

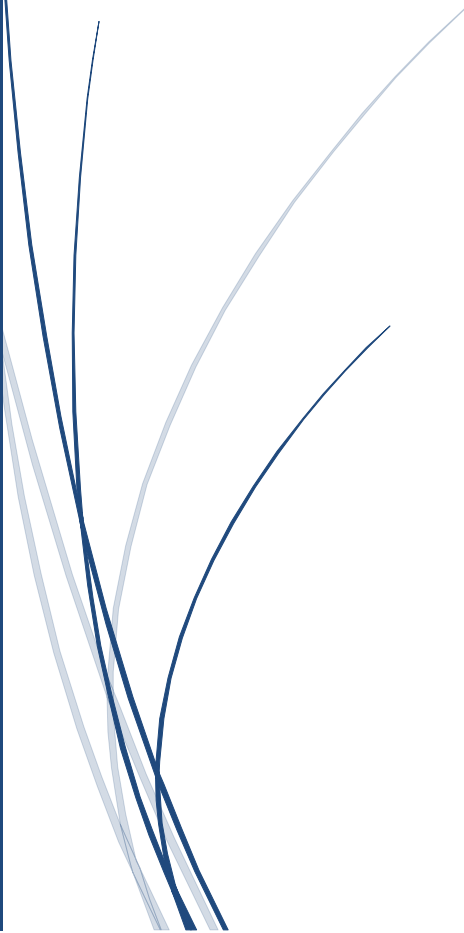


2015-05-20

Utformning av avgaskatalysator

Examensarbete inom
kemivetenskap, grundnivå KA101X

Jennifer Astorsdotter
Axel Forsgren
Jonas Ricknell
Fiona Yu



Handledare: Henrik Kusar
Institution: Kemisk Teknologi
Kungliga Tekniska Högskolan

Sammanfattning

Naturgas är ett alternativ till oljebaserade bränslen. Ur ett miljöperspektiv är naturgasen fördelaktig eftersom den vid förbränning ger mindre utsläpp av miljöfarliga ämnen än olja. I en diesel dual-fuel motor används diesel och naturgas som bränsle. Naturgas består till största delen av metan. För att oskadliggöra den del av metangasen som inte förbränns i motorn krävs en avgaskatalysator som kan bryta ned det relativt stabila metanet vid låga temperaturer. Målet med det här kandidatexamensarbetet är att tillverka och testa tre olika avgaskatalysatorer för nedbrytning av metan. De tre katalysatorer som valdes för tillverkning och testning var Pd/Al₂O₃, Pd/SnO₂ och In₂O₃/SnO₂ (ITO). Valen baserade sig på att katalysatorerna som tillverkades skulle vara aktiva för nedbrytning av metan vid låga temperaturer. ITO sågs som en extra intressant kandidat eftersom In är billigare än ädelmetallen Pd. Pd/Al₂O₃ tillverkades med en kommersiell support och impregnering av Pd genom "incipient wetness" (IW). Pd/SnO₂ tillverkades på samma sätt. ITO tillverkades genom "forward co-precipitation". En monolit testades för varje katalysator. Vid ungefär 315 °C kunde 10 % omsättning av metan detekteras för alla tre katalysatorer. Pd/Al₂O₃ var den katalysator vars aktivitet förbättrades som mest då temperaturen ökade ytterligare. Katalysatorerna testades bara en gång. För att statistiskt säkerställa resultaten behöver upprepade tester göras. Resultaten överensstämmer delvis med tidigare studier. Slutsatsen av arbetet är att alla tre katalysatorer fungerar och att ITO skulle kunna vara en billigare men i övrigt likvärdig avgaskatalysator för en diesel dual-fuel lean burn motor vid 315 °C. Fler tester måste dock göras för att ta reda på om ITO verkligen är ett mer fördelaktigt alternativ.

Innehållsförteckning

Centrala begrepp	3
Inledning	5
Uppbyggnad av katalysator	5
Val av katalysatorer.....	6
Palladium aluminiumoxid (Pd/Al ₂ O ₃).....	6
Palladium tennoxid (Pd/SnO ₂)	6
Indium tennoxid (ITO).....	7
Utförande.....	7
Tillverkning av SnO ₂ från SnCl ₄ · xH ₂ O _(s)	7
Tillverkning av Pd/SnO ₂ från inköpt SnO ₂	8
Tillverkning av Pd/Al ₂ O ₃	9
Tillverkning av ITO.....	9
Test av katalysatorer	10
Resultat och Diskussion.....	11
Egentillverkad SnO ₂	11
Pd/SnO ₂ från inköpt SnO ₂	12
ITO.....	13
Pd/Al ₂ O ₃	14
Test av katalysatorer	15
Jämförelse med tidigare studier.....	20
Slutsats	21
Författarnas tack.....	21
Referenser.....	22

Centrala begrepp

Kalcinering

Kalcinering är att värma en katalysator till en temperatur som överstiger den temperatur katalysen ska ske vid, dock under katalysatorns smältpunkt. Detta görs för att katalysatorn ska vara stabil vid katalystemperaturen. Under kalcinering kan katalysatorns struktur och mekaniska egenskaper förändras, reaktioner där exempelvis vatten och koldioxid spjälkas av kan ske och aktiva faser av katalysatorn bildas. Kalcinering vid höga temperaturer kan orsaka sintring [1].

Sintring

Sintring deaktiverar vanligtvis katalysatorn permanent. Katalysatorns aktiva metallpartiklar smälter ihop och blir större. Då minskar den aktiva ytan vilket kan göra att katalysatorns aktivitet minskar [1] [2].

BET (Brunauer-Emmett-Teller)

BET är en karakteriseringsmetod och sker genom adsorption av N_2 . Utifrån en BET-analys kan man ta reda på katalysatorns porvolym och dess aktiva ytarea även kallad BET-area. Det är en fördel att ha stor BET-area för att maximera spridningen av katalytiska komponenter [3].

XRD

XRD eller röntgendiffraktion är en strukturell analysmetod. Materialet som ska analyseras måste vara tillräckligt kristallint för att kunna diffraktera röntgenstrålning och mängden måste vara större än 1 % för att analysen ska ge utslag. Metoden kan både användas för kvantitativ och kvalitativ analys [3]. I det här projektet används metoden för kvalitativ analys.

Förgiftning

Förgiftning kan ske när ett ämne sätter sig på ett av katalysatorns aktiva säten och förhindrar katalysen [4]. I katalysatoruppsättningarna som observeras och testas i detta projekt är svavel ett sådant ämne.

Incipient wetness (IW)

”Incipient wetness” är en impregneringsmetod där lösningen adderas till supporten genom mekanisk blandning vilket leder till att lösningen med hjälp av kapillärkrafter tar sig in i porerna [5]. Det är viktigt att addera lika stor volym lösning som porvolymen.

Co-precipitation (Samutfällning)

”Co-precipitation” är en metod som kan användas vid framställning av katalysatorer. Det finns olika typer av samutfällning, ”forward” och ”reverse co-precipitation”. I ”forward co-precipitation” tillsätts basen till syran och i ”reverse co-precipitation” tillsätts syran till basen [6].

Gas Hourly Space Velocity (GHSV)

Mäts vid standardtemperatur och tryck (STP). GHSV ges av sambandet $GHSV = \frac{v_0}{V}$ [7], där v_0 står för gasflödets hastighet och V den sammanlagda cellvolymen i monoliten.

Turnover Frequency (TOF)

När det kommer till att jämföra olika katalysatorer med varandra är det av intresse att titta på dess katalytiska förmåga oberoende av mängden katalysator. Det finns därför olika begrepp som gör detta möjligt. Ett sådant är TOF, turnover frequency, definierat som antal reagerade molekyler per aktivt säte och tid [8].

Inledning

I stor utsträckning utvinns bränsle från olja som används i allt från industrin till personbilar. Beroende på oljans ursprung och uppsättning frigörs en rad olika ämnen utöver koldioxid och vatten vid förbränning som t.ex. NO_x och SO_x . Dessa ämnen är skadliga för naturen och människors hälsa. I dagsläget konsumeras mer än 90 miljoner fat olja per dag i världen [9] och konsumtionen ökar i hand med den ständigt energikrävande levnadsstandarden på jorden. Olja härstammar från fossila källor som är begränsade på jorden. Detta faktum har gett forskare och ingenjörer ett starkt incitament att hitta alternativa energikällor som kan användas som ersättning för oljan. En teknologi utvecklad med detta i åtanke går under namnet "Diesel dual-fuel lean burn technology" som är en motor som drivs av både diesel och naturgas. Naturgas består till största delen av metan och släpper ut mindre koldioxid, NO_x och SO_x än olja och kol [10]. Ett problem med naturgasen är att den också är fossil, men den är ändå en stor potentiell energikälla som ger mindre utsläpp av miljöfarliga ämnen än kol och olja. Ett problem som finns med diesel dual-fuel motorn är att temperaturintervallet i avgasen efter motorn är för lågt för att många avgaskatalysatorer ska kunna oxidera metanet fullständigt. Ett s.k. metanslip sker och metanet släpps ut med avgaserna. Metan är en mer effektiv växthusgas än vad koldioxid är [11] vilket medför att en specialiserad katalysator som bryter ner metanet vid låga temperaturer måste utvecklas för att teknologin ska kunna bli billigare och mer miljövänlig. Utformningen av en sådan katalysator är målet med detta kandidatexamensarbete. Vi har tillverkat tre olika katalysatorer. I den här rapporten beskrivs uppbyggnaden av en avgaskatalysator, centrala begrepp och hur katalysatorerna valts. Sedan beskrivs tillverkning och testning av katalysatorerna. Sist presenteras och diskuteras resultaten.

Uppbyggnad av katalysator

En katalysator byggs upp av en monolit av exempelvis ett keramiskt material. Till monoliten tillsätts supportern. Supportern är det material som är grunden för katalysatorn. Dennes struktur är viktig då den bestämmer storleken på katalysatorns aktiva yta som är en viktig komponent för katalysatorns katalytiska förmåga. Supportern tillverkas så att den har så många utspridda porer som möjligt vilket gör att katalysatorn har möjlighet till fler aktiva säten och bättre katalytisk aktivitet. Applicering av det aktiva materialet görs genom impregnering. Impregnering syftar på adderingen av substansen som i katalysatorn utgör det aktiva sätet. Det som sker vid impregneringen är att den aktiva substansen absorberar in i supportens porer där den katalytiska reaktionen sedan sker. Det aktiva ämnet kan också inkorporeras i supportens bulk.

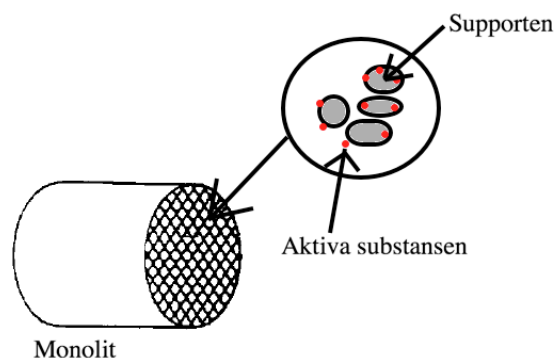


Bild 1: Illustration av hur en avgaskatalysator är uppbyggd

Val av katalysatorer

Vi har valt att tillverka tre katalysatorer, varav en metalloxid-katalysator och två katalysatorer med ädelmetall. Ädelmetallen som vi har valt att använda är palladium (Pd). Metalloxiden som vi har valt att testa är indiumoxid (In_2O_3). Både ädelmetaller och metalloxider kan fullständigt oxidera metan enligt reaktionen:



Palladium aluminiumoxid ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Ett flertal studier har gjorts på palladium med aluminiumoxidsupport (Al_2O_3) som katalysator för den aktuella reaktionen (1) med relativt goda resultat [12] [13] [14]. Det har visats att $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ är en av de mest aktiva katalysatorerna för oxidation av metan vid låga temperaturer [2] [12] [13] [14]. Därför har vi valt att testa $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ som katalysator för oxidation av oförbränd metan i en avgasström. ”Incipient wetness” (IW) och en viss typ av ”microemulsion” (ME) är två metoder för att tillverka katalysatorer. Dessa två tekniker har visats sig ge mer aktiva $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalysatorer än flera andra tekniker [12]. Vi har valt att använda IW eftersom det är en relativt enkel metod som ger god katalysatoraktivitet. Skillnader som uppstår hos katalysatorer då olika metoder används kan vara partikelstorlek, BET-area och kristallstruktur. Men det är inte fastställt vilka eller vilka kombinationer av metodrelaterade faktorer som resulterar i skillnad i omsättning vid olika temperaturer [12]. I det här projektet kommer vi inte att testa olika tillverkningsmetoder utav $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ utan endast använda IW. Därför kommer inte våra resultat att visa vilken influens valet av tillverkningsmetod har haft. Om reaktionen sker med ett överskott av syre kommer i princip ingen kolmonoxid att bildas vid katalysen [14]. Experimentet kommer att göras med ett överskott av syre och därför kan vi utesluta kolmonoxidförgiftning i experimentet. Av tidigare experiment har det framkommit att förändring på $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalysatorns aktiva yta sker under oxidation av metan. Förändringen gör att katalysatorn får en ökad aktivitet när katalysen pågått under en längre tid [13] [14].

Palladium tennoxid (Pd/SnO_2)

Flera försök med olika metalloxidsupporter har gjorts och en av de som ofta visar en förhöjd katalytisk förmåga är tennoxid (SnO_2). Flertalet artiklar gör en jämförelse med $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ och

sammanfattningsvis visar Pd/SnO₂-katalysatorn en bättre aktivitet vid låga temperaturer än Pd/Al₂O₃ [15] [16]. Försök med olika startmaterial för impregnering av Pd har gjorts och det visar sig att startmaterialet har en viss betydelse för katalysatorns aktivitet. Pd(C₅H₇OO)₂ i vattenlösning visade bäst katalytisk förmåga men även Pd(NO₃)₂ har visat bra resultat [16]. I detta projekt kommer Pd(NO₃)₂ att användas som startmaterial. Olika promotorer har testats för Pd/SnO₂-katalysatorn. I en tidigare studie testades olika metalloxider: Pd/SnO₂-MO_x där M=(Al, Ce, Fe, Mn, Ni och Zr) [15]. Pd/SnO₂ utan promotor visade högst aktivitet för nedbrytning av metan. Pd/SnO₂-katalysatorn har i flera rapporter visat sig ha en låg BET-area men visar trots detta en hög katalytisk förmåga. Metoden som i detta projekt används för att tillverka supporten är ”forward co-precipitation” och metoden för impregnering av Pd är IW.

Indium tennoxid (ITO)

Vid tidigare studier som har utförts har resultaten visat att aktiviteten för ITO-katalysatorn är hög vid låga temperaturer. Temperaturen och omvandlingen av metan över ITO beror på mängden syre i vol% eller mängden av vattenånga i vol%. Under tidigare studier har man undersökt och jämfört olika sammansättningar på ITO. 30 vikts% In₂O₃ och 70 vikts% SnO₂ gav störst BET-area och 80 vikts% In₂O₃ och 20 vikts% SnO₂ gav störst aktivitet vid låg temperatur [17]. Vi har valt att tillverka katalysatorn som gav störst aktivitet eftersom att det är aktiviteten som är intressantast. Denna sammansättning av ITO gav inte hög BET-area men enligt studien har BET inte någon tydlig inverkan på katalysatorns aktivitet. Trots att metalloxider inte visar lika hög förbränning som ädelmetaller så är det mycket billigare. Metalloxider har även större motståndskraft mot förgiftning [17]. Metoden för att tillverka katalysator som vi har valt är ”forward co-precipitation”. Anledningen till att vi valde ”forward co-precipitation” är att en stor mängd fällning kan fås genom metoden. Detta beror på att det finns motjoner och att det låga pH:et från början förebygger hydroxidjoner. På så vis blir katalysatorn mycket porös och ju porösare och mindre partiklarna är, desto större blir BET-area. En stor BET-area maximerar fördelningen av katalytiska komponenter och det kan förbättra katalysatorns aktivitet [6].

Utförande

Tillverkning av SnO₂ från SnCl₄ · xH₂O_(s)

46,5 g SnCl₄·xH₂O_(s) vägdes upp och tillsattes till en 5-liters rundkolv. Därefter tillsattes destillerat vatten under omrörning tills det blev en klar lösning, ca 2,75 liter vatten behövdes. 64 ml NH₄OH droppades ned i rundkolven med en hastighet på 10 droppar/min. pH mättes kontinuerligt under ”forward co-precipitation”. Efter 45 min började droppningen stanna av, byretten justerades och då tillsattes av misstag NH₄OH för hastigt. Efter det tillsattes endast enstaka droppar tills pH blev 8,9. Därefter åldrades lösningen i 2 h med en omrörningshastighet på 1200 rpm. En vit fällning erhöles genom sugfiltrering med filterpapper, Munktell No. 150. En del av fällningen tvättades sedan med destillerat vatten genom filterpapper, Munktell No. 150, för att bli av med kloridjoner. Under tvättningen rördes fällning om med en spatel. Då relativ stor mängd fällning rann genom filterpappret testades två andra typer av papper: Munktell 1F med mindre porer och Munktell No. 1001

med de absolut minsta porerna som fanns tillgängliga på labbet. Fällningen rann genom samtliga filter så metoden övergavs. För att vidare tvätta fällningen hälldes istället all fällning i fyra tuber som fylldes med destillerat vatten till 80 ml. Dessa centrifugerades med 3900 rpm i 30 min sedan dekanterades vattnet. Centrifugeringen upprepades två gånger. Efter tvättningen användes endast tre av tuberna då den sista (den del av fällningen som tidigare blivit tvättad genom filterpapper) kontaminerats. Fällningen som erhöles torkades i 2 h. Pulvret vägdes och kalcinerades sedan i 700 °C i 5 h, temperaturen höjdes och sänktes med hastigheten 5 °C/min. Då en mycket liten mängd produkt erhöles utfördes endast XRD-analys på provet och ingen fullständig katalysator tillverkades.



Bild 2: Uppställning för "co-precipitation"

Tillverkning av Pd/SnO₂ från inköpt SnO₂

19,81 g av kommersiell SnO₂ vägdes upp och kalcinerades sedan i 700 °C i 5 h, temperaturen höjdes och sänktes med hastigheten 5 °C/min. En BET-analys genomfördes för att få reda på porvolymen som sedan användes för att beräkna volymen Pd(NO₃)₂-lösning för impregnering genom IW. 0,41 g Pd(NO₃)₂ vägdes upp i en bägare och detta späddes med 0,6 ml destillerat vatten. Mängden Pd i det uppvägda Pd(NO₃)₂ motsvarar 1vikt% av katalysatorns vikt och volymen på lösningen motsvarar katalysatorns totala porvolym. SnO₂-pulvret impregnerades med lösningen genom IW. Pd-lösningen droppades i SnO₂ med hjälp av en engångspipett och fördelades på supporten med hjälp av en spatel. Pulvret torkades sedan i en ugn i 110 °C. Därefter kalcinerades pulvret i 700 °C i 5 h, temperaturen höjdes och sänktes med hastigheten 5 °C/min. En "slurry" tillverkades sedan genom att blanda ut pulvret med fem gånger så mycket vikt etanol och slurryn finfördelades genom ball milling i 24 h. Slutligen tillverkades och vägdes fem monoliter av ett keramiskt material med 600 CPI (cells per square inch) med en diameter på 14 mm och en höjd på 10mm. Dessa doppades i slurryn och cellerna torkades sedan manuellt med en luftström tills inga celler längre blockerades av slurryn och därefter i

en ugn i 110 °C i 30 min. Efter torkningen vägdes monoliterna. Doppningen upprepades tills vikten ökat med 20 % av monolitens ursprungliga vikt.

Tillverkning av Pd/Al₂O₃

En BET-analys genomfördes på kommersiell Al₂O₃ med okänt ursprung och porvolymen på pulvret bestämdes. 0,43 g Pd(NO₃)₂ vägdes upp i en bägare och sedan tillsattes 19,4 ml destillerat vatten. Mängden Pd i det uppvägda Pd(NO₃)₂ motsvarar 1 vikt% av katalysatorns vikt och volymen på lösningen motsvarar katalysatorns totala porvolym. Därefter vägdes 19,81 Al₂O₃ upp i en annan bägare. Impregneringsmetoden som användes var IW. Pd-lösningen droppades i Al₂O₃ med hjälp av en engångspipett och rördes om. Efter impregneringen torkades pulvret i 110 °C. Därefter kalcinerades pulvret i 500 °C i 5 h, temperaturen höjdes och sänktes med hastigheten 5 °C/min. En slurry skapades genom att blanda ut pulvret med etanol. Mängden etanol var fem gånger vikten av katalysatorn. Sedan finfördelades partiklarna genom ball milling i 24 h. Fem monoliter skars till i samma storlek som tidigare och doppades i slurryn tills 20 vikts% hade adderats.



Bild 3: "Incipient wetness", Al₂O₃ impregneras med Pd(NO₃)₂-lösning.

Tillverkning av ITO

3,37 g SnCl₄·xH₂O_(s) vägdes upp och hälldes i en 5-liters rundkolv. Därefter tillsattes 20 g In(NO₃)₃·xH₂O_(s). Den torra blandningen löstes upp i 2,5 liter destillerat vatten under omrörning. Lösningen rördes sedan om i 1 timme och 45 min med omrörningshastigheten 1200 rpm. Därefter mättes pH kontinuerligt medan 10 ml NH₄OH droppades ned i lösningen under omrörning, enligt metoden "forward co-precipitation". Dropphastigheten var 12 droppar/min och omrörningshastigheten 1200 rpm. När pH stigit över 8 avslutades droppningen och lösningen åldrades under omrörning i 2 h. Därefter åldrades blandningen utan omrörning i 18 timmar. Efter åldringen sugfiltrerades fällningen med filterpapper, Munktell No. 150. Fällningen tvättades med ungefär 0,75 liter destillerat vatten. Sedan torkades fällningen i 110 °C i 2 h. Den torkade fällningen vägdes och kalcinerades sedan i 700 °C i 5 h, temperaturen höjdes och sänktes med hastigheten 5 °C/min. 0,5 g av katalysatorn avsattes till BET- och XRD-analys. Resten av katalysatorn späddes med etanol för att skapa en slurry. På grund av liten mängd katalysator användes 10 gånger så stor vikt etanol som katalysatorpulver. Om en större mängd katalysator erhållits skulle endast 5 gånger

så mycket etanol som katalysator använts. Slurryn genomgick sedan ball milling under 24 h för att uppnå mindre partikelstorlek. Därefter tillverkades tre monoliter som doppades i slurryn tills 20 vikts% katalysator adderats till monoliterna.

Test av katalysatorer

Reaktorn vi använde för våra tester monterades enligt flödesschema (Bild 4). Massflödeskontrollerna för luft respektive metan reglerades genom programvaran FlowDDE och dess tillhörande program LabView. Flödena behövde kalibreras och detta gjordes genom att öppna upp systemet efter reaktorn och mäta flödet med hjälp av en mätcylinder, utspätt diskmedel och tidtagarur. Gaskompositionen bestod av 1 vol% metan och 99 vol% luft då det representerar ett ungefärligt flöde av oförbränt metan i avgaserna från en motor [18]. Med hjälp av kalibreringen bestämdes luft- och metanflödena till 90 % (2222 ml/min) respektive 3,4 % (22,48 ml/min) av maxflödena. Detta gav ett totalflöde på 2244,48 ml/min och ett GHSV på $92\ 875\ \text{h}^{-1}$ för monoliterna. Varje katalysators katalytiska förmåga testades vid olika temperaturer genom ett temperaturprogram (Tabell 1). Pd/Al₂O₃ testades upp till 500 °C, Pd/SnO₂ upp till 550 °C och ITO upp till 600 °C. En monolit per katalysator testades. Kompositionen av gasen som lämnade reaktorn mättes av en micro-GC och på så sätt kunde oxidationen av metan i reaktorn mätas.

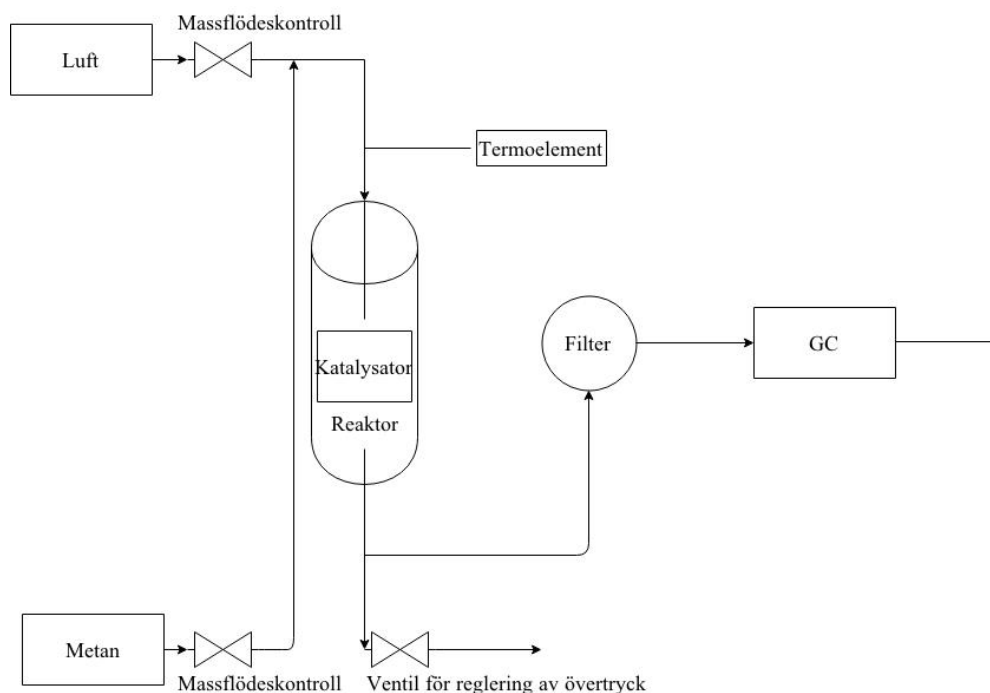


Bild 4: Flödesschema över det använda reaktorsystemet

Tabell 1: Temperaturprogrammering i reaktorn

Inställning	Måltemperatur [°C]	Tid
Uppvärmning	250	10 °C/min
Konstant temperatur	250	30 min
Uppvärmning	300	10 °C/min
Konstant temperatur	300	30 min
Uppvärmning	350	10 °C/min
Konstant temperatur	350	30 min
Uppvärmning	400	10 °C/min
Konstant temperatur	400	30 min
Uppvärmning	450	10 °C/min
Konstant temperatur	450	30 min
Uppvärmning	500	10 °C/min
Konstant temperatur	500	30 min
Uppvärmning	550	10 °C/min
Konstant temperatur	550	30 min
Uppvärmning	600	10 °C/min
Konstant temperatur	600	30 min

Resultat och Diskussion

Egentillverkad SnO₂

”Forward co-precipitation” av SnO₂ startade vid pH 0,91. Under ”co-precipitation” ökade pH från 1,5 till 8,81. Under åldringen minskade pH till 8,89. Vid pH 1 blev lösningen grumlig och vit och vid pH 1,2 var lösningen helt opak. Den slutgiltiga fällning som skapades förväntas ha varit SnO(OH)₃⁻_(aq) som sedan reagerade till SnO₂ vid kalcinering [19]. Under filtreringen rann fällningen igenom till en början men efter att gelen hade täppt igen porerna droppade endast vattenlösningen igenom. Det gick väldigt långsamt att filtrera. Efter tvättning genom filtrering hade fällningen blivit mer genomskinlig och gul. Den torkade supporten vägde endast 0,76 g vilket kan jämföras med den förväntade vikten på strax under 20 g. Att mängden produkt är så mycket mindre än den teoretiska mängden beror till stor del på förlust vid filtrering, tvättning och centrifugering. Dessutom kontaminerades delar av produkten vid filtrering och/eller centrifugering och kunde därför inte användas. En förändring som skulle kunna göras för att få något större partiklar som kan stoppas av filterpapper eller ett membran är att använda sig av en ”membranmassa” redan i lösningen i ”co-precipitation” [20]. Efter kalcinering vid 700 °C ändrades fällningen från en vit färg till en gul glittrig färg vilket inte förväntades. Den köpta SnO₂ behöll sin vita färg vid samma kalcinerings temperatur. Trots den avvikande färgen visade XRD-analys en perfekt matchning med spektrum för SnO₂ tetragonal rutilfas vilket tyder på att den gula färgen inte beror på kontaminering. För att förklara den gula färgen krävs noggrannare analyser av provet. Mängden support var otillräcklig för att göra BET-analys eller tillverka katalysatorer. Istället tillverkade vi en katalysator från ett kommersiellt SnO₂-pulver.



Bild 5: Till vänster visas egentillverkad SnO₂ före kalcinering och till höger efter kalcinering SnO₂

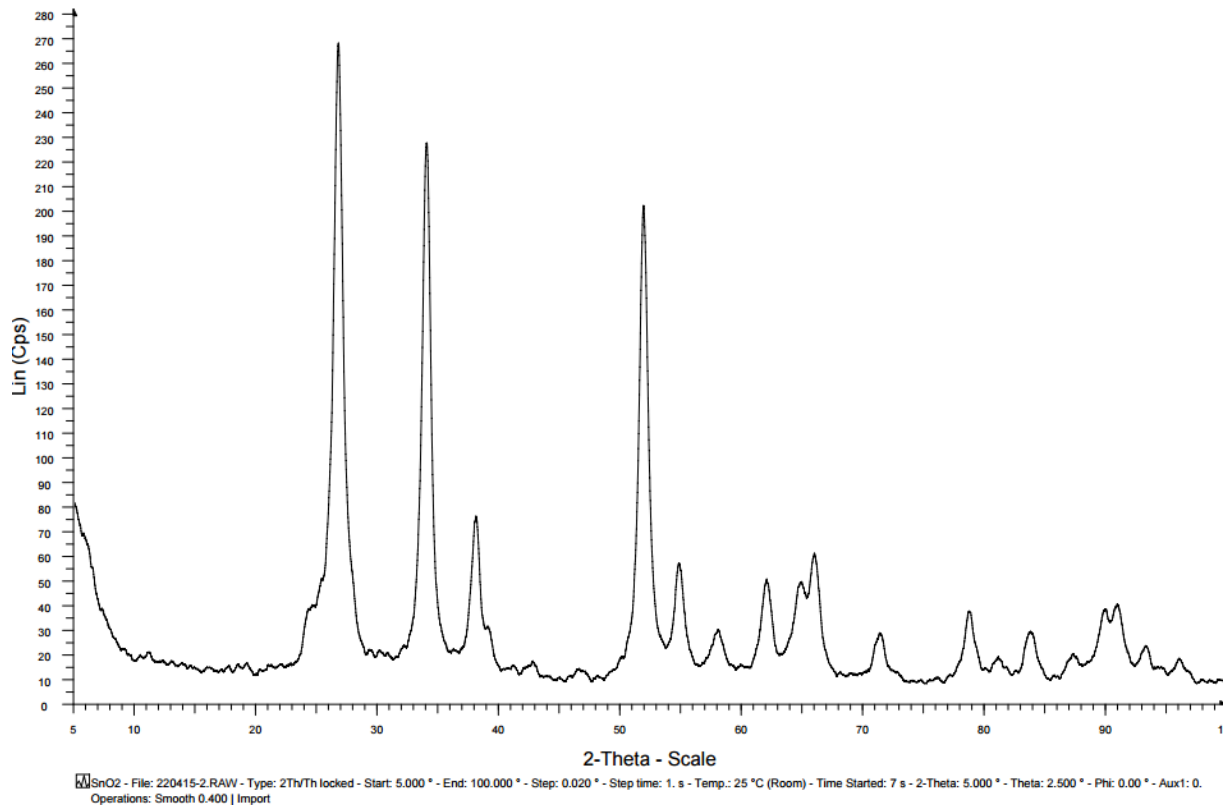


Bild 6: XRD-spektrum för tillverkad SnO₂ kalcinerad vid 700 °C. Spektrumet överensstämmer med tidigare spektrum för SnO₂ med tetragonal rutilstruktur.

Pd/SnO₂ från inköpt SnO₂

Efter kalcinering vid 700 °C vägde pulvret 19,84 g och var vitt. Innan kalcinering vägde pulvret 19,81 g. Att det vägde mer innan kalcinering kan bero på osäkerhet i vägningen. BET-arean för SnO₂ mättes till $6,8898 \pm 0,0160$ m²/g. Den förväntade BET-arean var 15,5 m²/g [19]. En anledning till att BET-arean mättes till mindre än hälften så stor som förväntat kan vara att partiklarna i provet som sattes på BET-analys inte var tillräckligt finfördelat. XRD-analys visar att strukturen för provet stämmer väl överens med den tetragonala rutilstrukturen för SnO₂. Provet har dessutom smalare toppar än vår egentillverkade SnO₂ vilket tyder på större partiklar. När partiklarna blir tillräckligt små blir topparna så breda att de försvinner i bakgrundsbruset [3]. Efter IW och kalcinering hade större delen av provet en gråbrun färg men det fanns också vita partiklar kvar i provet. Detta kan bero på för dålig omblandning vid IW eller att för liten volym vätska tillsats till supporten som följd av en eventuellt felaktig

uppmätt porvolym. Det kan innebära att Pd inte fördelats jämt över supporten, vilket i sin tur kan påverka hur katalysatorn presterar.

Commercial SnO₂

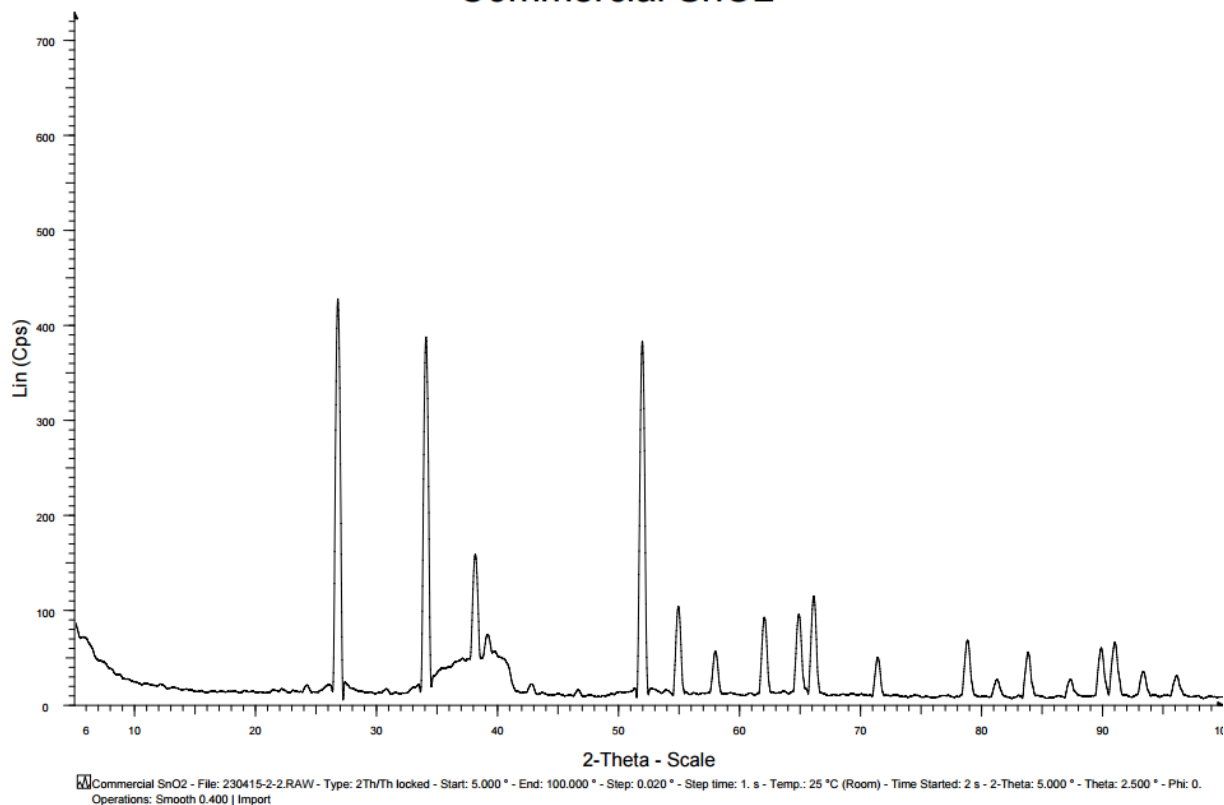


Bild 7: XRD-spektrum för SnO₂ (Alfa Aesar) kalcinerad vid 700 °C. Spektret överensstämmer med tidigare spektrum för SnO₂ med tetragonal rutilstruktur.

ITO

Innan ammoniak droppades i In(NO₃)₃/SnCl₄-lösningen var lösningens pH 3.93. Efter åldring under omrörning hade pH sjunkit från pH 8.3 till 7.70. När lösningen nått pH 8 förväntas allt tenn i lösningen ha övergått till formen SnO(OH)₃⁻ för att sedan bilda en bulk av SnO₂ blandat med In₂O₃ vid kalcinering [19] [17]. När omrörningen avslutats skiktade sig blandningen snabbt och en mörkröd fällning sjönk till rundkolvens botten. Efter torkning vägde fällningen 2,93 g vilket kan jämföras med det teoretiskt möjliga vikten på 9,5 g. Delar av fällningen gick förlorad då den fastnade i rundkolven, flaskor och på filterpapperet. Efter kalcinering vid 700 °C hade fällningen förlorat sin röda färg och blivit grå (Bild 8). Detta kan bero på att nitrater avlägsnats från provet. Fällningen vägde 1,80 g efter kalcinering. BET-area för katalysatorn mättes till 176,2102 ± 0,6741 m²/g men arean förväntades att vara 55,47 m²/g [17]. Förklaringen till den höga BET-arean kan ligga i syntesmetoden, ”forward co-precipitation”. Syntesmetoden är mycket känslig för små förändringar i till exempel omrörningshastighet och pH och detta kan ha bidragit till den höga BET-arean [6]. XRD-analysen gav inga tydliga toppar (Bild 9) till skillnad från tidigare experiment [17]. Detta kan bero på att ITO-katalysatorn har en amorf struktur eller att partiklarna i provet är mycket små.



Bild 8: Till vänster visas ITO före kalcinering och till höger efter kalcinering

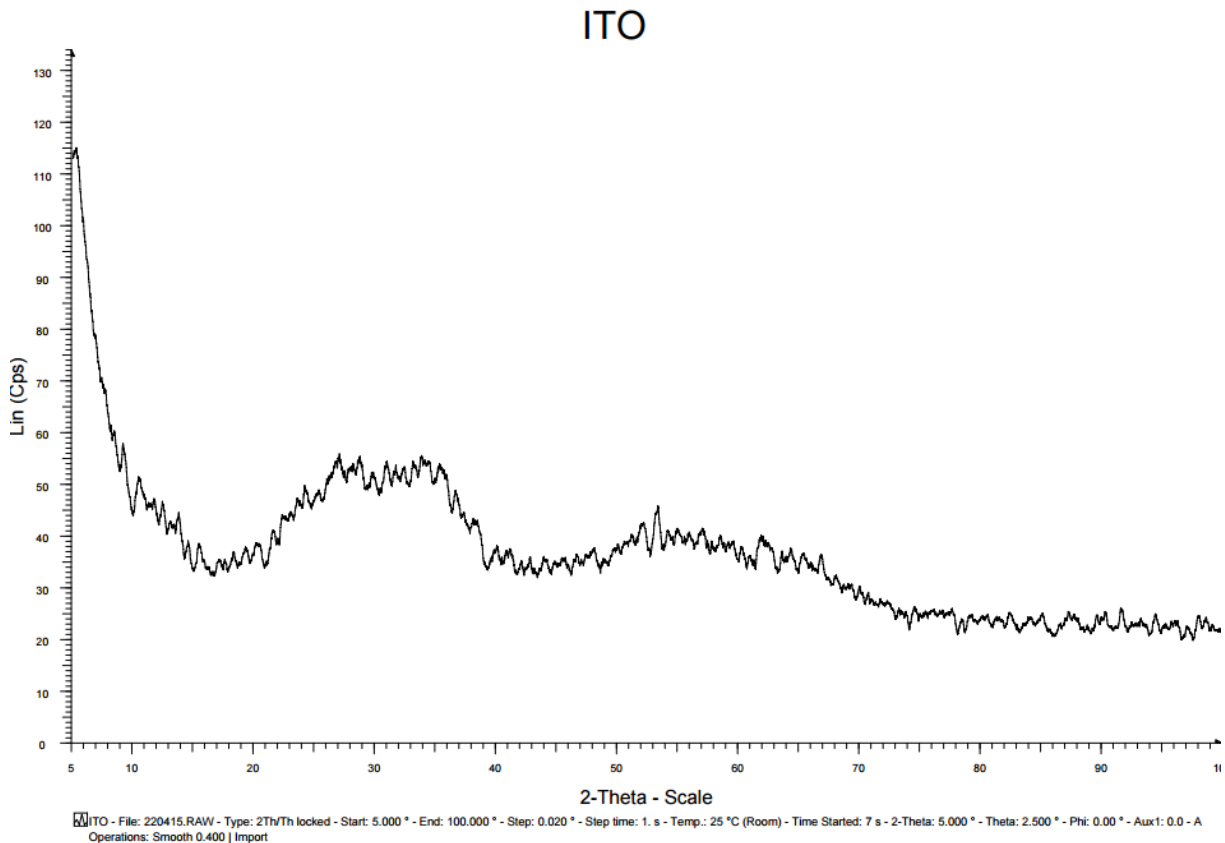


Bild 9: XRD-spektrum för tillverkad ITO kalcinerad vid 700 °C. Spektrumet har inga tydliga toppar och överensstämmer inte med tidigare spektrum för ITO.

Pd/Al₂O₃

Den Al₂O₃ som använts i experimentet har en okänd kalcinerings temperatur och en BET-area på $141,4570 \pm 0,1626$ m²/g som kan jämföras med 206 m²/g innan kalcinering [13], 144 m²/g innan kalcinering [12] och 150 m²/g [10]. Det kan också jämföras med 114 m²/g, 128 m²/g och 190 m²/g för Al₂O₃ som tillverkats med "reverse co-precipitation", på samma sätt men med tre olika syror, och sedan kalcinerats vid 500 °C [21]. Utifrån detta kan det konstateras att den Al₂O₃ som använts i experimentet har en medelstor BET-area för en γ -Al₂O₃-struktur och har förmodligen inte kalcinerats vid någon högre temperatur, om den ens kalcinerats innan BET-analysen. Eftersom provets kalcinerings temperatur var okänd blir jämförelsen med tidigare BET-analyser mindre säker. Ett tidigare experiment som mätt BET-arean efter

IW med $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ gav en area på $86 \text{ m}^2/\text{g}$ [12]. XRD-spektrum visar att provet matchade strukturen för $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1,333)$.

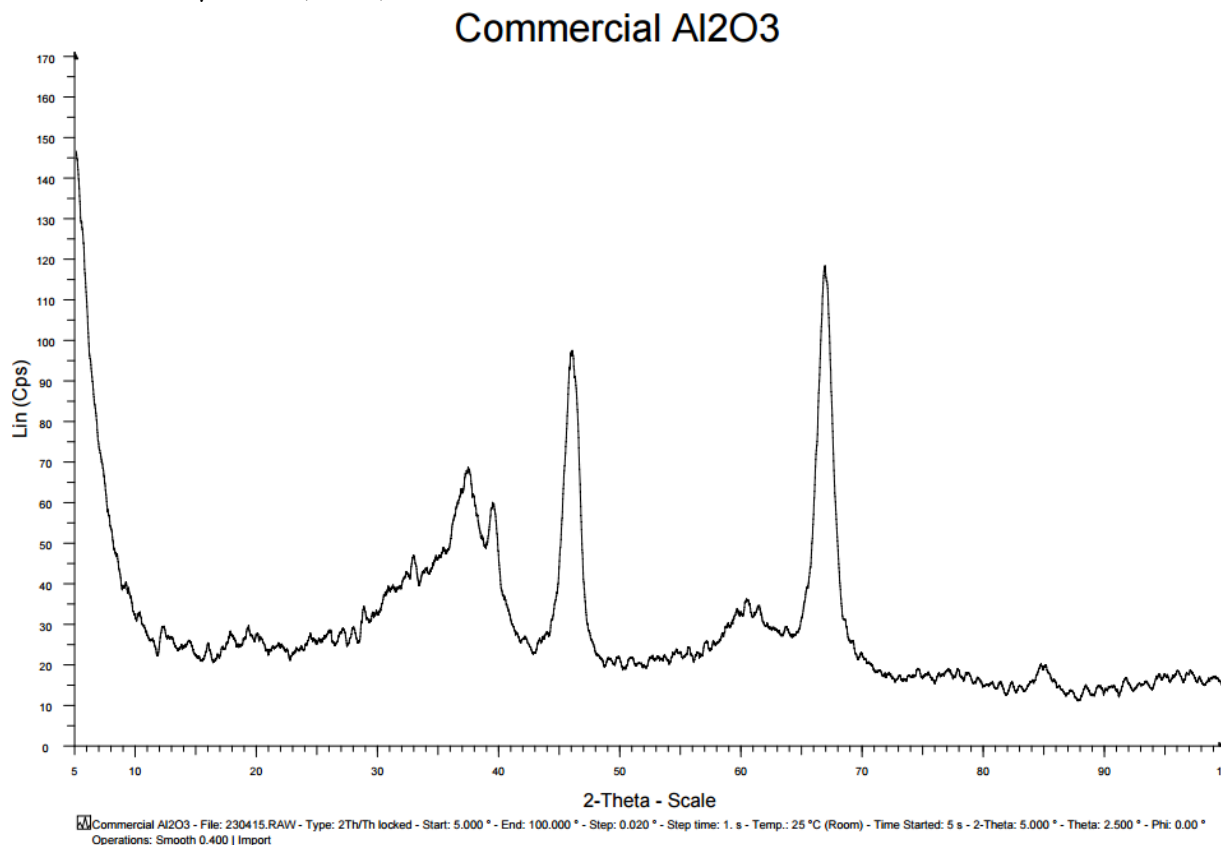


Bild 10: XRD-spektrum för inköpt Al_2O_3 med okänd kalcinerings temperatur. Spektrumet överensstämmer med tidigare spektrum för $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1,333)$.

Test av katalysatorer

Värme läckte från reaktorns ovansida och botten vilket gjorde att de effektiva temperaturerna i genomsnitt befann sig $50 \text{ }^\circ\text{C}$ under de programmerade temperaturerna. Temperaturmätningarna är osäkra då de kan skilja sig mellan $10 \text{ }^\circ\text{C}$ under samma sekund. $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ testades endast upp till $500 \text{ }^\circ\text{C}$, enligt temperaturprogrammering eftersom den kalcinerats vid $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Den relativt låga kalcinerings temperaturen berodde på osäkerhet i supportens ursprung och tidigare behandling. Det finns också en viss osäkerhet i gasflödesvolymerna vid kalibreringen då de beräknade hastigheterna skilde sig åt upp till $140 \text{ ml}/\text{min}$ mellan mätningarna. Osäkerheten berodde på manuell tidtagning i kombination med snabba flöden. I experimenten testades endast katalysatorerna medan temperaturen i reaktor ökade vilket inte ger en fullständig bild av katalysatorns aktivitet eftersom den kan se annorlunda ut beroende på om temperaturen ökar eller minskar [12].

Micro-GC:n gav endast utslag för luft och metan. Med ökande temperatur minskade metan medan koldioxid ökade i gasflödet efter katalysatorn. Vatten stoppades med ett filter innan Micro-GC:n och syns därför inte i resultaten. Som förväntat bildades ingen kolmonoxid vid något av försöken. Detta beror på överskott av syre. I början av testningen av ITO kortslöts reaktorsystemet utan att temperaturprogrammet stoppades. Därför saknas temperaturspannet $50\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ i resultaten för ITO.

Nedan visas grafer för omsättningen av metan och utvecklingen av koldioxid för de tre testade katalysatorerna då temperaturen i reaktorn ökar.

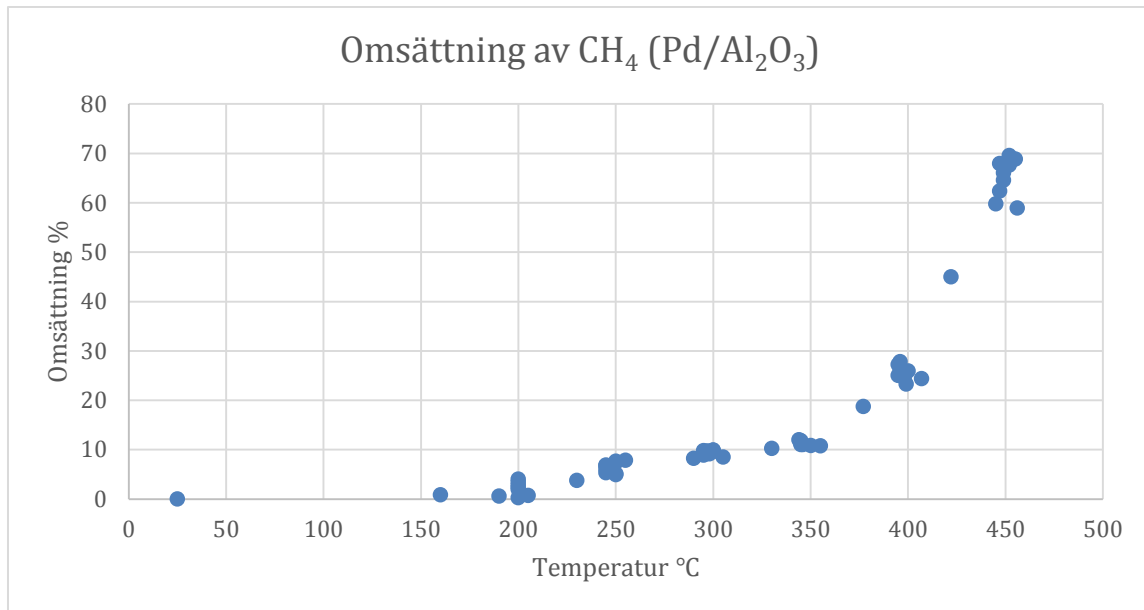


Bild 11: Omsättning av metan på katalysatorn Pd/Al₂O₃ under uppvärmning från 25 °C till 450 °C.

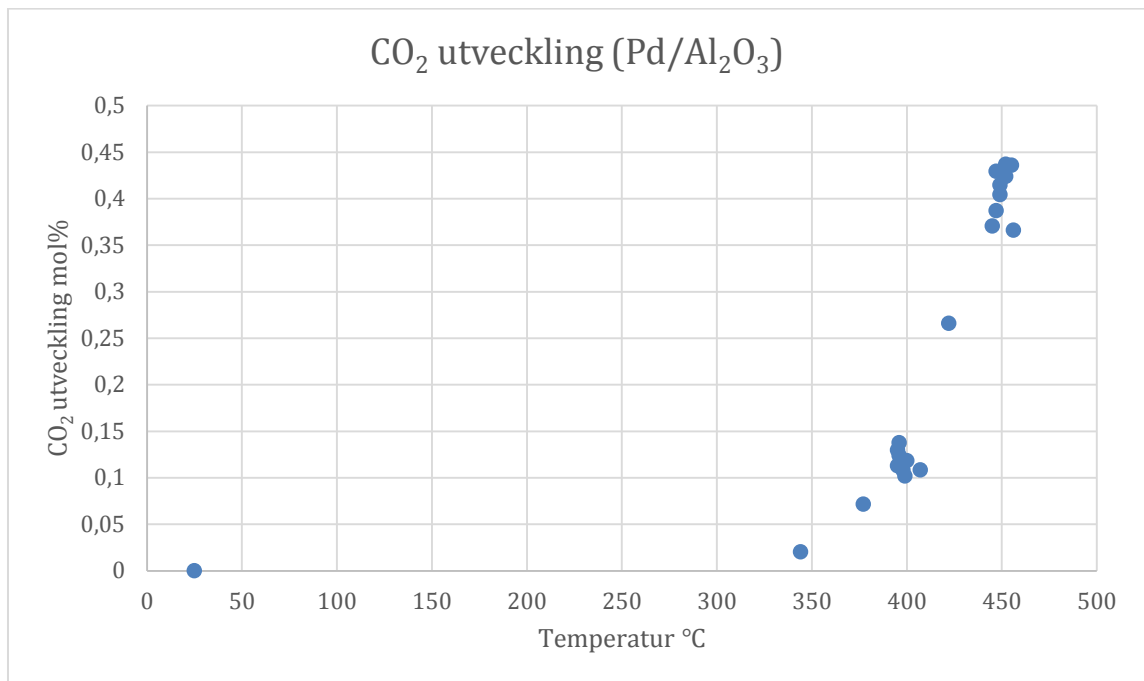


Bild 12: Utveckling av koldioxid då metan bryts ned på katalysatorn Pd/Al₂O₃. De initiala mängderna av koldioxid i luften har dragits av från de plottade värdena. Mol% förhåller sig till det totala gasflödet.

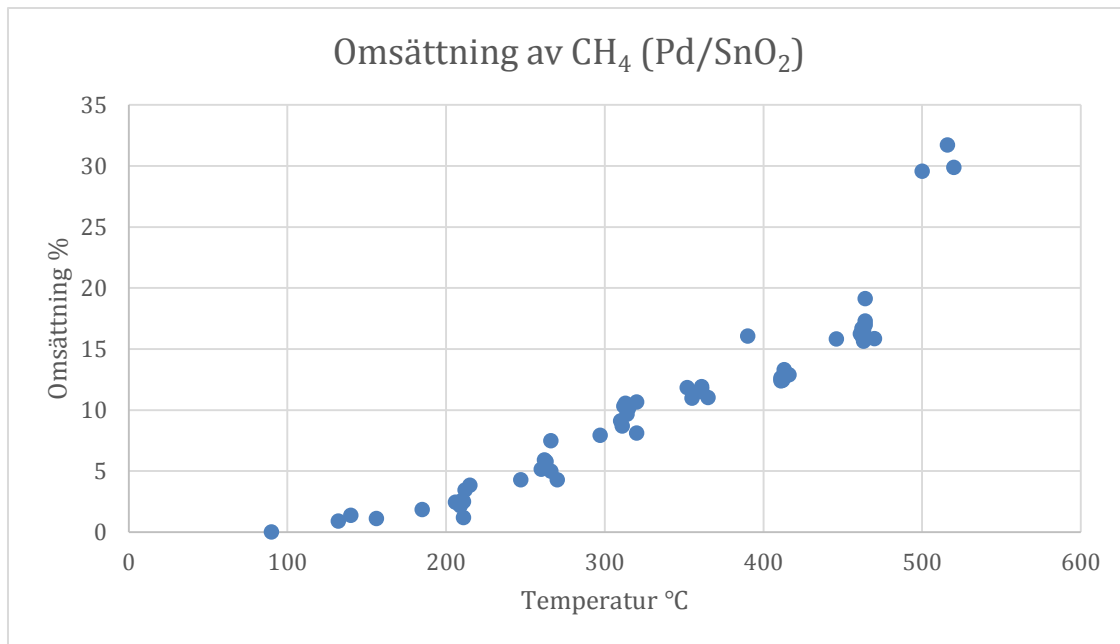


Bild 13: Omsättning av metan på katalysatorn Pd/SnO₂ under uppvärmning från 25 °C till 500 °C.

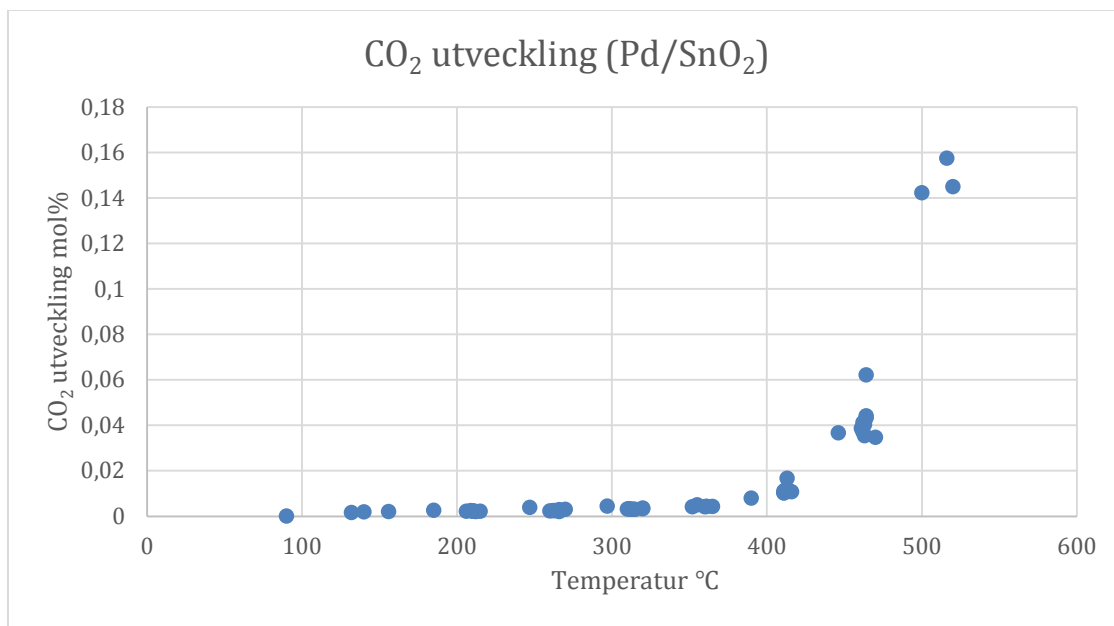


Bild 14: Utveckling av koldioxid då metan bryts ned på katalysatorn Pd/SnO₂. De initiala mängderna av koldioxid i luften har dragits av från de plottade värdena. Mol% förhåller sig till det totala gasflödet.

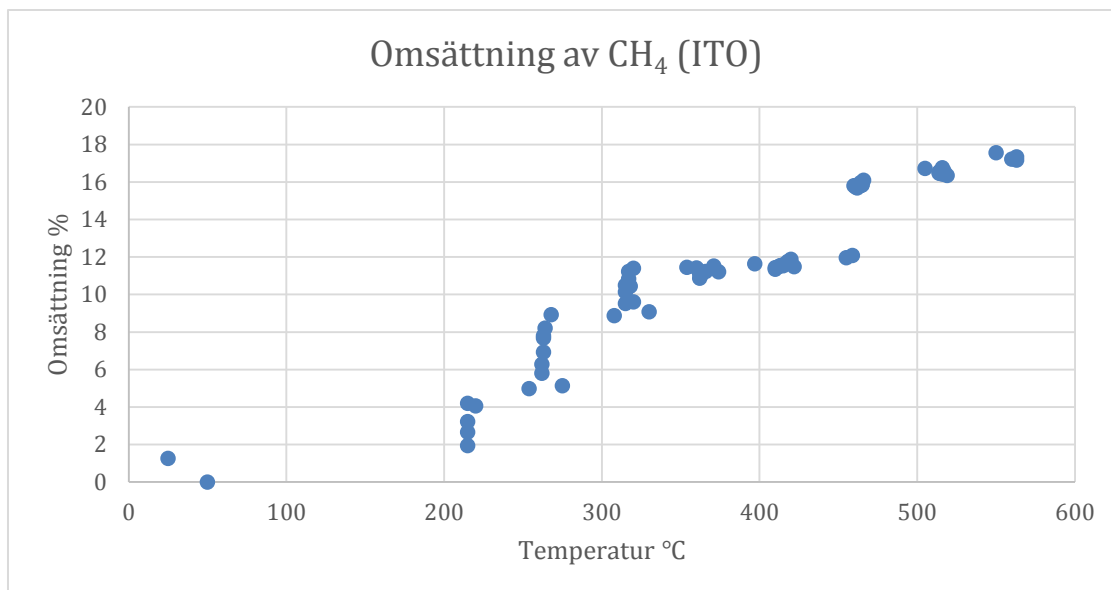


Bild 15: Omsättning av metan på katalysatorn ITO under uppvärmning från 25 °C till 550 °C.

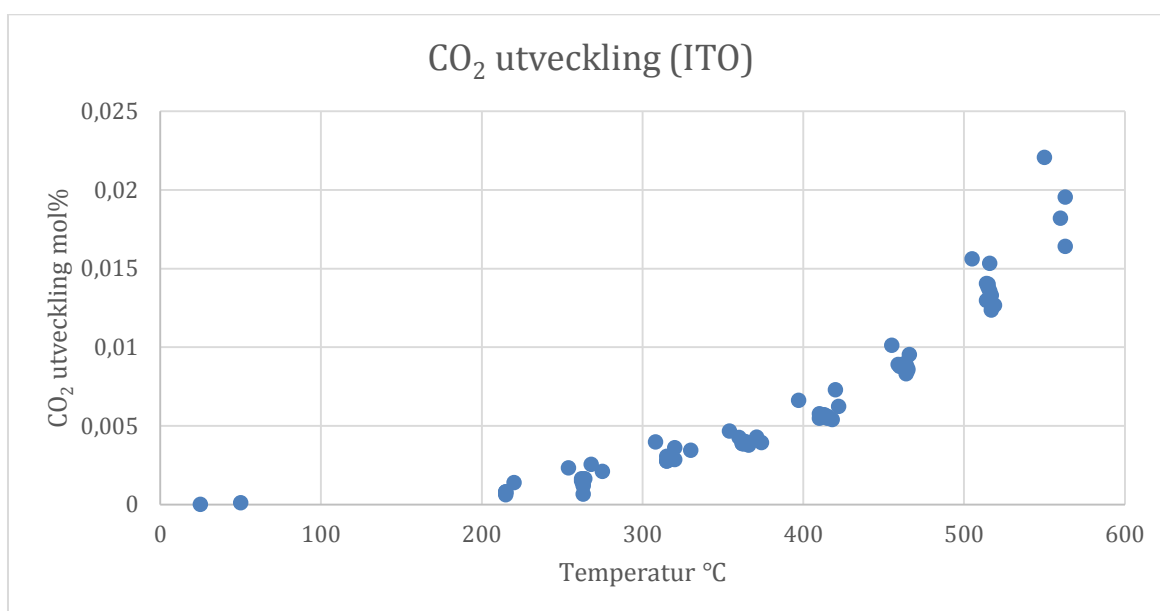


Bild 16: Utveckling av koldioxid då metan bryts ned på katalysatorn ITO. De initiala mängderna av koldioxid i luften har dragits av från de plottade värdena. Mol% förhåller sig till det totala gasflödet.

För Pd/Al₂O₃ och Pd/SnO₂ stämmer de uppmätta värdena av koldioxid någorlunda med värdena för omsättning av metan. För ITO är mätningarna av koldioxid något lägre än omsättningen av metan samtidigt som inga andra kolföreningar detekterades med GC. Det tyder på att kolet i metan reagerat till något fast eller flytande material vilket kan ha negativa effekter på katalysatorn. Endast en mätning gjordes vilket innebär en stor osäkerhet i resultatet.

Tabell 2: I tabellen visas vid vilka temperaturer respektive katalysator nått 10 % omsättning av metan, T₁₀, 20 % omsättning, T₂₀, 30 % omsättning, T₃₀ och så vidare.

Katalysator	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀	T ₆₀
Pd/Al ₂ O ₃	300°C	390°C	410°C	420°C	435°C	445°C
Pd/SnO ₂	315°C	475°C	520°C	-	-	-
ITO	315°C	-	-	-	-	-

Alla tre katalysatorer visar en mätbar omsättning av metan på 10 %, T₁₀, vid 300 °C respektive 315 °C. Pd/Al₂O₃ är den katalysator som ökar metanomsättningen mest när temperaturen sedan ökar till 400 och 500 °C. ITO är den katalysator som förbättras minst med ökande temperatur (Tabell 2). För att säkerställa dessa resultat behöver fler mätningar utföras. Dessa resultat visar att lämpligheten vid tillämpning på en dual-fuel motor beror på vilken temperatur gasflödet som går in i avgaskatalysatorn har. Vid 315 °C är alla tre katalysatorer likvärdiga vad gäller omsättningen av metan. Detta går att konstatera eftersom samma gasflöden och mängd katalysator användes för de olika katalysatorerna. Vid 400 och 500 °C är Pd/Al₂O₃ mest fördelaktig, Pd/SnO₂ näst mest fördelaktig och ITO minst fördelaktig. Eftersom Pd/Al₂O₃ bara testades upp till en effektiv temperatur på 450 °C kan den katalysatorn inte jämföras med de övriga vid högre temperaturer.

För att vidare jämföra katalysatorernas katalytiska förmåga hade vi kunnat ta fram respektive katalysators turnover frequency, TOF. TOF är en storhet med många fördelar när det kommer till att jämföra katalysatorer [22]. Denna ger möjlighet att sätta ett värde på den katalytiska förmågan i endast ett aktivt säte vilket gör att värdet är oberoende mängden katalysator eller koncentrationen av aktiva säten i katalysatorn [8]. Problemet med att beräkna TOF är att mängden aktiva säten måste vara känd och detta skulle kräva ytterligare analys av våra katalysatorer. Då varken tid eller utrustning fanns till förfogande utgick vi istället från testresultaten från körningen. Jämförelsen blir pålitlig då ungefär lika stor mängd katalysator användes till samtliga försök.

Tabell 3: De testade katalysatorernas vikt.

Katalysator	Total vikt [g]	Monolit vikt [g]	Katalysator vikt [g]
Pd/Al ₂ O ₃	0,64	0,50	0,14
Pd/SnO ₂	0,68	0,50	0,18
ITO	0,64	0,52	0,12

Om man antar att mängden katalysator är proportionerlig mot omsättningen så kan det antas att omsättningen, för ett specifikt gasflöde, går att öka genom att öka mängden katalysator. Om det tillverkas en större monolit skulle i sådana fall 1,4 g Pd/Al₂O₃, 1,8 g Pd/SnO₂ eller 1,2 g ITO vid 315 °C vara tillräckligt för att uppnå fullständig omsättning av metan i ett gasflöde på 2244 ml/min bestående av 1 % metan och 99 % luft. Att testa detta skulle kunna vara en intressant påbyggnad av det här arbetet.

Jämförelse med tidigare studier

I en tidigare studie om ITO:s förmåga att katalysera nedbrytningen av metan har fullständig omsättning uppnåtts vid 527 °C för en sammansättning av 80 vikts% In_2O_3 och 20 vikts% SnO_2 , tillverkad genom "forward co-precipitation" och kalcinerad vid 700 °C [17]. Vid denna temperatur hade vår katalysator endast 17 % omsättning. Detta trots att BET-arean i vårt experiment var betydligt högre. Enligt tidigare experiment har BET-arean ingen enkel relation till aktiviteten för katalysatorn ITO [17]. Skillnaden i resultat skulle kunna bero på att katalysatorn i det tidigare fallet testats vid 30 000 h^{-1} i GHSV med 0,5 g katalysator medan vår katalysator testats vid 92 875 h^{-1} i GHSV och 0,12 g katalysator. Ännu en skillnad är att vi använde luft och metan medan man i det tidigare experimentet använde metan, ren syrgas och helium som bärargas. Något ämne i luften, till exempel koldioxid eller vattenånga, kan ha inhiberat vår katalysator.

Baldwin och Burch har visat att aktiviteten för $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ med 3-5 vikts% Pd ökar under de 300 första timmarna vid en konstant temperatur på 267 °C om regelbunden reduktion med vätgas görs. De föreslår att detta beror på förändring på katalysatorns yta under katalysen. Efter några timmars testning vid 267 °C med ett gasflöde på 120 ml/min bestående av 1 % metan och resten luft befann sig alla observationerna under 5 % omsättning [13]. Vi testade endast en gång under fyra timmar med en temperatur som gradvis ökades till 450 °C och kunde detektera nivåer på 10 % omsättning först vid 300 °C. Att aktiviteten bibehålls under längre tid är viktigt för en avgaskatalysator eftersom den som del av ett fordon eller industriell anläggning behöver fungera i flera år. Baldwins resultat indikerar att $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ skulle kunna vara fördelaktig vid temperaturer runt 300 °C jämfört med de andra två katalysatorerna vi testat eftersom den kan vara beständigare och till och med bli bättre när den används under en längre tid. Men för att kunna avgöra om $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ verkligen är fördelaktig i detta avseende krävs långtidsstudier eller accelererade tester för både $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/SnO_2 och ITO.

Persson et.al uppnådde en omsättning på 10 % först vid 520 °C. De hade nästan samma BET-area på sin Al_2O_3 -support som vi men hade 5 vikts% Pd och kalcinerade sin katalysator vid 1000 °C vilket troligen till viss del har deaktiverat katalysatorn genom sintring eller övergång till δ - och θ -struktur [12]. Genom en jämförelse med våra resultat, som visar 10 % omsättning redan vid 300 °C, kan slutsatsen dras att rätt kalcineringsstemperatur kan vara viktig för katalysatorns aktivitet.

Lampert et.al hade liknande BET-area och tillverkningsmetod på sin $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ men kalcinerade vid 1100 °C och testade de sin katalysator med ett gasflöde från en lean burn motor. De fick 10 % omsättning av metan mellan 350 och 400 °C beroende på vilka omständigheter som rådde i försöken. I motsats till Baldwin och Burch kom de fram till att katalysatorns aktivitet blev sämre med tiden. De föreslår att det delvis kan bero på sintring och delvis på att katalysatorn inhiberas av exempelvis svaveloxider, zink eller fosfor som förekommer i ett verkligt avgasflöde från en dual-fuel motor [10]. Det vore intressant att undersöka om dessa potentiellt förgiftande ämnen kan oskadliggöras i eller innan katalysatorn för metan och sedan undersöka hur aktiviteten för $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ påverkas då den används under längre tid.

Pd/SnO₂ var av stort intresse för detta projekt då denna enligt tidigare studier har god katalytisk aktivitet vid lägre temperaturer, bättre än de andra testade katalysatorerna [15] [16]. Studierna menar att 90 % omsättning sker strax under 500 °C för Pd/SnO₂ [15] [16] medan den för Pd/Al₂O₃ sker vid en något högre temperatur [15] [16] [12]. Den katalytiska förmågan hos vår Pd/SnO₂ var mindre än förväntat (Tabell 2). Att den enbart uppnådde ~30 % omsättning av metan kan bero på en mängd olika faktorer. Som tidigare konstaterat så hade vår Pd/SnO₂ en BET-area på $6,8898 \pm 0,0160 \text{ m}^2/\text{g}$ som var betydligt mindre än förväntat [20] möjligtvis p.g.a. otillräcklig finfördelning av pulvret vid BET-analys. Vid impregneringen av Pd(NO₃)₂ genom IW spädde lösningen med destillerat vatten så att katalysatorn fick 1 vikts% Pd då porvolymen fylldes. SnO₂ hade en låg porvolym: $0,04515 \text{ cm}^3/\text{g}$ i jämförelse med $0,99245 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Al₂O₃). Då porvolymen var markant mindre för SnO₂ än för Al₂O₃ spädde Pd(NO₃)₂ mycket lite och det gjorde det svårt att fördela lösningen jämt över supporten. Fel vid mätning av porvolymen kan ha medfört att endast några porer fylldes fullständig, vilket kan ha gjort katalysatorn mindre aktiv. Tesen om att den relativt låga aktiviteten på vår Pd/SnO₂ beror på för liten volym Pd(NO₃)₂ lösning borde dock testas genom att göra om en BET-analys på det kommersiella SnO₂-pulvret då man har finfördelat det bättre och sedan tillverka en ny katalysator. Det är viktigt att IW sker med en volym som exakt motsvarar supportens porvolym för att Pd ska fördelas väl över katalysatorn. Testet gjordes bara en gång. Aktiviteten hos de fyra resterande monoliterna borde också testats för att få säkrare resultat.

Slutsats

In(NO₃)₃ är billigare än Pd(NO₃)₂. Det innebär att ITO skulle kunna vara en fördelaktig avgaskatalysator för en diesel dual-fuel motor då alla de testade katalysatorerna ger ungefär samma omsättning av metan vid 315 °C (Tabell 2). Eftersom ITO är en metalloxid har den troligtvis en större motståndskraft mot förgiftning, vilket också är en fördel [17]. Förutom kostnader för råmaterial måste dock andra tillverkningskostnader tas i beaktning, såsom vattenanvändning, energiförbrukning och hur lång tid det tar innan katalysatorn måste bytas ut. Därför måste en noggrannare beräkning av kostnader göras innan det går att avgöra om ITO är en mer prisvärd avgaskatalysator.

Om vi hade mer tid skulle vi göra om tester och analyser flera gånger för att få statistiskt säkerställda resultat. Vi skulle även ha testat att ha ökade koldioxid- och vattenhalter i gasflödet för att se om detta inhiberar katalysatorn och testat att köra katalysatorn under längre tid för att undersöka tidens påverkan.

Författarnas tack

Vi vill tacka alla på institutionen för Kemisk Teknologi på KTH som hjälpt oss med vårt arbete. Speciellt vill vi tacka vår handledare Henrik Kusar och Sabine Yohannes. Tack vare deras hjälp har vi lyckats tillverka fungerande avgaskatalysatorer och testa dem.

Referenser

- [1] BP, "BP Statistical Review of World Energy June 2014," 2014.
- [2] J. K. Lampert, M. S. Kazi och R. J. Farrauto, "Palladium catalyst performance for methane emissions," *Elsevier*, pp. 211-223, 1997.
- [3] U. E. P. Agency, "Overview of Greenhouse Gases: Methane Emissions," EPA, 2013. [Online]. Available: <http://epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/ch4.html>. [Använd 4 Maj 2015].
- [4] D. Murzin, T. Salmi och L.-E. Lindfors, "Heterogen Katalys," Institutionen för kemiteknik vid Åbo Akademi, Åbo, 2010.
- [5] Z. Li och G. B. Hoflund, "A Review on Complete Oxidation of Methane at Low Temperatures," Science Press, Tianjin, Gainesville, 2003.
- [6] R. M. Heck, R. J. Farrauto och S. T. Gulati, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, John Wiley & Sons, 2012.
- [7] J. A. Moulijn, M. Makkee och A. E. v. Diepen, *Chemical Process Technology*, 2nd Edition, Holland: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [8] P. D. K. P. d. Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, Utrecht: Wiley-VCH, 2009.
- [9] M. Look, *Synthesis of Solid Catalysts*(ed K. P. de Jong), Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [10] H. S. Fogler, "Elements of Chemical Reaction Engineering," Pearson, 2013.
- [11] J. James G. Goodwin, S. Kim och W. D. Rhodes, "Turnover Frequencies in Metal Catalysis: Meanings, Functionalities and Relationships," The Royal Society of Chemistry, 2004.
- [12] K. Persson, P. Thevenin, K. Jansson, S. J. J. Agrell och L. Pettersson, "Precipitation of alumina-supported palladium catalysts for complete oxidation of methane," Elsevier, Stockholm, 2003.
- [13] T. Baldwin och R. Burch, "Remarkable Activity Enhancement in the Catalytic Combustion of Methane on Supported Palladium Catalysts," J.C Baltzer A.G. Scientific Publishing Company, Reading, 1990.
- [14] N. Mouaddib, C. Feumi-Jantou, E. Garbowski och M. Primet, "Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: Influence of the oxygen-to-methane ratio," Elsevier Science Publishers B.V., Lyon, 1992.
- [15] H. Widjaja, K. Sekizawa och K. Eguchi, "Low-Temperature Oxidation of Methane over Pd Supported on SnO₂-based Oxides," The Chemical Society of Japan, Kasuga, 1998.
- [16] K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa och K. Eguchi, "Low temperature oxidation of methane over Pd catalyst supported on metal oxides," Elsevier, Kasuga, Yokosuka, 2000.
- [17] J. Li, H. Fu, L. Fu och J. Hao, "Complete Combustion of Methane over Indium Tin Oxides Catalysts," *Environmental Science and Technology*, pp. 6455-6459, 2006.
- [18] G. E. CIMAC WG 17, "www.cimac.com," April 2014. [Online]. Available: http://www.cimac.com/cms/upload/workinggroups/WG17/CIMAC_Position_Paper_WG17_Methane_and_Formaldehyde_Emissions_2014_04.pdf. [Använd 4 Maj 2015].
- [19] H. Bastami och E. Taheri-Nassaj, "Synthesis of nanosized (Co, Nb, Sm)-doped SnO₂ powders using co-precipitation method," *Elsevier*, pp. 121-125, 2010.
- [20] R. Janmanee, T. Samerjai, C. Liewhiran och S. Phanichphant, "Pd-doped SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Precipitation/Thermal Decomposition Method," IEEE

International, Xiamen, 2010.

- [21] P. Manivasakan, V. Rajendran, P. R. Rauta, B. B. Sahu och B. K. Panda, "Effect of mineral acids on the production of alumina nanopowder from raw bauxite," *Elsevier*, pp. 77-84, 2011.
- [22] M. Boudar, "Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis," Department of Chemical Engineering, Stanford University, Stanford, California, 1995.