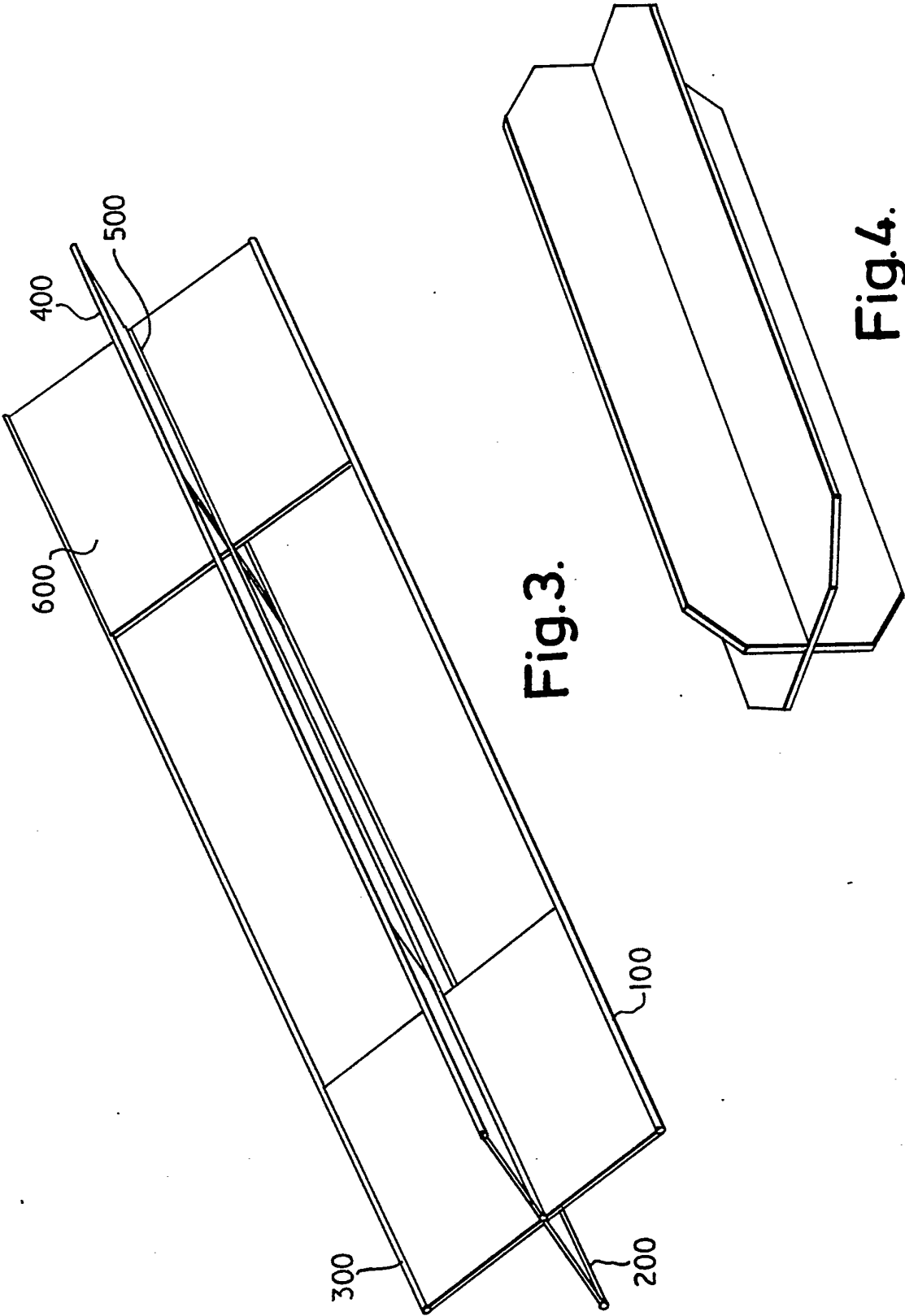


Fig.5.

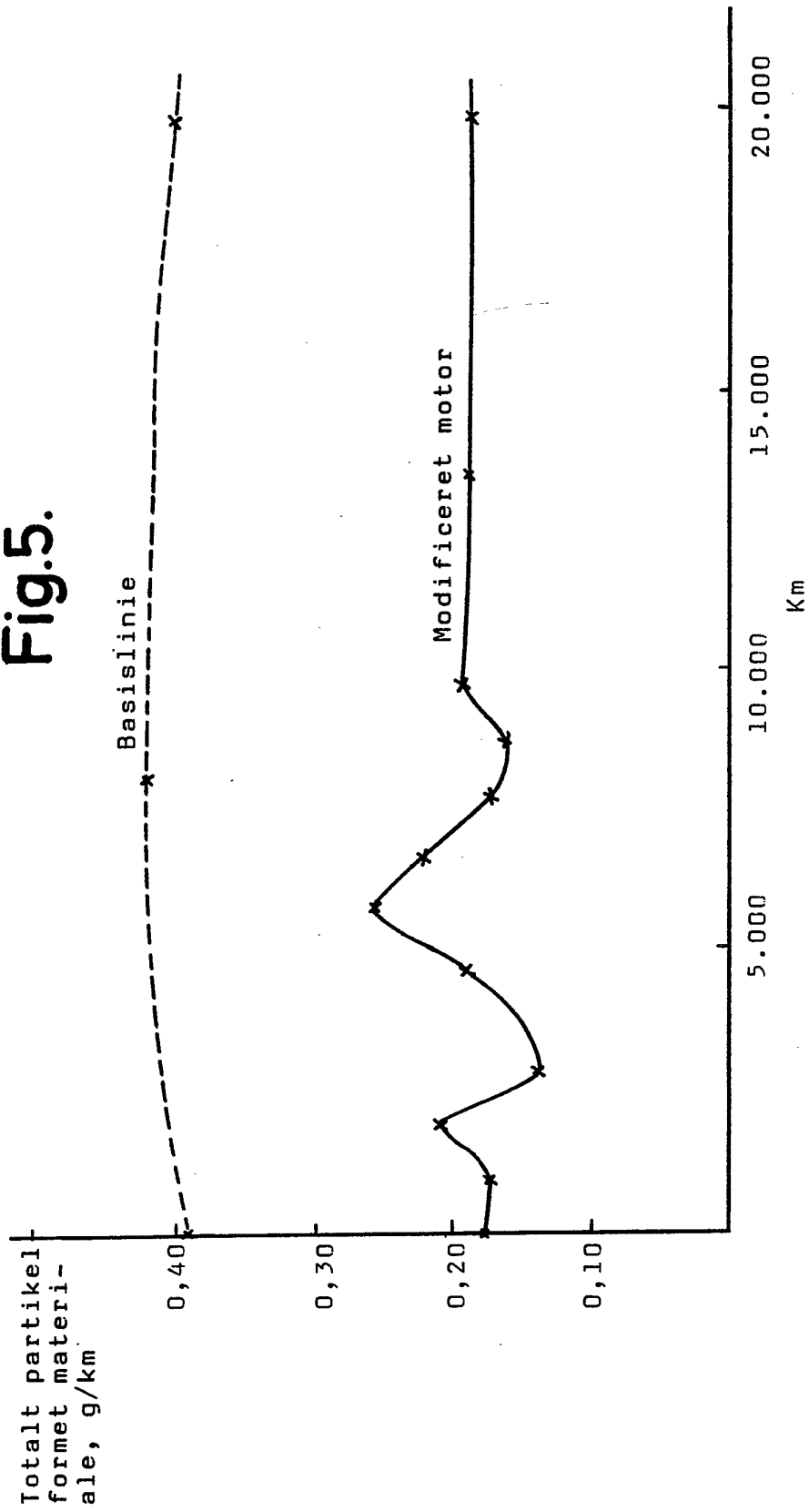


Fig.6.

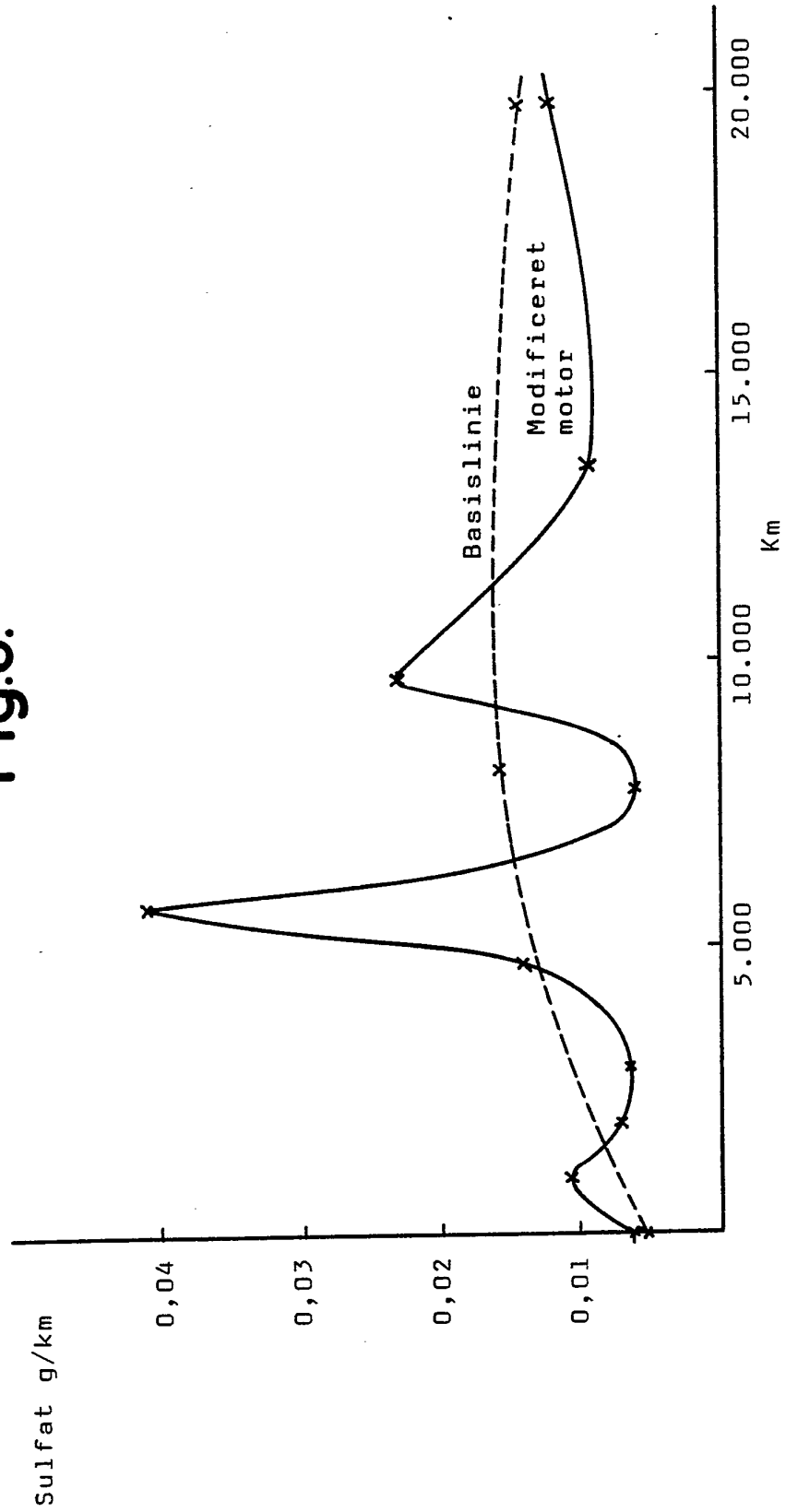


Fig.7

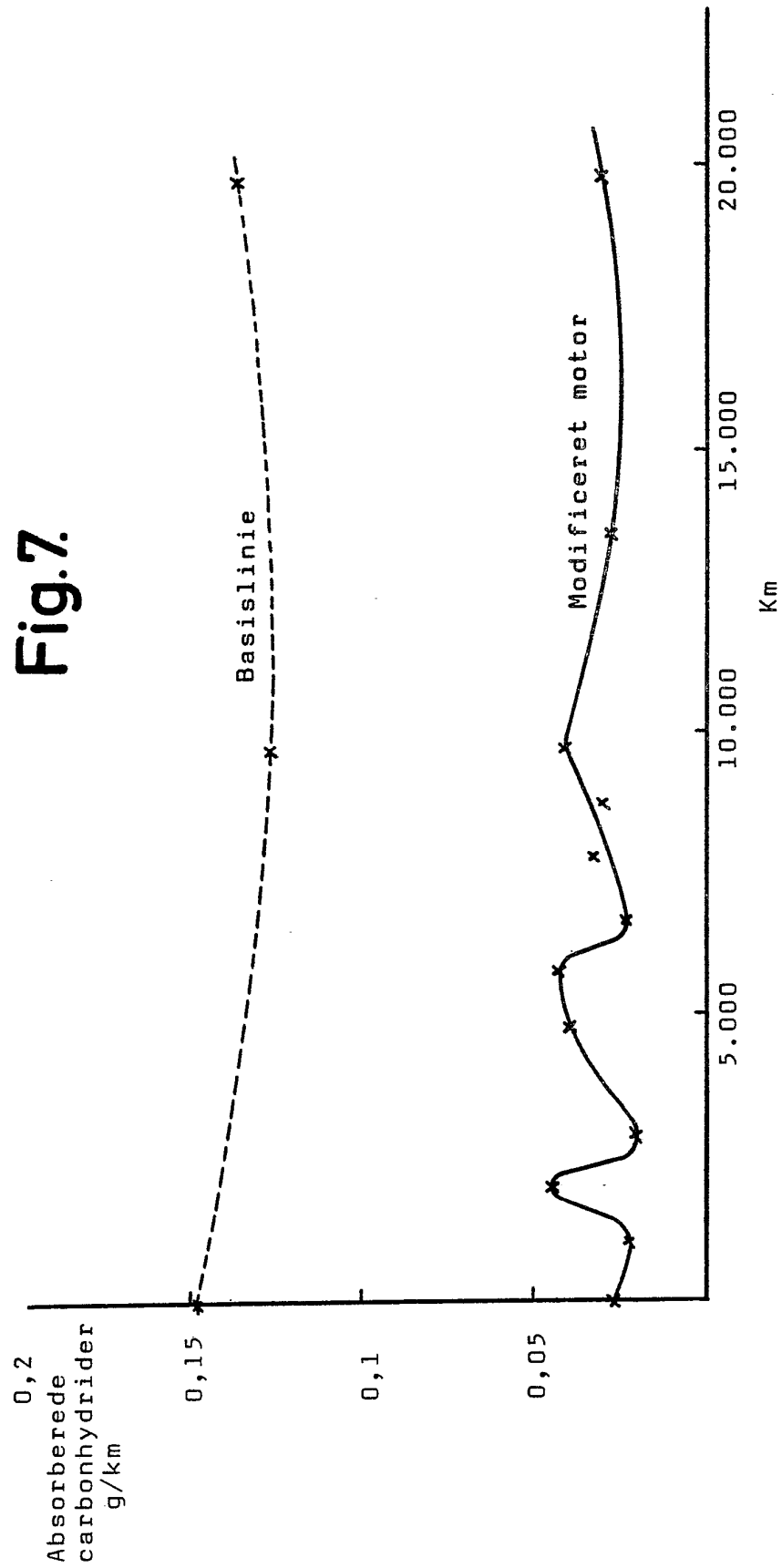


Fig.8.

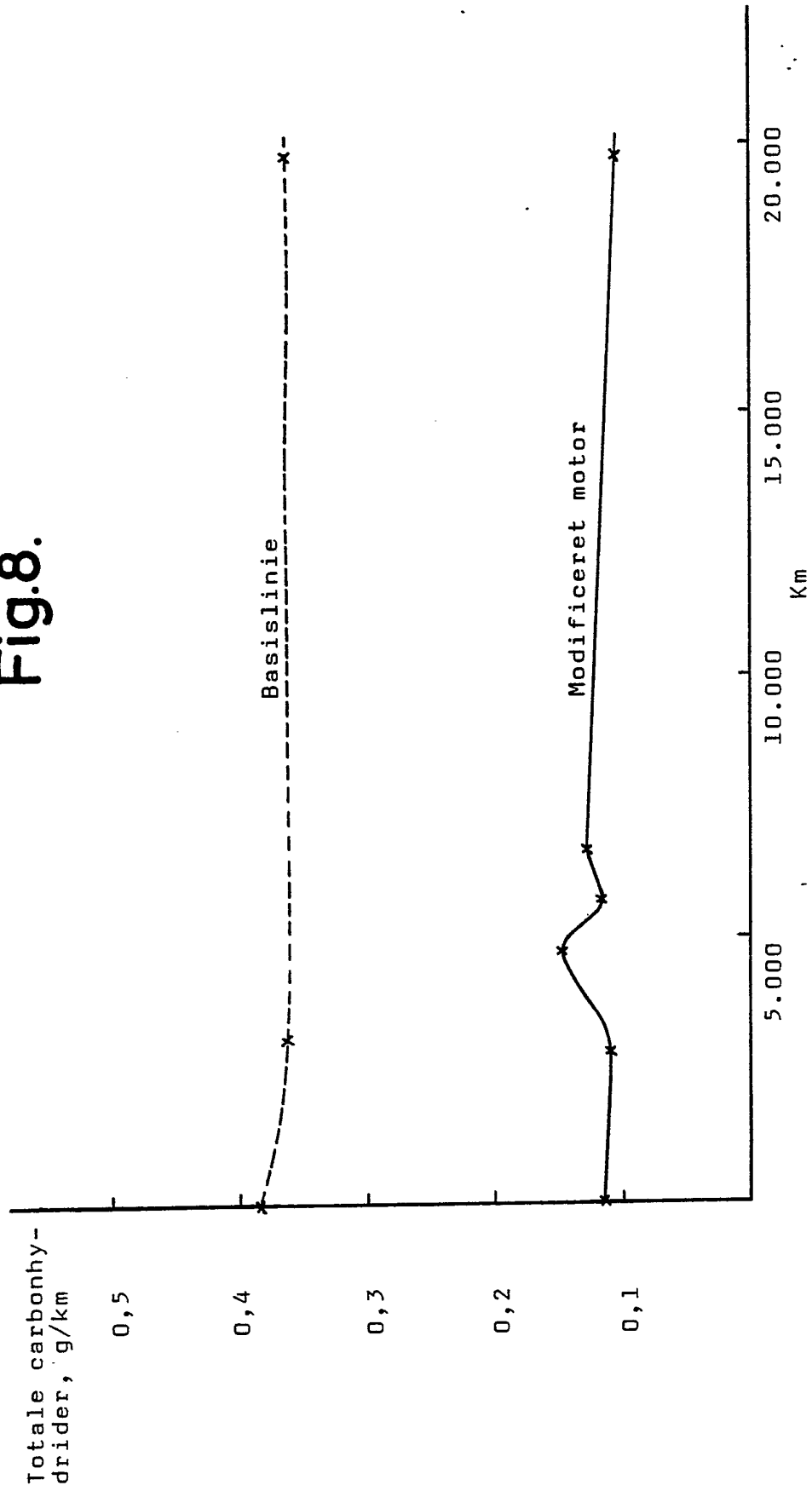


Fig.9.

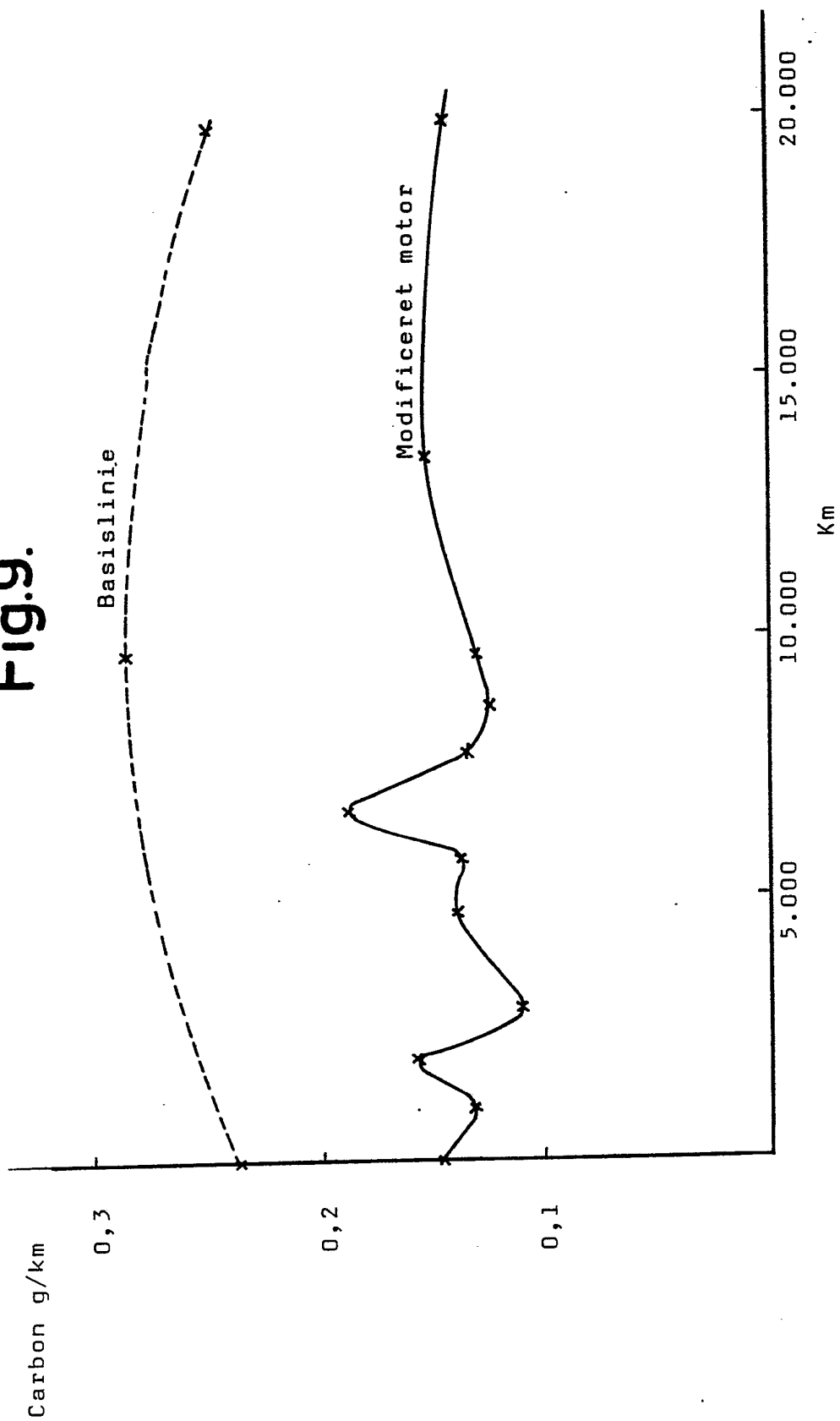


Fig.10.



Fig.11.

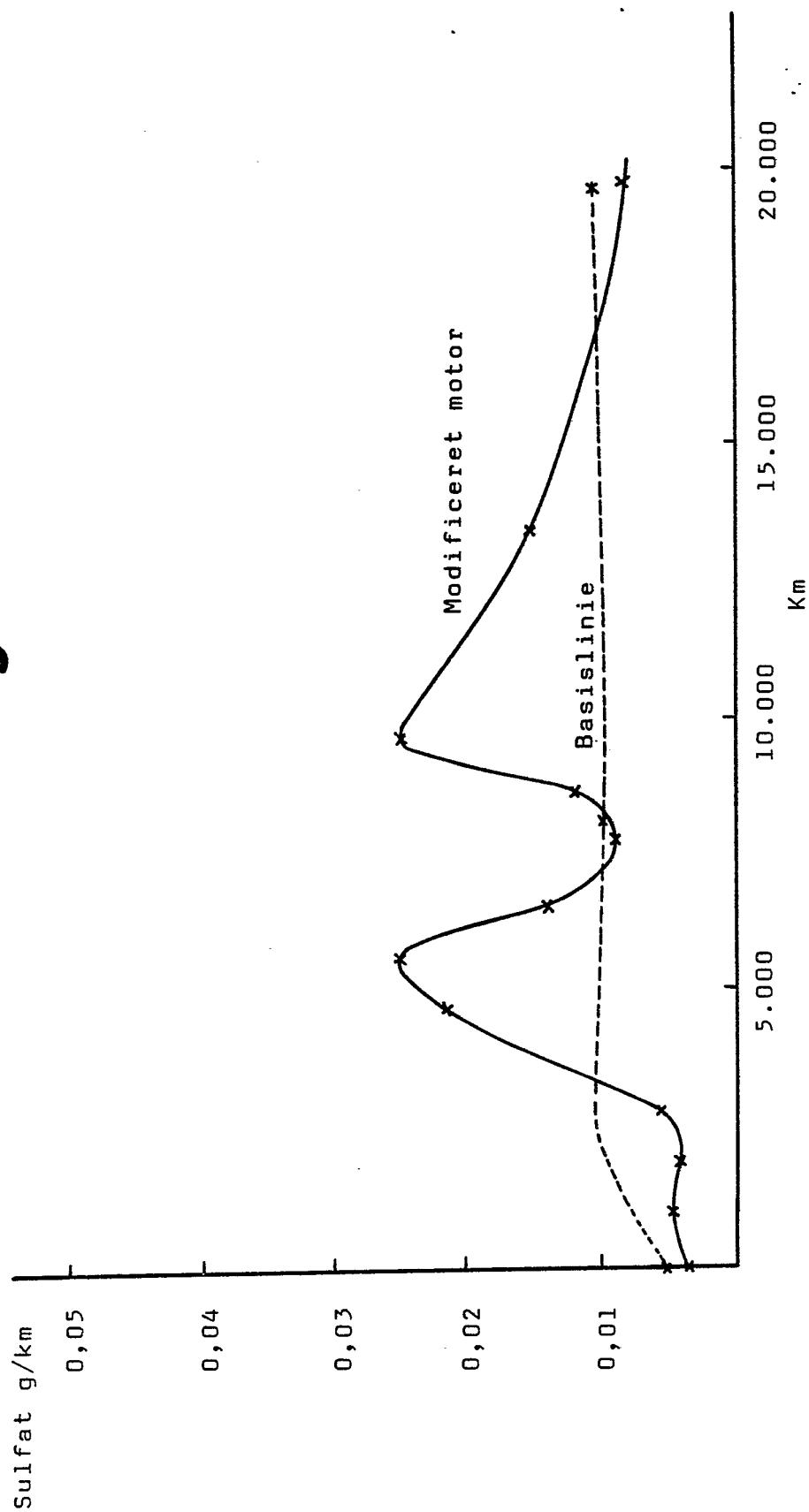


Fig.12.

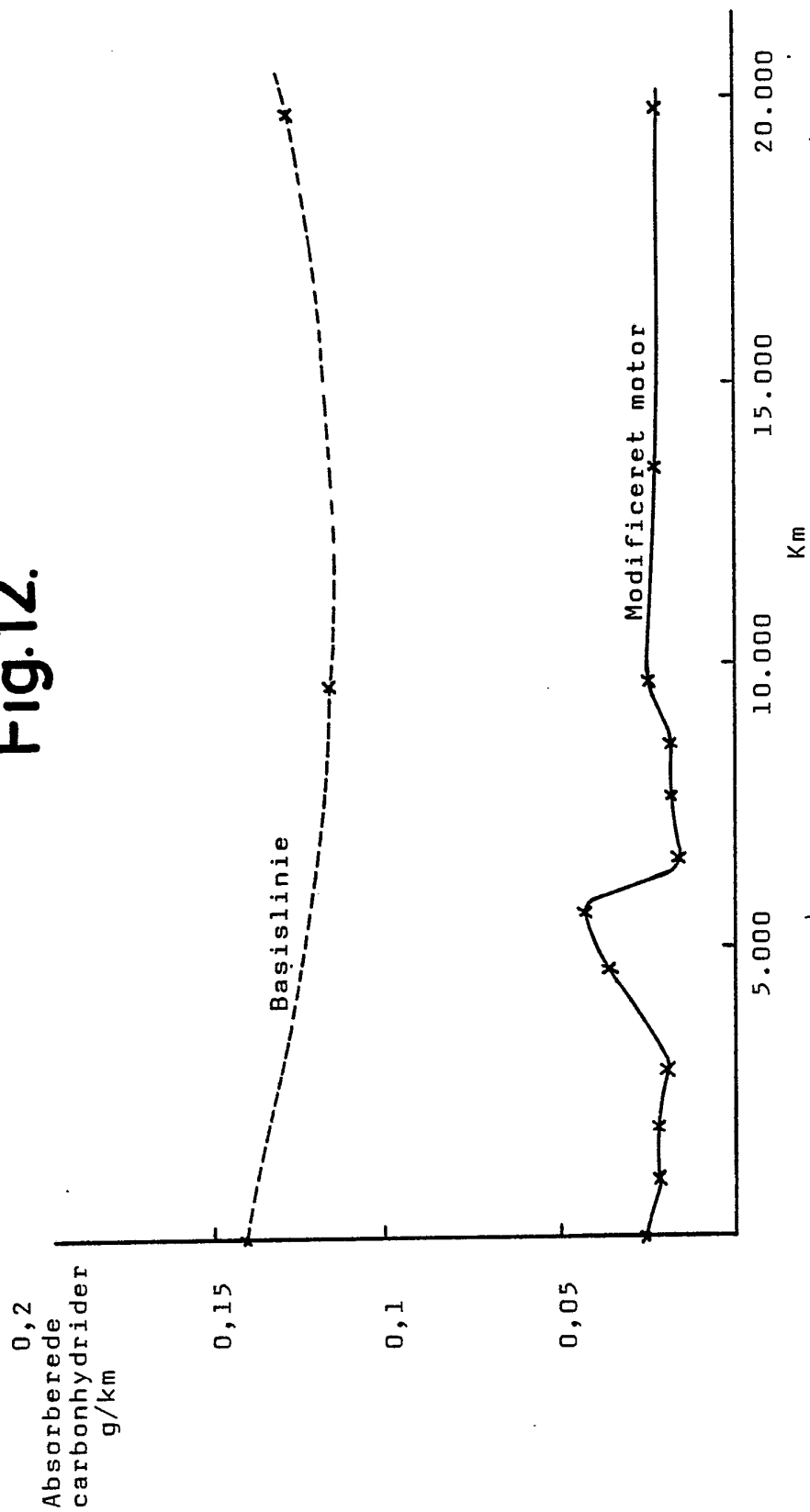


Fig.13.

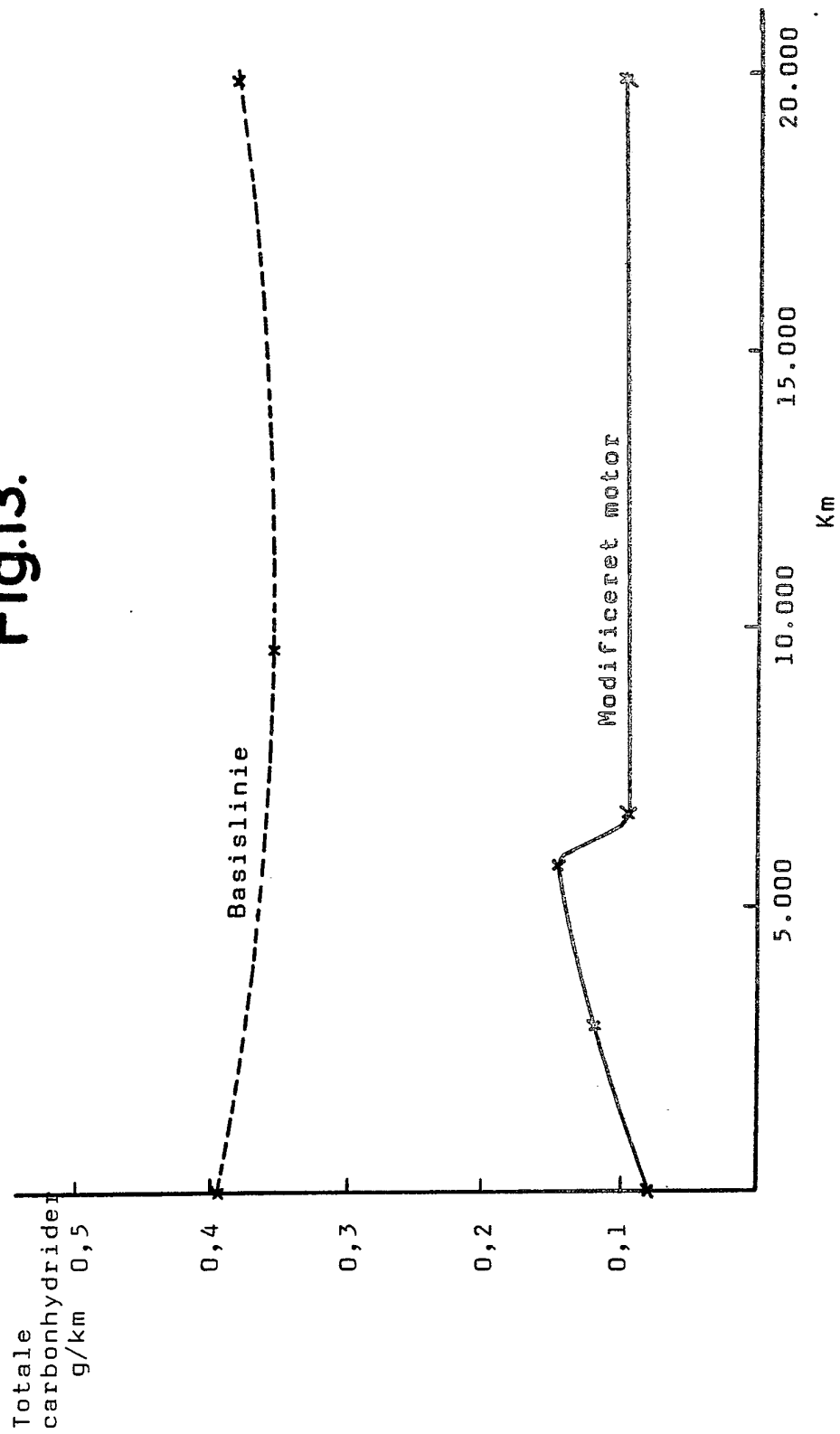


Fig.14.

