

Summary

Diesel engines present higher efficiency and fuel economy when compared to gasoline engines, however the emission of toxic pollutants, such as NO_x , particulate matter and unburned hydrocarbons present a serious health hazard. The removal of the NO_x is carried out through the selective catalytic reduction (SCR) with urea or hydrocarbons as reductant, while the particulate matter (soot) is removed by filtration followed by subsequent oxidation. One of the current state-of-the-art technologies for diesel pollution control in the automotive field is the integrated SCR and soot filtration on the so-called SCR on Filter (SCRoF) device. This thesis attempts to address some of the issues related to the coupling of the NO_x SCR and soot oxidation reactions.

Chapter 2 focuses on finding the proper soot oxidation catalyst that is highly active towards soot oxidation and does not interfere with the SCR reaction by oxidizing also the reductant NH_3 . It was found that K_2CO_3 loaded on $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ was highly active for soot oxidation and when mixed with Fe-ZSM-5 SCR catalyst it did not interfere with the NO_x conversion.

Chapter 3 investigates in much more detail the simultaneous interaction of the SCR and soot oxidation catalyst. It is shown that the NO_x conversion over the SCR catalyst can be improved if the soot oxidation catalyst is also active for NO to NO_2 oxidation. The $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$ catalyst impregnated with low amount potassium was used as soot oxidation catalyst that was physically mixed with Fe and Cu-ZSM5 and the w/f through the catalyst bed was maintained constant. In such mixtures the soot oxidation temperature was reduced by 150 °C and the SCR reaction improved.

In Chapter 4 the hydrocarbon poisoning of Cu-SSZ-13 was investigated and an effective solution proposed. A zeolite and mixed oxide “Composite” catalyst was made by ball-milling Cu-SSZ-13 and $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ in 4:1 mass ratio. In the presence of 700 ppm C_3H_6 as model hydrocarbon the SCR reaction over Cu-SSZ-13 was markedly inhibited, while the Composite catalyst was resistant towards deactivation.

Chapters 5 and 6 involve the development and investigation of LaCoO_3 catalyst for NO oxidation and soot oxidation as potential replacement for Pt-based catalysts. The optimal perovskite, $\text{LaCo}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$, obtained through a sol-gel method and calcination at 700 °C, could reach NO_2/NO_x ratio of 0.8 at 300 °C and was shown to be comparable to the $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. The SO_2 poisoning took place in 2 stages, in the first stage the SO_2 strongly adsorbed and blocked the active sites for NO oxidation and in the second stage lanthanum sulphates grew on the catalyst surface.

Sommario

I motori diesel presentano un'elevata efficienza e risparmio di combustibile rispetto ai motori a benzina. Tuttavia, l'emissione di inquinanti tossici come gli NO_x , particolato ed idrocarburi incombusti rappresenta un pericolo serio per la salute. L'eliminazione degli NO_x avviene attraverso la riduzione selettiva catalitica (ovvero Selective Catalytic Reduction in inglese "SCR") con l'urea o degli idrocarburi come riducenti, mentre che il particolato (soot) viene rimosso attraverso filtrazione e successiva ossidazione. Nello stato dell'arte, una delle tecnologie per il controllo di inquinamento diesel nel settore automotive è l'SCR e filtrazione di soot integrati nel dispositivo denominato "SCR on filter" (SCRoF). Questa tesi affronta alcune delle problematiche correlate all'accoppiamento delle reazioni di SCR di NO_x e ossidazione del soot.

Il Capitolo 2 è focalizzato nel ritrovamento di un catalizzatore adatto per l'ossidazione del soot che sia abbastanza attivo nella suddetta ossidazione e che non interferisca con la reazione SCR ossidando pure l' NH_3 , ossia il riducente. È stato trovato che l'inserimento del K_2CO_3 nella $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ favorisce una elevata attività nell'ossidazione del soot e che quando va aggiunto al catalizzatore per SCR Fe-ZSM-5 non interferisce nella conversione degli NO_x .

Capitolo 3 si investiga nel dettaglio l'interazione che avviene tra i catalizzatori per l'SCR e l'ossidazione del soot. È stato osservato che la conversione di NO_x sul catalizzatore SCR può essere migliorata se il catalizzatore per l'ossidazione del soot è anche attivo nell'ossidazione di NO verso NO_2 . Il catalizzatore $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$ impregnato con una piccola quantità di potassio è stato utilizzato come catalizzatore per l'ossidazione del soot è stato misciato fisicamente con le Fe e Cu-ZSM5 e la W/F attraverso il catalizzatore mantenuta costante. Nelle suddette miscele di catalizzatori. La temperatura per l'ossidazione del soot è stata ridotta di 150 °C e la reazione SCR è stata migliorata.

L'avvelenamento della Cu-SSZ-13 con degli idrocarburi, è stato investigato nel Capitolo 4 e una soluzione effettiva è stata proposta. Nel mulino a sfere, è stato preparato un catalizzatore "composito" di zeolite ed ossido misto inserendo Cu-SSZ-13 e $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ con rapporto massico 4:1. Tuttavia, si è osservato che in presenza di 700 ppm di C_3H_6 (usato come modello di idrocarburo) la reazione SCR sulla Cu-SSZ-13 è inibita notevolmente, mentre che il catalizzatore composito si è mostrato resistente alla disattivazione.

I Capitoli 5 e 6 includono lo sviluppo e investigazione del catalizzatore LaCoO_3 per l'ossidazione di NO e soot e come potenziale sostituto dei catalizzatori a base di Pt. La perovskite ottima, ossia la $\text{LaCo}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$ preparata attraverso il metodo sol-gel e calcinata a 700 °C, ha raggiunto un rapporto di 0.8 tra NO_2/NO a 300 °C ed ha mostrato di essere paragonabile al catalizzatore $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. L'avvelenamento con SO_2 è avvenuto in 2 step. Nel primo step è avvenuto l'adsorbimento forte dell' SO_2 , bloccando i siti attivi per l'ossidazione di NO, mentre nel secondo step è avvenuto l'accrescimento di solfati di lantanio sulla superficie del catalizzatore.

Auszug

Dieselmotoren präsentieren höhere Effizienz und Kraftstoffverbrauch, wenn zu Benzinmotoren im Vergleich, aber die Emission von toxischen Schadstoffen wie NO_x, Partikelmasse und verbrannte Kohlenwasserstoffe stellt eine ernsthafte Gefahr für die Gesundheit. Die Entfernung des NO_x wird durch die selektive katalytische Reduktion (SCR) mit Harnstoff oder Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel durchgeführt wird, während die Partikelmasse (Ruß) durch Filtration, gefolgt von anschließender Oxidation entfernt wird. Eine der modernsten Technologien zur Kontrolle der Dieselschmutzung im Automobilbereich ist die integrierte SCR- und Rußfiltration auf dem sogenannten SCR am Filter (SCRoF)-Gerät. Diese These versucht, einige der Probleme zu lösen, die mit der Kopplung der NO_x-SCR- und Rußoxidaationsreaktionen zusammenhängen.

Kapitel 2 konzentriert sich auf die Suche nach dem richtigen Rußoxidaationskatalysator, der gegenüber Rußoxidation hochaktiv ist und die SCR-Reaktion nicht durch Oxidation auch des Reduktionsmittels NH₃ stört. Es wurde gefunden, dass auf CeO₂-ZrO₂ beladenes K₂CO₃ für die Rußoxidation hochaktiv war und beim Mischen mit Fe-ZSM-5 SCR-Katalysator die NO_x-Umwandlung nicht störte.

In Kapitel 3 die gleichzeitige Wechselwirkung von SCR und Rußoxidaationskatalysator viel detaillierter untersucht. Es wird gezeigt, dass die NO_x-Umwandlung gegenüber dem SCR-Katalysator verbessert werden kann, wenn der Rußoxidaationskatalysator auch für die Oxidation von NO zu NO₂ aktiv ist. Der mit einer geringen Menge Kalium imprägnierte CeO₂-PrO₂-Katalysator wurde als Rußoxidaationskatalysator verwendet. Der Rußoxidaationskatalysator wurde physikalisch mit Fe und Cu-ZSM5 gemischt und das w/f durch das Katalysatorbett wurde konstant gehalten, dass heißt. In solchen Gemischen wurden die Rußoxidationstemperatur wurde um 150 °C verringert und die SCR-Reaktion verbessert.

In Kapitel 4 wurde die Kohlenwasserstoffvergiftung von Cu-SSZ-13 untersucht und eine wirksame Lösung vorgeschlagen. Ein Zeolith- und Mischoxid- "Verbund" - Katalysator wurde durch Kugelmahlen von Cu-SSZ-13 und CeO₂-SnO₂ im Massenverhältnis 4: 1 hergestellt. In Gegenwart von 700 ppm C₃H₆ als Modellkohlenwasserstoff die SCR-Reaktion über Cu-SSZ-13 deutlich gehemmt, während der Verbundkatalysator gegen Deaktivierung resistent war.

Die Kapitel 5 und 6 befassen sich mit der Entwicklung und Untersuchung des LaCoO₃-Katalysators für die NO-Oxidation und Rußoxidation als möglichen Ersatz für Katalysatoren auf Pt-Basis. Der optimale Perowskit LaCo_{0.75}Al_{0.25}O₃, der durch ein Sol-Gel-Verfahren und Kalzinieren bei 700 °C erhalten wurde, konnte bei 300 °C ein NO₂/NO_x -Verhältnis von 0,8 erreichen und erwies sich als vergleichbar mit dem Pt/Al₂O₃ -Katalysator. Die SO₂-Vergiftung erfolgte in 2 Stufen, in der ersten Stufe adsorbierte und blockierte das SO₂ die aktiven Stellen stark für die NO-Oxidation und in der zweiten Stufe wuchsen Lanthan-Sulfate auf der Katalysatoroberfläche.