


MICROGOLF REGENERATIE VAN ROETFILTERS VOOR DIESELMOTOREN

G.D. Elzinga
R.W. van den Brink
F.P.F. van Berkel

| Revisions | | |
|---------------------------------------|-----------------------------|--|
| A | | |
| B | | |
| Made by: G.D. Elzinga | Approved: D. Jansen | ECN Clean Fossil Fuels Catalytic Emission Reduction  |
| Checked by: R.W. van den Brink | Issued: J.W. Erisman | |

Verantwoording

De werkzaamheden beschreven in het rapport zijn uitgevoerd door Het Instituut voor Technische Scheikunde van de UvA, Colpitt bv en ECN in het kader van een E.E.T. kiemproject (KIEM02015). De UvA is projectleider (Prof. A. Blik) en heeft met een octrooi op het microgolf gevoelige materiaal de basis gelegd voor het project. Daarnaast zijn door de UvA ook de regeneratie tests uitgevoerd in een magnetron opstelling (door Lars van der Zande en Ye Zhang) die is ontwikkeld en gebouwd door Colpitt bv. (Roeland van Caspelen en Patrick Claassens). ECN is voornamelijk actief geweest in het ontwikkelen van een coatingsprocedure en heeft daarnaast ook de microstructurele karakterisering uitgevoerd van zowel de uitgangsmaterialen als de gecoate en geteste monsters. Het ECN-projectnummer was 7.2577.

In de loop van het project zijn de volgende publicaties ingediend:

(1) 'Microwave-assisted regeneration of perovskite coated ceramic monolith soot-trap'

Y. Zhang-Steenwinkel, L.M. van der Zande, H.L. Castricum, A. Blik, R.W. van den Brink and G.D. Elzinga, accepted for the publication in Topics in Catalysis (special volume), 2003.

(2) 'Microwave-assisted regeneration of soot-traps using perovskite coatings'

Y. Zhang-Steenwinkel, L. van der Zander, A. Blik, R. van den Brink, G.D. Elzinga, Proceedings of the 9th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, 1 - 5 September 2003, Loughborough University, UK, pp. 111-114.

(3) 'Microwave-assisted in-situ regeneration of a perovskite coated Diesel soot filter'

Y. Zhang-Steenwinkel, L.M. van der Zande, H.L. Castricum, A. Blik, R.W. van den Brink and G.D. Elzinga, Submitted for publication in Chemical Engineering Science, 2003.

Abstract

In dit rapport worden de werkzaamheden beschreven die zijn uitgevoerd binnen het project *Microgolf regeneratie van roetfilters voor Dieselmotoren*, waarbij de nadruk gelegd wordt op het ontwikkelen van de coating die wordt aangebracht op het filtermateriaal. Enkele aspecten die behandeld worden zijn: de samenstelling van de suspensie, de grootte van de katalysatordeeltjes in de suspensie, de verdeling van de coating na aanbrengen op het filtermateriaal, de hechting van de coating en de temperatuurschok bestendigheid van de coating. Het resultaat van alle experimenten is een coatprocedure die een goed hechtende laag oplevert die ook temperatuurschok bestendig is. De verdeling van de katalysator is nog niet helemaal optimaal maar voor de verkennende regeneratie experimenten, die vervolgens zijn uitgevoerd, levert dit geen problemen op. Voor deze experimenten zijn enkele filters gecoat met katalysator om te onderzoeken wat het effect hiervan is op de opwarming in microgolf straling. Vervolgens is er getest wat het effect is van de katalysatorcoating op de verbranding van actieve kool (ter simulatie van roet). Uit deze experimenten is gebleken dat het principe goed werkt; het aanbrengen van de katalysator resulteert in een snelle, relatief homogene opwarming van het filter en de verbranding van actieve kool vindt nagenoeg volledig plaats zonder CO als bijproduct.

Keywords

Perovskiet, Microgolf, Coating, Diesel, Roet, Filter, Monoliet, Regenereren, Suspensie, CO

INHOUD

| | |
|--|----|
| LIJST VAN TABELLEN | 4 |
| LIJST VAN FIGUREN | 4 |
| 1. INLEIDING | 5 |
| 2. PRINCIPE | 7 |
| 3. KARAKTERISERING VAN DE UITGANGSMATERIALEN | 9 |
| 3.1 $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ | 9 |
| 3.2 Cordiëriet monoliet | 10 |
| 4. ONTWIKKELEN COATINGPROCEDURE | 11 |
| 4.1 Coatprocedure | 11 |
| 4.2 Suspensies | 11 |
| 4.3 Verdeling van de coating | 12 |
| 4.4 Calcinatie | 15 |
| 4.5 Zuur behandeling | 15 |
| 4.6 Thermische schok bestendigheid | 16 |
| 4.7 Coating van actieve kool | 19 |
| 5. MICROGOLF REGENERATIE EXPERIMENTEN | 21 |
| 5.1 Temperatuurverdeling | 21 |
| 5.2 Effect van de perovskiet coating op de roetverbranding | 23 |
| 5.3 Opschaling | 25 |
| 6. CONCLUSIES | 29 |

LIJST VAN TABELLEN

| | | |
|-----------|---|----|
| Tabel 1.1 | <i>Grenswaarden voor de emissie van roet deeltjes</i> | 5 |
| Tabel 4.1 | <i>Effect van een zuurbehandeling op de porositeit van het cordiëriet</i> | 15 |
| Tabel 5.1 | <i>Gegevens van prcom-4 en 6 en de instellingen van de microgolf regeneratie experimenten</i> | 21 |

LIJST VAN FIGUREN

| | | |
|------------|--|----|
| Figuur 2.1 | <i>Werkking van een wall-flow filter</i> | 7 |
| Figuur 2.2 | <i>Regeneratieprincipe van roetfilters met behulp van microgolf straling.</i> | 7 |
| Figuur 2.3 | <i>Effect van de aanwezigheid van een microgolf absorberende coating op de regeneratie van een roetfilter</i> | 8 |
| Figuur 3.1 | <i>As received perovskietpoeder met duidelijk aanwezig de grote agglomeraten.</i> | 9 |
| Figuur 3.2 | <i>Com-9, deeltjes fijngemalen met de Dispermat, linksboven is een stuk van de drager te zien</i> | 10 |
| Figuur 3.3 | <i>Com-12, onbewerkt cordiëriet sample</i> | 10 |
| Figuur 4.1 | <i>Effect van de perovskietbelading op de opwarming in microgolf straling</i> | 12 |
| Figuur 4.2 | <i>Monoliet na twee keer coaten met perovskiet. Opnames genomen in het midden van het sample, in de lengterichting van de kanalen</i> | 13 |
| Figuur 4.3 | <i>Porievolumes van een kaal cordiëriet sample en een met perovskiet gecoat sample</i> | 13 |
| Figuur 4.4 | <i>Opname loodrecht op de wand van een kanaal, bedekkingsgraad slechts 50%</i> | 14 |
| Figuur 4.5 | <i>Monoliet na twee keer coaten met voorbevochtiging met demi water</i> | 14 |
| Figuur 4.6 | <i>Schema van de thermo-shock proef opstelling</i> | 16 |
| Figuur 4.7 | <i>SEM opnames van sample com-32, voor en na 600 cycli van 120 naar 580°C</i> | 17 |
| Figuur 4.8 | <i>SEM opnames van sample com-37, voor en na 600 cycli van 120 naar 580°C</i> | 18 |
| Figuur 5.1 | <i>SEM opname van de binnenkant van sample prcom-4. Rechts staat een opname van een vergelijkbaar sample zonder microgolf regeneratie.</i> | 22 |
| Figuur 5.2 | <i>SEM opname de binnenkant van prcom-4. Aan de linkerkant is de coating vrij dun terwijl deze aan de rechterkant dikker is (in de buurt van een hoek van een kanaal)</i> | 22 |
| Figuur 5.3 | <i>Uiteinde van prcom-6 aan de kant van de optische fiber. Donker is koolstof en licht is perovskiet. Duidelijk te zien is dat een deel van de coating van de drager losgeraakt is</i> | 23 |
| Figuur 5.4 | <i>Magnetron vermogen en temperatuur behorende bij de regeneratie van monoliet 1, waarop alleen actieve kool is aangebracht</i> | 24 |
| Figuur 5.5 | <i>Magnetron vermogen en temperatuur behorende bij de regeneratie van monoliet 2, waarop zowel perovskiet als actieve kool is aangebracht</i> | 24 |
| Figuur 5.6 | <i>Uitlaatgas analyse van monoliet 1 en 2 tijdens de regeneratie experimenten</i> | 25 |
| Figuur 5.7 | <i>De multimode cavity met de kwarts houder en daarin een monoliet van 4x4 cm</i> | 26 |
| Figuur 5.8 | <i>Temperatuurprofielen van monoliet 3 (links, alleen kool) en 4 (rechts, perovskiet en kool) aan het eind van de magnetron opwarming</i> | 26 |
| Figuur 5.9 | <i>Het temperatuurverschil tussen de warmste en koudste punten op monolieten 3 en 4</i> | 27 |

1. INLEIDING

Dieselmotoren worden op steeds grotere schaal toegepast. Een niet te onderschatten voordeel van dit type motoren ten opzichte van benzinemotoren is het, tot ongeveer 6%, hogere energetisch rendement. Een nadeel van Diesel motoren is echter de emissie van roetdeeltjes. Het is bekend dat deze roetdeeltjes kankerverwekkend zijn. Het gevolg daarvan is dat in hoog tempo de EG emissie normen voor de uitstoot van roetdeeltjes verlaagd worden tot 20% van de huidige grenswaarden (Tabel 1.1).

Tabel 1.1 *Grenswaarden voor de emissie van roet deeltjes*

| Jaar | Norm | Grenswaarde |
|------|--------|-------------|
| 1997 | Euro-2 | 0.15 g/kWh |
| 2000 | Euro-3 | 0.10 g/kWh |
| 2005 | Euro-4 | 0.02 g/kWh |
| 2008 | Euro-5 | 0.02 g/kWh |

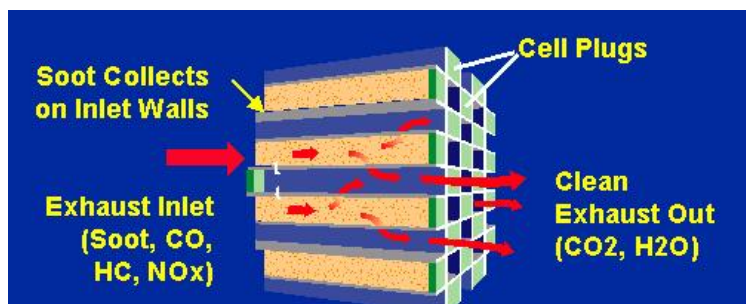
Hoewel er diverse technologieën bestaan voor roetemissiereductie zijn de meesten behept met ernstige nadelen, zoals een verhoogde NO_x-uitstoot, een lager motorrendement, uitstoting van nieuwe verontreinigende oxides via brandstofadditieven, een hoog energieverbruik, toepassing van ingewikkelde meertraps katalytische processen of een ongewenste beïnvloeding van de motorbedrijf. Gezien de grote maatschappelijke en economische afhankelijkheid van Diesel motoren, en het grote ecologische belang om het hoge energetische rendement van Diesels te kunnen blijven benutten, is de ontwikkeling van een technologie waarmee de roetemissie sterk teruggedrongen kan worden zeer urgent.

Bestaande roetfilters zijn goed in staat om de roetdeeltjes uit het uitlaatgas op te vangen, maar het kernprobleem hierbij is het in bedrijf schoonhouden (regenereren) van het filter. De verbranding van roet vindt onder standaardcondities plaats bij temperaturen rond 600°C, terwijl de temperatuur van het filter in het uitlaatkanaal tijdens bedrijf tussen 200 en 300°C ligt. Het huidige project heeft als doel een nieuw principe te ontwikkelen voor de regeneratie van roetfilters. Hierbij wordt gebruik gemaakt van het gegeven dat specifieke vaste stoffen in een diëlectrisch veld uiterst efficiënt zijn te verhitten waardoor het mogelijk is het roet van het filter af te branden. Door deze materialen als coating af te zetten op een roetfilter kunnen roetdeeltjes tijdens bedrijf van de motor, via periodieke blootstelling aan microgolf straling, middels verbranding worden verwijderd. De methode heeft dus een mogelijk energetisch nadelig effect maar doordat de aangebrachte coating gericht wordt verhit zal de energieconsumptie vermoedelijk relatief laag zijn. Het voordeel van deze wijze van regenereren is dat geen hulpstoffen worden gebruikt, dat geen emissie van bijproducten plaatsvindt, en dat het filtersysteem volledig onafhankelijk opereert van de wijze waarop de motor wordt bedreven.

Het werk voor het huidige project is uitgevoerd in een samenwerking tussen de Universiteit van Amsterdam, Colpitt bv en ECN. Het microgolf gevoelige materiaal is in een eerder project door de UvA ontwikkeld. Het huidige project is gecoördineerd door de UvA, waar veel testwerkzaamheden zijn uitgevoerd aan de met microgolf absorberend materiaal gecoate monolieten. Colpitt BV is een bedrijf dat gespecialiseerd is in het ontwikkelen en maken van magnetron toepassingen voor de industrie. In dit project heeft Colpitt BV de microgolf applicator ontwikkeld waarmee de experimenten zijn uitgevoerd. ECN heeft zich beziggehouden met het ontwikkelen van een coatingprocedure en structurele karakterisering van de verschillende materialen en de gecoate samples.

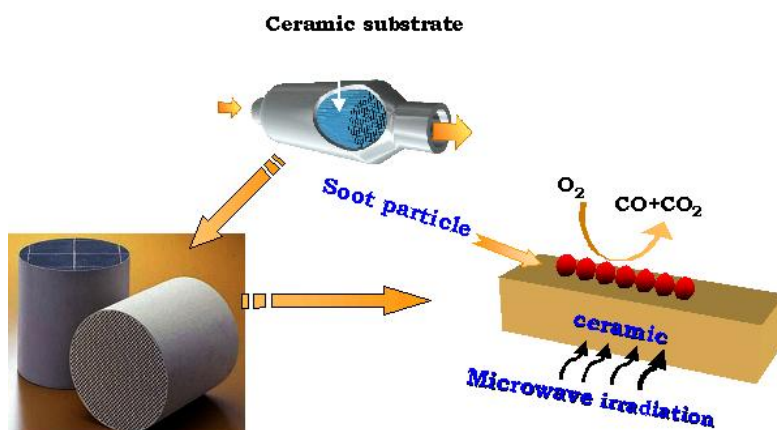
2. PRINCIPE

Voor roetfilters worden in het algemeen keramische wall-flow monolieten gebruikt met een hoge porositeit. De helft van de kanalen aan de kant van de gas inlaat zijn afgesloten en de andere helft van de kanalen zijn juist aan de andere kant afgesloten. Zodoende kan het uitlaatgas met roetdeeltjes via een beperkt aantal kanalen het filter binnendringen en wordt vervolgens gedwongen om door de poriën naar aanliggende kanalen te stromen. Hierbij blijven de roetdeeltjes achter in de poriën van het monoliet (Figuur 2.1). Na verloop van tijd raken de poriën verstopt met roet waardoor er drukopbouw optreedt.



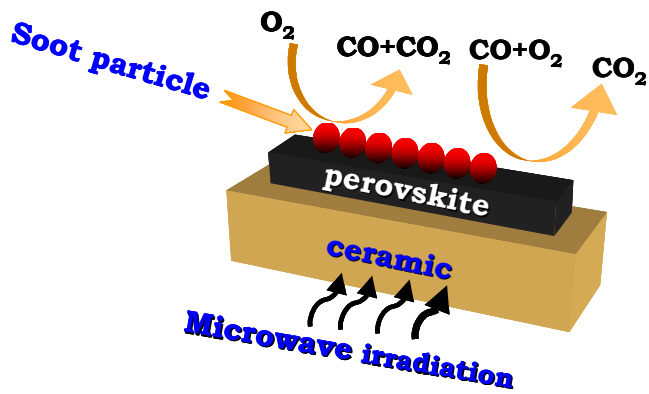
Figuur 2.1 *Werking van een wall-flow filter*

Als de drukopbouw te groot wordt kan het filter geregenereerd worden met behulp van microgolflstraling zoals staat afgebeeld in Figuur 2.2. Koolstof is in beperkte mate microgolfl absorberend waardoor het mogelijk is om tenminste een deel van het roet te verbranden. Doordat koolstof slechts beperkt microgolfl absorberend is zal niet alle roet verwijderd worden. Op een bepaald moment is er te weinig koolstof aanwezig om de benodigde temperatuur voor de verbranding te kunnen handhaven waardoor er altijd een restant koolstof op het filter achterblijft. Bovendien wordt verwacht dat er door onvolledige verbranding een grote hoeveelheid CO ontstaat, wat ongewenst is in verband met de steeds strengere milieunormen.



Figuur 2.2 *Regeneratieprincipe van roetfilters met behulp van microgolfl straling.*

Door op het keramische filter een laag aan te brengen van een sterk microgolf absorberend materiaal is het mogelijk om een goede opwarming te krijgen waardoor alle roetdeeltjes verwijderd worden (Figuur 2.3). In het huidige project is als microgolf absorberend materiaal gebruik gemaakt van de perovskiet $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$, welke in een eerder STW project ontwikkeld en gepatenteerd is door de UvA. Dit materiaal is thermisch stabiel en is naast het feit dat het goed opwarmbaar is in microgolf straling ook katalytisch actief in de oxidatie van CO tot CO_2 waardoor de uitstoot van CO beperkt wordt.



Figuur 2.3 *Effect van de aanwezigheid van een microgolf absorberende coating op de regeneratie van een roetfilter*

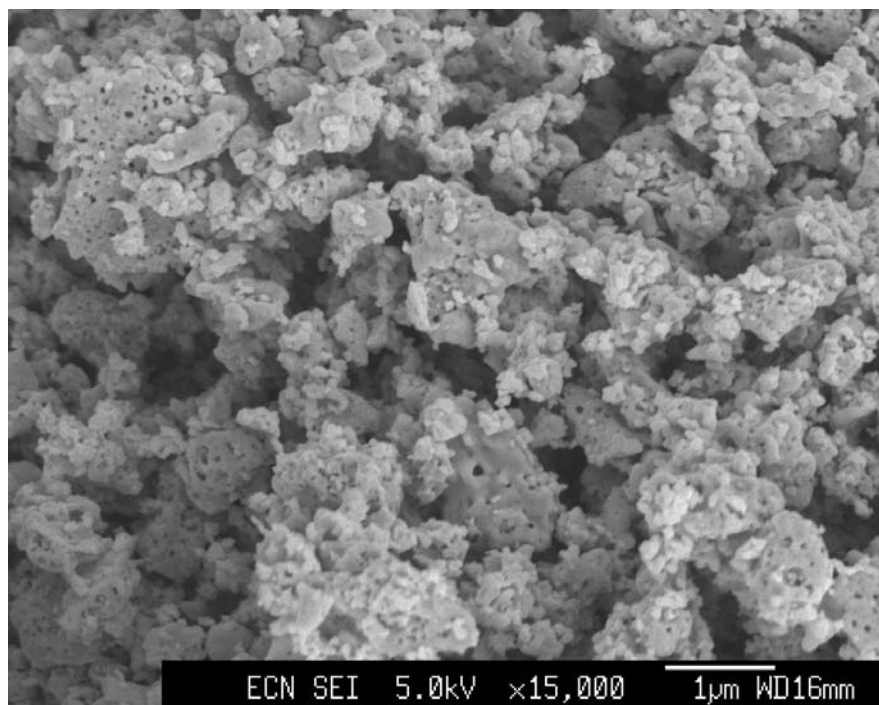
3. KARAKTERISERING VAN DE UITGANGSMATERIALEN

Voordat er een begin gemaakt is met het ontwikkelen van de coatprocedure zijn de uitgangsmaterialen gekarakteriseerd.

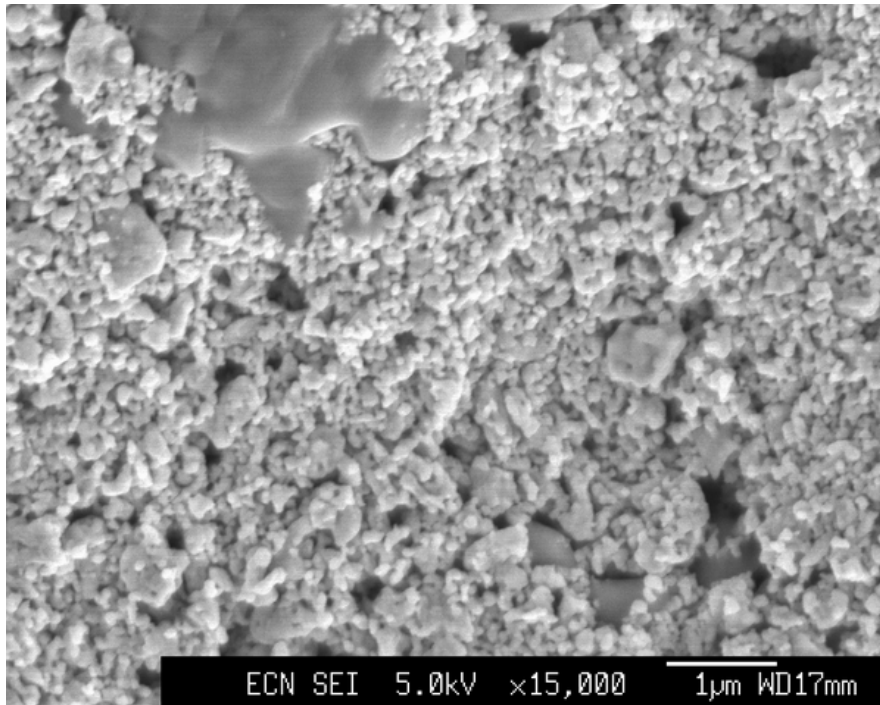
3.1 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$

Uit XRD-analyse van het perovskietpoeder blijkt dat dit bestaat uit een LaMnO_{3+x} fase en kubisch CeO_2 . Het lijkt er dus op dat het cerium niet (volledig) opgenomen is in het rooster van de perovskiet maar dat het als een aparte fase aanwezig is. De interactie tussen de cordieriet drager en de perovskiet is onderzocht met hoge temperatuur röntgendiffractie. Een mengsel van de poeders is hierbij in synthetische lucht verhit van kamertemperatuur tot 1000°C en het XRD patroon is hierbij continu gevolgd. Zoals verwacht bestaat het mengsel bij kamertemperatuur uit drie fasen, $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$, LaMnO_{3+x} and CeO_2 . Geen van deze componenten verdwijnt bij hoge temperatuur, alleen de perovskietfase veranderde van een rhomboëdrische naar een orthorhombische structuur. Deze overgang start bij ongeveer 300°C . Na afkoelen tot kamertemperatuur waren alle componenten beter kristallijn dan voor de hoge temperatuur meting, bovendien werd de perovskiet weer rhomboëdrisch. Uit deze meting kan dus de conclusie getrokken worden dat er geen waarneembare reactie heeft plaatsgevonden tussen de perovskiet en de drager.

SEM foto's van de perovskiet tonen dat het poeder voornamelijk bestaat uit primaire deeltjes van ongeveer 100 nm, en agglomeraten van ongeveer 1 tot 5 μm , zie Figuur 3.1. Dit is ook bevestigd met metingen van de deeltjesgrootteverdeling. Om een meer gelijke deeltjesgrootteverdeling te krijgen zijn de deeltjes van sommige suspensies intensief gemalen. Het resultaat is te zien in Figuur 3.2.



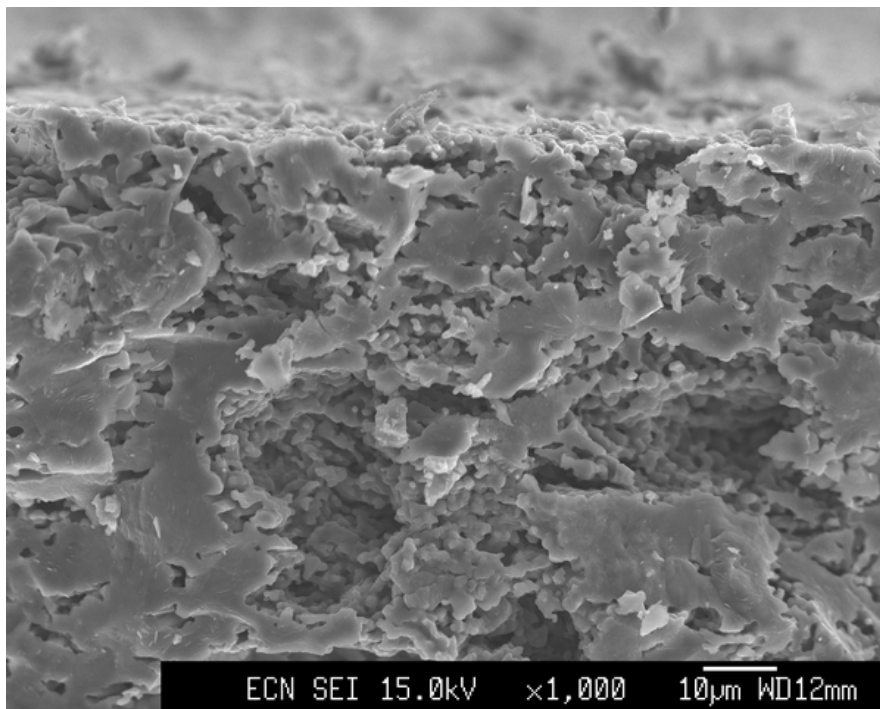
Figuur 3.1 *As received perovskietpoeder met duidelijk aanwezig de grote agglomeraten.*



Figuur 3.2 *Com-9, deeltjes fijngemalen met de Dispermat, linksboven is een stuk van de drager te zien*

3.2 Cordiëriet monoliet

De grote porositeit van de monoliet drager is weergegeven in Figuur 3.3. Met Hg-porosimetrie is de porositeit van de *as received* drager gemeten en deze ligt rond 23%.



Figuur 3.3 *Com-12, onbewerkt cordiëriet sample*

4. ONTWIKKELEN COATINGPROCEDURE

4.1 Coatprocedure

Het coaten van *wall-flow* filters is een moeilijk proces omdat de kanalen niet open zijn. Bovendien is dit type filter vrijwel niet verkrijgbaar in het kleine formaat dat in de testopstelling van de UvA gebruikt wordt. In dit Kiem-project is gekozen voor *flow-through* filters, waarbij de kanalen open zijn. Het coaten van de monolieten gebeurt door middel van dipcoaten in een suspensie. Hierbij wordt het sample gedurende een minuut in de suspensie ondergedompeld en vervolgens wordt het sample rustig uit de suspensie getrokken. De kanalen van het monoliet zijn dan volledig gevuld met suspensie. Vervolgens wordt de overtollige suspensie verwijderd door te deppen op een tissue. Drogen van het sample gebeurt bij kamertemperatuur en na drogen wordt het sample gecalcineerd om een goed hechtende coating te krijgen.

4.2 Suspensies

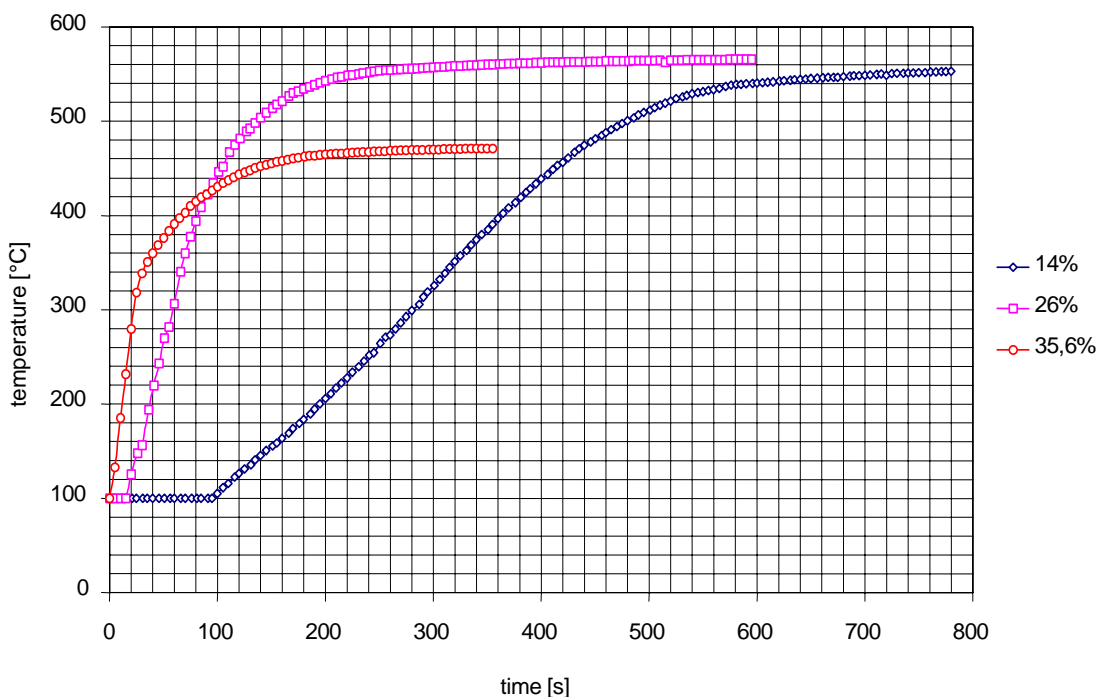
Een aantal kleine cordieriet ($\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$) samples zijn gecoat met verschillende suspensies van $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$. Deze experimenten zijn uitgevoerd om de perovskietbelading op de drager te variëren en tegelijkertijd de hechting van de coating te verbeteren.

De eerste suspensie heeft een perovskietgehalte van 37 wt% en er is 2.1 wt% Dolapix CE 64 toegevoegd om de deeltjes goed te laten dispergeren in het water. Een enkele coatstap met deze suspensie levert een perovskietbelading op van ongeveer 11 wt%, waarbij de hechting matig is. Langer malen van de suspensie geeft slechts een iets hogere belading van 12 wt%. De hechting is door het extra malen wel duidelijk beter geworden.

Aan bovenstaande suspensie is vervolgens extra perovskietpoeder toegevoegd zodat het vaste stof gehalte op 40 wt% uitkomt. Het resultaat hiervan is dat perovskietbelading van een gecoat sample iets toeneemt tot 12.5 wt%. De hechting wordt echter negatief beïnvloed door de hogere belading. Vervolgens is het vaste stof gehalte van de suspensie verder verhoogd tot 47 wt%. De belading van een gecoat sample neemt hierdoor toe tot 17 wt%.

Uit bovenstaande blijkt dat het vaste stof gehalte van de suspensie vrij hoog moet zijn om een goede perovskietbelading te krijgen. Daarnaast blijkt dat de hechting van de coating afneemt met toenemende belading.

Verkennde opwarmexperimenten in microgolfstraling (zie Figuur 4.1) hebben aangetoond dat de opwarming met een belading van 14 wt% perovskiet te langzaam gaat. Een hoge belading van 36 wt% geeft wel een snelle opwarming maar de maximum temperatuur die gehaald wordt is te laag. Het optimum ligt rond 26 wt% waar een snelle opwarming gecombineerd wordt met een hoge maximum temperatuur. Het vaste stof gehalte van de suspensie zal dus nog verder verhoogd moeten worden.



Figuur 4.1 *Effect van de perovskietbelading op de opwarming in microgolf straling*

Vervolgens werd een suspensie bereid met een vaste stof gehalte van 50 wt% waaraan 0.8 wt% Dolapix CE 64 is toegevoegd. Coaten met deze suspensie levert een belading op van 15-17 wt% en de hechting is goed. Na twee keer coaten wordt de gewenste belading van 25-30 wt% bereikt. Uiteindelijk wordt nog geprobeerd om het vaste-stofgehalte verder te verhogen met als doel in één keer op de gewenste belading uit te komen. Een suspensie met 60 wt% vaste stof levert een uiteindelijke belading op van 18-23 wt%. Dit ligt nog onder de gewenste 25-30 wt% en bovendien is de suspensie erg visceus waardoor het coaten bemoeilijkt wordt met als resultaat een inhomogene coating en een sterke spreiding in de uiteindelijke belading.

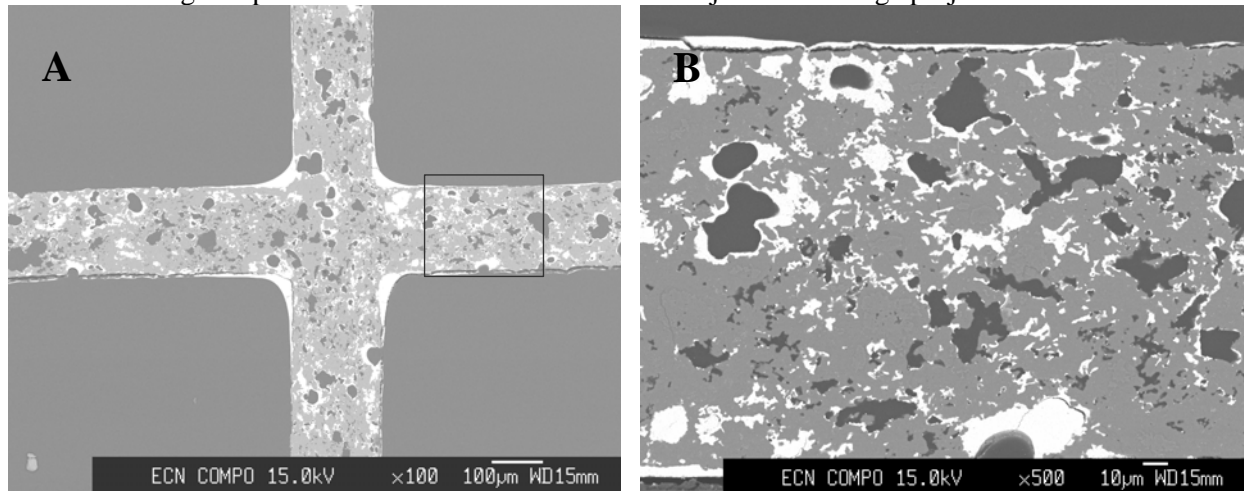
Gezien de bovenstaande resultaten is er gekozen om de rest van de experimenten te doen met een suspensie met 50 wt% perovskiet en 0.8 wt%. Om de gewenste belading te krijgen is het nodig dat de samples twee keer gecoat worden.

4.3 Verdeling van de coating

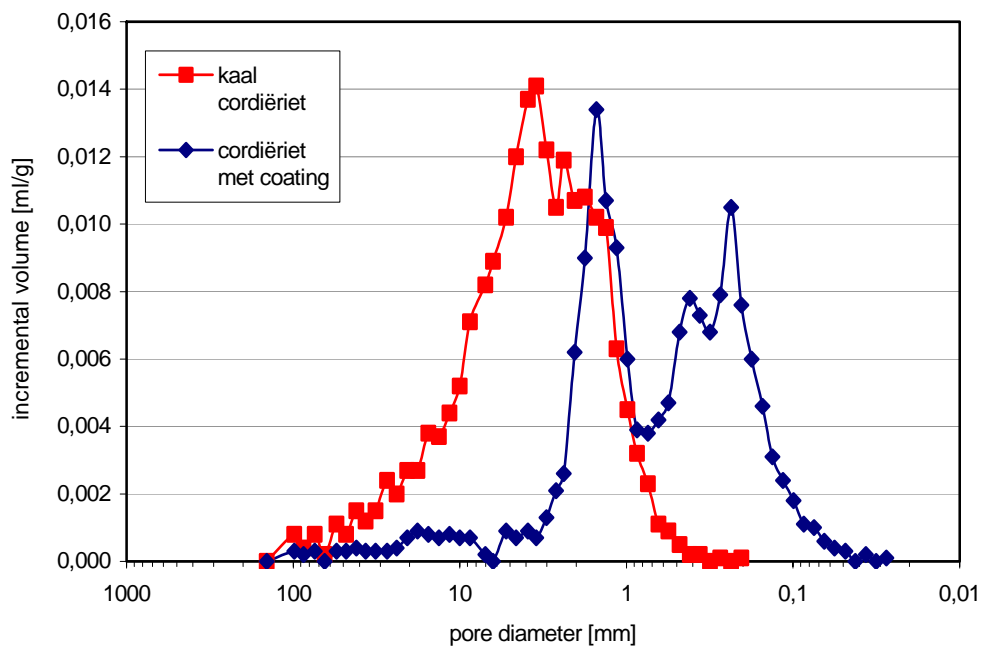
Naast een goede perovskietbelading is ook de verdeling van de perovskiet over het cordieriet van belang. Gestreefd wordt om een homogene verdeling te krijgen om mogelijke hotspots te voorkomen. Bovendien mogen de poriën niet verstopt raken omdat dit de filterwerking nadelig beïnvloedt. Van een aantal samples is met SEM analyse de verdeling bepaald.

Het eerste sample (Figuur 4.2) is twee keer gecoat en heeft een perovskietbelading van 34 wt%. Op de SEM opnames is goed te zien dat een groot deel van de perovskiet zich ophoopt in de hoeken van de kanalen. Daarnaast is ook een aanzienlijk deel van de perovskiet in de poriën van het monoliet terechtgekomen. In Figuur 4.3 staan de resultaten weergegeven van kwik-porosimetrie metingen aan een kaal cordieriet sample en een met perovskiet gecoat sample. Duidelijk is te zien dat het kale sample veel grote poriën ($>3 \mu\text{m}$) heeft terwijl deze bij het sample met perovskiet blijkbaar opgevuld zijn. Ook wordt er bij het sample met perovskiet nog een extra piek waargenomen rond $0.2\text{-}0.3 \mu\text{m}$. Deze is waarschijnlijk afkomstig van de porositeit van de perovskiet zelf. Wat uiteindelijk het effect zal zijn van het gedeeltelijk opvullen van de poriën op de filterwerking is niet bekend.

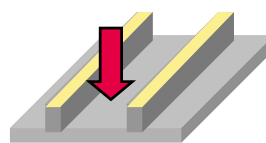
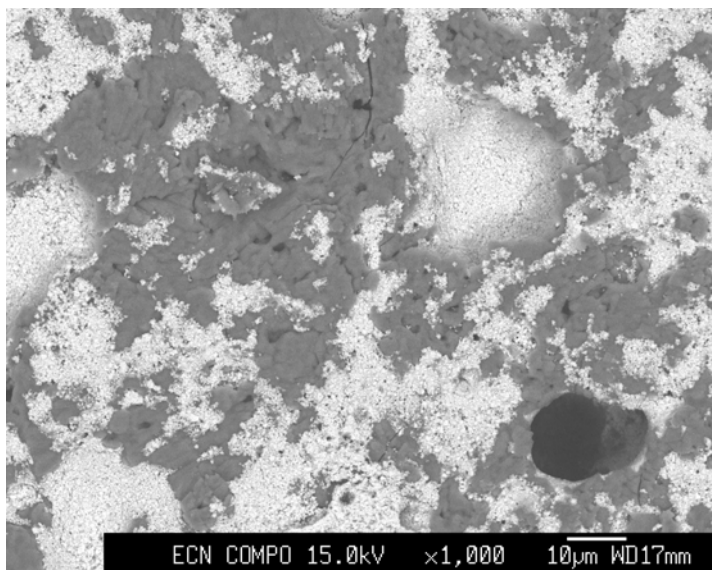
Figuur 4.4 geeft een goed beeld van de bedekking van het drageroppervlak. Deze opname is loodrecht op de wand van een kanaal genomen zodat duidelijk te zien is dat de bedekkingsgraad slechts ongeveer 50% bedraagt. Belangrijk hierbij is wat de effecten zijn op de verwarmingseffectiviteit, de roetverbranding en op de CO oxidatie maar deze factoren zijn in het huidige project niet onderzocht.



Figuur 4.2 *Monoliet na twee keer coaten met perovskiet. Opnames genomen in het midden van het sample, in de lengterichting van de kanalen*

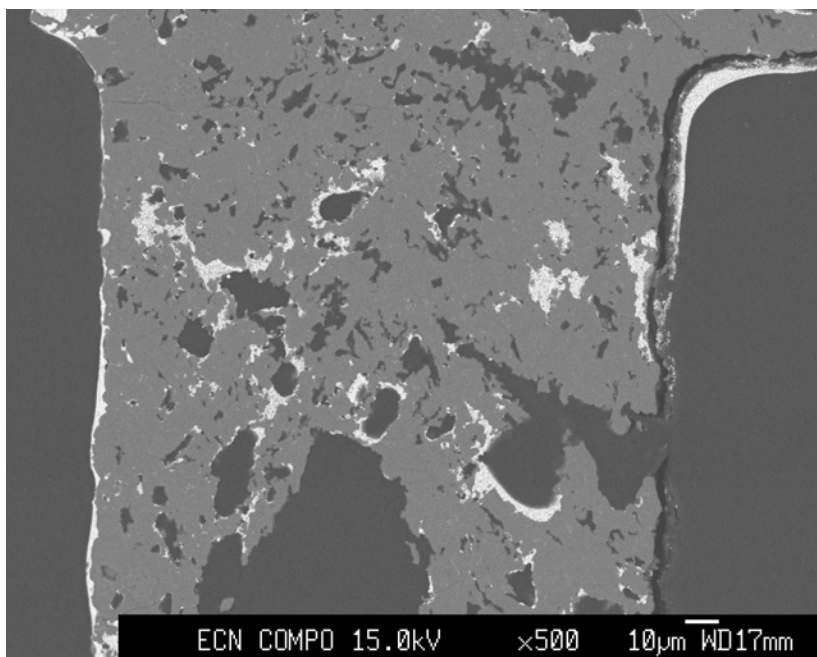


Figuur 4.3 *Porievolumes van een kaal cordieriet sample en een met perovskiet gecoat sample*



Figuur 4.4 *Opname loodrecht op de wand van een kanaal, bedekkingsgraad slechts 50%*

Om de hoeveelheid perovskiet in de poriën te verminderen is een ander sample voorbevochtigd met demiwater vlak voordat de perovskietcoating is aangebracht. Het effect hiervan is dat er inderdaad minder perovskiet in de poriën binnendringt (zie Figuur 4.5) maar dat de uiteindelijke perovskietbelasting afneemt tot slechts 8.2 wt%. Dit is zo ver van het optimum van 26 wt% dat er niet verder geprobeerd is om via voorbevochtiging de hoeveelheid perovskiet in de poriën te verminderen.



Figuur 4.5 *Monoliet na twee keer coaten met voorbevochtiging met demi water*

4.4 Calcinatie

Alle samples zijn gecalcineerd in lucht met een opwarm- en afkoelsnelheid van $2^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en zijn vervolgens 2 uur op temperatuur gehouden. Een belangrijke factor voor de uiteindelijke hechting van de coating is de calcinatietemperatuur. Een aantal samples is na coating met de perovskiet gecalcineerd bij 800, 850 en 900°C . Bij geen van deze samples heeft de coating de neiging om los te laten van de ondergrond, maar het sample dat gecalcineerd is bij 800°C geeft wel duidelijk wat meer af bij het hanteren. De samples die bij 850 en 900°C gecalcineerd zijn geven allebei niet of nauwelijks af.

Voor de verbranding van roetdeeltjes is het specifiek oppervlak van de katalysator niet van groot belang omdat de coating alleen dient om het roet op te warmen. De katalytische activiteit van de perovskiet voor de oxidatie van CO tot CO_2 is waarschijnlijk wel afhankelijk van het specifieke oppervlak van de katalysator. Omdat bij perovskieten een hoge calcinatietemperatuur leidt tot een verlaging van het specifiek oppervlak is er voor gekozen om de calcinatietemperatuur op 850°C te houden.

De hiervoor genoemde experimenten gelden voor de uiteindelijk coating waarbij de perovskiet belading op het sample rond 30 wt% ligt. Echter, de meeste samples zijn twee keer gecoat en na de eerste coating ook gecalcineerd. Omdat het belangrijk is dat de twee lagen perovskiet goed met elkaar hechten is de eerste coating bij een lagere temperatuur gecalcineerd zodat er nog enige sinteractiviteit over blijft om de twee lagen onderling met elkaar te verbinden. Bij 700°C blijkt er genoeg sintering van de coating te zijn zodat deze goed blijft zitten tijdens het opnieuw onderdompelen in een waterige suspensie. Dit is getest door een sample na calcinatie bij 700°C te wegen en vervolgens enige tijd in demi water weg te zetten. Na opnieuw drogen en wegen van het sample is er geen massaverschil waargenomen waaruit geconcludeerd kan worden dat de coating goed genoeg hecht voor het aanbrengen van een tweede coating.

4.5 Zuur behandeling

Het verhogen van de porositeit van het cordiëriet is een bekende methode (4) om een hoger belading van de katalysator te krijgen. Een eenvoudige methode hiervoor is een behandeling in 1 M HNO_3 oplossing bij 80°C

In Tabel 4.1 staan drie samples weergegeven die respectievelijk 4, 8 en 24 uur behandeld zijn volgens bovenstaande methode. Het blijkt dat de porositeit met slechts 1.8% toeneemt na een behandeling van 24 uur. Coaten met deze samples resulteert niet in een toegenomen perovskietbelading.

Tabel 4.1 *Effect van een zuurbehandeling op de porositeit van het cordiëriet*

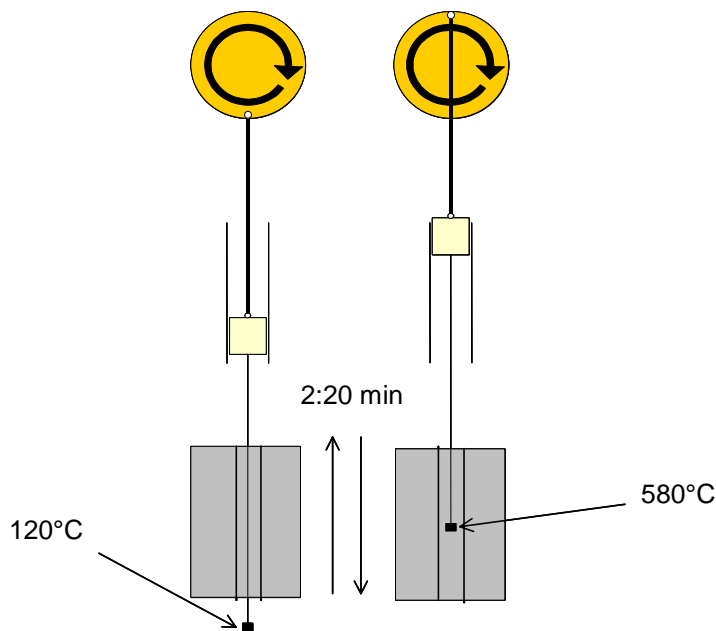
| sample | HNO_3 | T [$^{\circ}\text{C}$] | Tijd [uur] | porositeit [%] |
|--------|----------------|--------------------------|------------|----------------|
| com-14 | 1 M | 80 | 4 | 35,6 |
| com-18 | 1 M | 80 | 8 | 36,1 |
| com-20 | 1 M | 80 | 24 | 38,3 |

Gezien het kleine effect van de zuurbehandeling op de porositeit, en op de belading, is er besloten om er niet verder mee te gaan.

(4) 'Ceramic Honeycombs coated with zeolite Co-ZSM-5 for NO_x abatement'
Z.S. Rak, H.J. Veringa, ECN-RX--95-039, 1995.

4.6 Thermische schok bestendigheid

In de praktijk zal een roetfilter met grote regelmaat geregenereerd worden waarbij snelle temperatuur cycli worden doorlopen. Bekend is dat de thermische uitzettingscoëfficiënten van cordiëriet en de perovskiet behoorlijk uiteenlopen. Dit betekent dat er stress in de coating kan ontstaan waardoor deze kan scheuren, breken en uiteindelijk loskomen van de drager. Om te testen in welke mate de coating bestand is tegen thermische schokken is een opstelling gebouwd waarvan een schema is weergegeven in Figuur 4.6. Het samples hangt aan een draaiende schijf waarbij de draaibeweging wordt omgezet in een op- en neergaande beweging. Hieronder staat een verticale buisoven die op een constante temperatuur van 600°C is ingesteld. Met een complete cyclus van 140 sec wordt het sample heen en weer bewogen waarbij een T_{\max} bereikt wordt van 580°C en een T_{\min} van 120°C. De opwarm- en afkoelsnelheid bedraagt dus ruim 6°C/s.



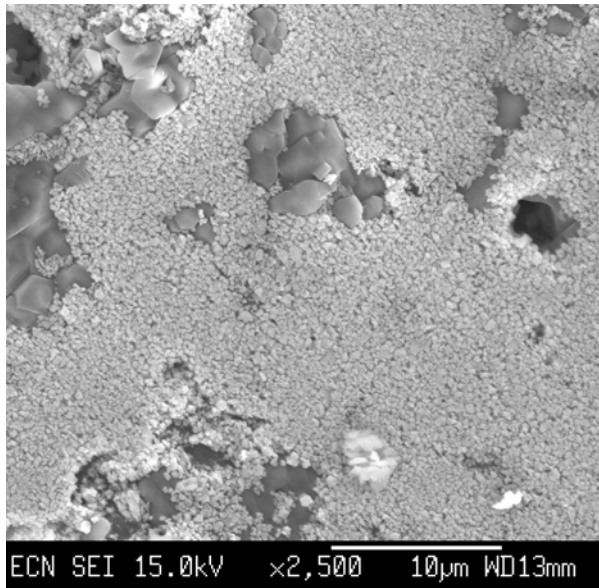
Figuur 4.6 Schema van de thermo-shock proef opstelling

Twee samples zijn volgens bovenstaande procedure onderworpen aan 600 cycli.

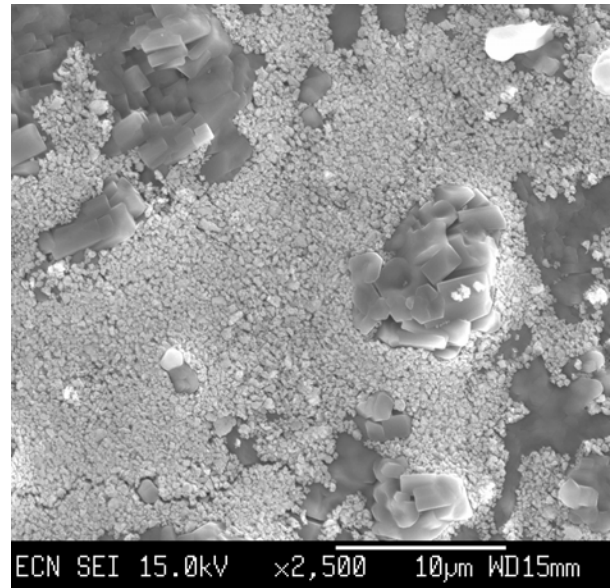
Sample com-32:

- * 1x gecoat na voorbevochtiging, gecalcineerd bij 850°C
- * Van het sample is van tevoren een klein stukje afgebroken dat dus niet de temperatuur behandeling heeft ondergaan.
- * Belading 5.4 wt%
- * Massa voor: 1.0287 g
- * Massa na: 1.0285 g

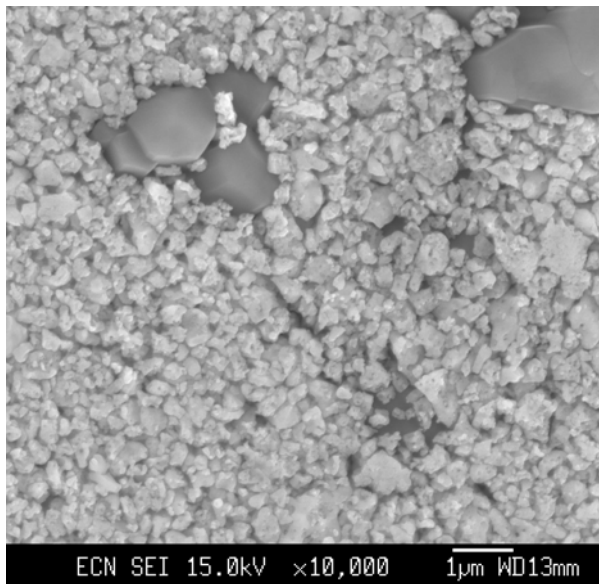
Uit de vier foto's (Figuur 4.7) kan worden waargenomen dat er geen effect is van de thermo shock op de perovskietcoating. Alle foto's zijn genomen vlak in de hoek van een kanaal. Vanwege de lage belading is dat namelijk de enige plaats waar perovskiet aanwezig is. In Figuur 4.7b is onder aan een grote scheur te zien maar deze zit ook in de cordiëriet drager. Mogelijk is deze scheur niet het gevolg van de temperatuurwisselingen maar van het afsnijden van het sample. De massa van het sample is door de thermische schok experimenten niet veranderd



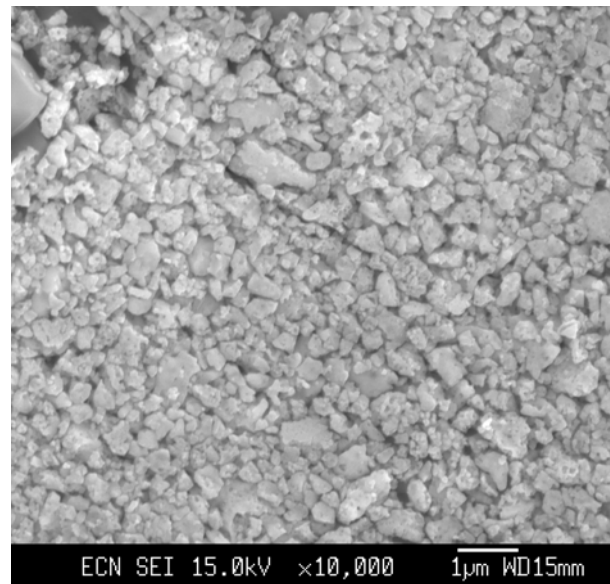
a. Zonder thermo shock, bij opstaande rand



b. Na thermo shock, bij opstaande rand



c. Zonder thermo shock, bij opstaande rand

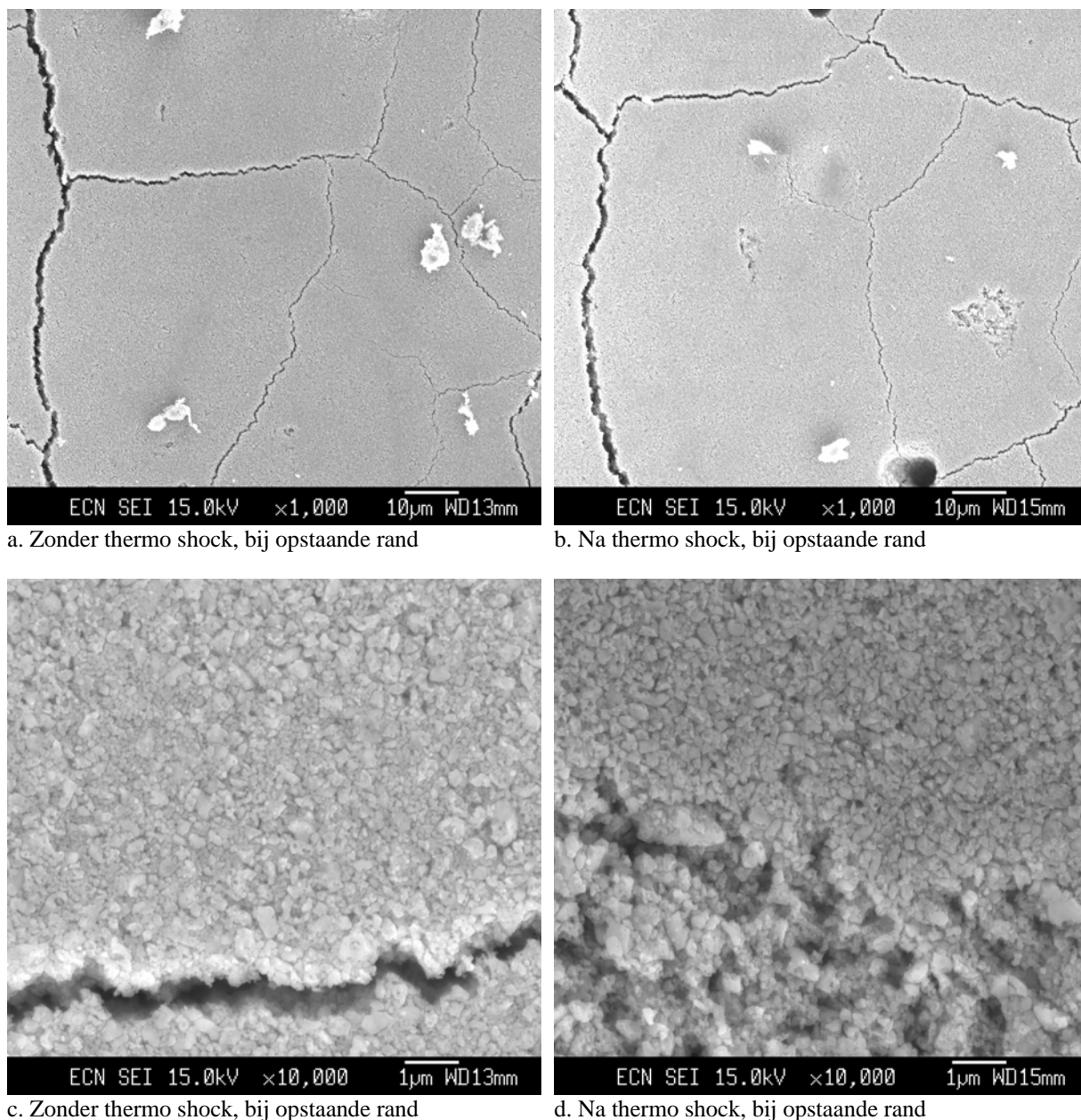


d. Na thermo shock, bij opstaande rand

Figuur 4.7 SEM opnames van sample com-32, voor en na 600 cycli van 120 naar 580°C

Sample com-37:

- * 2x gecoat zonder voorbevochtiging, gecalcineerd bij 900°C
- * Van het sample is van tevoren een klein stukje afgebroken dat dus niet de temperatuur behandeling heeft ondergaan.
- * Belading 34.6 wt%
- * Massa voor: 1.5079 g
- * Massa na: 1.5078 g



Figuur 4.8 SEM opnames van sample com-37, voor en na 600 cycli van 120 naar 580°C

Ook bij dit sample lijkt er geen verschil te zijn tussen voor en na de thermo-shockproef, zie Figuur 4.8a t/m d. In Figuur 4.8b is aan de rechterkant een stukje te zien waar de top van de coating eraf is. Later is dit ook bij een sample waargenomen die niet de thermo-shockproef heeft ondergaan waardoor het niet waarschijnlijk is dat de sterke temperatuurwisselingen hier de oorzaak van zijn.

Verder valt het op dat de coating er nu veel fijner uitziet (Figuur 4.8c en d) dan bij com-32 (Figuur 4.7c en d). Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt doordat de dunne coating homogeen opdroogt terwijl er bij de dikkere coating meer migratie van de kleine deeltjes naar het oppervlak plaatsvindt. De grotere dikte van de coating heeft ook tot gevolg dat tijdens de calcinatie scheuren ontstaan zoals goed te zien is in Figuur 4.8. Voor de hechting van de coating lijken deze scheuren geen nadelige invloed te hebben

4.7 Coating van actieve kool

Om de effectiviteit van de perovskiet te testen is een aantal samples om Diesel-roet te simuleren gecoat met actieve kool (Merck, 98 wt%). Hierbij was het van belang om de koolstof zo zuiver mogelijk te houden dus het gebruik van binders was niet gewenst. De gebruikte procedure bestaat uit het toevoegen van actieve kool aan demi water zodat het vaste stof gehalte op 17 wt% uitkomt. Na overnacht malen levert dit een suspensie op met een viscositeit die zo hoog is dat het nog net lukt om de samples ermee te coaten. De coating gebeurt weer door middel van dippen in de suspensie en het filter wordt daarna gedroogd bij kamertemperatuur. Er wordt geen calcinatie uitgevoerd. Het resultaat is een losse coating, die bij voorzichtig behandelen veel goed blijft zitten. De ontstane coating is erg volumineus waardoor dus een deel van de koolstof niet in aanraking komt met de perovskiet. Dit kan uiteraard de verbranding van de koolstof bemoeilijken.

5. MICROGOLF REGENERATIE EXPERIMENTEN

5.1 Temperatuurverdeling

Twee cordieriet samples zijn gecoat met perovskiet en actieve kool voor testexperimenten in de magnetronopstelling bij de UvA. De monolieten zijn cilindrisch met aan één van de uiteinden een gat waardoor het mogelijk is een optische fiber 'in' het sample te plaatsen. In Tabel 5.1 staan de gegevens van deze samples en de meetgegevens vermeld. De tests zijn uitgevoerd in een microgolf systeem (2.45 GHz, 1 kW) met een 18 mm kwartsbuis als monsterhouder. De kwartsbuis is loodrecht geplaatst op de richting van aanstraling.

Bij deze metingen wordt een temperatuur ingesteld en een maximale opwarmingssnelheid. Na het starten zal het vermogen zo geregeld worden dat er een snelle opwarming plaatsvindt zonder dat de maximale snelheid overschreden wordt. Na bereiken van de maximum temperatuur wordt het sample gedurende 1 uur op deze temperatuur gehouden.

Tabel 5.1 *Gegevens van prcom-4 en 6 en de instellingen van de microgolf regeneratie experimenten*

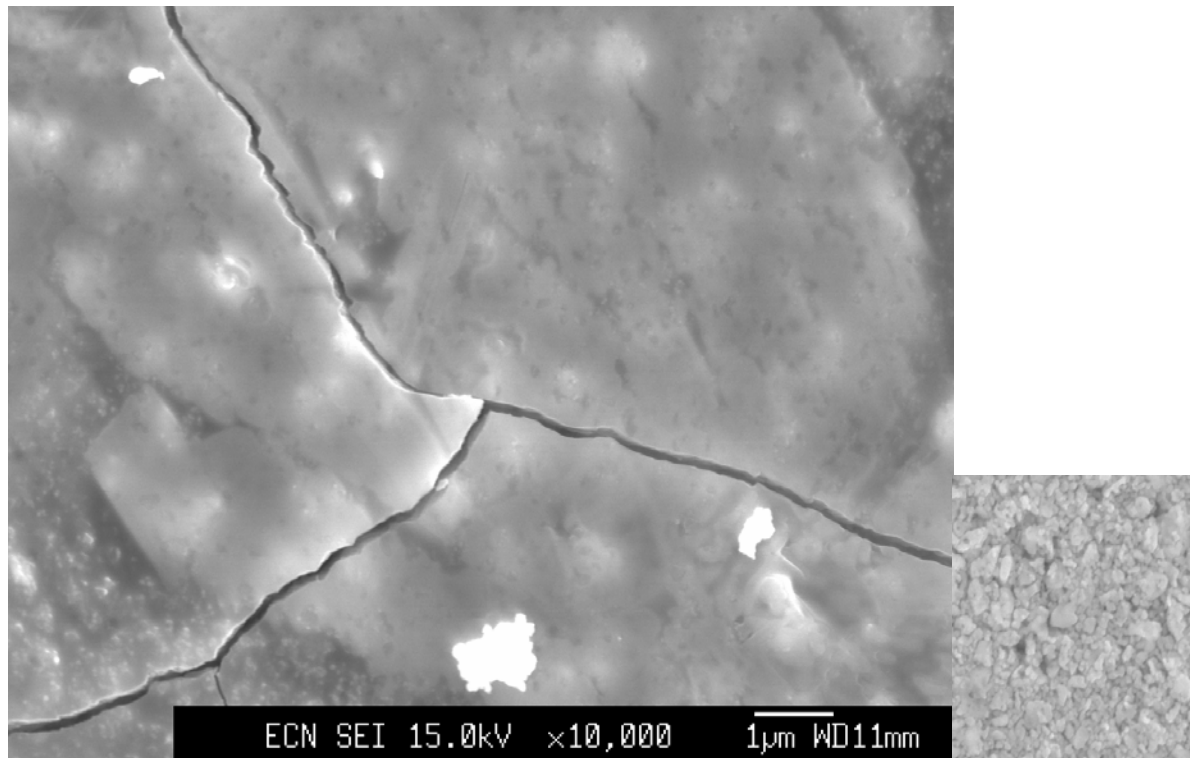
| Sample | prcom-4 | prcom-6 |
|--|----------------------------|----------------------------|
| Afmetingen (mm) | d = 15, h = 40 | d = 15, h = 40 |
| perovskietbelading (wt%) | 29 | 33 |
| Actieve kool belading (wt%) | 3.2 | 3 |
| Verbrandingstemperatuur (°C) | 600 | 750 |
| Max. opwarmingssnelheid (°Cmin ⁻¹) | 295 | 295 |
| Gas samenstelling | 5% O ₂ / 95% He | 5% O ₂ / 95% He |
| GHSV (h ⁻¹) | 5000 | 5000 |

De samples uit Tabel 5.1 zijn na de experimenten uitgebreid geanalyseerd met Scanning Electron Microscopy (SEM). Op het uiteinde van sample prcom-4 (aan de kant van de optische fiber) is na het experiment nog koolstof aanwezig, wat inhoudt dat de temperatuur daar niet hoog genoeg geweest is voor de verbranding tot CO₂. De binnenkant, halverwege het sample staat afgebeeld in Figuur 5.1. Hier wordt geen koolstof meer waargenomen, maar de coating is hier compleet dichtgesinterd waaruit geconcludeerd kan worden dat de temperatuur zeer hoog geweest is (geschat +/- 1200°C). In de rechtsonder bijgevoegde kleine SEM-opname is goed te zien hoe de coating hoort te zijn na calcinatie bij 850°C.

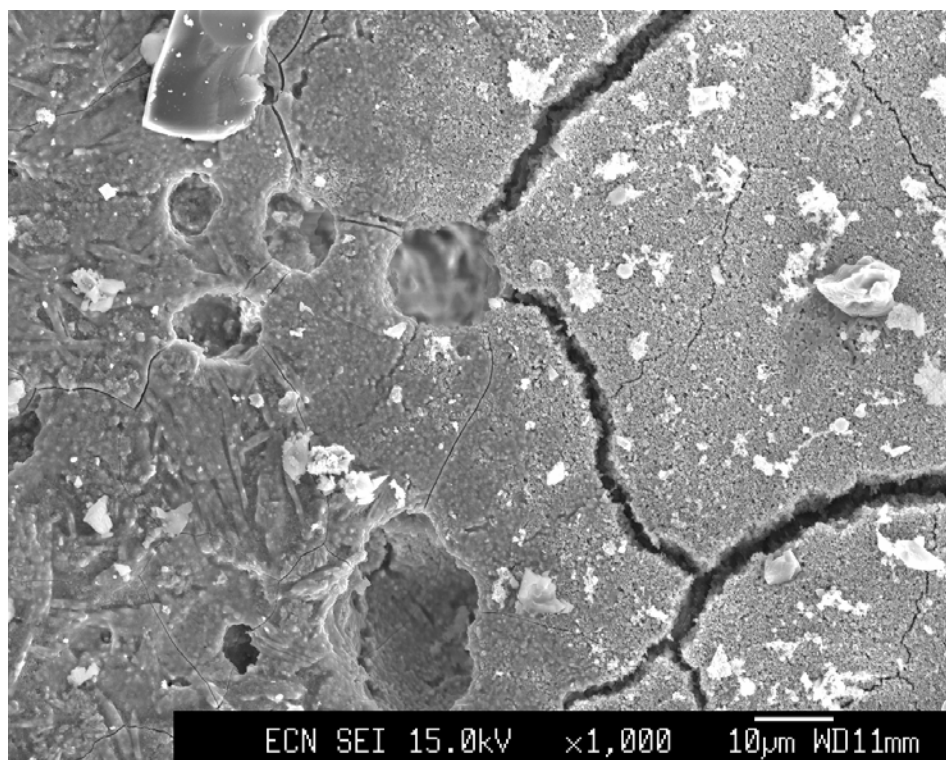
Er zijn twee oorzaken te bedenken voor het ontstaan van bovengenoemde hotspots, namelijk: een plaatselijk zeer sterke straling of een heftige verbranding van koolstof waarbij veel warmte gegenereerd wordt. Het lijkt aannemelijk dat in dit geval de koolstofverbranding de oorzaak is van het ontstaan van hotspots omdat vergelijkbare experimenten zonder koolstof geen sintering van de perovskietcoating tot gevolg hebben.

Figuur 5.2 is een opname die goed de overgang laat zien van een dunne coating (links) naar een dikke coating (rechts, in de buurt van een hoek van een kanaal). Blijkbaar sintert de dunne laag veel meer dan de dikke laag. De warmte die ontstaat door de verbranding van de koolstof wordt voor een groot deel opgenomen door de perovskietcoating. In het geval van de dunne laag is er maar weinig perovskiet aanwezig zodat de temperatuur sterk kan oplopen. Daar waar de laag dik is zal de warmte zich kunnen verspreiden over een grotere hoeveelheid perovskiet waardoor minder hoge temperaturen bereikt worden. Dit betekent dat er een goede balans moet worden gezocht tussen laagdikte en opwarmingssnelheid en uiteraard is het van belang dat de coating homogeen is. Hierbij moet ook rekening

gehouden worden met de het feit dat een te dikke laag resulteert in een lage maximum temperatuur en dat een te dunne laag tot gevolg heeft dat de opwarming langzaam verloopt (Figuur 4.1).



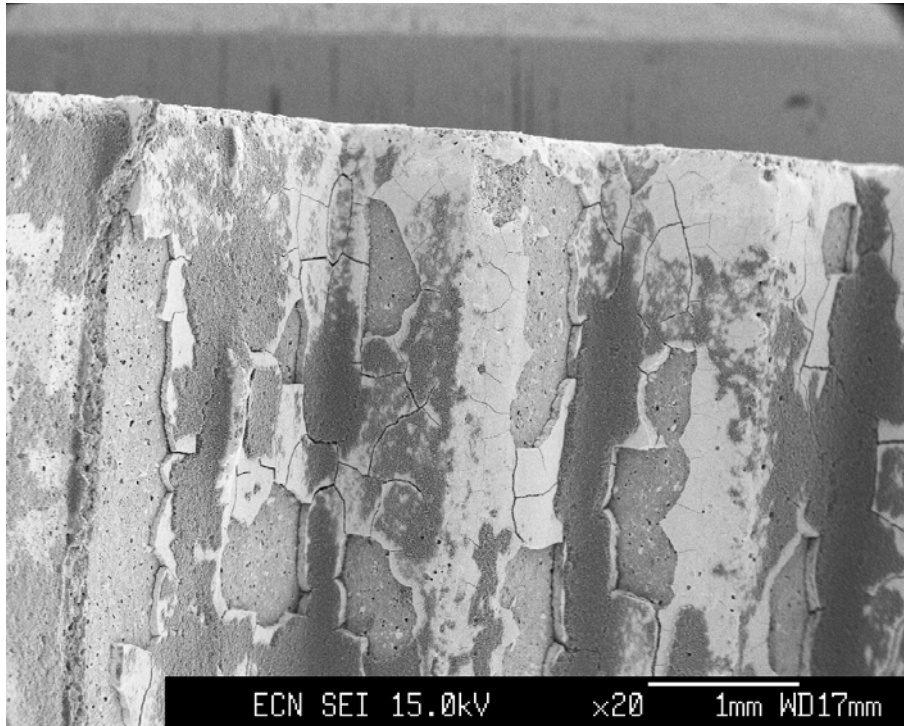
Figuur 5.1 SEM opname van de binnenkant van sample prcom-4. Rechts staat een opname van een vergelijkbaar sample zonder microgolf regeneratie.



Figuur 5.2 SEM opname de binnenkant van prcom-4. Aan de linkerkant is de coating vrij dun terwijl deze aan de rechterkant dikker is (in de buurt van een hoek van een kanaal)

Sample prcom-6, dat bij een hogere ingestelde temperatuur is opgewarmd, is op vergelijkbare wijze geanalyseerd. Opvallend genoeg wordt sintering zoals bij prcom-4 is nu niet waargenomen.

Op het sample is nauwelijks meer koolstof aanwezig behalve op het uiteinde aan de kant van de optische fiber; dit was ook het geval bij prcom-4. Waarschijnlijk wordt een deel van de warmte door de optische fiber opgenomen en afgevoerd zodat het sample zelf plaatselijk niet goed op temperatuur komt. Het uiteinde staat afgebeeld in Figuur 5.3.



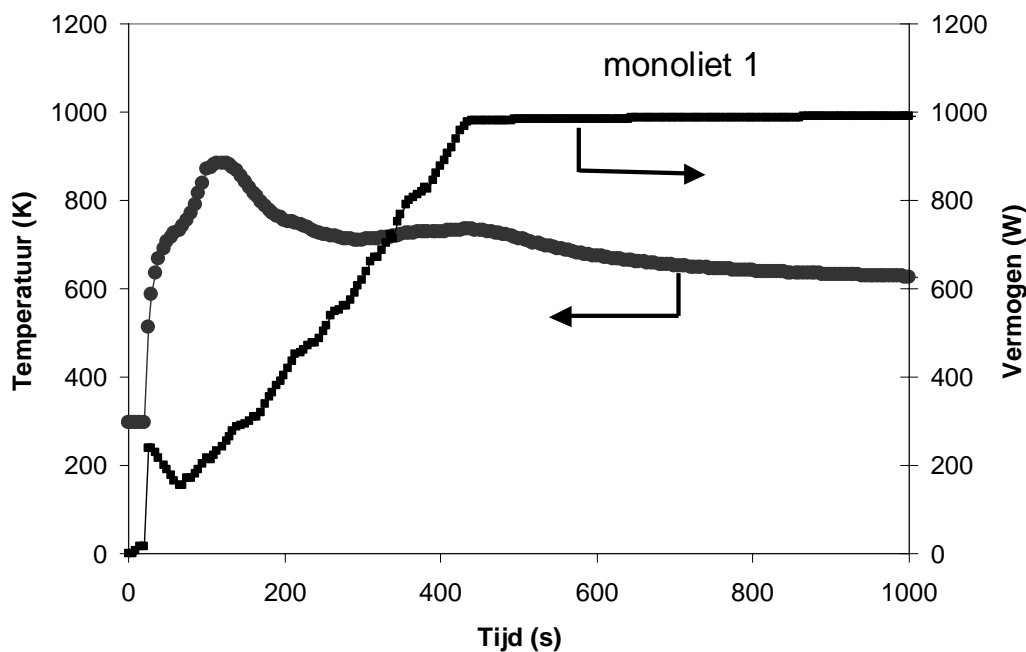
Figuur 5.3 Uiteinde van prcom-6 aan de kant van de optische fiber. Donker is koolstof en licht is perovskiet. Duidelijk te zien is dat een deel van de coating van de drager losgeraakt is

5.2 Effect van de perovskiet coating op de roetverbranding

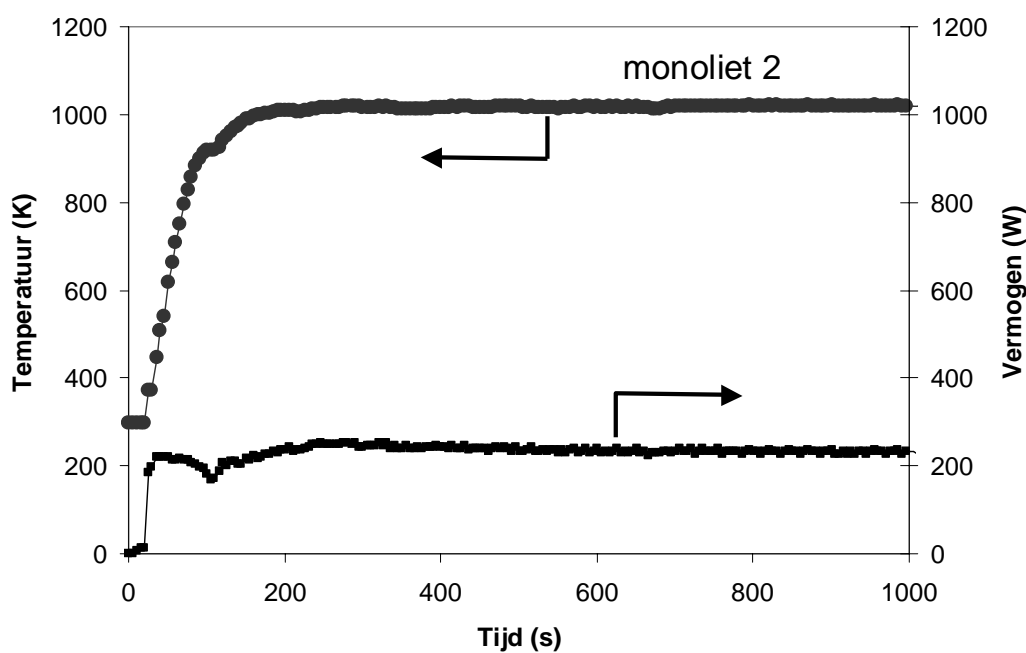
Om het effect van perovskiet op de roetverbranding te onderzoeken zijn er twee kleine monolieten gecoat. Monoliet 1 heeft alleen een coating van actieve kool (5.84 wt%) en op monoliet 2 is 36.4 wt% perovskiet aangebracht en 2.1 wt% actieve kool. Beide monsters zijn getest in de magnetronopstelling met de volgende instellingen:

| | |
|--------------------|-------------------------|
| Temperatuur: | 1073 K |
| GHSV: | 10700 hr ⁻¹ |
| Opwarmingsnelheid: | 295 Kmin ⁻¹ |
| Gas samenstelling: | 5% O ₂ in He |

Figuur 5.4 laat het resultaat zien van het monoliet waarop alleen koolstof is aangebracht. Bij het inschakelen van de magnetron warmt het monoliet snel op waarbij er, door de exotherme verbranding van de koolstof, even een piek bereikt wordt van 900 K. Vervolgens neemt de temperatuur af, zelfs bij toenemend vermogen van de magnetron. Uiteindelijk bereikt de magnetron een vermogen van 1000 W maar dit blijkt niet genoeg te zijn om de temperatuur van het monster op temperatuur te houden. Het monoliet met perovskietcoating gedraagt zich heel anders zoals te zien is in Figuur 5.5. Ook nu neemt de temperatuur snel toe op het moment dat het vermogen van de magnetron ingeschakeld wordt. De maximum temperatuur van 1023 K wordt snel bereikt terwijl het vermogen niet boven 250 W komt. De temperatuur wordt ook goed in stand gehouden zonder dat er meer vermogen van de magnetron nodig is.

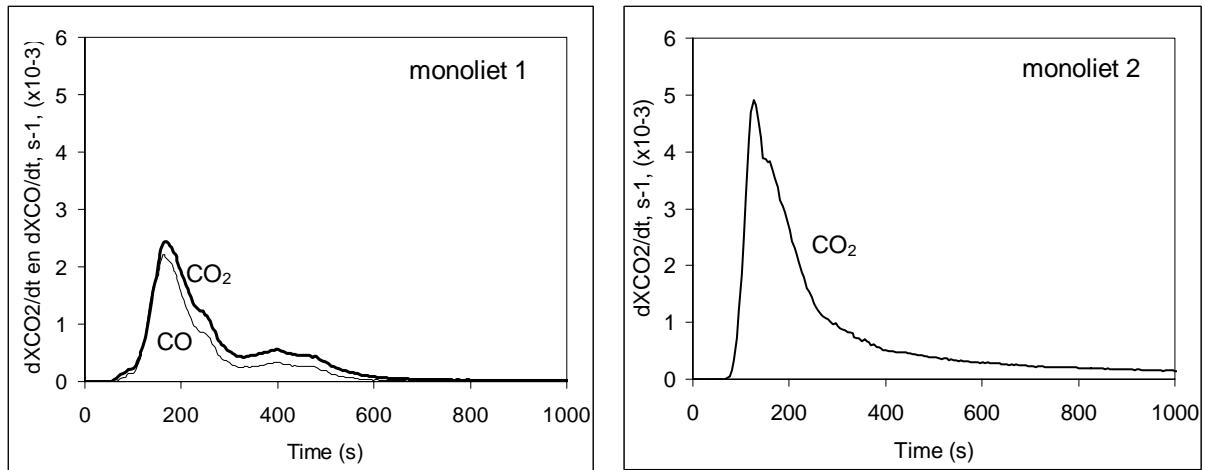


Figuur 5.4 *Magnetron vermogen en temperatuur behorende bij de regeneratie van monoliet 1, waarop alleen actieve kool is aangebracht*



Figuur 5.5 *Magnetron vermogen en temperatuur behorende bij de regeneratie van monoliet 2, waarop zowel perovskiet als actieve kool is aangebracht*

Bij deze regeneratie experimenten is het uitlaatgas continu geanalyseerd met een massaspectrometer. De resultaten hiervan staan weergegeven in Figuur 5.6. Duidelijk is dat er bij monoliet 1 een grote hoeveelheid CO wordt gevormd terwijl er bij monoliet 2 geen CO wordt waargenomen. Tevens is uit weging van de monsters voor en na de regeneratie gebleken dat er bij monoliet 1 slechts 65% conversie van roet is en bij monoliet 2 nagenoeg 100%.



Figuur 5.6 *Uitlaatgas analyse van monoliet 1 en 2 tijdens de regeneratie experimenten*

5.3 Opschaling

De eerder genoemde metingen zijn allemaal gedaan aan kleine samples (15 x 40 mm) die van één kant zijn aangestraald. Zodra de monsters groter worden zal dit tot inhomogene opwarming leiden. Daarom is er door Colpitt bv. een multimode cavity gemaakt die zo ontworpen is dat de straling, die ook nu van één kant de cavity binnenkomt, reflecteert zodat het monster van meerdere kanten straling ontvangt. Daarbij is het nodig dat het monoliet zich in het centrum van een wat grotere ruimte bevindt. Omdat kwarts transparant is voor magnetronstraling is er daarvan een houder gemaakt waarin een cilindrische monoliet van 4 cm diameter en 4 cm hoogte geplaatst kan worden. De cavity met de houder staat afgebeeld in Figuur 5.7. De cavity heeft rondom, en aan de boven- en onderkant een aantal vensters waardoor met een infrarood camera de temperatuur verdeling in het monster geanalyseerd kan worden.

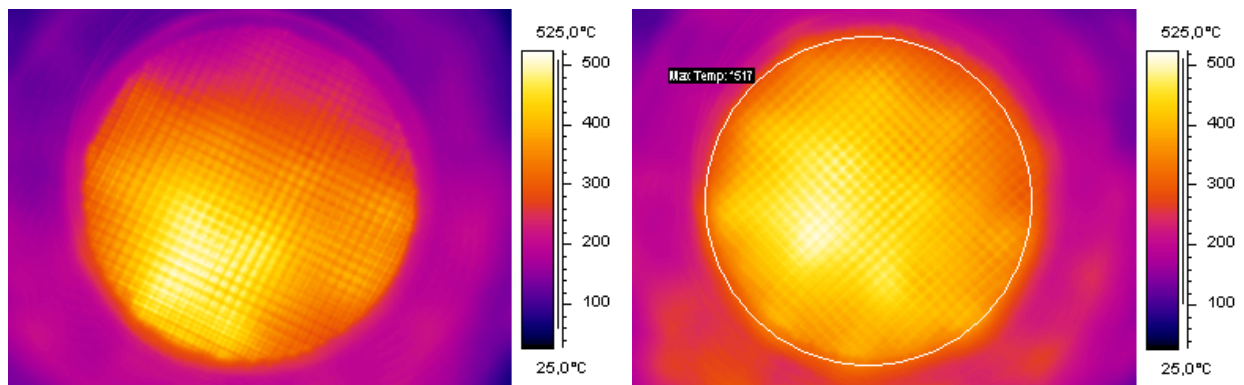
In deze cavity is de opwarming van twee samples getest, monoliet 3 met alleen actieve kool en monoliet 4 met perovskiet en actieve kool. Bij deze experimenten is er een constant vermogen van 600 Watt gebruikt in plaats van een temperatuur geregeld vermogen zoals bij de vorige experimenten. De volgende instellingen zijn voor deze metingen gebruikt:

| | |
|--------------------|--------------------------|
| Vermogen: | 600 W |
| Gasflow: | 600 ml/min |
| GHSV: | ca. 950 hr ⁻¹ |
| Gas samenstelling: | 5% O ₂ in He |

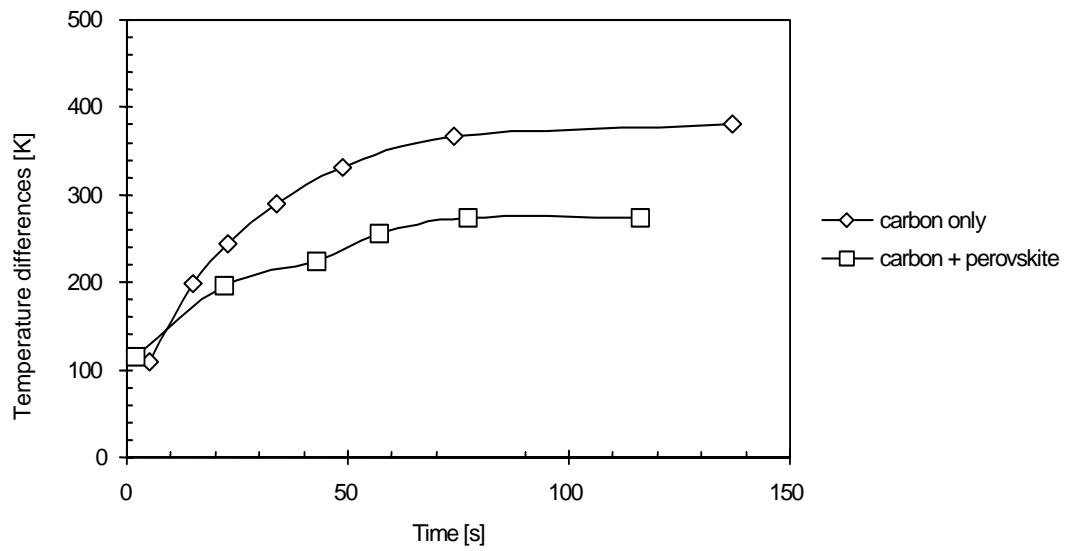


Figuur 5.7 De multimode cavity met de kwarts houder en daarin een monoliet van 4x4 cm

Met een infrarood camera zijn de temperatuurprofielen van beide monsters tijdens de gehele opwarming vastgelegd. Het einde van de opwarming van beide monsters staat weergegeven in Figuur 5.8. Hieruit blijkt dat monoliet 4 met perovskiet een koolstof veel homogener opwarmt dan monoliet 3, zonder perovskiet. Er zijn ook bij monoliet 4 nog wel duidelijke temperatuurverschillen te zien (zie ook Figuur 5.9) maar het verschil tussen de laagste en de hoogste temperatuur is bij monoliet 4 ongeveer 120°C kleiner dan bij monoliet 3. Als de temperatuurverdeling tijdens de opwarming bekeken wordt blijkt dat het monoliet vanuit vier zones opwarmt. Deze zones worden na verloop van tijd steeds groter en gaan elkaar ook overlappen. Op die punten waar overlapping plaats vindt ontstaat een te hoge temperatuur. Uiteindelijk zou een verfijnd ontwerp van de cavity er voor moeten zorgen dat de opwarming niet meer vanuit een aantal zones plaatsvindt maar compleet homogeen over het monster verdeeld waardoor dit soort hotspots niet meer voor komen.



Figuur 5.8 Temperatuurprofielen van monoliet 3 (links, alleen kool) en 4 (rechts, perovskiet en kool) aan het eind van de magnetron opwarming



Figuur 5.9 *Het temperatuurverschil tussen de warmste en koudste punten op monolieten 3 en 4*

6. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

De microgolffregeneratie experimenten hebben aangetoond dat het principe van het aanbrengen van een microgolffgevoelige coating goed werkt. Een kunstmatig aangebrachte laag actieve kool op een onbedekt monoliet wordt voor ongeveer 65% omgezet maar hierbij is veel vermogen van de magnetron nodig en bovendien wordt er een aanzienlijke hoeveelheid CO gevormd. De aanwezigheid van een perovskietcoating op het monoliet heeft een groot positief effect op de verbranding van het roet. De conversie is nagenoeg 100% en er wordt nauwelijks CO waargenomen. Het benodigde vermogen is minimaal een factor 5 lager dan wanneer er geen perovskiet aanwezig is.

Uit de experimenten blijkt dat met name de homogeniteit van de aanstraling van het filter door de microgolffstralen belangrijk is voor de temperatuurverdeling in het filter. Bij alle uitgevoerde experimenten was de richting van aanstraling loodrecht op de richting van de kanalen. Een andere optie is om de aanstraling juist in de lengterichting van de kanalen te laten plaatsvinden. Daarnaast heeft het ontwerp van de cavity een niet te onderschatten invloed op de homogeniteit van de straling. In de verdere ontwikkeling van de techniek is onderzoek nodig naar de meest optimale manier van aanstralen. De door Colpitt in het project ontworpen en gebouwde cavity is hiervoor bij uitstek geschikt.

Voor het aanbrengen van de perovskietcoating is een goede procedure ontwikkeld. De suspensie met 50 wt% vaste stof heeft een viscositeit die laag genoeg is om goed door te dringen in de kanalen. Na twee keer coaten wordt de gewenste belading van 25-30 wt% bereikt. Calcineren van de coating bij 850°C zorgt ervoor dat de hechting met de drager goed is. De huidige methode (dipcoaten) voor het coaten van de flow-through monolieten werkt waarschijnlijk niet goed voor het coaten van wallflow filters. Vervolgonderzoek zal erop gericht moeten zijn de coatprocedure aan te passen voor dit type filter.

Tijdens de regeneratie is het van belang dat de temperatuur in het monoliet homogeen is. Het ontstaan van hotspots kan leiden tot sintering en afbrokkelen van de coating. Er is alleen sintering waargenomen bij de samples waarop perovskiet en roet is aangebracht. De samples met alleen perovskiet vertonen vrijwel geen sintering. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de hotspots ontstaan wanneer er plaatselijk te veel roet aanwezig is. Het gevolg hiervan is dat er een relatief grote hoeveelheid warmte wordt geregenereerd door de exotherme verbranding van het roet.

De verdeling van de coating op het monoliet is nog voor verbetering vatbaar. De SEM foto's hebben laten zien dat de perovskiet zich onder invloed van de capillaire krachten ophoopt in de hoeken van de kanalen. Daarnaast wordt een deel van de poriën opgevuld door de perovskiet. Het gevolg hiervan is nog niet helemaal duidelijk, het zou echter een ongewenste verhoging van de drukval over het filter kunnen veroorzaken. Ondanks de matige verdeling van de coating blijkt dat de regeneratie toch goed verloopt met weinig tot geen uitstoot van CO. Een betere verdeling kan de regeneratie nog verder verbeteren en wellicht de benodigde energie verlagen. De verdeling van de coating zal naar verwachting ook een groot effect hebben op de temperaturen in het filter. Zoals blijkt uit Figuur 4.1 is het effect van de belading op de opwarming groot. Zodoende zullen beladingsverschillen binnen een sample ook effect hebben op de temperatuurverdeling. Het optimaliseren van de verdeling van de perovskietcoating over het filter zal een belangrijk onderdeel zijn van de verdere ontwikkeling.

De coating is goed bestand tegen snel opwarmen en afkoelen. Een aantal samples hebben 600 cycli van 120-580-120°C doorlopen waarbij elke cyclus 140 seconden duurt. Electronenmicroscopie-analyse van de samples voor en na de thermische schok tests heeft aangetoond dat de morfologie van de coating niet wordt beïnvloed, evenals de hechting van de coating. De maximum temperatuur van 580°C die tijdens deze experimenten gehaald is wat aan de lage kant gezien de temperatuur die tijdens

de regeneratie experimenten gehaald wordt. Het is dan ook wenselijk om in een vervolg project een vergelijkbare test uit te voeren bij een hogere maximale temperatuur.

De uitlaatgassen van Dieselmotoren bevatten een hoeveelheid zwavel. Het effect van zwavel op de opwarmcapaciteit en de katalytische eigenschappen van de perovskiet is niet bekend maar zal zeker verder onderzocht moeten worden. er verder onderzocht moeten worden.