



## Doctoral Thesis

# **Vergleich des katalytischen Verhaltens von Standard-Platin-Rhodium- und neuentwickelten Palladium- und Palladium-Rhodium-Autoabgas-Katalysatoren unter stationären und dynamischen Betriebsbedingungen**

**Author(s):**

Tagliaferri, Sergio

**Publication Date:**

1996

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001693190> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 11855

Vergleich des katalytischen Verhaltens von  
Standard-Platin-Rhodium- und neuentwickelten  
Palladium- und Palladium-Rhodium-Autoabgas-  
Katalysatoren unter stationären und dynami-  
schen Betriebsbedingungen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

SERGIO TAGLIAFERRI

Dipl. Chem.-Ing. ETH

geboren am 6. März 1965

von Lenzburg

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Baiker, Referent

Prof. Dr. A. Wokaun, Korreferent

Zürich 1996

## Summary

The behavior of six catalysts – four newly developed palladium- and palladium-rhodium types: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (B), Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (D) and two standard platinum-rhodium-catalysts: Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E) and Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (F) – has been investigated during light-off in the range of 150 to 500 °C considering the performance for conversion of nitric oxide, carbon monoxide and hydrocarbons. Temperature ramps without and with  $\lambda$ -cycling at different amplitudes and frequencies were applied. Variation of the cycling frequency at 260 and 310 °C and two different amplitudes of  $\lambda = 1 \pm 0.02$  and  $1 \pm 0.05$  emphasized the importance of the adaption of the cycling parameters to achieve the best possible performance. It could be shown, that under specific conditions the newly developed palladium-rhodium catalysts are similarly efficient as the classical platinum-rhodium based types.  $\lambda$ -scans at 500 °C indicated the possible use of Rh-free, ceria-promoted palladium-catalysts in exhaust technology provided a narrower control of the  $\lambda$ -value is applied. Controlled and deliberately application of different cycling schemes – frequencies and amplitudes – is shown to significantly enhance the performance of the limiting conversion of nitric oxides to nitrogen, thus contributing to satisfying future, more stringent exhaust emission regulations.

The dynamic behavior of the six catalysts has been followed by time-resolved FTIR spectroscopy. Transient experiments showed the role of ceria as a chemical buffer system. Both the storage of oxygen and the promotion of the water-gas-shift-reaction and the steam-reforming have been recognized to significantly contribute to the reactions in exhaust emission control. In the simulated intermittent mode of operation, which is a specific feature of the new «Hybrid-III» hybrid vehicle developed at

ETH, ceria-promoted palladium catalysts proved to be even superior to the standard technology platinum-rhodium types. The air-pulse, which passes through the catalyst at the beginning of each engine start-up and which cannot be avoided technically, has a crucial impact on nitric oxide conversion. Its influence can be compensated for by adapting  $\lambda$ -value and cycling mode during engine operation. The air pulse transfers the catalyst into a quite defined state. Knowledge of this state, which corresponds to a fully oxidized surface, is beneficial to improve the  $\lambda$ -control algorithm used. It seems to be possible to achieve a sufficient conversion of  $\text{NO}_x$  as well as CO and HC to harmless compounds. In this case, it is feasible to even improve the inherent advantages of the intermittent mode, the typical operating mode of the «Hybrid-III», which are lower fuel consumption and consequently less exhaust emissions. The newly developed palladium-catalysts are a practicable and lower-priced alternative to the Rh-promoted platinum-based types.

# Zusammenfassung

Das Verhalten von sechs Drei-Weg-Autoabgas-Katalysatoren – vier neu entwickelten Palladium- und Palladium-Rhodium-Typen: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (B), Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), Pd-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (D) und zwei Standard-Platin-Rhodium-Katalysatoren: Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E) und Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (F) – während der Aufwärmphase im Bereich von 150 bis 500 °C wurde bezüglich des Umsatzes von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen untersucht. Dazu wurden zunächst Temperaturrampen ohne und mit Cycling bei verschiedenen Amplituden und Frequenzen gefahren. Variation der Cycling-Frequenz bei 260 und 310 °C sowie Amplituden von  $\lambda = 1 \pm 0.02$  und 0.05 verdeutlichten die Wichtigkeit, die Frequenz den Betriebsbedingungen anpassen zu können. Es zeigte sich, dass die vorliegenden Pd-Rh-Katalysatoren, die einer neuen Produkte-Generation angehören, in der Lage sind, die Leistung der klassischen Pt-Rh-Katalysatoren zu erreichen.  $\lambda$ -Scans bei 500 °C demonstrieren, dass bei einer engeren Regelung des  $\lambda$ -Wertes auch Rh-freie, Ceriumoxid-promotierte Palladium-Katalysatoren für einen praktischen Einsatz Verwendung finden könnten. Richtig und kontrolliert angewandtes  $\lambda$ -Cycling kann die Leistung vor allem im limitierenden Bereich der Umsetzung von Stickoxiden zu N<sub>2</sub> wesentlich verbessern und somit einen wichtigen Beitrag zur Erfüllung zukünftiger Abgasvorschriften leisten.

Das dynamische Verhalten der sechs untersuchten Katalysatoren wurde mit Hilfe zeitaufgelöster FT-IR-Spektroskopie beobachtet. Transienten-Experimente zeigten die Rolle von Ceriumoxid als chemischer Puffer, wobei sowohl die O<sub>2</sub>-Speicherfähigkeit als auch die Promotion der Wasser-Gas-Shift-Reaktion und der Dampfreformierung eine Rolle spielen. In der Simulation des Taktbetriebes erwiesen sich die neuartigen,

Ceriumoxid-haltigen Palladium-Katalysatoren als den Platin-Typen ebenbürtig, die den technischen Standard repräsentieren. Der Luftpuls am Anfang eines Taktes, der technisch nicht eliminierbar ist, hat einen starken Einfluss auf den Umsatz der Stickoxide. Anpassung des  $\lambda$ -Wertes während des Taktes kann die nachteilige Wirkung des Luftpulses kompensieren. Es erwies sich sogar, dass der Luftpuls den Katalysator in einen definierten Zustand bringt, was sich in der  $\lambda$ -Regelung ausnützen lässt. Es wird möglich, sowohl die  $\text{NO}_x$ - als auch die HC- und CO-Emissionen befriedigend in den Griff zu bekommen. So können die inhärenten, abgastechnischen Vorteile des Taktbetriebes, der typischen Betriebsart des «ETH-Hybrid-III», erhalten und verbessert werden. Die neuentwickelten Palladium-Katalysatoren stellen hierbei eine gangbare und preiswertere Alternative dar, auch im Hinblick darauf, dass bei Einhaltung gewisser Grenzen sogar auf den Einsatz von Rhodium verzichtet werden könnte.