

**Untersuchung der Sulfatierung und
Desulfatierung von Stickoxidspeichermaterialien für
NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Stefan Resch

Geboren am 27.06.1973 in Hannover

Erscheinungsjahr: 2002

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende
Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die
angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Hannover,

Referent:	Prof. Dr. D. Hesse
Korreferent:	Prof. Dr. T. Scheper
Tag der Promotion:	04.07.2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1998 bis Mai 2002 in der Abteilung für Automobilabgaskatalysatoren im Bereich Forschung und Entwicklung der Degussa AG, Degussa-Hüls AG, dmc² sowie OMG AG & Co. KG erstellt.

Die wissenschaftliche Leitung dieser Arbeit hatte Herr Prof. Dr. D. Hesse vom Fachbereich Technische Chemie der Universität Hannover. Ich danke ihm für die Vermittlung dieses interessanten Themas und für die fruchtbaren Diskussionen.

Ich möchte auch Herrn Prof. Dr. T. Scheper dafür danken, dass er das Korreferat übernommen hat.

Ich danke Dr. H. Klein für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Betreuung zu Beginn meiner Arbeit. Dr. H. Böhnke und Dr. F.-W. Schütze danke ich für die tatkräftige Unterstützung meiner Arbeit und ihre vielen Anregungen.

Ich möchte allen Mitarbeitern der Forschung und Entwicklung für ihre Hilfsbereitschaft danken und die gute Laune, die sie stets verströmten.

Ich danke meinen Eltern, die mich die ganze Zeit über unterstützt haben. Ohne ihren Beistand wäre ich nicht so weit gekommen.

Abstract

Die Verwendung von NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren (NSR-Katalysatoren) gilt als aussichtsreiche Möglichkeit zur Minderung der NO_x-Konzentration im mageren Abgas. Die Bildung und Einlagerung von Sulfaten in NO_x-Speichermaterialien sowie deren Zersetzung wurde an Modellsystemen und realen Systemen untersucht. Oberhalb 200°C gehen die Umsätze gegen einen temperaturabhängigen Grenzwert. Dieser ist um so größer, je höher die Sulfatierungstemperatur ist. Es wurde nachgewiesen, dass die Sulfatierung gleichmäßig über die gesamte Washcoattiefe erfolgt. Das Umsatz-Zeit-Verhalten der isothermen Sulfatierung zeigt bis zu drei unterschiedliche Abhängigkeiten. Es wurden zwei Bereiche mit linearem Umsatz-Zeit-Verhalten beobachtet. Der erste Bereich wird durch die im Gas vorhandene Schadstoffmenge und apparative Parameter bestimmt. Im zweiten Bereich ist die Sulfatierung stoffübergangskontrolliert. Der dritte Bereich weist eine viel geringere Sulfatierungsrate auf. Diese kann durch das Shrinking Core Modell beschrieben werden, das durch die Korngrößenverteilung des Washcoatmaterials modifiziert wurde. Die Korngrößenverteilung hat einen deutlichen Einfluß auf die Effektivität des Katalysators und muss stärker berücksichtigt werden.

Bei Erreichen einer bestimmten Temperatur setzt die Desulfatierung sprunghaft ein. Sie erfolgt in einem Schritt, in dem das gebildete Sulfat vollständig zersetzt wird. Durch Zugabe eines Reduktionsmittels wird die Desulfatierungstemperatur erniedrigt. Diese Erniedrigung ist um so ausgeprägter, je geringer die zuvor eingelagerte Sulfatmenge ist. Kurze Regenerationsintervalle führen deshalb zu niedrigeren Desulfatierungstemperaturen und sollten die Desulfatierung besonders im kühleren Dieselabgas vereinfachen.

SO_x-Adsorber können nachgeschaltete Katalysatoren nur für eine sehr begrenzte Betriebsdauer schützen. Ihre Schutzfunktion muss im Betrieb durch Regeneration aufrechterhalten werden. Der Sinn einer Kombination von SO_x-Adsorber und NSR-Katalysator für den Einsatz in PKW erscheint fraglich, wenn auch der Katalysator regeneriert werden kann. Durch Verzicht auf SO_x-Adsorber könnten Platzbedarf, Gewicht und Kosten verringert werden.

Für den Einsatz von NSR-Katalysatoren erscheint langfristig eine vollständige Entfernung aller Schwefelanteile aus dem Kraftstoff erforderlich. Dies muss auch die Minimierung von Schwefel- und Phosphorgehalt der Schmiermittel zur Konsequenz haben. Aus ökonomischen Gründen erscheint dieser Weg nicht kurzfristig gangbar. Für den Einsatz von Speicher-Katalysatoren ist deshalb eine auf Motor und Kraftstoff abgestimmte Regenerationsstrategie erforderlich. Sie sollte auf den Schwefelgehalt des Kraftstoffes und der Schmiermittel abgestimmt sein und die eingelagerte Schwefelmenge für die Regeneration berücksichtigen.

Schlagerwörter: Autoabgaskatalysator, Stickoxide, Schwefel

Abstract

NO_x adsorber catalysts are thought to be a promising method for the reduction of the NO_x concentration in the exhaust gas of lean burn engines. The formation and storage of sulfates in NO_x storage materials and their decomposition was studied for model systems and realistic systems. Conversion of these materials is observed above 200°C. It quickly reaches limiting values that are higher for higher temperatures. It has been demonstrated that sulfation occurs uniformly throughout the depth of the washcoat.

It has been shown that there are up to three ranges in which the conversion shows different reaction rates. In the first two ranges the conversion is a linear function of time. The first of these ranges is determined by apparatus parameters and the available amount of sulfur dioxide. In the second range the sulfation is controlled by mass transfer. In the third range the rate of sulfation is much lower and is no linear function of time. In this range the process can be described by using the shrinking core model that has been modified in order to take the particle size distribution of the washcoat material into account. The results show that the particle size distribution has a significant influence on the effectiveness of the catalyst.

Reaching a certain temperature the desulfation starts abruptly and takes place in a single decomposition step. In this step all previously formed sulfates decompose. Addition of a reducing agent lowers the temperature necessary for desulfation. This lowering of desulfation temperature is much more significant if smaller amounts of sulfate were previously formed. Therefore, reducing the time between regeneration processes lead to lower desulfation temperatures. This should enhance desulfation in cooler exhaust gases of diesel engines.

SO_x-adsorbers for the protection of downstream catalysts can only be used for a very limited operating time. They can only operate satisfactorily when regenerated on board. The usefulness of a combination of SO_x-adsorber and NO_x storage catalyst is questionable. When regeneration is inevitable one might rather regenerate the catalyst itself. This could reduce space, weight and costs.

Thus, on the long term the complete removal of sulfur compounds from fuels seems to be inevitable for the implementation of NO_x adsorber catalysts. Along with this, however, the sulfur and phosphorus content of lubricants must also be reduced. For Commercial reasons this does not seem feasible in the near future. A new regeneration strategy is required in order to operate NO_x adsorber catalysts without SO_x adsorbers. This strategy must encompass the sulfur content in fuel and lubricant and preferably the amount of sulfur that has been stored in the material.

keywords: automotive catalyst, nitrous oxides, sulfur

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Theoretische Grundlagen.....	6
2.1	Motorische Verbrennung.....	6
2.2	Motorische Abgase	7
2.3	Automobilabgaskatalysatoren	10
2.3.1	Herstellung von Automobilabgaskatalysatoren.....	11
2.3.2	Oxidationskatalysatoren.....	14
2.3.3	Drei-Wege-Katalysatoren.....	15
2.3.4	NO _x -Speicher-Reduktions-Katalysatoren.....	15
2.3.5	SCR-Katalysatoren	17
2.4	Deaktivierung von Abgaskatalysatoren.....	18
2.4.1	Thermische Deaktivierung	18
2.4.1.1	Sintern der katalytisch aktiven Komponente	18
2.4.1.2	Sintern der Trägeroxide	19
2.4.1.3	Metall-Träger-Wechselwirkung	20
2.4.2	Chemische Deaktivierung	20
2.4.2.1	Selektive Vergiftung	20
2.4.2.2	Nicht-selektive Vergiftung.....	21
2.4.3	Mechanische Deaktivierung	21
2.5	Das Shrinking Core Modell.....	22
3	Analytische Verfahren.....	25
3.1	Pulverreaktor	25
3.1.1	Durchflussreaktoren.....	25
3.1.2	Thermogravimetrische Analytik.....	26
3.2	Korngrößenbestimmung von Suspensionen.....	31
3.3	Bestimmung der Edelmetalldispersion	31
3.4	Bestimmung der Größe der BET-Oberflächen und der Porenvolumina	33
3.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	34
3.6	Rasterelektronenmikroskopie.....	36
3.7	In-situ FTIR-Spektroskopie	37
3.8	Elementaranalytik.....	38
3.9	Messungen an der Modellgas-Testanlage.....	39

4	Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren	41
4.1	Auswahl der Ausgangssubstanzen	41
4.2	Präparation der Proben	43
4.2.1	Präparation der SO _x -Adsorber.....	43
4.2.2	Präparation der Proben für die Thermogravimetrie	44
4.2.2.1	Imprägnierung von Cerdioxid mit großer BET-Oberfläche mit Platin.....	44
4.2.2.2	Imprägnierung von Cerdioxid mit kleiner BET-Oberfläche mit Platin	44
4.2.2.3	Imprägnierung von Hydrotalcit mit Platin	45
4.2.2.4	Beschichtung der Mikroträger für die Themogravimetrie	45
4.2.3	Präparation der Proben für die Anspringtests.....	47
4.3	Thermische Stabilität der BET-Oberflächen	48
5	Sulfatierung von Modellsystemen.....	50
5.1	TG-Experimente.....	50
5.1.1	Wahl der Reaktionsbedingungen	50
5.1.2	Durchführung der Experimente	53
5.1.3	Ergebnisse der Sulfatierung.....	56
5.2	In-situ IR-Messung der Sulfatierung.....	65
5.2.1	Wahl der Reaktionsbedingungen	65
5.2.2	Durchführung der Messungen	65
5.2.3	Ergebnisse der IR-Untersuchungen.....	66
5.3	Untersuchung der sulfatierten Proben	69
5.3.1	REM-Analysen	69
5.3.2	REM-EDX-Analysen von sulfatierten Proben	72
5.3.3	Tiefenprofile	73
5.4	Modellmäßige Beschreibung der Sulfatierung.....	76
5.5	Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf das Shrinking Core Modell.....	79
6	Desulfatierung von Modellsystemen.....	88
6.1	Zersetzung von kristallinem Cersulfat	88
6.2	Desulfatierung von geträgerten Proben.....	90
6.2.1	Blindproben mit Cerdioxid.....	90
6.2.2	Ergebnisse der Desulfatierung	93

7	Sulfatierung und Desulfatierung von realen Systemen.....	98
7.1	Durchführung der Sulfatierung.....	98
7.2	Durchführung der Desulfatierung.....	100
7.3	Auswertung der Desulfatierung.....	102
7.4	Vergleich der Sulfatierung an den verschiedenen Motorprüfständen	103
7.5	Ergebnisse.....	104
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	108
9	Abkürzungs und Symbolverzeichnis	112
9.1	Abkürzungsverzeichnis.....	112
9.2	Symbolverzeichnis.....	113
10	Literaturverzeichnis	115

1 Einleitung und Problemstellung

Seit Menschen sich in größeren Ansiedlungen niedergelassen haben sind Probleme durch Luftverunreinigung aufgetreten. Die Bevölkerungszunahme in den Städten führte zunächst zur Immission von Schadstoffen durch Herdfeuer und Öfen, später dann auch durch industrielle Großanlagen. Der sogenannte „London-Smog“ gehört zu den ersten starken anthropogenen Luftveränderungen. Er hatte seine Ursache in der Verfeuerung von stark schwefelhaltiger Kohle. Heute sind die Haupterzeuger von Schadgasen, die in die Atmosphäre gelangen, industrielle Anlagen und der zunehmende Kraftfahrzeugverkehr. Kraftfahrzeuge für den Transport- und den Individualverkehr werden heute zum weitaus überwiegenden Anteil von Verbrennungsmotoren angetrieben, die verschiedene Fraktionen fossiler Brennstoffe als Energieträger verwenden.

Im Idealfall der motorischen Verbrennung von fossilen Kohlenwasserstoffen entstehen lediglich Wasser und Kohlendioxid. In der Realität entstehen allerdings auch giftige und umweltgefährdende Nebenprodukte. So gelangen zum Beispiel durch unvollständige Oxidation Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC) in das Abgas. Durch hohe Verbrennungstemperaturen entsteht im Motor aus Luftstickstoff und Sauerstoff Stickstoffmonoxid und daraus Stickstoffdioxid (in der Summe als NO_x bezeichnet). Sie tragen zum sogenannten „sauren Regen“ und zur Bildung bodennahen Ozons bei. Des Weiteren sind im Kraftstoff Verunreinigungen enthalten, die auf dessen organische Herkunft zurückzuführen sind und im Motor zum Beispiel zu Stickoxiden und zu Schwefeldioxid verbrennen.

Ein extremes Beispiel für die Auswirkung derartiger Emissionen aus dem Individualverkehr ist der „Los Angeles Smog“. Dieser hat in den USA 1970 mit dem „Clean-Air-Act“ zu den ersten Bemühungen geführt, die Luftverunreinigung durch legislative Vorgaben einzudämmen. Im Clean-Air-Act wurde eine Reduktion von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen um 90% bis 1976 bestimmt. Mittlerweile gibt es weltweit in nahezu allen Ländern eine legislative Regulierung der Schadstoffkonzentrationen, die im Automobilabgas enthalten sein dürfen. Die Regulierung erfolgt dabei in Abhängigkeit des Fahrzeugtyps (PKW oder LKW) und des eingesetzten Verbrennungsmotors (Ottomotor oder Dieselmotor). In Europa gibt es seit 1992 einheitliche Grenzwerte, die stufenweise erhöht worden sind und mit Euro-1 bis Euro-4 bezeichnet werden. Derzeit wird eine fünfte Stufe – Euro-5 – diskutiert, die die Grenzwerte nochmals verschärfen soll. In der Vergangenheit waren die USA Vorreiter bei der Festlegung neuer, strengerer Grenzwerte, sodass man die ULEV und SULEV-Grenzwerte als Hinweis für mögliche zukünftige europäische Grenzwerte werten kann.

	NO _x [g·km ⁻¹]	NO _x +HC [g·km ⁻¹]	CO [g·km ⁻¹]	Partikel [g·km ⁻¹]
Euro-3 (ab 2000)	0.5	0.56	0.64	0.05
Euro-4 (ab 2005)	0.25	0.3	0.5	0.025

Tabelle 1-1 Aktuelle europäische Schadstoffgrenzwerte für Diesel-PKW [1].

	NO _x [g·km ⁻¹]	HC [g·km ⁻¹]	CO [g·km ⁻¹]
Euro-3 (ab 2000)	0.15	0.2	2.3
Euro-4 (ab 2005)	0.08	0.1	1.0

Tabelle 1-2 Aktuelle europäische Schadstoffgrenzwerte für PKW mit Ottomotor [1].

Die in Tabelle 1-1 und Tabelle 1-2 aufgeführten Grenzwerte sind allein durch motorische Maßnahmen zur Senkung der Rohemission - vor allem für Fahrzeuge mit Ottomotor - schon lange nicht mehr einzuhalten. Eine wichtige Rolle im Abgassystem eines Kraftfahrzeuges spielt daher die Nachbehandlung der Abgase mit Abgaskatalysatoren, die die Konzentration der limitierten Komponenten durch Oxidation und Reduktion unter die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte senken.

Neben den durch Grenzwerte limitierten Schadgasen Kohlenmonoxid, Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen sowie Ruß im Falle des Dieselmotors stellt auch der Ausstoß von Kohlendioxid für die Umwelt ein Problem dar. Kohlendioxid ist als Stoffwechselprodukt zwar Bestandteil der Biosphäre, die starke Erhöhung seiner Konzentration in der Erdatmosphäre durch den Kohlendioxidausstoß von Industrie und Kraftfahrzeugverkehr gilt aber als eine der Hauptursachen für die Erwärmung der Erdatmosphäre. Verbrennungsmotoren auf Basis fossiler Kohlenwasserstoffe werden voraussichtlich auch in den nächsten Jahrzehnten die überwiegend eingesetzten Antriebsaggregate sein. Der Einsatz von sparsameren Motoren stellt daher die einzige Möglichkeit dar den CO₂-Ausstoß des Kraftfahrzeugverkehrs zu verringern. Dieselmotoren und mager betriebene, direkteinspritzende Ottomotoren zeichnen sich durch einen geringeren Kraftstoffverbrauch aus und sind damit eine interessante Möglichkeit den Kohlendioxidausstoß zu senken. Die Abgase beider Motortypen weisen einen hohen Sauerstoffanteil auf und werden als „mager“ bezeichnet. In diesem Betriebszustand kann der beim Ottomotor bewährte Drei-Wege-Katalysator (engl. three-way-catalyst, TWC) nicht eingesetzt werden, da keine ausreichenden Mengen an Reduktionsmitteln (CO, HC, H₂) im Abgas vorhanden sind, um Stickoxide zu reduzieren. Für das Entfernen von Stickoxiden

aus oxidierendem Abgas gibt es mehrere Lösungsansätze. Dazu gehört das SCR-Verfahren, bei dem Ammoniak oder Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel eingesetzt werden und als neuere Alternative NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysatoren.

Für den Einsatz von Ammoniak-SCR-Systemen spricht die relativ lange Erfahrung im Bereich der Rauchgasentstickung von stationären Anlagen. Im mobilen, transienten Betrieb muss der Ammoniak separat mitgeführt werden und dessen Dosierung dynamisch den Verhältnissen im Abgas angepasst werden. Außerdem darf kein Ammoniak in die Umwelt eingetragen werden. Durch den Einsatz von NH_3 oder dessen Erzeugung aus Harnstoff an einem Vorkatalysator und der Notwendigkeit Ammoniak-schlupf mit einem nachgeschalteten Oxidationskatalysator zu verhindern, hat dieses Nachbehandlungssystem einen relativ hohen Platzbedarf, was gegen den Einsatz in PKW spricht.

Seit Anfang der Neunziger Jahre wird die Möglichkeit untersucht die im Abgas enthaltenen Stickoxide durch Zwischenspeicherung an geeigneten Materialien aus dem mageren Abgas zu entfernen. Die gespeicherten Nitrate können dann während kurzer, zyklisch herbeigeführter Phasen mit „fetter“ Abgaszusammensetzung zersetzt werden. Dabei entstehen Stickoxide, die unter den reduzierenden Bedingungen zu Stickstoff und Wasser reduziert werden kann.

Als Speicherkomponenten kommen basische Oxide der Alkali- und Erdalkalielemente sowie Seltenerdoxide in Frage, sie bilden im mageren Abgas mit NO_x Nitrate und möglicherweise Nitrite. Auch binäre Mischoxide des Typs BaO-CuO und exotischere Materialien wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ wurden auf ihre NO_x -Speicherfähigkeit untersucht [2][3]. Der Nitratbildung geht meist die Oxidation des Stickstoffmonoxids an Platinmetallen voraus. Speichermaterialien zeigen eine höhere Speicherfähigkeit, wenn sie direkt mit dem Edelmetall in Kontakt gebracht werden [4][5]. Beim im Drei-Wege-Katalysator als Sauerstoffspeicher bewährten Cerdioxid als Speichermaterial für Stickoxide wird vor allem Desorption von N_2O beobachtet [6]. Die Desorption von N_2 gegenüber N_2O kann durch Kontaktierung mit einem Platinmetall begünstigt werden [7][8].

Die Verwendung von solchen NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysatoren wird als eine aussichtsreiche Methode angesehen, um zukünftige NO_x -Grenzwerte für PKW mit mager verbrennenden Motoren einzuhalten. Ein wichtiger Grund, dass diese bisher noch nicht zur serienreifen Anwendung gebracht worden sind besteht in der mangelnden Langzeitstabilität aufgrund von Vergiftungserscheinungen der Speicherkomponenten. Wie andere basische Oxide, die auch als Stickoxidspeicher eingesetzt werden können, ist Cerdioxid sehr anfällig für die Deaktivierung durch Sulfatbildung [9]. Diese Sulfate sind thermisch stabiler als die

entsprechenden Nitrate, reichern sich daher im Speichermaterial an und verringern dessen Fähigkeit Stickoxide zu speichern. Die Sulfatbildung an Cerdioxid wurde von Bazin et al. [10] und Waqif et al. [11] untersucht. Danach bilden sich unter Sauerstoffausschluss Sulfite und in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zwei unterschiedliche Arten von Sulfaten in Oberflächennähe und im Materialinneren, die infrarotspektroskopisch unterschieden werden können. An Cerdioxiden mit großer spezifischer Oberfläche hat Platin als Katalysator für die SO_2 -Oxidation weniger Auswirkung auf die Sulfatbildung als bei solchen mit geringer spezifischer Oberfläche. Dies kann durch die Fähigkeit des Cerdioxids erklärt werden selbst als Oxidationskatalysator zu wirken. Dessen Oberfläche weist eine sehr hohe Sauerstoffmobilität auf, die durch Zusatz von Platin sogar noch auf das 40-fache bis 60-fache gesteigert wird [12][13]. Die Sulfatbildung an Cerdioxid mit geringer spezifischer Oberfläche wird daher durch Zugabe von Platin stärker beschleunigt als bei hochoberflächigem Cerdioxid. Durch Platinmetalle wird nicht nur die Sulfatbildung an der Oberfläche, sondern auch die Festphasenreaktion von Sulfat und Speichermaterial beeinflusst [14]. Das Platin beeinflusst dabei nicht die Art der gebildeten Sulfate. Die Reduktion der Sulfate wird ebenfalls durch das Platin verbessert, weil Wasserstoff an dessen Oberfläche dissoziiert und dann in Form atomaren Wasserstoffs als hochaktives Reduktionsmittel zur Verfügung steht [15].

Das Problem der reversiblen Sulfatbildung ist aus der Rauchgasentschwefelung bei der Nachbehandlung der Abgase stationärer Anlagen bekannt. In solchen Anlagen ist man nicht so sehr durch die erreichbaren Temperaturen beschränkt, sodass die Desulfatierung auf thermischem Wege durchgeführt werden kann um die Kosten des Reduktionsmittels einzusparen [16]. Für diese Anlagen wurde die Sulfatbildung an vielen Oxiden untersucht um Speichermaterialien zu finden, die eine hohe Aufnahmekapazität für SO_2 haben, sich thermisch desulfatieren lassen und chemisch und mechanisch stabil sind. Zu den in Frage kommenden Oxiden zählen CuO , CaO , MgO und CeO_2 sowie CeO_2 auf $\text{MgO} \cdot \text{MgAl}_2\text{O}_4$. Nicht geeignet ist BaO , das im Automobilabgaskatalysator als NO_x -Speicher eingesetzt wird, da das gebildete BaSO_4 im Gegensatz zu BaNO_3 thermisch zu stabil ist.

Das Umsatz-Zeit-Verhalten der Sulfatbildung wurde mit verschiedenen Methoden - unter anderen auch dem Shrinking Core Modell (SCM) und dem Overlapping Grain Modell (OGM) - beschrieben. Mit solchen Modellen können Diffusionskoeffizienten in der gebildeten Produktschicht ermittelt werden. Für die Sulfatbildung an Zinktitanat beispielsweise wurden Diffusionskoeffizienten zwischen $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (für SCM) und $4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (für OGM) gefunden [17].

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag geleistet werden, die Einlagerung von Sulfaten in Speicherkatalysatoren besser zu verstehen. Dazu werden unterschiedliche Speichermaterialien unter definierten, mageren Bedingungen sulfatiert. Der Reaktionsverlauf wird thermogravimetrisch und infrarotspektroskopisch untersucht und die Produkte werden mittels REM, REM-EDX und XPS analysiert.

Für den Einsatz von NO_x -Speicher-Reduktionskatalysatoren in PKW ist die Langzeitstabilität der Katalysatoren wichtig. Die Stabilität von Speicherkatalysatoren trotz im Abgas vorhandener Schwefelverbindungen kann beim heutigen Stand der Technik nur durch regelmäßige Desulfatierung der Speicherkomponente oder deren Schutz vor Sulfatierung sichergestellt werden. Die Auswirkung unterschiedlicher Sulfatierungstemperaturen auf die Desulfatierung wird in unterschiedlichen Atmosphären analysiert. Außerdem wird überprüft ob sich ein vor dem Speicherkatalysator platzierter SO_x -Adsorber als Schutz für einen Speicherkatalysator eignet. Dazu werden mit einem SO_x -Speichermaterial beschichtete Monolithe in realem Motorabgas sulfatiert und deren SO_x -Aufnahmefähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Schwefelgehalt des Kraftstoffes und der Sulfatierungsdauer untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Motorische Verbrennung

Als Antrieb von Kraftfahrzeugen kommen verschiedene Motoren zum Einsatz. Zum überwiegenden Teil sind es derzeit Verbrennungsmotoren, die verschiedene fossile Kohlenwasserstoffe verbrennen. Im wesentlichen kommen heute zwei Arten von Verbrennungsmotoren zum Einsatz, zum einen stöchiometrisch betriebene Ottomotoren und zum anderen Dieselmotoren. Beides sind Hubkolbenmotoren mit innerer Verbrennung. Von stöchiometrischer Verbrennung spricht man, wenn die zugeführte Luftmenge genau der für die Verbrennung benötigten Luftmenge entspricht. Dieses Luft-Kraftstoffverhältnis wird auch als sogenannte Luftzahl λ bezeichnet.

$$l = \frac{\text{zugeführte Luftmenge}}{\text{theoretischer Luftbedarf}} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Ist λ größer als eins so ist die zugeführte Luftmenge größer als für die Verbrennung benötigt wird. In diesem Fall ist das Abgas oxidierend und man spricht von einem „mageren“ Abgas. Entsprechend liegt bei λ kleiner eins ein Kraftstoffüberschuss vor. Das Abgasgemisch ist dann reduzierend und wird als „fett“ bezeichnet.

Der Ottomotor ist ein Hubkolbenmotor mit innerer oder äußerer Gemischbildung, bei dem ein homogenes Luft-Kraftstoffgemisch auf 20 bis 30 bar verdichtet wird [18]. Durch die Kompression entsteht eine Endtemperatur von 400 bis 500°C, die für eine Selbstentzündung des Gemisches zu niedrig ist. Die Zündung des Luft-Kraftstoffgemisches erfolgt durch einen elektrischen Zündfunken, daher nennt man dies auch Fremdzündung. Stöchiometrisch betriebene Ottomotoren arbeiten mit einem homogenen Gemisch, sodass der Kraftstoff vor der Zündung vollständig verdampft sein muss. Die Luftzahl λ muss für eine schadstoffarme Verbrennung zwischen 0.8 und 1.2 liegen.

Dieselmotoren sind ebenfalls Hubkolbenmotoren mit innerer Gemischbildung. Im Unterschied zum Ottomotor erfolgt sie heterogen und die Zündung erfolgt ohne Zündfunken. Im Kompressionstakt wird Luft auf 30 bis 55 bar verdichtet und dadurch auf 700 bis 900°C erhitzt [18]. Kurz vor dem oberen Totpunkt wird die Zündung durch das Einspritzen des Kraftstoffes eingeleitet, sie erfolgt bei den herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen ohne Fremdzündung. Im Gegensatz zu den meisten Ottomotoren werden Dieselmotoren mit hohem Luftüberschuss betrieben, da sonst verstärkte Emission von Kohlenwasserstoffen,

Kohlenmonoxid und vor allem Ruß auftritt. Die Ausnutzung der Verbrennungsluft und der Ablauf der Verbrennung hängt bei heterogener Verbrennung entscheidend von der Gemischbildung ab. In heterogenen Gemischen gibt es kein konstantes Luft-Kraftstoffverhältnis, es variiert vom reinen Kraftstoff bei $\lambda=0$ im Strahlkern bis zu Luft in der Strahlaußenzone bei $\lambda=\infty$.

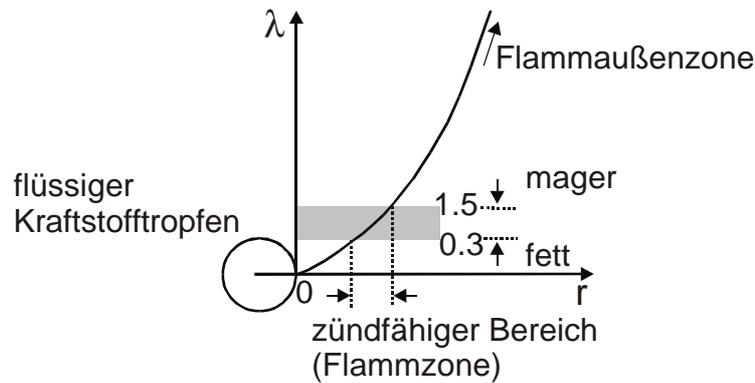


Abb. 2-1 Verlauf des Luft-Kraftstoffgemisches λ am ruhenden Einzeltropfen.

Abb. 2-1 zeigt schematisch die λ -Verteilung für einen ruhenden Einzeltropfen [18] und die für die Verbrennung geeignete Flammzone. Diese Flammzone ist für jeden Tropfen des eingespritzten Kraftstoffes vorhanden, sodass bei heterogener Gemischbildung die Laststeuerung über die eingebrachte Kraftstoffmenge erfolgen kann. Die Verbrennung kann bei heterogenen ebenso wie bei homogenen Gemischen nur in einem relativ schmalen Bereich zwischen $\lambda=0.3$ und $\lambda=1.5$ erfolgen. Unterhalb $\lambda=0.3$ ist das Gemisch zu fett und oberhalb $\lambda=1.5$ ist es zu mager, in beiden Fällen kann das Gemisch nicht gezündet werden. Der Massentransport zur Vermischung von Luft und Kraftstoff erfolgt durch turbulente Verwirbelung und Diffusion und wird durch die kinetische Energie des Kraftstoffstrahls, die thermische Energie, die Brennraumform und den Luftdrall im Zylinder beeinflusst.

2.2 Motorische Abgase

Bei vollständiger Verbrennung entstehen aus Kohlenwasserstoffen nur Wasser und Kohlendioxid nach Gl. 2-2.



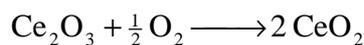
Der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf ist wahrscheinlich die einzige unbedenkliche Komponente des Abgases. Der Kohlendioxidausstoß gilt als eine der Hauptursachen für die Erwärmung der Erdatmosphäre durch den sogenannten Treibhauseffekt. In Deutschland

beträgt der Anteil der Kraftfahrzeuge am CO₂-Ausstoß etwa ein Fünftel des Gesamtausstoßes. Der CO₂-Ausstoß ist dem Kraftstoffverbrauch direkt proportional und kann daher nur durch effizientere Motoren gesenkt werden.

In Verbrennungsmotoren findet aufgrund der kurzen Vermischungszeiten und der schnellen Verbrennungsvorgänge nie eine vollständige Verbrennung statt, sodass sich im Abgas auch unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid befinden. Beide Komponenten können durch Oxidationskatalysatoren gemäß Gl. 2-2 und Gl. 2-3 praktisch vollständig oxidiert werden.



Schwefelverbindungen in den Kraftstoffen bilden bei deren Verbrennung Schwefeldioxid. Im Katalysator kann SO₂ gemäß Gl. 2-4 oder Gl. 2-5 zu SO₃ oxidiert werden [10], sodass die Bildung von Schwefelsäure und Sulfaten im Abgas möglich ist. Beide scheiden sich im Abgas auf den Partikeln ab und erhöhen dadurch den gemessenen Partikelaustritt.



Die aus SO₂ und SO₃ entstehende Schwefelige Säure (H₂SO₃) und Schwefelsäure (H₂SO₄) tragen zur Bildung von sogenanntem „saurem Regen“ und dadurch zur Übersäuerung von Böden bei. Rohöl enthält je nach Fördergebiet unterschiedlich hohe Schwefelmengen, die bis zu einigen Massenprozent betragen können.

	Schwefelgrenzwerte [ppm]	
	Diesel	Benzin
EURO-3 (ab 2000)	350	150
EURO-4 (ab 2005)	50	50

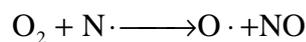
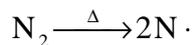
Tabelle 2-1 Aktuelle Grenzwerte für den Schwefelgehalt in Benzin und Dieselkraftstoffen.

Die höher siedenden Erdölfraktionen, aus denen Dieselkraftstoffe gewonnen werden, weisen einen höheren Schwefelanteil als die niedriger siedenden Fraktionen. Die geltenden Grenzwerte für den Schwefelgehalt im Dieselkraftstoff machen es erforderlich den Schwefelgehalt

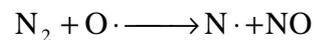
durch katalytische Hydrierung zu senken (siehe Tabelle 2-1). Es sind heute bereits „schwefelfreie“ Dieselmotoren erhältlich, die tatsächlich einen Schwefelgehalt von ungefähr 10 ppm aufweisen.

Als weitere Abgasbestandteile entstehen Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, die unter den Oberbegriffen „Stickoxide“ und „NO_x“ zusammengefasst werden. Bei der Verbrennung entsteht als Primärgas Stickstoffmonoxid. Dieses kann in der Atmosphäre oder in einem Oxidationskatalysator im Abgasstrang zu NO₂ oxidiert werden. Für die Bildung von Stickoxiden sind mehrere Prozesse bekannt.

- Bei Temperaturen über 2200 K entsteht sogenanntes thermisches Stickstoffmonoxid. Temperatur, Sauerstoffradikalkonzentration und die Verweilzeit sind die Haupteinflussgrößen für dessen Bildung. Der Reaktion liegt eine radikalische Kettenreaktion zu Grunde, die mit der thermischen Dissoziation von Sauerstoff- und Stickstoffmolekülen beginnt [19]. OH-Radikale können an der Reaktion in überfetteten Zonen beteiligt sein.



Gl. 2-6



- In der Flammfront bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entsteht Stickstoffmonoxid, die Reaktion wird von der Sauerstoffkonzentration im Abgas und dem Luftverhältnis beeinflusst. Molekularer Stickstoff aus der Luft reagiert dabei in den sauerstoffarmen Vormischflammen mit dort gebildeten Kohlenwasserstoffradikalen über Cyanidverbindungen zu Stickstoffmonoxid [20].
- Die Brennstoffe für Kraftfahrzeugmotoren sind organischer Herkunft und enthalten daher auch Stickstoff und Schwefelverbindungen. Bei der Verbrennung von Stickstoffverbindungen aus dem Kraftstoff entsteht NO. Da Dieselmotoren einen geringen Stickstoffanteil aufweisen ist dieser Reaktionsweg von untergeordneter Bedeutung [21].

Das primär entstehende Stickstoffmonoxid sowie dessen Oxidationsprodukt, Stickstoffdioxid, stellen für die Umwelt eine Gefahr dar. Sie bilden in der Atmosphäre Salpetrige Säure und Salpetersäure und sind damit an der Bildung von „saurem Regen“ beteiligt, der für die Übersäuerung von Böden verantwortlich ist. Stickoxide sind ebenfalls maßgeblich an der Bildung von bodennahem Ozon beteiligt. Streng genommen müsste man zu den Stickoxiden auch das

Distickstoffmonoxid, N_2O , rechnen. Dieses auch als „Lachgas“ bekannte Gas kann unter bestimmten Bedingungen im Katalysator als Produkt der unvollständigen Reduktion von NO entstehen. Es ist derzeit nicht vom Gesetzgeber limitiert, obwohl es im Vergleich zu CO_2 eine etwa 310 mal so große Treibhauswirkung hat [22].

2.3 Automobilabgaskatalysatoren

Die Abgaskatalyse (katalytische Nachverbrennung) hat sich nach anfänglichen Versuchen mit thermischer Nachverbrennung schnell gegenüber dieser durchgesetzt [18]. Durch die Auslegung von Abgaskatalysatoren auf den Einsatz im Automobil unterliegen sie einigen speziellen Bedingungen. Im Gegensatz zu stationär betriebenen Abgaskatalysatoren – etwa in Kraftwerken – müssen sie im transienten Betrieb unter häufig wechselnden Bedingungen funktionieren. Da sie im Automobil nicht kontinuierlich betrieben werden, sind sie häufigen Kaltstartphasen ausgesetzt und müssen nach dem Start des Motors schnell ihre Funktion aufnehmen. Abhängig von der Art des Fahrzeuges in dem sie eingesetzt werden sollen, steht für das Abgasnachbehandlungssystem unterschiedlich viel Platz zur Verfügung. Insbesondere bei Kleinwagen ist der Raum im Unterboden- und Motorbereich sehr begrenzt, sodass die Ausmaße, die ein katalytisches Nachbehandlungssystem einnehmen darf meist vom Automobilhersteller diktiert werden. Es sind in den letzten dreißig Jahren mehrere Arten von Katalysatoren für die Automobilabgaskatalyse entwickelt worden, die durch die Anpassung an verschiedene Motortechniken und die einzuhaltenden Grenzwerte notwendig wurden.

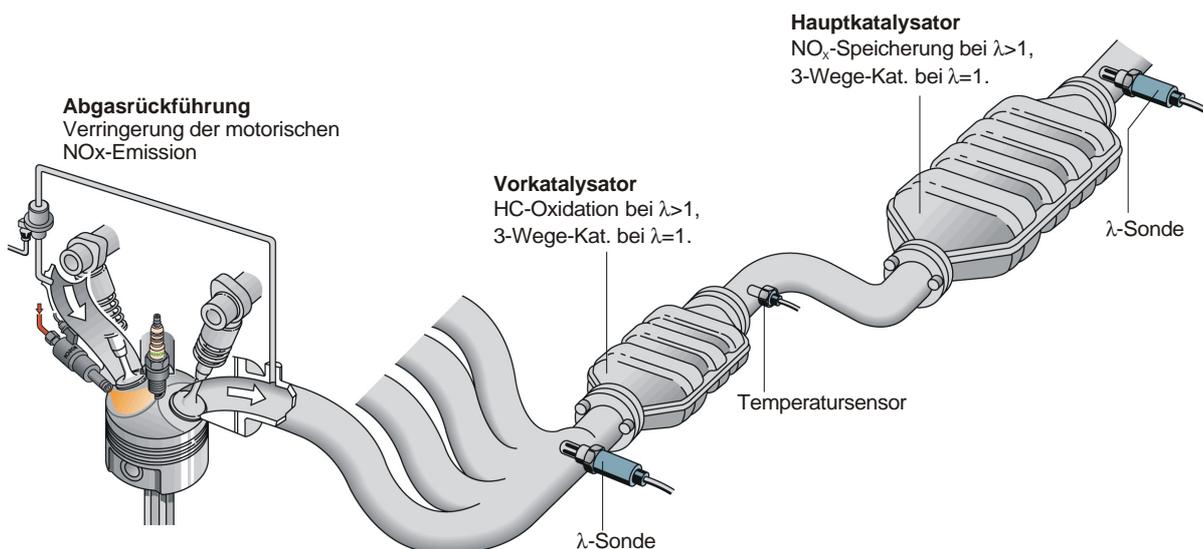


Abb. 2-2 Aufbau eines Abgasnachbehandlungssystems mit Vor- und Hauptkatalysator.

In Abb. 2-2 ist beispielhaft ein Abgasnachbehandlungssystem dargestellt, wie es im Unterboden von PKW eingesetzt werden kann. Es umfasst motorische Maßnahmen – hier Abgas-

rückführung - zur Minderung der Rohemission, Sensoren zur Steuerung und Kontrolle der Funktion des Katalysators und den Katalysator selbst.

Alle Automobilabgaskatalysatoren sind Heterogenkatalysatoren, bei denen katalytisch aktive Substanzen an hochoberflächigen Trägermaterialien immobilisiert sind. Diese Trägeroxide nehmen die katalytisch aktive Substanz in möglichst fein verteilter Form auf, beispielsweise in Form von Platin-, Rhodium- oder Palladiumkristalliten von wenigen Nanometern Größe. Die an das Oxid gebundenen Edelmetallkristallite sind in ihrer Beweglichkeit auf der Oberfläche eingeschränkt und werden durch das Oxid voneinander getrennt, sodass sie daran gehindert werden miteinander zu verschmelzen [23][24]. Die Stärke der Bindung eines Edelmetalls an den Washcoat ist ein wichtiger Einflussfaktor auf die Alterungsstabilität eines Katalysators mit hochdispenser aktiver Komponente.

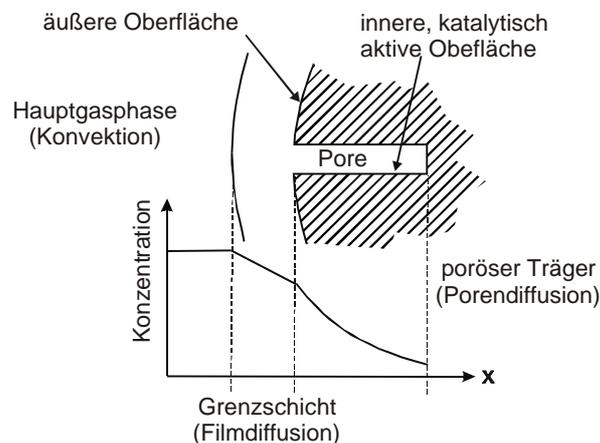


Abb. 2-3 Schematische Darstellung der Gaskonzentration und der Reaktionsbereiche in einem Heterogenkatalysator.

Durch die Immobilisierung der aktiven Komponente auf einem hochoberflächigen und porösen Material spielen in Heterogenkatalysatoren neben der Mikrokinetik der Reaktionen auch die Makrokinetik des Reaktors eine entscheidende Rolle. Von Bedeutung sind daher Grenzschichtdiffusion und Porendiffusion zu und von den aktiven Zentren sowie Adsorption und Desorption.

2.3.1 Herstellung von Automobilabgaskatalysatoren

Die auf das Trägeroxid aufzubringenden Edelmetalle werden in Form von Vorläuferverbindungen (Precursor) eingesetzt, die meist in wässriger Lösung vorliegen. Die Edelmetalle aus diesen Lösungen können auf unterschiedliche Weise auf das Trägeroxid aufgebracht werden, zum Beispiel durch Ionenaustausch, Adsorption, Fällung und Auffüllen der Poren („Porefilling“, „incipient wetness impregnation“) [25]. Beim Porefilling kann zwischen Diffusionsimprägnierung und Kapillarimprägnierung unterschieden werden. Erstere geht von einem

Material aus, dessen Poren mit dem gleichen Lösungsmittel gesättigt sind in dem auch der Precursor gelöst ist. Letztere verwendet ein getrocknetes Material in das genau so viel Edelmetalllösung eingebracht wird wie dem Porenvolumen dieses Materials entspricht. Bei der Kapillarimprägnierung muss vor der Imprägnierung die spezifische Aufnahmekapazität des Pulvers für die verwendete Edelmetalllösung bestimmt werden. Sie ergibt sich aus der Menge der Lösung die eben noch aufgenommen werden kann, ohne dass das Pulver nass erscheint. Die Aufnahmekapazität C_L wird empirisch bestimmt indem die Lösung einer Probe des Pulvers mit der Masse m_p nach und nach zugefügt wird. Die kritische Lösungsmenge $m_{l,c}$ ist die Menge bei der das Pulver gerade noch als trockenes Pulver erscheint und noch nicht zu zerfließen beginnt.

$$C_L = \frac{m_{l,c}}{m_p} \quad \text{Gl. 2-7}$$

Für die Imprägnierung der Pulver wird die Lösung genau so verdünnt, dass sie gerade noch vollständig aufgenommen wird. Dadurch wird erreicht, dass sich die Edelmetalllösung gleichmäßig im gesamten Porenvolumen verteilen kann. Das imprägnierte Pulver wird getrocknet und der Precursor durch Kalzinieren zersetzt, sodass ein Material entsteht, das mit einer hochdispersen, aktiven Komponente durchsetzt ist.

Diese Pulver können in dieser Form nicht als Automobilabgaskatalysator eingesetzt werden, da sie schnell ausgeblasen würden oder als Schüttung einen sehr hohen Abgasgegendruck erzeugten. Sie werden daher auf Träger aufgebracht, die eine möglichst große geometrische Oberfläche bei möglichst geringem Abgasgegendruck aufweisen. In den ersten Autoabgaskatalysatoren wurden beschichtete Pellets als Schüttgutkatalysator in den Abgasstrang eingebracht. Der Nachteil solcher Schüttungen ist der relativ hohe Abgasgegendruck und der hohe Abrieb des Materials durch Vibrationen. Heute haben sich in der Abgaskatalyse Wabenkörper aus Keramik oder Metall durchgesetzt, die als Monolithe bezeichnet werden. Die keramischen Träger überwiegen derzeit mit einem Marktanteil von 93% [26].

Keramische Monolithe werden durch Extrusion aus Cordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) hergestellt. Dieses Material zeichnet sich durch seinen hohen Schmelzpunkt (1450°C), seine geringe Wärmeausdehnung ($1.05\text{-}1.25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), mechanische Stabilität und chemische Trägheit aus [26][27]. Monolithe werden in verschiedenen inneren und äußeren Geometrien hergestellt. Es gibt runde, ovale und asymmetrische Monolithe mit dreieckigen, quadratischen und hexagonalen Zellenquerschnitten. Die Zelldichte beträgt zwischen 31 und 186 Zellen pro cm^2 (200 bis 1200 cpsi) und die Wandstärke zwischen 0.05 mm und 0.25 mm (2 bis 10 mil). Die

meisten heute verwendeten Katalysatoren werden mit quadratischen Zellen hergestellt und besitzen eine Zelldichte von 62 cm^{-2} (400 cps) und eine Wandstärke von 0.2 mm (8 mil) [27]. Es ist möglich die katalytisch aktive Komponente direkt bei der Herstellung des Monolithen in die Keramik einzubringen, sodass der Monolith katalytisch aktiv wird (Vollkatalysator). Solche Monolithe sind mechanisch weniger belastbar und haben eine relativ kleine spezifische Oberfläche. Die Beschichtung eines Monolithen, der selbst nicht katalytisch aktiv ist, mit dem zuvor imprägnierten Trägeroxid kombiniert eine hohe mechanische Festigkeit mit einer großen spezifischen Oberfläche und ist flexibel einsetzbar. Diese Beschichtung wird durch Tauchen des Monolithen in eine Suspension des Trägeroxides und anschließende Trocknung hergestellt, sie wird nach diesem Verfahren als „Washcoat“ bezeichnet.

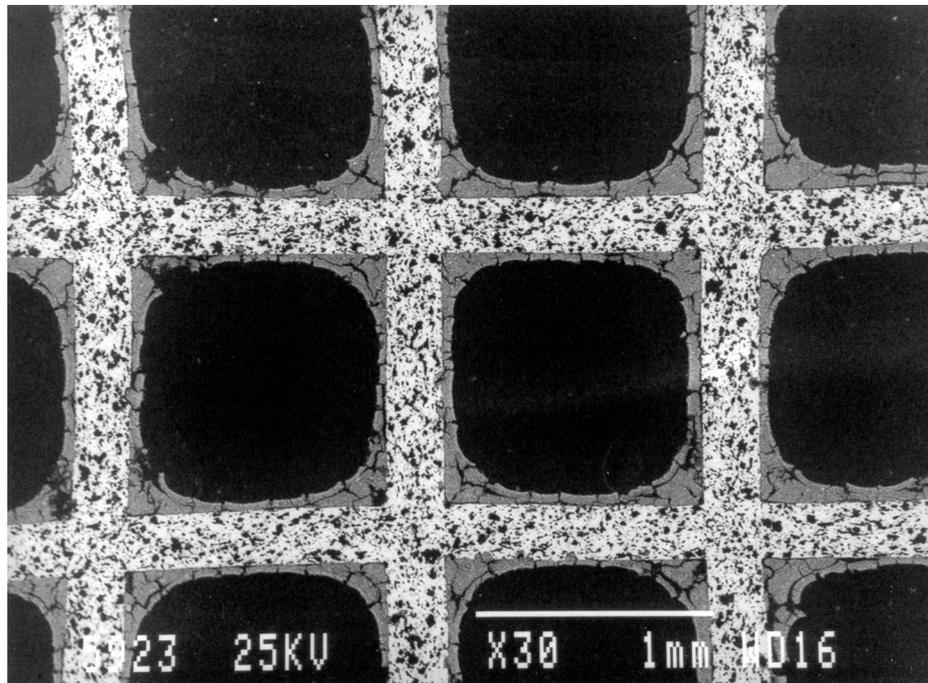


Abb. 2-4 REM-Bild des Querschnittes eines mit Washcoat beschichteten Monolithen. Der Monolith besteht aus Cordierit, hat eine Zelldichte von 62 cm^{-2} (400 cps) und eine Wandstärke von 0.2 mm (8 mil).

Die Korngröße des suspendierten Trägeroxids ist für die Präparation von Bedeutung, weil die mechanische Stabilität des Washcoats dadurch beeinflusst wird. Oft haben große Partikel nur eine geringe Adhäsion zum Träger, sodass der Washcoat von Erschütterungen, thermischer Ausdehnung oder Gasströmungen leicht von der Wand abgelöst werden kann. Eine beträchtliche Erhöhung der Haftfestigkeit kann durch eine Verringerung der Korngröße durch Mahlung erreicht werden. In der Praxis führt eine Mahlung immer zu einer Korngrößenverteilung, die sich durch die Mahldauer und Art der Mahlung beeinflussen lässt. Über die Art der Mahlung kann man die Breite der Korngrößenverteilung beeinflussen. Eine lineare Mahlung in einer kontinuierlich betriebenen Rührwerkskugelmühle führt beispielsweise zu einer

schärferen Korngrößenverteilung als eine Zirkularmahlung oder Mahlung in einer Kugelmühle.

Die Menge des auf den Träger aufgetragenen Washcoats wird auf das Volumen des Trägers bezogen und bezeichnet den trockenen Zustand. So bedeutet die Angabe 140 g/l, dass 140 g Washcoat pro Liter Monolithvolumen aufgebracht wurden. Bei dieser Washcoatbeladung und einer spezifischen Oberfläche des Washcoats von beispielsweise $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ wird die Oberfläche des Katalysators um 22400 m^2 pro Liter Monolithvolumen vergrößert. Der Edelmetallgehalt eines Katalysators wird ebenfalls auf das Monolithvolumen bezogen und wird meist in $\text{g} \cdot \text{ft}^{-3}$ angegeben.

2.3.2 Oxidationskatalysatoren

Oxidationskatalysatoren waren die ersten Katalysatoren, die in Kraftfahrzeugen eingesetzt wurden. Die ersten, einfachen Oxidationskatalysatoren wurden für den Einsatz in Bergwerkfahrzeugen entwickelt, sie sollten vor allem das giftige Kohlenmonoxid aus dem Abgas entfernen.

In diesen Katalysatoren sind meist Edelmetalle wie Platin die katalytisch aktive Komponente. An ihr werden unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid adsorbiert und mit ebenfalls im Abgas vorhandenem Sauerstoff zu Wasser und Kohlenmonoxid oxidiert.



Oxidationskatalysatoren sind nicht in der Lage den Ausstoß von Stickoxiden zu mindern. Sie oxidieren das primär entstandene Stickstoffmonoxid zum Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid.



Sowohl in Fahrzeugen mit Otto- als auch mit Dieselmotor kamen (und kommen) Oxidationskatalysatoren zum Einsatz [28]. Für ältere Fahrzeuge erhältliche Nachrüstkatalysatoren sind ebenfalls unregelmäßig angeordnete Oxidationskatalysatoren.

2.3.3 Drei-Wege-Katalysatoren

Drei-Wege-Katalysatoren werden so bezeichnet, weil sie in der Lage sind die Konzentrationen der drei Schadgase Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und auch Stickoxide effizient zu verringern. Moderne Drei-Wege-Katalysatoren entfernen über 95% dieser Schadgase aus dem Abgas. Drei-Wege-Katalysatoren können nur im Abgas stöchiometrisch betriebener Motoren eingesetzt werden. Diese Motoren werden durch sogenannte Lambdasonden im Abgas so geregelt, dass sie bei $\lambda=1$ arbeiten. Durch die Regelung schwankt die Luftzahl schnell und periodisch um $\lambda=1$. Diese Katalysatoren enthalten Materialien wie beispielsweise Cerdioxid, die in mageren Phasen Sauerstoff aufnehmen und in fetten Phasen wieder abgeben, sodass diese Schwankungen um $\lambda=1$ ausgeglichen werden können. Dadurch können in den Phasen bei $\lambda>1$ Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid oxidiert und in den Phasen bei $\lambda<1$ die Stickoxide reduziert werden.

Die Drei-Wege-Technik ist in ihrer Funktion für stöchiometrisch betriebene Motoren weitgehend ausgereift. Mit den Bestrebungen den CO_2 -Ausstoß zu verringern wird zunehmend auf dem Gebiet der mager betriebenen Ottomotoren gearbeitet, die sich einen geringeren Kraftstoffverbrauch ähnlich dem eines Dieselmotors auszeichnen sollen. Wie bei Dieselmotoren weisen die Abgase von mager betriebenen, direkteinspritzenden Ottomotoren einen hohen Sauerstoffüberschuss ($\lambda \gg 1$) auf. In beiden Fällen kann ein Drei-Wege-Katalysator nicht eingesetzt werden – er würde als einfacher Oxidationskatalysator funktionieren, ohne Stickoxide reduzieren zu können.

2.3.4 NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysatoren

Die hohen Sauerstoffkonzentrationen im Abgas von direkt einspritzenden Otto-Motoren und Dieselmotoren erlauben es nicht, die Reduktion von Stickoxiden durch ein Verfahren wie dem geregelten Drei-Wege-Katalysator zu realisieren [29]. Die Schwierigkeit besteht darin an der Katalysatoroberfläche ausreichend Reduktionsmittel für eine solche Reduktion bereitzustellen.

NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysatoren, kurz NSR-Katalysatoren, sind eine viel versprechende Möglichkeit die Stickoxide in sauerstoffreichen Abgasen von mager verbrennenden Motoren zu reduzieren. Die Funktion dieser Art von Katalysatoren beruht auf gezielt und periodisch herbeigeführten Fettphasen im sonst mageren Betrieb des Motors. Während des normalen, mageren Betriebs des Motors wird Stickstoffmonoxid im NSR-Katalysator mit dem im Überschuss vorhandenen Sauerstoff an aktiven Komponenten - meist Edelmetalle - zu Stickstoffdioxid oxidiert. Dieses kann mit Speichercomponenten im Katalysator zu Nitraten

reagieren und wird temporär zurückgehalten. Als Speicherkomponenten können zum Beispiel basische Oxide oder Carbonate verwendet werden.

Wenn die Aufnahmekapazität der Speicherkomponente erschöpft ist, muss eine Phase mit $\lambda < 1$ eingeleitet werden. Dies kann zum Beispiel durch Nacheinspritzung von Kraftstoff erreicht werden. In dieser Phase steht ausreichend Reduktionsmittel (HC und CO) für die Zersetzung der Nitrate und Reduktion von Stickoxiden zu Wasser, Stickstoff und Kohlendioxid zur Verfügung. Diese regenerativen Fettphasen dürfen nur eine geringe Dauer haben, um den Kraftstoffverbrauch gering zu halten und den Vorteil der Sparsamkeit eines mager betriebenen Motors nicht zu zerstören. Abb. 2-5 zeigt schematisch die oben erläuterte Funktionsweise eines NSR-Katalysators.

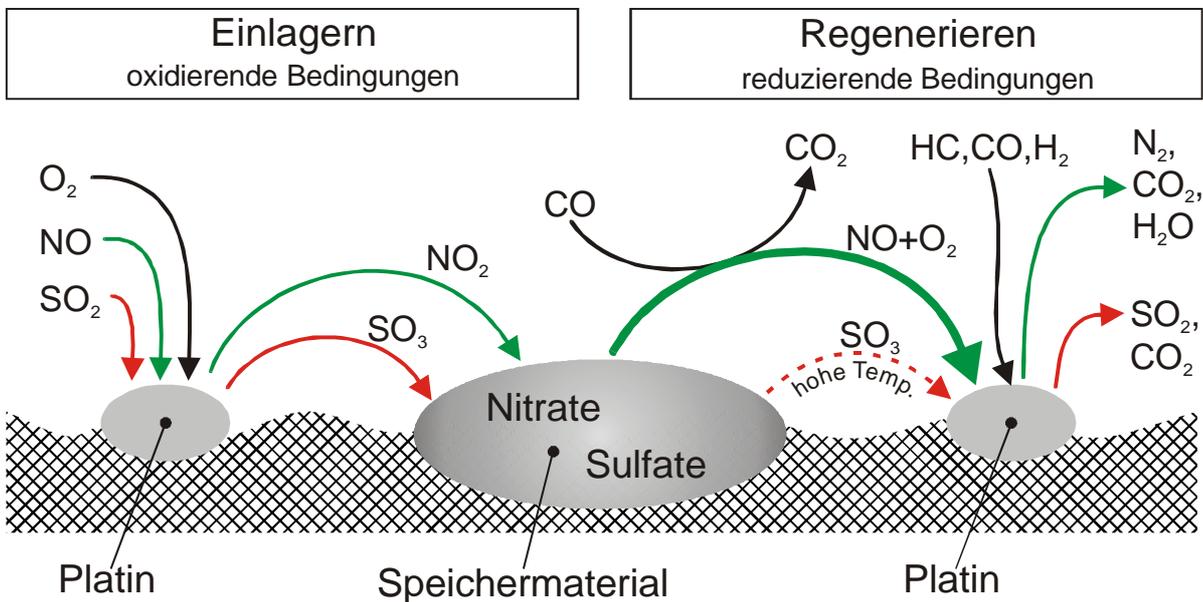


Abb. 2-5 Schematische Darstellung der Funktionsweise eines NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysators.

Ein Problem im Langzeitbetrieb eines NSR-Katalysators ist, dass diese Katalysatoren nicht ausschließlich Stickoxide speichern, sondern in ähnlicher Weise auch mit SO_3 unter Bildung von Sulfaten reagieren. Die Zersetzung der gebildeten Sulfate muss aufgrund deren thermodynamischer Stabilität bei deutlich höheren Temperaturen erfolgen als die Zersetzung der korrespondierenden Nitrate. Dies bewirkt im normalen Betrieb eine Anreicherung von Sulfaten im Katalysator, wodurch die NO_x -Speicherkapazität verringert wird. Eine chemische Vergiftung der NO_x -Speicherkomponenten des NSR-Katalysators ist die Folge. Aus diesem Grund ist die von Automobil- und Katalysatorherstellern geforderte Verringerung der erlaubten Schwefelgehalte im Kraftstoff ein wichtiger Faktor für die weitere Verringerung des Schadstoffausstoßes von Kraftfahrzeugen. Bereits heute sind Kraftstoffe mit Schwefelgehalten von ca. 10 ppm erhältlich. Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass selbst

diese geringen Konzentrationen zu einer Deaktivierung der Katalysatoren führen, die deren Standzeiten deutlich unterhalb eines normalen Wartungsintervalls für PKW senkt. Außerdem enthalten auch die im Motor eingesetzten Schmierstoffe Schwefel bis zu einigen Gewichtsprozent, die auch anteilig verbrannt werden und zum SO_2 -gehalt des Abgases beitragen. Bei Verwendung eines Kraftstoffes mit einem Schwefelgehalt von 350 ppm beträgt der Anteil des SO_2 im Abgas, der aus dem Schmiermittel stammt im schlimmsten Fall 5%. Wenn der Schwefelgehalt des Kraftstoffes aber auf 10 ppm gesenkt wird, kann das SO_2 im Abgas im schlimmsten Fall fast ausschließlich aus dem Schmiermittel stammen [30].

2.3.5 SCR-Katalysatoren

Das SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) wurde in den sechziger Jahren in Japan entwickelt und wird großtechnisch für die Nachbehandlung von Rauchgasen eingesetzt [31]. Dieses Verfahren wurde für stationär betriebene Anlagen entwickelt, wird aber seit einigen Jahren für die mobile Anwendung in Diesel-LKW und -PKW adaptiert. Man unterscheidet in der Automobilabgaskatalyse zwei SCR-Verfahren nach der Art des verwendeten Reduktionsmittels. Beide Verfahren beruhen darauf, dass dem Abgas gezielt Reduktionsmittel zugeführt werden. Beim HC-SCR-Verfahren werden Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel eingesetzt und beim NH_3 -SCR-Verfahren wird Ammoniak zur Reduktion verwendet. Die Reduktionsmittel können NO_x an einem entsprechenden Kontakt zu Stickstoff und Wasser, sowie CO_2 beim HC-SCR-Verfahren reduzieren.

Vor allem mit Ammoniak als Reduktionsmittel wird das SCR-Verfahren mit Erfolg eingesetzt. Da gasförmiger Ammoniak schwer zu handhaben ist, wurden verschiedene Methoden entwickelt Harnstoff in fester oder gelöster Form in das Abgas einzudosieren. Harnstoff kann an geeigneten Hydrolysekatalysatoren schon bei 200°C in-situ zu Ammoniak und CO_2 zerlegt werden [32].



Nach dem Hydrolysekatalysator findet im SCR-Katalysator die Reaktion von Stickoxiden mit Ammoniak statt. Dabei können neben der erwünschten Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff auch unerwünschte Nebenprodukte wie N_2O entstehen. Auch kann die direkte Oxidation von Ammoniak zu Stickstoff oder zu Stickoxiden zu einem Verlust von Reduktionsmittel führen.

In jedem Fall stellt mit dem Abgas in die Umwelt gelangender Ammoniak aufgrund dessen Giftigkeit ein Problem dar, dass durch einen Sperrkatalysator verhindert werden muss. Dies

ist ein dem SCR-Katalysator nachgeschalteter Oxidationskatalysator, der überschüssigen NH_3 oxidiert und so Ammoniakschlupf verhindert.

Aufgrund der Komplexität dieses Systems und der daraus resultierenden Baugröße sind SCR-Katalysatoren bisher in LKW und Bussen, aber nicht serienmäßig in PKW eingesetzt worden.

2.4 Deaktivierung von Abgaskatalysatoren

Für den Betrieb eines Katalysators ist neben seiner Aktivität und Selektivität vor allem auch seine Stabilität von Bedeutung - ein Katalysator muss eine ausreichend hohe Lebensdauer aufweisen, um wirtschaftlich einsetzbar zu sein. In Europa muss ein Automobilabgaskatalysator in der Lage sein, die gesetzlich limitierten Schadstoffe für eine gefahrene Distanz von mindestens 80000 km unterhalb deren Grenzwerte zu senken. Chemische oder physikalische Prozesse, die zur Verschlechterung der Aktivität des Katalysators führen werden unter dem Oberbegriff Deaktivierung zusammengefasst. Man kann diese Prozesse drei Gruppen zuordnen [33]:

- thermische Deaktivierung,
- chemische Deaktivierung und
- mechanische Deaktivierung.

Bei modernen Automobilabgaskatalysatoren tritt die Bedeutung der mechanischen Deaktivierung hinter der chemischen und thermischen Deaktivierung zurück [33][34]. Die unterschiedlichen Arten der Deaktivierung haben verschiedene Auswirkungen auf das Umsatz-Temperatur-Verhalten der Reaktion, die im folgenden näher erläutert werden.

2.4.1 Thermische Deaktivierung

Wird ein Heterogenkatalysator hohen Temperaturen ausgesetzt, können unterschiedliche Mechanismen zur Deaktivierung führen, die von der Art der aktiven Komponente und des Trägers sowie den beteiligten Gasen abhängen. Die aktive Komponente – oft ein hochdisperses Edelmetall – kann durch hohe Temperaturen unter Verlust von aktiver Oberfläche sintern [35]. Sinterungsprozessen unterliegt auch der Träger, der dabei an spezifischer Oberfläche und Porenvolumen verliert. Außerdem können die einzelnen Komponenten des Katalysators miteinander unerwünschte Reaktionen eingehen, die dann zu Aktivitätsverlust führen.

2.4.1.1 Sintern der katalytisch aktiven Komponente

Weil die aktive Komponente oft ein entscheidender Kostenfaktor bei der Katalysatorherstellung ist, wird die katalytisch aktive Komponente hochdispers auf ein Trägermaterial aufgebracht, um eine möglichst hohe Anzahl von aktiven Zentren bei möglichst geringer

Katalysatormenge zu erhalten. Mit der Dispersion steigt die nutzbare aktive Oberfläche, sodass bei einer Dispersion von 100% jedes Atom oder Molekül der aktiven Substanz vom Gasraum aus erreichbar ist. Katalysatoren mit hoher Dispersion sind äußerst empfindlich und instabil, da alle hochdispersen Materialien der Tendenz unterliegen, dass das Kristallwachstum in Richtung größerer Kristalle voranschreitet. Insbesondere bei erhöhter Temperatur wachsen größere Kristalle auf Kosten von kleineren Kristallen. Die Beweglichkeit der Kristallite auf der Oberfläche des Trägermaterials ist eine Funktion der Temperatur, der einwirkenden Atmosphäre und des Partikelradius. Je höher die Temperatur ist und je kleiner die Partikel sind, desto größer ist die Beweglichkeit. Diese Beweglichkeit kann durch Zugabe von Promotoren zum Trägeroxid eingeschränkt werden, allerdings kann eine starke Wechselwirkung von Träger und Edelmetall dessen Aktivität herabsetzen. Neben der Partikelmigration spielt die Ostwaldreifung eine Rolle, bei der kleinere Partikel mit höheren Oberflächenenergien leichter einzelne Atome verlieren als größere und diese dann an größeren Partikeln angelagert werden. Temperaturen über 600°C bewirken bei unstabilierten Metallen durch Partikelmigration und Verschmelzen kleinerer Partikel meist einen Abfall der Dispersion auf unter 10%. Auch Sauerstoff und Wasser haben Einfluss auf Transportprozesse, so findet vermutlich Platintransport unter anderem über PtO_2 in der Gasphase statt. Durch das Sintern des katalytisch aktiven Materials wird die Anzahl der aktiven Zentren herabgesetzt und die Anspringkurve in Richtung höherer Temperatur verschoben.

2.4.1.2 Sintern der Trägeroxide

Als Träger für die aktiven Komponenten werden hochoberflächige, poröse Oxide verwendet, die in Speicherkatalysatoren auch selbst an den Reaktionen beteiligt sind. Daher beeinflusst die Porendiffusion im Trägeroxid das Reaktionsverhalten des Katalysators. Sinterungsprozesse des Trägers verengen die Poren im Oxid zunehmend, sodass eine Reaktion immer stärker in den Bereich der Porendiffusionskontrolle gedrängt wird. Im Extremfall schließen sich die Poren ganz, sodass das katalytisch aktive Material in ihnen der Reaktion vollständig entzogen wird. Auch eine Umwandlung von einer Kristallstruktur in eine andere unter Verringerung der inneren Oberfläche kann mit Aktivitätsverlust verbunden sein. So verringert sich die Oberfläche von Aluminiumoxid bei der Umwandlung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ von ungefähr 150 m^2/g auf unter 50 m^2/g . Man beobachtet bei Einsetzten der Porendiffusionshemmung eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie, die ein Abflachen der Umsatz-Temperatur-Kurve bewirkt. Diese Phänomene lassen sich z.B. durch Messung der BET-Oberfläche untersuchen, jedoch kann diese Methode vermeintliche Oberflächenänderungen durch Maskierung nicht von der Änderung der Trägerstruktur unterscheiden. Dem gleichen Problem

unterliegt auch die Messung der Porengrößenverteilung, da sich letztere durch Maskierung verändert. Zuverlässiger ist unter Umständen die Messung über Röntgenbeugung. Hier kann man direkt die Umwandlung in eine andere Kristallstruktur an den schärfer werdenden Beugungsmustern erkennen. Die Umwandlung in eine andere Kristallstruktur wird am Ende ein vollkommen anderes Beugungsbild liefern, und damit eine semiquantitative Schätzung der Kristallgrößen zulassen. Die Trägeroxide lassen sich bis zu einem gewissen Grad gegen Sintern stabilisieren indem man sie dotiert. Beispielsweise werden Ceroxide bei Dotierung mit Silizium oder Zirkonium durch Stabilisierung der Korngrenzen sinterungsbeständiger [9].

2.4.1.3 Metall-Träger-Wechselwirkung

Chemische Reaktionen des katalytisch aktiven Materials mit dem Träger können eine katalytisch weniger oder sogar inaktive Spezies bilden und damit eine Deaktivierung bewirken. Bei Sauerstoffüberschuss und hohen Temperaturen reagiert Rh_2O_3 zum Beispiel mit Al_2O_3 im Automobilkatalysator nach Gl. 2-11 zu einem inaktiven Produkt:



Da diese Reaktion die Aktivität verringert, wird der Umsatz-Temperatur-Verlauf deutlich flacher und nach höherer Temperatur verschoben. Man kann das Problem umgehen indem man andere Trägermaterialien einsetzt. Nicht immer ist das aber ohne weiteres möglich, da die Trägeroxide zum Beispiel gerade bei Speicherkatalysatoren auch weitere Aufgaben zu erfüllen haben.

2.4.2 Chemische Deaktivierung

Die chemische Deaktivierung von Katalysatoren wird auch als Katalysatorvergiftung bezeichnet. Dabei wird der Katalysator durch in ihn gelangte Substanzen chemisch oder physikalisch so verändert, dass seine Aktivität verringert wird. Im Falle eines Automobilabgaskatalysators können diese Verunreinigungen aus dem Treibstoff, aus dem Schmiermittel oder aus Motorabrieb stammen. Man unterscheidet zwei verschiedene Arten der Vergiftung, selektive und nicht-selektive Vergiftungen.

2.4.2.1 Selektive Vergiftung

Dies ist ein spezifischer Prozess, bei dem eine Substanz direkt mit einem katalytisch aktiven Zentrum reagiert und dessen Aktivität oder Selektivität herabsetzt [36]. Einige Gifte reagieren mit dem katalytisch aktiven Metall - z.B. Blei mit Platin - zu inaktiven Legierungen und führen damit eine permanente, irreversible Deaktivierung herbei. Andere Gifte adsorbieren le-

diglich an der Metalloberfläche und blockieren damit weiteren Zugang zu ihr - die Adsorption von SO_2 auf Platin ist so ein Fall. Desorption - und damit Regenerierung des Katalysators - kann möglicherweise durch Erhitzen oder Waschen des Katalysators oder günstigstenfalls durch entfernen des Giftes aus dem Abgasstrom erfolgen. Die Umsatz-Temperatur-Kurve wird wie beim Sintern der aktiven Komponente zu höheren Temperaturen verschoben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass weniger katalytisch aktive Plätze zur Verfügung stehen, die verbleibenden jedoch mit unverminderter Aktivität die Reaktion katalysieren können. Reagiert nicht aktive Komponente, sondern der Träger mit einem Gift zu einem neuen Produkt (z.B. Al_2O_3 und SO_3 zu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), dann können die Poren des Trägeroxides blockiert werden. Es erfolgt eine Verschiebung der Umsatz-Temperatur-Kurve zu höheren Temperaturen sowie eine Abflachung der Kurve, da die Reaktion hier wieder durch Porendiffusion beeinflusst wird.

2.4.2.2 Nicht-selektive Vergiftung

Moleküle hoher Masse und Aerosole aus dem Abgas können sich auf der Oberfläche des Washcoat ablagern, was auch als Maskieren, Verkoken oder Fouling bezeichnet wird [37]. Zu den häufig auftretenden Ablagerungen zählen langkettige Kohlenwasserstoffe, Motorabrieb ebenso wie Phosphor aus Öl und Al_2O_3 -Stäube. Diese Ablagerungen finden sich auf dem Washcoat und dem katalytisch aktivem Material gleichermaßen und werden daher als nicht-selektiv bezeichnet. Die damit einhergehende Blockierung der äußeren Oberfläche führt dazu, dass die Diffusion an die innere Washcoatoberfläche behindert wird. Dies kann auch zur Erniedrigung des erreichbaren Umsatzmaximums führen. Partikel, die klein genug sind, um in das Innere der Porenstruktur vorzudringen, verkleinern den Porenquerschnitt und verstärkte Porendiffusionshemmung kann zusätzlich ein Abflachen des Umsatz-Temperatur-Verlaufs bewirken.

2.4.3 Mechanische Deaktivierung

Die Gefahr irreversibler Deaktivierung von Katalysatoren durch Erosion ist gegeben, weil Katalysatoren hohen Gasgeschwindigkeiten und schnellen Temperaturwechseln ausgesetzt sind. Verlust von aktivem Material war vor allem bei Schüttgutkatalysatoren ein Problem, weil die Vibrationen des Fahrzeugs zu hohem Abrieb der Pellets führten. Bei Monolithkatalysatoren ist dieses Problem deutlich geringer, hier stellen vor allem unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Washcoat und Monolith eine Belastung dar. Der Verlust von Washcoat samt katalytisch aktiver Komponente resultiert in einer Verschiebung der Umsatz-Temperatur-Kurve zu höheren Temperaturen. Dieser Verlust von aktivem Material hat zu Diskussionen geführt, ob Umweltbelastung *durch* Katalysatoren bestehe. Tatsächlich

gibt ein Katalysator einige Nanogramm Platin pro gefahrenem Kilometer an die Umwelt ab [38]. Dabei handelt es sich fast ausschließlich um metallisches an Washcoatfragmente gebundenes Edelmetall, das als gesundheitlich unbedenklich gilt.

2.5 Das Shrinking Core Modell

Eine besondere Form der chemischen Deaktivierung kann in Speicherkatalysatoren auftreten. In solchen Katalysatoren werden Washcoatkomponenten verwendet, deren Zweck die reversible Reaktion mit bestimmten Abgaskomponenten (NO_x , SO_x) ist. Dabei entstehen feste Produkte auf der Washcoatoberfläche. Im Bereich dieser Produktschicht ist die Diffusion durch sie hindurch geschwindigkeitsbestimmend. Das Shrinking Core Modell ist eine Möglichkeit diese Bildung von Produktschichten auf der Oberfläche von Partikeln im Umsatzverhalten des Katalysators zu berücksichtigen. Das Modell ist auch unter den Namen Sharp Interface Modell, Shell Progressive Modell oder Core-Ash Modell bekannt [39][40]. Es beschreibt das Umsatzverhalten einer Gas/Feststoff-Reaktion, bei der gasförmige oder feste Produkte entstehen können. Wenn gasförmige Produkte entstehen wird der Feststoff bei der Reaktion abgebaut und ausgetragen, sodass die Feststoffpartikel bei der Reaktion schrumpfen. Entsteht bei der Reaktion ein festes Produkt, dann bildet sich eine Deckschicht auf dem festen Edukt aus, die als zunehmend starke Diffusionsbarriere wirkt. Für die vorliegenden Untersuchungen an NO_x -Speichermaterialien kann nur letztere Variante von Interesse sein, da in diesen Katalysatoren die gasförmigen Stickoxide und Schwefeloxide feste Nitrate und Sulfate bilden, die in den Körnern des Washcoat gebunden werden.

Für dieses Modell werden mehrere Annahmen gemacht:

- die Feststoffpartikel sind sphärisch und weisen einen uniformen Radius r_0 auf,
- die Partikel sind nicht porös,
- sie werden von einer fluiden Phase mit konstanter Reaktandkonzentration c_0 umspült.
- das System ist isotherm,
- die chemische Reaktion ist im untersuchten Bereich irreversibel,
- die chemische Reaktion läuft ausschließlich an der sphärischen Grenzschicht zwischen festem Produkt und festem Edukt ab,
- die Konzentration des gasförmigen Eduktes ist quasi stationär,
- der bei der Reaktion entstehende Feststoff bildet eine feste Produktschicht, die im Reaktionsverlauf an Dicke zunimmt und ins Korninnere wächst (siehe Abb. 2-6),
- die Produktschicht wird als porös betrachtet,

- Stoffübergang und chemische Reaktion seien schnellere Prozesse als die Diffusion durch die Produktschicht, die dadurch geschwindigkeitsbestimmend wird. Abb. 2-7 zeigt die Position der einzelnen Schichten und den Konzentrationsverlauf des gasförmigen Reaktanden.

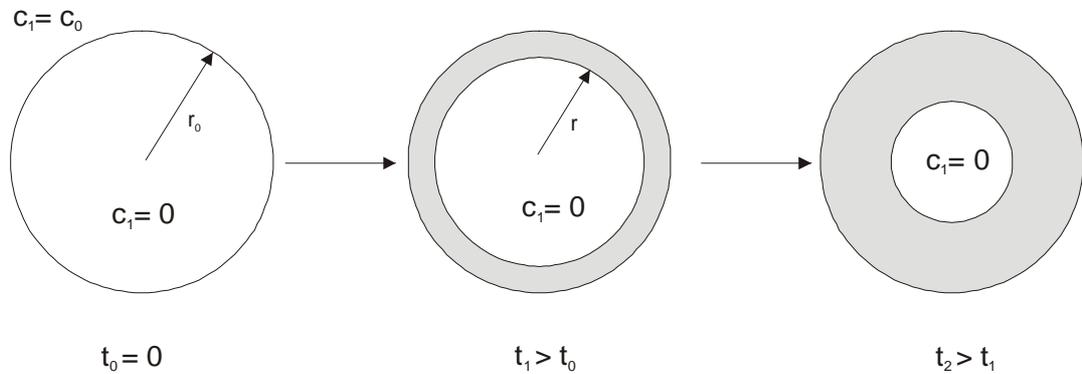


Abb. 2-6 Schematische Darstellung des Reaktionsfortschrittes nach dem Shrinking Core Model.

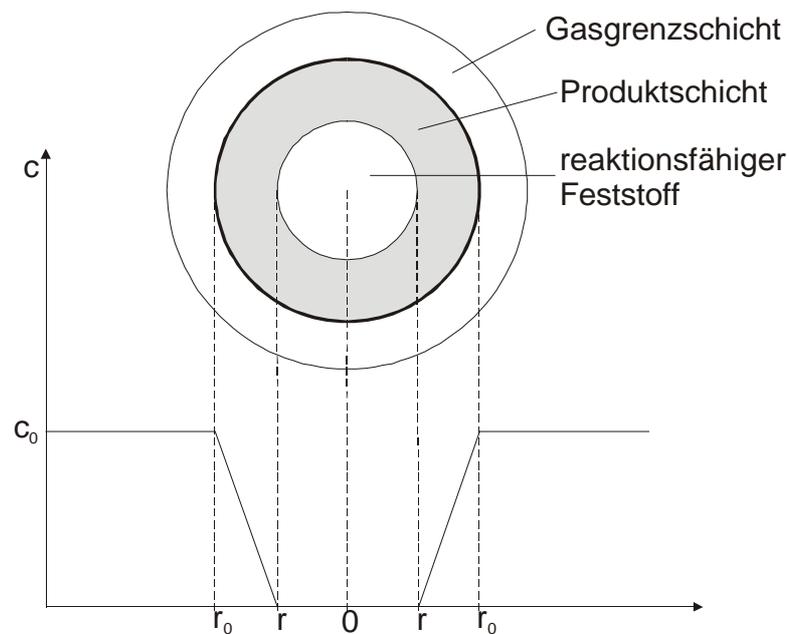
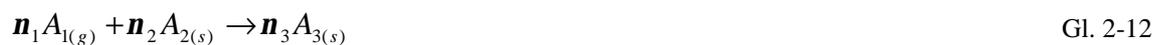


Abb. 2-7 Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufes des gasförmigen Reaktanden am Partikel beim Shrinking Core Model.

Die folgende kurze Betrachtung des Modells bezieht sich auf die allgemeine Gas/Feststoff-Reaktion:



Weil die Diffusion durch die poröse Produktschicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, stellt sich ein stationärer Zustand ein bei dem die Diffusionsgeschwindigkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit gleich sind (Gl. 2-13).

$$-D_1^{eff} \frac{dc_0}{dr_0} = \frac{1}{4pr_0^2} \left(\frac{dn_1}{dt} \right) \quad \text{Gl. 2-13}$$

Durch die Diffusionslimitierung geht die Konzentration des gasförmigen Eduktes bis zur Reaktionsfront gegen Null. Durch Integration über r geht Gl. 2-13 über in:

$$dn_1 = -\frac{4pD_1^{eff} c_0}{r^{-1} - r_0^{-1}} dt \quad \text{Gl. 2-14}$$

Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Reaktion sowie der molaren Dichte der Produktschicht ergibt sich:

$$\frac{n_1}{n_2} r 4pr^2 dr = -\frac{4pD_1^{eff} c_0}{r^{-1} - r_0^{-1}} dt \quad \text{Gl. 2-15}$$

Durch Integration von Gl. 2-15 über r und t erhält man:

$$t = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{r}{6D_1^{eff} \cdot c_0} \cdot r_0^2 \cdot \left[1 - 3\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + 2\left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \right] \quad \text{Gl. 2-16}$$

Unter der Annahme, die Partikel seien sphärisch, ergibt sich der Umsatz zur Zeit t aus dem Gesamtvolumen der Partikel und dem Feststoffvolumen, das zur Zeit t noch nicht umgesetzt ist zu:

$$X = 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \quad \text{Gl. 2-17}$$

Damit lässt sich das Shrinking Core Modell in Form von Gl. 2-18 darstellen.

$$t = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{r}{6D_1^{eff} \cdot c_0} \cdot r_0^2 \cdot \left[1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right] \quad \text{Gl. 2-18}$$

3 Analytische Verfahren

3.1 Pulverreaktor

Der verwendete Pulverreaktor ist ein Multifunktionsgerät der Firma Advanced Scientific Designs, Incorporated. Die Komponenten des Gerätes umfassen eine durchflussreglergesteuerte Gasmischanlage, ein Vakuumsystem, Öfen und Ofensteuerung sowie Analytik. Zu letzterer gehören Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, ein Quadrupol-Massenspektrometer und eine Thermowaage.

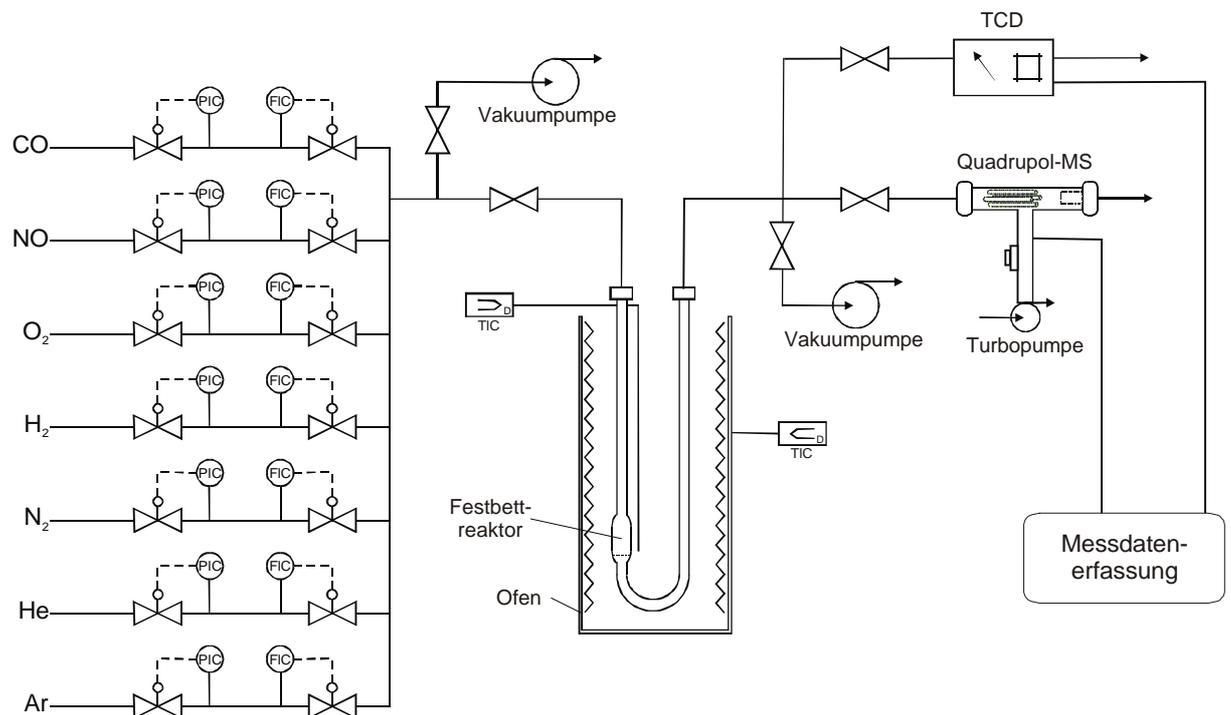


Abb. 3-1 Schematische Darstellung des Aufbaus des Pulverreaktors [41].

3.1.1 Durchflussreaktoren

Für Untersuchungen und definierte Alterungen an Pulverschüttungen stehen Durchflussreaktoren verschiedener Größe aus Quarzglas und Edelstahl zur Verfügung, die am Pulverreaktor eingesetzt werden können.



Abb. 3-2 Durchflussreaktor mit einem Außendurchmesser von 12 mm für Reaktionen an gasdurchspülten Pulverschüttungen.

In dieser Arbeit wurden Reaktoren aus Quarzglas mit einem Außendurchmesser von 12 mm und 17 mm verwendet. Die Pulver werden in den Reaktor auf eine Quarzfritte gegeben und die Pulverschüttung als Festbett von oben von dem eingestellten Gas durchströmt. Der Reaktor kann mit einer flexiblen Temperatursteuerung bis 1200°C aufgeheizt oder durch elektronisch geregelte Dosierung von flüssigem Stickstoff bis -196°C abgekühlt werden. Das austretende Gas kann mit einem Massenspektrometer und Wärmeleitfähigkeitsdetektoren analysiert werden.

3.1.2 Thermogravimetrische Analytik

Bei der thermogravimetrischen Analytik wird die Massenänderung einer Probe bei thermischer Behandlung verfolgt. Eine solche Apparatur besteht aus einer empfindlichen Analysenwaage, einem Ofen, einer Gasmischeinheit und einem Steuerungs- und Aufzeichnungsgerät [45]. Dazu wird die Probe auf einer empfindlichen Waage plaziert und in einer definierten Atmosphäre aufgeheizt. Möglich sind temperaturabhängige Untersuchungen in einer Temperaturrampe oder zeitabhängige Untersuchungen unter isothermen Bedingungen. Die Atmosphäre kann inert oder reaktiv sein und gegebenenfalls während des Experiments ausgetauscht werden.

Die verwendete Mikrowaage basiert auf dem Gerät D200 der Firma Thermo Cahn, sie hat einen maximalen Wägebereich von ± 150 mg und eine maximale Einwaage von 1.5 g. Die Genauigkeit ist mit 0.1 Mikrogramm angegeben. Die Mikrowaage ist als Balkenwaage konstruiert, sodass die Wägung gegen eine Referenzmasse durchgeführt wird. Die Auslenkung des Wägebalkens wird von einer Photodiode registriert und die benötigte Spannung um den Wägebalken im Gleichgewicht zu halten wird als Indikator für die Wägung ausgewertet. Eine angelegte Spannung von ca. 48.5 mV entspricht einer Massendifferenz von einem Milligramm. Die Mechanik der Waage ist in einem gasdichten Gehäuse untergebracht, an dem die Kammern für Probe und Referenzmasse gasdicht verschraubt werden.

Die benötigten Gase können durch drei verschieden positionierte Einlässe zu- und abgeführt werden: am unteren Reaktorende, am oberen Reaktorende und durch die Kuppel mit der Mikrowaage. Bei letzterer Möglichkeit ist man auf nicht-korrosive Gase beschränkt und dieser Einlass ist aufgrund der langen Verweilzeit in der Kuppel für einen schnellen Gaswechsel ungeeignet. Während der Messungen wird das Gehäuse mit der Wägemechanik von Stickstoff bzw. Argon durchspült, um die Wägemechanik von korrosiven Gasen zu schützen. Dieses Schutzgas tritt von oben in die Probekammer ein und erfüllt hier die Funktion eines Träger-

gases, das das am oberen Gasanschluss zugeführte Messgas verdünnt. Die Gasströme und Konzentrationen werden über die Durchflussregler des Pulverreaktors eingestellt.

Die Probekammer besteht aus einem 40 cm langen Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 2.2 cm mit Anschlüssen zur Gaseinleitung und -ableitung. Die Temperatur in der Probekammer kann mit einem elektrischen Ofen auf maximal 1200°C erhöht werden. Die Probe wird an einem dünnen Konstantandraht von oben in die Probekammer gehängt.

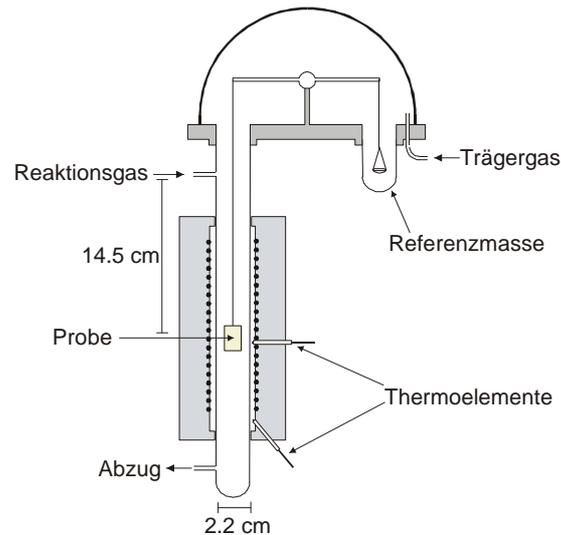


Abb. 3-3 Strömungsweg in der Thermowaage bei der Sulfatierung. Das Sauerstoff/Stickstoffgemisch wird als Schutzgas für die Mikrowaage und als Trägergas für das seitlich eindosierte SO_2 verwendet.

Es ist mit der verwendeten Thermowaage apparativ nicht möglich, SO_2 ohne Verzögerung als Konzentrationssprung in den Trägergasstrom einzuleiten. Dadurch wird die gewünschte Konzentration erst nach einer Durchmischungsphase von einigen Minuten erreicht. Für die meisten Experimente wurde ein Gasfluss von $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt. Bei einem Innendurchmesser des TG-Probenraumes von 2.2 cm ergeben sich also Strömungsgeschwindigkeiten von $13.15 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ($2.19 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) bei 25°C und $38.52 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ($6.42 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) bei 600°C . Die für diese Strömungsgeschwindigkeiten berechneten Reynoldszahlen sind sehr klein, sodass das Vorliegen einer laminaren Strömung angenommen werden kann. Für die Berechnung wurden die physikalischen Konstanten vom Luft verwendet [41]. Bei Vorliegen einer laminaren Strömung und einer Distanz zwischen SO_2 -Einlass und Probe von 14.5 cm, gibt es eine Totzeit von 1.1 min nach der die ersten SO_2 -haltigen Volumenelemente die Probe erreichen. Gemäß dem Verweilzeitverhalten in laminar durchströmten Rohren wird auf Höhe der Probe nach 4.9 min 95% der eingestellten Konzentration erreicht. Tatsächlich ist anzunehmen, dass diese Zeit noch länger ist, da nicht von einer optimalen Durchmischung am Einlass für das Reaktionsgas ausgegangen werden kann.

Die Messgröße bei der Thermogravimetrie ist die von einer Reaktion verursachte Massenänderung. Diese Methode eignet sich daher gut für die Verfolgung von Reaktionen bei denen ein gasförmiger Reaktand zur Bildung eines festen Produktes führt. Gegen die Reaktionszeit aufgetragen wird durch die Massenänderung eine anschauliche Kurve für den Verlauf der Reaktion erhalten (Abb. 3-4). Solche Kurven erlauben eine einfache Kontrolle des Experiments und erste Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf.

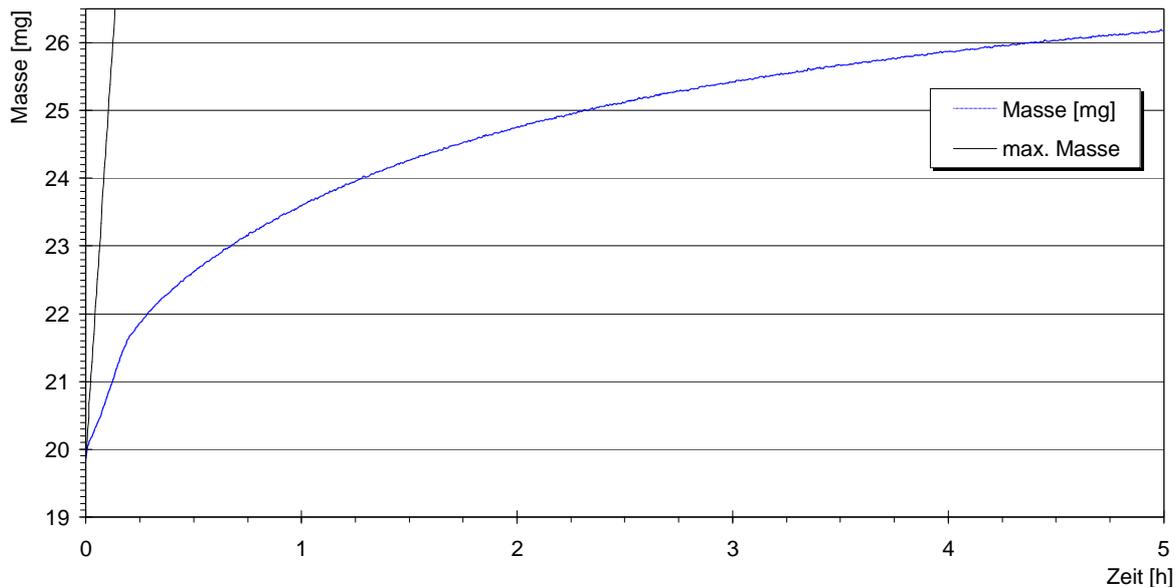


Abb. 3-4 Thermogravimetrisch bestimmte Massenänderung von CeO_2/Pt mit $9.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ BET-Oberfläche bei 600°C in 5000 ppm und 10% Sauerstoff in Stickstoff. Dargestellt als absolute Masse.

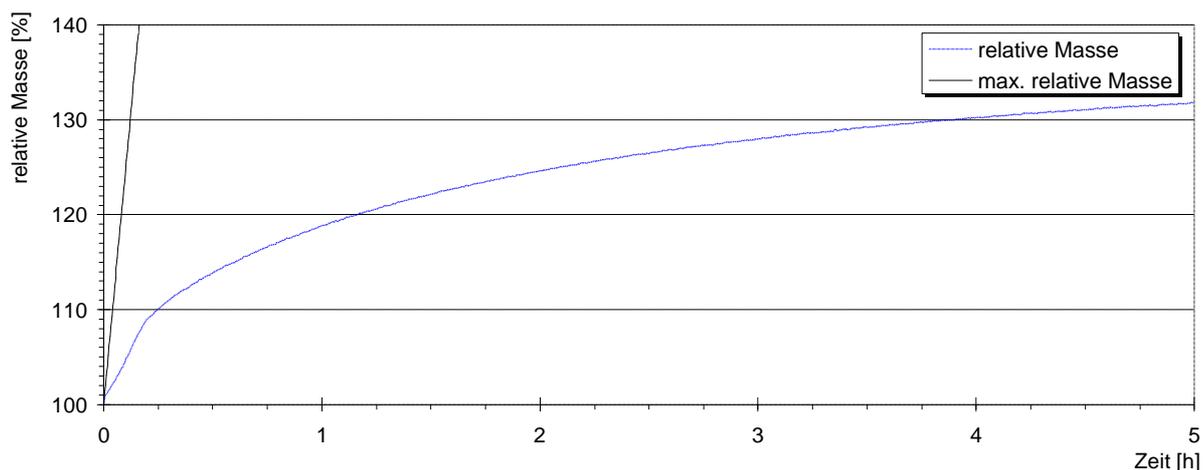


Abb. 3-5 Thermogravimetrisch bestimmte Massenänderung von CeO_2/Pt mit $9.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ BET-Oberfläche bei 600°C in 5000 ppm und 10% Sauerstoff in Stickstoff. Dargestellt als relative Masse, bezogen auf die Masse vor der Adsorption.

Da die Anfangsmassen der Proben, durch Herstellungstoleranzen bedingt voneinander abweichen können, sind direkte Vergleiche der Experimente anhand der Auftragung von

absoluten Massen nicht möglich. Stattdessen können für Vergleiche relative Massenänderungen berechnet und gegen die Zeit aufgetragen werden (Abb. 3-5).

Für die weitergehende Betrachtung ist es sinnvoll die Stoffmengenänderungen der Edukte und Produkte sowie den Reaktionsfortschritt zu betrachten. Diese lassen sich aus der Massenänderung bei der Sulfatierung unter der Annahme berechnen, dass ein bestimmtes Edukt zu einem bestimmten Produkt reagiert. Zum Zweck der folgenden Erläuterung werden drei verschiedene Reaktionsgleichungen gemäß Gl. 3-1 bis Gl. 3-3 postuliert:



Die Masse der Probe zu einer beliebigen Zeit t , m^t , ergibt sich aus der Summe der Massen von Edukt und Produkt. Nur diese Summe ist aus der Messung direkt zugänglich.

$$m^t = m_E^t + m_P^t \quad \text{Gl. 3-4}$$

Definiert man Massenänderungen von Edukt und Produkt als Δm_E und Δm_P ergibt sich mit der Anfangsmasse m^0 :

$$m^t = m^0 + \Delta m_E + \Delta m_P. \quad \text{Gl. 3-5}$$

Mit den molaren Massen von Edukt und Produkt, M_E und M_P , ergibt sich:

$$m^t = m^0 + \Delta n_E \cdot M_E + \Delta n_P \cdot M_P. \quad \text{Gl. 3-6}$$

Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Reaktion erhält man aus Gl. 3-7:

$$\Delta n_P = -\frac{\mathbf{n}_P}{\mathbf{n}_E} \cdot \Delta n_E. \quad \text{Gl. 3-7}$$

$$\begin{aligned} m^t - m^0 &= \Delta n_E \cdot M_E - \frac{\mathbf{n}_P}{\mathbf{n}_E} \cdot \Delta n_E \cdot M_P \\ &= \Delta n_E \left(M_E - \frac{\mathbf{n}_P}{\mathbf{n}_E} \cdot M_P \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 3-8}$$

Nach Δn_E aufgelöst ergibt sich:

$$\Delta n_E = \frac{m^t - m^0}{M_E - \frac{n_P}{n_E} \cdot M_P} \quad \text{Gl. 3-9}$$

Die Stoffmengen von Edukt und Produkt lassen sich nun zu jeder beliebigen Zeit einfach berechnen.

$$n_E^t = n_E^0 + \Delta n_E \quad \text{Gl. 3-10}$$

$$n_P^t = \Delta n_P = -\frac{n_P}{n_E} \cdot \Delta n_E \quad \text{Gl. 3-11}$$

Der angenommene Reaktionsfortschritt ergibt sich nach:

$$X = 1 - \frac{n_E^t}{n_E^0} \quad \text{Gl. 3-12}$$

In Abb. 3-6 sind die Kurven dargestellt die sich nach Gl. 3-11 und Gl. 3-12 für die drei willkürlich postulierten Produkte $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ und CeOSO_4 ergeben.

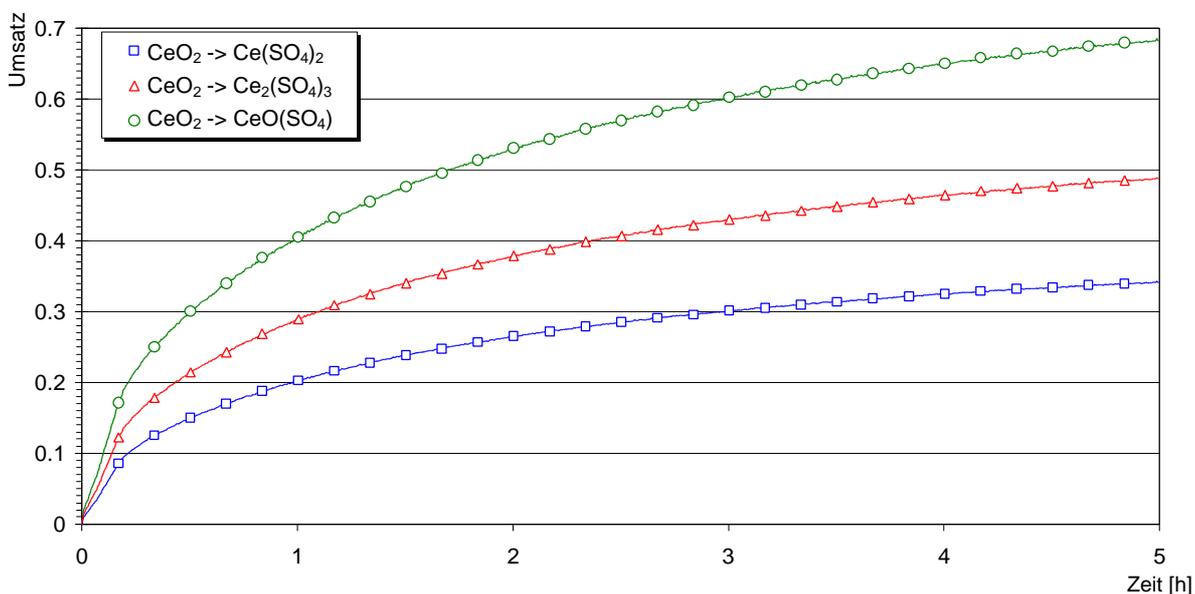


Abb. 3-6 Berechnung angenommener Reaktionsfortschritte bei der Sulfatierung von CeO_2/Pt mit kleiner BET-Oberfläche bei 600°C in 5000 ppm SO_2 . Die Umsätze wurden unter der Annahme, dass nur ein bestimmtes Produkt gebildet wird, aus der eingesetzten Stoffmenge und den gemessenen Massenänderungen bei der Reaktion berechnet.

3.2 Korngrößenbestimmung von Suspensionen

Bei Heterogenkatalysatoren, wie den hier vorliegenden, ist die Korngröße des geträgerten Materials (Washcoat) ein wichtiger Einflussfaktor, sowohl im Betrieb des Katalysators als auch bei dessen Herstellung. Die Messung der Korngröße der verwendeten Suspensionen ist daher ein wichtiger Kontrollschritt bei der Herstellung und Aufbringung des Washcoats.

Die Korngrößenmessungen wurden mit einem MasterSizer MS 20 von Malvern Instruments Ltd. durchgeführt. Das Partikelmessgerät funktioniert nach dem Prinzip der Laserlichtstreuung. Bei der verwendeten optischen Konfiguration reicht der Messbereich bei einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ bis zu Korngrößen von $0.1 \mu\text{m}$ herab. Dabei wird das Licht eines schwachen Helium-Neon-Lasers auf eine dünne Küvette gestrahlt, die von der zu messenden Suspension durchströmt wird, sodass es an deren Partikeln gestreut wird. Eine Linse bildet das aus dem Streulicht resultierende Beugungsmuster auf einen Detektor aus 31 konzentrischen Kreissegmenten ab, der es in elektrische Signale umwandelt [43]. Die Beugungsmuster werden rechnergesteuert ausgewertet und als Partikelgrößenverteilung ausgegeben. Für den Vergleich der Partikelgrößen von Washcoats wird meist der Median der Partikelgrößenverteilung verwendet. Die Hälfte aller Partikel sind kleiner als diese Partikelgröße. Manchmal werden zusätzlich die 10% und 90%-Werte für Vergleiche verwendet.

3.3 Bestimmung der Edelmetalldispersion

Die Chemisorption von Sondenmolekülen ist eine häufig angewandte Methode zur Bestimmung der Größe von Edelmetalloberflächen auf Trägerkatalysatoren. Dabei werden meist kleine Moleküle, wie H_2 , CO oder O_2 als sogenannte Sondenmoleküle eingesetzt, die auf den Edelmetalloberflächen adsorbiert werden. Bei hinreichend hoher Temperatur geschieht das in einer monomolekularen Schicht, sodass man bei bekannter Querschnittsfläche des Sondenmoleküls oder des adsorbierenden Edelmetallatoms die zugängliche Edelmetalloberfläche ermitteln kann. Bei bekannter Stöchiometrie von Adsorbens und Adsorbat kann aus der adsorbierten Gasmenge auf die Anzahl der frei zugänglichen Edelmetallatome rückgeschlossen werden. Üblicherweise wird für die Chemisorption von CO auf Platin von einem Verhältnis von einem Sondenmolekül pro Platinatom ausgegangen. Apparativ ist eine Chemisorptionsmessung als volumetrische oder gepulste Adsorption ebenso wie eine Wasserstoff/Sauerstofftitration oder temperaturprogrammierte Desorption möglich. In dieser Arbeit wurde die Pulschemisorption mit CO als Sondenmolekül für die Chemisorptionsmessungen verwendet. Die Proben wurden zunächst im Stickstoffstrom auf 200°C aufgeheizt und für eine

Dauer von 15 Minuten bei 200°C mit Wasserstoff reduziert. Anschließend wurden die Proben im Stickstoffstrom wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Messung der CO-Aufnahme erfolgt bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom, in den 20 Sekunden dauernde Rechteckspulse eines Gemisches von 4% CO in Stickstoff im Abstand einiger Minuten über die Probe geleitet werden. Das ausströmende Gas wird mittels eines Infrarotanalysators der Firma Emerson (BINOS) auf CO analysiert und die Signale mittels eines Integrators aufgezeichnet. Es werden CO-Pulse auf die Probe gegeben, bis keine weitere Chemisorption stattfindet und die gemessenen Signale der zudosierten CO-Menge entsprechen. Aus der Integration der aufgezeichneten Peaks geht das nicht adsorbierte Kohlenmonoxidvolumen hervor. Durch Subtraktion des insgesamt dosierten Kohlenmonoxidvolumens ergibt sich das Volumen des chemisorbierten Kohlenmonoxids, V_{CO} . Unter der Annahme, dass pro Platinatom, das an der Partikeloberfläche frei zugänglich ist, ein CO-Molekül adsorbiert ergibt sich die spezifische Platinoberfläche zu A_{Pt} und die Dispersion zu D_{Pt} .

$$A_{Pt} = \frac{V_{CO}}{V_{Mol}} \cdot a_{Pt} \cdot N_A \quad \text{Gl. 3-13}$$

$$D_{Pt} = \frac{V_{CO}}{V_{Mol}} \cdot \left[\frac{x_{Pt}}{M_{Pt}} \right]^{-1} \cdot 100 \quad \text{Gl. 3-14}$$

Das direkteste Messverfahren zur Bestimmung von Partikelgrößen ist sicherlich Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Voraussetzung ist, dass das Material ausreichend durchlässig für Elektronenstrahlung ist und ein ausreichender Kontrast zwischen dem Edelmetall und dem umgebenden Material besteht. Dann kann man auf den TEM-Aufnahmen die eingebetteten Platinpartikel sehen und ausmessen. Das Ausmessen der Partikel kann manuell erfolgen, ist aber für größere Messreihen wenig praktikabel. Für diesem Fall kann man auf kommerzielle Software zurückgreifen, die Partikel halbautomatisch erfasst und vermisst.

Ein Vorteil, den kein anderes Verfahren zur Bestimmung der Edelmetalldispersion bietet ist, dass man aus den TEM-Bildern nicht nur einen mittleren Partikeldurchmesser erhält sondern eine Partikelgrößenverteilung. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass Partikel nur dann erkannt werden können, wenn sie ausreichend groß sind um vom Elektronenmikroskop abgebildet zu werden. Das kann zu einer Gewichtung zugunsten der größeren Partikel führen. Ein Schwachpunkt des Verfahrens ist auch, dass man für eine statistisch korrekte Partikelgrößenverteilung eine große Anzahl von Partikeln vermessen muss und daher eine große

Anzahl von TEM-Aufnahmen benötigt. Aus dem Mittelwert der gemessenen Partikelgrößen kann man nach Gl. 3-15 auf die Dispersion zurückrechnen.

$$d = \frac{6V_{Pt}}{C \cdot a_{Pt}} \cdot \frac{1}{D_{Pt}} = \frac{1.09812}{D_{Pt}}. \quad \text{Gl. 3-15}$$

3.4 Bestimmung der Größe der BET-Oberflächen und der Porenvolumina

Die spezifischen Oberflächen der verwendeten Materialien wurden mittels Stickstoffphysi-sorption nach Brunauer, Emmett und Teller bestimmt [44]. Die Messungen wurden an ver-schiedenen Apparaturen durchgeführt. Einige der Messungen wurden halbautomatisch am Pulverreaktor durchgeführt, die meisten sind aber an automatisch arbeitenden Geräten der Firma Micromeretics durchgeführt worden.

Die Probenvorbehandlung unterscheidet sich je nach eingesetztem Messverfahren, beginnt aber in jedem Fall mit 15 h Trocknen der Probe im Trockenschrank bei 105°C. Die für die Auswertung benötigte Masse ergab sich immer aus der Rückwägung der Probe nach Trock-nung und Spülen bzw. Entgasen.

Für schnelle, einfache Bestimmungen der BET-Oberfläche eines Materials wurden zwei ver-schiedene Gerätetypen, Areameter und Tristar, von Micromeretics eingesetzt. Beim Area-meter wurde die Probe vor der Messung für 20 Minuten mit Stickstoff bei 150°C gespült. Die Messung erfolgte als Einpunktmessung nach DIN 66132. Beim Tristar wurden die Proben für 20 Minuten bei 150°C evakuiert und die Messung erfolgte als Dreipunktmessung nach DIN 66131.

Für genauere Messungen der BET-Oberfläche wurde das Gerät ASAP 2400 von Micro-meretics verwendet. Die Probenvorbereitung wurde durch Entgasen bei 200°C für eine Dauer von einer Stunde abgeschlossen und die Messung erfolgte als Siebenpunktmessung nach DIN 66131.

Die Porenvolumina und Porenradienverteilungen von Mikro- und Mesoporen wurden eben-falls mit dem Gerät ASAP 2400 bestimmt. Die Probenvorbehandlung war die gleiche wie bei den oben beschriebenen Mehrpunktmessungen, es wurden jedoch 75 Messpunkte über die gesamte Adsorptionsisotherme aufgenommen, um die Porenvolumina berechnen zu können. Bei einer Porenvolumenbestimmung wurde immer auch die BET-Oberfläche bestimmt. Die Makroporenverteilung wurde durch Quecksilberintrusion mit einem Gerät des Typs Autopore II 9220 von Micromeretics bestimmt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur in einem programmgesteuerten Ablauf schrittweise entgast und nach DIN 66133 untersucht.

3.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA) ist die am häufigsten eingesetzte Art der Elektronenspektroskopie. Sie beruht auf der Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung. Mit der Ausnahme von Wasserstoff und Helium ist die XPS sehr gut zur Identifikation aller Elemente, ihrer Oxidationsstufen und des Bindungstyps geeignet [45].

Bei der XPS schlägt Röntgenstrahlung der Energie $h\nu$ ein Rumpfelektron heraus, das die Energie E_{kin} hat. Nach Gl. 3-16 kann aus der kinetischen Energie die Bindungsenergie berechnet werden, dabei ist w die Austrittsarbeit.

$$E_{kin} = h\nu - E_b - w \quad \text{Gl. 3-16}$$

Bei nicht-leitenden Proben muss außerdem ein Korrekturfaktor für die elektrostatische Aufladung der Proben ermittelt oder die Aufladung bei der Messung kompensiert werden. Die freigesetzten Elektronen unterschiedlicher Energie werden in einem elektrischen Feld im Energieanalysator so aufgetrennt, dass die Elektronen nach Energie sortiert vom Detektor erfasst werden können.

Die XPS-Messungen wurden an einem Micro Area XPS Gerät, MAX 100 (Leybold AG), durchgeführt, das als Röntgenquelle eine Magnesium K_{α} /Aluminium K_{α} Doppelanodenröntgenröhre des Typs XR 30 verwendet. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde nur die Magnesium K_{α} -Strahlung benutzt. Der Energieanalysator war ein ESCA-AUGER-Analysator vom Typ EA 200 (Leybold). Die Spektrometerkalibrierung bezieht sich auf das Au $4f_{7/2}$ Photoelektronensignal bei 84.700 eV. Die Röntgenquelle wurde mit 20 mA Anodenstrom betrieben, entsprechend etwa 200 W Röntgenleistung. Die Röntgenstrahlung ist defokussiert und ist nicht monochromatisch. Aufladungskompensation erfolgt durch thermisch und optisch von der Probe isolierte Glühemission. Die Sekundärelektronen aus dem Aluminiumfenster der Röntgenröhre tragen ebenfalls zur Aufladungskompensation bei. Das Vakuum der Probenkammer beträgt 10^{-9} mbar bis 10^{-10} mbar.

Die Proben können ohne Vorbehandlung, wie mahlen oder bedampfen, analysiert werden, sodass präparationsbedingte Veränderungen an den Proben ausgeschlossen sind. Die Auswertung erfolgte mit DS 100 (Auswertesoftware der Leybold AG). Die schwachen durch K_{β} -Strahlung verursachten Satelliten wurden durch Satellitensubtraktion entfernt und die Spektren wurden durch einen Polynomfit geglättet. Für die quantitative Auswertung wurde eine sigmoidale Untergrundsubtraktion nach Shirley [46][47] durchgeführt und es wird eine Korrektur über elementspezifische Empfindlichkeitsfaktoren der einzelnen Übergänge für die

vorliegende Situation durchgeführt. Die Empfindlichkeitsfaktoren sind empirisch für dieses Spektrometer ermittelt worden. Mit diesen Korrekturen wird eine Angabe der Stoffmengen in Atom% erhalten.

Weil Elektronen eine kurze mittlere freie Weglänge im Festkörper haben, können nur Elektronen der obersten 2 bis 5 nm tiefen Schicht die Probe verlassen, sodass die Informationstiefe der XPS auf diese oberste Schicht begrenzt ist [45]. Dieses Verfahren erfasst daher nur Schichten von wenigen Atomlagen Dicke. Weil sich die Oberflächenkonzentration häufig von der Konzentration im Inneren des Materials unterscheidet, ist ein quantitativer Vergleich mit Integralmessungen, bei denen das gesamte Material untersucht wird, nicht möglich.

Durch schichtweises Abtragen der Oberfläche und Analyse der jeweils neu entstandenen Oberfläche mittels XPS, lassen sich auf diese Weise Tiefenprofile erstellen. Das Abtragen der Schichten geschieht durch Erosion („Sputtern“) mit einem Ar^+ -Ionenstrahl. Dafür wird eine Ionenquelle des Typs IQ 12/38 von Leybold verwendet, die einen Ar^+ -Ionenstrahl mit einer Energie von 5 keV erzeugt. Die Ionenquelle erzeugt während des Sputterns eine Argonatmosphäre von $2.3 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Messkammer. Die vom Ionenstrahl erfasste Fläche betrug bei den vorliegenden Messungen 6 mm \cdot 6 mm. Um den Ar^+ -Ionenstrahl gezielt fokussieren zu können, wurde die elektrostatische Aufladung der Probe während des Ionenbeschusses kontinuierlich durch Glühemission kompensiert. Die Dauer der Erosion und die Primärionenstromdichte des Ar^+ -Strahls wurde, wie in Tabelle 3-1 dargestellt, programmgesteuert zwischen 1 mA und 10 mA variiert. Dabei wurde oberflächennah mit geringer Erosionsleistung und über kürzere Zeiträume erodiert, um möglichst empfindlich Konzentrationsänderungen an der Oberfläche erfassen zu können, die erfahrungsgemäß viel größer sein können als im Probeninneren.

Zyklus	Erosionszeit [min]	Stromstärke [mA]	Energie [keV]
1-3	1	1	5
4-6	1	3	5
7-9	1	10	5
10-12	3	10	5
13-15	10	10	5
16-95	30	10	5

Tabelle 3-1 Erosionsparameter, die für die Erstellung der Tiefenprofile verwendet wurden. Es wurden bis zu 95 Schichten über einen Zeitraum von insgesamt 40.8 h erodiert.

Durch die Variation der Stromstärke bei der Erosion der ersten sechs Schichten ist die Erosionstiefe nicht linear von der Zeit abhängig. Das Messgerät gibt nur die Gesamtmesszeit inkl-

sive Messdauer für die Spektren an, nicht die reine Erosionsdauer. Außerdem ist die Erosionstiefe von der Härte und Feinstruktur des Materials sowie der Art der chemischen Bindung abhängig. Dadurch wird es unmöglich quantitative Angaben über die Tiefe der Erosion zu machen.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) tastet die Oberfläche einer Probe mit einem dünnen Elektronenstrahl zeilenweise ab. Bei der Interaktion der Primärelektronen mit der Probe werden Elektronen rückgestreut, es entstehen Sekundärelektronen und die charakteristische Röntgenstrahlung. Diese Signale werden mit verschiedenen Detektoren analysiert. Im Gegensatz zum TEM entsteht im REM kein reales Bild. Erst bei der Auswertung der gemessenen Signale werden Abbildungen erstellt, die je nach verwendetem Detektor und Messverfahren unterschiedliche Aspekte einer Probe darstellen.

Materialkontrastbilder entstehen bei der Analyse der rückgestreuten Elektronen. Je geringer die Dichte eines Materials ist, desto tiefer dringen die Elektronen in das Material ein und desto weniger treten wieder aus der Probe aus. Dadurch erscheinen weniger dichte Materialien auf Materialkontrastbildern dunkler als dichtere Materialien. Das resultierende Graustufenbild gibt also eine Dichteverteilung des untersuchten Ausschnittes an.

Die niederenergetischen Sekundärelektronen (ca. 50 eV) entstehen im gesamten Wechselwirkungsvolumen. Da sie aber im Festkörper eine kurze freie Weglänge haben, können sie nur aus den obersten 2 bis 5 nm der Oberfläche austreten. Dadurch sind sie gut geeignet Oberflächenstrukturen darzustellen. Normalerweise werden alle emittierten Sekundärelektronen durch eine Saugspannung zum Detektor gezogen, wenn diese jedoch ausgeschaltet wird, erreichen ihn nur solche Sekundärelektronen, die in seine Richtung abgestrahlt werden. Weil der Detektor seitlich angebracht ist, wird dadurch eine dreidimensionale Erscheinung der Bilder möglich.

Die austretende charakteristische Röntgenstrahlung kann mit einem Detektor hinsichtlich ihrer Energie bzw. Wellenlänge untersucht werden. Durch eine solche Mikrobereichanalyse kann man die Zusammensetzung in einem ausgewählten Bereich der Probe bestimmen oder auch ein orts aufgelöstes Elementmapping durch zeilenweises Abtasten eines Bereiches erstellen. Die Auflösung eines solchen Mappings wird dabei im wesentlichen durch zwei Faktoren begrenzt. Zum Einen tritt die charakteristische Röntgenstrahlung aus dem gesamten Wechselwirkungsvolumen aus und zum Anderen wird der Elektronenstrahl um so schwächer

je feiner er wird, sodass dann weniger Röntgenquanten freigesetzt werden und die nötige Analysenzeit steigt.

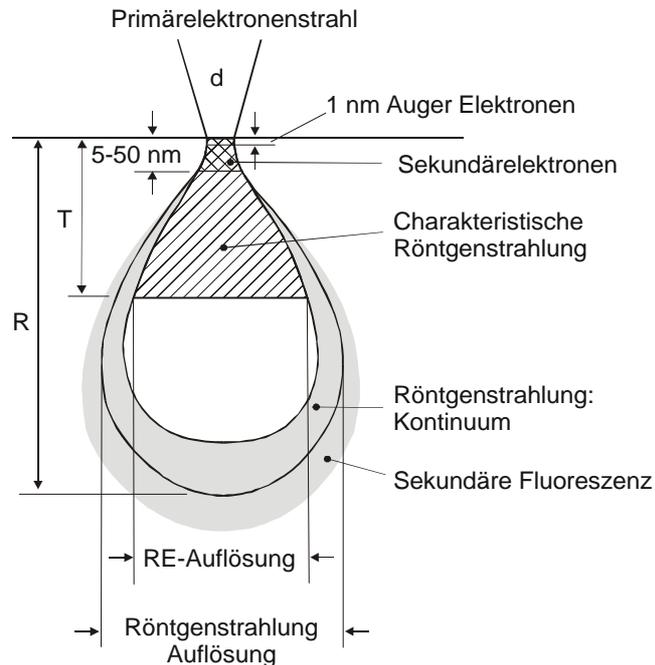


Abb. 3-7 Eindringtiefe der Primärelektronen und Austrittstiefe der verschiedenen Signale im REM.

Das verwendete Gerät ist ein JEOL 6400, das als Elektronenquelle eine konventionelle Wolfram-Haarnadel-Kathode verwendet. Es können Beschleunigungsspannungen zwischen 1 kV und 40 kV angelegt werden, für die durchgeführten Untersuchungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Es gibt Detektoren für Sekundärelektronen, für rückgestreute Elektronen und für die energiedispersive Messung von Röntgenstrahlung (EDX). Das Vakuum in der Probenkammer beträgt ca. 10^{-6} mbar.

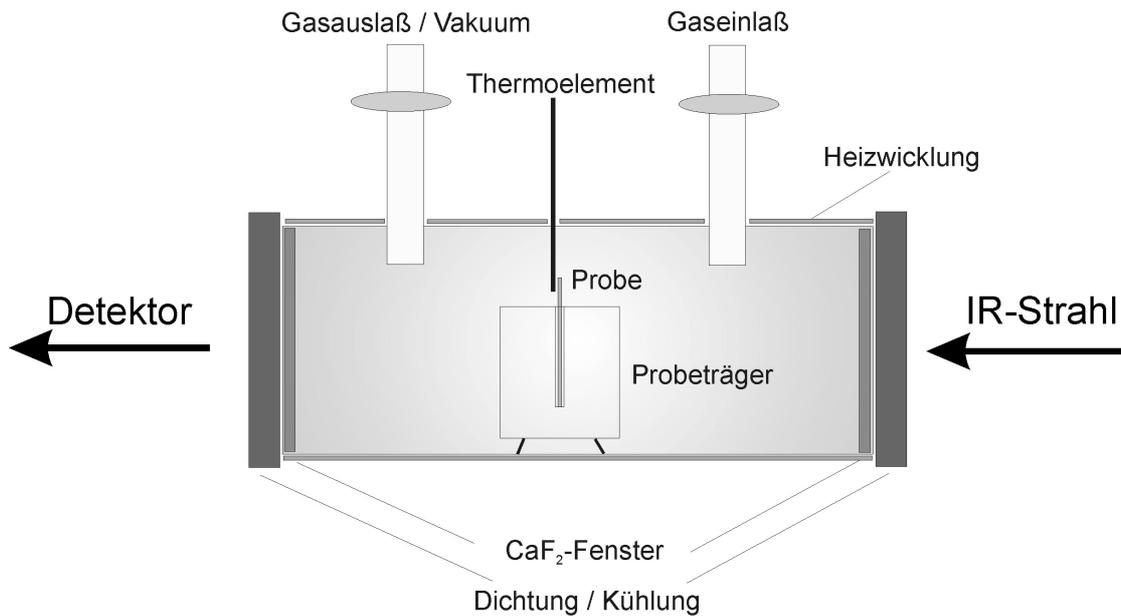
Die Proben müssen für die Messung elektrisch leitfähig sein und werden daher mit einer dünnen Graphit oder Gold/Palladium-Schicht bedampft. Für die topografischen Bilder ist keine weitere Vorbehandlung der Proben nötig. Für Bilder von Probenquerschnitten werden die Proben in Epoxidharz (EPO-THIN) eingebettet und unter Vakuum entgast. Diese Epoxidharzblöcke werden dann geschnitten und die Schnittfläche poliert und mit einer Palladium/Gold-Legierung bedampft.

3.7 In-situ FTIR-Spektroskopie

Für die in-situ Spektroskopie wurde eine Messzelle verwendet wie in Abb. 3-8 dargestellt. Die Probe wird in die Messzelle in Form einer dünnen freitragenden Tablette („Wafer“) eingebracht, in der sie von Infrarotstrahlung durchstrahlt wird.

Turbomolekularpumpe

Gasdosierungssystem



Länge: 100 mm, Fenster-Durchmesser: 45 mm, Volumen: 150 ml

Abb. 3-8 Schematische Darstellung einer Gas- Zelle zur in-situ-Messung von Infrarotspektren [48].

Die Messzelle besteht im wesentlichen aus einem Quarzglasrohr, das bis 450°C beheizbar ist und dessen Enden mit wassergekühlten Kalziumfluorid-Fenstern verschlossen sind. Die Probentemperatur wird durch ein probennahes Thermoelement ermittelt. Über Gaseinlass und Gasauslass kann die Zelle von nahezu beliebigen Gasmischungen durchspült und auch evakuiert werden. Es besteht die Möglichkeit durch Sättiger Dämpfe in die Gase einzubringen.

3.8 Elementaranalytik

Für die Elementaranalytik wurden chemische und physikalische Verfahren eingesetzt. Vor der Analyse von Washcoats wurde zunächst der Glühverlust der Substanz bestimmt, dafür wurden 5 g in einer Doppelmessung 16 h lang bei 1000°C geglüht. Drei mal 0.5 g dieser geglühten Proben wurden für einen Aufschluss verwendet. Die mit Wasser benetzten Proben wurden mit gleichen Anteilen Perchlorsäure und Flußsäure versetzt und über Nacht bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit Königswasser aufgenommen und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Diese Lösung wird auf die meisten Elemente standardmäßig mit einem ICP-OES (Optima 3300 DV, Fa. Perkin Elmer) untersucht. Abhängig von der Kalibrierung wird eine Genauigkeit von 1-2% oder 5% erreicht, die genaueren Kalibrierungen erfolgen in der Regel nur für die Edelmetallanalysen. Eine Ausnahme stellen die Analysen auf Schwefel dar - sie werden mit einem HR-ICP-MS (Axiom, Fa. Thermo) durchgeführt.

In dieser Arbeit wurde für die Schwefelanalytik normalerweise ein CS-244 der Firma LECO verwendet, das für die quantitative Analyse von Schwefelgehalten zwischen 0.01% und 20% geeignet ist. Bei Proben mit geringen Schwefelgehalten bis 1000 ppm wird 1 g Einwaage benötigt, bei höheren Schwefelgehalten genügen 0.5 g. Das zu untersuchende Material sollte pulverförmig vorliegen. Es wird in einen keramischen Einwegtiegel auf 1 mg genau eingewogen und mit 0.7 g Eisenspänen und 1 g Spänen einer Wolfram/Nickel-Legierung bedeckt. Dieses Gemisch wird im Sauerstoffstrom (4 l/min, 99.99%) in einem HF-Induktionsofen auf 1800 bis 2000°C erhitzt. Dabei schmilzt die Probe vollständig und der enthaltene Schwefel reagiert zu SO₂. Das entstandene SO₂ wird mit einem Emerson Infrarotanalysator (BINOS) erfasst. Die Auswertung und Berechnung des Schwefelgehaltes erfolgt automatisch. Die Kalibration des Gerätes erfolgt durch Referenzsubstanzen mit einem Schwefelgehalt, der dem in der Probe erwarteten ähnlich ist. Die Genauigkeit der Analyse wird vom Hersteller mit ±3% angegeben.

Weitere semiquantitative Analysen an Edukten und einigen Produkten wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalysen durchgeführt. Die pulverförmigen Proben werden dafür zusammen mit einem Hilfsmittel (Borsäure oder Wachs) zu Tabletten gepresst, die in einem Gerät des Typs PW 2404 der Firma Philips untersucht wurden.

3.9 Messungen an der Modellgas-Testanlage

Die Modellgas-Testanlage ist ausgelegt um Aktivitätsmessungen und Alterungen an Katalysatorbohrkernen mit 2.54 cm (1") Durchmesser und bis zu 15.24 cm (6") Länge durchzuführen. Die Anlage lässt sich im wesentlichen in drei Funktionsgruppen einteilen, die Gasdosierung, die Reaktoren und die Gasanalytik (s. Abb. 3-9). Dazu kommt das Prozessleitsystem, das aus einem Steuerungs- und einem Visualisierungsrechner besteht.

Die Anlage ist für Gasdurchsätze bis 2000 NI/h ausgelegt, es können N₂, H₂, O₂, NO, NO₂, SO₂, CO, CO₂, Methan, Ethen, Propan und Propen dosiert werden. Über einen N₂-Trägerstrom können mit Verdampfern Wasser und flüssige Kohlenwasserstoffe eindosiert werden.

Das Reaktionsgas wird vor dem Eintritt in die Reaktoren durch spiralförmige Edelstahlrohre geleitet, die durch je zwei Heizgebläse á 15 kW beheizt werden. Der so einstellbare Temperaturbereich liegt zwischen Raumtemperatur und 750°C, dabei sind programmierte Temperaturrampen von bis zu 50 K·min⁻¹ möglich.

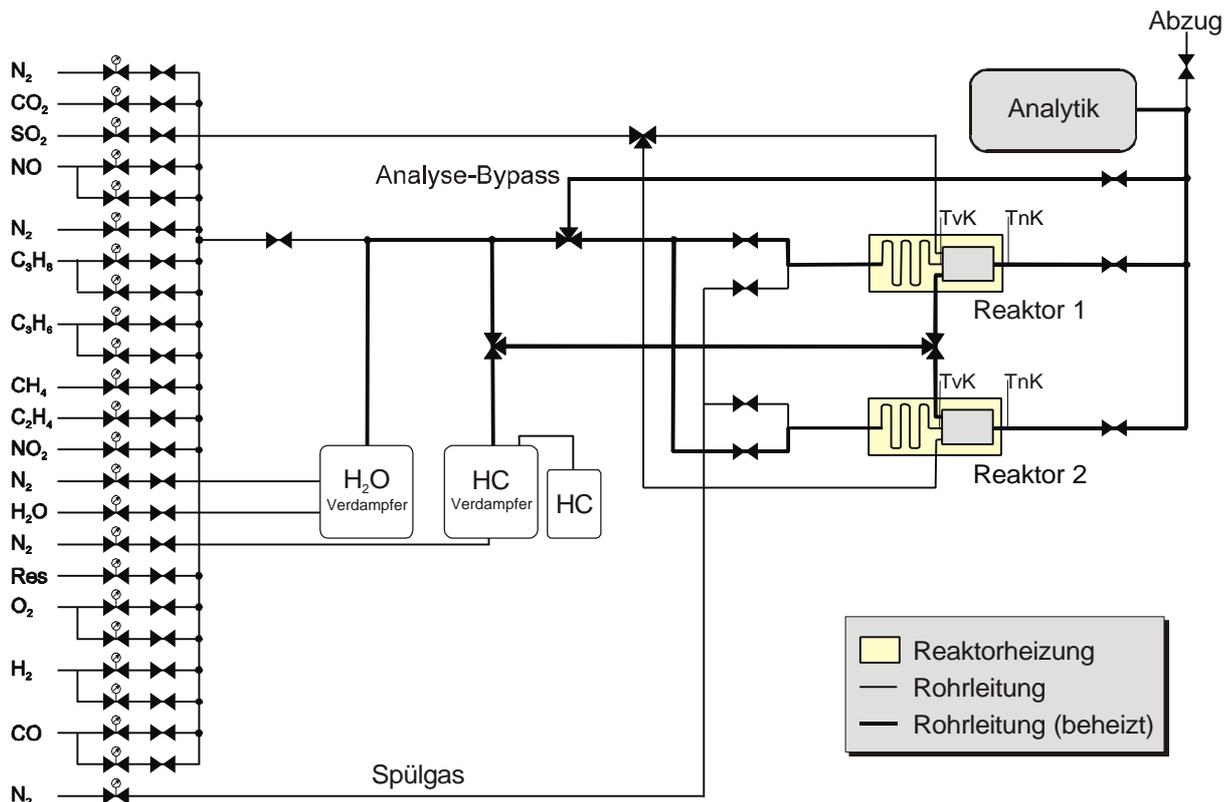


Abb. 3-9 Schematischer Aufbau der Modellgas-Testanlage.

Es werden die Konzentrationen von SO_2 , N_2O , NO , NO_2 , CO , CO_2 , O_2 und Kohlenwasserstoffen im Gas analysiert. Die erfassten Komponenten, die dafür verwendeten Messgeräte und deren Genauigkeit werden in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Komponente	Gerät	Verfahren	Messbereiche	Genauigkeit
SO_2	Emerson, BINOS 1	UV/Vis	0-100, 0-300 ppm	$\pm 1\%$
N_2O	Emerson, BINOS 1	NDIR	0-300, 0-600 ppm	$\pm 1\%$
Kohlenwasserstoffe	Ratfish, RS 55 M	Flammenionisation	0-10000 ppm	$\pm 1\%$
O_2	Siemens, Oxymat 5E	Paramagnetisches Wechseldruckprinzip	0-25%	$\pm 1\%$
CO	Emerson, BINOS 1	NDIR	0-3%	$\pm 1\%$
CO/CO_2	Emerson, BINOS 100	NDIR	0-2000 ppm (CO) 0-25% (CO_2)	$\pm 1\%$
NO , NO_2 , NO_x	ECO PHYSICS CLD 700 ELht	Chemilumineszenz	0-10000 ppm	$\pm 0.5\%$

Tabelle 3-2 Möglichkeiten der Gasanalytik an der Modellgas-Testanlage.

4 Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren

4.1 Auswahl der Ausgangssubstanzen

In der Autoabgaskatalyse und der Entschwefelung von Industrieabgasen haben sich einige Materialien für die temporäre Speicherung von Abgaskomponenten bewährt. In dieser Arbeit wurden verschiedene Cerdioxide und Hydrotalcit als Speicherkomponente ausgewählt. Für den Washcoat von SO_x-Adsorbentien wurde dem Hydrotalcit Aluminiumoxid als Bindemittel zugesetzt, um die Haftfähigkeit des Materials auf dem Monolith zu erhöhen. Cerdioxid hat als basisches Oxid nicht nur die Fähigkeit mit den sauren Gasen SO₂ und SO₃ zu reagieren, es hat aufgrund seiner hohen Sauerstoffmobilität auch die Fähigkeit selbst SO₂ zu SO₃ zu oxidieren [11][12][13]. Für die Messungen wurden zwei Cerdioxide mit unterschiedlich großen BET-Oberflächen ausgewählt. Untersuchungen an ähnlichen Materialien wurden von Bazin et al. durchgeführt [10].

Als Cerdioxid mit großer Oberfläche wurde ein kommerziell erhältliches Material ausgewählt, das eine BET-Oberfläche von 270 m²·g⁻¹ aufweist. Es ist mit Silizium und Zirkonium dotiert, um es gegen Sintern zu stabilisieren. RFA hat ergeben, dass die Gehalte von SiO₂ bei 1% und von ZrO₂ bei 0.18% liegen. Dieses Material ist mit seiner großen, stabilisierten BET-Oberfläche ein Material das typischerweise in Abgaskatalysatoren Anwendung findet.

Das Cerdioxid mit kleiner Oberfläche ist ein nicht stabilisiertes Material von Aldrich mit einer BET-Oberfläche von 9.7 m²·g⁻¹. Es handelt sich nach Herstellerangaben um 99.9% reines CeO₂, dies wurde durch RFA bestätigt. Dieses Material wurde in der vorliegenden Arbeit ausgewählt, weil es eine undotierte Reinsubstanz darstellt, bei der keine weiteren ungewollten Einflüsse durch Fremdsubstanzen auftreten können.

Des weiteren wird ein Hydrotalcit eingesetzt. Solche Materialien werden in Kombination mit Cerdioxid als Oxidationskatalysator in der Rauchgasentschwefelung eingesetzt [6]. Sie zeichnen sich durch ihre hohe Aufnahmefähigkeit für SO₃ [49], ihre gute Desulfatierbarkeit und hohe mechanische Stabilität aus. Das verwendete Hydrotalcit wurde aus einem kommerziell erhältlichen Pulvergemisch hergestellt, das zu gleichen Masseanteilen aus Aluminiumoxid und Magnesiumoxid besteht. Durch vierstündiges Tempern bei 550°C bildet sich daraus nach Gl. 4-1 ein Aluminium-Magnesium Spinell. Dieses Material hat eine BET-Oberfläche von 167 m²·g⁻¹.



Bedingt durch die geringere molare Masse von MgO im Vergleich zu Al₂O₃ ergibt sich ein molares Mischungsverhältnis MgO:Al₂O₃ von 2.53:1, daher muss ein MgO-Überschuss berücksichtigt werden.



Dieser Überschuss von 153 mol% MgO entspricht 30.24 wt% MgO, das im Hydrotalcit nicht im Spinellgitter gebunden ist. Nach Gl. 4-2 und Gl. 4-3 kann das freie MgO in einem Mol Hydrotalcit 1.54 Mol SO₃ aufnehmen.



Wenn ausschließlich dieses freie MgO reagiert kann die Masse des Hydrotalcits um bis zu 60 wt% zunehmen, entsprechend einem SO₃-Gehalt von 24.6 wt% oder einem Schwefelgehalt von 9.82 wt%. Tatsächlich muss aber das gesamte Material als Sulfatspeicher berücksichtigt werden.

Die Speicherung des Schwefels als Sulfat erfordert die Oxidation von SO₂ zu SO₃. Daher, wurde besonderer Wert auf die Fähigkeit des Materials gelegt, Oxidationsreaktionen zu katalysieren. Um dies zu erreichen wurden alle Pulver mit Edelmetalllösung imprägniert. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Platin als aktive Metall-Komponente verwendet, da es als sehr guter Oxidations-/Reduktionskatalysator für die SO₂-Oxidation bekannt ist [12] und eines der Übergangsmetalle mit der höchsten Schwefelresistenz ist [50][51].

Cerdioxid hat selbst die Fähigkeit SO₂ zu oxidieren, aber durch Imprägnierung mit Platin wird eine Beschleunigung der Sulfatierung erreicht und es werden höhere Umsätze beobachtet [10]. Gebräuchliche Platinprecursor sind Platintetraamminhydroxid (PTH) und Platintetraamminnitrat (PTN). Hexachloroplatinsäure (HCP) wird in den letzten Jahren seltener verwendet, weil die mit ihr eingebrachten Chloridionen aktive Komponenten deaktivieren können [6]. In dieser Arbeit wurde Platintetraamminhydroxid ([Pt(NH₃)₄](OH)₂) der Firma OMG verwendet. Bei Verwendung dieses Precursors wurden gute Aktivitäten und eine hohe Alterungsbeständigkeit festgestellt [52]. Die PTH-Lösung lag als 16.0% Platinlösung vor. Bei einer spezifischen Dichte von 1.214 g·cm⁻³ und einer molaren Masse von PTH von 297.22 g·mol⁻¹ entspricht das einer Konzentration von 0.654 mol·l⁻¹.

4.2 Präparation der Proben

4.2.1 Präparation der SO_x-Adsorber

Für die Untersuchung der Sulfatierung von SO_x-Adsorbentien wurden 40 gleiche Katalysatoren hergestellt. Es wurden zylindrische Monolithe der Firma Corning mit einem Durchmesser von 11.83 cm, einer Länge von 7.62 cm und einer Zelldichte von 62 cm⁻² bei einer Wandstärke von 0.2 mm verwendet.

Für die Imprägnierung des Pulvers wurde ein Mischer der Firma Lödige Process Technology verwendet. Aufgrund des Fassungsvermögens des Mischbehälters musste das Pulver in dreizehn Chargen imprägniert werden. Für jede Charge wurden 670 g vorgetempertes Hydrotalcit und 112 g Aluminiumoxid im Mischer vorgelegt und mit 202 g Platin-Lösung mit einem Platingehalt von 9 wt% imprägniert. Das imprägnierte Pulver wurde im Trockenschrank getrocknet und dann kalziniert.

Dieses Pulver wurde in entionisiertem Wasser aufgeschlämmt und mit einer kontinuierlich betriebenen Rührwerkskugelmühle gemahlen bis die mittlere Korngröße 3.7 µm betrug. Die Suspension wurde dabei sehr viskos und musste stark verdünnt werden, um die Tauchung der Monolithe zu ermöglichen. Die Monolithe wurden so in diese Suspension getaucht, dass die Kanäle vollständig damit aufgefüllt waren. Überschüssige Suspension wurde aus dem Monolith zuerst ausgeschüttet und dann mit Druckluft heraus geblasen. Die Monolithe wurden im Luftstrom eines Heißluftgebläses bei 120°C getrocknet und die aufgetragene Washcoatmenge durch Wägung bestimmt. Das Beschichten wurde so oft wiederholt, bis die Monolithe die gewünschte Washcoatmenge von 140 g·l⁻¹ aufgenommen hatten.

Monolithdurchmesser	11.83 cm (4.66 inch)
Monolithlänge	7.62 cm (3 inch, halbe Länge)
Kanaldichte	62 cm ⁻² (400 inch ⁻²)
Volumen	838 ml
Washcoatzusammensetzung	83.73% Hydrotalcit 14.00% Aluminiumoxid 2.27% Platin
Washcoatmenge	140 g/l 117.3 g/Monolith
Platinmenge	3.18 g/l (90 g/ft ³) 2.67 g/Monolith

Tabelle 4-1 Charakteristika der SO_x-Adsorber.

4.2.2 Präparation der Proben für die Thermogravimetrie

Im Verhältnis zur Herstellung ganzer beschichteter Monolithe sind die Probenmengen, die für die thermogravimetrischen Analysen benötigt werden sehr gering. Dadurch ergeben sich für die Herstellung der Pulver und des Washcoats einige Unterschiede, so gab es zum Beispiel keine spezielle Apparatur zur Imprägnierung solch kleiner Pulvermengen. In der Praxis wurden kleinere Pulvermengen unter schnellem Rühren tropfenweise mit entsprechend verdünnter PTH-Lösung versetzt. Das Rühren erfolgte dabei nach Möglichkeit in einem schnell drehenden Rührwerk. Bei sehr dichten Pulvern oder extrem kleinen Pulvermengen jedoch versagte diese Methode, sodass manuell gerührt werden musste. Die Pulver für die Thermogravimetrie wurden mit einer Kugelmühle der Firma Retsch gemahlen, da das Totvolumen der Rührwerkskugelmühlen ein Vielfaches der für die Proben benötigten Washcoatmenge betrug.

4.2.2.1 Imprägnierung von Cerdioxid mit großer BET-Oberfläche mit Platin

Das verwendete Ausgangsmaterial hat eine hohe Dichte, sodass es sich in einem einfachen Rührwerk nicht ausreichend verwirbeln lässt. Um es gleichmäßig mit Platin zu imprägnieren, musste das Pulver daher manuell gerührt werden. Als Platinprecursor wurde Platintetraamminhydroxid (PTH) verwendet. Es wurden 291.2 g CeO_2 und 56.3 g PTH-Lösung, entsprechend 9 g Platin, eingesetzt. Letztere wurde mit 45 g entionisiertem Wasser verdünnt, sodass die Menge der Lösung knapp unterhalb der Wasseraufnahmekapazität des Pulvers lag (35.5%).

Nachdem das Pulver die gesamte Lösung aufgenommen hatte, wurde das Pulver noch einige Minuten gerührt, um die Lösung gleichmäßig zu verteilen. Das feuchte Pulver wurde zunächst 2 h im Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet. Danach war es homogen, rieselfähig und hatte eine intensiv gelbe Farbe angenommen. Es wurde dann im Temperofen in 3 h von Raumtemperatur auf 600°C gebracht und 4 h bei dieser Temperatur kalziniert. Das Pulver hatte nun eine rot-braune Farbe angenommen und war - abgesehen von wenigen kleinen, dunkleren Klümpchen - nahezu homogen. Abschließend wurde das Pulver in einer Zentrifugalmühle (Retsch ZM100) homogenisiert. Das Pulver wurde für die weitere Verwendung trocken und gasdicht gelagert.

4.2.2.2 Imprägnierung von Cerdioxid mit kleiner BET-Oberfläche mit Platin

Auch das Cerdioxid mit kleiner BET-Oberfläche von Aldrich weist eine hohe Dichte auf und kann in einem einfachen Rührwerk nicht ausreichend stark verwirbelt werden, um es gleichmäßig zu imprägnieren. Es wurden 194 g Cerdioxid mit 37.6 g PTH-Lösung entsprechend 6 g

Platin imprägniert. Die Platinlösung wurde mit entionisiertem Wasser so verdünnt, dass die Menge der Lösung knapp unterhalb der Wasseraufnahmekapazität des Pulvers lag

Nachdem die gesamte Lösung vom Pulver aufgenommen worden ist, wurde das Pulver noch einige Minuten gerührt, um die Lösung gleichmäßig zu verteilen. Das feuchte Pulver wurde zunächst 15 Minuten lang im Umlufttrockenschrank bei 100°C getrocknet, dann noch einmal durchmischt und weitere 30 Minuten bei 150° getrocknet. Das Pulver war gleichmäßig, intensiv gelb gefärbt, aber etwas verklumpt und wurde vor der weiteren Verarbeitung in einer Zentrifugalmühle (Retsch ZM100) zerteilt. Das Pulver wurde im Temperofen in 3 h von Raumtemperatur auf 600°C gebracht und 4 h bei dieser Temperatur kalziniert. Das Pulver hatte nun eine dunkelgraue Farbe angenommen, erschien homogen und war rieselfähig, sodass eine weitere Behandlung mit der Zentrifugalmühle unnötig erschien. Das Pulver wurde für die weitere Verwendung trocken und gasdicht gelagert.

4.2.2.3 Imprägnierung von Hydrotalcit mit Platin

Anders als die Cerdioxide ist das Hydrotalcit ein sehr leichtes, voluminöses Pulver, das sich einfach rühren und verwirbeln lässt, sodass für dieses Pulver ein Rührwerk verwendet werden konnte. 97 g vorgetempertes Hydrotalcit wurden unter starker Verwirbelung mit 18.75 g PTH-Lösung imprägniert, die mit 49 g entionisiertem Wasser entsprechend der Wasseraufnahmekapazität des Hydrotalcits (50.9%) verdünnt wurde. Das Pulver wurde noch einige Minuten gerührt nachdem die gesamte Lösung eingesprüht worden war, um die Lösung gleichmäßig auf das Pulver zu verteilen. Das hellgelbe Pulver wurde im Trockenschrank über Nacht (11 h) bei 80°C getrocknet. Das rieselfähige Pulver wurde im Temperofen in 3 h von Raumtemperatur auf 600°C gebracht und 4 h bei dieser Temperatur kalziniert. Danach hatte das Pulver einen hellgrauen Farbton angenommen und erschien - bis auf vereinzelt, kleine, helle „Flocken“ - nahezu homogen. Abschließend wurde das Pulver in einer Zentrifugalmühle (Retsch ZM100) homogenisiert. Das Pulver wurde für die weitere Verwendung trocken und gasdicht gelagert.

4.2.2.4 Beschichtung der Mikroträger für die Thermogravimetrie

Die für die Thermogravimetrie verwendeten Proben sind in ihrer Größe durch die Abmessungen des Probenraumes beschränkt ($\varnothing=2.2$ cm). In das Rohr der Thermowaage werden normalerweise kleine Quarzglasschalen eingehängt, in die einige Milligramm Probe gegeben werden können. Bei Vorversuchen hat sich herausgestellt, dass diese Art der Proben für die durchzuführenden Experimente unbrauchbar war, da die Sulfatierungsrate stark von der Pro-

benmenge abhing. Dieser Effekt wurde auf Diffusion des Reaktionsgases in die Pulverschüttung zurückgeführt.

Dem wurde entgegengewirkt, indem die Pulver auf kleine Cordierit-Träger aufgebracht wurden. So liegt das Pulver in einer wenige μm dicken Schicht vor und die Diffusionswege innerhalb dieser Schicht sind viel kürzer als in einer Schüttung. Außerdem ist die Messung auf diese Art den Bedingungen, denen ein Katalysator im Abgasstrang eines Kraftfahrzeugs ausgesetzt ist sehr ähnlich.



Abb. 4-1 Unbeschichteter Träger mit den Abmessungen 1.4×2 cm.

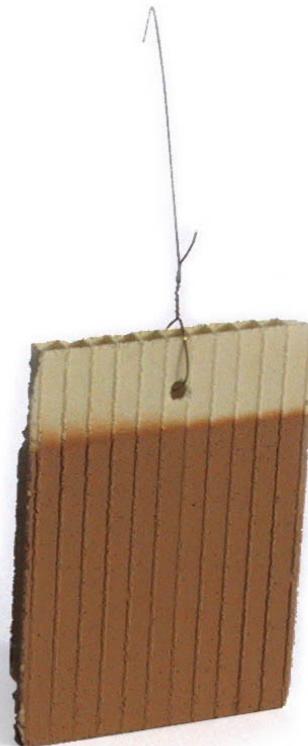


Abb. 4-2 Mit 20 mg CeO_2/Pt beschichteter Träger.

Bei den verwendeten Trägern handelt es sich um Cordieritplättchen, die aus Monolithen der Firma Corning herauspräpariert wurden. Verwendet wurden Monolithe der Länge 15.24 cm und dem Durchmesser 11.83 cm (6×4.66 "), mit einer Zelldichte von 62 cm^{-2} (400 cpsi) und einer Wandstärke von 0.2 mm (8 mil). Die Probeträger wurden in Form rechteckiger Plättchen in den Abmessungen $1.4 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ präpariert. Da sich die Keramik als äußerst brüchig

erwies, wurden die Probeträger als Stegdoppelplatten präpariert, die sich viel einfacher herstellen und handhaben ließen (Abb. 4-1).

Bei der Beschichtung von Monolithen durch Tauchung werden alle Flächen des Keramikkörpers mit Washcoat belegt. Für die Probeträger bedeutet das, dass sich das Material auf allen Flächen, inklusive der inneren, abscheidet. Die Proben werden von sehr viel mehr Gas umströmt als durch die Kanäle der Probe strömen kann. Zudem kann der Anteil der tatsächlich durch diese Kanäle strömt nicht gemessen werden. Eine Beschichtung der Kanäle des Probeträgers würde somit zu einem Probenanteil führen, der anderen, nicht messbaren Bedingungen ausgesetzt ist als der Anteil der Probe auf den äußeren Flächen des Probeträgers. Aufgrund dieser Probleme, die durch die Bauart der Träger als Stegdoppelplatte bedingt sind, konnte die Tauchung in eine Suspension zum Aufbringen des Washcoats nicht durchgeführt werden. Stattdessen wurde die Aufbringung des Washcoats durch Auftragen der Slurry mit einem weichen, breiten Pinsel und durch Aufspritzen mit einer Spritzpistole durchgeführt.

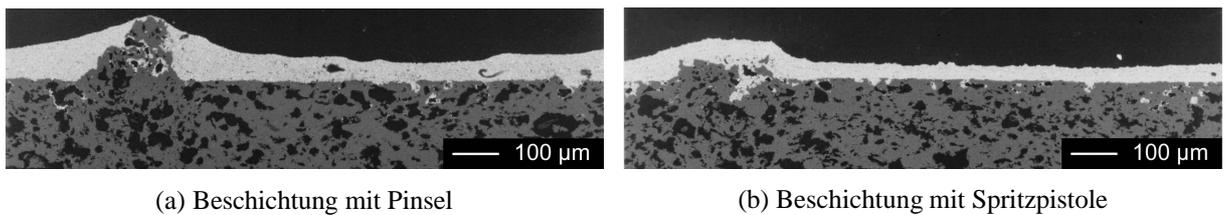


Abb. 4-3 REM-Bilder der polierten Querschnittsflächen von in Kunstharz eingebetteten Proben. Die Träger wurden mit 25 mg CeO_2 pro Seite beschichtet.

Um die beiden Methoden der Beschichtung zu vergleichen wurden einige Proben in Kunstharz eingebettet, senkrecht zur Probenfläche geschnitten und poliert. Die Querschnitte wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop analysiert. Der Vergleich der REM-Aufnahmen der Probenquerschnitte (Abb. 4-3) zeigt, dass durch die Aufbringung des Washcoats mit der Spritzpistole sehr viel gleichmäßigere Schichten erzeugt werden können als mit einem Pinsel. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Proben durch Aufspritzen des Washcoats hergestellt. Beide Seiten der Probeträger wurden unabhängig voneinander mit je 10 mg Washcoat beschichtet. Es wurden nur Proben für Messungen verwendet, die sich in der Gesamtmasse um nicht mehr als 1 mg ($\pm 5\%$) voneinander unterschieden und bei denen die Masse der Beschichtung auf beiden Seiten um nicht mehr als 0.5 mg ($\pm 5\%$) voneinander abwich.

4.2.3 Präparation der Proben für die Anspringtests

Für die Untersuchungen am Modellgasreaktor wurden Bohrkerne aus Monolithen der Firma Corning mit einer Zelldichte von 62 cm^{-2} (400 cpsi) und einer Wandstärke von 0.2 mm

(8 mil) entnommen. Die Bohrkern hatten eine Länge von 3.81 cm und einen Durchmesser von 2.54 cm (1.5"×1").

Für den Washcoat wurden 15 g hochoberflächiges CeO₂/Pt mit 15.2 ml entionisiertem Wasser aufgeschlämmt und mit einer Kugelmühle der Firma Retsch gemahlen, bis der Washcoat eine mittlere Partikelgröße von 3.7 µm aufwies. Der Washcoat wurde mit 19.7 ml entionisiertem Wasser aus der Kugelmühle gespült, sodass der Washcoat eine Feststoffkonzentration von 33% hat. In diese Suspension wurden die Bohrkern so getaucht, dass die Kanäle vollständig damit aufgefüllt waren. Die überschüssige Suspension wurde aus den Bohrkern herausgeschüttet, die Bohrkern mit Druckluft ausgeblasen und dann im Luftstrom eines Heißluftgebläses bei 120°C getrocknet. Die aufgetragene Washcoatmenge wurde durch Wägung bestimmt und das Beschichten so oft wiederholt, bis die Bohrkern die gewünschte Washcoatmenge von 70 g/l aufgenommen hatte.

Bohrkerndurchmesser	2.54 cm (1 inch)	
Monolithlänge	3.81 cm (1.5 inch)	
Kanaldichte	62 cm ⁻² (400 inch ⁻²)	
Volumen	19.3 ml	
Washcoatzusammensetzung	Cerdioxid	96.9
	Platin	3.1%
Washcoatmenge	70 g·l ⁻¹ 1.35 g je Bohrkern	
Platinmenge	2.17 g·l ⁻¹ (61.4 g·ft ⁻³) 0.042 g je Bohrkern	
mittlere Partikelgröße	3.69 µm	
BET-Oberfläche	190 m ² ·g ⁻¹	

Tabelle 4-2 Charakteristika der Proben für die SO₂-Anspringtests

4.3 Thermische Stabilität der BET-Oberflächen

Für die Interpretation der Ergebnisse ist es notwendig die Veränderung der BET-Oberflächen der Washcoats zu berücksichtigen. Deren Gültigkeit kann nur gewährleistet sein, wenn die Änderung der BET-Oberfläche nicht zu groß ist.

Die Untersuchungen wurden bei Temperaturen von bis zu 600°C durchgeführt und die Dauer der Messungen betrug bis zu 60 h. Um die thermische Stabilität der BET-Oberflächen der verwendeten Pulver zu bestimmen, wurden von den drei Pulvern jeweils fünf Proben á 3 g in einen Temperofen gegeben, der die Temperatur isotherm auf 600°C hielt. Nach 4, 8, 12, 24

und 60 h wurde von jedem Pulver eine Probe aus dem Ofen entnommen ohne die Temperatur abzusenken. Für jede der 15 Proben wurde die BET-Oberfläche bestimmt. Diese Werte sind in Abb. 4-4 gegen die Zeit aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, dass die verschiedenen Pulver sehr unterschiedlich auf thermische Belastung reagieren. Für das niedrigoberflächige CeO_2 zeigt sich, dass die BET-Oberfläche sich nahezu nicht ändert. Das ist nicht ungewöhnlich für ein Material, das schon vor der thermischen Behandlung lediglich eine BET-Oberfläche von $9.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ hat. Es weist keine Mikro- und Mesoporen auf, die kollabieren könnten und besteht aus relativ großen Partikeln, die bei den vorliegenden Temperaturen nicht sintern können.

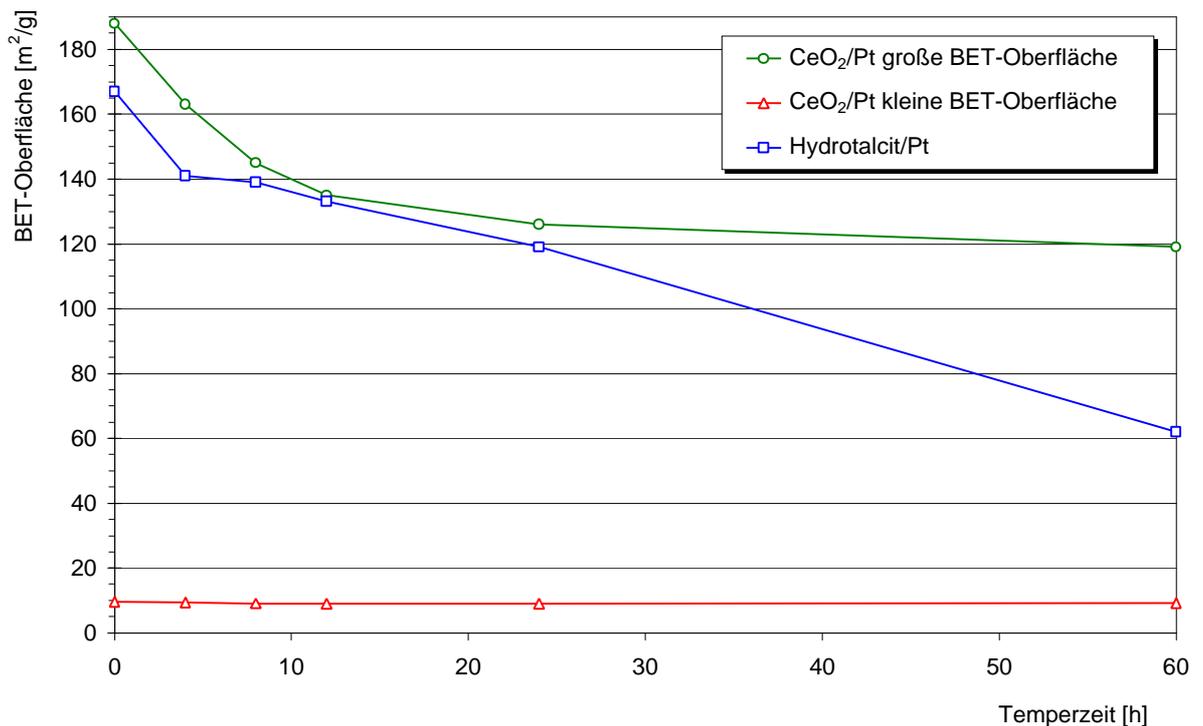


Abb. 4-4 Temperaturstabilität der BET-Oberflächen von CeO_2 mit großer und kleiner BET-Oberfläche und von Hydrotalcit bei 600°C in Luft.

Das Cerdioxid mit großer BET-Oberfläche zeigt in den ersten 20 h einen deutlichen Verlust von BET-Oberfläche, sie nimmt um ca. $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ab, entsprechend 23%. Danach ändert sie sich nur noch geringfügig und beträgt nach 60 h noch $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dies ist sicherlich der Stabilisierung der Korngrenzen des CeO_2 durch SiO_2 und ZrO_2 zuzuschreiben.

Das Hydrotalcit verfügt ebenfalls zu Beginn über eine hohe BET-Oberfläche, die aber durch keinerlei Dotierung stabilisiert ist, sodass sie bei der thermischen Alterung sehr viel stärker einbricht. Sie verringert sich von $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

5 Sulfatierung von Modellsystemen

5.1 TG-Experimente

5.1.1 Wahl der Reaktionsbedingungen

Der Temperaturbereich für diese Messungen wurde sowohl durch thermodynamische Überlegungen als auch durch empirische Beobachtung festgelegt.

Die Reaktion $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{kat.}} \text{SO}_3$ ist eine exotherme Reaktion für die sich die Standardreaktionsenthalpie und Freie Standardreaktionsenthalpie ergibt zu

$$\Delta_r H^0 = -98.890 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ und}$$

$$\Delta_r G^0 = -70.870 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} [53].$$

Damit lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante für die Reaktion berechnen. In Abb. 5-1 ist die Lage der Gleichgewichtskonstante bei Normaldruck und einem Sauerstoffanteil von 10% und der entsprechende prozentuale Anteil SO_3/SO_x als Funktion der Temperatur dargestellt.

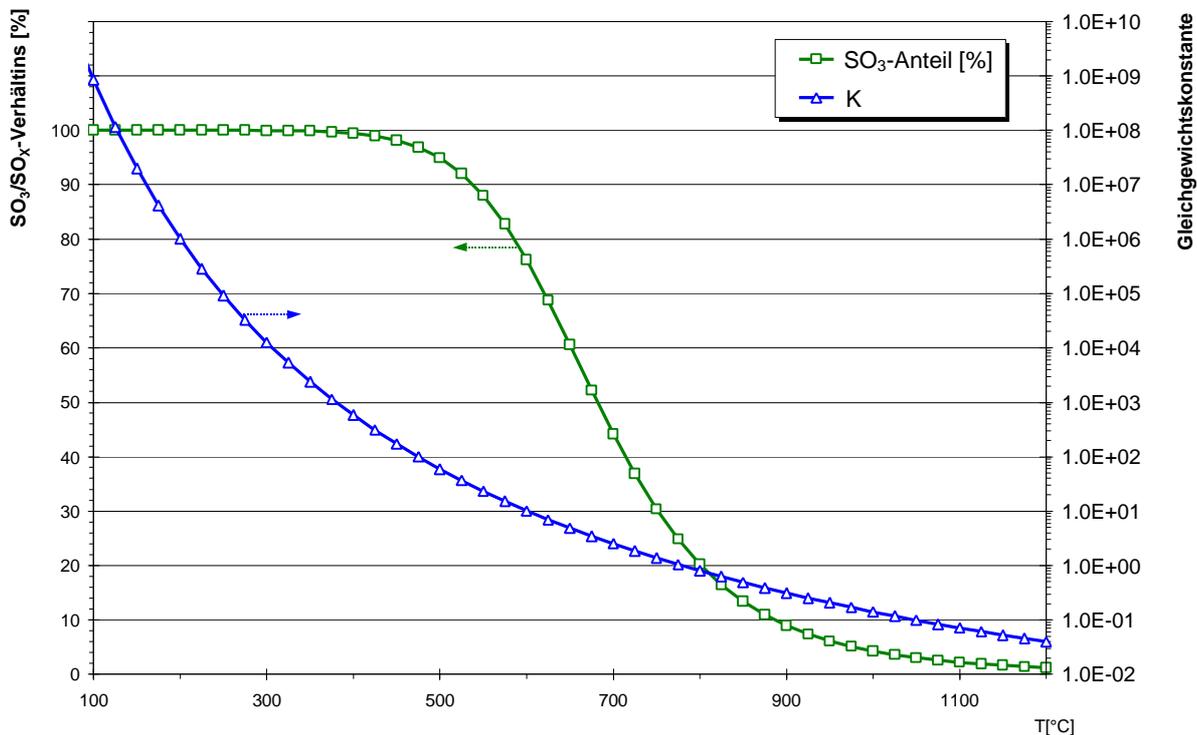


Abb. 5-1 Lage der Gleichgewichtskonstanten für die SO_2 -Oxidation bei Normaldruck und einem Sauerstoffpartialdruck von $0.1 \cdot p^0$ sowie der prozentuale Anteil SO_3/SO_x als Funktion der Temperatur. Die Kurven wurden aus thermodynamischen Daten berechnet [53].

Aufgrund der Exothermie der Reaktion ist zu erwarten, dass eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zu Gunsten der Edukte verschieben wird. In Abb. 5-1 wird deutlich, dass eine

signifikante Verschiebung des Gleichgewichts zulasten der SO_3 -Konzentration ab etwa 450°C zu erwarten ist. Diese Kurve ist im Einklang mit empirischen Daten [53]. Bei 680°C liegt nur noch die Hälfte des Schwefels als SO_3 vor. Aufgrund dieser Abschätzung wurden die Sulfatierungen maximal bis zu einer Temperatur von 600°C durchgeführt, um sicherzustellen, dass durch die SO_2 -Oxidation immer ausreichend SO_3 für die nachfolgende Adsorption und Sulfatbildung verfügbar ist. Die Untergrenze der für die Sulfatierung brauchbaren Temperaturen ist durch das Anspringen der SO_2 -Oxidation vorgegeben. Sie wurde in der Modellgas-Testanlage an beschichteten Monolithbohrkernen empirisch ermittelt (für die Proben siehe Kap. 4.2.3, S. 47).

Für die Messung der Anspringtemperatur der SO_2 -Oxidation wurde ein Reaktionsgas aus 100 ppm SO_2 und 10% O_2 in Stickstoff bei einem Durchfluss von 50000 h^{-1} verwendet. Die Konzentration des entstehenden SO_3 konnte nicht direkt gemessen werden, da kein geeigneter Analysator dafür zur Verfügung stand, es wurde daher nur die SO_2 -Konzentration im austretenden Gasgemisch analysiert. Ein Abnehmen der SO_2 -Konzentration kann durch Oxidation von SO_2 zu SO_3 oder durch Adsorption von SO_2 hervorgerufen werden. Eine Zuordnung des SO_2 -Verbrauches zu Adsorption oder Reaktion ist nicht möglich, daher kann Adsorption von SO_2 die Anspringkurve verfälschen. Da zu erwarten war, dass das Trägeroxid aufgrund seiner großen BET-Oberfläche zu Beginn sehr viel SO_2 adsorbieren würde, wurde das Reaktionsgas vor dem Anspringtest 15 Minuten isotherm bei 75°C durch die Proben geleitet. In Abb. 5-2 ist der Konzentrationsverlauf des SO_2 während dieser Adsorptionsphase dargestellt.

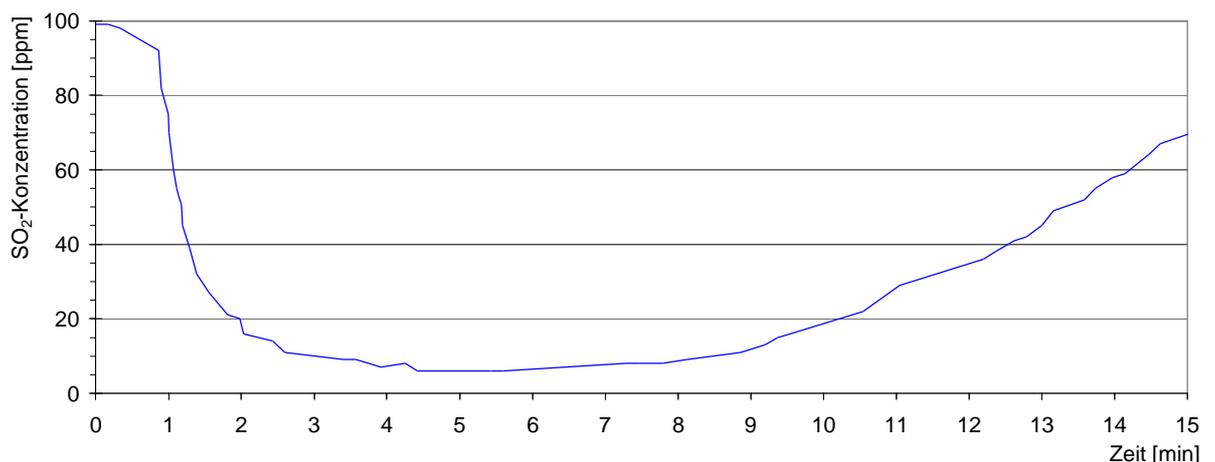


Abb. 5-2 Zeitlicher Verlauf der Adsorption von SO_2 an CeO_2/Pt mit großer BET-Oberfläche bei 75°C in einem Sauerstoff/Stickstoffstrom mit 100 ppm SO_2 -Gehalt.

Bei Umschalten des Reaktionsgemisches vom Bypass auf den Reaktor mit der Probe fällt die SO_2 -Konzentration schnell von 100 ppm auf 6 ppm ab und steigt dann langsam wieder an

während die Oberfläche des Trägeroxids mit SO_2 gesättigt wird. Nach der Adsorptionsphase wurde die Temperatur mit einer Rampe von $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von 75°C auf 600°C erhöht. Zu Beginn des Anspringtests steigt die SO_2 -Konzentration noch an, bis bei 150°C die Eingangskonzentration von 100 ppm SO_2 erreicht wird (s. Abb. 5-3). Während dieser Zeit findet noch SO_2 -Adsorption statt, ein Zeichen, dass die Adsorptionsphase etwa drei Minuten zu kurz war. Da aber bei diesen niedrigen Temperaturen nicht mit signifikanter SO_2 -Oxidation zu rechnen ist wird das Ergebnis dadurch nicht verfälscht.

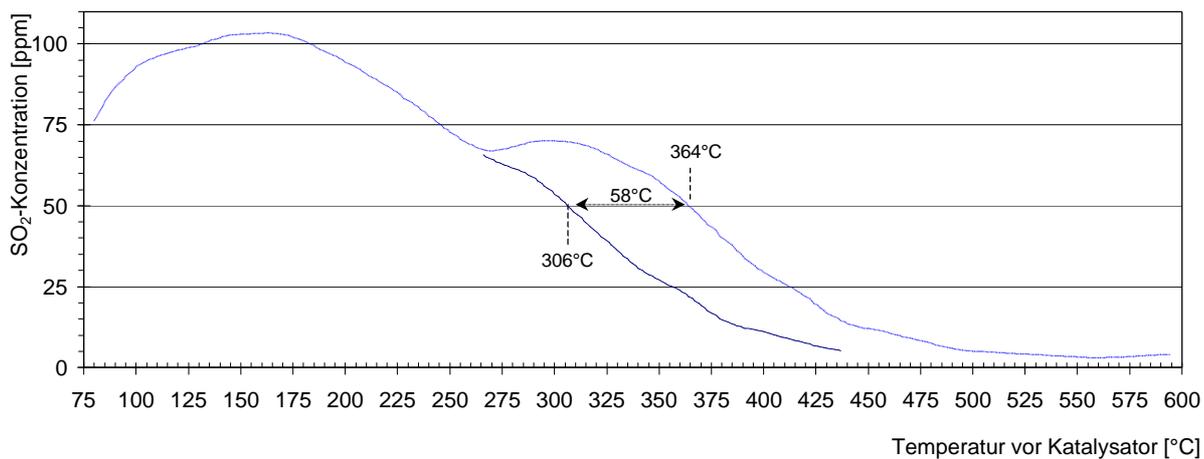


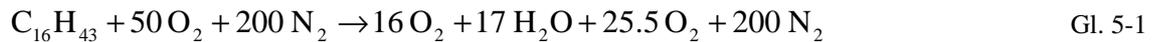
Abb. 5-3 Anspringkurve der SO_2 -Oxidation an hochoberflächigem CeO_2/Pt . Die Temperatur vor dem Katalysator wurde mit einer Rampe von $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von 75°C auf 600°C erhöht. Die gestrichelte Kurve gibt einen hypothetischen Kurvenverlauf ohne Desorption an.

Das Absinken der SO_2 -Konzentration auf 67 ppm bis 270°C wird auf die einsetzende SO_2 -Oxidation zurückgeführt. Der folgende Anstieg der SO_2 -Konzentration und das Maximum bei 300°C (70 ppm) wird vermutlich dadurch ausgelöst, dass bei dieser Temperatur während der Adsorptionsphase adsorbiertes SO_2 desorbiert. Diese Desorption verschiebt die Zündtemperatur um etwa 58°C nach höheren Temperaturen. Um dies zu verdeutlichen wurde in Abb. 5-3 ein Ausschnitt der Kurve um 58°C zu niedrigeren Temperaturen verschoben (gestrichelte Kurve). Bei einer Anspringtemperatur zwischen 306°C und 364°C wurde daher die untere Temperaturgrenze für die Messungen auf 300°C festgelegt.

Der Zusammenhang von Schwefelgehalt im Kraftstoff und SO_2 -Gehalt im Abgas kann anhand einiger einfacher Annahmen berechnet werden. Folgende Annahmen werden gemacht:

- Der Kraftstoff verbrennt vollständig,
- Der Kraftstoff besteht aus Hexadecan (Cetan),
- Spurengase wie CO , NO_x können gegenüber dem Gesamtvolumen vernachlässigt werden,
- das Abgas enthält 10% Sauerstoff.

Mit diesen Annahmen ergibt sich Gl. 5-1:



Bei der Verbrennung mit Luft aus einem Mol Hexadecan mit einem Schwefelgehalt von n ppm entstehen inklusive unverbranntem Stickstoff und Restsauerstoff 258.5 Mol Moleküle im Abgas. Ein ppm Schwefelgehalt entspricht 3.12 mmol Schwefel pro kg Kraftstoff. Nach Gl. 5-1 entsprechen 100 Gew.-ppm Schwefel im Kraftstoff 2.73 Vol.-ppm im Abgas. Für die Experimente wurden SO_2 -Konzentrationen von 2000 ppm bis 15000 ppm verwendet. Diese Konzentrationen sind beträchtlich höher als nach obiger Abschätzung jemals im realen Dieselabgas vorkommen können. Bei so geringen SO_2 -Konzentrationen könnten die Experimente allerdings nicht in einem vertretbaren Zeitrahmen durchgeführt werden, sodass diese Abweichung von den realen Bedingungen in Kauf genommen wird.

Die Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas wurde bei allen Messungen auf 10vol% eingestellt, um die Messungen den Bedingungen im Dieselabgas anzunähern. In Tabelle 5-1 sind alle in der Thermowaage verwendeten Gasmischungen aufgeführt.

Gemisch	Verwendung	Komponente	Konzentration
1	kalzinieren	N_2 O_2	90% 10%
2	sulfatieren	N_2 O_2 SO_2	89.8% 10% 2000 ppm
3	sulfatieren	N_2 O_2 SO_2	89.8% 10% 2000 ppm
4	sulfatieren	N_2 O_2 SO_2	89.5% 10% 5000 ppm
5	sulfatieren	N_2 O_2 SO_2	89% 10% 10000 ppm
6	sulfatieren	N_2 O_2 SO_2	88.5% 10% 15000 ppm
7	desulfatieren	Ar	100%
8	desulfatieren	Ar H_2	95% 5%

Tabelle 5-1 Bei der Thermogravimetrie verwendete Gasmischungen.

5.1.2 Durchführung der Experimente

Da das SO_2 im Reaktionsgas korrosiv ist, durfte die Mechanik der Mikrowaage nicht damit in Kontakt kommen. Sie wurde davor geschützt, indem die reaktionsträgen Anteile des Gasge-

misches durch das Gehäuse mit der Wägemechanik in den Reaktionsraum geleitet wurden und das SO₂-haltige Prüfgas erst in der Reaktionskammer hinzudosiert wurde.

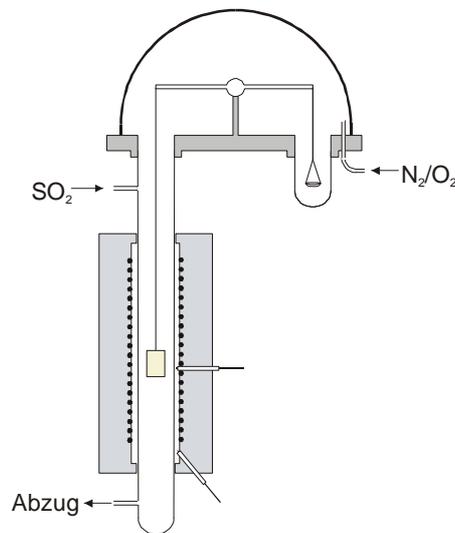


Abb. 5-4 Strömungsweg in der Thermowaage bei der Sulfatierung. Das Sauerstoff/Stickstoffgemisch wird als Schutzgas für die Mikrowaage und als Trägergas für das seitlich eindosierte SO₂ verwendet.

Für die Experimente an der Thermowaage wurden, soweit nicht anders erwähnt, immer geträgerte Proben verwendet, deren Präparation in Kap. 4.2.2 beschrieben wurde (S. 44). Sie wurden im Reaktionsgefäß der unter Kap. 3.1.2 (S. 26) beschriebenen Thermowaage in der Mitte des Ofens auf Höhe des Thermoelements eingehängt.

Wie Abgaskatalysatoren, wurden auch die Proben nach dem Beschichten kalziniert. Dies geschah nicht als Teil der Probenpräparation, sondern direkt vor der Sulfatierung. So konnte das Kalzinieren gravimetrisch verfolgt werden und die Probe war zu Beginn der Sulfatierung mit Sicherheit wasserfrei. Nach dem Einbringen der Probe in den Reaktionsraum der Thermowaage, wurde sie 30 bis 40 Minuten bei Raumtemperatur von einem Gemisch aus 10% O₂ in N₂ umspült, um eine definierte und wasserfreie Atmosphäre in der Thermowaage einzustellen. Danach wurde die Temperatur von Raumtemperatur mit einer Rampe 15 K·min⁻¹ auf 600°C erhöht und dabei die Masse der Probe elektronisch aufgezeichnet. Die Verringerung der Probenmasse beim Kalzinieren ist je nach eingesetztem Material unterschiedlich. Bei CeO₂ mit kleiner BET-Oberfläche betrug sie durchschnittlich 0.5% der Anfangsmasse, bei Cerdioxid mit großer BET-Oberfläche waren es 8.5% und bei Hydrotalcit 35.9%. Die Masse der Proben nach Kalzinieren wurde als Anfangsmasse für die Sulfatierung eingesetzt.

Nach dem Kalzinieren wurde auf die gewünschte Sulfatierungstemperatur (300°C-600°C) abgekühlt und bei Erreichen dieser Temperatur auf das SO₂-haltige Gasgemisch umgeschaltet. Die Masse der Probe wurde gravimetrisch analysiert und elektronisch aufgezeichnet. Nach

einer bestimmten Reaktionszeit wurde die Reaktion abgebrochen. Dafür wurde die SO_2 -Dosierung beendet und der Ofen abgeschaltet und geöffnet. Der Reaktor wurde mit einem Gebläse gekühlt und einem Druckluftstrom durchspült um das Reaktionsgas zu entfernen.

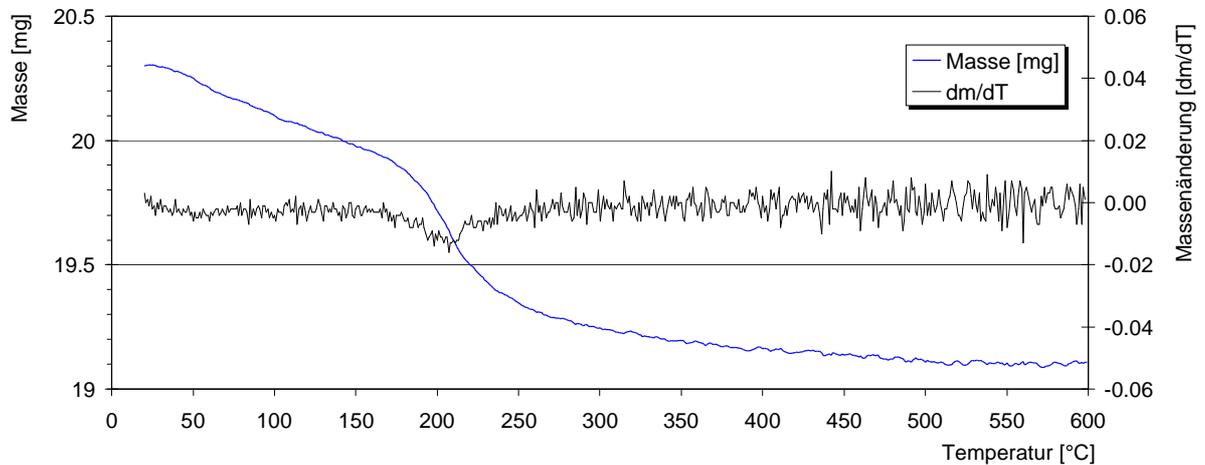


Abb. 5-5 Verlauf der Masse einer Cerdioxid/Pt-Probe mit großer BET-Oberfläche beim Kalzinieren vor der Sulfatierung. Die Temperatur wurde mit einer Rampe von $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf 600°C erhöht.

Um auszuschließen, dass das Trägermaterial Cordierit bei der Sulfatierung Einfluss auf die Messung nimmt, wurden Blindproben unter den gleichen Bedingungen sulfatiert, wie bei den übrigen Proben. Für diese Proben wurden unbeschichtete Cordieritplättchen mit verdünnter Platinlösung besprüht, es wurde aber kein Washcoat auf die Träger aufgebracht.

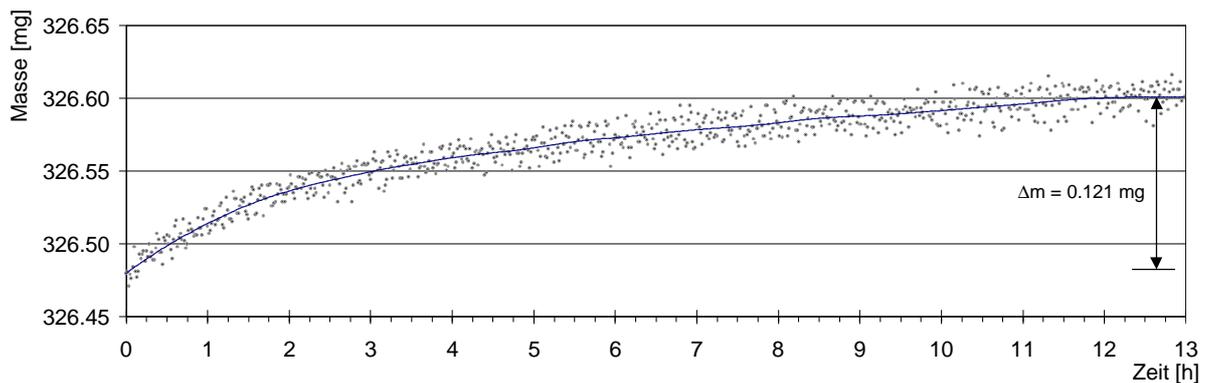


Abb. 5-6 Zunahme der Masse einer Blindprobe bei 600°C in 2000 ppm SO_2 und $10\% \text{ O}_2$ in Stickstoff. Es wurde ein nur mit Platinlösung besprühtes Cordieritplättchen ohne Washcoat verwendet.

Diese platinhaltigen Cordieritplättchen wurden in einem Gasgemisch aus 2000 ppm SO_2 und $10\% \text{ O}_2$ in Stickstoff bei 600°C sulfatiert. Abb. 5-6 zeigt, dass sich die Masse einer Blindprobe bei 13 h Sulfatierung um 0.121 mg erhöht. Bei 20 mg Washcoat, die für die Experimente auf die Träger aufgebracht wurden, entspricht das einem Fehler von 0.6% . Diese Zu-

nahme liegt weit unter der beobachteten Massenzunahme der mit Washcoat beschichteten Proben und wird daher vernachlässigt.

5.1.3 Ergebnisse der Sulfatierung

Die hier dargestellten Umsätze wurden nach Gl. 3-9, Gl. 3-10 und Gl. 3-12 aus den thermogravimetrisch ermittelten Massenänderungen bei der Reaktion berechnet. Für die Berechnung der Umsätze der Cerdioxide wurde die Reaktion



zu Grunde gelegt. Dies erscheint sinnvoll, da Untersuchungen von DeBerry et al. die Bildung $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ nahelegen [16] und im Temperaturbereich zwischen 25°C und 800°C in Gegenwart von Sauerstoff die Bildung von Sulfaten gegenüber den thermodynamisch weniger stabilen Sulfiten bevorzugt ist [54]. Eigene infrarotspektroskopische Untersuchungen bestätigen ebenfalls die Bildung von Sulfat (s. Kap. 5.2.3, S. 66 ff.). Tiefenprofile haben ergeben, dass an der Oberfläche Cer(3)-Spezies existieren während im Korn selber Cer(4)-Spezies dominieren.

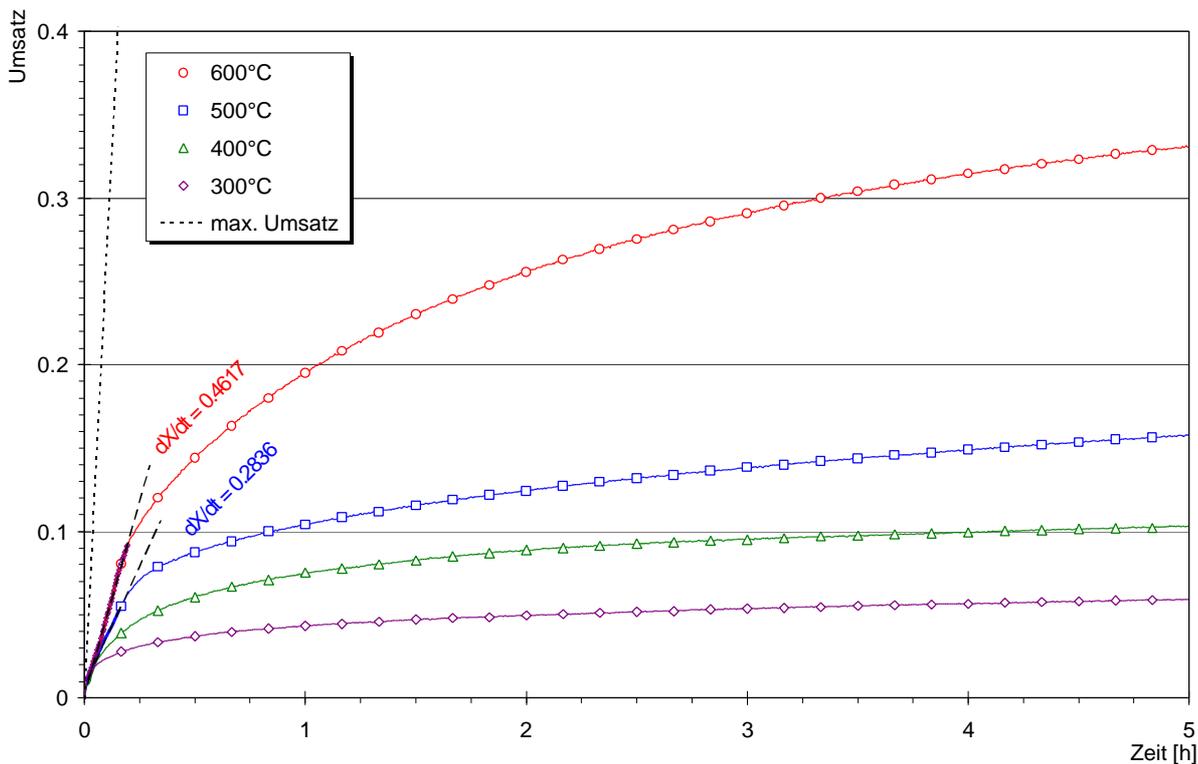


Abb. 5-7 Umsatz-Zeit-Verhalten von CeO_2/Pt mit geringer BET-Oberfläche bei isothermer Sulfatierung mit 5000 ppm SO_2 und 10% Sauerstoff in Stickstoff.

Die Umsatzkurven für die isotherme Sulfatierung von CeO_2/Pt mit geringer BET-Oberfläche in 5000 ppm SO_2/N_2 sind in Abb. 5-7 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Erhöhung der

Reaktionstemperatur zur Erhöhung der SO_3 -Aufnahme führt. Dabei fällt auf, dass die Erhöhung der Temperatur von 300°C auf 400°C und von 400°C auf 500°C etwa zu der gleichen Steigerung des Umsatzes führt, die Erhöhung von 500°C auf 600°C aber zu einem etwa drei mal so großen Ansteigen des Umsatzes führt. Es liegt nahe anzunehmen, dass zwischen 500°C und 600°C Einflüsse eine Rolle spielen, die bei niedrigeren Temperaturen nicht existieren. REM-Untersuchungen der Washcoatoberfläche zeigen auch, dass nur die bei 600°C sulfatierten Proben an der Oberfläche der Partikel Rekristallisation zeigen (siehe Kap. 5.3.1, S. 69). Möglicherweise sorgt diese Rekristallisation der an der Oberfläche gebildeten Sulfate während der Reaktion dafür, dass neue Diffusionswege durch die Deckschicht entstehen, die bei niedrigeren Temperaturen nicht vorhanden sind.

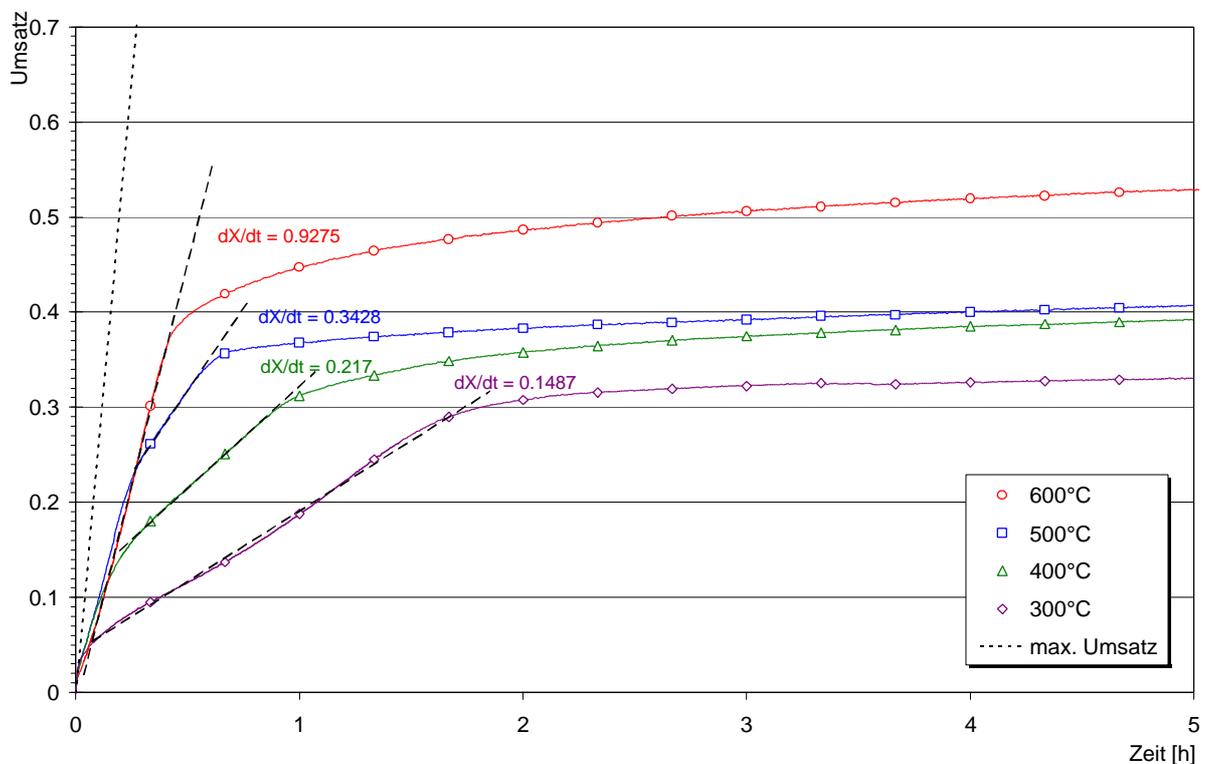


Abb. 5-8 Umsatz-Zeit-Verhalten von CeO_2/Pt mit großer BET-Oberfläche bei isothermer Sulfatierung mit 5000 ppm SO_2 und 10% Sauerstoff in Stickstoff.

Der Verlauf der Sulfatierung weist zwei unterschiedliche, zeitlich getrennte Abschnitte auf. Im ersten Abschnitt - zu Beginn der Sulfatierung - weisen die Umsatzkurven einen linearen Verlauf auf, dessen Steigung um so größer ist, je höher die Sulfatierungstemperatur ist. Nach einigen Minuten geht der Verlauf in eine viel weniger steil ansteigende Kurve über, deren Steigung mit zunehmender Reaktionsdauer abnimmt. Auch in diesem zweiten Abschnitt ist die Steigung - und damit die Reaktionsgeschwindigkeit - um so größer, je höher die Sulfatierungstemperatur ist.

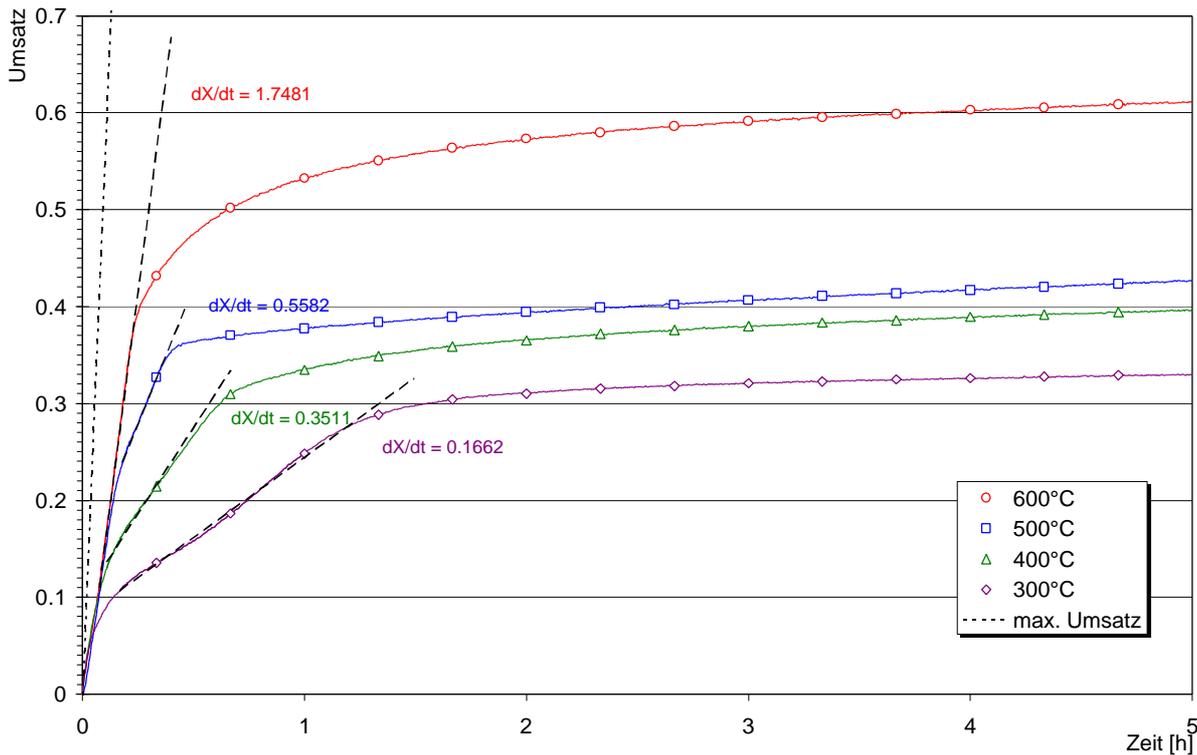
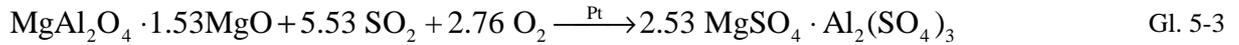


Abb. 5-9 Umsatz-Zeit-Verhalten von CeO_2/Pt mit großer BET-Oberfläche bei isothermer Sulfatierung mit 10000 ppm SO_2 und 10% Sauerstoff in Stickstoff.

In Abb. 5-8 und Abb. 5-9 sind die Umsatzkurven für die isotherme Sulfatierung von CeO_2/Pt mit großer BET-Oberfläche in 5000 ppm bzw. 10000 ppm SO_2 und 10% O_2 in Stickstoff dargestellt. Auch bei diesem Material werden im untersuchten Temperaturbereich bei höherer Sulfatierungstemperatur höhere Umsätze erzielt. Die Umsätze liegen für alle Sulfatierungstemperaturen weit über den Umsätzen, die bei dem CeO_2 mit kleiner BET-Oberfläche erreicht werden konnten. Tatsächlich wird in fünf Stunden Reaktionsdauer bei dem CeO_2 mit großer BET-Oberfläche bei 300°C etwa der gleiche Umsatz erreicht, wie bei dem CeO_2 mit kleiner BET-Oberfläche bei 600°C. Die bei 400°C und 500°C erreichten Umsätze unterscheiden sich nicht so stark wie das beim niedrigoberflächigen Cerdioxid beobachtet wurde. Bei 600°C wird dann aber wieder ein überproportional höherer Umsatz erzielt als bei den niedrigeren Temperaturen. Auch bei dem hochoberflächigen CeO_2 folgen die Umsatzkurven zunächst einem gemeinsamen linearen Verlauf. Je geringer die Sulfatierungstemperatur ist, desto früher lösen sich die Kurven aus diesem gemeinsamen, linearen Verlauf der Umsatzkurve und gehen in einen flacheren Anstieg über. Die Umsatz-Zeit-Kurven von 300°C bis 500°C weisen nach dem ersten linearen Anstieg einen weiteren linearen Bereich auf. In diesem Bereich ist die Steigung der Umsatz-Zeit-Kurve temperaturabhängig. Der Kurvenverlauf wird danach deutlich flacher und weist eine abfallende Steigung auf. Nur die Umsatzkurve bei

600°C geht direkt aus dem ersten linearen Bereich ohne Zwischenschritt in diesem flachen Umsatz-Zeit-Verlauf über.

Für die Berechnung der Umsätze des Hydrotalcits wurde die Reaktion



zu Grunde gelegt. Es hat sich gezeigt, dass die bei der Sulfatierung von Hydrotalcit beobachteten Massezunahmen auf das Zweieinhalb- bis Dreifache weit oberhalb dessen liegen, was durch Sulfatierung alleine des „freien MgO“ erklärt werden kann. Obige Reaktion schließt daher auch die Magnesium- und Aluminiumionen der Spinellkomponente als speicherfähiges Material ein. In Abb. 5-10 sind die Umsätze, die bei der Sulfatierung von Hydrotalcit/Platin gemessen wurden dargestellt. Die Sulfatierung fand bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C statt und wurde mit 5000 ppm SO₂ durchgeführt.

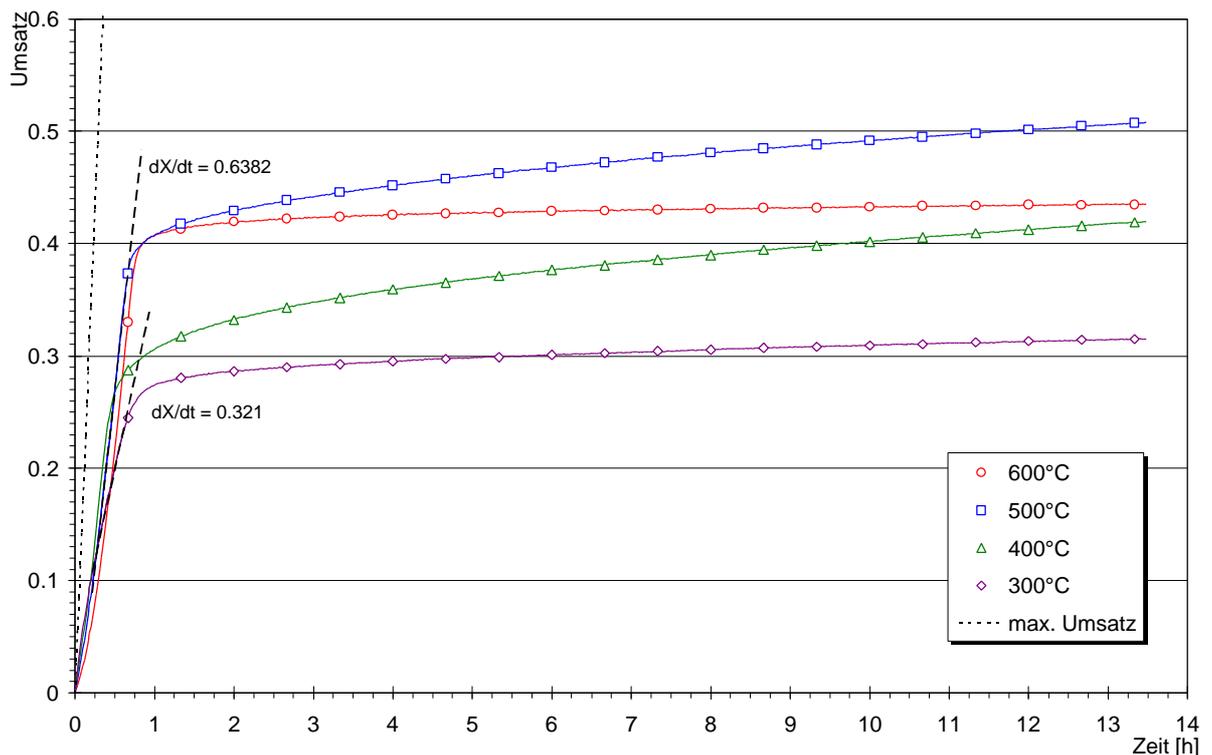


Abb. 5-10 Umsatz-Zeit-Verhalten von Hydrotalcit/Pt bei isothermer Sulfatierung mit 5000 ppm SO₂ und 10% Sauerstoff in Stickstoff.

Die Umsatzkurven des Hydrotalcits weisen Unterschiede zu den oben beschriebenen Sulfatierungen beider Cerdioxide auf. Es tritt beim Hydrotalcit nur ein einzelner, linearer Ast der Umsatzkurve auf, von dem die Kurven direkt und sehr abrupt in eine flache Kurve übergehen. Im Bereich von 300°C bis 500°C bewirkt eine Erhöhung der Temperatur auch eine Erhöhung

der erzielten Umsätze. Bei 600°C dagegen steigt die Umsatzkurve zu Beginn im linearen Bereich parallel zur Umsatzkurve bei 500°C an, beide gehen nach der gleichen Reaktionsdauer und bei gleichen Umsätzen in den zweiten, flachen Abschnitt über. In diesem Bereich weist die Umsatzkurve der bei 600°C sulfatierten Probe eine geringere Steigung (nahezu Null) auf als bei allen anderen Temperaturen gemessen wurde und die erreichten Umsätze bleiben daher geringer als bei der Sulfatierung bei 500°C. Im Gegensatz zu Cerdioxid kann das Hydrotalcit die Oxidation von SO_2 zu SO_3 nicht selbst katalysieren, die Oxidation von SO_2 muss daher zuvor am Platin erfolgen, sodass das SO_3 aus der Gasphase an das Hydrotalcit gelangen muss. Die Sulfatierung von Hydrotalcit ist daher stärker als die des Cerdioxids von der Lage des Gleichgewichts der SO_2 -Oxidation abhängig. Da die SO_2 -Oxidation eine mit $98.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ exotherme Reaktion ist, verschieben höhere Temperaturen das Gleichgewicht in Richtung niedrigerer SO_3 Konzentrationen, bei 600°C liegt in diesem Gleichgewicht ein Verhältnis von 76.3% SO_3/SO_2 vor, bei 500°C ist es noch 94.9%. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass sich bei 600°C am Hydrotalcit ein Gleichgewicht der Sulfatbildung, das zu einer geringeren Aufnahme von SO_3 als Sulfat führt als bei 500°C.

Aus den TG-Kurven ist zu erkennen, dass die absolute Massenzunahme bei der Sulfatierung stark mit dem untersuchten Material, der Größe von dessen BET-Oberfläche und der Sulfatierungstemperatur variiert. Es ist auch zu erkennen, dass die Zunahme der Masse der Proben bei allen untersuchten Materialien ähnlich verläuft. Die Erhöhung der SO_2 -Konzentration im Gasstrom führt - wie zu erwarten war - zu einem steileren Anstieg der Umsatzkurven zu Reaktionsbeginn. Sie führt auch zu einer geringen Erhöhung der Umsätze, der Einfluss ist allerdings weniger stark als der der Temperatur.

Die ersten Minuten der Sulfatierung können aufgrund des Auftretens zweier Einflüsse nicht mit ausreichender Genauigkeit ausgewertet werden:

- Die SO_2 -Konzentration ist zu Beginn der SO_2 -Dosierung bei Null und nähert sich von Null an die eingestellte Konzentration c_0 an. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann zu Beginn niedriger als theoretisch erwartet (siehe Kap. 3.1.2, S.26).
- Beim Öffnen des Ventils zur SO_2 -Dosierung kann es zu einem Druckstoß kommen, der dazu führt, dass die SO_2 -Konzentration zu Beginn rasch über den eingestellten Wert ansteigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall zu Beginn höher als theoretisch erwartet.

Beide Einflüsse konnten in den Messungen erkannt werden. Sie konnten bei dem verwendeten apparativen Aufbau nicht vollständig vermieden werden.

Der Verlauf der oben gezeigten Umsatzkurven weist darauf hin, dass der Verlauf der Sulfatierung in mehrere Abschnitte unterteilt werden kann, in denen unterschiedliche Mechanismen geschwindigkeitsbestimmend sind. Zum Teil besteht bei den Umsatzkurven ein linearer Zusammenhang von Umsatz und Zeit, eine solche Linearität kann auf eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch äußeren Stoffübergang zurückzuführen sein. In diesem Fall muss die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem binären Diffusionskoeffizienten und der Konzentration des SO_2 in der Gasphase sein. Der für den Stoffübergang bestimmende binäre Diffusionskoeffizient kann nach Hirschfelder et al. berechnet werden (Gl. 5-4) [56][57]. Die Werte aus dieser Berechnung haben eine Genauigkeit von etwa 10%.

$$D_{12} = \frac{18.553 \cdot T^{3/2} [(M_1 + M_2) / M_1 \cdot M_2]^{1/2}}{p \cdot S_{12}^2 \cdot \Omega} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad \text{Gl. 5-4}$$

T [°C]	D_{12} [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
25	0.12710
300	0.33875
400	0.43117
500	0.53073
600	0.63696

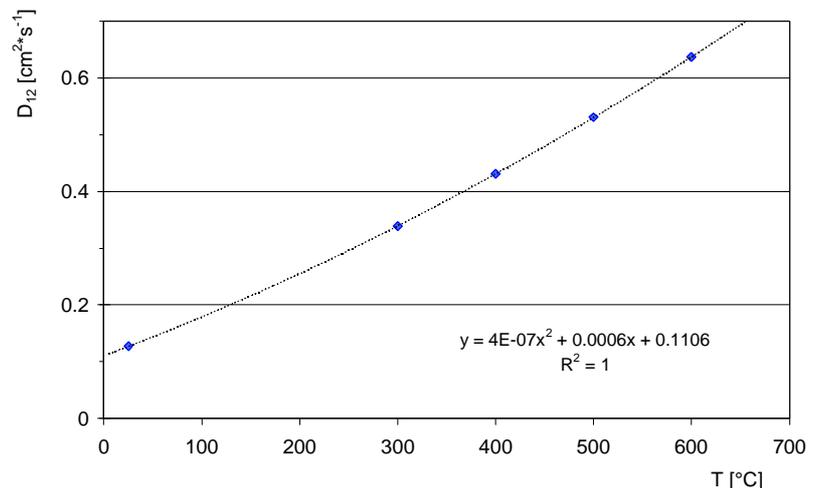


Tabelle 5-2 Berechnung der Temperaturabhängigkeit des binären Diffusionskoeffizienten von SO_2 in N_2 für den betrachteten Temperaturbereich nach Hirschfelder et al. [57].

Für das hochoberflächige Cerdioxid (Abb. 5-8) lassen sich zu Reaktionsbeginn vier unterschiedliche Steigungen erkennen, wobei die Steigung der Umsatzkurve bei 600°C eine Ausnahme darstellt. Diese Kurve ist von den vier Kurven die einzige, die nur einen einzigen linearen Abschnitt aufweist, dem zu Beginn auch die anderen Umsatzkurven folgen. Für das Cerdioxid mit geringer BET-Oberfläche lässt sich aufgrund der Messungenauigkeit zu Beginn nur bei zweien der vier Umsatzkurven ein linearer Zusammenhang erkennen. Dies ist bei den Umsatzkurven für 500°C und 600°C der Fall. Bei der Sulfatierung des Hydrotalcits folgen die Umsatzkurven zu Reaktionsbeginn alle der gleichen Steigung und gehen dann gleich in einen nichtlinearen Kurvenverlauf über, sodass aus diesen Kurven keine Aussage zu einer eventuell vorliegenden Stoffübergangskontrolle abgeleitet werden kann. In Abb. 5-11 sind die Steigun-

gen der linearen Abschnitte der Umsatzkurven der beiden Cerdioxide gegen die nach Gl. 5-4 berechneten binären Diffusionskoeffizienten aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Steigungen der Umsatzkurven den binären Diffusionskoeffizienten proportional sind.

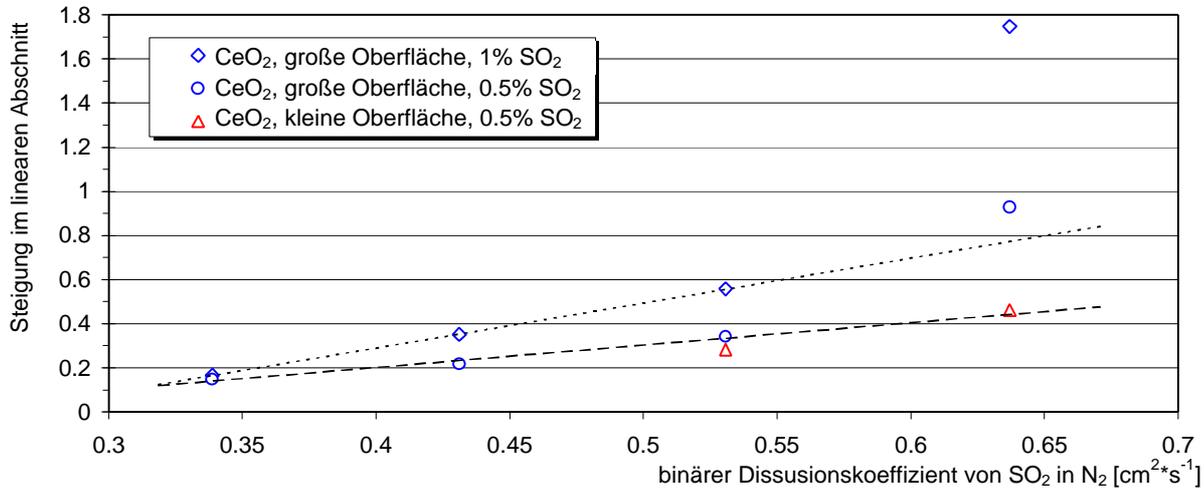


Abb. 5-11 Auftragung der Steigungen in den linearen Bereiche der Umsatz-Zeit-Kurven der Sulfatierung gegen den binären Diffusionskoeffizienten. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wurde nach Gl. 5-4 bestimmt.

Nur die Steigungen der Umsatzkurven des hochoberflächigen Cerdioxids bei 600°C fallen aus dem Rahmen, sie wurden aber schon oben als Ausnahme erkannt. Das bedeutet, dass die Sulfatierung in diesem Abschnitt tatsächlich durch den äußeren Stoffübergang kontrolliert wird.

Beim Cerdioxid mit großer BET-Oberfläche und besonders beim Hydrotalcit folgen zu Beginn der Sulfatierungen alle Umsatzkurven dem gleichen, steilen und linearen Verlauf. Um diesen linearen Anstieg der Umsatzkurven zu erklären, wurden drei Proben unter identischen Bedingungen bei 600°C mit 2000 ppm SO₂ sulfatiert. Eine der Sulfatierungen wurde 120 Minuten lang durchgeführt bis die Reaktion den Bereich des steilen, linearen Anstiegs verlassen hat. Die anderen beiden Sulfatierungen wurden nach 20 und 40 Minuten abgebrochen, sodass zwei Proben erhalten wurden, die zwei unterschiedlich weit fortgeschrittene Sulfatierungen im Bereich des linearen Anstiegs repräsentieren. Der Verlauf der relativen Massen dieser Proben ist in Abb. 5-12 dargestellt. Die Änderung der Massen der Proben, deren Sulfatierung nach 20 und 40 Minuten abgebrochen wurde, ist nahezu identisch; sie sind also für direkte Vergleiche gut geeignet. Die Sulfatierung der dritten Probe (120 Minuten) folgt einer etwas steileren Kurve, dies ist aber akzeptabel, weil sie den Endzustand weit hinter dem linearen Anstieg repräsentiert.

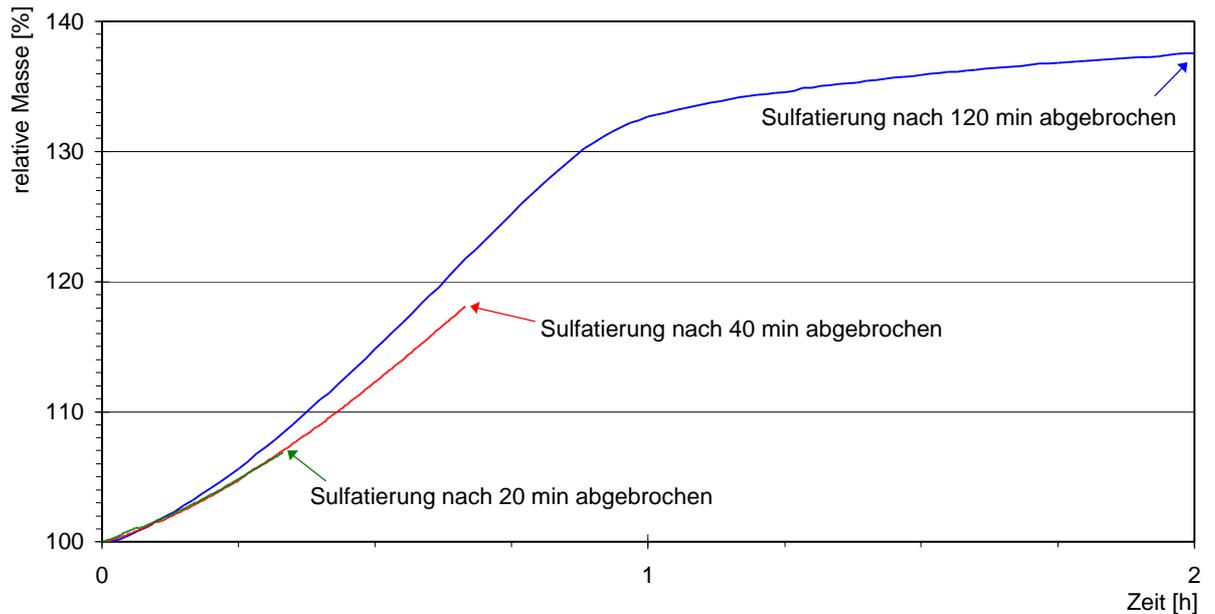


Abb. 5-12 Sulfatierung von drei identischen Proben CeO_2/Pt mit großer BET-Oberfläche bei 600°C mit 2000 ppm SO_2 und 10% Sauerstoff in Stickstoff. Die Sulfatierung wurde nach 20, 40 und 120 Minuten abgebrochen.

Jede der drei so erhaltenen, unterschiedlich stark sulfatierten Proben wurde an sieben auf der Oberfläche der Proben verteilten Messpunkten mittels REM-EDX auf die lokale Schwefelkonzentration an der Oberfläche analysiert. Abb. 5-13a zeigt exemplarisch die Position der Messpunkte, an denen die Analysen durchgeführt wurden.

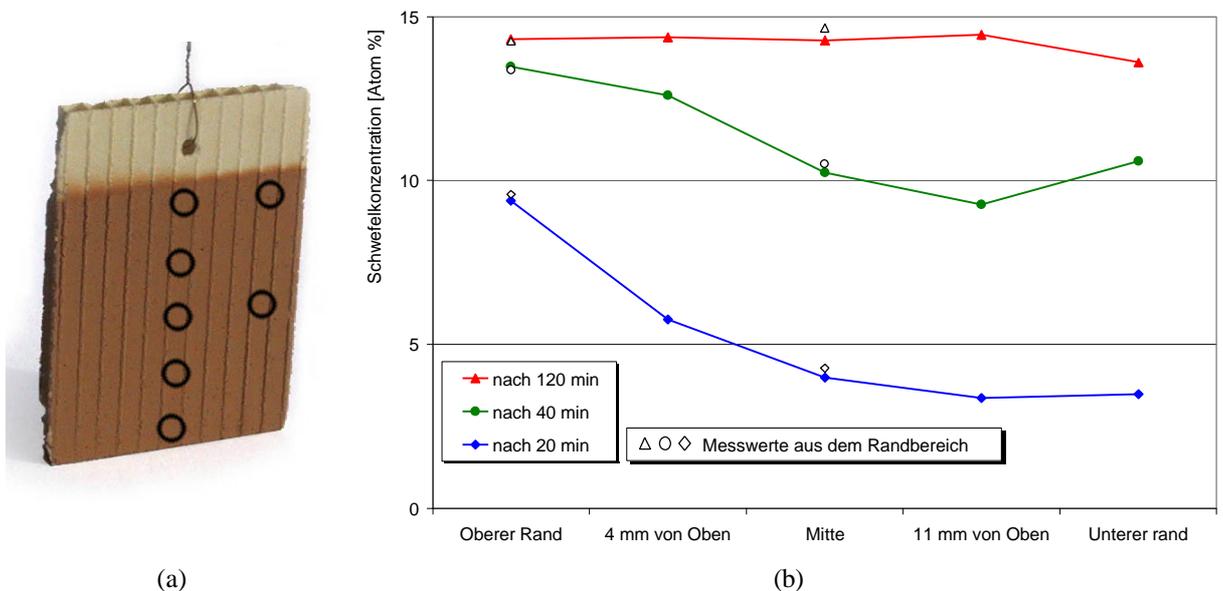


Abb. 5-13 Konzentration des Schwefels an der Washcoatoberfläche nach unterschiedlichen Sulfatierungszeiten. Die Konzentrationen wurden mittels REM-EDX an den links dargestellten Bereichen der Proben ermittelt.

Es wurden Messungen an fünf äquidistant über die Länge der Probe verteilten Messpunkten durchgeführt, um den Konzentrationsverlauf des Schwefels über die Länge der Probe zu bestimmen. Zwei weitere Messpunkte am Rand der Probe sollten zeigen, ob auch quer zur Strömungsrichtung Unterschiede erkennbar sind. In Abb. 5-17b sind die Ergebnisse dieser Messungen als Profil über die Länge der Proben dargestellt. Besonders bei der am wenigsten sulfatierten Probe ist zu erkennen, dass zuerst die oberen, in Richtung der Anströmseite liegenden Bereiche der Proben sulfatiert werden. Dabei wird offenbar so viel SO_2 aus der Gasphase aufgenommen, dass diese an SO_2 verarmt und die unteren Bereiche der Proben eine weitaus geringe Sulfatierung erfahren. Die Kurve der 40 Minuten lang sulfatierten Probe zeigt eine höhere Schwefelkonzentration und außerdem ist der Konzentrationsunterschied zwischen Anströmseite und Probenende geringer. Hier ist die Probe an der Anströmseite nicht mehr in der Lage SO_2 so schnell wie zu Beginn aufzunehmen und die weiter unten gelegenen Bereiche der Probe werden vermehrt sulfatiert. Nach 120 Minuten weist die Probenoberfläche praktisch überall die gleiche Schwefelkonzentration auf. Die Messpunkte am Rand der Probe weisen in allen Fällen nahezu die gleiche Schwefelkonzentration wie in der Mitte der Probe auf - es ist also kein Konzentrationsprofil senkrecht zur Anströmrichtung festzustellen.

Dieses Ergebnis zeigt, dass sich zu Reaktionsbeginn eine Sulfatfront von oben nach unten über die Probe ausbreitet. Die Steigungen der Umsatzkurven und deren Verlauf sind zu Reaktionsbeginn identisch und temperaturunabhängig. Das könnte darauf hinweisen, dass die Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit hier so hoch sind, dass das gesamte verfügbare SO_2 aus der Gasphase entfernt wird. Die Steigung hängt in diesem Fall allein von der eindosierten SO_2 -Menge ab und sollte daher von der SO_2 -Konzentration und der Strömungsgeschwindigkeit abhängen. Die Proportionalität zur SO_2 -Konzentration ist in Abb. 5-8 und Abb. 5-9 zu erkennen. Die maximal mögliche Umsatzänderung ergibt sich rechnerisch durch die Annahme, dass sämtliches eindosiertes SO_2 umgesetzt wird. Diese Gerade ist gestrichelt in den oben dargestellten Grafen der Umsatz-Zeit-Verläufe eingetragen. Sie liegt in allen Fällen und zu jedem Zeitpunkt deutlich über der Umsatzkurve. Dies widerspricht der Annahme, zu Beginn würde allein die eindosierte SO_2 -Menge die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Möglich ist auch, dass ein Teil des Reaktionsgases die Probe nicht erreicht. Untersuchungen zur Auswirkung der Strömungsgeschwindigkeit liegen nicht vor, sodass dieser Einfluss nicht eindeutig erklärt werden kann.

5.2 In-situ IR-Messung der Sulfatierung

5.2.1 Wahl der Reaktionsbedingungen

Die Reaktionsbedingungen für die IR-Messungen wurden nach den gleichen Kriterien wie unter Kapitel 5.1.1 ausgewählt. Allerdings unterlagen sie zusätzlichen Beschränkungen. Die zur Verfügung stehende Messzelle konnte bis ca. 450°C aufgeheizt werden. Eine bei 450°C durchgeführte Messung hatte Sulfatbildung an den CaF₂-Fenstern der Messzelle zur Folge und machte diese damit unbrauchbar. Diese Experimente konnten daher nicht bei den gleichen Temperaturen wie in der Thermowaage durchgeführt werden. Alle folgenden Messungen wurden bei Temperaturen bis 300°C durchgeführt. Wie bei den thermogravimetrischen Messungen wurden diese Messungen bei hohem Sauerstoffüberschuss durchgeführt. Die SO₂-Konzentration wurde auf maximal 2000 ppm begrenzt, um die Messzelle zu schonen. Es hat sich gezeigt, dass die Sulfatierung mit 2000 ppm SO₂ so schnell abläuft, dass schon die ersten Messungen nach kurzer Reaktionszeit kaum einen Unterschied zu später gemessenen Spektren aufwiesen. Um den Verlauf der Reaktion besser verfolgen zu können wurde deshalb die SO₂-Konzentration auf 330 ppm gesenkt.

5.2.2 Durchführung der Messungen

Um an den pulverförmigen und dunkel gefärbten Materialien IR-Messungen in Transmission durchführen zu können, wurden dünne, frei tragende Tabletten präpariert. Dazu wurde das Pulver in einer Vibrationsmühle fein gemahlen und dann 50 mg davon ohne Zusatzstoffe mit einer hydraulischen Presse zu Tabletten mit 2 cm Durchmesser gepresst (16 mg·cm⁻²).

Gemisch	Verwendung	Komponenten	Volumenstrom [ml·min ⁻¹]	SO ₂ -Konzentration [ppm]
1	vorbehandeln	Luft	50	0
		Argon	50	
2	sulfatieren	1% SO ₂ /He	20	2000
		Luft	50	
		Argon	30	
3	sulfatieren	0.1% SO ₂ /He	50	333
		Luft	50	
		Argon	50	

Tabelle 5-3 Für die in-situ IR-Spektroskopie verwendete Gasmischungen.

Zur Vorbehandlung wurden die Tabletten in der Messzelle plaziert, diese mit 100 ml·min⁻¹ eines Luft/Argon-Gemisches durchspült (Gemisch 1, s. Tabelle 5-3) und auf 400°C aufgeheizt. Die Proben wurden im Luft/Argon-Strom auf die Messtemperatur gebracht und dann mit Gasmisch 2 bzw. Gasmisch 3 (s. Tabelle 5-3) behandelt.

5.2.3 Ergebnisse der IR-Untersuchungen

Abb. 5-14 und Abb. 5-15 zeigen den Verlauf der Sulfatierung bei 200°C und 300°C. Für die Messung dieser Spektren wurde Gasmischung 3 (s. Tabelle 5-3) mit einer SO₂-Konzentration von 330 ppm verwendet. Die Spektren wurden mit einer Rate von 2 min⁻¹ gemessen.

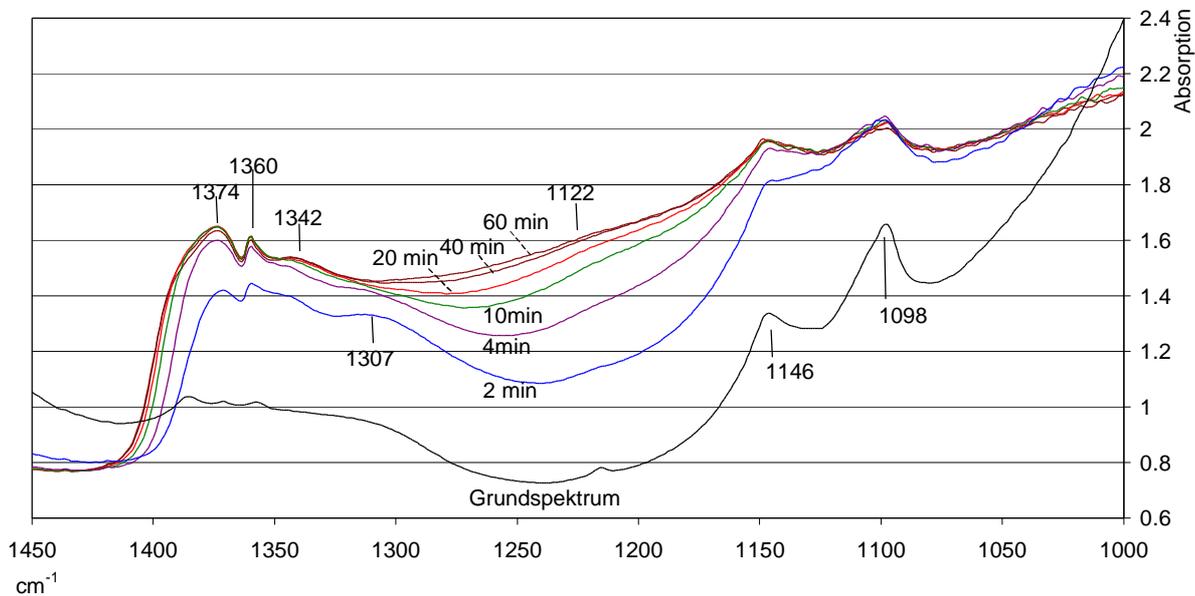


Abb. 5-14 Infrarotspektren der SO₂-Adsorption an Cerdioxid/Pt mit großer BET-Oberfläche bei 200°C. Die SO₂-Konzentration betrug 330 ppm (Gemisch 3, s. Tabelle 5-3).

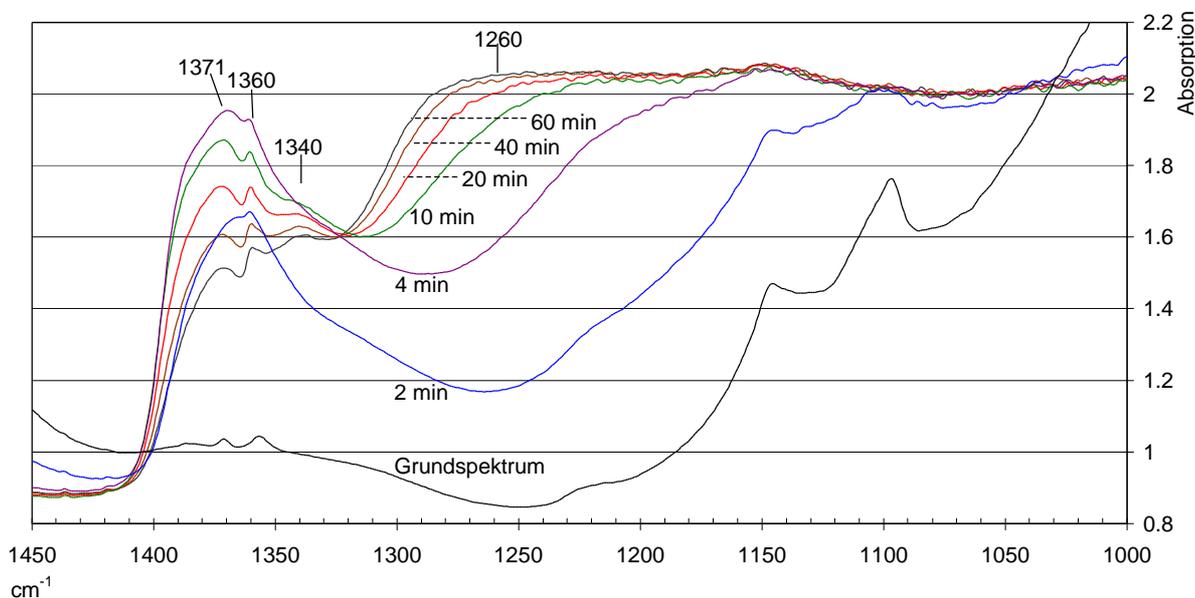


Abb. 5-15 Infrarotspektren der SO₂-Adsorption an Cerdioxid/Pt mit großer BET-Oberfläche bei 300°C. Die SO₂-Konzentration betrug 330 ppm (Gemisch 3, s. Tabelle 5-3).

Nach [10] und [11] weisen Banden bei 1400 bis 1340 cm⁻¹ auf die S=O-Valenzschwingung von Oberflächensulfaten hin. Sehr breite Banden im Bereich von 1220 bis 1000 cm⁻¹ deuten

dagegen auf in tieferen Schichten gebundenes Sulfat. Das Spektrum von SO_2 in der Gasphase weist drei Banden bei 1372 , 1360 und 1346 cm^{-1} auf. Die Intensität dieser Banden ist gering, sie überlagern in Abb. 5-14 und Abb. 5-15 die Banden des oberflächennahen Sulfates. Besonders in Abb. 5-15 zeigen die Kurven unterhalb 1250 cm^{-1} ein vermehrtes Rauschen und laufen alle gegen ein Plateau bei der Absorption 2. Dies deutet darauf hin, dass die Absorption der Probe in diesem Bereich zu hoch ist, um Aussagen über Banden in diesem Bereich zu treffen.

Bei beiden Temperaturen zeigt sich innerhalb weniger Minuten die Bildung von oberflächennahem Sulfat, die bei 300°C ausgeprägter ist als bei 200°C . Darüber hinaus fällt auf, dass die Bande um 1360 cm^{-1} bei 200°C bis etwa zehn Minuten nach Beginn ansteigt und sich dann nicht mehr ändert. Die gleiche Bande erreicht bei 300°C nach vier bis sechs Minuten ihr Maximum und verliert danach mit fortschreitender Zeit an Intensität - nach 40 Minuten ist die Intensität dieser Bande geringer als nach zwei Minuten. Parallel wird die Intensitätszunahme einer Schulter bei 1275 cm^{-1} beobachtet, die bei 300°C sehr deutlich und bei 200°C nur sehr gering ausgeprägt ist. Daraus könnte man schließen, dass der Übergang von oberflächennahem Sulfat zu Tiefen-Sulfat bei 200°C kaum ausgeprägt, bei 300°C aber schon deutlich zu erkennen ist. Wenn aber der Übergang von der Oberfläche in tiefere Schichten gehemmt ist, kann das Volumen der Substanz nicht zur Speicherung genutzt werden. Diese Untersuchungen legen daher nahe, dass für die höhere Speicherfähigkeit des Cerdioxids bei höheren Temperaturen eine vermehrte Einlagerung in das Korninnere verantwortlich sein könnte. Dieser Prozess ist diffusionskontrolliert und daher stark temperaturabhängig.

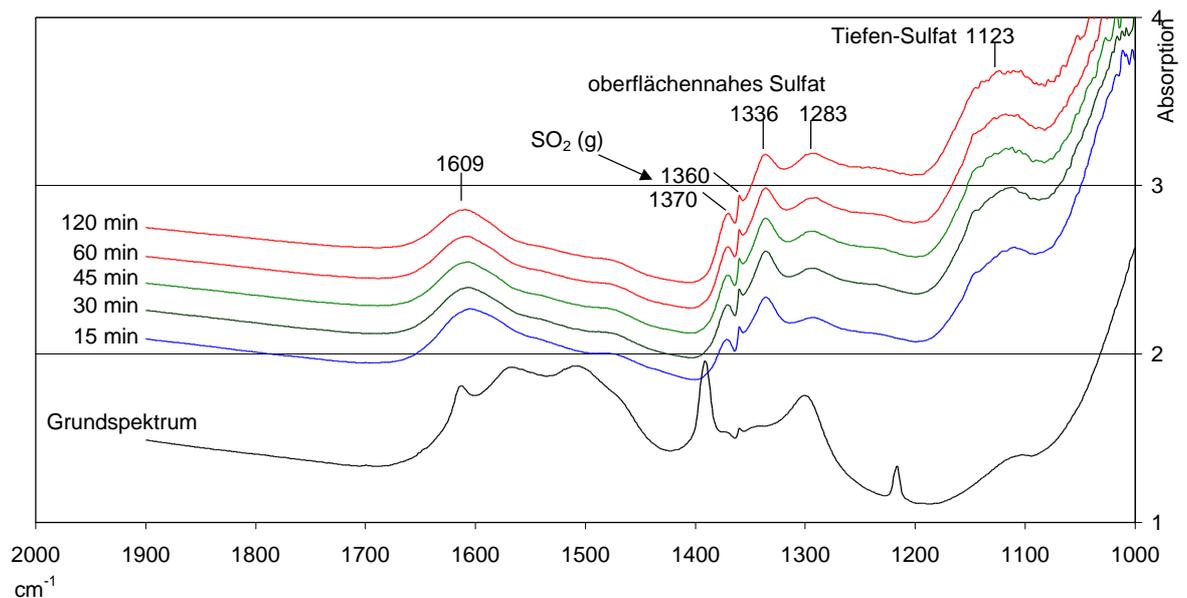


Abb. 5-16 Infrarotspektren der SO_2 -Adsorption an hochoberflächlichem Cerdioxid/Pt bei Raumtemperatur. Die SO_2 -Konzentration betrug 2000 ppm .

Abb. 5-16 zeigt die IR-Spektren der Adsorption von SO_2 bei Raumtemperatur. Es wurde Gasgemisch 2 mit einer SO_2 -Konzentration von 2000 ppm verwendet (s. Tabelle 5-3). Schon bei Raumtemperatur zeigen sich im IR-Spektrum deutliche Veränderungen. Es zeigen sich neue Banden bei 1123 cm^{-1} , 1336 cm^{-1} und 1609 cm^{-1} . Die Bande bei 1336 cm^{-1} deutet auf die Bildung von oberflächennahem Sulfat hin, die Bande bei 1123 cm^{-1} auf die Bildung von Sulfat in tieferen Schichten.

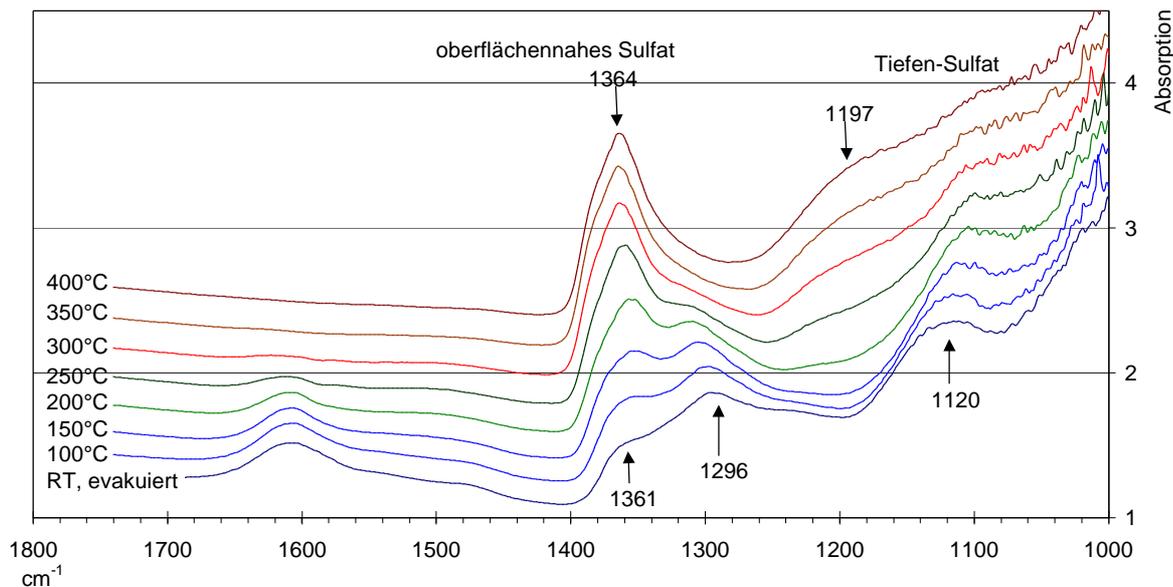


Abb. 5-17 Desorption im Vakuum bei unterschiedlichen Temperaturen. Es wurde die bei Raumtemperatur sulfatierte Probe verwendet (siehe Abb. 5-16).

Nach der Sulfatierung bei Raumtemperatur wurde die Messzelle evakuiert und auf 400°C aufgeheizt. Vor und während des Aufheizens wurden mehrere IR-Spektren gemessen, um den Verlauf der Desorption zu protokollieren; Abb. 5-17 zeigt diese Spektren. Es ist zu erkennen, dass die Bande bei 1364 cm^{-1} und die Schulter bei 1197 cm^{-1} beim Aufheizen beide intensiver werden. Die Intensität der Bande bei 1296 cm^{-1} verringert sich, bis bei 350°C nur noch die Bande bei 1364 cm^{-1} vorhanden ist. Dies lässt die Interpretation zu, dass das adsorbierte SO_2 beim Aufheizen nicht vollständig desorbiert, sondern zu einem oberflächennahen Sulfat weiterreagiert. Die Bande 1120 cm^{-1} verliert während der Desorption an Intensität. Dies könnte man als Zerfall von Sulfaten in tieferen Schichten zugunsten von oberflächennahen Sulfaten deuten. Es würde demzufolge eine Desulfatierung vom Korninneren zum Kornäußeren erfolgen. Dabei würden die zersetzten oberflächennahen Sulfate so lange von den Sulfaten aus dem Korninneren ersetzt bis diese vollständig entfernt worden sind.

5.3 Untersuchung der sulfatierten Proben

5.3.1 REM-Analysen

Eine Fragestellung der Untersuchungen war, ob sich die Morphologie der Probenoberflächen bei der Sulfatierung verändert. Das Verschließen von Zwischenkornräumen oder das Aufreißen von Kornoberflächen könnte zum Beispiel einen Hinweis auf Verschlechterung oder Verbesserung von Transportvorgängen geben. Abb. 5-18 bis Abb. 5-21 zeigen Ausschnitte der äußeren Oberfläche eines Washcoats aus CeO_2/Pt mit einer BET-Oberfläche von $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Die abgebildeten Proben wurden 2 h lang bei 300°C (Abb. 5-18) bis 600°C (Abb. 5-21) sulfatiert.

Die Proben weisen unterschiedlich stark zerfurchte Washcoatoberflächen auf. Vor allem in Abb. 5-18 und Abb. 5-20 scheint die Oberfläche aus vielen einzelnen Agglomeraten zusammengesetzt zu sein und wirkt dadurch sehr viel inhomogener als in Abb. 5-19 und Abb. 5-21. Der Herstellungsprozess der Washcoatschichten durch Aufsprühen legt nahe, dass diese Unterschiede herstellungsbedingt auftreten. Wird der Washcoat so aufgesprüht, dass der Luftstrom das Wasser der Suspension schneller verdampft als die versprühten Tröpfchen zerlaufen können, dann wird die Oberfläche durch die Form der verdampften Tröpfchen geprägt.

Diese Unterschiede fallen bei der Präparation nicht auf und können erst durch Untersuchungen - wie den oben gezeigten - erkannt werden. Da die Proben nach der Analyse mittels REM nicht mehr zu verwenden sind, können sie erst nach Beendigung der Experimente untersucht werden. Diese Unterschiede müssen daher in Kauf genommen werden. Es ist nicht zu erwarten, dass sich die Eigenschaften der Schicht dadurch so stark ändern, dass sie die Ergebnisse verfälschen.

Bei allen vier Proben ist zu erkennen, dass die Partikelzwischenräume offen sind, also nicht durch die Reaktion verschlossen wurden. Unabhängig von der Temperatur, bei der die vier Proben sulfatiert worden sind, konnten sich also keine makroskopischen Diffusionsbarrieren ausbilden.

Die Partikel der Proben, die bei 300 bis 500°C sulfatiert wurden, zeigen nach 2 h keine auffälligen Veränderungen. Es sind relativ glatte Bruchflächen zu erkennen. Dagegen weisen die Partikel der Probe, die bei 600°C sulfatiert wurde, eine Oberfläche auf, die von kleinen Kristalliten bedeckt ist. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass die bei der Reaktion gebildeten Sulfate an der Oberfläche rekristallisiert sind und dort eine kristalline Schicht ausgebildet haben.

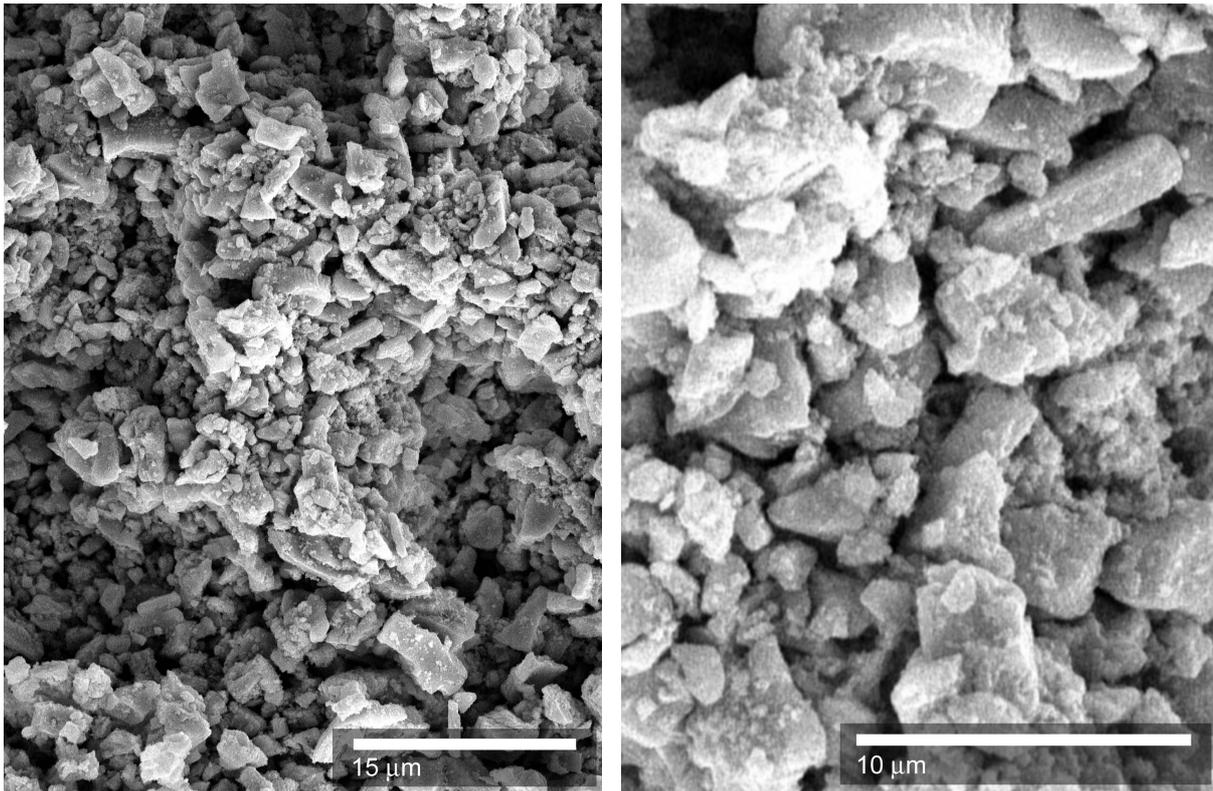


Abb. 5-18 Sekundärelektronen-REM Bilder der äußeren Oberfläche des Washcoats (CeO_2/Pt , $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$) nach 2 h Sulfatierung bei 300°C in 5000 ppm SO_2 . Links: 2200-fach, rechts: 7000-fach.

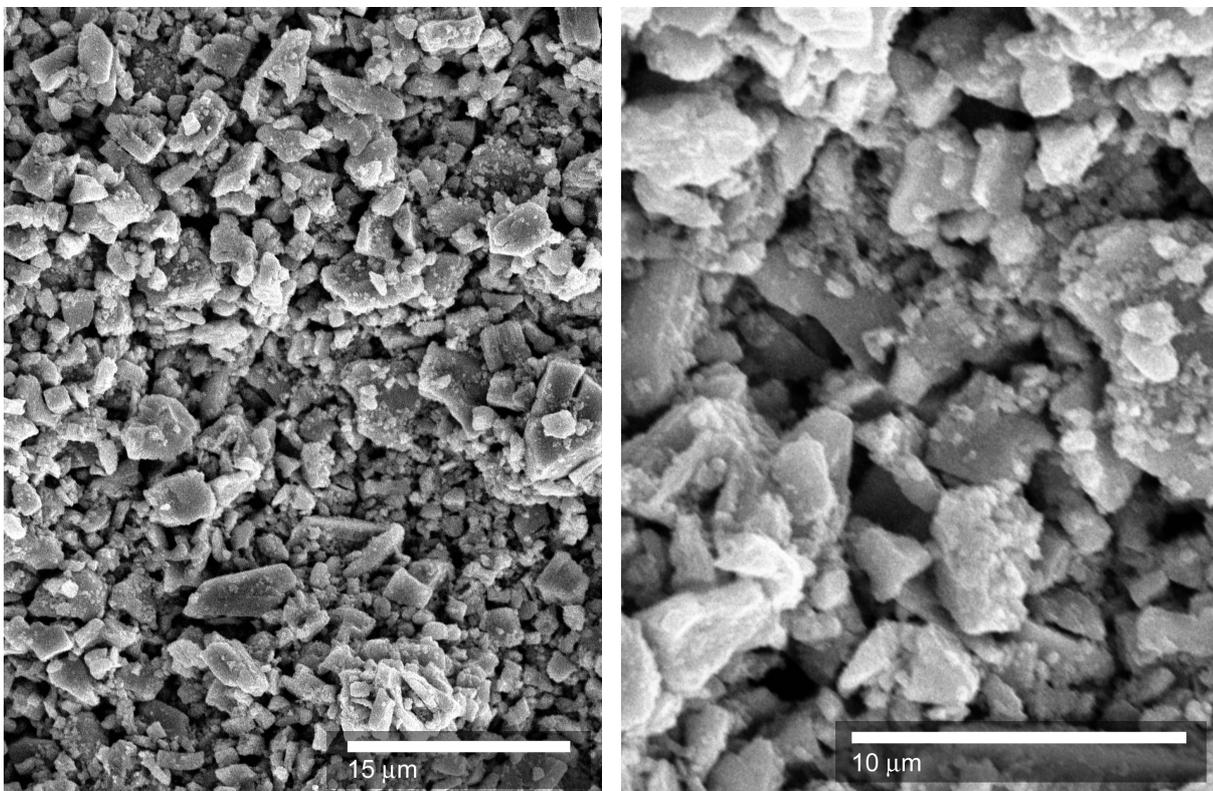


Abb. 5-19 Sekundärelektronen-REM Bilder der äußeren Oberfläche des Washcoats (CeO_2/Pt , $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$) nach 2 h Sulfatierung bei 400°C in 5000 ppm SO_2 . Links: 2200-fach, rechts: 7000-fach.

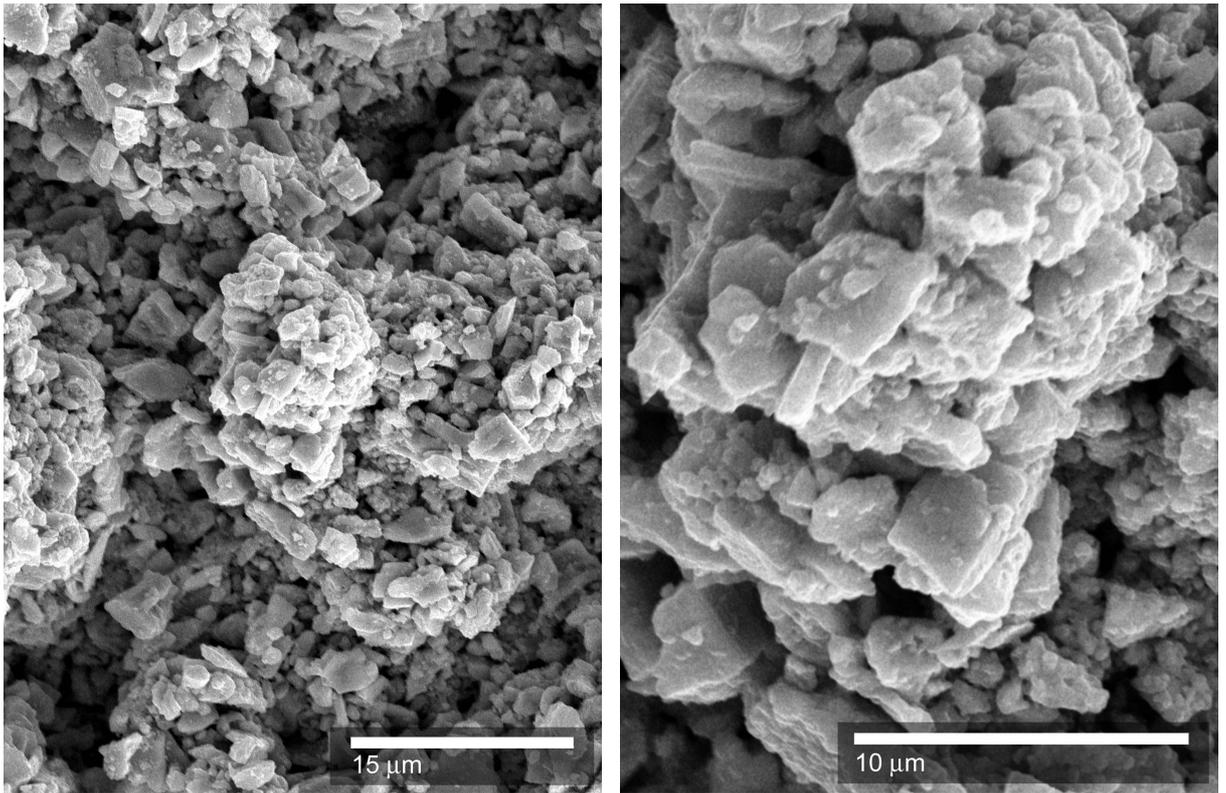


Abb. 5-20 Sekundärelektronen-REM Bilder der äußeren Oberfläche des Washcoats (CeO_2/Pt , $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$) nach 2 h Sulfatierung bei 500°C in 5000 ppm SO_2 . Links: 2200-fach, rechts: 7000-fach.

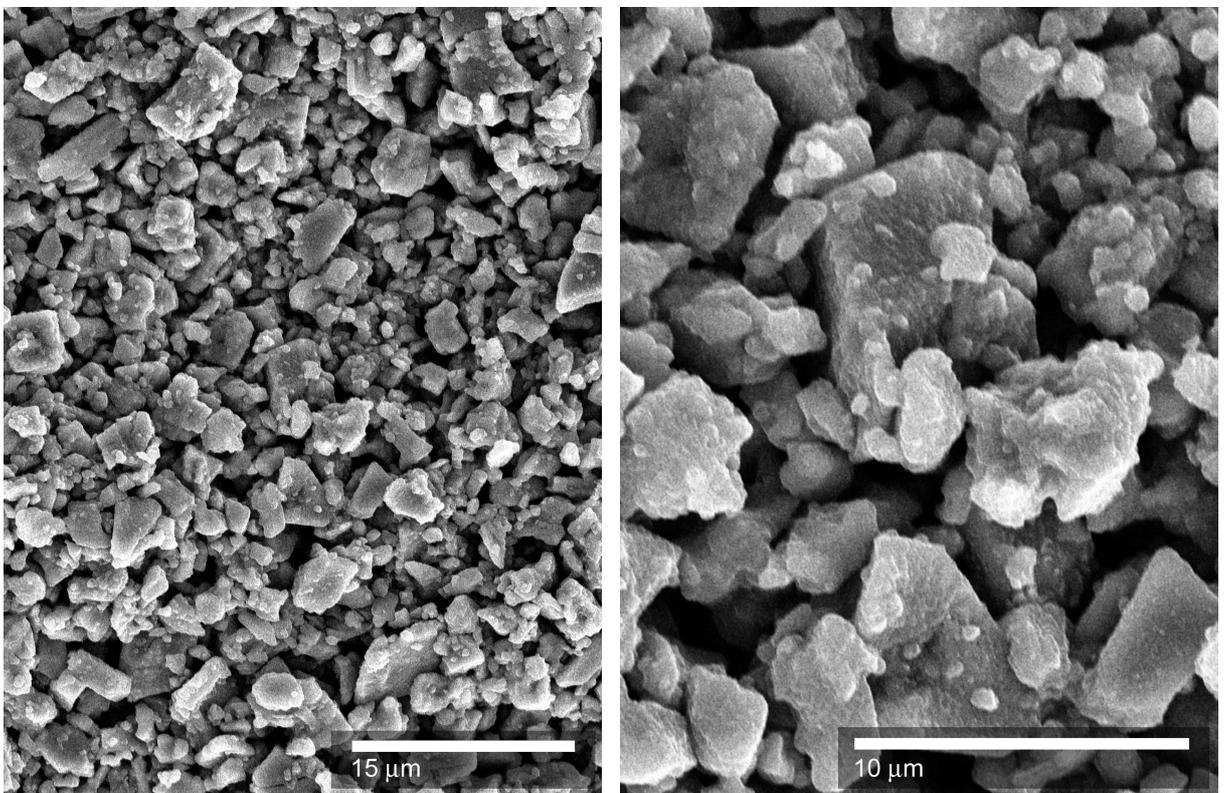


Abb. 5-21 Sekundärelektronen-REM Bilder der äußeren Oberfläche des Washcoats (CeO_2/Pt , $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$) nach 2 h Sulfatierung bei 600°C in 5000 ppm SO_2 . Links: 2200-fach, rechts: 7000-fach.

5.3.2 REM-EDX-Analysen von sulfatierten Proben

Die oben gezeigten sekundärelektronen-REM-Bilder können die Morphologie der Kornoberflächen sehr genau abbilden, aber sie können keine Aussagen über die im Washcoat vorhandenen Elemente machen. Vor allem liefern sie keine Information über Effekte, die im inneren der Washcoatschicht auftreten könnten. Um dazu eine Aussage treffen zu können wurden die oben dargestellten REM-Untersuchungen ergänzt durch REM- und EDX-Untersuchungen an Querschnitten von Proben, die in Kunstharz eingebettet wurden (Abb. 5-22 und Abb. 5-23). Diese Aufnahmen zeigen Querschnitte durch den Washcoat und erlauben daher Aussagen über Vorgänge, die sich in der Tiefe des Washcoats abspielen.

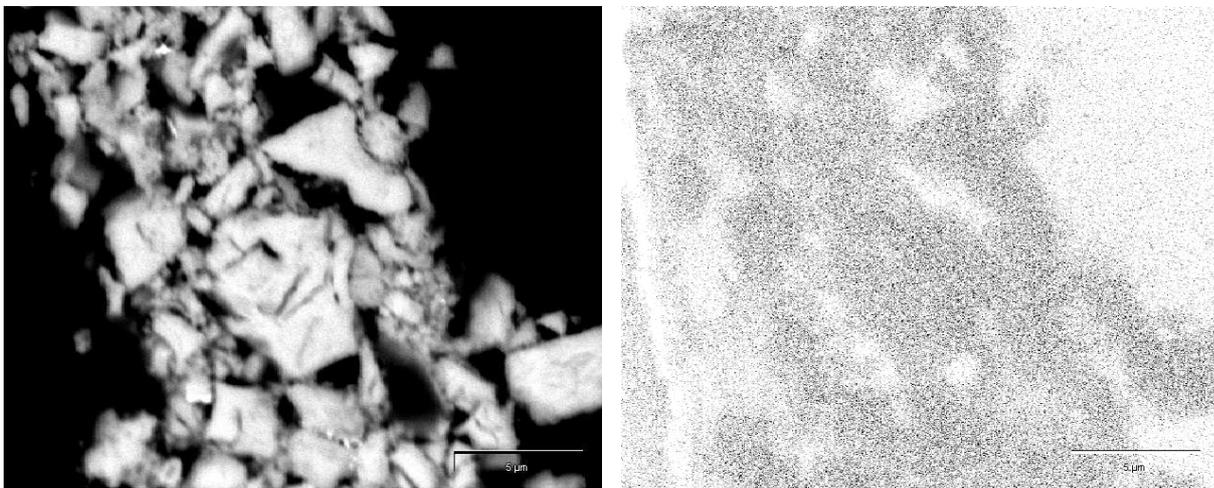


Abb. 5-22 Querschnitt durch einen CeO_2/Pt -Washcoat mit einer BET-Oberfläche von $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Die dargestellte Probe wurde 2 h bei 300°C sulfatiert. Das Bild links zeigt ein REM-Kontrastbild die Morphologie der Schicht. Das Bild rechts zeigt ein mittels EDX-Mapping generiertes Rasterbild der Schwefelverteilung. Dunkle Bildpunkte symbolisieren hohe Konzentrationen.

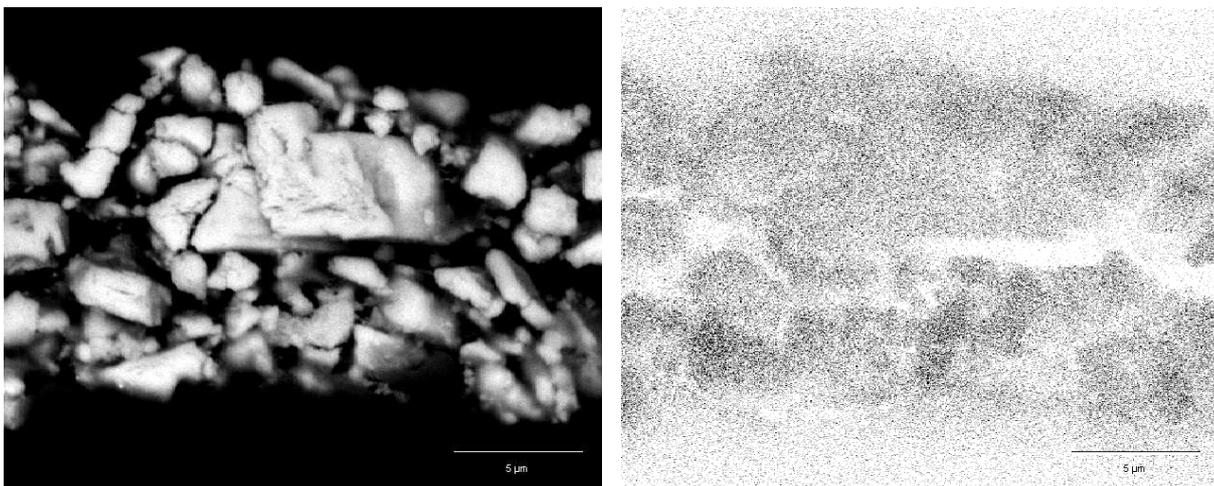


Abb. 5-23 Querschnitt durch einen CeO_2/Pt -Washcoat mit einer BET-Oberfläche von $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Die dargestellte Probe wurde 2 h bei 600°C sulfatiert. Das Bild links zeigt ein REM-Kontrastbild die Morphologie der Schicht. Das Bild rechts zeigt ein mittels EDX-Mapping generiertes Rasterbild der Schwefelverteilung. Dunkle Bildpunkte symbolisieren hohe Konzentrationen.

Diese Bilder zeigen jeweils links eine REM-Kontrastaufnahme des Querschnittes und rechts daneben ein EDX-Rasterbild der Schwefelverteilung des selben Ausschnittes. Für die EDX-Analysen auf Schwefel wurde die charakteristische Röntgenstrahlung bei 2.31 keV ausgewertet. In den EDX-Rasterbildern bedeuten dunklere Bildpunkte eine höhere Schwefelkonzentration. Eine quantitative Aussage ist mit dieser Methode nicht möglich. Es lassen sich aber qualitative Vergleiche anstellen und es lassen sich Aussagen über die lokale Verteilung des analysierten Elementes treffen.

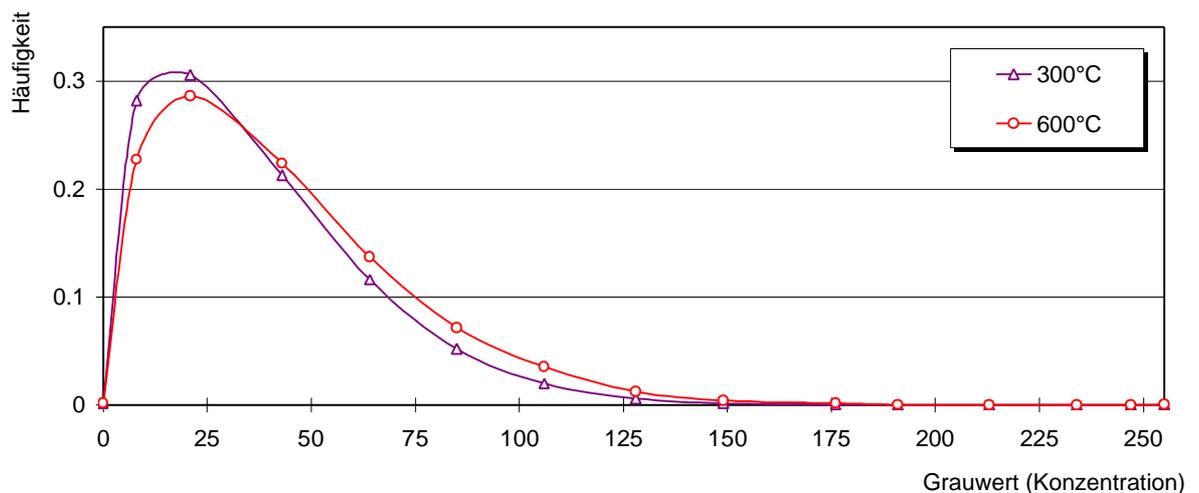


Abb. 5-24 Histogramme der EDX-Rasterbilder in Abb. 5-22 und Abb. 5-23. Die Histogramme bestätigen den subjektiven Eindruck höherer Sulfatkonzentration in der bei 600°C sulfatierten Probe.

Im vorliegenden Fall kann man in Abb. 5-24 – wie zu erwarten war – erkennen, dass der Washcoat nach Sulfatierung bei 600°C eine höhere Schwefelkonzentration aufweist als nach Sulfatierung bei 400°C. Obwohl die Auflösung der EDX-Rasterbilder relativ gering ist, lassen sich die Bereiche hoher Sulfatkonzentration gut mit der Position der CeO_2 -Körner im REM-Kontrastbild korrelieren. Bei beiden Proben sind keine Gradienten der Schwefelkonzentration über die Schichttiefe zu erkennen. Oben wurde aufgrund der offenen Kornzwischenräume nach der Sulfatierung die Vermutung angestellt, dass keine Behinderung der Diffusion in die tieferen Schichten des Washcoat stattfindet. Diese Vermutung wird nun durch die Ergebnisse der EDX-Rasterbilder gestützt.

5.3.3 Tiefenprofile

Die hier dargestellten Tiefenprofile wurden von den selben Proben erstellt, die in den Kapiteln 5.3.1 (S. 69) und 5.3.2 (S. 72) mittels REM und REM-EDX untersucht wurden. Es sind Cordieritplättchen, die mit niedrigoberflächigem CeO_2/Pt beschichtet und bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C mit 5000 ppm SO_2 sulfatiert worden sind. Sie wurden, wie unter

Kapitel 3.5 beschrieben, durch schichtweises Erodieren mit Argonionen und Analyse der freigelegten Oberfläche durch XPS erstellt. Diese Diagramme geben keine absoluten Konzentrationen wieder und stellen daher qualitative Vergleiche der bei verschiedenen Temperaturen behandelten Proben dar. Es muss weiterhin bedacht werden, dass die insgesamt abgetragene Schicht so dünn ist, dass nur eine Schicht der äußeren Partikel analysiert wird, nicht aber ein Querschnitt durch den Washcoat. Da aber in Abb. 5-22 und Abb. 5-23 gezeigt wurde, dass die Sulfatkonzentration über die Schichttiefe weitgehend konstant ist, können diese Profile für die ganze Washcoatschicht zu Grunde gelegt werden.

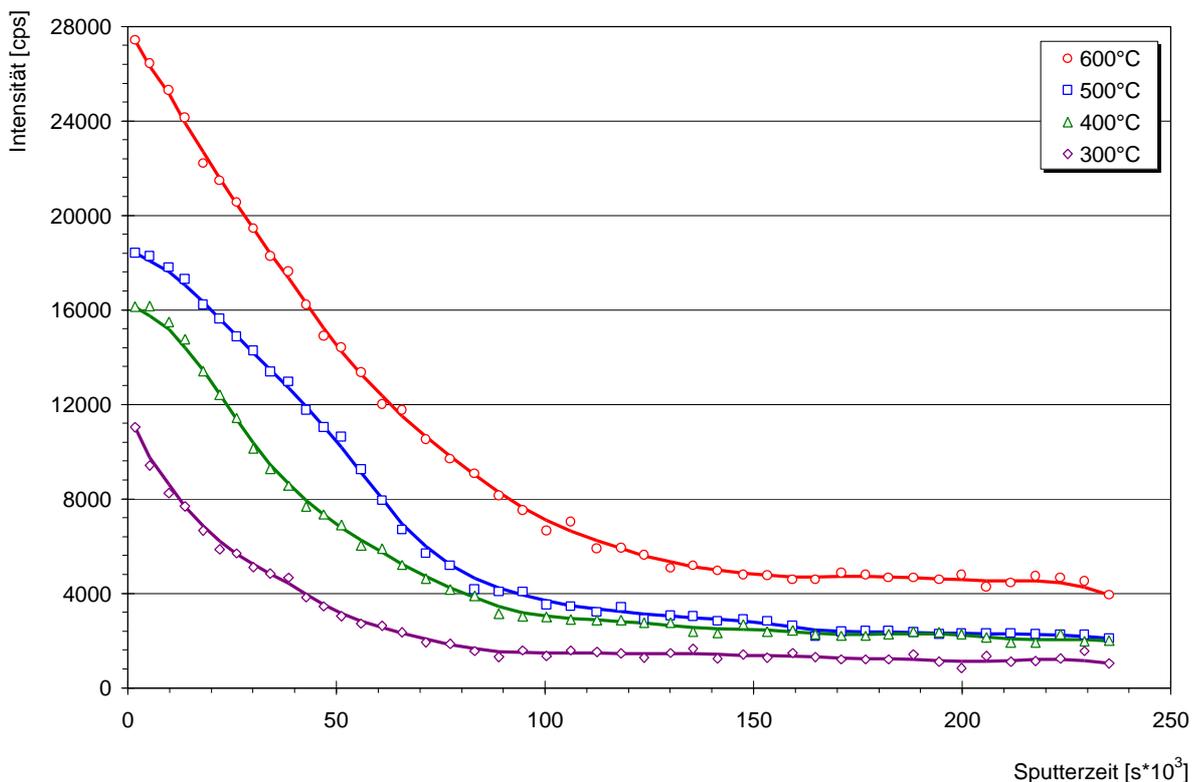


Abb. 5-25 Durch Erosion mit Argonionen und XPS gemessene Tiefenprofile der Schwefelkonzentration von vier Proben.

Bei der Analyse auf Schwefel wurde bei allen Proben in den ersten 50000 s Sputterzeit ausschließlich Sulfatschwefel (168-169 eV) gefunden. In tieferen Schichten wurde bei Bindungsenergien von 167 eV bzw. 161-162 eV auch Sulfit- und Sulfidschwefel in geringerer Konzentration gefunden. Dies kann unter anderem durch einen ioneninduzierten Reduktionseffekt beim Sputtern verursacht werden. In Abb. 5-25 sind die ermittelten Schwefelmengen als Summe aller bestimmten Schwefelspezies gegen die Sputterzeit aufgetragen. Es ist bei allen Proben eine hohe Schwefelkonzentration an der Oberfläche zu finden, die mit der Sputtertiefe abnimmt und gegen eine nahezu konstante geringe Konzentration läuft. Die bei höherer Temperatur sulfatierten Proben weisen höhere Schwefelkonzentrationen auf als solche die bei

niedrigeren Temperaturen sulfatiert wurden. Dies stimmt mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analysen überein. Es ist auch zu erkennen, dass die Sulfate bei höheren Temperaturen eine größere Eindringtiefe erreichen als bei niedrigeren Temperaturen.

Die Platinanalyse hat ergeben, dass Platin im Bereich der obersten Atomlagen in Richtung Pt(2), also PtO, anoxidiert wurde. Nach dem Abtragen der Oberfläche werden auch reduzierte, nahezu metallische Zustände gefunden, aber es bleiben auch in tieferen Schichten anoxidierte Anteile übrig. Es liegen also neben nahezu reduziertem, metallischen Platin stets in hohem Ausmaß Anteile von unstöchiometrischem PtO_x (x<1) vor. Als Referenz für metallisches Platin wurde 70.9-71.2 eV verwendet, für PtO 73-74 eV und für PtO₂ 75.0 eV.

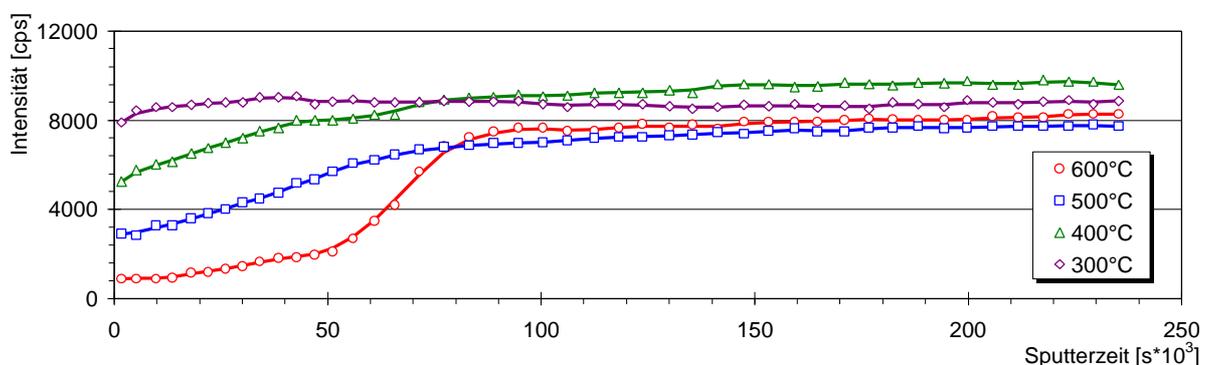


Abb. 5-26 Durch Erosion mit Argonionen und XPS gemessene Tiefenprofile der Platinkonzentration von vier Proben.

Das Tiefenprofil für Platin ist in Abb. 5-26 gezeigt. Man kann bei allen Proben, die bei Temperaturen ab 400°C sulfatiert wurden, eine Abnahme der Platinkonzentration in den oberen Schichten beobachten. Diese Abnahme ist um so stärker, je höher die Sulfatierungstemperatur war. Die bei 600°C sulfatierte Probe zeigt bis zu einer Sputterzeit von etwa 50000 s eine Platinkonzentration nahe Null, die dann aber steil ansteigt. Nach 75000 s Sputterzeit zeigen die Tiefenprofile für alle Proben den gleichen Verlauf.

Eine solche Verringerung der Platinkonzentration an der Oberfläche, wie sie in Abb. 5-26 gezeigt wird, könnte mehrere Ursachen haben. Es besteht die Möglichkeit, dass das Platin aus dem Washcoat ausgetragen wurde, dies wird jedoch als unwahrscheinlich angesehen, da die höchste erreichte Temperatur 600°C ist. Eine Migration der Platinpartikel kommt ebenfalls in Betracht. Allerdings ist dies ein thermischer Effekt, der innerhalb der gesamten Schicht auftreten sollte und nicht nur an der Oberfläche. Wahrscheinlicher ist, dass die Platinpartikel vom an der Oberfläche entstehenden Cersulfat eingeschlossen worden sind und so vor der XPS-Messung maskiert wurden. In diesem Fall bewirkt eine zunehmende Sulfatierung eine Verkleinerung der freien Platinoberfläche, die die Oxidation des Schwefeldioxids katalysiert.

5.4 Modellmäßige Beschreibung der Sulfatierung

Um zu überprüfen, ob das experimentell ermittelte Umsatz-Zeit-Verhalten sich durch das Shrinking Core Modell ausdrücken lässt, kann man die Messdaten grafisch nach der Funktion des Shrinking Core Modells auftragen (Gl. 2-18). Trifft das Modell zu, dann muss diese Auftragung eine Gerade ergeben deren Steigung den effektiven Diffusionskoeffizienten und den Partikelradius enthält (Gl. 5-8).

$$\text{Steigung} = \frac{n_1}{n_2} \frac{r r_0^2}{6D_{1,eff} c_0} \quad \text{Gl. 5-5}$$

Zu Beginn der Reaktion ist die Oberfläche frei und es muss so lange keine Diffusion durch eine poröse Deckschicht erfolgen bis sich auf der gesamten Oberfläche eine durchgehende Sulfatschicht gebildet hat. In diesem Bereich ist die Diffusion durch die Produktschicht von untergeordneter Bedeutung und das System wird durch den äußeren Stofftransport limitiert. Dies führt zu einem linearen Anstieg der Umsatzkurve, deren Steigung dem Diffusionskoeffizienten von SO_2 in der Gasphase proportional ist.

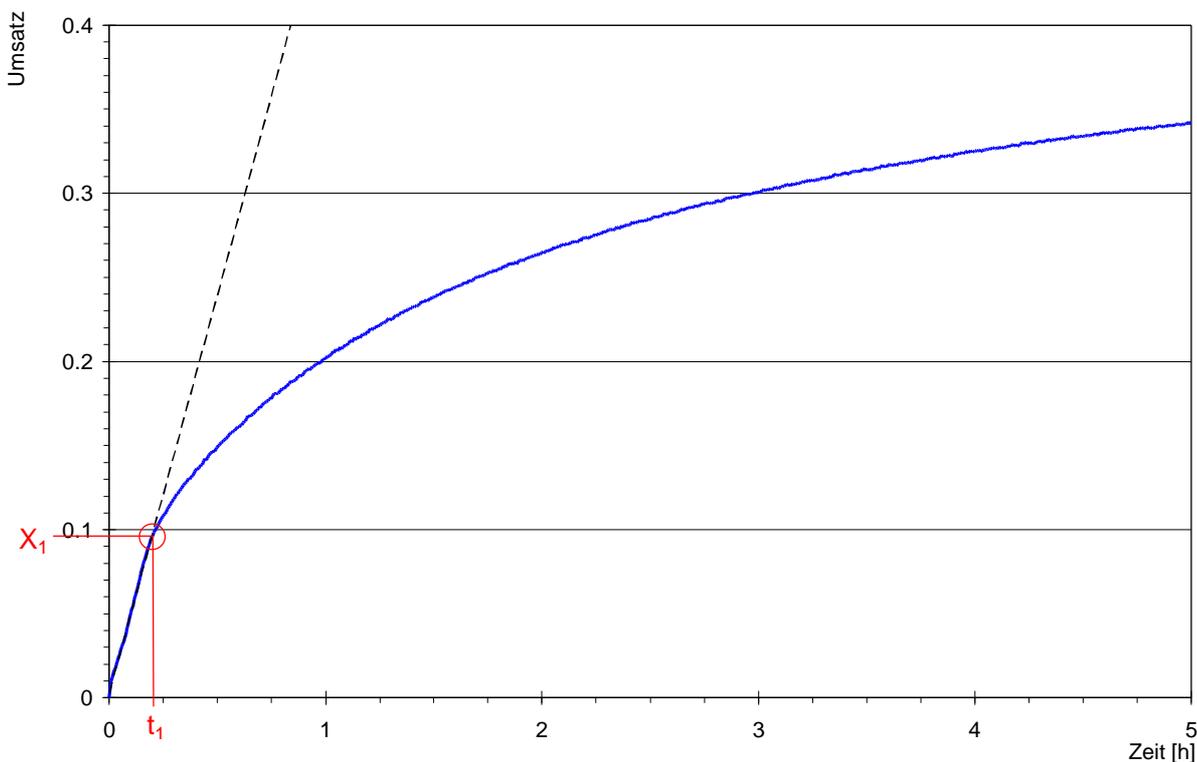


Abb. 5-27 Darstellung des Umsatzes bei der Sulfatierung von CeO_2/Pt bei 600°C mit 5000 ppm SO_2 . Von Beginn der Reaktion bis zu einer Zeit t_1 folgt der Umsatz einer linearen Funktion

Weil das Shrinking Core Modell in diesem Bereich linearer Umsatzänderung nicht gültig ist, kann es erst nach der Zeit t_1 auf die Messdaten angewendet werden. Zu diesem Zeitpunkt ist bereits ein Umsatz X_1 erreicht worden (s. Abb. 5-27). Damit ergibt sich aus Gl. 2-18:

$$t = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{r}{6D_1^{\text{eff}} \cdot c_0} \cdot r_0^2 \cdot [3[(1-X_1)^{2/3} - (1-X)^{2/3}] + 2[X_1 - X]] + t_1 \quad \text{Gl. 5-6}$$

$$f(X) = 3[(1-X_1)^{2/3} - (1-X)^{2/3}] + 2[X_1 - X] \quad \text{Gl. 5-7}$$

Die bei der Sulfatierung von CeO_2 mit kleiner BET-Oberfläche experimentell ermittelten Umsätze (siehe Abb. 5-7) wurden in Abb. 5-28 als Funktion $f(X)$ gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Steigung dieser Kurven bei längeren Reaktionszeiten abnimmt. Weil deren Steigung die Zeitkonstante des Shrinking Core Modells - und damit D_1^{eff} - enthält, kann man die effektiven Diffusionskoeffizienten aus diesen Kurven ermitteln.

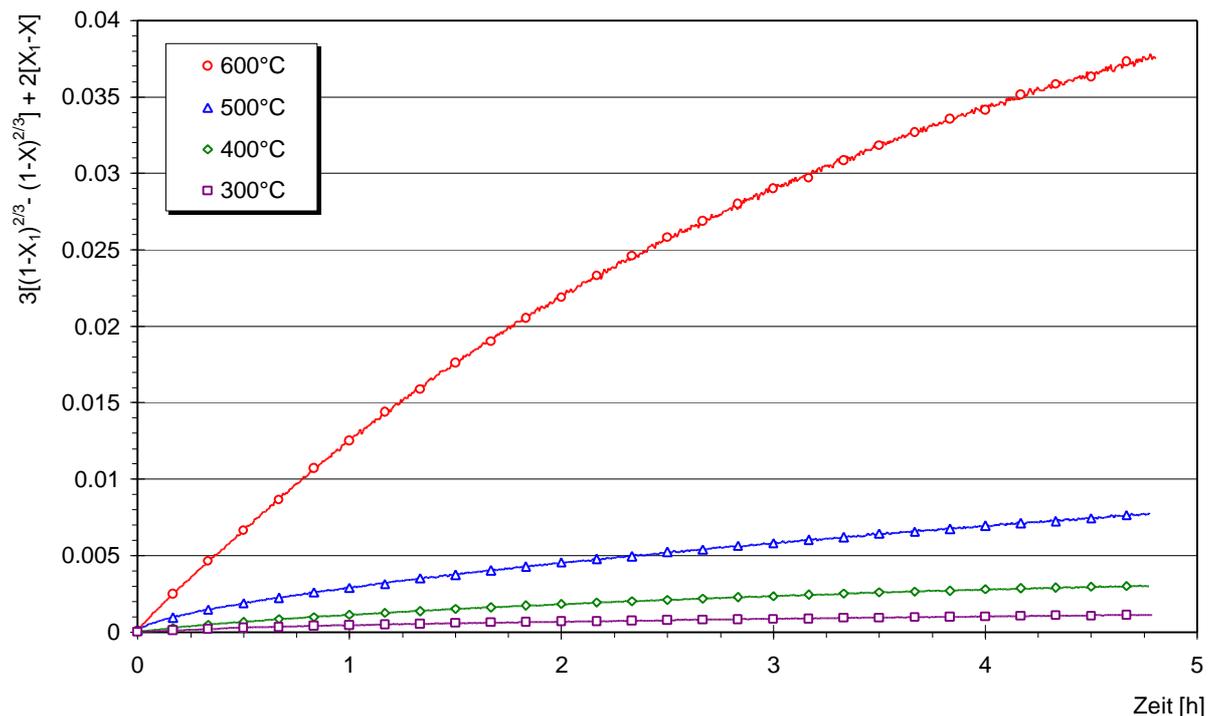


Abb. 5-28 Auswertung der bei der Sulfatierung gewonnenen Messwerte nach dem Shrinking Core Modell.

Nach Glättung der Kurven in Abb. 5-28 konnte aus ihren Steigungen die effektiven Diffusionskoeffizienten berechnet werden, die unter Annahme des Shrinking Core Modells gelten. Abb. 5-29 zeigt die errechneten Diffusionskoeffizienten unter Annahme der Konstanz von SO_2 -Konzentration c_0 , Partikelradius r_0 und molarer Dichte ρ . Ihre Größenordnung liegt mit $1.2 \cdot 10^{-12}$ bis $1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ im Bereich, in der Diffusionskoeffizienten für Feststoffdiffusion

zu erwarten sind. Durch die Krümmung der Kurven in Abb. 5-28 ergibt sich für die daraus abgeleiteten effektiven Diffusionskoeffizienten, dass sie nicht konstant sein können, sondern mit fortschreitender Reaktionszeit immer geringere Werte annehmen müssen. Zur besseren Übersicht werden die in Abb. 5-29 dargestellten Diffusionskoeffizienten in Tabelle 5-4 zusammengefasst.

T [°C]	D_{eff}			
	min.	max.	mittel	max./min.
300	$1.167 \cdot 10^{-12}$	$4.064 \cdot 10^{-12}$	$1.868 \cdot 10^{-12}$	3.484
400	$2.633 \cdot 10^{-12}$	$1.013 \cdot 10^{-11}$	$5.174 \cdot 10^{-12}$	3.846
500	$9.656 \cdot 10^{-12}$	$2.357 \cdot 10^{-11}$	$1.299 \cdot 10^{-11}$	2.441
600	$3.246 \cdot 10^{-11}$	$1.150 \cdot 10^{-10}$	$6.726 \cdot 10^{-11}$	3.541

Tabelle 5-4 Zusammenfassung der Maxima, Minima und Mittelwerte der in Abb. 5-29 dargestellten effektiven Diffusionskoeffizienten. Außerdem ist des Verhältnis von Maximum zu Minimum angegeben.

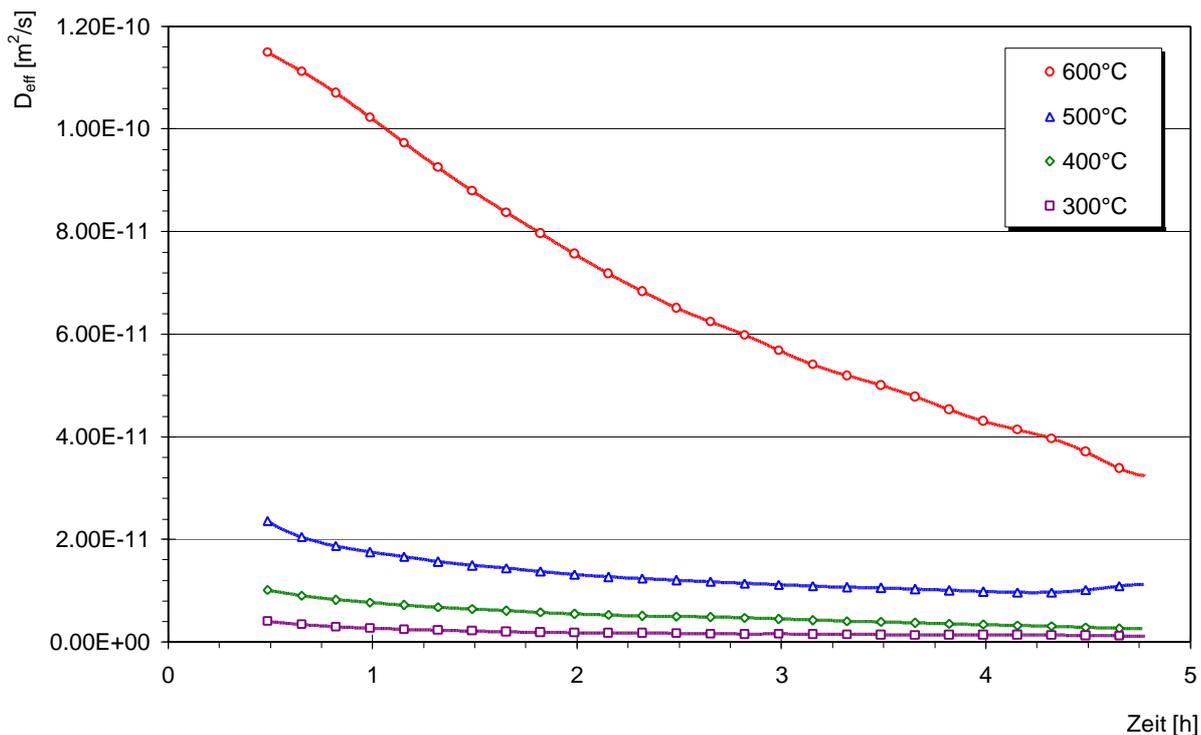


Abb. 5-29 Darstellung der Zeitabhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten bei Auswertung nach dem Shrinking Core Modell.

Die Erhöhung der effektiven Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur entspricht der Erwartung. Allerdings ergibt die direkte Anwendung des Shrinking Core Modells auf die experimentell ermittelten Daten, dass sich die effektiven Diffusionskoeffizienten während der Reaktionszeit um etwa Faktor drei verringern müssten um dem Experiment zu entsprechen. unter Kapitel 5.3.1 wurde anhand von REM Untersuchungen gezeigt, dass die Korn-

zwischenräume durch die Reaktion nicht signifikant verkleinert werden. Es kann also angenommen werden, dass kein Perkolationsproblem durch Verengung der Kornzwischenräume vorliegt. Es wurde an gleicher Stelle auch darauf hingewiesen, dass sich bei der Probe, die bei 600°C sulfatiert wurde eine mikrokristalline Deckschicht auf den Körnern ausgebildet hat. Obwohl jedes Korn in der Washcoatschicht für das Reaktionsgas zugänglich ist, erscheint es daher möglich, dass durch Bildung einer Sulfatschicht auf den Körnern eine Diffusionsbarriere in den Körnern selbst existiert.

5.5 Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf das Shrinking Core Modell

Das Shrinking Core Modell setzt eine uniforme Partikelgröße voraus. Diese Bedingung ist unter den realen Bedingungen in der Beschichtung eines Automobilkatalysators nicht erfüllt. Abb. 5-30 zeigt die Korngrößenverteilung einer Suspension des Cerdioxids mit kleiner BET-Oberfläche, die für die Beschichtung der Proben verwendet wurde (s. Kap. 4.2.2.2, S. 44). Die Korngrößenverteilung erstreckt sich von 0.05 μm bis 6.6 μm und weist ein Maximum bei 1.845 μm auf. Das arithmetische Mittel der Korngrößenverteilung ist 1.6177 μm , das quadratische Mittel bei 1.9138 μm .

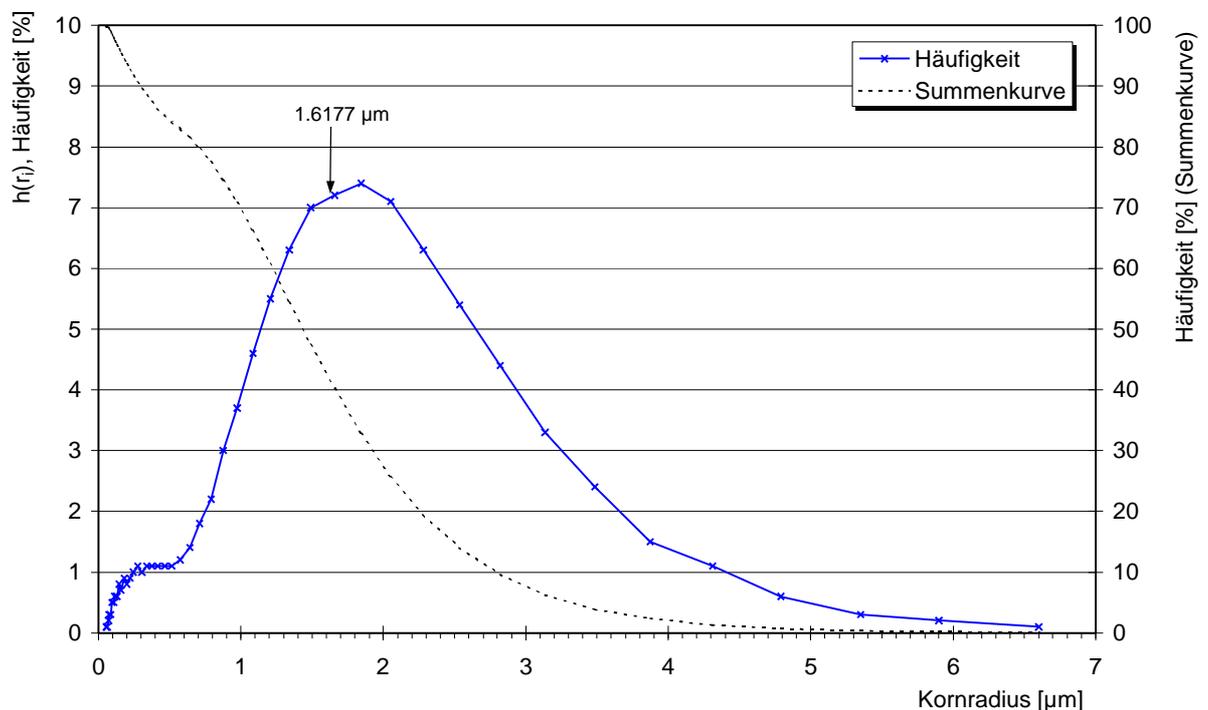


Abb. 5-30 Korngrößenverteilung $h(r_i)$ des Cerdioxids mit geringer BET-Oberfläche. Das arithmetische Mittel der Korngröße ist 1.6177 μm .

Streng betrachtet muss man zwischen dieser gemessenen Korngrößenverteilung und der Partikelgrößenverteilung unterscheiden, weil Messverfahren auf Basis von Laserlichtstreuung

immer auch Agglomerate mehrerer Partikel als einzelne, größere Körner erfassen. Tatsächlich wird der Anteil der kleinen Partikel in der Partikelgrößenverteilung daher größer sein als aus der Korngrößenmessung ersichtlich ist. Da messtechnisch nur die Korngrößen zugänglich sind, nicht aber die Partikelgrößen und jede Korrektur willkürlich wäre, wird mit der gemessenen Korngrößenverteilung zunächst unverändert gearbeitet. Der zu erwartende Effekt, eine Abflachung der Umsatz-Zeit Kurve, wird rechnerisch dadurch geringer gewichtet, das Prinzip bleibt jedoch gleich.

Die Abweichung von der Annahme einer einzigen Partikelgröße muss eine Abweichung des Umsatz-Zeit-Verhaltens im Shrinking Core Modell zur Folge haben. Kleine Partikel haben ein größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und werden schneller umgesetzt als größere. Auch muss berücksichtigt werden, dass kleine Partikel innerhalb der Dauer eines Experimentes vollständig durchreagieren, während größere Partikel zum selben Zeitpunkt noch einen reaktiven Kern aufweisen (s. Abb. 5-31). Dadurch werden die kleinen Partikel durch die Reaktion aus dem Reaktionsgeschehen entfernt, sodass die Partikelgrößenverteilung variabel wird und der mittlere Durchmesser der verbleibenden reaktionsfähigen Partikel erhöht wird.

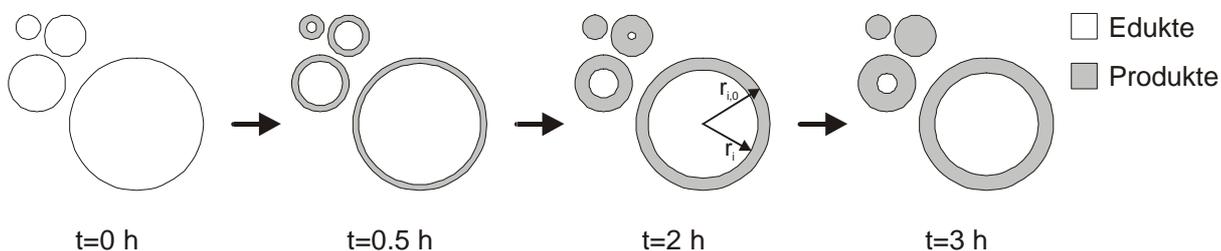


Abb. 5-31 Nach dem Shrinking Core Modell bildet sich bei der Reaktion eine Produktschicht aus, deren Dicke mit der Reaktionsdauer zunimmt und von der Partikelgröße abhängig ist. Es ist exemplarisch die Reaktion von vier Partikeln bei 500°C dargestellt. Die Radien betragen 0,095, 0,16, 0,22 und 0,52 μm , es wurde ein effektiver Diffusionskoeffizient von $4 \cdot 10^{-11}$ angenommen. Kleine Partikel reagieren während der Dauer der Experimente vollständig.

Aus der Partikelgrößenverteilung ist direkt nur die Häufigkeit des Vorkommens mehrerer Korngrößen ersichtlich. Mit einigen Annahmen kann man aus der Verteilung die Anzahl der in der Probe vorhandenen Partikel berechnen und aufschlüsseln wie viele Partikel jeder Größe in der Probe vorliegen.

Es werden folgende Annahmen gemacht:

- alle Partikel sind sphärisch,
- das Volumen der Probe ist bekannt,
- die Partikelgrößenverteilung erfasst alle Partikel.

Das Gesamtvolumen der Probe V_{ges} ergibt sich aus der spezifischen Dichte des Materials und der auf die Probe aufgetragenen Masse. Mit A_i als der Anzahl der Partikel der Größe r_i und deren Volumen V_i gilt nach Gl. 5-8:

$$V_{ges} = \sum_i A_i \cdot V_i \quad \text{Gl. 5-8}$$

Die Anzahl der Partikel einer bestimmten Größe ergibt sich mit der Häufigkeit von deren Vorkommen $h(r_i)$ nach Gl. 5-9.

$$A_i = A_{ges} \cdot h(r_i) \quad \text{Gl. 5-9}$$

Mit Gl. 5-10 lässt sich daher A_{ges} berechnen und dadurch ist auch jedes beliebige A_i bestimmbar.

$$V_{ges} = A_{ges} \cdot \sum_i h(r_i) \cdot V_i, \quad \text{Gl. 5-10}$$

Mit der Kenntnis aller A_i und r_i lässt sich für jede Partikelgröße deren Anteil am Gesamtumsatz zu jeder Zeit berechnen. Dieser ergibt sich als Verhältnis des umgesetzten Volumens aller Partikel dieser Größe zum Gesamtvolumen der Probe. Der messbare Gesamtumsatz X_{ges} ergibt sich aus der Summe über alle X_i .

$$X_i = \frac{\frac{4}{3} \rho (r_{i,0}^3 - r_i^3) \cdot A_i}{V_{ges}} \quad \text{Gl. 5-11}$$

Bei der Suche nach einer analytischen Lösung für die Abhängigkeit von der Partikelgrößenverteilung begegnet man mehreren Problemen. Zum einen muss berücksichtigt werden, dass alle unterschiedlich großen Partikel gleichzeitig reagieren und jede Partikelgröße ihr eigenes Umsatzmaximum hat. Es muss sichergestellt sein, dass jede Partikelgröße nur bis zum Zeitpunkt des Erreichens ihres eigenen Umsatzmaximums an der Zunahme des Gesamtumsatzes beteiligt ist und danach lediglich als Konstante in den Umsatz einfließt. Für die Berechnung eines Gesamtumsatzes ist weiterhin problematisch, dass sich die Gleichung des Shrinking Core Modells (Gl. 2-18) nach der Zeit, aber nicht nach dem Umsatz bzw. dem Abstand der Reaktionsfront vom Kornmittelpunkt auflösen lässt.

Um die Einzelumsätze X_i zum Gesamtumsatz zu addieren zu können, müssen alle X_i für die selbe Reaktionszeit vorliegen. Daher wurde ein Programm geschrieben, das die Radien der Reaktionsfront an vorgegebene Reaktionszeiten anpasst. Als Randbedingung muss gelten:

- $r_i \geq 0$
- $r_i \leq r_{i,0}$.
- Der Abstand der Reaktionsfront vom Kornmittelpunkt r_i wird für alle Partikelradien $r_{i,0}$ so angepasst, dass die nach dem Shrinking Core Modell berechnete Zeit einer gemeinsamen Vorgabe entspricht. Dies wird für jede Partikelgröße mit einigen hundert Werten durchgeführt. Mit den so erhaltenen r_i lässt sich der Teilumsatz für jede Partikelgröße nach Gl. 5-11 berechnen und für jeden beliebigen Zeitpunkt zu einem Gesamtumsatz summieren.

Die aus den Berechnungen resultierenden Teilumsätze sind in Abb. 5-32 dargestellt, es wurde ein effektiver Diffusionskoeffizient von $4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ angenommen, da der errechnete Gesamtumsatz dann in der selben Größenordnung liegt, wie bei den Experimenten beobachtet wurde. Jede einzelne Kurve repräsentiert den zeitlichen Verlauf des anteiligen Umsatzes aller Partikel mit einem bestimmten Radius. Es ist zu erkennen, dass der Gesamtumsatz hauptsächlich von etwa ein Drittel der 48 betrachteten Partikelgrößen getragen wird, die durch die Häufigkeit ihres Vorkommens und ihre Volumina einem großen Anteil am Volumen der gesamten Probe haben.

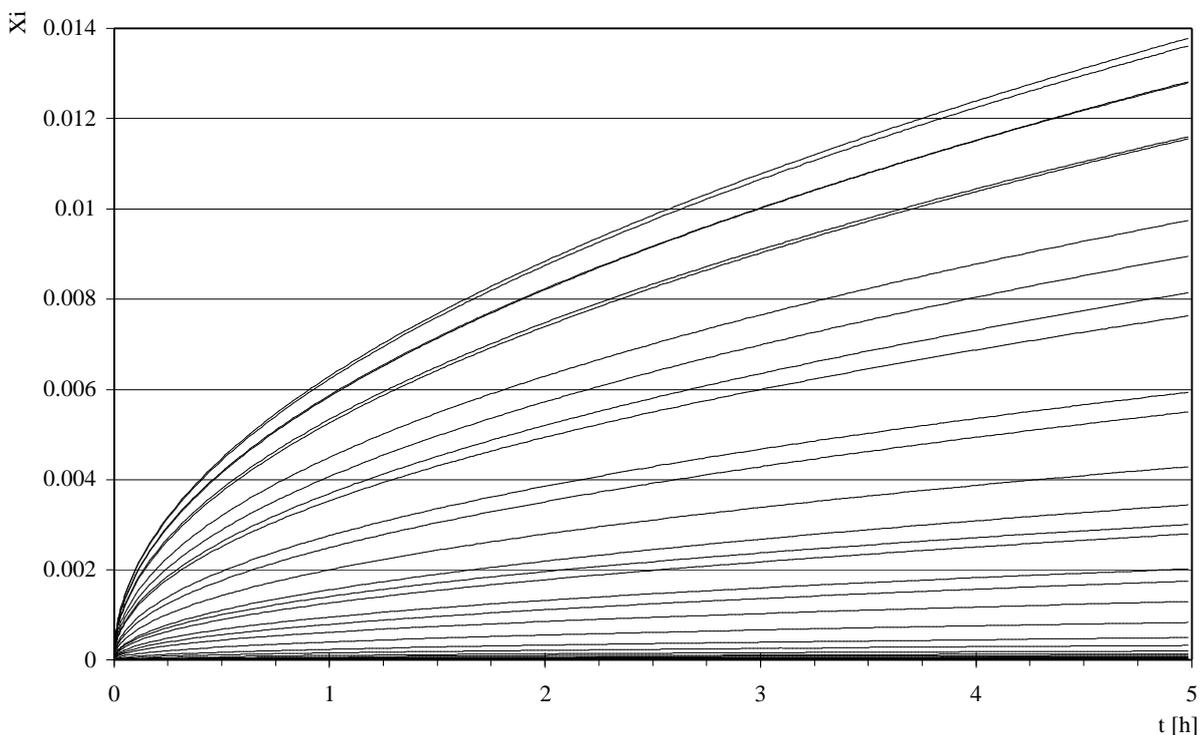


Abb. 5-32 Darstellung des Umsatz-Zeit-Verhaltens für jede Partikelgröße aus der ermittelten Partikelgrößenverteilung (s. Abb. 5-30). In die hier dargestellten Umsätze wurde die Partikelhäufigkeit einbezogen, sodass die Kurven den Anteil jeder Partikelgröße am Gesamtumsatz wiedergeben.

Jede einzelne Kurve zeigt den Verlauf des Shrinking Core Modells bis zu dem Umsatzgrad, den diese Partikelgröße bis zu diesem Zeitpunkt erreichen kann. Kleinere Partikel haben zum

gleichen Zeitpunkt einen höheren Umsatzgrad erreicht und ihre Umsatzkurven verlaufen daher weniger steil als die größerer Partikel. In Abb. 5-32 ist ein kleinerer Ausschnitt aus Abb. 5-33 dargestellt um die Umsatz-Zeit-Kurven der kleinsten Partikel unterscheiden zu können. In diesem Diagramm ist zu erkennen, dass kleine Partikel innerhalb der Dauer des Experimentes vollständig umgesetzt werden und deren Umsatz danach lediglich als Konstante in den Gesamtumsatz der Probe eingeht.

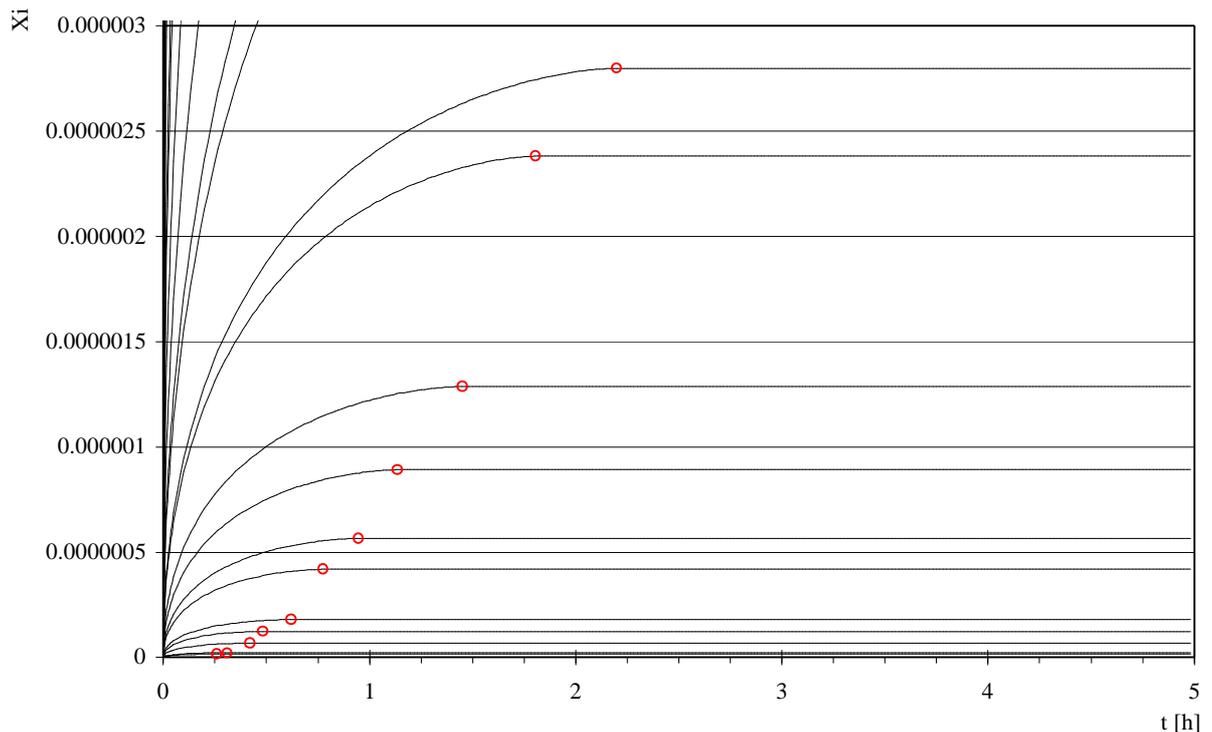


Abb. 5-33 Darstellung des Umsatz-Zeit-Verhaltens für jede Partikelgröße aus der ermittelten Partikelgrößenverteilung. Der Bereich geringer Umsätze wurde vergrößert dargestellt, um die Umsatzkurven kleiner Partikel von $0,055 \mu\text{m}$ bis $0,16 \mu\text{m}$ Radius besser darstellen zu können. Im Diagramm ist auf jeder Kurve der Zeitpunkt markiert an dem Partikel dieser Größe vollständig umgesetzt sind.

Das Einführen einer realen Partikelgrößenverteilung in das Shrinking Core Modell führt zu einer Veränderung der Umsatzkurve im Vergleich zu einer Kurve, die unter Verwendung des mittleren Partikeldurchmessers berechnet wurde. In Abb. 5-34 sind die Kurven dargestellt, die mit und ohne den Einfluss der Partikelgrößenverteilung berechnet wurden; der effektive Diffusionskoeffizient beträgt jeweils $4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Die Umsatzkurve, bei der die Partikelgrößenverteilung berücksichtigt wurde weist eine viel geringere Steigung auf als die, die mit einem einzelnen, mittleren Partikelradius von $1,677 \mu\text{m}$ berechnet wurde. Die Umsatzkurve des Shrinking Core Modells, die unter Verwendung des mittleren Radius berechnet wurde, lässt sich für den dargestellten Fall durch Multiplikation des mittleren Partikelradius mit einem konstanten Faktor weitgehend an die Kurve anpassen,

die durch die Partikelgrößenverteilung modifiziert ist. Der Partikelradius dieser angepassten Kurve beträgt $2.818 \mu\text{m}$. Dieser Effekt kann durch das Vorliegen einer breiten Partikelgrößenverteilung erklärt werden, weil die größeren Partikel entsprechend stärker zum Gesamtumsatz beitragen. Aufgrund dieser Anpassung könnte man für jede beliebige Partikelgrößenverteilung einen effektiven mittleren Radius angeben.

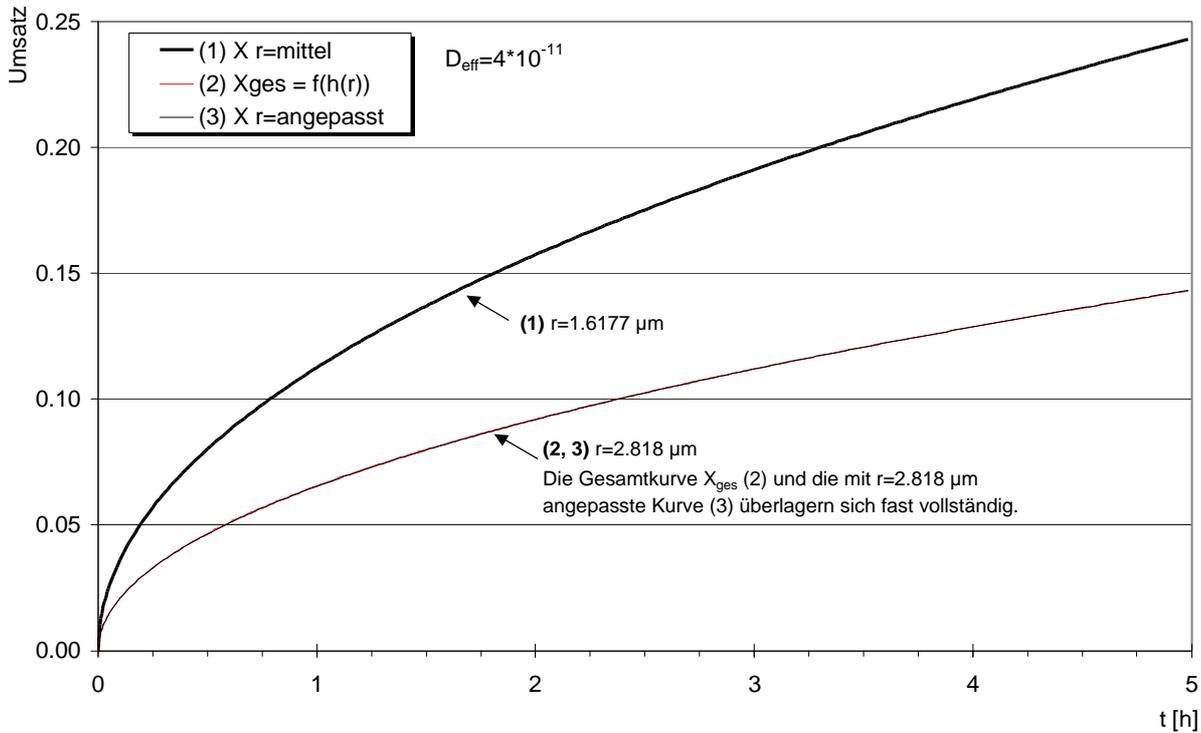


Abb. 5-34 1) Auftragung des Umsatz-Zeit-Verhaltens bei Annahme des mittleren Radius ($r_0 = 1.677 \mu\text{m}$). 2) Abweichung von Kurve 1 durch Einführen der Partikelgrößenverteilung. 3) Anpassung des Radius bringt die beiden Varianten des Modells nahezu zur Deckung.

Eine solche Anpassung ist aber nur möglich, wenn der effektive Diffusionskoeffizient hinreichend klein ist und die Partikel hinreichend groß sind. Im obigen Beispiel reagieren bei einer Reaktionsdauer von 5 Stunden alle Partikel bis zu einem Radius $r_0 = 0.22 \mu\text{m}$ bis zum Zentrum durch. Bei der vorliegenden Partikelgrößenverteilung betrifft das 7.30% aller Partikel in der Probe, die aufgrund ihrer geringen Größe und der geringen Häufigkeit ihres Auftretens aber nur 0.002948% der Stoffmenge ausmachen. Die Partikel, die während der 5 Stunden des Experimentes vollständig umgesetzt werden, machen einen sehr geringen Anteil der Probenmenge aus. Daher ist die errechnete Abflachung der Kurve im Vergleich zum einfachen Shrinking Core Modell gering.

Abb. 5-35 zeigt die Abhängigkeit der Umsatzkurven vom effektiven Diffusionskoeffizienten mit und ohne Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung. Es ist einfach zu erkennen, dass die Kurven schneller hohe Umsätze erreichen müssen, wenn der effektive Diffusions-

koeffizient in den Berechnungen größer gewählt wird. Bei effektiven Diffusionskoeffizienten bis $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lässt sich das einfache Shrinking Core Modell sehr gut durch einen effektiven Partikelradius an die Kurven des Modells mit Partikelgrößenverteilung anpassen. Bei einem effektiven Diffusionskoeffizienten von $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lassen sich die nach dem Modell berechneten Kurven noch mit geringer Abweichung anpassen. Darüber werden die Abweichungen des einfachen Shrinking Core Modells von dem Modell mit Partikelgrößenverteilung so stark, dass eine Anpassung wenig sinnvoll erscheint. Je höher der effektive Diffusionskoeffizient ist desto höher ist der Anteil der Partikel, der innerhalb der Dauer des Experimentes vollständig umgesetzt wird. Dadurch steigt der Umsatz zu Reaktionsbeginn überproportional stark an und die Kurve wird steiler. Die verbleibenden größeren Partikel werden aufgrund der sich bildenden dicken Produktschichten viel langsamer umgesetzt, sodass der Kurvenverlauf flacher wird. Es findet gewissermaßen eine Vergrößerung des mittleren Radius der reaktiven Partikel während der Reaktion statt.

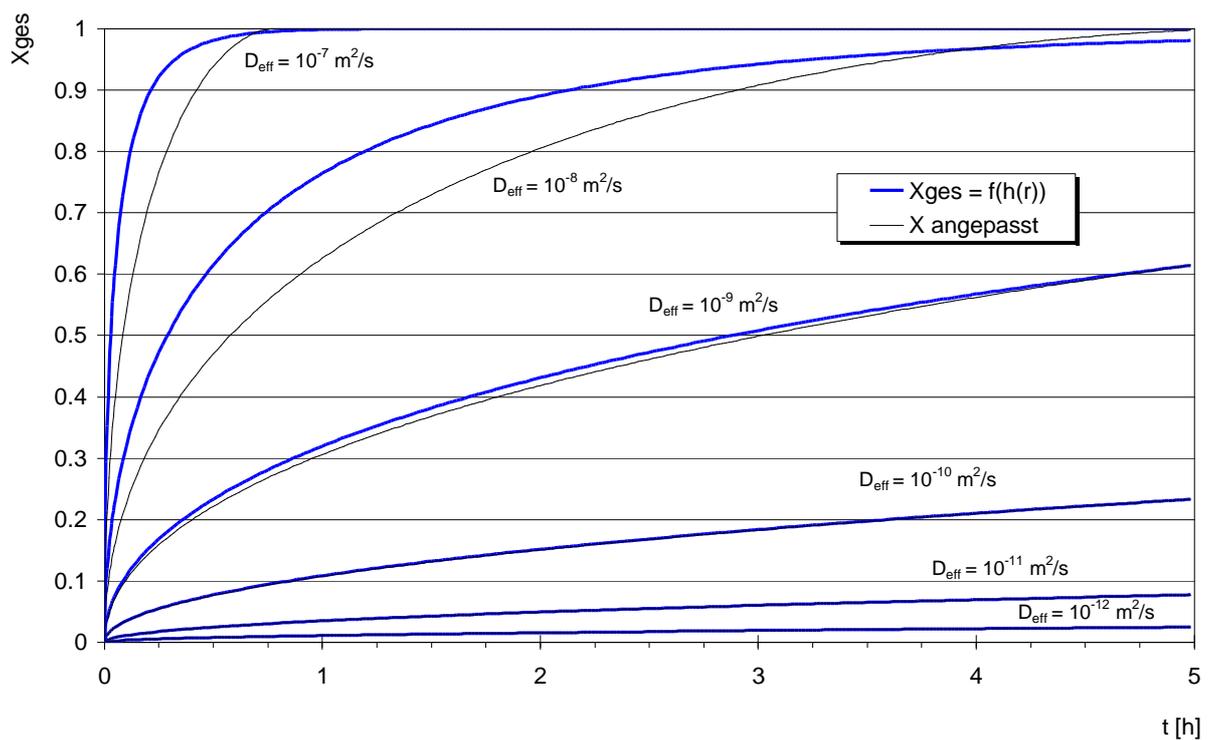


Abb. 5-35 Auftragung der Umsatzkurven in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene effektive Diffusionskoeffizienten. Bei den breit gezeichneten Linien wurde die Partikelgrößenverteilung berücksichtigt, bei den dünnen Linien wurde ein angepasster, mittlerer Partikelradius verwendet.

Interessanterweise sind die Kurvenverläufe in Abb. 5-35 bei großen effektiven Diffusionskoeffizienten dem Verlauf experimentell ermittelten Umsatzkurven der Sulfatierung sehr ähnlich; lediglich die vom Modell vorhergesagten Umsätze sind zu hoch. Es erscheint wenig sinnvoll, die Kurven durch Erhöhung der effektiven Diffusionskoeffizienten anzupassen, da

dafür Diffusionskoeffizienten von ca. $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ erforderlich wären. Oben wurde erklärt, dass die Messmethode mit der die Partikelgrößenverteilung bestimmt wurde streng genommen nur eine Korngrößenverteilung misst. Da große Körner meist aus mehreren kleineren Partikeln zusammengesetzt sind, bedeutet das, dass der Anteil der kleinen Partikel höher ist als gemessen wurde. Ein größerer Anteil an kleinen Partikeln hätte rechnerisch genau den gleichen Effekt wie die oben dargestellte Erhöhung des effektiven Diffusionskoeffizienten.

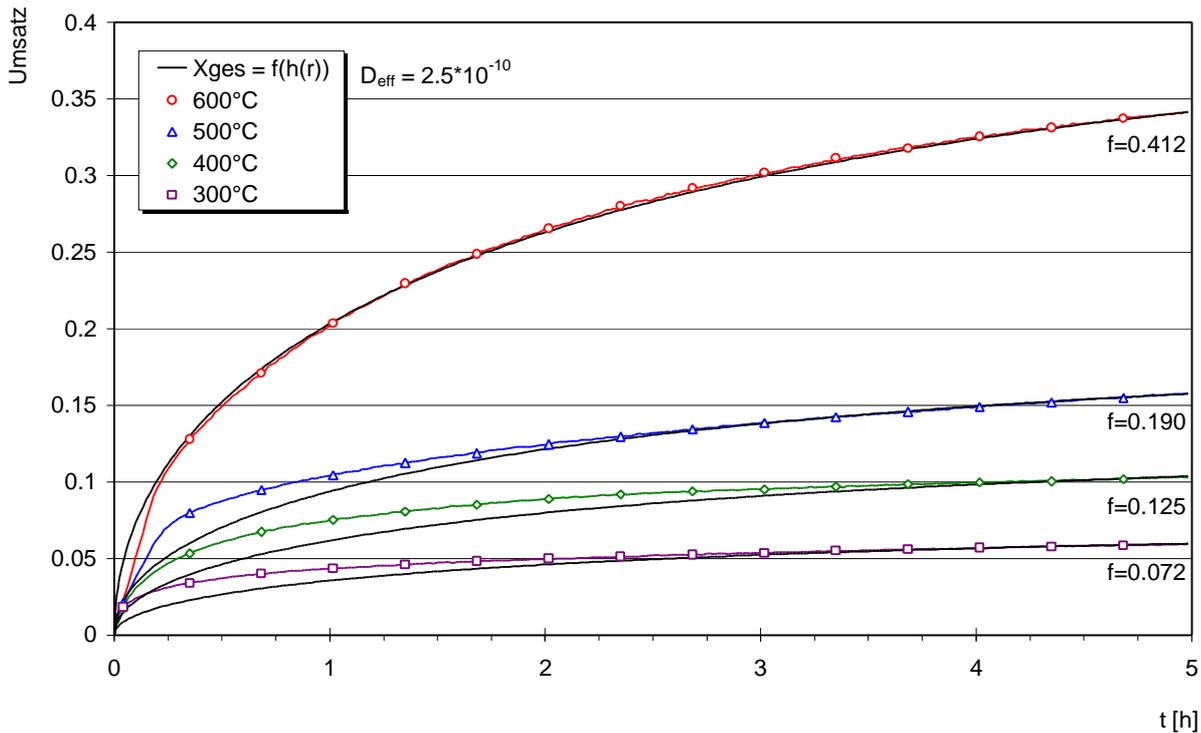


Abb. 5-36 Anpassung des Shrinking Core Modells an die experimentell ermittelten Umsatzkurven. Es wurde CeO_2/Pt mit einer BET-Oberfläche von $9.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sulfatiert.

In Abb. 5-36 sind die Umsatzkurven der Sulfatierung von CeO_2/Pt mit einer BET-Oberfläche von $9.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei Temperaturen von 300 bis 600°C dargestellt. Die experimentell ermittelten Kurven sind von durchgezogenen Kurven (ohne Symbol) überlagert. Diese zeigen die Anpassung des Shrinking Core Modells mittels der Partikelgrößenverteilung an die gemessenen Umsätze. Für diese Berechnungen wurde ein konstanter, niedriger effektiver Diffusionskoeffizient von $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ angenommen. Statt den effektiven Diffusionskoeffizienten zu erhöhen, wurde diesmal die Partikelgrößenverteilung modifiziert. Ausgehend von der oben geäußerten Annahme, der Anteil kleiner Partikel sollte in Wirklichkeit größer sein, wurden alle Partikelradien mit dem Faktor 0.3 multipliziert. Die berechneten Gesamtumsatzkurven wurden zudem mit einem Faktor f multipliziert, der den maximal erreichbaren Umsatz begrenzt.

Die berechneten Kurven beschreiben die experimentell ermittelten Kurven mit unterschiedlich hoher Genauigkeit. Für die Sulfatierung bei 600°C stimmt die nach dem Modell berechnete Kurve sehr genau mit der experimentell ermittelten Kurve überein. Die übrigen Kurven haben zu Beginn deutlich niedrigere Steigungen als die gemessenen Kurven, sodass das Modell in diesem Bereich keine korrekten Angaben machen kann. Im späteren Kurvenverlauf passen sich die berechneten Kurven den gemessenen an. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass bei der Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung der anfängliche durch Stoffübergang bestimmte lineare Umsatzanstieg nicht berücksichtigt werden konnte.

6 Desulfatierung von Modellsystemen

Für die Desulfatierung wurden die selben Proben verwendet, deren Sulfatierung in Kapitel 5 beschrieben wurde. Dadurch stehen gut charakterisierte Proben als Ausgangsmaterial zur Verfügung und Sulfatierung und Desulfatierung können jeweils der selben Probe zugeordnet werden. Zum Vergleich wurde kristallines Cersulfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) unter ähnlichen Bedingungen desulfatiert.

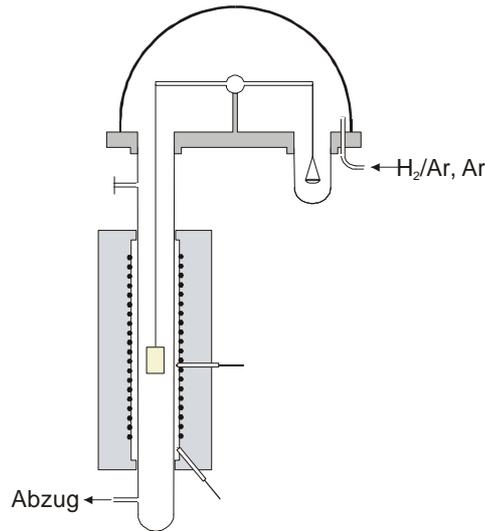


Abb. 6-1 Strömungsweg in der Thermowaage während der Desulfatierung.

6.1 Zersetzung von kristallinem Cersulfat

Um einen Anhaltspunkt für den Verlauf einer Desulfatierung zu bekommen und um den Temperaturbereich, in dem sie stattfindet, abschätzen zu können, wurde kristallines Cersulfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in der Thermowaage desulfatiert. Es wurden Desulfatierungen in oxidierender und in reduzierender Atmosphäre durchgeführt (s. Tabelle 6-1). Die Temperatur wurde mit einer Rampe von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf 1000°C erhöht.

	Komponente	Konzentration [Vol.%]	Fluss [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$]
reduzierend	H_2	5%	2.5
	N_2	95%	47.5
oxidierend	O_2	10%	5
	N_2	90%	45

Tabelle 6-1 Für die Desulfatierung des kristallinen Cersulfates in die Thermowaage eingeleitete Gasmischungen.

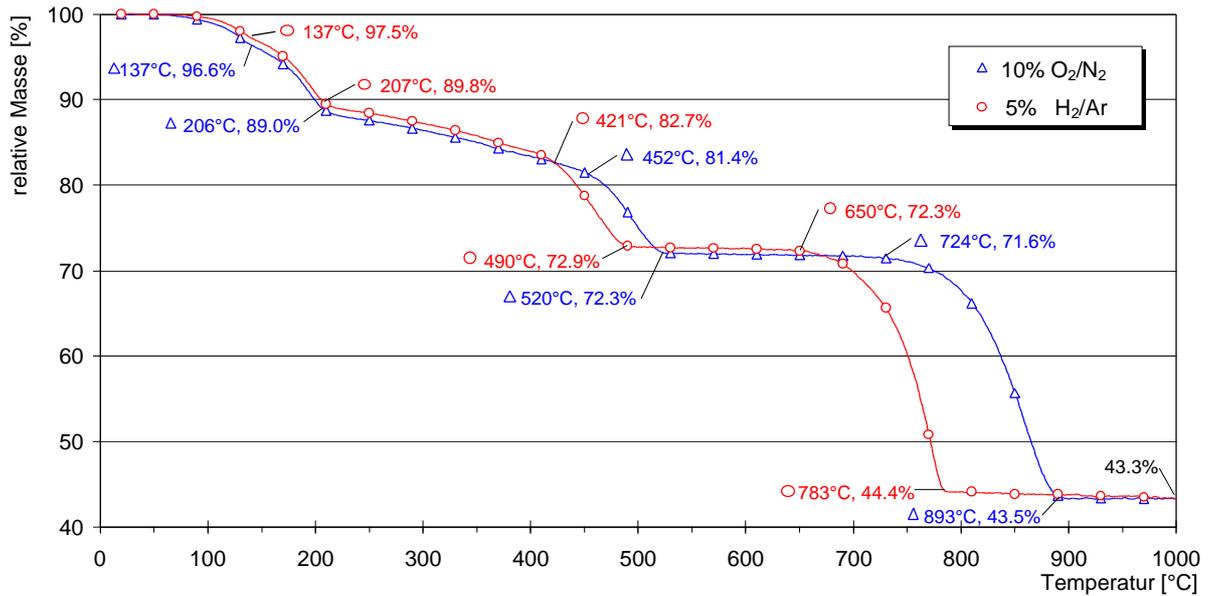


Abb. 6-2 Abnahme der relativen Masse von kristallinem Cersulfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in der Thermowaage bei der Desulfatierung unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen.

Anhand der molaren Massen zu erwartender Zerfallsprodukte kann man berechnen bei welchen relativen Massen sie in Abb. 6-2 zu erkennen sein müssten (vergleiche Tabelle 6-2).

mögliches Produkt	molare Masse [g/mol]	Masse [%]
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	404.3	100.00
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	368.27	91.09
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	332.24	82.18
$\text{CeO}_{0.5}(\text{SO}_4)_{1.5}$	292.21	72.27
$2\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3$	584.42	72.27
CeOSO_4	252.18	62.37
CeO_2	172.11	42.57

Tabelle 6-2 Abschätzung der im Verlauf der TGA erwarteten Massenänderung bei Bildung bestimmter möglicher Produkte.

Es lässt sich erkennen, dass bis 420°C - 450°C die Abspaltung von Kristallwasser in zwei Stufen erfolgt. Während des Verlustes des Kristallwassers verlaufen die TG-Kurven unabhängig von der Atmosphäre parallel bis die Probenmasse auf ca. 82% der Anfangsmasse abgesunken ist; diese Masse entspricht wasserfreiem Cer(4)sulfat. An diesem Punkt zeigt sich erstmals ein Unterschied im Kurvenverlauf bei Verwendung verschiedener Atmosphären. Die Desulfatierung beginnt in reduzierender Atmosphäre bei 421°C und erreicht bei 490°C ein Plateau bei 72.9% der Anfangsmasse. Bis 650°C bleibt die Masse nahezu konstant und fällt dann in einem zweiten Desulfatierungsschritt bis 783°C auf 44.4% der Anfangsmasse ab. In oxidierender Atmosphäre beginnt die Desulfatierung erst bei 452°C . Sie erreicht ein Plateau

bei 520°C und 72.3% der Anfangsmasse. Die Masse bleibt bis 724°C nahezu konstant und fällt dann in einem zweiten Desulfatierungsschritt bis 893°C auf 43.5% der Anfangsmasse ab. Es wird also ein stufenweiser Sulfatabbau gefunden, wie er von Trofimov et al. [58] für unterhalb 370°C gebildetes Cersulfat beschrieben wurde. Danach entsteht zwischen 456°C und 560°C $2\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3$ (entspricht $\text{CeO}_{0.5}(\text{SO}_4)_{1.5}$), das zwischen 836°C und 930°C in das Oxid übergeht. Bei der Desulfatierung tritt sowohl in reduzierender als auch in oxidierender Atmosphäre ein Plateau bei ca. 72% der Anfangsmasse auf, das diesem Zwischenprodukt entsprechen könnte. Das Material, das bei dieser Temperatur entsteht wurde mittels Elementaranalyse untersucht. Die Elementaranalyse hat ergeben, dass das Zwischenprodukt 17.5 gew.% Schwefel und 51.5 gew.% Cer enthält. Dies entspricht umgerechnet einem Molverhältnis von 40.2% Cer zu 59.8% Schwefel und bestätigt die Annahme des oben genannten Zwischenproduktes.

6.2 Desulfatierung von geträgerten Proben

Bei diesen Experimenten wurden Proben verwendet, die doppelseitig mit sulfatiertem Material beschichtet waren. Diese Proben wurden durch Sulfatierung von Cerdioxid mit kleiner BET-Oberfläche in 10000 ppm SO_2 und 10% O_2 in Stickstoff in der Thermowaage hergestellt. Dadurch konnten die selben Proben, an denen die Sulfatierung untersucht wurde, auch für die Betrachtung der Desulfatierung verwendet werden.

Die Proben wurden in die Thermowaage eingehängt und der Reaktionsraum und das Waagengehäuse wurden mit dem jeweils verwendeten Gasgemisch gespült (s. Tabelle 6-3). Anders als bei den Sulfatierungen wurde für die Desulfatierungen das Gasgemisch schon vor Eintritt in die Thermowaage gemischt, da diese Gase nicht korrosiv waren und die Mikrowaage nicht beschädigen konnten.

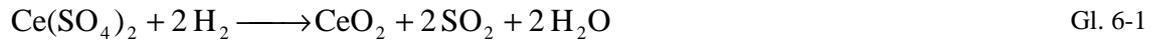
	Gas	Fluss [ml/min]
reduzierend	Prüfgas, 5.1% H_2 in Argon	50
inert	Argon	50

Tabelle 6-3 Für die Desulfatierung als Trägergase verwendete Gasmischungen.

6.2.1 Blindproben mit Cerdioxid

Cer(4)oxid wird in reduzierender Umgebung sehr leicht zu unstöchiometrischen Oxiden des Typs CeO_{2-x} reduziert [6] - aufgrund dieser Eigenschaft wird es in der Abgaskatalyse als Sauerstoffspeichermaterial eingesetzt. Es muss davon ausgegangen werden, dass diese

Reduktion bei der Desulfatierung cersulfathaltiger Proben in reduzierender Atmosphäre ebenfalls stattfindet.



Um festzustellen wie stark der Einfluss der Reduktion zum Cer(3)oxid ist, wurden Blindproben mit nicht sulfatiertem Cerdioxid durchgeführt. Abb. 6-3 zeigt den thermogravimetrisch ermittelten Verlauf einer temperaturprogrammierten Reduktion von 21.1 mg geträgertem Cerdioxid mit niedriger BET-Oberfläche. Die Probe wurde in der TG mit $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ eines Gasmisches aus 5% Wasserstoff in Argon umspült. Sie wurde mit einer Temperaturrampe von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ von 20°C auf 1000°C aufgeheizt und die Änderung der Masse wurde aufgezeichnet.

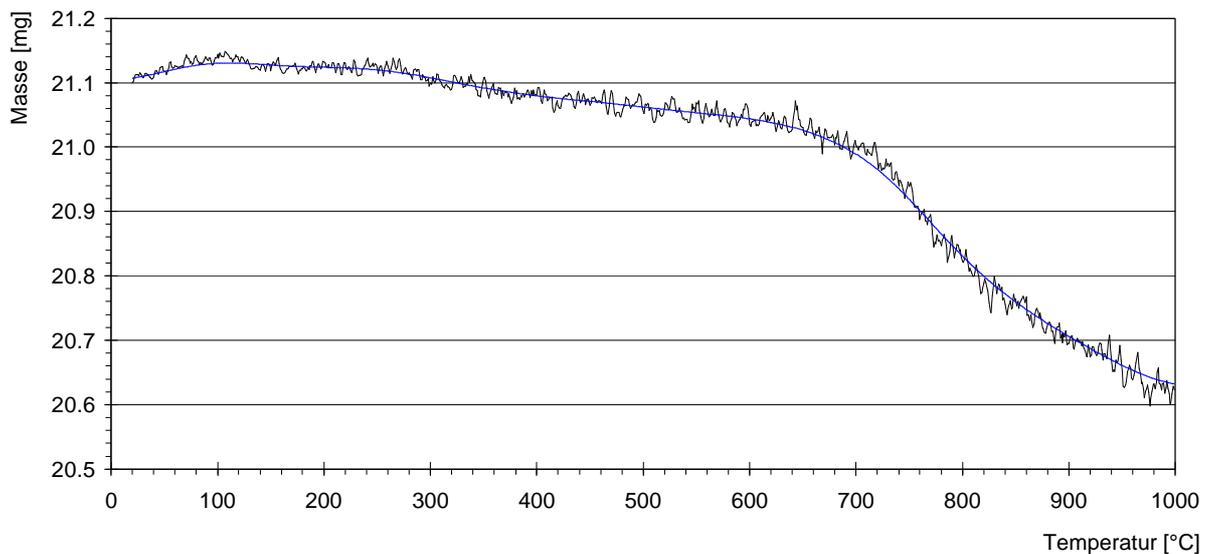


Abb. 6-3 Reduktion von nicht sulfatiertem CeO_2/Pt mit niedriger BET-Oberfläche durch 5% Wasserstoff in Argon. Die Probe wurde mit $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf 1000°C aufgeheizt.

Die anteilige Massenänderung der Blindprobe kann, wie in Abb. 6-4 gezeigt, dazu verwendet werden, den Kurvenverlauf der Desulfatierung um den durch die Reduktion des Cerdioxids verursachten Anteil zu korrigieren. Aus der Abbildung geht hervor, dass durch eine solche Korrektur vor allem die Steigung des Bereiches ab 650°C korrigiert wird, ohne dass sich am Informationsgehalt der Kurve viel ändert. Eine Verschiebung der Desulfatierungstemperatur erfolgt durch diese Korrektur nicht, sie ermöglicht aber das Aufstellen einer Schwefelbilanz

aus den Kurven der reduktiven Desulfatierung. Die unten gezeigten Kurven der reduktiven Desulfatierung sind auf diese Weise korrigiert worden.

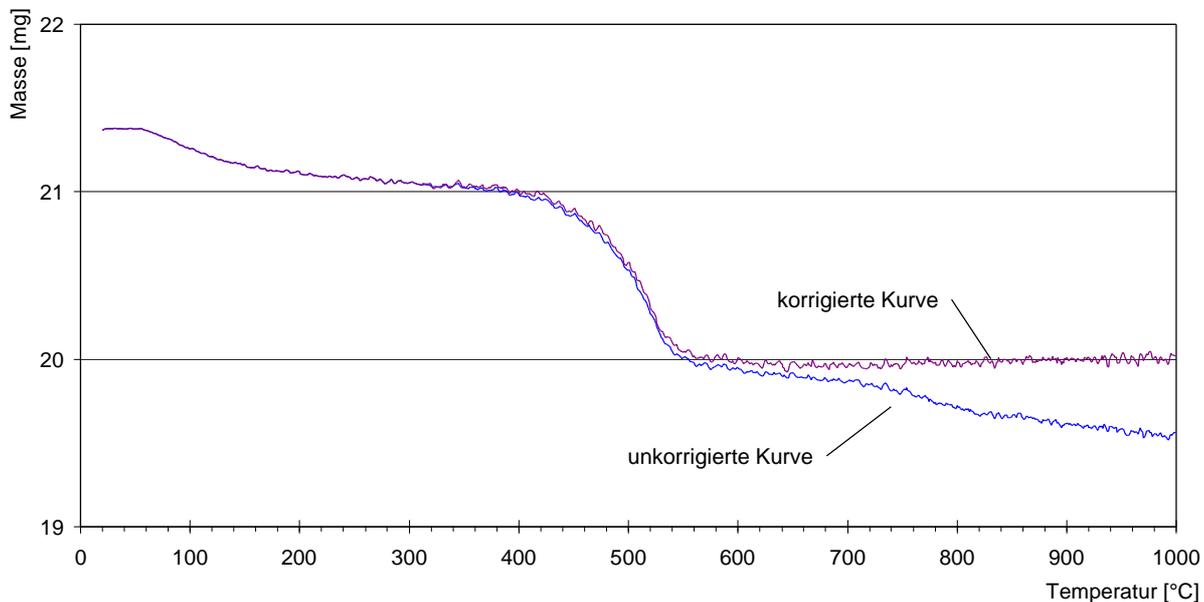


Abb. 6-4 Beispiel der Korrektur der TG-Kurve einer Desulfatierung durch den Masseverlust einer nicht sulfatierten Probe (CeO_2/Pt), die unter den gleichen Bedingungen reduziert wurde (s. Abb. 6-3).

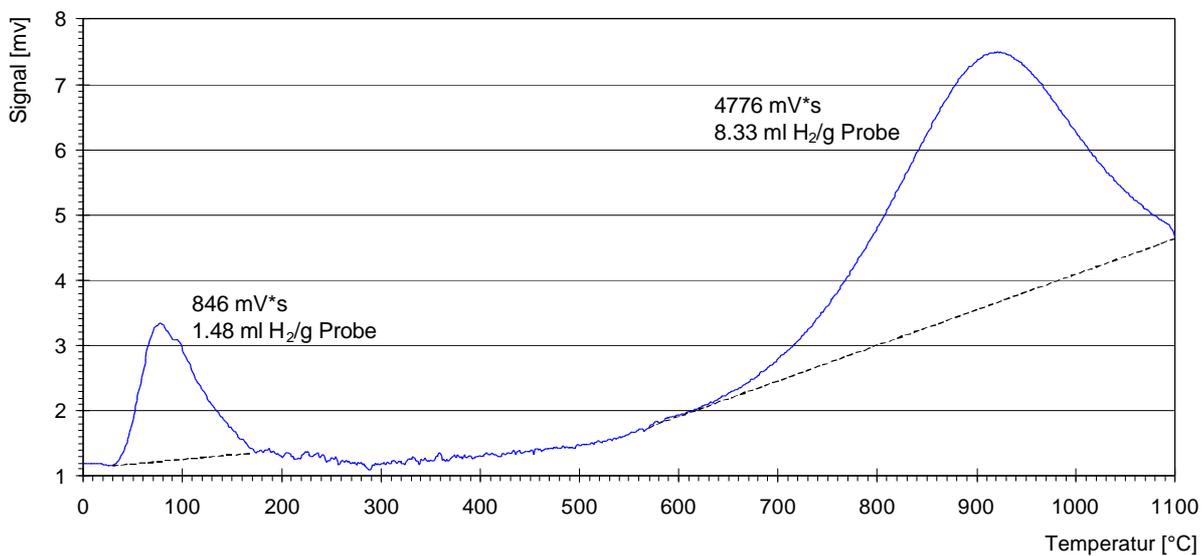


Abb. 6-5 Temperaturprogrammierte Reduktion von nicht sulfatiertem CeO_2/Pt mit niedriger BET-Oberfläche mit 5% Wasserstoff in Argon. Die Reduktion wurde an 0.500 g einer durchströmten Pulverschüttung durchgeführt.

Zum Vergleich ist in Abb. 6-5 das Profil einer temperaturprogrammierten Reduktion von 0.5 g CeO_2/Pt mit Wasserstoff dargestellt. Es zeigt Wasserstoffverbrauch in zwei Temperaturbereichen. Bei der geringen Wasserstoffaufnahme zwischen Raumtemperatur und 170°C handelt es sich vermutlich um Adsorption an der Oberfläche. In der TGA wurde in diesem

Temperaturbereich ein geringer Anstieg der Probenmasse der geträgerten Blindprobe beobachtet (s. Abb. 6-3). Die Reduktion des Cerdioxides setzt analog zur thermogravimetrischen Messung an der geträgerten Probe zwischen 600°C und 700°C ein.

6.2.2 Ergebnisse der Desulfatierung

Die Desulfatierung wurde an geträgertem CeO_2/Pt mit kleiner BET-Oberfläche durchgeführt, das zuvor fünf Stunden lang bei unterschiedlichen Temperaturen in 10000 ppm SO_2 sulfatiert wurde. Die Temperatur wurde bei der Sulfatierung als einziger Parameter variiert. Dies führt bei konstanter Sulfatierungsdauer zur Einlagerung unterschiedlich großer Sulfatmengen in die Proben. In Abb. 6-6 ist der Verlauf der Probenmasse bei der reduktiven Desulfatierung dargestellt, Abb. 6-7 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für die thermische Desulfatierung. Diese Abbildungen zeigen die Masse der Proben relativ zu ihrer Masse vor der Sulfatierung. Außerdem sind in Abb. 6-8 und Abb. 6-9 die bei der Desulfatierung frei werdenden SO_3 -Mengen dargestellt, die aus den Masseverlusten berechnet wurden.

Zu Beginn ist bei allen Desulfatierungen bis 150°C ein geringer Masseverlust von 0.2 bis 0.4 mg (1-2%) zu erkennen. Eine wahrscheinliche Ursache dafür ist die Desorption von Wasser, das beim Abkühlen der Proben nach der Sulfatierung mit der Druckluft in den Probenraum eingebracht wurde (s. Kap 5.1.2). An feuchter Luft nimmt $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ sehr leicht Wasser unter Bildung des Tetrahydrates auf [58]. Diese erste Abnahme der Masse wird daher nicht zur Desulfatierung gerechnet.

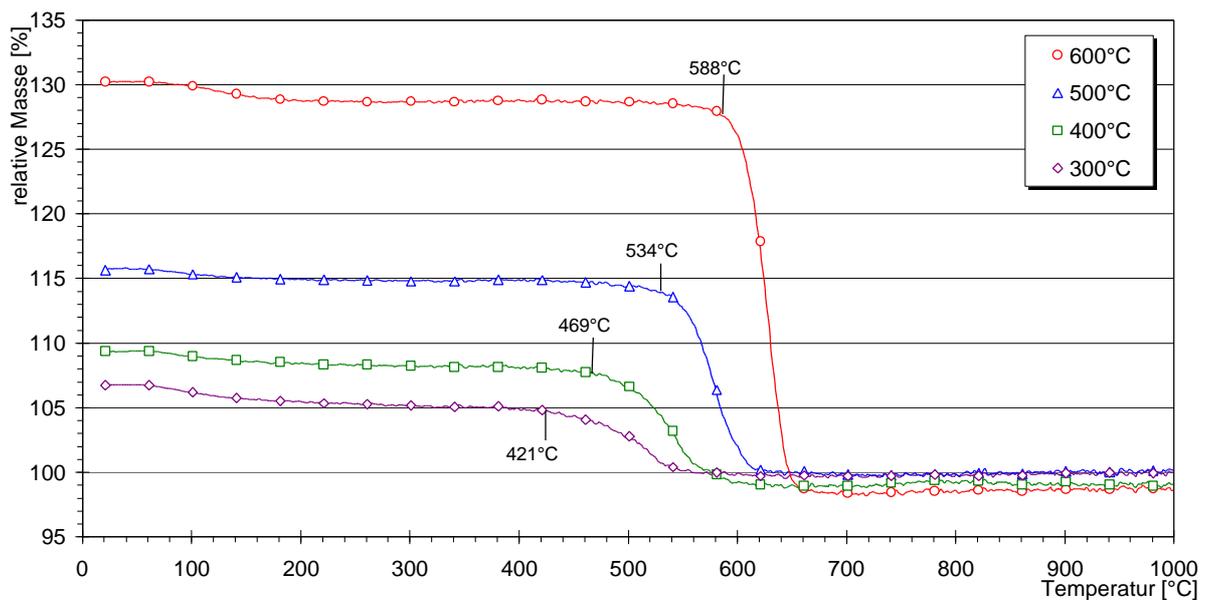


Abb. 6-6 Darstellung der relativen Massenabnahme bei der reduktiven Desulfatierung von CeO_2 mit kleiner BET-Oberfläche. Die Masse bezieht sich auf die Masse der Probe vor der Sulfatierung. Die Temperatur wurde mit einer Rampe von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 1000°C erhöht.

Es ist zu erkennen, dass die Desulfatierung der geträgerten, sulfatierten Proben – im Unterschied zum kristallinen Material – in einem einzigen Schritt erfolgt. Sie beginnt auch nicht schleichend, sondern setzt erst bei Erreichen einer ausreichend hohen Temperatur sprunghaft ein. Die Masse der Proben nach der reduktiven Desulfatierung entspricht 98% bis 100% der Masse vor der Sulfatierung. Dieser Fehler von bis zu 2% entspricht 0.4 mg der Probenmasse und könnte zum Teil einem anfänglichen Verlust von aufgenommenem Wasser zuzuschreiben sein. Auch bei der thermischen Desulfatierung tritt ein Masseverlust der Proben bis ungefähr zur Masse der frischen Proben auf. Die Massen nach Desulfatierung weichen mit 97% bis 102% stärker von den Ausgangsmassen ab als die der reduktiv sulfatierten Proben. In diesen Abweichungen von bis zu 0.6 mg ist keine von der Sulfatierungstemperatur abhängige Systematik zu erkennen; sie sind wahrscheinlich auf Mess- und Wägefehler zurückzuführen. Diese Grafiken zeigen, dass das aufgenommene SO_3 bei der Desulfatierung nach Erreichen der nötigen Temperatur praktisch vollständig aus der Probe entfernt wurde.

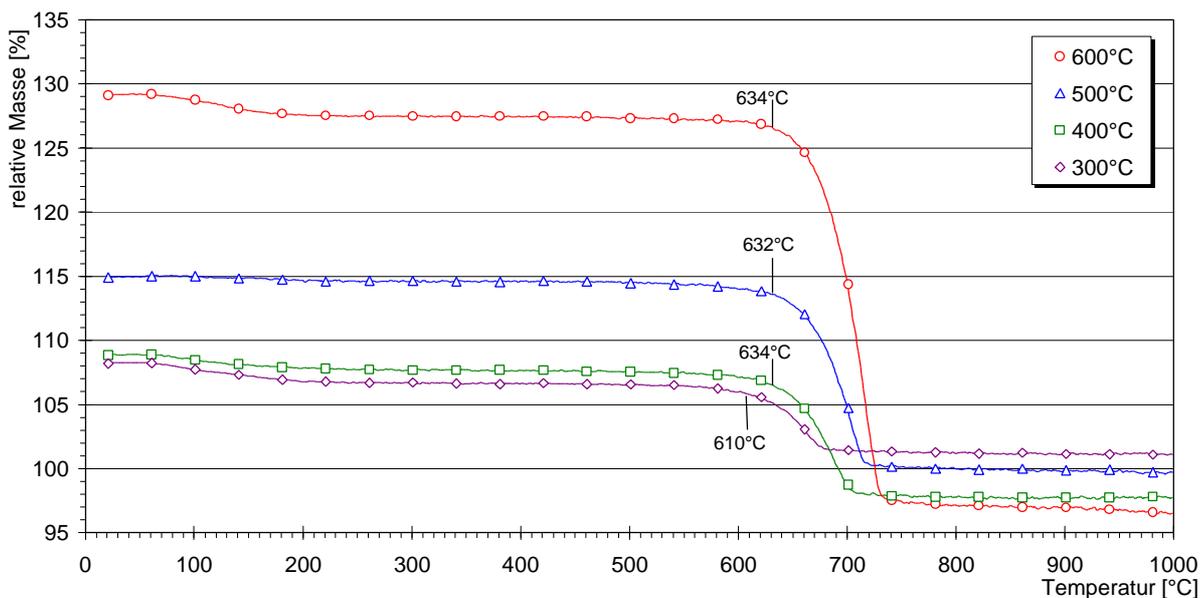


Abb. 6-7 Darstellung der relativen Massenabnahme bei der thermischen Desulfatierung von CeO_2 mit kleiner BET-Oberfläche. Die Masse bezieht sich auf die Masse der Probe vor der Sulfatierung. Die Temperatur wurde mit einer Rampe von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 1000°C erhöht.

Die Desulfatierungstemperatur kann aus jeder der TG-Kurven entweder zu Beginn oder zu Ende der Desulfatierung abgelesen werden. Um Endtemperaturen objektiv zu ermitteln wurden die Punkte mit der stärksten Kurvenkrümmung anhand der Extrema der zweiten Ableitung der TG-Kurve ermittelt. Bei den Anfangstemperaturen war diese Methode wegen der geringeren Kurvenkrümmungen nicht anwendbar. Die Anfangstemperaturen wurden daher als die Temperatur definiert, bei der die TG-Kurve um 3% vom linearen Verlauf abweicht. Im

Fall der thermischen Desulfatierung unterscheiden sich die Anfangstemperaturen der Desulfatierung von verschiedenen sulfatierten Proben nicht signifikant voneinander (s. Abb. 6-9). Die höheren Endtemperaturen der Desulfatierung von stärker sulfatierten Proben sind darauf zurückzuführen, dass die Zersetzung größerer Sulfatmengen länger dauert. Dadurch geht in die Endtemperatur auch die bei der Desulfatierung verwendete Temperaturrampe ein.

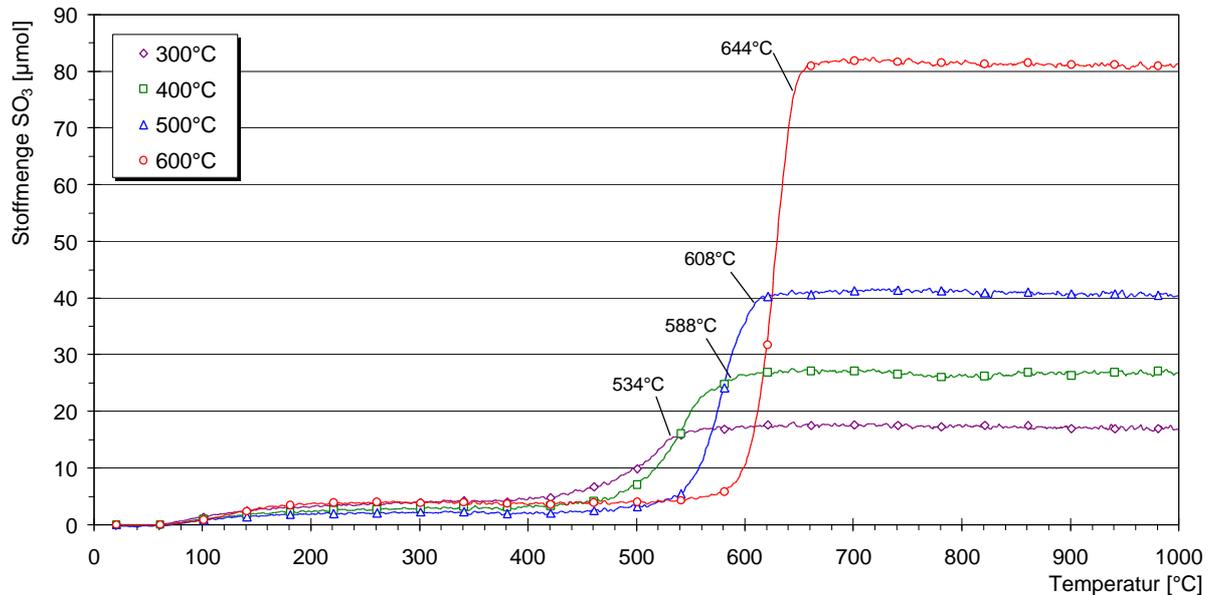


Abb. 6-8 Reduktive Desulfatierung von CeO_2 mit kleiner BET-Oberfläche, das bei unterschiedlichen Temperaturen sulfatiert worden ist. Die Temperatur wurde mit einer Rampe von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf 1000°C erhöht.

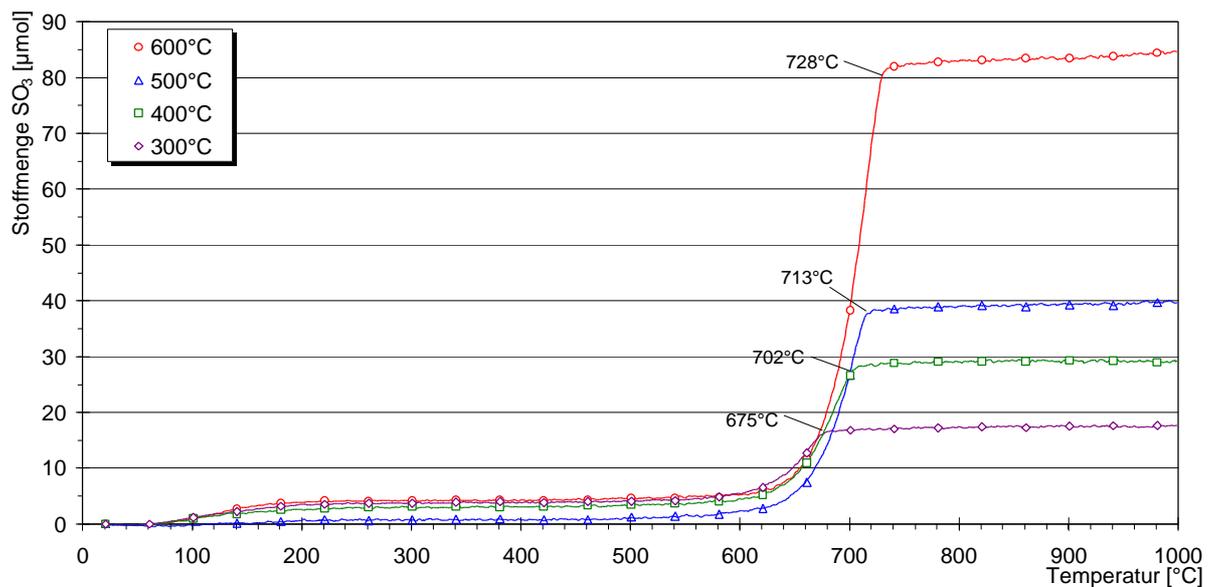


Abb. 6-9 Thermische Desulfatierung von CeO_2 mit kleiner BET-Oberfläche, das bei unterschiedlichen Temperaturen sulfatiert worden ist. Die Temperatur wurde mit einer Rampe von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf 1000°C erhöht.

Beim Vergleich der reduktiven Desulfatierungen mit den thermischen (Abb. 6-8 und Abb. 6-9) ist eine starke Absenkung der Desulfatierungstemperatur durch Zugabe des Reduktionsmittels zu erkennen. Der Beginn der Desulfatierung wird durch Wasserstoff als Reduktionsmittel um 46°C bis 189°C gesenkt. Diese Absenkung war um so ausgeprägter, je geringer der Sulfatgehalt der Probe war. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Reduktionsmittel die tiefer im Korninneren gebundenen Sulfate schwerer erreichen kann.

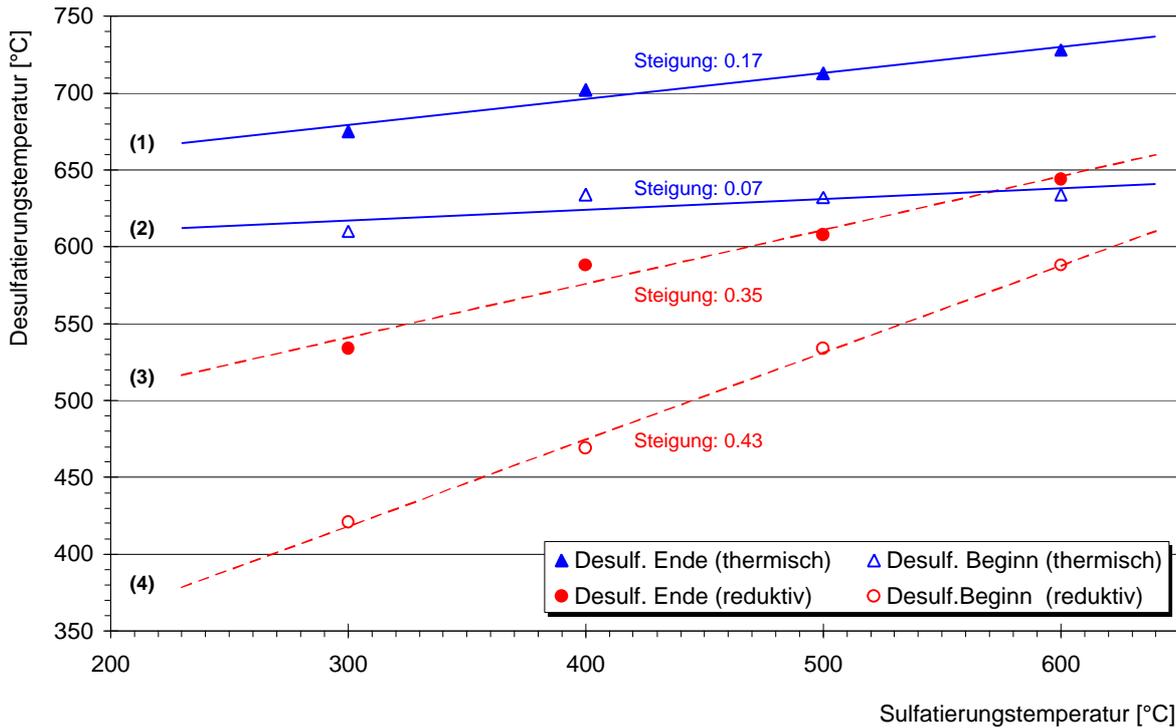


Abb. 6-10 Auftragung der Desulfatierungstemperatur gegen die Sulfatierungstemperatur.

Die Anfangs- und Endtemperaturen der acht verschiedenen Desulfatierungen sind in Abb. 6-10 gegen die Sulfatierungstemperatur aufgetragen. Es ergeben sich lineare Zusammenhänge zwischen den Desulfatierungstemperaturen und den Sulfatierungstemperaturen. Die Anfangstemperaturen bei der thermischen Desulfatierung sind von der Sulfatierungstemperatur nahezu unabhängig und die Steigung der Geraden 2 ist sehr gering. Diese Unterschiede fallen in den Bereich der Messungenauigkeit. Wie oben diskutiert geht in die Endtemperatur die Dauer der Desulfatierung ein – und damit auch die eingelagerte Sulfatmenge und die Aufheizrate. Die Steigung der Linie für die Endtemperaturen (Gerade 1) ist dementsprechend etwas höher als die für die Anfangstemperaturen. Die Linien der reduktiven Desulfatierung (Gerade 3 und 4) weisen beide signifikant höhere Steigungen auf als die der thermischen Desulfatierung. Dies wäre nicht der Fall, wenn die Steigung allein durch apparative Parameter und die Aufheizrate bestimmt würde.

Anhand dieser Experimente ist nicht zu unterscheiden, ob die beobachteten Unterschiede allein durch die eingelagerte Sulfatmenge oder auch durch die Temperatur beeinflusst werden. Als Vergleich zu Abb. 6-10 sind in Abb. 6-11 die Desulfatierungstemperaturen der acht Desulfatierungen gegen die in der Probe gespeicherte Sulfatmenge aufgetragen. Die gespeicherten Sulfatmengen wurden aus den gravimetrisch ermittelten Messwerten von Sulfatierung und Desulfatierung bestimmt; die Werte aus beiden Messungen korrelieren.

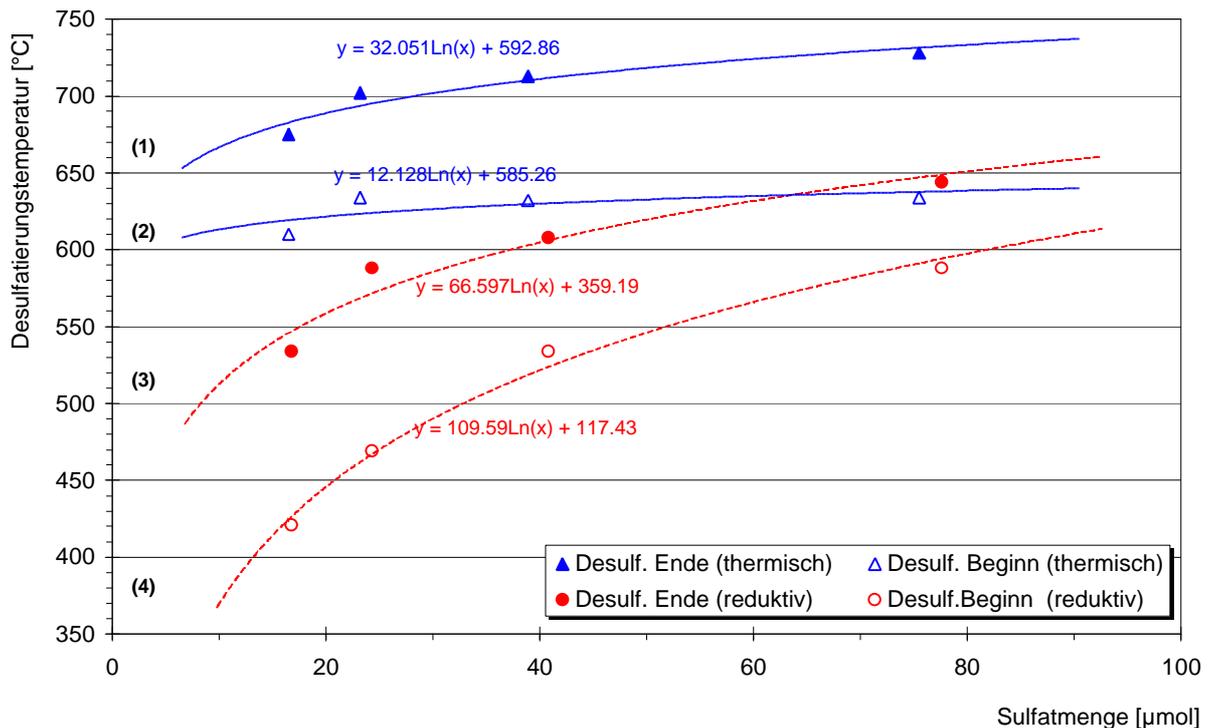


Abb. 6-11 Auftragung der Desulfatierungstemperatur gegen die aufgenommene SO_3 -Menge.

Die Menge des eingelagerten Sulfates hängt nicht linear mit der Sulfatierungstemperatur zusammen. Deshalb können die in Abb. 6-11 dargestellten Desulfatierungstemperaturen nicht linear mit der eingelagerten Schwefelmenge zusammenhängen. Der Zusammenhang lässt sich durch eine logarithmische Funktion annähern. Die oben diskutierten Zusammenhänge und Schlussfolgerungen gelten unverändert. Außerdem ist zu erkennen, dass geringe Sulfatmengen besonders zu Beginn der Sulfatierung einen großen Einfluss auf die Desulfatierungstemperatur haben. Dadurch wird deutlich, dass es im Betrieb eines NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysators oder eines SO_x -Adsorbers wichtig ist, eine Desulfatierung möglichst häufig durchzuführen. Auf diese Weise lässt sich nicht nur die Dauer der Regeneration verkürzen, auch die für die Regeneration benötigte Temperatur wird gesenkt.

7 Sulfatierung und Desulfatierung von realen Systemen

Die Sulfatierung der SO_x-Adsorber ist Teil einer Machbarkeitsstudie, die in einer Kooperation der Degussa AG und der Oil Research Association (ORA) durchgeführt wurde. Ein SO_x-Adsorber soll im Abgasstrom vor den schwefelempfindlichen Bauteilen eingebaut werden und dort das SO₂ aus dem mageren Abgas entfernen. Für die erdölverarbeitende Industrie bedeutet ein Bauteil, das die empfindlichen Katalysatoren vor Schwefelverbindungen im Abgas schützt, dass sie einen geringeren Aufwand für die Entfernung des Schwefels aus dem Kraftstoff treiben müssten. Die Bestrebungen der erdölverarbeitenden Industrie gehen dahin die Kosten möglichst niedrig zu halten, die der Katalysatorhersteller die eigenen, bestehenden Techniken widerstandsfähiger zu machen und neue Techniken, wie den NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysator möglich zu machen. Man muss auch bedenken, dass für die Entfernung des Schwefels aus dem Kraftstoff der Energieaufwand stark ansteigt, wenn sehr geringe Schwefelmengen im Kraftstoff gefordert sind. In der Gesamtbilanz („well-to-wheel“) führt dieser Mehraufwand zur Erhöhung der CO₂-Produktion.

7.1 Durchführung der Sulfatierung

Für die Sulfatierung wurden in Kooperation mit ORA fünf Dieselmotorkraftstoffe hergestellt, die sich abgesehen von in ihrem Schwefelgehalt möglichst wenig unterscheiden durften. Das wurde durch Mischung zweier Dieselmotorkraftstoffe mit nahezu gleichen Siedekurven erreicht. Bei einem wurde der Schwefelanteil durch starke katalytische Hydrierung auf ein sehr niedriges Niveau gesenkt. Bei dem anderen handelt es sich um einem Diesel nach EN590 mit einem maximalen Schwefelgehalt von 500 ppm. Die Kraftstoffe wurden so gemischt, dass deren Schwefelgehalte 10, 49, 96, 191 und 325 ppm betragen (s. Tabelle 7-1).

		Kraftstoff				
		1	2	3	4	5
Mischungsverhältnis	DHC	97.9	88.7	77.1	53.9	19.2
	Winter GO EN590	2.1	11.3	22.9	46.1	80.8
Schwefelgehalt	geplant	10	50	100	200	350
	laut Analyse	10	49	96	191	325
Eigenschaften	Dichte bei 15°C [g·l ⁻¹]	819.8	821.8	824.0	828.8	835.9
	Flammpunkt [°C]	90	89	83	72	64
	Viskosität bei 40°C mm ² ·s ⁻¹	3.043	2.996	2.953	2.856	2.734

Tabelle 7-1 Eigenschaften der Kraftstoffgemische, die für die Sulfatierung verwendet wurden.

An den Motorprüfständen von ORA wurden drei verschiedene Motortypen für die Sulfatierung verwendet:

- Alfa 1.9 JTD mit CommonRail Einspritzung
- Volkswagen Golf 1.9 TDI mit Verteilerpumpe
- Volkswagen Golf 1.9 D mit Verteilerpumpe

An keinem der Prüfstände waren Katalysatoren vor den SO_x-Adsorbern im Abgasstrang eingebaut, sodass die SO_x-Adsorber den Rohemissionen der Motoren ausgesetzt waren.

Der Ablauf der Sulfatierung begann mit dem Vorwärmen der Motors. Zu diesem Zeitpunkt war der SO_x-Adsorber noch nicht in den Abgasstrang eingebaut und an seiner Stelle war ein leeres Gehäuse montiert. Der Motor wurde mit gewöhnlichem Diesel-Treibstoff betrieben, bis das Kühlwasser eine Temperatur von 80°C erreicht hatte. Anschließend wurde die Kraftstoffzufuhr mit dem jeweiligen Testkraftstoff gespült und der Motor 15 Minuten lang bei voller Last betrieben. Erst jetzt wurde der SO_x-Adsorber in den Abgasstrang eingebaut. Bei einer Motordrehzahl von 2000 min⁻¹ wurde das Abgas innerhalb von 30 Sekunden auf die jeweilige Sulfatierungstemperatur gebracht. Die Sulfatierung wurde isotherm durchgeführt mit einer Fehlertoleranz von ±10 K. Nach der jeweiligen Testdauer wurde der Motor heruntergefahren und nach maximal 30 s abgeschaltet. Nach Abkühlen des SO_x-Adsorbers wurde er ausgebaut.

Um einen umfassenden Überblick über die Sulfatierung im realen Abgas zu erhalten wurden drei für die Sulfatierung relevante Parameter variiert.

Abgastemperatur [°C]	Dauer [h]	Schwefelkonzentration [ppm]
150°C	0.5	191, 325
	4	191, 325
	8	96
	48	10, 49, 191, 325
250°C	48	10, 49, 96, 325
350°C	0.25	96, 191, 325
	0.5	191, 325
	1	10, 49, 96
	4	191, 235
	8	10, 49, 96, 191, 325
	48	10, 49, 96, 191
450°C	48	10, 96, 325

Tabelle 7-2 Darstellung der für die Sulfatierung am Motorprüfstand verwendeten Parameterkombinationen.

Es wurden dieseltypische Abgastemperaturen zwischen 150°C und 450°C gewählt. Die höchste Schwefelkonzentration wurde nach den derzeit geltenden Grenzwerten für Dieselmotoren von 350 ppm gewählt. Die Dauer der Sulfatierung betrug zwischen 0.25 h bis 48 h.

Die ursprüngliche Planung umfasste die Sulfatierung von 80 SO_x-Adsorbern. Um den Zeit- und Kostenrahmen für die Sulfatierung nicht zu sprengen musste das Messfeld auf 35 unterschiedlich behandelte Bauteile verkleinert werden. Um den Zeitaufwand weiter zu verringern wurden die Messungen parallel an fünf verschiedenen Motorprüfständen durchgeführt. Dadurch bestand die Notwendigkeit für fünf weitere Sulfatierungen, die unter identischen Bedingungen sulfatiert wurden. Diese sollten es ermöglichen, die Ergebnisse der verschiedenen Prüfstände untereinander zu vergleichen. Diese fünf SO_x-Adsorber wurden über einen Zeitraum von 4 h bei einer Temperatur von 350°C dem Abgas ausgesetzt. Der verwendete Kraftstoff hatte einen Schwefelgehalt von 350 ppm.

7.2 Durchführung der Desulfatierung

Für eine Desulfatierung sind hohe Temperaturen notwendig, die durch ein reduzierendes Abgasgemisch gesenkt werden können. Beim Betrieb eines Dieselmotors unter diesen Bedingungen besteht die Gefahr einer starken Rußentwicklung, die im schlimmsten Fall das Zusetzen des SO_x-Adsorbers zur Folge haben kann. Um das zu vermeiden muss der Betriebspunkt des Motors genau eingestellt werden. Aufgrund des engen Zeitplans wurde auf die Bestimmung geeigneter Betriebspunkte des Dieselmotors verzichtet und die Desulfatierung stattdessen an einem Ottomotor durchgeführt. Der Aufbau des Abgasstranges an diesem Motor ist schematisch in Abb. 7-1 dargestellt.

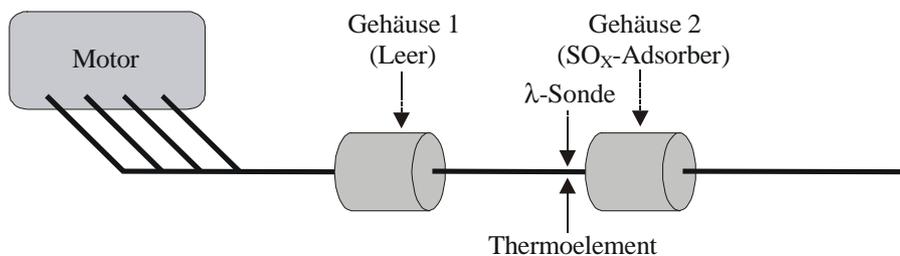


Abb. 7-1 Schematischer Aufbau des Abgasweges im Motorprüfstand.

Es gibt die Möglichkeit zwei Monolithe gleichzeitig in den Abgasstrang einzubringen. In der verwendeten Konfiguration war das motornähere Gehäuse leer und das zu untersuchende Bauteil in das motorfernere Gehäuse eingebaut. Von den möglichen Temperaturmessstellen wurde für die Regelung diejenige verwendet, die direkt vor dem SO_x-Adsorber platziert war und somit die Eintrittstemperatur des Abgases (T_{vK}) in das Bauteil darstellt. Es gibt außerdem Lambda-Sonden vor und hinter jedem Gehäuse. Im folgenden werden nur die Messwerte der Lambda-Sonde verwendet, die direkt vor den SO_x-Adsorbern eingebaut war. Der zu desulfatierende SO_x-Adsorber wurde als ganzes Bauteil unmodifiziert in den Abgasstrom eingebaut. Die Anströmrichtung war die gleiche wie zuvor bei der Sulfatierung. Neben

der Verwendung einer Lambda-Sonde zur Bestimmung der Abgasstöchiometrie wurde das Abgas mit einem Massenspektrometer von Atomica auf die Konzentrationen der Abgasbestandteile mit den Massen $64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SO_2), $60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (COS) und $34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (H_2S) während der Desulfatierung untersucht.

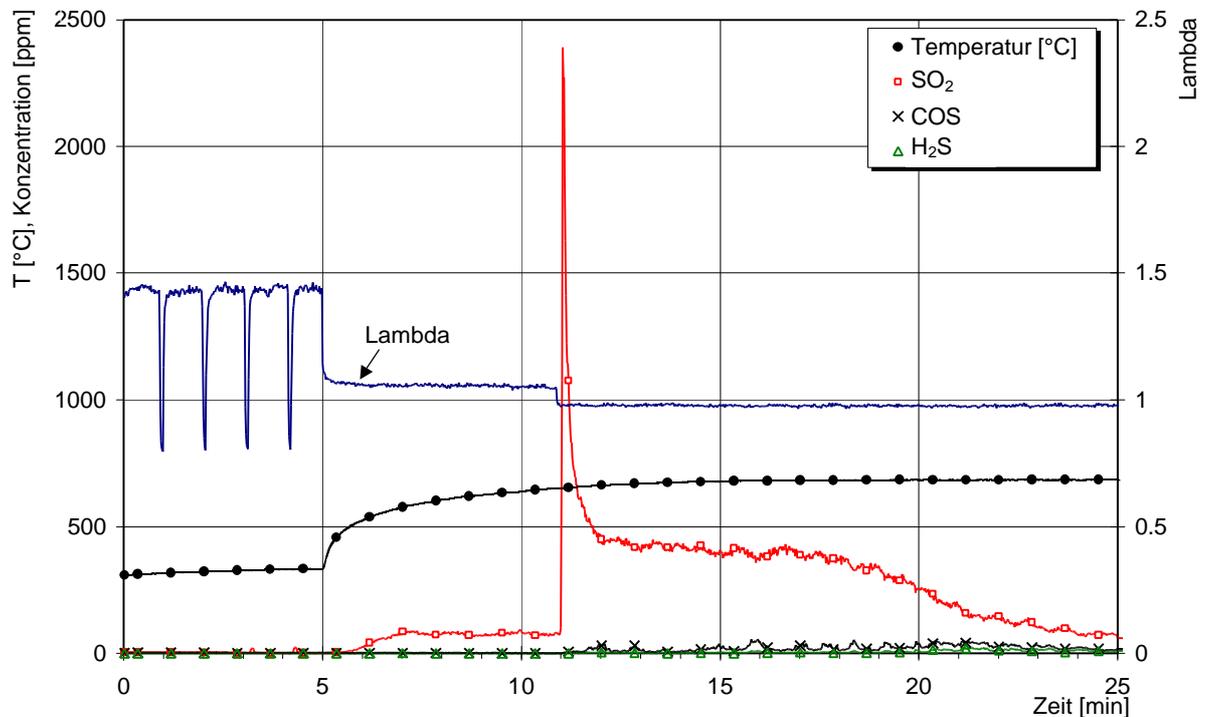


Abb. 7-2 Ergebnisse einer Desulfatierung am Motorprüfstand. Dieser SO_x -Adsorber wurde bei 450°C über einen Zeitraum von 48 h motorischem Abgas ausgesetzt. Bei einem Schwefelgehalt von 325 ppm entspricht das einer Schwefelmenge von 95.9 g im Abgas.

Bei dem verwendeten Testverfahren handelt es sich um einen modifizierten Aktivitätstest. Daher beginnt jede Desulfatierung mit vier insgesamt 300 Sekunden dauernden Mager/Fett-Zyklen zur Bestimmung der katalytischen Aktivität des Bauteils. Anschließend wurde die Temperatur von ca. 325°C auf die Desulfatierungstemperatur von 650°C erhöht. Bei Erreichen dieser Temperatur wurde der Motor von magerem Betrieb ($\lambda=1.05$) auf fetten Betrieb ($\lambda=0.98$) umgeschaltet und damit die Desulfatierung eingeleitet. Abb. 7-2 zeigt beispielhaft das Ergebnis einer so durchgeführten Desulfatierung. Es ist zu erkennen, dass im mageren Betrieb und auch bei 650°C nahezu keine der untersuchten Schwefelspezies freigesetzt werden. Bei der zyklischen Anfettung des Abgases während der ersten 300 s des Testprogramms betrug die Abgastemperatur zwischen 280°C und 325°C . Diese Temperatur war auch im fetten Abgasgemisch zu gering um eine Desulfatierung zu ermöglichen, sodass auch hier praktisch keine der analysierten Schwefelspezies im Abgas auftraten. Nach dem Anfetten des

Abgasgemisches bei Erreichen einer Eintrittstemperatur (T_vK) von 650°C setzt die Desulfatierung mit einer Verzögerung von wenigen Sekunden sprunghaft ein.

7.3 Auswertung der Desulfatierung

Die bei der Desulfatierung freigesetzte Schwefelmenge wurde aus den massenspektrometrisch ermittelten Konzentrationen von SO_2 , COS und H_2S im Abgas ermittelt. Dafür wurde über die Konzentrationskurven der einzelnen Spezies numerisch integriert und diese Werte addiert. Die Integration erfolgte jeweils über die gesamte Messzeit. Unter der Annahme, dass der weitaus überwiegende Anteil des Abgasgemisches aus der eingesaugten Luftmenge hervorgeht, kann der Stoffmengenstrom der untersuchten Schadkomponenten aus deren Konzentration und dem aufgenommenen Luftvolumen nach Gl. 7-1 errechnet werden.

$$\dot{n}_i^t = \frac{c_i \cdot \dot{V}_L}{V_{Mol}} \quad \text{Gl. 7-1}$$

Weil jede der untersuchten Schadkomponenten genau ein Schwefelatom pro Molekül enthält kann die numerische Integration über die gesamte Messdauer für alle Schadkomponenten nach Gl. 7-2 erfolgen.

$$n_S = \sum_i \left[\sum_{t=0}^{t_{\text{Ende}}} \dot{n}_i^t \right] \quad \text{Gl. 7-2}$$

Die Masse des abgegebenen Schwefels auf elementaren Schwefel bezogen ergibt sich demnach aus:

$$m_S = n_S \cdot M_S \quad \text{Gl. 7-3}$$

Gl. 7-3 gibt nur die Schwefelmenge an, die bei der Desulfatierung am Motorprüfstand aus dem SO_x -Adsorber ausgetrieben wird. Anhand Abb. 7-2 ist zu erkennen, dass am Ende des Desulfatierungszyklus immer noch schwefelhaltige Spezies frei werden und daher nicht der gesamte Schwefel aus dem SO_x -Adsorber entfernt wurde.

Um den Restschwefelgehalt zu bestimmen wurde eine repräsentative Probe aus jedem Adsorber entnommen und mittels Elementaranalyse untersucht (s. Kap. 3.8). Die Probenahme erfolgte durch Ausbohren eines Bohrkerns in der Mitte der SO_x -Adsorber. Von diesen Bohrkernen wurde das Mittelstück analysiert. Um die insgesamt in den SO_x -Adsorber eingelagerte Schwefelmenge anzugeben, wurden die ausgetriebene Schwefelmenge und der

Restschwefelgehalt addiert. Im folgenden bezieht sich die in die SO_x-Adsorber eingelagerte Schwefelmenge auf diese Summe.

7.4 Vergleich der Sulfatierung an den verschiedenen Motorprüfständen

Die Ergebnisse der Sulfatierungen müssen, trotz der Tatsache, dass sie an verschiedenen Motorprüfständen, in verschiedenen Labors und an teilweise unterschiedlichen Motoren durchgeführt wurden, reproduzierbar sein. Abb. 7-3 zeigt die insgesamt gespeicherte Schwefelmenge, die die fünf zu vergleichenden SO_x-Adsorber am Ende der Sulfatierung aufgenommen hatten.

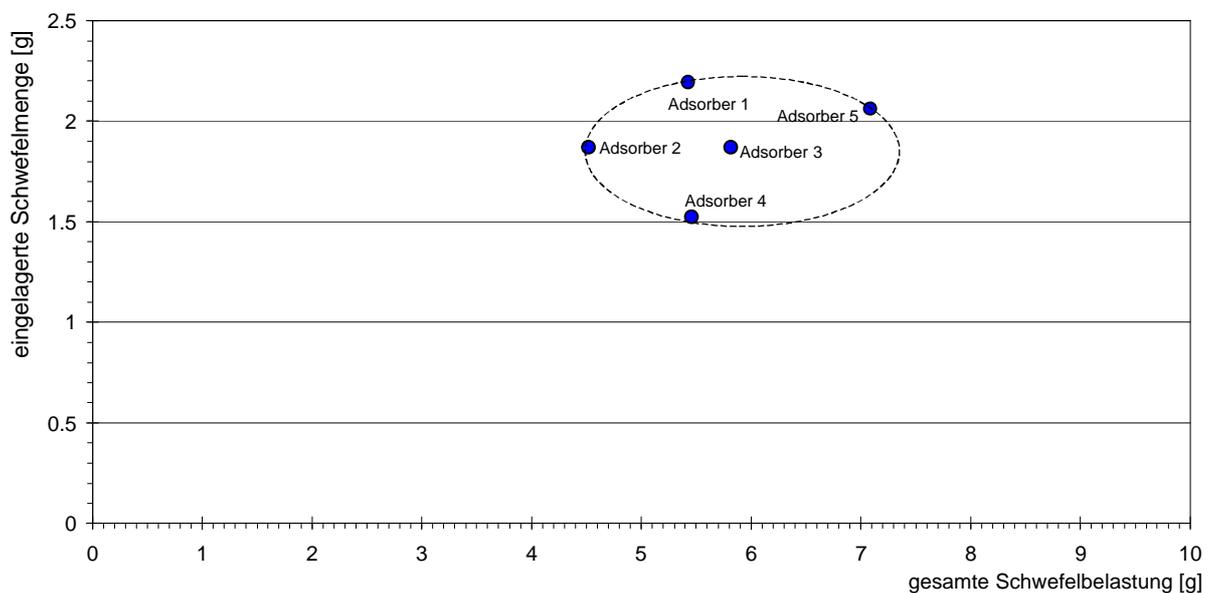


Abb. 7-3 Vergleich der Sulfatierungen an verschiedenen Motorprüfständen. Die Schwefelkonzentration im Kraftstoff betrug jeweils 350 ppm. Die Sulfatierungen wurden über einen Zeitraum von 4 h bei 350°C durchgeführt.

Der direkte Vergleich zeigt signifikante Abweichungen der Sulfatierungen an den verschiedenen Prüfständen. Die Werte der aufgenommenen Schwefelmenge liegen zwischen 1.525 g und 2.193 g, die der Schwefelbelastung zwischen 1.5 g und 2.2 g. Die Punkteschar zeigt im untersuchten Bereich keine Proportionalität von Schwefelbelastung und eingelagerter Schwefelmenge. Man kann diese Abweichung als statistische Streuung behandeln, das Signal/Rausch-Verhältnis für die gespeicherte Schwefelmenge beträgt 7.54 und für die Schwefelbelastung 4.73. Wenn man berücksichtigt, dass das analysierte Messfeld Schwefelbelastungen bis 95 g umfasst, bis zu 11 g Schwefel gespeichert wurden und diese Sulfatierungen am Abgas von drei unterschiedlichen Motorfabrikaten durchgeführt worden sind, dann erscheinen diese Werte für qualitative oder semiquantitative Aussagen für solche Systeme ausreichend.

7.5 Ergebnisse

Bei den Sulfatierungen erfolgte die Regelung der Abgastemperatur über die Motorlast und die Einspritzmenge des Kraftstoffes. Bei der Einstellung einer höheren Abgastemperatur wird deshalb eine größere Menge Abgas erzeugt. Wenn die Temperatur als einziger Parameter variiert wird, sind die Adsorber, die der höheren Temperatur ausgesetzt sind, auch größeren Volumenströmen des Abgases ausgesetzt. Dadurch wird es schwierig die Werte von SO_x-Adsorbern, die bei unterschiedlichen Temperaturen sulfatiert wurden direkt miteinander zu vergleichen. Für die folgenden Betrachtungen wurde daher als Basis für Vergleiche die gesamte Schwefelbelastung gewählt, der die Adsorber ausgesetzt waren. Unter der gesamten Schwefelbelastung soll die Menge Schwefel verstanden werden, die während der Testdauer mit dem Abgas durch einen Adsorber geleitet wurde. Sie ergibt sich rechnerisch nach Gl. 7-4 aus dem gemessenen Kraftstoffverbrauch \dot{m}_k , der Testdauer t dem Schwefelanteil c_s des Kraftstoffes.

$$m_s = \dot{m}_k \cdot t \cdot c_s \quad \text{Gl. 7-4}$$

Die Analysen von 25% der Adsorber zeigten Schwefelgehalte, die größer waren als nach dem Schwefelgehalt des Kraftstoffes und der Sulfatierungsdauer möglich sein können. Die betroffenen Adsorber wurden mit sehr geringen Schwefelgehalten (10 ppm) bei sehr kurzen Sulfatierungszeiten behandelt und hatten daher sehr geringe absolute Schwefelmengen aufgenommen. Zu einen werden durch die geringen Schwefelmengen die Analysenfehler größer, zum anderen ist der Schwefelanteil der durch Verbrennung von Schmiermitteln in das Abgas gelangt unbekannt. Dadurch kann besonders bei niedrigen Schwefelgehalten des Kraftstoffes ein großer Anteil des Schwefels im SO_x-Adsorber aus dem Schmiermittel stammen. Wie groß dieser Anteil ist konnte nicht bestimmt werden. Die zehn SO_x-Adsorber, bei denen diese viel zu hohen Werte gefunden wurden, sind in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt worden.

In Abb. 7-4 sind die von den SO_x-Adsorbern aufgenommenen Schwefelmengen gegen die Schwefelmenge aufgetragen, der sie im Abgas ausgesetzt waren. Jeder Messpunkt in diesem Diagramm repräsentiert die Werte aus der Sulfatierung und der Analyse eines SO_x-Adsorbers. Zur Führung des Auges des Betrachters wurde an die Messpunkte, die zur gleichen Temperatur gehören, exponentielle Kurven angepasst. Die Funktion dieser Kurven wurde so gewählt, weil ihr Verlauf den Kurven der Modellexperimente ähnelt. Aufgrund der wenigen Messpunkte und der Verwendung eines Gemisches mehrerer Komponenten im

Washcoat erscheint eine Anpassung der Kurven an das modifizierte Shrinking Core Modell (s. Kap. 5.5) nicht sinnvoll.

Es ist zu erkennen, dass bei 150°C keine Einlagerung von Sulfat in den SO_x-Adsorber erfolgt. Die Messung der Anspringtemperatur (s. Kap. 5.1.1) hat gezeigt, dass bei 150°C praktisch keine Oxidation von SO₂ zu SO₃ erfolgt. Die in-situ IR-Untersuchungen an CeO₂/Pt in Kapitel 5.2 legen außerdem nahe, dass bei dieser Temperatur kaum Bildung von Tiefsulfaten erfolgt. Beides ist für die Speicherung von signifikanten Mengen Sulfat notwendig.

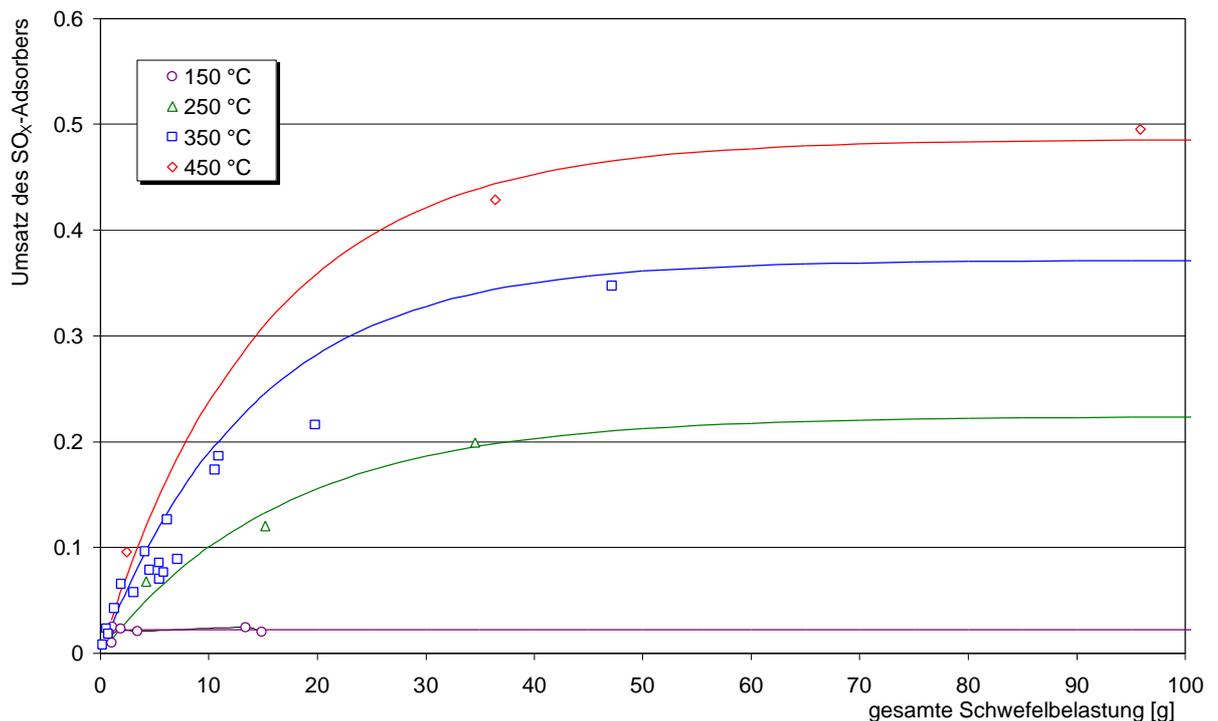


Abb. 7-4 Auftragung des Umsatzes der Speicherkomponente von SO_x-Adsorbent gegen die Schwefelbelastung. Jeder Messpunkt repräsentiert die Werte der Analyse eines Adsorbent.

Bei Temperaturen ab 250°C findet Einlagerung von Sulfaten in die SO_x-Adsorbent statt. Wie bei den Experimenten an Modellsystemen führt eine Temperaturerhöhung zur Speicherung größerer Sulfatmengen. Aufgrund der relativ wenigen Messpunkte ist eine Abschätzung des Verlaufes der SO₃-Speicherung schwierig. Trotzdem kann man aus den Messpunkten der Sulfatierungen bei 350°C und 450°C auf einen zunächst steilen Umsatzanstieg schließen, der bei größeren Schwefelbelastungen deutlich abflacht.

Für den Einsatz von SO_x-Adsorbent als Schutz für nachgeschaltete, schwefelempfindliche Katalysatoren ist wichtig, dass den SO_x-Adsorbent möglichst wenig SO₂ passiert. Der prozentuale Anteil des aus dem Abgas entfernten SO₂ ist in Abb. 7-5 gegen die Schwefelbelastung aufgetragen. Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, dass eine nahezu vollständige Entfernung

des SO_2 aus dem Abgas nur bei sehr geringen Schwefelbelastungen von zwei bis drei Gramm erfolgt.

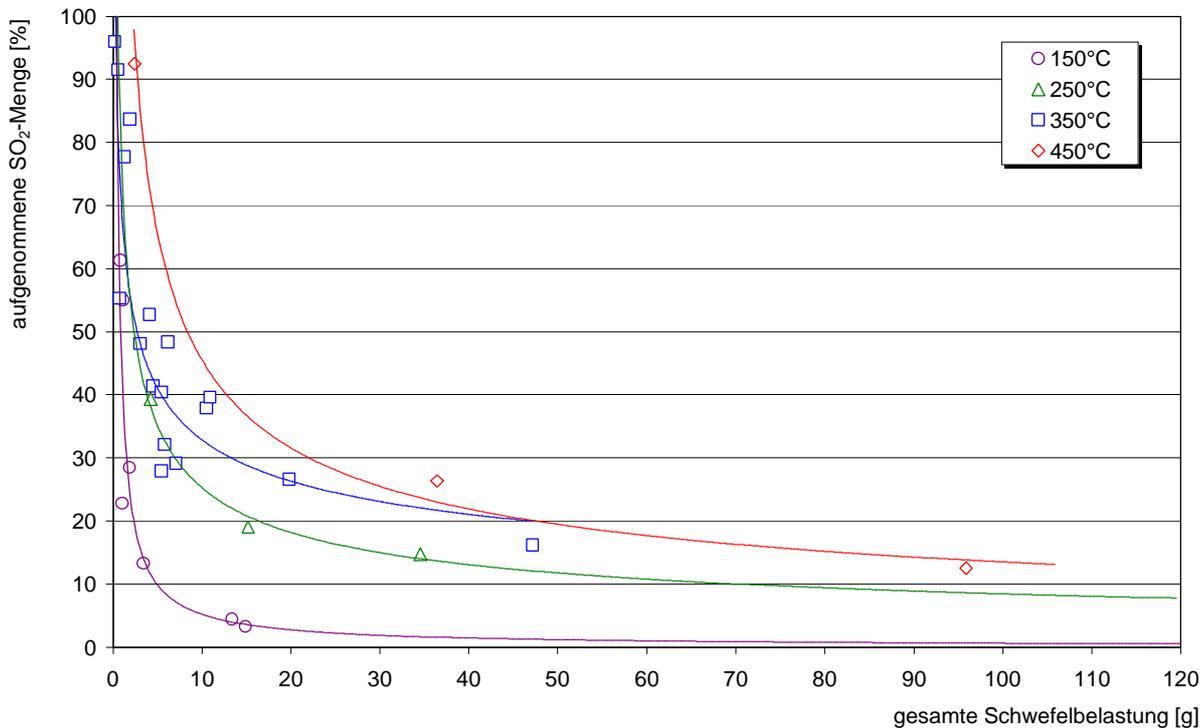


Abb. 7-5 Auftragung der Effizienz der Schwefelaufnahme der SO_x -Adsorber gegen die Schwefelbelastung dieses Adsorbers. Jeder Messpunkt repräsentiert die Werte der Analyse eines Adsorbers.

Es wurde die Möglichkeit diskutiert einen Adsorber ohne Regeneration für die Dauer eines Wartungsintervalls zu verwenden und dann durch einen neuen zu ersetzen. Wie in Abb. 7-5 gezeigt nimmt die Effizienz der Schwefelfalle im Betrieb schnell ab, sodass die Distanz über die ein SO_x -Adsorber ohne Regeneration eingesetzt werden kann gering ist. Setzt man drei Gramm Schwefelbelastung als Schwellenwert für den Austausch des SO_x -Adsorbers voraus, ergeben sich abhängig vom Schwefelgehalt des Kraftstoffes unterschiedliche Betriebszeiten. Bei einem durchschnittlichen Verbrauch von 8 l Diesel pro 100 km ergeben sich die in Tabelle 7-3 dargestellten Fahrdistanzen bis der Wechsel des Adsorbers notwendig wird.

Schwefelgehalt [ppm]	Distanz bis Wechsel des Adsorbers [km]
10	4500
50	900
350	125

Tabelle 7-3 Mögliche Fahrstrecke bis zum Wechsel eines nicht regenerierbaren SO_x -Adsorbers.

Diese Betrachtung macht deutlich, dass SO_x -Adsorber selbst bei minimalem Schwefelgehalt des Kraftstoffs die Schutzfunktion nur für eine begrenzte Distanz erfüllen können. Es ist daher unumgänglich einen SO_x -Adsorber im Betrieb zu regenerieren, um dessen Schutzfunktion aufrecht zu erhalten.

In Abb. 7-6 ist die Abhängigkeit des Umsatzes der SO_x -Adsorber vom Schwefelgehalt des Kraftstoffs dargestellt. Alle dargestellten SO_x -Adsorber wurden 48 h lang sulfatiert. Auf eine Umrechnung in Volumen-ppm SO_2 im Abgas wird verzichtet, weil die SO_2 -Konzentration im Abgas auch vom Betriebszustand des Motors beeinflusst wird, vor allem von der Luftzahl. Die oben diskutierte Temperaturabhängigkeit der Sulfatierung gilt auch hier. Es ist zu erkennen, dass die Erhöhung der Schwefelkonzentration im Kraftstoff vor allem bei geringen Konzentrationen eine große Auswirkung auf den Umsatz hat. Die Absenkung des Schwefelgehaltes im Kraftstoff unter 50 ppm oder sogar unter 10 ppm ermöglicht daher deutlich längere Intervalle zwischen den Regenerationszyklen und niedrigere Desulfatierungstemperaturen (s.a. Kap. 6.2.2, S. 93 ff). Bei höheren Schwefelkonzentrationen zeigt deren Änderung auf den Umsatz eine geringere Auswirkung. Auch an Modellsystemen konnten bei SO_2 -Konzentrationen zwischen 5000 und 15000 Vol.-ppm nur geringe Erhöhungen der erreichbaren Umsätze festgestellt werden.

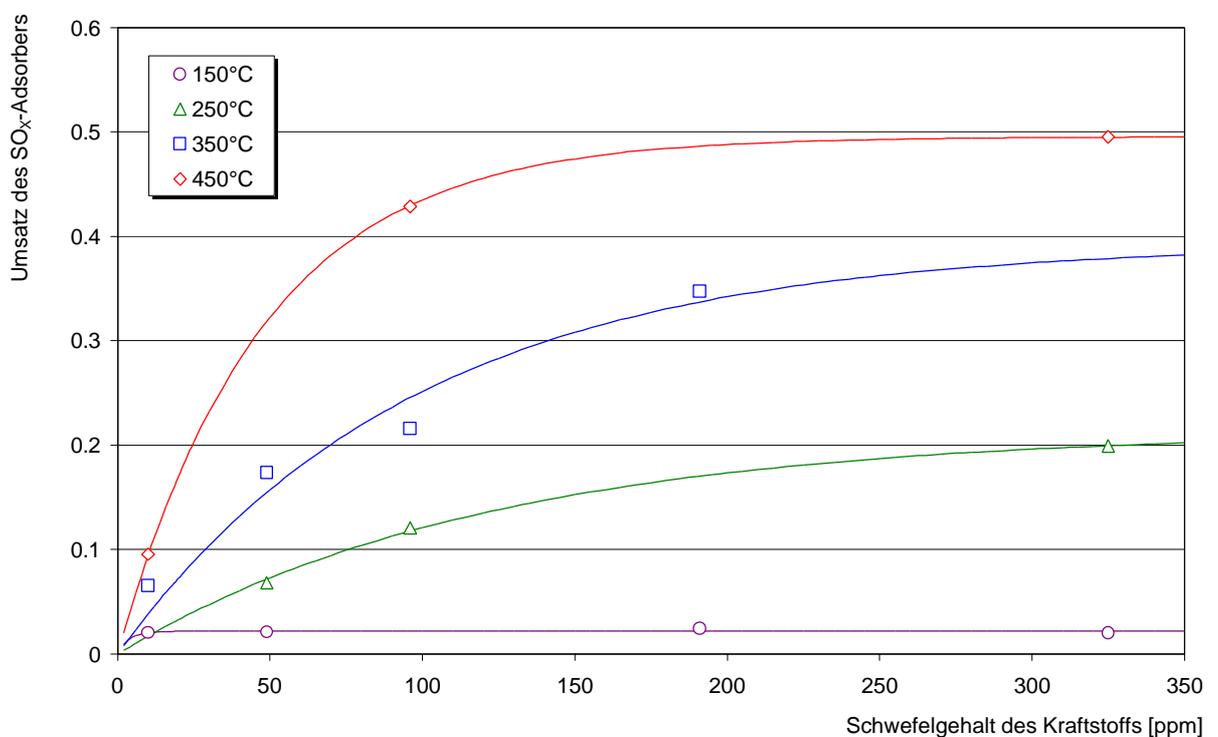


Abb. 7-6 Auftragung der aufgenommenen Schwefelmenge gegen die Schwefelkonzentration des Kraftstoffes, der zur Sulfatierung verwendet wurde. Jeder Messpunkt repräsentiert die Werte der Analyse eines Adsorbers, der 48 h lang sulfatiert wurde.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Bildung und Einlagerung von Sulfaten in Cerdioxid und Hydrotalcit und deren Zersetzung untersucht. Diese Materialien sind aus der Rauchgasreinigung von stationären Großanlagen bekannt. Sie können auch in Autoabgaskatalysatoren zur Entfernung von Stickoxiden aus magerem Abgas verwendet werden. In diesem Zusammenhang besteht das Problem der Vergiftung von Katalysatoren durch Schwefelverbindungen aus dem Abgas. Experimente an realen Systemen im mageren, motorischen Abgas und auch thermogravimetrische Analysen an Modellsystemen haben gezeigt, dass die Temperatur bei der Sulfatierung eine maßgebliche Rolle spielt. In dieser Arbeit wurde bei 150°C und darunter keine nennenswerte Sulfateinbindung beobachtet, diese war aber bei 250°C schon deutlich zu erkennen. Für die Speicherung von Sulfaten sind die SO₂-Oxidation und der Übergang der gebildeten Schwefelspezies von der Oberfläche in das Materialinnere maßgebend. Anspringkurven der SO₂-Oxidation und in-situ IR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei 200°C keines von beiden stattfindet.

Die Umsätze der untersuchten Materialien gehen auch bei sehr langen Reaktionszeiten gegen einen temperaturabhängigen Grenzwert. Dieser ist um so größer, je höher die Sulfatierungstemperatur ist. Bei Cerdioxid fällt auf, dass der Umsatz bei einer Temperaturerhöhung von 500°C auf 600°C stark ansteigt. REM-Analysen der Probenoberflächen weisen auf eine Rekristallierung der Cerdioxid/Cersulfat-Oberfläche bei 600°C hin. Diese findet bei niedrigeren Temperaturen nicht statt und könnte den großen Umsatzanstieg bei den Cerdioxiden zwischen 500°C und 600°C erklären. Eine Ausnahme bildet die Sulfatierung von Hydrotalcit bei 600°C, bei der niedrigere Umsätze als bei 500°C erreicht werden. Durch die fehlende Oxidationsfähigkeit des Hydrotalcits kann SO₂-Oxidation in diesem System nur am Platin erfolgen und SO₃ kann nur aus der Gasphase aufgenommen werden. Die Sulfatierung des Hydrotalcits ist daher stärker von der Lage SO₂/SO₃-Gleichgewicht abhängig als dies bei CeO₂ der Fall ist.

Es konnte gezeigt werden, dass das Umsatz-Zeit-Verhalten der isothermen Sulfatierung bis zu drei unterschiedlichen Abhängigkeiten folgt. Im Temperaturbereich zwischen 300°C und 600°C werden bei Cerdioxid drei diskrete Abschnitte festgestellt, bei Hydrotalcit sind es zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt zeigt das Umsatz-Zeit-Verhalten einen sehr steilen, linearen Anstieg, der bei allen Temperaturen gleich ist und bei allen analysierten Materialien auftritt. Hier zeigt sich eine sich über die Proben ausbreitende Sulfatfront, an der das gesamte verfügbare Reaktionsgas umgesetzt wird, sodass dieser Teil des Umsatz-Zeit-Verlaufes der Menge

des Schadgases im Gasstrom proportional ist. Auch im zweiten Bereich zeigen die Umsatz-Zeit-Kurven lineare Verläufe deren Steigungen niedriger und temperaturabhängig sind. Die Steigungen sind den binären Diffusionskoeffizienten von SO_2 in N_2 und der SO_2 -Konzentration proportional. Dieser Bereich der Diffusionskontrolle ist bei Cerdioxid mit großer und mit kleiner BET-Oberfläche gleichermaßen zu sehen, fehlt aber bei der Sulfatierung von Hydrotalcit.

Der letzte Abschnitt des Umsatz-Zeit-Verhaltens weist bei allen drei Materialien eine wesentlich geringere Reaktionsrate auf, die mit zunehmender Reaktionsdauer weiter abnimmt. Durch REM- und REM-EDX-Analysen konnte gezeigt werden, dass die Kornzwischenräume frei bleiben und Sulfate über die gesamte Tiefe des Washcoats ohne erkennbare Gradienten eingelagert werden. Die stark abnehmende Reaktionsrate in diesem Abschnitt der Sulfatierung kann daher nicht durch eine Perkolationschranke in der 10 μm dicken Washcoatschicht verursacht werden. Tiefenprofile haben gezeigt, dass bei der Sulfatierung die Platinkonzentration an der Oberfläche verringert wird. Dies ist um so ausgeprägter, je höher die Sulfatierungstemperatur war. In Verbindung mit den REM-Analysen weist das auf eine Abdeckung der Platinkristallite durch Sulfate hin. Die dadurch herabgesetzte Oxidationsaktivität kann möglicherweise zur Verringerung der Reaktionsrate beitragen. Dies konnte allerdings nicht nachgewiesen werden.

Der letzte Abschnitt der Sulfatierung wurde am Beispiel der Sulfatierung eines Cerdioxides mit kleiner BET-Oberfläche durch das Shrinking Core Modell beschrieben. Durch die Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung des Washcoats konnte gezeigt werden, dass diese einen erheblichen Einfluß auf den Verlauf der Umsatz-Zeit-Kurven hat. Für die Anpassung der Kurven war ein weiterer Parameter notwendig, der die Maximalumsätze auf einen empirisch ermittelten Grenzwert beschränkt. Dies wird als Hinweis auf eine Diffusionshemmung im Korninneren gewertet. Da dieses Material keine Mikro- oder Mesoporen und nahezu keine Makroporen aufweist wurde auf eine Beschreibung des Vorganges durch zunehmende Porendiffusionshemmung verzichtet.

Die Korngrößenverteilung wird routinemäßig zur Kontrolle des Mahlvorganges gemessen, um die Haftfestigkeit des Washcoats zu gewährleisten. Im Hinblick auf den Einsatz von NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysatoren muss der Einfluss der Korngrößenverteilung des Washcoatmaterials auf den Umsatz berücksichtigt werden.

Die Desulfatierung setzt sprunghaft ein und erfolgt in einem einzigen Schritt, in dem das gebildete Sulfat praktisch vollständig zersetzt wird. Die thermische Desulfatierung beginnt unabhängig von der gebildeten Sulfatmenge bei der gleichen Temperatur. Das Ende der thermischen Desulfatierung wird durch die Zersetzungsgeschwindigkeit und daher durch die eingelagerte Sulfatmenge bestimmt. Demgegenüber zeigt sich bei der Zugabe von Wasserstoff als Reduktionsmittel nicht nur eine Absenkung der für die Desulfatierung nötigen Temperatur um bis zu 189 K - die Absenkung ist auch um so ausgeprägter, je geringer die zuvor eingelagerte Sulfatmenge ist. Für den Einsatz im PKW sind möglichst lange Intervalle zwischen den Regenerationszyklen erwünscht. Durch Verkürzung dieser Intervalle - und der damit verbundenen geringeren Sulfateinlagerung - kann aber eine Absenkung der nötigen Sulfatierungstemperatur erreicht werden. Dieser Aspekt ist besonders für den Betrieb von NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysatoren in Dieselfahrzeugen interessant, da deren Abgas relativ niedrige Temperaturen aufweist.

Es hat sich gezeigt, dass SO_x -Adsorber ihre Schutzfunktion für nachgeschaltete Katalysatoren ohne Regeneration nur für eine sehr begrenzte Fahrstrecke aufrechterhalten können. Dies gilt selbst bei geringsten Schwefelgehalten im Kraftstoff. Bei einem Schwefelgehalt von 10 ppm beginnt das SO_2 nach einer Fahrstrecke von ungefähr 4500 km durch den Adsorber durchzubreichen. Es erscheint daher nicht möglich einen SO_x -Adsorber zu konstruieren, der für die Dauer eines Wartungsintervalls ohne Regeneration eingesetzt und dann ausgetauscht wird. Das bedeutet, dass ein SO_x -Adsorber seine Funktion nur dann erfüllen kann, wenn er im Betrieb regeneriert wird. Es muss deshalb überlegt werden, ob der Einsatz einer Kombination von SO_x -Adsorber und NSR-Katalysator für den Einsatz im PKW sinnvoll ist. Wenn eine periodische Regeneration unvermeidbar ist, kann auf den SO_x -Adsorber verzichtet werden und stattdessen der NSR-Katalysator regeneriert werden. Durch Verzicht auf einen separaten SO_x -Adsorber werden Platz, Gewicht und Kosten eingespart.

Für den Einsatz von NSR-Katalysatoren erscheint langfristig eine vollständige Entfernung aller Schwefelanteile aus dem Kraftstoff erforderlich. Vergleichbares wurde bei der Einführung der Drei-Wege-Technik mit der Entfernung des Tetraethylbleis aus dem Kraftstoff geleistet. Während Tetraethylblei aber zur Erhöhung der Klopfestigkeit absichtlich zugesetzt war, sind Schwefelverbindungen im Kraftstoff durch natürliche Vorkommen gegeben. Die Entfernung des Schwefels aus dem Kraftstoff ist daher aufwändiger. Zusätzlich muss die Minimierung von Schwefel- und Phosphorgehalt der Schmiermittel betrieben werden. Dieser Weg erscheint kurzfristig nicht gangbar. Für den Einsatz von Speicher-Katalysatoren ist daher bis auf Weiteres eine auf Motor und Kraftstoff abgestimmte Regenerationsstrategie erforder-

lich. Diese sollte auf den Schwefelgehalt von Kraftstoffen und Schmiermitteln abgestimmt sein und die eingelagerte Schwefelmenge für die Regeneration berücksichtigen.

In dieser Arbeit wurden die Modellsysteme in einfachen Gasgemischen aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefeldioxid analysiert. Neben NO_x wurde in den Modellexperimenten Wasser explizit ausgeschlossen, beide treten aber im motorischen Abgas auf. Für die Übertragung auf Katalysatorsysteme für PKW muss dies berücksichtigt werden.

Die Speicherung von SO_2 und Zersetzung der gebildeten Sulfate wurde unabhängig von anderen Reaktionen analysiert. Insbesondere wurde die Konkurrenz von Sulfatbildung und Nitratbildung nicht berücksichtigt. Da im motorischen Abgas NO_x vorhanden ist und dessen Konzentration sehr viel höher ist als die von SO_2 , ist diese Konkurrenzsituation gegeben. Weitere Analysen sollten klären, wie sich die Bildung von Nitraten und Sulfaten im selben Speichermaterial gegenseitig beeinflussen.

Die Sulfatierung wurde durch ein mathematisches Modell beschrieben, dass die Abschätzung der aufgenommenen Schwefelmenge nach einer bestimmten Sulfatierungsdauer erlaubt. Dieses Modell sollte verfeinert werden. Besonderes Augenmerk sollte dabei der Berücksichtigung der stoffübergangslimitierten Bereiche gelten.

Der Ablauf der Desulfatierung wurde noch nicht mittels eines mathematischen Modells beschrieben. Ein solches Modell könnte in die Planung einer flexiblen Regenerationsstrategie einfließen und ist daher für zukünftige Untersuchungen interessant.

NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysatoren müssen für den Einsatz in PKW ihre Aktivität über viele Speicher-/Regenerationszyklen hinweg erhalten. In dieser Arbeit wurde für alle Systeme nur ein Speicher-/Regenerationszyklus untersucht, sodass keine Aussagen über die Langzeitstabilität der untersuchten Systeme gemacht werden können. Dieser Aspekt ist für die Anwendbarkeit im PKW von großer Bedeutung und muss genauer analysiert werden. Da im motorischen Abgas die NO_x -Konzentration viel höher ist als die von SO_2 muss die Nitrat-zersetzung und -reduktion häufiger erfolgen als die Desulfatierung. Welche Auswirkungen eine teilweise Zersetzung der Sulfate bei häufiger Nitrat-Regenerierung und hohen Abgastemperaturen unter Vollast hat ist unbekannt und könnte zur Verringerung der Speicherkapazität führen. Diese Aspekte könnten am Modell nachvollzogen werden. Dazu gehört die genauere Analyse der wiederholten Desulfatierung bezüglich Veränderungen der Struktur und Zusammensetzung des Speichermaterials.

9 Abkürzungen und Symbolverzeichnis

9.1 Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>
Abb.	Abbildung
BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller [44]
Elementmapping	Erstellen eines Rasterbildes durch zeilenweises Abtasten einer Probe mit einem geeigneten Detektor. Das Rasterbild zeigt die Verteilung eines oder mehrerer Elemente im untersuchten Ausschnitt. Qualitative Methode.
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
FTIR	F ourier- T ransformations- I nfrarotspektroskopie
Gl.	Gleichung
HC	Kohlenwasserstoffe (H ydrocarbons)
ICP-OES	Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
NO _x	Summe aus NO und NO ₂
NSR-Katalysator	NO _x -Speicher-Reduktions-Katalysator
ORA	Oil Research Association (ehemals AGELFI)
ppm	Anteile einer Substanz pro 10 ⁶ Teile (p arts p er m illion)
PTH	Platintetraamminhydroxid, [Pt(NH ₃) ₄](OH) ₂
REM	Raster-Elektronenmikroskop
Slurry	Wässrige Suspension eines Feststoffes definierter, kleiner Partikelgröße.
SO _x	Summe aus SO ₂ und SO ₃
sputtern	Beschießen einer Oberfläche mit einem Ionenstrahl mit dem Ziel eine Schicht der Oberfläche abzutragen.
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie, thermogravimetrisch
TvK	Eintrittstemperatur (T emperatur v or K atalysator)
Washcoat	Die aus einer Suspension (→ Slurry) auf einen Träger aufgetragene und kalzinierte Beschichtung.
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X -Ray P hotoelectron S pectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (X -Ray D iffraction)

9.2 Symbolverzeichnis

<u>Symbol</u>	<u>Dimension</u>	<u>Bedeutung</u>
A_{ges}	1	Anzahl aller Partikel in der Probe
A_i	1	Anzahl der Partikel mit dem Radius $r_{i,0}$
A_{Pt}	m^2	spezifische Edelmetalloberfläche der Probe
a_{Pt}	m^2	Projektionsfläche eines Platinatoms
C	1	Raumerfüllung bei dichtester Kugelpackung (0.740480)
C_L	1	spezifische Aufnahmekapazität
c_0	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration des gasförmigen Reaktanden im Hauptstrom
c_i	ppm	Konzentration der Komponente i
c_S	ppm	Schwefelkonzentration im Kraftstoff
D_{12}	$cm^2 \cdot s^{-1}$	binärer Diffusionskoeffizient
D_1^{eff}	$m^2 \cdot s^{-1}$	effektiver Diffusionskoeffizient
D_{Pt}	%	Platindispersion
E_{kin}	J	Kinetische Energie des Elektrons
E_b	J	Bindungsenergie des Elektrons
h	J·s	Planck'sche Konstante ($6.6261 \cdot 10^{-34}$) [53]
$h(r_i)$	1	Häufigkeit (Anteil) der Partikel mit dem Radius $r_{i,0}$
M_1, M_2	$g \cdot mol^{-1}$	Molmassen der beteiligten Gase
M_E, M_P	$kg \cdot mol^{-1}$	molare Massen von Edukt und Produkt
M_{Pt}	$g \cdot mol^{-1}$	molare Masse von Platin (195.078 g/mol) [59]
M_S	$kg \cdot mol^{-1}$	Molmasse von Schwefel (32.065 g/mol) [59]
m^0	kg	Masse der Probe zur Zeit $t=0$
m^t	kg	Masse der Probe zur Zeit t
$m_{l,c}$	kg	Masse des gerade noch aufnehmbaren Lösungsmittels
m_p	kg	Masse des aufnehmenden Pulvers
m_E^t	kg	Masse des Eduktanteils der Probe zur Zeit t
m_P^0	kg	Masse des Produktanteils der Probe zur Zeit t
Δm_E	kg	Massenänderung des Eduktes
Δm_P	kg	Massenänderung des Produktes
\dot{m}_k	$kg \cdot s^{-1}$	Kraftstoffverbrauch
m_S	kg	Masse des abgegebenen Schwefels
N_A	mol^{-1}	Avogadrokonstante
$n_{Pt,0}$	1	Anzahl der Platinatome an der Partikeloberfläche
n_l	mol	Stoffmenge des gasförmigen Reaktanden
Δn_E	mol	Stoffmengenänderung des Eduktes
n_E^0	mol	Stoffmenge des Eduktes zur Zeit $t=0$
n_E^t	mol	Stoffmenge des Eduktes zur Zeit t
Δn_P	mol	Stoffmengenänderung des Produktes
n_P^t	mol	Stoffmenge des Produktes zur Zeit t
\dot{n}_i^t	$mol \cdot s^{-1}$	Stoffmengenstrom der Komponente i zur Zeit t
n_S	mol	Stoffmenge der abgegebenen Schwefelverbindungen
p	$10^5 Pa$	Gasdruck
r	m	Radius des unreaktierten Feststoffkerns im Partikel
r_0	m	Partikelradius
$r_{i,0}$	m	Äußerer Radius eines Partikels

r_i	m	Radius des unreaktierten Feststoffkerns im Partikel
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
t_1	s	Reaktionszeit am Ende der linearen Bereiche
V_{ges}	m ³	Gesamtvolumen der Probe
V_i	m ³	Volumen eines Partikels mit dem Radius $r_{i,0}$
\dot{V}_L	l·s ⁻¹	Luftstrom
V_{CO}	l·g ⁻¹	adsorbiertes Volumen Kohlenmonoxid pro Gramm Probe
V_{Pt}	m ³	Volumen eines Platinatoms aus dem Kovalenzradius berechnet [59] (0.010842 nm ³)
V_{Mol}	l·mol ⁻¹	Molvolumen
w	J	Austrittsarbeit
X	1	Umsatz
X_1	1	Umsatz am Ende der linearen Bereiche
X_i	1	Anteil des Umsatzes aller Partikel mit dem Radius $r_{i,0}$
x_{Pt}	1	Platinanteil
n	s ⁻¹	Frequenz der Strahlung
n_1, n_2, n_E, n_P	1	stöchiometrische Koeffizienten
r	mol·m ⁻³	molare Dichte des Produktes
S_{12}	pm	mittlere Kraftkonstante für das Lennard-Jones-Potential
Ω	1	Kollisionsintegral

10 Literaturverzeichnis

- [1] Informationsblatt, 2000 Global Emission Regulations, OMG AG & Co. KG, 1999.
- [2] K. Tabata et al., Uptake of NO gas by YBa₂Cu₃O_y, Chem. Lett. 1988, 799-802.
- [3] M. Machuida et al., NO removal by adsorption into BaO-CuO binary Oxides, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1990, 1165-1166.
- [4] Takahashi et al., in Environmental Catalysis for a Better World and Life, Proceedings of the 1st World Congress at Pisa, Italy, May 1-5, 1995.
- [5] N. Miyoshi et al., Development of New Concept Three-Way Catalyst for Automotive Lean-Burn Engines, SAE Tech. Paper Series, 950809, 1995.
- [6] A. Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, Catal. Rev. Sci. Eng., 38, 1996, 439-519.
- [7] G.R. Rao, J. Kaspar, R. Di Monte, S. Meriani, M. Graziani, Catal. Lett., 24, 1994, 107.
- [8] S.H. Oh, C.C. Eickel, J. Catal., 112, 1988, 543.
- [9] A.E. Nelson, J. Yip, K.H. Schulz, Effects of SO₂/redox exposure on the microstructure of cerium-zirconium mixed metal oxides, Appl. Catal. B: Environmental, 30, 2001, 375-387.
- [10] P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley, G. Blanchard, V. Visciglio, O. Touret, Influence of Platinum on Ceria Sulfation, Appl. Catal. B: Environmental, 13 (1997), 265-274.
- [11] M. Waqif, P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, G. Blanchard, O. Touret, Study of Ceria Sulfation, Appl. Catal. B: Environmental, 11, 1997, 193-205.
- [12] D. Martin, D. Duprez, Mobility of Surface Oxides 1. Isotopic Exchange of ¹⁸O₂ with ¹⁶O₂ of SiO₂, Al₂O₃, MgO, CeO₂ and CeO₂-Al₂O₃. Activation by Noble Metals. Correlation with Oxide Basicity, J. Phys. Chem, 100, 1996, 9429-9438.
- [13] A. Holmgren, D. Duprez, B. Andersson, A. Model of Oxygen Transport in Pt/Ceria Catalysts from Isotope Exchange, J. Catal., 182, 1999, 441-448.
- [14] Y. Quan Deng, L. An, Appl. Catal. A, 119, 1994, 13.
- [15] S.J. Teichner, Appl. Catal, 62, 1990, 1.
- [16] D.W. DeBerry, K.J. Sladek, Rates of Reaction of SO₂ with Metal Oxides, Can. J. Chem. Eng., 49, 1971, 781-785.

- [17] J.T. Konttinen, C.A.P. Zevenhoven, M.M. Hupa, Hot Gas Desulfurisation with Zinc Titanate Sorbents in a Fluidized bed. 1. Determination of Sorbent Particle Conversion Rate Model Parameters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1997, 2332-2339.
- [18] Robert Bosch GmbH, *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*, 22. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995.
- [19] J. Zelkowsky, *Kohleverbrennung*, VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Essen, 1986.
- [20] T. Düsterdiek, *Katalytische Stickoxidminderung im Abgas von Dieselmotoren*, Fortsch.-Ber. VDI Reihe 12 Nr. 305. Düsseldorf: VDI-Verlag 1997.
- [21] S. Onishi, *Active thermo-atmosphere combustion for internal combustion engines*, SAE Tech. Paper Series 790501, 1979.
- [22] N. Thompson, J.-F. Larivé, *Evaluating well-to-wheel GHG emissions from road transport*, ORA 14th European Automotive Symposium, 2001.
- [23] S. Resch, *Untersuchung der Desaktivierung von Dieselaabgaskatalysatoren*, Diplomarbeit, Hannover, 1997.
- [24] S. Matar, M.J. Mirbach, H.A. Tayim, *Catalysis in Petrochemical Process*, Kluwer Academic Publishers, 1989, 182ff.
- [25] M. Che, O. Clause, H. Marcilly, *Supported Catalysts - Deposition of Active Component - Impregnation and Ion Exchange*, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, 1, 1997, 191-207.
- [26] T. Brennscheidt in C. Hagelüken, *Autoabgaskatalysatoren*, Expert Verlag, 2001, 24ff
- [27] *Römpp*, Bd, 5, S. 2092.
- [28] P. Zelenka, K. Ostgathe, E. Lox, *Reduction of Diesel Exhaust Emissions by Using Oxidation Catalysts*, SAE Technical Paper Series, 902111, 1990.
- [29] W. Weisweiler, M. Schneider, *NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren zur NO_x-minderung in sauerstoffreichen Abgasen*, vorgestellt im Haus der Technik in Essen, 1999.
- [30] N. Pelz, M. Schenk, *Development of new engine oils: exciting new pages of an old story*, DaimlerChrysler, ORA 14th European Automotive Symposium, 2001.
- [31] H. Jüntgen, *Katalytische Abgasreinigung bei Feuerungsanlagen*, Fortsch.-Ber. VDI Nr. 525. Düsseldorf: VDI-Verlag 1985.

- [32] E. Jacob, W. Weisweiler, W. Müller, Gesteuerter Diesel-Katalysator für die PKW-Anwendung unter Verwendung von festem Harnstoff als Reduktionsmittel, GD-Kat-Forschungsbericht, 1996.
- [33] R.M. Heck, R.J. Farrauto, Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology, Van Nostrand Reinhold, 1995.
- [34] G. Smedler, S. Erikson, M. Lindblad, H. Bernler, S. Lundgren, E. Jobson, Deterioration of three-way automotive catalysts, part 1 – Steady state and transient emission of aged catalyst, SAE Tech. Paper Series 930937, 1993.
- [35] S.E. Wanke, J.A. Szymura, T.-T. Yu, in Catalyst Deactivation, the Sintering of Supported Metal Catalysts, Marcel Dekker, Inc., 1987.
- [36] J.B. Butt, C.L.M. Joyal, C.E. Megiris, in Catalyst Deactivation, the Poisoning of Catalysts, Marcel Dekker, Inc., 1987.
- [37] E.E. Petersen, in Catalyst Deactivation, the Fowling of Catalysts, Marcel Dekker, Inc., 1987.
- [38] S. Knobloch, Bestimmung von Platin im katalysierten Autoabgas mittels ICP-MS, Dissertetion, Universität Hannover, 1993.
- [39] L.K. Doraiswamy, M.M. Sharma, Heterogenous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design, Volume1, John Wiley & Sons, 1984.
- [40] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Band 1, Thieme Verlag, 1992.
- [41] M. Feger, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, noch nicht veröffentlicht.
- [42] K. Kadoya, N. Matsunaga, A. Nagashima, Viscosity and thermal conductivity of dry air in the gaseous phase, J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 947, 1985.
- [43] Malvern Instruments Ltd, MasterSizer Instruction Manual for MS 20.
- [44] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, 309-319.
- [45] D.A. Skoog, J.J. Leary, Instrumentelle Analytik, Springer, 1996, 4. Auflage, S. 611.
- [46] M. Tischer, L. Tröger, H. Klein, R. Domesle, E.S. Lox, G. Prescher, K. Seibold, P. Albers, Geometric and electronic structures of Pt/V2O5/TiO2 diesel engine exhaust

- gas purification catalysts before and after ageing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 2815-2823.
- [47] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 1972, **5**, 4709.
- [48] A. Burkardt, Stickstoffoxidminderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zur Struktur und Acidität vanadiumoxidhaltiger Katalysatoren, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2001.
- [49] D.L. Stern, K.E. Nariman, J.S. Buchanan, N.A. Bhole, D.L. Johnson, R.K. Graselli, The Mobil Oil SO_x Treatment (MOST). Catalytic removal of SO_x and H₂S from refinery tailgas, *Catalysis Today*, **55**, 2000, 311-316.
- [50] J. Oudar, The Role of Sulfur in Catalyst Deactivation, in E.E. Peterson, A.T. Bell, *Catalyst Deactivation*, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1987.
- [51] J. Bénard, J. Oudar, N. Barbouth, E. Margot, Y. Berthier, *Surf. Sci.*, **88**, 35, 1979.
- [52] J.A.A. van den Tillaart, J. Leyrer, S. Eckhoff, E.S. Lox, Effect of support oxide and noble metal precursor on the activity of automotive diesel catalysts, *Appl. Catal. B: Environmental*, **10**, 1996, 53-68.
- [53] A.F. Kapustinsky, L.M. Šamovsky, *Acta physicochim. URSS*, **4**, 1936, 791, C.A. 1937, 4868).
- [54] P.S. Lowell, K. Schwitzgebel, T.B. Parsons, K.J. Sladek, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **10**, 1917, 884.
- [55] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH, 1990.
- [56] C.N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, Massachusetts Institute of Technology. Cambridge, Mass., 1970.
- [57] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases*, John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [58] G.V. Trofimov, V.I. Belokoskov, R.A. Popova, (*Khim. Technol. Pererab. Redkometal. Syr'ya Kol'sk. Poluostrova*, 1972, 93/101, 99; C.A. 79, 1973, Nr. 86902.
- [59] Nach Fluck und Heumann, *Periodensystem der Elemente*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999, 2. Auflage.
- [60] A. Melchor, E. Garbowski, M. Mathieu, M. Primet, *Reakt. Kinet. Catal. Lett.*, **29**, 1985, 371.

Lebenslauf

Name: Stefan Christian Resch

Geburtsdatum und -ort: 27.06.1973 in Hannover

Familienstand: ledig

Schulbildung:

09.1979-05.1982	Grundschule Lüneburger Damm, Hannover
09.1982-07.1984	Kumalo Primary School, Bulawayo, Zimbabwe
08.1984-06.1985	Orientierungsstufe Rehmer Feld, Hannover
08.1985-06.1986	Käthe Kollwitz Schule, Hannover
09.1986	St. Georges College, Harare, Zimbabwe
10.1986-10.1988	Speciss College, Harare, Zimbabwe
02.1989-06.1989	Gerhardt Hauptmann Schule, Hannover
07.1989-06.1992	Leibniz Schule, Hannover

Hochschulstudium:

10.1992	Studiengang Chemie an der Universität Hannover.
10.1994	Vordiplom.
05.1997	Diplomprüfung.
05.1997-11.1997	Titel der Diplomarbeit: „Untersuchung der Deaktivierung von Diesellabgaskatalysatoren“. Durchgeführt bei der Volkswagen AG, Wolfsburg.

Wehrdienst:

01.1998-11.1998	Hannover, Führungsunterstützungsregiment 20.
-----------------	--

Promotion:

11.1998-07.2002	Titel der Dissertation: „Untersuchungen der Sulfatierung und Desulfatierung von Stickoxidspeichermaterialien für NO _x -Speicher-Reduktions-Katalysatoren“. Durchgeführt bei OMG AG & Co. KG (ehemals Degussa), in Hanau-Wolfgang.
-----------------	--