



Doctoral Thesis

Oxidation von Dieseleruss in katalytischen Systemen

Author(s):

Tikhomirov, Kirill

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005210682> →

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. 16538

Oxidation von Dieselsruss in katalytischen Systemen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

KIRILL TIKHOMIROV

M. Sc. der Staatsuniversität Novosibirsk

geboren am 26.01.1981

von Russland

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Wokaun, Referent

Prof. Dr. W. Stark, Korreferent

Dr. O. Kröcher, Korreferent

2006

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Suche nach edelmetallfreien Russoxidationskatalysatoren. In Laborversuchen wurden verschiedene Katalysatoren präpariert und unter Verwendung von synthetischem Abgas (10 % O₂, 5 % H₂O, 1000 ppm NO in N₂) auf Ihre Russoxidationsaktivität getestet. Die Versuche wurden in einem Durchflussreaktor sowie in der TG-FTIR-Apparatur durchgeführt.

Es wurde festgestellt, dass Mangan-Cer-Mischoxide eine hohe Russoxidationsaktivität im Tieftemperaturbereich aufweisen. Die Zündtemperatur einer Mischung von Russ und Katalysator im Massenverhältnis von 1:20 lag in TG-FTIR-Versuchen bei ca. 280 °C, was deutlich tiefer ist, als die für die einzelnen Oxide gemessenen Werte.

Die Untersuchung des Oxidationsmechanismus ergab, dass NO auf dem Katalysator zu NO₂ oxidiert und anschliessend in Nitratform gespeichert wird. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die Nitrate und NO₂ wird in die Gasphase freigesetzt. Die NO_x-Speicherkapazität von MnO_x-CeO₂ ist drei- bis fünfmal höher als die der einzelnen Oxide, was einen im gleichen Mass erhöhten Beitrag an freigesetztem NO₂ für den Russoxidationsprozess bedeutet.

Die Zugabe von SO₂ zum Reaktionsgas hatte eine Desaktivierung des Katalysators zur Folge, was auf den Verlust der NO-Oxidationsaktivität des Katalysators zurückführbar ist. Die gebildeten Sulfate konnten zwar bei erhöhten Temperaturen unter oxidativen wie reduktiven Bedingungen quantitativ zersetzt werden, die katalytische Aktivität wurde dabei allerdings nicht wiederhergestellt.

Aus diesem Grund war es ein weiteres Ziel der Arbeit, effiziente Schutzmassnahmen gegen die Schwefelvergiftung solcher Russoxidationskatalysatoren zu erarbeiten. So wurde die Möglichkeit einer Dotierung des Katalysators in Betracht gezogen, um den Sulfatisierungsprozess so zu verlangsamen.

Untersuchungen an kaliumdotierten Katalysatoren in TG-FTIR und im Durchflussreaktor haben gezeigt, dass eine Imprägnierung der Metalloxide mit Kaliumnitrat die Empfindlichkeit gegenüber Schwefelvergiftung senkt, da Kaliumnitrat im Vergleich zu Manganoxid und Ceroxid bevorzugt sulfatisiert wird. Ausserdem erhöht es die Russoxidationsaktivität der Katalysatoren, weil es bei höheren

Temperaturen schmilzt und so den Kontakt zwischen Russ und Katalysator verbessert. Der Zündpunkt des Russes stimmt dabei mit dem Schmelzpunkt des Kaliumnitrats überein.

Als weitere Option zum Schutz der Oxidationskatalysatoren vor Schwefelvergiftung wurde die Verwendung eines deSO_x -Katalysators zur Entschwefelung des Abgases in Betracht gezogen. Es zeigte sich, dass Manganoxid ein passendes Grundmaterial für einen solchen Katalysator darstellt. Das durch Fällung mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid präparierte Manganoxid besass eine SO_2 -Speicherkapazität von ca. 76 wt. % und wies eine hohe Diffusionsrate der gebildeten Oberflächensulfate in den Bulk auf. Die Dotierung mit Kaliumnitrat führte zu einer deutlichen Erhöhung der Speicherrate bei 200 °C, während diese bei 400 °C praktisch unverändert blieb. Durch kinetische Untersuchungen wurde festgestellt, dass die SO_2 -Speicherung auf reinem und kaliumdotiertem Manganoxid bis zur kompletten Sulfatisierung durch die Sulfatbildungsrate an der Katalysatoroberfläche limitiert ist, während bei der Speicherung auf Mangan-Cer-Mischoxid die interne Diffusion den limitierenden Schritt darstellt. Die Sulfatbildungsreaktion ist erster Ordnung sowohl in Bezug auf Manganoxid als auch in Bezug auf SO_2 . Bei den kaliumimprägnierten Oxiden wird SO_2 an Manganoxid gebunden und anschliessend auf Kaliumnitrat übertragen.

Des Weiteren wurde an einem für diesen Zweck aufgebauten Dieselmotorprüfstand die Möglichkeit untersucht, offene Strukturen zur Abscheidung von Russpartikeln aus dem Abgasstrom einzusetzen. Es zeigte sich, dass die Neutronenradiographie ein geeignetes Mittel zur Untersuchung der Russverteilung in komplexen Abscheidestrukturen darstellt. Eine Weiterentwicklung der Methode erscheint möglich, indem Kontrast verstärkende Dieseladditive zur Verbesserung der Visualisierung der Russablagerungen eingesetzt werden.

Summary

The objective of the present work was the search for noble metal free soot oxidation catalysts. Various catalysts were prepared and their catalytic activity for soot oxidation was tested under laboratory conditions with synthetic diesel exhaust gas (10 % O₂, 5 % H₂O, 1000 ppm NO, balance N₂) in a TG-FTIR device and in flow reactor experiments.

Manganese cerium mixed oxide was found to be highly active for the low temperature soot oxidation. The ignition temperature was found to be ~280 °C in TG-FTIR experiments for a 1:20 mixture of soot and catalyst, which is significantly lower than for the individual oxides.

It was found that NO is oxidized to NO₂ over the catalyst and stored as nitrate on the surface at low temperatures. At higher temperatures the nitrates decompose, releasing NO₂ to the gas phase which acts as the oxidizing agent for soot. The nitrate storage capacity of MnO_x-CeO₂ is three to five times higher than that of the individual oxides resulting in a major contribution of the released NO₂ to the soot oxidation process.

Adding SO₂ to the model gas resulted in a deactivation of the catalyst, which is traced to the loss of the NO oxidation activity. The formed sulfates could be decomposed by heating the catalyst under reducing as well as oxidizing conditions. However, the initial activity of the catalyst could not be restored.

A further objective was, therefore, to find counter measures for the sulfur poisoning problem. In particular, the possibility to dope the catalyst was considered in order to inhibit the poisoning process.

TG-FTIR and flow reactor experiments with potassium doped catalysts have shown that potassium nitrate impregnation considerably decreases the susceptibility of the catalyst to sulfur poisoning, since potassium nitrate is easier sulfatized than cerium or manganese. Moreover, it promotes the soot oxidation by melting and thereby enhancing the contact between soot and catalyst, as soot ignition temperature corresponds to the melting point of potassium nitrate.

Another option for protecting the soot oxidation catalyst from sulphur poisoning is to place a deSO_x catalyst upstream of the particular trap. Manganese oxide was shown to be a suitable base material for such a trap. In fact, manganese oxide precipitated from manganese acetate with ammonia and hydrogen peroxide stored about 76 wt. % of SO_2 . Moreover, it exhibited a high diffusion rate for the surface sulfates into the bulk. Doping with potassium increased the SO_2 storage rate substantially at 200 °C, but had an only minor effect at 400 °C. Kinetic studies showed that the storage of SO_2 in pure and potassium doped manganese oxide is controlled by the kinetics of the sulfate formation reaction on the catalyst surface up to complete sulfatization, whereas the storage on manganese cerium mixed oxide is limited by internal diffusion of the formed sulfate. The sulfate formation reaction was found to be first order with respect to both SO_2 and manganese oxide. For the potassium doped catalyst sulfur was found to be bound to manganese sites first before being transferred to potassium.

Furthermore, a diesel engine test rig was built for testing open metal structures for diesel soot deposition. It was shown, that neutron radiography poses a powerful tool for investigating soot distributions in complex deposition structures. The further development of this method includes the introduction of boron compounds to diesel fuel in order to enhance the contrast of the soot deposits in neutron radiography.