

DISS. ETH Nr. 16538

Oxidation von Dieseleruss in katalytischen Systemen

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

KIRILL TIKHOMIROV

M. Sc. der Staatsuniversität Novosibirsk

geboren am 26.01.1981

von Russland

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Wokaun, Referent

Prof. Dr. W. Stark, Korreferent

Dr. O. Kröcher, Korreferent

2006

Danksagung

Mein besonders herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Oliver Kröcher dafür, dass er diese Arbeit ermöglicht hat und mich mit Vertrauen und Zuversicht unterstützte. Seine Erfahrung und sein Engagement haben einen grossen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Herrn Martin Elsener danke ich für seine grosse Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten und nützliche Denkanstösse.

Herrn Prof. Dr. Alexander Wokaun danke ich für die Übernahme der Leitung und Betreuung meiner Arbeit. Die fruchtbaren Diskussionen während den Quartalsbesprechungen brachten zahlreiche Anregungen und nützliche Hinweise, die die Qualität der Arbeit gesteigert haben. Herrn Prof. Dr. Wendelin Jan Stark danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ausserdem möchte ich folgenden Personen danken, die mit ihrem wertvollen Einsatz zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Friederike Geiger (BET-Messungen), Alwin Frei (XRD), Silvia Köchli (ICP-AES), Eberhard Lehmann und Gabriel Frei (Neutronenradiographie).

Ein herzlicher Dank gilt an dieser Stelle allen Kollegen und Kolleginnen, die ich während meiner Arbeit am Paul Scherrer Institut kennen lernen durfte, für die persönliche und fachliche Unterstützung während meines Doktoratstudiums.

ZUSAMMENFASSUNG	1
SUMMARY	3
KAPITEL 1: EINLEITUNG	
1.1. Schadstoffemissionen von Dieselmotoren	5
1.1.1. Grundlagen.....	5
1.1.2. Partikelemissionen	7
1.2. Partikelabscheidung	10
1.2.1. Partikelabscheidung an einem Filter	10
1.2.2. Partikelabscheidung in offenen Systemen.....	12
1.3. Russoxidation	14
1.3.1. Russoxidation mit O ₂	14
1.3.2. Russoxidation mit NO _x	15
1.3.3. Gleichzeitige Entfernung von NO _x und Russ aus dem Abgas (Russ - O ₂ - NO _x Reaktion)	16
1.3.4. Kontakt zwischen dem Katalysator und dem Russ	18
1.4. Ziel der Arbeit	19
KAPITEL 2: EXPERIMENTELLER TEIL	
2.1 Laborapparatur	21
2.1.1 Durchflussreaktor.....	21
2.1.2 TG-FTIR	23
2.1.3 Dieselpfstand	25
2.2 Katalysatorpräparationen	27
2.2.1 Fällung (Präzipitation)	27
2.2.2 Imprägnierung.....	27
2.2.3 „Incipient Wetness“ Imprägnierung	27
2.2.4 Kolloid-Methode.....	28
2.3 Charakterisierungsmethoden	29
2.3.1 BET-Oberflächenmessungen.....	29
2.3.2 XRD	29
2.3.3 ICP-AES.....	29
2.3.4 DRIFT-Spektroskopie.....	30
KAPITEL 3: KATALYSATOR-SCREENING	
3.1 Einleitung	31
3.2 Experimenteller Teil	32
3.2.1 Katalysatorpräparationen	32
3.2.2 Screening der katalytischen Aktivität.....	33
3.2.3 Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Ergebnisse	34
3.3 Ergebnisse und Diskussion	35

3.3.1 Katalytische Aktivität von Metalloxiden	35
3.3.2 Reaktivität verschiedener Russarten.....	40
3.3.3 Einfluss vom Russ-Katalysator-Kontakt auf die Russoxidation.....	41
3.3.4 Einfluss von Probenmasse und Russ-Katalysator-Verhältnis.....	43
3.4 Schlussfolgerungen	45
 KAPITEL 4: MnO_x-CeO₂ MISCHOXIDE FÜR RUSOXIDATION	
4.1 Einführung.....	47
4.2 Experimenteller Teil.....	48
4.2.1 Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren	48
4.2.2 Russoxidation im TG-FTIR-Gerät	48
4.2.3 NO-Oxidation, NO _x -Speicherung und SO ₂ -Behandlung im Durchflussreaktor	49
4.2.4 Charakterisierung der NO-Adsorption mittels DRIFT-Spektroskopie.....	49
4.3 Ergebnisse	50
4.3.1 Katalysatorcharakterisierung	50
4.3.2 Russoxidation auf verschiedenen Katalysatoren.....	51
4.3.3 NO-Oxidation und NO _x -Speicherung.....	56
4.3.4 SO ₂ -Vergiftung	61
4.4 Diskussion	66
4.4.1 Charakterisierung der Katalysatoren	66
4.4.2 Russoxidation.....	66
4.4.3 NO-Oxidation und -Speicherung.....	68
4.4.4 Schwefelvergiftung.....	69
4.5 Schlussfolgerungen	71
 KAPITEL 5: EINFLUSS EINER KALIUMDOTIERUNG AUF DIE PERFORMANCE UND SCHWEFELVERGIFTUNG DER RUSOXIDATIONSKATALYSATOREN	
5.1 Einführung.....	73
5.2 Experimenteller Teil.....	75
5.2.1 Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren	75
5.2.2 Russoxidation, NO-Oxidation, SO ₂ -Behandlung.....	75
5.2.3 DRIFT-Spektroskopie-Untersuchung der SO ₂ -Adsorption	75
5.3 Ergebnisse	76
5.3.1 Charakterisierung der Katalysatoren	76
5.3.2 Russoxidation in TG-FTIR	77
5.3.3 NO-Oxidation im Durchflussreaktor.....	83
5.3.4 SO ₂ -Behandlung und deren Einfluss auf die Russoxidationsaktivität.....	84
5.4 Diskussion	87
5.5 Schlussfolgerungen	90

KAPITEL 6: MANGANBASIERTE DeSO_x-KATALYSATOREN

6.1 Einführung	91
6.2 Experimenteller Teil	93
6.2.1 Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren	93
6.2.2 Untersuchung der SO ₂ -Speicherung im Durchflussreaktor	93
6.2.3 Apparatur zur Bestimmung von SO ₂ und SO ₃	94
6.3 Ergebnisse	97
6.3.1 Charakterisierung der Katalysatoren	97
6.3.2 SO ₂ -Speichereffizienz.....	99
6.3.3 DRIFT-Untersuchung der SO ₂ -Adsorption.....	100
6.3.4 SO ₂ -Speicherkapazität	102
6.3.5 Kinetische Untersuchung der SO ₂ -Speicherung	103
6.4 Diskussion	109
6.5 Schlussfolgerungen	113

KAPITEL 7: OFFENE STRUKTUREN ZUR ABSCHIEDUNG VON RUSS

7.1 Einleitung	115
7.2 Experimenteller Teil	116
7.2.1 Dieselpfstand	116
7.2.2 Messung der Partikelgrößenverteilung.....	116
7.2.3 Abgasanalytik.....	119
7.2.4 Abscheidestrukturen	119
7.3 Charakterisierung der Emissionen des Dieselmotors	120
7.3.1 Partikelemissionen unter verschiedenen Bedingungen.....	120
7.3.2 Einfluss eines SCR-Katalysators auf die Partikelemissionen.....	123
7.3.3 Einfluss eines Dieseloxydationskatalysators auf die Partikelemissionen	124
7.3.4 Reproduzierbarkeit der Emissionswerte unter Standardbedingungen.....	126
7.4 Abscheideeffizienz der offenen Strukturen	130
7.5 Schlussfolgerungen und Ausblick	133

KAPITEL 8: NEUTRONENRADIOGRAPHIE AN RUSSABSCHIEDESTRUKTUREN

8.1. Einführung	135
8.2. Experimenteller Teil	137
8.2.1. Anlage für Neutronenradiographie.....	137
8.2.2. Präparation von mit Kontrastmitteln versetztem Diesel	138
8.3. Ergebnisse und Diskussion	140
8.4. Schlussfolgerungen und Ausblick	145
AUSBLICK	147
LITERATURVERZEICHNIS	149

Zusammenfassung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Summary

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

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

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

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

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

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

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

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

1

Einleitung

1.1. Schadstoffemissionen von Dieselmotoren

1.1.1. Grundlagen

Mit wachsender Urbanisierung und zunehmender Anzahl von Autos begannen die Abgasemissionen in den letzten Jahrzehnten eine ernst zu nehmende Bedrohung für die Luftqualität, besonders in den städtischen Gebieten, darzustellen. Aus diesem Grund wurden in den USA schon 1970 die „Clean Air Act Amendments“ verabschiedet und erste Standards für Personenfahrzeuge festgelegt. Erst Mitte der 1980er Jahre wurden auch in Europa gesetzgeberische Massnahmen ergriffen, um die Fahrzeug-Emissionen zu begrenzen. In den darauf folgenden Jahren wurden die Grenzwerte zunehmend enger gezogen, was die Einführung des Drei-Wege-Katalysators für Otto-Motoren notwendig machte. Heute sind in den Industrieländern praktisch alle Fahrzeuge mit Katalysatoren ausgestattet, die eine Reduktion von CO, Kohlenwasserstoffen (HC) und NO_x um ca. 80–95 % bewirken. Diese Katalysatoren bestehen aus Monolithen, die mit einem Aluminiumoxid-Washcoat beschichtet werden, der u. a. Edelmetalle enthält. Trotz der bereits erreichten hohen Umsätze geht die Entwicklung dieser Katalysatoren weiter in Richtung verbesserten Kaltstart-Verhaltens und geringeren Edelmetall-Verbrauchs.

Die erfolgreiche Einführung der Drei-Wege-Katalysatoren für Otto-Motoren beeinflusste stark die Einstellung gegenüber Dieselmotor-Emissionen. Für lange Zeit wurden Dieselmotoren bezüglich CO- und HC-Emissionen als „sauber“ im Vergleich zu Otto-Motoren angesehen und Russemissionen spielten für den Gesetzgeber überhaupt keine Rolle. Heute sind die CO- und HC-Emissionen von modernen Dieselmotoren allein durch innermotorische Massnahmen praktisch auf demselben Niveau wie die von Otto-Motoren mit Drei-Wege-Katalysatoren. Jedoch sind die NO_x- und insbesondere Partikelemissionen um ein Vielfaches höher (Tabelle 1-1).

	CO	HC	NO _x (als NO ₂)	SO _x (als SO ₂)	Partikel
Dieselmotor	3-30	0.5-10	5-20	0.5-5	1-10
Ottomotor	20-200	10-50	10-60	0.1-1	0.1-0.4
Ottomotor mit Dreiwegekatalysator	2-30	0.5-5	0.2-4	0.1-1	0.05-0.3

Tabelle 1-1. Typische Schadstoffemissionen von Diesel- und Ottomotoren (in g pro kg Treibstoff). Nachdruck aus [1].

Schliesslich traten anfangs der 90er Jahren in Europa die ersten Partikel-Grenzwerte für Dieselmotoren in Kraft, die über die Jahre weiter verschärft wurden. Eine stetige Verbesserung der innermotorischen Brennverfahren brachte zwar eine deutliche Absenkung der NO_x- und Partikelemissionen in den letzten zwanzig Jahren. Parallel dazu musste aber die Suche nach effektiven NO_x- und Partikelreduktionstechniken für Dieselabgase aufgenommen werden, um die strengeren Grenzwerte in Zukunft noch einhalten zu können [2-5].

Als Rahmenbedingungen für Erfolg versprechende industriell verwertbare Lösungen des NO_x- und Russproblems von Dieselmotoren gelten:

- Der weitest mögliche Verzicht auf zusätzlich im Fahrzeug mitzuführende Reagenzien für den Schadstoffabbau;
- Wenn dies nicht möglich ist, der Einsatz möglichst preiswerter, gesundheitlich unbedenklicher Hilfsstoffe;
- Zusätzlich sollte ein Erfolg versprechendes Katalysatorsystem möglichst leicht, einfach und wartungsarm sein.

Die katalytische Zersetzung von NO_x zu N_2 und O_2 erscheint zunächst die naheliegendste Lösung für die Stickoxide zu sein. Die bisher entwickelten Katalysatoren werden jedoch durch Sauerstoff und SO_2 deaktiviert. Deshalb müssen die Stickoxide in chemischen Reaktionen mit anderen Substanzen reduziert werden. Einer selektiven katalytischen Reduktion ohne Zufuhr spezieller Reagenzien wie beim Drei-Wege-Katalysator steht jedoch der Sauerstoffüberschuss in Dieselaabgasen als intrinsische Problematik gegenüber.

Unter Berücksichtigung dieser Rahmenbedingungen wurde für die Reduktion der Stickoxide im Schwerlastverkehr vor allem die selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak bzw. Harnstoff als zusätzlich mitzuführendem Hilfsstoff (NH_3 /Harnstoff-SCR) intensiv untersucht. Als Alternative zu Harnstoff-SCR wird die Reduktion mit Kohlenwasserstoffen als im Abgasstrom vorhandenem Reduktionsmittel (HC-SCR) betrachtet. Wegen der schlechten Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe in Bezug auf die NO_x -Reduktion relativ zur Sauerstoffreduktion müssen bei Beschreitung dieses Wegs dem Abgasstrom Kohlenwasserstoffe in Form von Diesel zugesetzt werden, was messbare Nachteile bei der Energieeffizienz des Gesamtprozesses mit sich bringt.

1.1.2. Partikelemissionen

Neben der Stickoxid-Reduktion stellt der Russabbau die grösste Herausforderung bei der Dieselaabgasreinigung dar. Die Russemissionen rücken zunehmend in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses, da Dieselaabgas im Verdacht steht, krebserregend zu sein [6].

Russ besteht aus festem Kohlenstoff mit anorganischen Aschenbestandteilen, adsorbierten Kohlenwasserstoffen (SOF, oder **S**oluble **O**rganic **F**raction), SO_3 bzw. Schwefelsäure und Wasser. Russpartikel entstehen in einem ersten Schritt aus Kohlenwasserstoffen, die über Dehydrierungen und Zyklisierungen zu polyzyklischen Aromaten (**P**olyaromatic **H**ydrocarbons = PAH) reagieren. Diese können im nächsten Schritt in Abhängigkeit von Ihrer Grösse homogen nukleieren und mit anderen grossen PAHs agglomerieren. Durch fortschreitende Dehydrierung der PAHs entsteht schliesslich fester Kohlenstoff, der aber an der Oberfläche noch wasserstoff- und sauerstoffhaltige Gruppen sowie adsorbierte Kohlenwasserstoffe (SOF) trägt. Die in Dieselmotoren bereits eingesetzten Oxidationskatalysatoren können zwar den SOF-Anteil der Russpartikel oxidieren, der Kohlenstoffanteil aber bleibt unangetastet. Die Anwendung eines Oxidationskatalysators führt so zu einer Reduktion der Partikelmasse, nicht aber der Partikelanzahl [7].

Die Bedeutung des Forschungsvorhabens wird bei Betrachtung des Trade-off-Diagramms deutlich, das den Zusammenhang zwischen den Partikel- und NO_x -Emissionen von Dieselmotoren darstellt (Abb. 1-1).

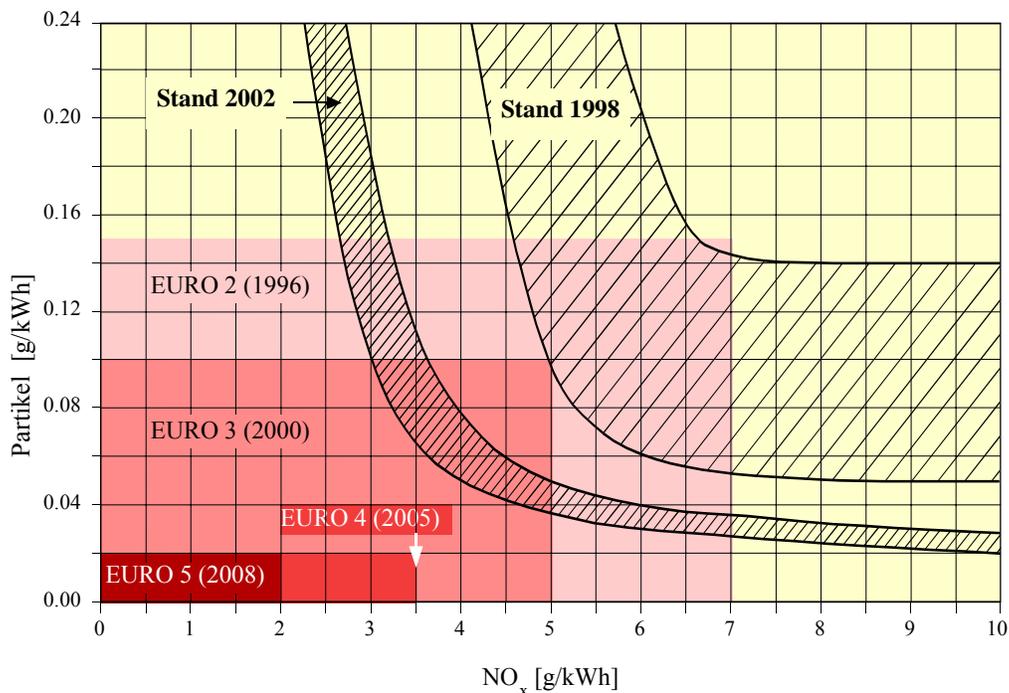


Abb. 1-1. Stand der Technik und Emissionsgrenzwerte für schwere Nutzfahrzeuge in Europa. Nachdruck aus [8]

Das Ziel jeder Motorenentwicklung ist die Reduktion beider Emissionsarten, um die gesetzlichen Normen einhalten zu können. Bei der Betrachtung der gebogenen schraffierten Bänder, die die typischen Emissionen von Dieselmotoren wiedergeben, wird hier ein Zielkonflikt deutlich, da eine Reduktion von Partikel- oder NO_x -Emissionen mit einem Anstieg der jeweils anderen Abgaskomponente verbunden ist. Die zwei schraffierten Bänder im Vergleich zeigen zwar, dass eine simultane Reduktion von Partikel- und NO_x -Emissionen in der Vergangenheit möglich war, was sich in der Verschiebung der Tradeoff-Kurve nach unten links widerspiegelt. Eine weitere wesentliche Verschiebung des gesamten Bandes kann aber nach dem momentanen Stand der Erkenntnis nicht erwartet werden. Was bleibt ist also die Reduktion eines der beiden Schadstoffe auf Kosten des jeweils anderen. Die verbleibenden Motoremissionen können nach jetzigem Wissensstand nur durch geeignete Abgasnachbehandlungsmethoden reduziert werden.

Abgasnachbehandlung für Partikel heisst Filtration, bei der sich die zwei folgenden Probleme stellen:

- Die Partikel müssen aus dem Abgasstrom auf einer passenden Struktur effizient abgeschieden werden. Dabei soll einerseits eine hohe Abscheideeffizienz im gesamten Partikelgrößenbereich gewährleistet sein, andererseits muss eine solche Struktur möglichst günstig, robust und wartungsarm sein und ausserdem die Funktionalität und Energieeffizienz des Motors möglichst wenig beeinträchtigen;
- Die aus dem Abgasstrom abgeschiedenen Partikel müssen in einem Oxidationsprozess abgebaut werden. Dabei würde eine kontinuierliche Oxidation ohne Anheben der Abgastemperaturen die optimale Lösung darstellen. Wenn dies nicht möglich ist, sollte wenigstens der für die Initiierung des Partikelabbaus notwendige Treibstoffmehrverbrauch möglichst niedrig gehalten werden.

Auf die bestehenden technischen Lösungen in diesen beiden Problemfeldern wird in den folgenden zwei Unterkapiteln eingegangen.

1.2. Partikelabscheidung

1.2.1. Partikelabscheidung an einem Filter

Geschlossene Filter stellen bei den Methoden zur Partikelabscheidung die zahlenmässig grösste Gruppe dar. Zum Filtern der Partikel wurden in den vergangenen Jahren verschiedene, zumeist sehr effektive Filtertechnologien entwickelt. Man unterscheidet folgende typische Bauformen:

➤ Wandfilter:

- Wabenfilter ("honeycomb"): Sie werden im Extrusionsverfahren aus Cordierit oder aus Siliziumcarbid (SiC) hergestellt. Solche Filter haben parallele Kanäle, von denen eine Hälfte am Anfang und die andere Hälfte am Ende des Filters verschlossen ist, so dass das Abgas durch die Wand gedrückt wird, wobei die Russpartikel herausgefiltert werden und sich eine Russschicht bildet.
- Sintermetall-Filter: Hier werden metallische Fasern zu Filterplatten zusammengesintert. Aus diesen Platten lassen sich verschiedene Filterbauformen darstellen. Die Russpartikel werden beim Durchströmen der Filterplatte auf deren Oberfläche abgeschieden.

➤ Tiefenfilter:

- Kerzenfilter: Sie werden meist aus keramischen Fasern hergestellt, welche zu einer so genannten Filterkerze aufgewickelt werden. Die Fasern bestehen aus Siliziumoxid oder Aluminiumoxid und werden zur Verbesserung der Filtration speziell bearbeitet. Bei der Durchströmung der Filterkerze werden die Partikel zwischen den Fasern abgelagert. Deshalb bildet sich in der Regel keine Russschicht.
- Schaumfilter: Aus Aluminiumoxid oder Siliziumcarbid (SiC) werden Schaumkörper hergestellt, die vom Abgas durchströmt werden, wobei die Russpartikel in der Struktur eingelagert werden. Der Filterwirkungsgrad lässt sich über die Porengröße steuern.

Den Wandfiltern gemein sind die oberflächliche Abscheidung der Partikel und ein damit verbundenes rasches Ansteigen des Druckverlusts. Bei den Tiefenfiltern hingegen lagern sich die Partikel in der porösen Struktur des Filters ab, was deutlich gleichmässiger Druckverluste aber auch niedrigere Abscheideraten zur Folge hat.

Zwar sind die Filtersysteme teilweise auf dem Markt eingeführt, sie leiden aber an mehreren Nachteilen, die schwer zu beseitigen sind. Allen Filtern gemein ist das Problem der Ascheakkumulation aus den Schmieröladditiven, so dass zurzeit nur ein Betrieb über ca. 100'000 km garantiert werden kann. Dies mag für Personenwagen ein akzeptabler Wert sein, für den Schwerlastverkehr aber erscheint diese Lösung als nicht praktikabel. Auch die Notwendigkeit regelmässiger Regeneration bleibt weiterhin ein Problem, denn dabei kann eine unkontrollierte, stark exotherme Reaktion mit Spitzentemperaturen weit über 1000 °C nicht ausgeschlossen werden.

Zwar erlaubt der Einsatz eines Katalysators im Verbrennungsprozess in Form eines löslichen Dieseladditivs dieses Problem zu umgehen. Bei dieser Lösung muss man aber zusätzliche Aschebildung in Kauf nehmen, was die Lebensdauer des Filters weiter verkürzt [9].

Die bislang aussichtsreichste Abgasnachbehandlungstechnik zur Partikelverminderung, das CRT-System von Johnston Matthey, besteht aus einem Oxidationskatalysator und einem nachgeschalteten Partikelfilter, auf dem bei Temperaturen > 270 °C eine kontinuierliche Oxidation der abgeschiedenen Russpartikel erfolgt [10]. Aufgrund der Russ- sowie Ölascheablagerung im Filter baut sich jedoch ein Abgasgedruck auf, der zu einem Kraftstoffmehrverbrauch von 3-5 % führen kann, was die Betriebskosten erhöht und der Forderung nach einer Reduzierung der CO₂-Emissionen widerspricht. Deshalb bleibt trotz dieser teilweise auf dem Markt eingeführten Filtersysteme bei den Kraftfahrzeugherstellern der Wunsch nach einem einfacheren System mit deutlich niedrigerem Staudruck und ohne Regenerationsphasen erhalten. Ein solches System sollte möglichst offene Strömungskanäle zur Gewährleistung eines niedrigen Staudrucks aufweisen. Im nächsten Kapitel werden die zurzeit bestehenden offenen Systeme zur Russabscheidung mit deren Vor- und Nachteilen beschrieben.

1.2.2. Partikelabscheidung in offenen Systemen

In einem elektrostatischen Abscheider wird je nach Ausführung eine Abscheidung der Partikel im elektrischen Feld oder lediglich eine Agglomeration der Russpartikel zu grösseren Einheiten mit anschliessender Abscheidung in einem Zyklon bewirkt [11, 12]. Die Systeme benötigen sehr hohe Spannungen und häufig werden Durchschläge an fadenförmigen Russagglomerationen beobachtet. Ein noch grösseres Problem sind die notwendigen kleinen Raumgeschwindigkeiten und die daraus resultierenden grossen Apparate.

Sehr elegant erscheint die Anwendung eines Niedertemperaturplasmas zur Erzeugung angeregter Moleküle, die den relativ inerten Russ angreifen können. In der Vergangenheit litten diese Systeme an einem sehr hohen Energieverbrauch. In letzter Zeit wurden einige Lösungen mit einer porösen Filterelektrode beschrieben, durch die die Abgase geleitet werden, was eine höhere Verweilzeit der Partikel im Plasma bewirkt und so den Energieverbrauch absenkt. Für eine 95 %-ige Abscheidung der Russpartikel bei 190 °C wurde für einen 2l-Dieselmotor ein Leistungsbedarf von 67 W angegeben [13]. Streng genommen handelt es sich nun aber nicht mehr um ein offenes System und über den Druckverlust eines derart modifizierten Plasmasystems wurde nichts veröffentlicht.

Ein anderes System nutzt das Prinzip des turbulenten Abscheiders, das aus einem engen Kanal mit turbulenter Strömung und dazu senkrechten Russabscheideplatten aufgebaut ist. In den Zwischenräumen zwischen den Platten ist eine Abscheidung über den gesamten Grössenbereich möglich. Je kleiner die Partikel sind, umso besser ist die gefundene Abscheidrate (max. 48 %) [14].

In eine ähnliche Richtung gehen die neuen Entwicklungen der Firmen Emitec und Kemira. Die Strömung in einem Metallwabenkörper wird so modifiziert, dass die Russabscheidewahrscheinlichkeit erhöht wird. Bei den Wabenkörpern sorgen Metallzungen und Löcher in den Wänden der einzelnen Kanäle für eine Verwirbelung und Quervermischung der Strömung, was den Stoffaustausch zwischen Strömung und Wand verbessert und damit die Russabscheidewahrscheinlichkeit erhöht [15]. In der neusten Variante dieses Systems wird ein Teil der aus Metallfolie bestehenden Wände durch eine flexible Sintermetallfasermatte ersetzt, was die Verweilzeit des Russes

verlängert und damit die Russabscheidung weiter verbessert. Nach Aussage von Emitec ist der Mechanismus so effektiv, dass trotz 50 %-iger Russabscheidung der Wabenkörper sehr klein und damit der Druckverlust gering gehalten werden kann [16]. Der neue Wabenkörper Ecocat von Kemira für Lastfahrzeuge sorgt bei der Anwendung mit einem Oxidationskatalysator nach Angaben der Firma für eine Reduktion der Partikelemission von ca. 60 % [17].

Der Wabenkörper von Firma Emitec wird auch in dem PM-Kat-System der Firma MAN verwendet. Die Russpartikel werden durch gezielte Umlenkung der Strömung an einer porösen Schicht abgelagert und anschliessend mithilfe NO_2 oxidiert. Dieser Prozess scheint besonders effektiv zu sein, da es von einem bis zu 85 %-igen Wirkungsgrad bei 100nm-Partikeln die Rede ist. Im ESC-Zyklus liegt die gravimetrisch bestimmte Abscheidrate bei 54, im ETC-Zyklus bei 47 % [18].

Ein weiterer Vorteil der modifizierten offenen Metallwabenkörper besteht darin, dass die Strömung gemischt und ausgeglichen und die Verweilzeit der Russpartikel innerhalb der Trägerstruktur erhöht wird. So kann auch die Effizienz anderer existierender katalytischen Systeme verbessert werden. Damit wäre eine Verkleinerung der Abgasnachbehandlungssysteme möglich.

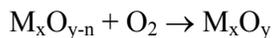
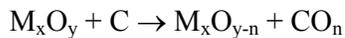
Trotz der schon erzielten guten Ergebnisse bleibt der Bedarf an der weiteren Entwicklung der offenen Abscheidstrukturen. Als realistisches Ziel sollte ein Russumsatz von 70-80 % angestrebt werden. Zu den entsprechenden Massnahmen gehören sowohl strukturelle Änderungen an den Strukturen, als auch die Untersuchung neuer katalytischer Beschichtungen der Träger [19].

1.3. Russoxidation

1.3.1. Russoxidation mit O₂

Die nichtkatalytische Oxidation von Kohlenstoff-Partikeln mit Sauerstoff erfolgt erst ab einer Abgastemperatur von etwa 600 °C. Diese Temperatur kann durch die Verwendung von Oxidationskatalysatoren gesenkt werden. Es existieren mehrere Gruppen von Katalysatoren, die ausgiebig untersucht worden sind.

Die zahlenmässig grösste Gruppe stellen Übergangsmetalloxide dar, wie z.B. V₂O₅, CeO₂, Fe₂O₃ oder La₂O₃. Einer der vorgeschlagenen Oxidationsmechanismen ist der folgende [20]:



Als einer der effektivsten Katalysatoren dieser Gruppe hat sich Vanadiumoxid erwiesen [21, 22]. Dessen ungewöhnlich hohe Aktivität wird damit erklärt, dass in diesem Fall der Katalysator sich während der Reaktion im flüssigem Zustand befindet, was den Kontakt zwischen Katalysator und Russ drastisch verbessert [23].

Ce und Fe werden nicht nur als katalytische Beschichtungen, sondern auch als Dieseltreibstoffadditive verwendet. In der Regel wird das Additiv dem Kraftstoff zugemischt. Dabei bildet sich im Laufe des Verbrennungsprozesses im Dieselmotor katalytisch aktivierter Russ, was optimalen Kontakt zwischen dem Katalysator und dem Russ gewährleistet [24, 25].

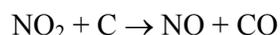
Trotz dieser Massnahmen kann die Zündtemperatur des Russes mit heute erhältlichen Additiven nicht tiefer als auf 400-500 °C gesenkt werden. Der Vorteil der Additive gegenüber der katalytischen Beschichtung ist es, dass die Zündtemperatur im normalen Fahrbetrieb manchmal erreicht wird. Da die Abgastemperatur während des vorgeschriebenen europäischen Fahrzyklus' durch die geringe Motorlast nur selten 270 °C überschreitet, muss trotzdem ins Motormanagement eingegriffen werden, um diese Temperatur künstlich zu erhöhen; der Energieaufwand für diese Erhöhung kann

aber gering gehalten werden. Nachteilig ist dagegen, dass durch das Additiv zusätzliche Aschen entstehen, was in geschlossenen Filtersystemen zur Verstopfung des Filters und dem Erhöhen des Gegendrucks führt, und in den offenen Systemen sekundäre Emissionen verursacht, weshalb es für diese als wenig geeignet bezeichnet werden kann [26].

Einen anderen Mechanismus der Oxidation stellt das so genannte Spillover (Überschuss) dar. Dabei wird das Sauerstoffmolekül auf der Oberfläche des Katalysators in einzelne Atome getrennt, worauf durch diese die nichtkatalytische Oxidation des Russpartikels erfolgt. Dissoziative Aktivität ist für die meisten zurzeit bekannten Oxidationskatalysatoren berichtet. Nach den Literaturangaben bestimmt der Kontaktgrad zwischen Katalysator und Russ, ob der Spillover- oder der oben genannte Metalloxid-Russ-Reaktionsmechanismus die Oxidation dominiert [27].

1.3.2. Russoxidation mit NO_x

Neben Sauerstoff enthält Dieselabgas NO_2 , das zur Oxidation von Russ verwendet werden kann. Die Verbrennung von Russ mit NO_2 beginnt bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, als die mit O_2 . Die minimalen Temperaturen liegen bei ca. 200-250 °C, die nötigen Reaktionsraten für einen kontinuierlichen Russabbau liegen bei ca. 270 °C [28]. Üblicherweise liegt aber weniger als 10 % des gesamten NO_x in Form von NO_2 im Dieselabgas vor. Den Rest stellt das wesentlich weniger reaktive NO , das die Kohlenstoffpartikel nur bei hohen Temperaturen oxidieren kann. Deshalb wurde der Einsatz von Voroxidationskatalysatoren vorgeschlagen, um die benötigte NO_2 -Konzentration zu erreichen. In den bereits bestehenden De NO_x -Systemen [29] und CRT-Systemen zur Russfilterregeneration [30] hat sich Platin als effektiver Katalysator zur NO - NO_2 -Umsetzung etabliert. Während der Reaktion von NO_2 mit Russ wird NO gebildet, das wieder zu NO_2 aufoxidiert werden kann. So ist es möglich, diesen Prozess mehrmals ablaufen zu lassen.



Die Firma MAN veröffentlichte Ergebnisse, dass in dem von ihnen entwickelten offenen, monolithischen Harnstoff-SCR-Katalysator bestehend aus Voroxidaions-, Hydrolyse-, SCR- und Ammoniakoxidaionskatalysatoren auch ein Russabbau beobachtet wird. Diese Reduktion ist auch auf das hohe Oxidationspotenzial vom auf dem Voroxidaionskatalysator gebildeten NO_2 zurückzuführen.

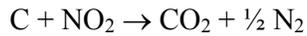
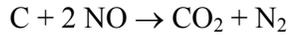
Das grösste Problem bei der Verwendung eines Platinkatalysators stellt die unerwünschte Oxidation von SO_2 zu SO_3 dar. Die Umsetzung zu SO_3 ist etwa gleich effektiv, wie die NO-Oxidation [31]. Das gebildete SO_3 reagiert weiter zu Sulfaten, die zusätzliche Emissionen verursachen, und senkt die Aktivität des Platinkatalysators vermutlich durch Oxidierung des metallischen Platins zu Platinoxid. Aus diesem Grund funktioniert z. B. das CRT-System nur, wenn der Schwefelgehalt im Treibstoff 10 ppm nicht überschreitet (das so genannte City-Diesel). Andererseits ist bekannt, dass SO_3 die Russumsetzung erhöhen kann, indem eine hochaktive Säuremischung aus HNO_3 und H_2SO_4 entsteht, die die Russpartikel angreift [32].

Die Reaktionsrate der nichtkatalytischen Russoxidation mit NO_2 ist zwar hoch, es sind aber für die Reaktion von NO_2 mit Russ auch etliche Katalysatoren, wie z. B. Spinelle oder Perowskite vorgeschlagen worden [33]. Bei den meisten Katalysatoren sind die höheren Oxidationsraten auf die bessere Umsetzung von NO zu NO_2 zurückzuführen. Es scheint aber, dass z. B. die Alkalimetalle auch die Russ- NO_2 -Reaktion selbst unterstützen, obwohl weniger effektiv, als im Fall der Oxidation mit O_2 [34].

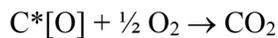
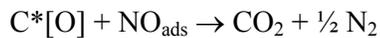
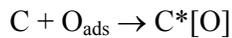
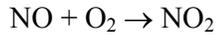
1.3.3. Gleichzeitige Entfernung von NO_x und Russ aus dem Abgas

(Russ - O_2 - NO_x Reaktion)

Eine Alternative zu den herkömmlichen Methoden zur Russoxidation stellt die simultane Entfernung von Stickoxiden und Russ aus dem Abgas dar. Dabei sollen die Stickoxide mit dem potentiellen Reduktionsmittel Russ möglichst selektiv zu Stickstoff bzw. Kohlenstoffdioxid umgesetzt werden:



Forschungsergebnisse zeigen aber, dass dabei nur sehr geringe Stickstoffausbeuten erhalten werden. Vielmehr kommt es zur partiellen Reduktion von NO_2 zu NO . Eine wesentliche Erhöhung der N_2 -Selektivität kann durch den Einsatz von Katalysatoren erzielt werden. Besonders aktiv sind eisenhaltige Verbindungen mit Kalium als wirkungsvollem Promotor [35, 36]. Der vermutliche Mechanismus dieser Reaktion basiert auf der dissoziativen Adsorption von Stickstoffoxid [37]:



Erwähnenswert ist aber, dass mit den bisher entwickelten Katalysatoren die Reaktion erst bei ziemlich hohen Temperaturen erfolgt. So ist z.B. für $\text{Cu}_x\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Spinelloxid von Temperaturen zwischen 350 und 500 °C die Rede. Die Selektivität eines solchen Prozesses soll sehr hoch sein, wobei die höchsten bisher erzielten NO_x -Umsätze bei ca. 45-50% liegen. Über den Russumsatz ist nicht berichtet worden [38].

Auch manche Perowskite weisen katalytische Aktivität für die simultane NO_x -Russ-Umsetzung auf. Die Zündtemperatur für den Fall von losem Russ-Katalysator-Kontakt liegt aber mit 500-600 °C wesentlich höher. Auch in diesem Fall können die Reaktionsraten durch den Zusatz von Alkalimetallen erhöht werden, wobei die besten Resultaten mit Kalium erzielt worden sind [39, 40].

1.3.4. Kontakt zwischen dem Katalysator und dem Russ

Ein nur schwer zu lösendes Problem bei der katalytischen Oxidation von Russ stellt der mangelnde Kontakt zwischen der Russoberfläche und dem Katalysator dar. Zur Lösung dieses Problems sind bereits mehrere Optionen vorgeschlagen worden.

Beim Einsatz von Treibstoffadditiven wird der Katalysator (Metalloxide) im Laufe des Verbrennungsprozesses im Russpartikel eingeschlossen, so dass ein enger Kontakt hergestellt ist. So können die Oxidationsraten erheblich erhöht und die Verbrennungstemperaturen gesenkt werden [24, 41]. Dabei werden aber die verwendeten Additive entweder auf dem Filter akkumuliert (im Fall von geschlossenen Systemen), was dessen Lebensdauer wesentlich verkürzt, oder mit dem Abgasstrom ausgestossen, was diese Lösung für den Fall von offenen Systemen unakzeptabel macht.

Die andere Möglichkeit zur Verbesserung des Kontakts zwischen Katalysator und Russ stellt die Verwendung von Katalysatoren dar, die unter den Bedingungen, die im Abgasstrom herrschen, flüssig werden und so die Russpartikel einschliessen können, was auch die Kontaktfläche erhöht [42]. Der Einsatz von solchen Katalysatoren steigert zwar die Effizienz der Russverbrennung, führt aber ebenso zu sekundären Emissionen, da die flüssigen Verbindungen viel leichter mit dem Abgasstrom abgetragen werden können.

Es sind Versuche vorgenommen worden, den Kontakt zwischen Russ und Katalysator zu verbessern, in dem die Struktur des Katalysators durch das Zumischen der Zusätze (Salze) verändert wird. Zwar sind solche Systeme unter Laborbedingungen an simulierten Abgasen erfolgreich getestet, das Testen unter realen Bedingungen steht aber weiterhin aus [43, 44].

In dieser Hinsicht scheint der Einsatz von Platin die attraktivste Lösung zu sein, da in diesem Fall der lose Kontakt wenig Einfluss auf die Oxidationsrate hat [21]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass auf der Oberfläche des Platinkatalysators nur die Oxidation von NO zu NO₂ stattfindet, und erst dann die Partikel in der Gasphase mit NO₂ nichtkatalytisch oxidiert werden. Dabei ist der Kontakt zwischen Russpartikel und Katalysatoroberfläche nicht erforderlich.

1.4. Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Suche nach edelmetallfreien Russoxidationskatalysatoren. In Laborversuchen wurden verschiedene Katalysatoren präpariert, charakterisiert und unter Verwendung von synthetischem Abgas auf Ihre Russoxidationsaktivität getestet. Ausserdem wurde der Russoxidationsmechanismus untersucht und der Einfluss der NO-Oxidations- und der NO_x-Speichereigenschaften der Katalysatoren eingeschätzt. Die Versuche wurden in einem Durchflussreaktor sowie in einer TG-FTIR-Apparatur durchgeführt.

Da sich die entwickelten Katalysatoren als schwefelempfindlich herausstellten, war ein weiteres Ziel der Forschung, die Schwefelempfindlichkeit der Katalysatoren zu vermindern. Dabei wurde sowohl die Möglichkeit untersucht, mit einer Dotierung die Schwefelvergiftung des Katalysators zu verlangsamen, als auch die Option betrachtet, einen vorgeschalteten deSO_x-Katalysator zur Entschwefelung des Abgases zu verwenden.

Des Weiteren wurde an einem für diesen Zweck aufgebauten Dieselmotorenprüfstand die Möglichkeit untersucht, offene Strukturen zur Abscheidung von Russpartikeln aus dem Abgasstrom einzusetzen. Schliesslich wurde versucht, die Verteilung der Russpartikel innerhalb eines solchen Abscheiders mithilfe der Neutronenradiographie zu bestimmen.

2

Experimenteller Teil

2.1 Laborapparatur

2.1.1 Durchflussreaktor

Die Untersuchungen der NO-Oxidation, SO₂-Speicherung und Katalysatordeaktivierung wurden in einem Durchflussreaktor durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist in der Abb. 2-1 gezeigt. Zur Steuerung der einzelnen Gasflüsse wurden Massenflussregler (Brooks 5850S, Messgenauigkeit ± 1.0 %) verwendet. Die Dosierung von Wasser erfolgte mit einem Massenflussregler für Flüssigkeiten (Brooks 5881, Genauigkeit ± 2.0 %) durch eine Mikrokapillare in einen elektrisch beheizten Verdampfer, der vom Trägergas durchströmt wurde. Die Konzentration der einzelnen Komponenten des Modellgases wurde ähnlich zu einem realen Dieselabgas gewählt.

Das Gasgemisch wurde durch eine auf 170 °C beheizte Leitung in den Reaktor geleitet. Der Reaktor bestand aus einem Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 6.5 mm, das in einem Heizmantel eingeschlossen war. Die Vorwärmzone und der Reaktor wurden mit einer Heizschnur beheizt, wobei die Temperatur durch einen Thermoelement kontrolliert wurde. Der Reaktorauslass war mit einem aufgerollten Maschendrahtnetz und ca. einer 3-4 mm dicken Quarzwolleschicht verschlossen. Ein in

die Quarzwolle eingeführtes Thermoelement erlaubte es, die Temperatur am Austritt des Katalysatorbetts zu überwachen.

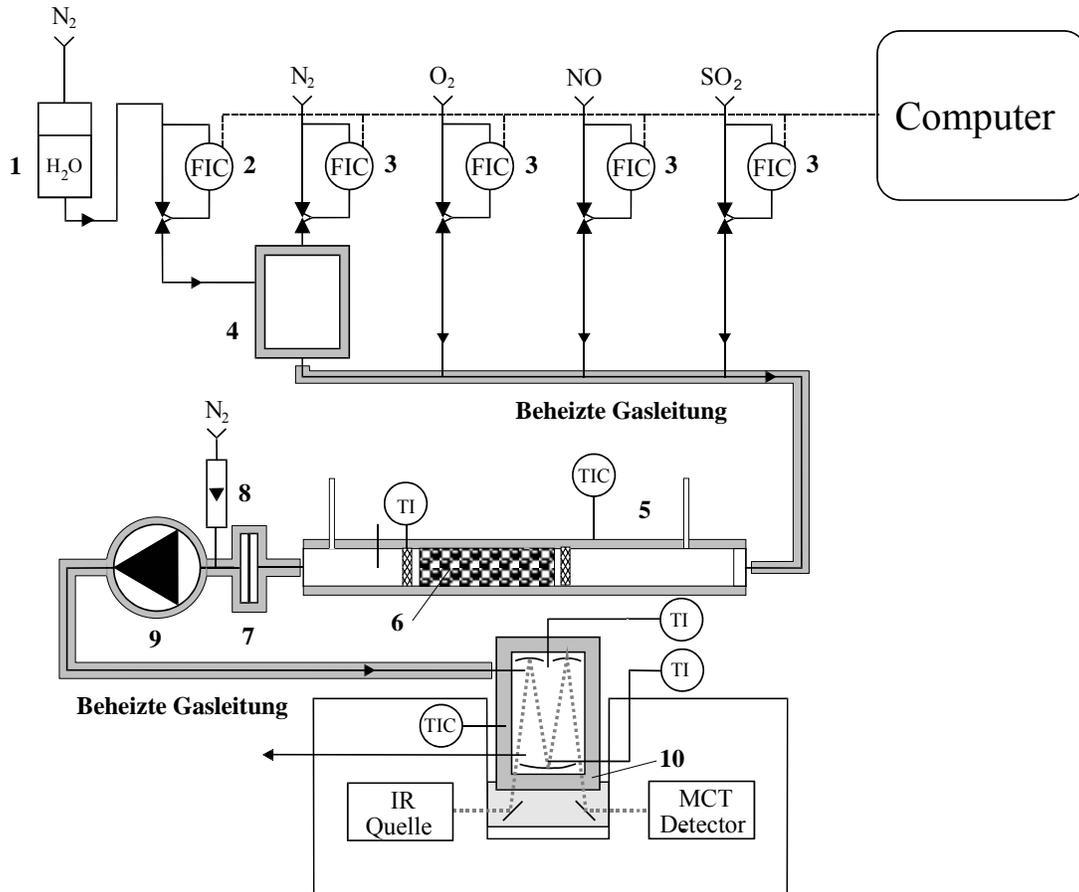


Abb. 2-1. Aufbau der Apparatur für Durchfluss-Reaktorversuche.

1	Wasserbehälter	2	Massenflussregler für Wasser
3	Gasflussregler	4	Verdampfer
5	Reaktor	6	Katalysatormuster
7	Teflonfilter	8	Rotameter
9	Beheizte Membranpumpe	10	Gaszelle

Nach dem Reaktor wurde der Gasstrom über beheizte Leitungen in die Gaszelle des FTIR-Spektrometers (Nicolet Magna 560 mit MCT-Detektor) geleitet, die auf eine Temperatur von 175 °C thermostatisiert war. Die Gaszelle war eine Thermo-Nicolet-Multireflexionszelle mit 2 m Weglänge und einem Volumen von 275 cm³ ausgestattet mit

ZnSe-Fenstern.. Die Spektren wurden jeweils mit 8 Scans und einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} aufgenommen, was einer Messzeit von ca. 10 s entspricht. Zur Quantifizierung der Konzentrationen wurde eine Methode verwendet, die eine gleichzeitige Bestimmung von NO , NO_2 , N_2O , H_2O , CO , CO_2 und SO_2 erlaubt.

2.1.2 TG-FTIR

Für die Russoxidationsversuche wurde das TGA-DTA/DSC-Gerät Netzsch STA 449C Jupiter verwendet, das mit einem Bruker Tensor 27 DGTS FTIR-Spektrometer gekoppelt war (Abb. 2-3).

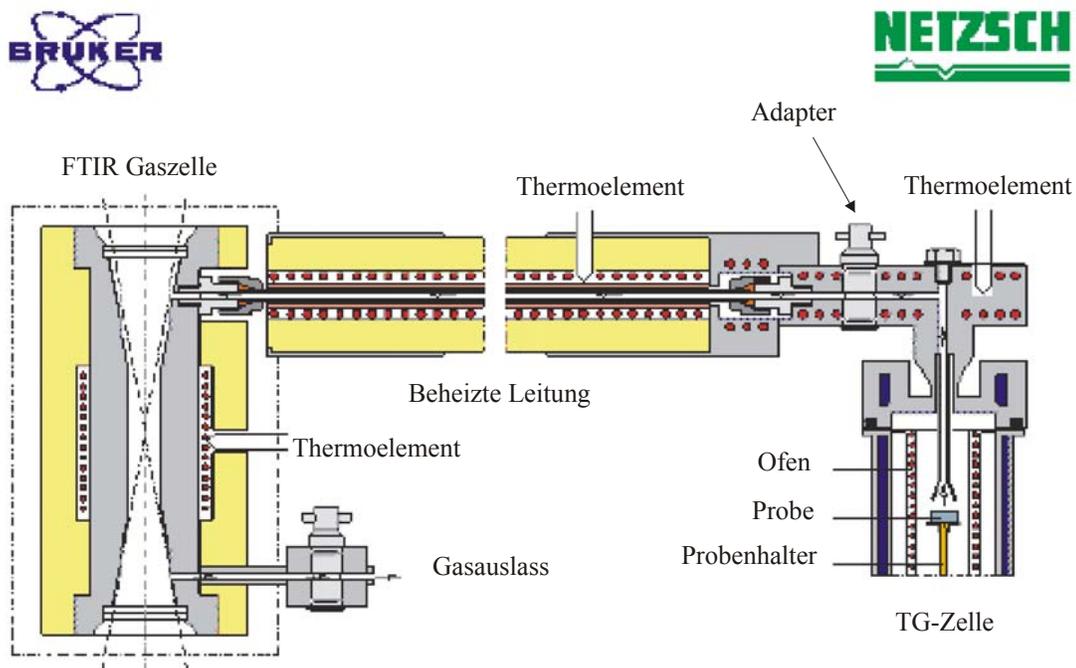


Abb. 2-3. Aufbau des TG-FTIR. Nachdruck aus [45].

Für die Versuche wurde von der Fa. MAN zur Verfügung gestellter Sammelruss von einem die Euro-2-Emissionswerte erfüllenden Dieselmotor verwendet. Der Russ wurde nach einem Oxidationskatalysator gesammelt, um sicherzustellen, dass adsor-

bierte Kohlenwasserstoffe von der Russoberfläche entfernt werden [46]. Die spezifische Oberfläche (S_{BET}) der Russproben betrug $110 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Russ wurde mit dem Katalysator mithilfe eines Spatels gemischt, was einen losen Kontakt gewährleisten sollte. Aus der Literatur ist bekannt, dass mit dieser Mischmethode die realen Kontaktbedingungen in den Partikelfiltern nachgestellt werden können (loser Katalysator-Russ-Kontakt) [47].

In den im Kapitel 3 beschriebenen Screening-Versuchen wurden ausserdem vor einem Oxidationskatalysator gesammelter Russ des gleichen Motors sowie Russ eines die Euro-3-Emissionswerte erfüllenden Dieselmotors verwendet. Bei der Untersuchung des Einflusses des Russ-Katalysator-Kontakts auf die Russoxidation (Unterkapitel 3.3.3) kamen ausserdem Proben zum Einsatz, die durchs Zerreiben von Katalysator mit Russ in einem Mörser hergestelt wurden, was zu engem Kontakt des Katalysators mit Russ führte.

Das Gemisch von Katalysator und Russ wurde in einem Gasfluss von 140 ml/min (typischerweise 1000 ppm NO , $10\% \text{ O}_2$, $3\% \text{ H}_2\text{O}$ in N_2) von 30 auf $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ aufgeheizt. Die gemessenen Grössen waren das TG-Signal (Massenabnahme der Probe) und das DTA-Signal (ein Mass für den thermischen Effekt der Reaktion). Das Modellgas wurde aus dem Reaktor über die beheizte Leitung in die auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisierte Zelle des FTIR-Spektrometers geleitet. Die Spektren wurden jeweils mit 12 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Zur Quantifizierung der Konzentrationen wurde eine Methode entwickelt, die eine gleichzeitige Bestimmung von NO , NO_2 , N_2O , CO und CO_2 erlaubt. Die Kalibrierung erfolgte mithilfe einer im Gerät eingebauter Probeschleife, durch die jeweils eine definierte Menge (1.0 ml) des Kalibriergases in das System eingespeist wurde. Als charakteristische Grösse für die Russoxidationsrate wurde in den meisten Fällen die CO_2 -Bildungsrate gewählt, die für praktisch alle Katalysatoren sehr gut mit der aus der Massenabnahme berechneten Reaktionsrate übereinstimmte.

2.1.3 Dieselpfprüfstand

Die vereinfachte Anordnung des Prüfstands ist in der Abb. 2-3 dargestellt. Dessen Hauptbestandteile sind ein Russgenerator, eine Abgasleitung mit einem katalytischen Reaktor und eine Messapparatur zur Charakterisierung der Partikelemissionen. Als Russgenerator diente ein 210 cm³ 4-Takt Dieselmotor mit Vorkammereinspritzung von *Kubota*, der mit einem Generator verbunden war. Das erwünschte Drehmoment des Dieselmotors lässt sich über die elektrische Last am Generator einstellen, wodurch auch die Produktion und die Grössenverteilung der Russpartikel beeinflusst werden können. Der Motor unterscheidet sich zwar von modernen Nutzfahrzeug-Dieselmotoren, liefert aber realen Dieselmotors mit allen üblichen Ascherückständen aus dem Diesel und den Schmieröladditiven.

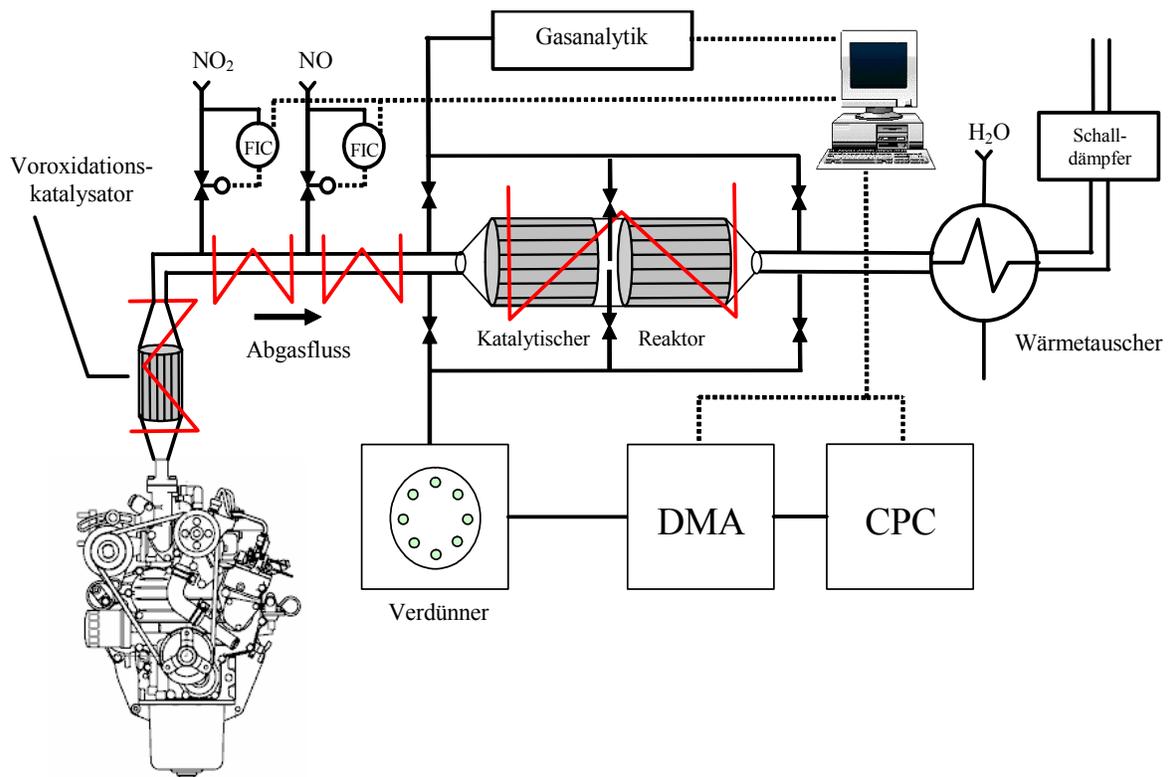


Abb. 2-3. Schematischer Aufbau des Dieselmotorteststands

Die vom Dieselmotor erzeugten Abgase wurden durch eine Abgasleitung über den katalytischen Reaktor und einen Wärmetauscher zum Auspuff geleitet. Um das vom Dieselmotor diesen Typs in grösseren Mengen erzeugte Kohlenstoffmonoxid, die Kohlenwasserstoffe, sowie den volatilen Anteil der Russpartikel aus dem Abgas zu entfernen, wurde direkt am Auspuff des Motors ein kommerzieller Voroxidationskatalysator eingebaut (Degussa, Platingehalt 90 g/ft^3 , GHSV = $100'000 \text{ h}^{-1}$). Die Probenahme für die Messung der Partikelanzahl und -grössenverteilung erfolgte vor und nach dem Reaktor. Die Reaktoreinheit und die Zuleitungen zur Russanalytik wurden begleitbeheizt, um die Temperaturverhältnisse exakt kontrollieren zu können. Es bestand die Möglichkeit, die Zusammensetzung des Abgases zu variieren, indem NO und NO₂ separat zudosiert wurden. Im katalytischen Reaktor konnten zwei Monolithe untergebracht werden, was z. B. das Vorschalten eines Oxidationskatalysators erlaubt.

Das Abgas aus dem Reaktor wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1.0 l/min durch einen Gasverdünner befördert. Dieser Gasverdünner, Typ MD19-2E von *Matter Engineering*, erlaubte die Einstellung aller Verdünnungsverhältnisse von 1:15 bis 1:3000.

Die Partikel im verdünnten Abgas wurden anschliessend mithilfe eines SMPS bezüglich Anzahl und Grössenverteilung charakterisiert.

2.2 Katalysatorpräparationen

2.2.1 Fällung (Präzipitation)

Die Präparation der individuellen Metalloxide (CeO_2 , MnO_x) und der Mischoxide ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$) erfolgte nach der Präzipitationsmethode. Dabei wird der pH-Wert einer stark sauren Lösung geeigneter Precursor-Substanzen durch Basenzugabe bis zum Neutralpunkt erhöht, wobei die entsprechenden schwer löslichen Hydroxide ausfallen [48]. Bei der Auswahl der Präparationsmethode wurde die Fällungsmethode den nichtwässrigen Methoden vorgezogen, die den Einsatz organischer Precursor-Substanzen voraussetzen und häufig Vorteile in Bezug auf die Aktivität bieten, dafür aber im technischen Massstab aus Kostengründen nur eingeschränkt anwendbar sind.

2.2.2 Imprägnierung

Die Imprägnierung in wässriger Lösung ist das am häufigsten angewendete Verfahren zur Immobilisierung aktiver Komponenten auf einem Trägeroxid. Dazu wird dieses in einer wässrigen Lösung des Precursors suspendiert und das Lösungsmittel anschliessend durch Einengen entfernt. Diese Methode wurde für die Präparation von kaliumdotierten Katalysatoren verwendet.

2.2.3 „Incipient Wetness“ Imprägnierung

Beim Incipient-Wetness-Verfahren entspricht das Volumen der Precursor-Lösung genau dem Porenvolumen des Trägeroxids. Dadurch kann die Beladung des Trägeroxids mit den Aktivkomponenten gut kontrolliert werden. Die Methode erfordert aber zum Teil hochkonzentrierte Precursor-Lösungen, was deren Anwendung meistens auf die Imprägnierung mit kleinen Mengen an Aktivkomponenten beschränkt. In

unserem Fall wurden die platinhaltigen Katalysatoren mithilfe dieses Verfahrens präpariert.

2.2.4 Kolloid-Methode

Für die Präparation von goldhaltigen Katalysatoren wurde eine von Grunwaldt et al. [49] entwickelte Kolloidmethode verwendet. Dabei wird in einem ersten Schritt aus einer wässrigen Goldlösung und einem organischen Precursor ein Goldkolloid erzeugt, das im zweiten Schritt zu einer Suspension von Trägeroxid gegeben wird, so dass die Goldspezies auf dem Oxid adsorbieren.

2.3 Charakterisierungsmethoden

2.3.1 BET-Oberflächenmessungen

Die spezifischen Oberflächen (S_{BET}) der Katalysatormuster wurden mittels Stickstoffphysisorption bei 77 K gemessen. Die Messungen erfolgten nach einer vorherigen Entgasung der Proben bei 250 °C an einem Micromeritics ASAP 2001 BET-Messgerät.

2.3.2 XRD

Die Kristallstrukturen der präparierten Katalysatoren wurden mithilfe der Röntgenbeugungsanalyse (**X-Ray Diffraction**, XRD) bestimmt. Die Analyse erfolgte in einem Philips X'Pert-MPD Diffractometer mit Fe-K α Röntgenstrahlquelle.

2.3.3 ICP-AES

Die Zusammensetzung der Katalysatoren wurde mit ICP-AES (inductively conducted plasma – atomic emission spectroscopy) in einem Varian Vista AX Spectrometer bestimmt. Die Proben wurden vor der Analyse mit 50 %-iger Schwefelsäure aufgeschlossen. Durch tropfenweise Zugabe von 30 %-iger wässriger H₂O₂-Lösung konnte bei den manganhaltigen Proben schwerlösliches Mn (IV) zu Mn (II) überführt werden. Anschliessend wurden die Proben im Verhältnis 1:10 mit H₂O verdünnt und mit H₃BO₃ als Referenzsubstanz versetzt.

2.3.4 DRIFT-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Oberflächenspezies erfolgte mittels *in-situ* Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spektroskopie. Für diese Messungen wurde eine Thermo-Nicolet DRIFT Zelle mit ZnSe-Fenster verwendet. Vor jeder Messung wurden ca. 20 mg Probe für 1 h bei 400 °C bei einem N₂ Fluss von 20 l_N/h vorbehandelt. Anschliessend erfolgte die Dosierung der entsprechenden Modellgase. Alle Spektren wurden mit 200 Scans und einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen.

3

Katalysator-Screening

3.1 Einleitung

Bei der Suche nach edelmetallfreien Materialien für die katalytische Russoxidation sind Lanthanoxid, Zirkonoxid und Ceroxid häufig vorgeschlagene Substanzen. Diese werden sowohl in Form von Mischoxiden, als auch als Supports für andere aktive Spezies verwendet [50-55]. Titanoxid und Zirkonoxid sind bekanntlich geeignete Supports für Edelmetalle, wie z. B. Platin oder Gold [56, 57].

Platinbasierte Katalysatoren gelten als zurzeit bestes Material für Russoxidationssysteme. Deren Aktivität und Stabilität hängt allerdings stark von der Wechselwirkung mit dem Support ab [49, 58]. Kaliumdotierung zur Verbesserung der Performance von Russoxidationskatalysatoren wurde bereits mehrfach diskutiert [40, 59, 60]. Da die Experimente allerdings von verschiedenen Forschungsgruppen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden, ist ein direkter Vergleich der katalytischen Aktivität meistens nicht möglich.

Ziel der Untersuchung war es, die katalytische Aktivität verschiedener Metalloxide für die Russoxidation zu vergleichen. Ausserdem sollte deren Eignung als Supports für Edelmetalle (Pt, Au) und Kaliumnitrat als Promotor untersucht werden. Für den Vergleich der katalytischen Aktivität wurden TPO-Versuche an Russ-Katalysator-Mischungen im TG-FTIR-Gerät durchgeführt. Ausserdem sollte der Einfluss der Versuchsbedingungen (Russart, Verhältnis vom Katalysator und Russ, Art des Katalysator-Russ-Kontakts) beurteilt werden.

3.2 Experimenteller Teil

3.2.1 Katalysatorpräparationen

Es wurden folgende Katalysatoren präpariert und auf ihre Russoxidationsaktivität untersucht ($\text{MO}_x = \text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2$ und TiO_2): $\text{KNO}_3\text{-MO}_x$ (Präparation durch Imprägnierung, 15 wt. % KNO_3 im Katalysator), Pt/MO_x (Incipient-Wetness Imprägnierung, 3 wt. % Pt), Au/MO_x (Kolloid, 1.7 wt. % Au), $\text{KNO}_3\text{-Pt/MO}_x$ (Incipient-Wetness Imprägnierung mit 3 wt. % Pt, Imprägnierung mit 10 wt. % KNO_3), $\text{KNO}_3\text{-Au/MO}_x$ (Beladung mit 1.7 wt. % Au-Kolloid, Imprägnierung mit 10 wt. % KNO_3).

Katalysatoren $\text{KNO}_3\text{-MO}_x$

3 g MO_x wurden in 6 ml einer Lösung von 0.53 g KNO_3 in Wasser suspendiert. Anschliessend wurde das Wasser unter starkem Rühren verdunstet. Die entstandene Paste wurde während 24 Stunden bei 120 °C getrocknet und anschliessend bei 600 °C kalziniert.

Katalysatoren $\text{KNO}_3\text{-Pt/MO}_x$

Für die Anwendung der Incipient-Wetness-Methode nötige Mengen an Lösung, die den Porenvolumen der Supports entsprechen, wurden in Vorversuchen bestimmt. Es wurde von jeweils 1.35 g MO_x , 0.15 g KNO_3 und 80 mg $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ausgegangen. Kalium- und Platinsalz wurden in der im Vorversuch bestimmten Menge Wasser aufgelöst (0.8 ml für CeO_2 , 0.65 ml für La_2O_3 , 1.1 ml für TiO_2 , 0.5 ml für ZrO_2), dem anschliessend das Metalloxid zugemischt wurde. Die resultierende Paste wurde nach 1 h bei RT über 24 h bei 120 °C getrocknet, für 2 h bei 300 °C kalziniert und anschliessend bei 450 °C und einem Fluss von 10 l_N/h in 5 % H_2 / 95 % N_2 reduziert.

Katalysatoren Pt/MO_x

Die Präparation von Platin auf Metalloxid ohne Zusatz von Kaliumnitrat erfolgte analog. Dabei wurde von 1.5 g MO_x und 80 mg $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ausgegangen.

Katalysatoren Au/MO_x

Im ersten Schritt wurde ein Kolloid präpariert. Dafür wurden unter ständigem Rühren 90.0 ml Wasser, 3.0 ml 0.2M NaOH, 2.0 ml 1 %-THPC-Lösung und 5.0 ml 50 mM HAuCl₄ gemischt. Dabei deutete der Farbwechsel von goldgelb zu dunkelrot-braun die Bildung des Kolloids an. In einem zweiten Schritt wurde das Metalloxid in ca. 50 ml H₂SO₄ Lösung (pH = 2) suspendiert, bevor das Goldkolloid unter ständigem Rühren zugemischt wurde. Nach 10 min wurde die Suspension filtriert, wobei das farblose Filtrat auf die vollständige Goldadsorption auf dem Metalloxid hindeutete. Die Paste wurde dreimal mit Wasser gewaschen, während 24 Stunden bei 120 °C getrocknet und anschliessend bei 300 °C kalziniert.

Katalysatoren KNO₃-Au/MO_x

Die Präparation der kaliumhaltigen Katalysatoren erfolgte analog. Es wurde von 2.7 g MO_x ausgegangen. Die bei 120°C über Nacht getrockneten goldimprägnierten Metalloxide wurden zusätzlich mit Kaliumnitratlösung imprägniert. Dafür wurde 0.3 g KNO₃ in 3 ml Wasser aufgelöst, dem anschliessend das Metalloxid zugemischt wurde. Die Paste wurde erneut während 24 Stunden bei 120 °C getrocknet und anschliessend bei 300 °C kalziniert.

3.2.2 Screening der katalytischen Aktivität

Für die Aktivitätsmessungen wurde der von der Firma MAN zur Verfügung gestellte Russ eines Euro-2-Normen erfüllenden Dieselmotors verwendet. Es wurden 10 mg Russ mit 200 mg Katalysator mit einem Spatel gemischt, was einen losen Kontakt von Russ und Katalysator gewährleisten sollte. Das Gemisch wurde in einem Gasfluss von 140 ml/min (1000 ppm NO, 10 % O₂, 3 % H₂O in N₂) von 30 auf 700 °C mit einer Rate von 10 °C/min geheizt. Die gemessenen Grössen waren das TG-Signal (Massenabnahme der Probe), die CO- und CO₂-Konzentration im Abgas und das DTA-Signal (ein Mass für den thermischen Effekt der Reaktion). Als charakteristische Grösse für die Russoxidationsrate wurde die CO₂-Bildungsrate gewählt, die für praktisch alle Katalysatoren sehr gut mit der aus der Massenabnahme berechneten Reaktionsrate übereinstimmte. Im Fall der lanthanhaltigen Katalysatoren wurde die Oxidationsrate

anhand der DTA-Werte berechnet, da die TG- und CO₂-Signale wegen der Bildung von Karbonat- und Hydroxidverbindungen nicht brauchbar waren [61]. Die CO-Ausbeute lag bei den meisten Katalysatoren deutlich unter 1 % und konnte so vernachlässigt werden.

3.2.3 Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Ergebnisse

Um den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen zu ermitteln, wurden Experimente mit folgenden Variationen im Vergleich zum unter 3.2.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt:

- Russarten: Sammelruss Euro-2-Motor roh, Sammelruss Euro-2-Motor nach dem Dieseloxydationskatalysator, Sammelruss Euro-3-Motor nach dem Dieseloxydationskatalysator. Katalysator: KNO₃-CeO₂.
- Variation des Russ-Katalysator-Kontakts: Der Kontakt zwischen Katalysator und Russ wurde durch Zerreiben der Probe in einem Mörser intensiviert. Dies wird in der Literatur als „tight contact“ bezeichnet [47]. Katalysatoren: CeO₂, KNO₃-CeO₂.
- Variation des Verhältnisses von Russ zu Katalysator: 10 mg Russ + 100 mg Kat, 5 mg Russ + 100 mg Kat, 5 mg Russ + 50 mg Kat. Katalysator: Pt/CeO₂.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Katalytische Aktivität von Metalloxiden

In Abb. 3-1 sind die Ergebnisse des Katalysator-Screenings dargestellt. Bei den TPO-Profilen mit den reinen Metalloxid-Katalysatoren (Abb. 3-1a) können zwei Oxidationsphasen ausgemacht werden, wobei der Peak um 400 °C der Oxidation von adsorbierten Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden kann. Diese Kurven weichen nur wenig von der „katalysatorfreien“ Kurve ab, woraus sich schliessen lässt, dass die katalytische Aktivität der reinen Metalloxide nur sehr gering ist. Die höchste Aktivität weist erwartungsgemäss Ceroxid auf. Dieses wurde dank seiner vergleichsweise hohen Oxidationsaktivität als Dieseladditiv für die katalytische Regeneration von Russpartikelfiltern in Betracht gezogen [24].

Aus der Literatur ist es bekannt, dass Alkalimetalle die Kohlevergasung fördern und vermutlich den Kontakt von Russ mit anderen Katalysatoren verbessern [62]. Die TPO-Profile der kaliumdotierten Katalysatoren zeigen eine deutliche Steigerung der Aktivität im Vergleich zu den undotierten Metalloxiden (Abb. 3-1b), ausgenommen Titanoxid, das nur sehr geringe Aktivität aufweist. Die tiefste Zündtemperatur mit 330 °C wurde für $\text{KNO}_3\text{-CeO}_2$ gemessen (395 °C für $\text{KNO}_3\text{-ZrO}_2$ und 400 °C für $\text{KNO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$). Die maximale Oxidationsrate wird ebenfalls am schnellsten mit Ceroxid erreicht ($T_{\text{max}} = 410, 450$ und 455 °C für $\text{KNO}_3\text{-CeO}_2, \text{KNO}_3\text{-ZrO}_2$ bzw. $\text{KNO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$). Die erzielten Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten [59, 61].

Abb. 3-1. Russoxidationsaktivität der Katalysatoren:

→ → → →

a MO_x

c Pt/MO_x

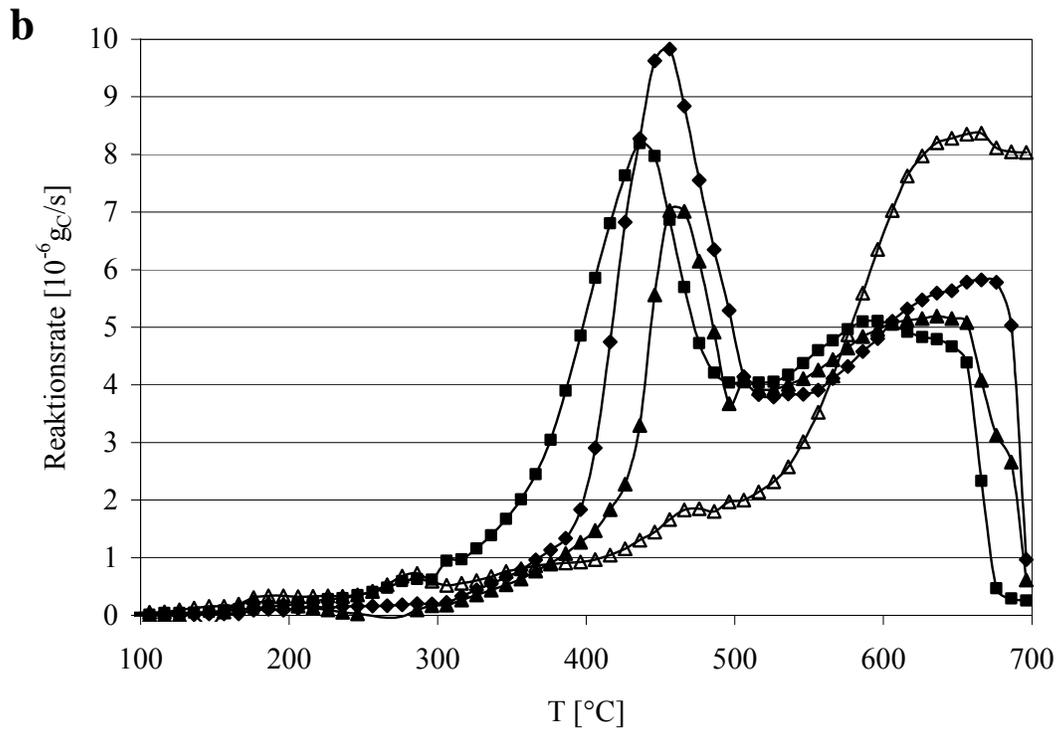
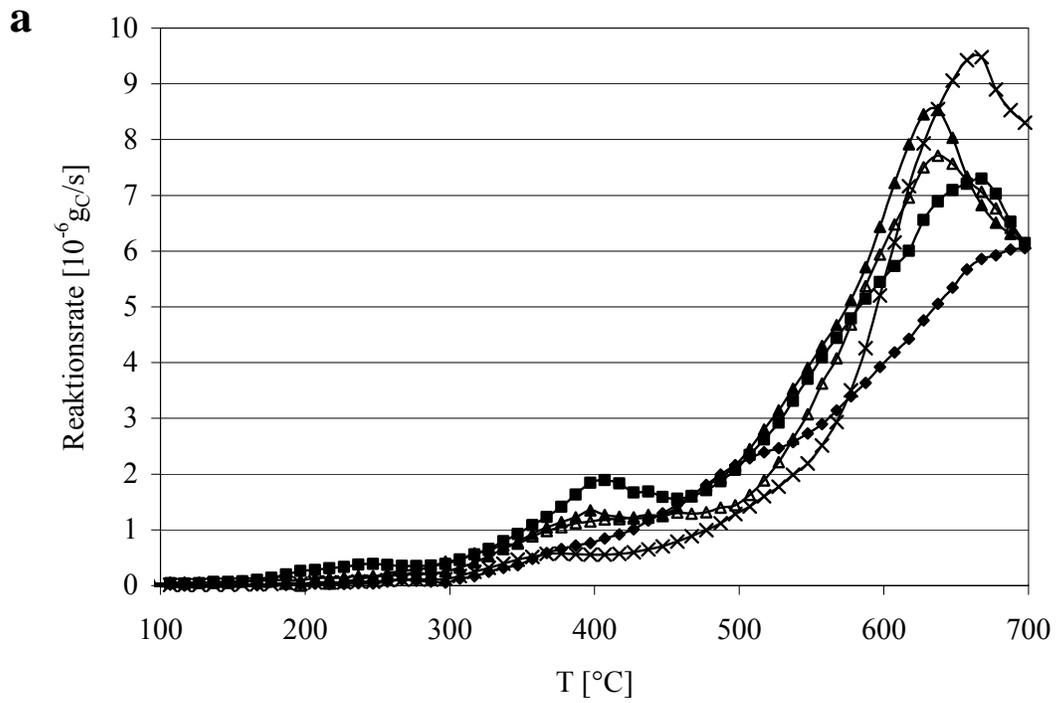
e $\text{KNO}_3\text{-Pt}/\text{MO}_x$

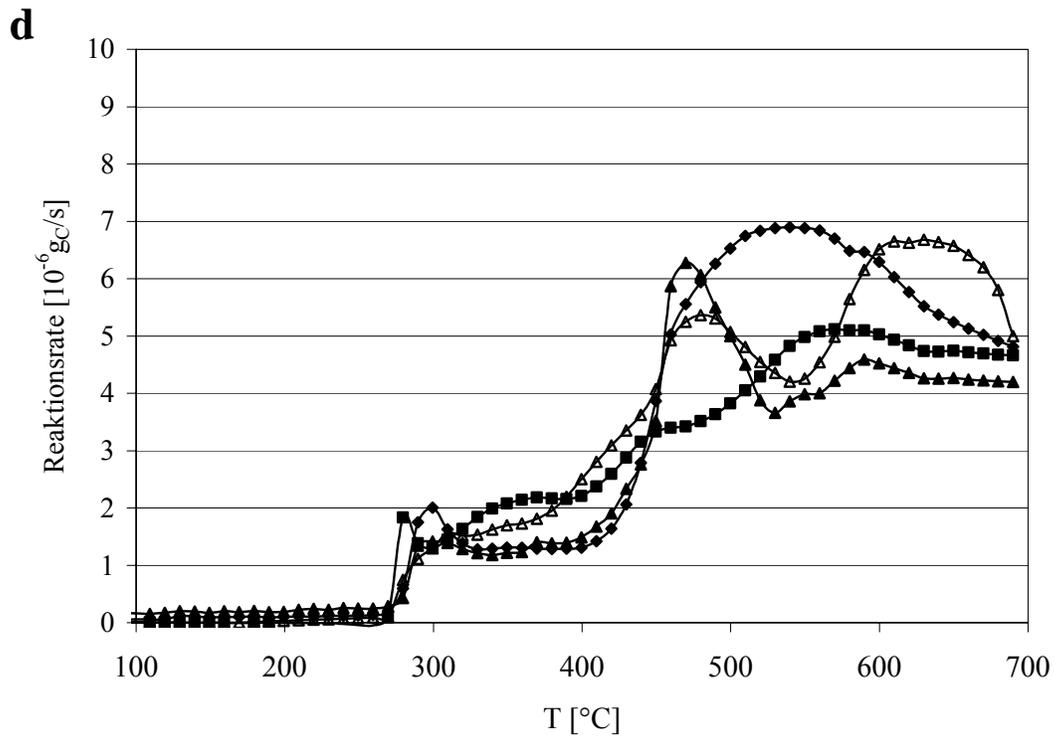
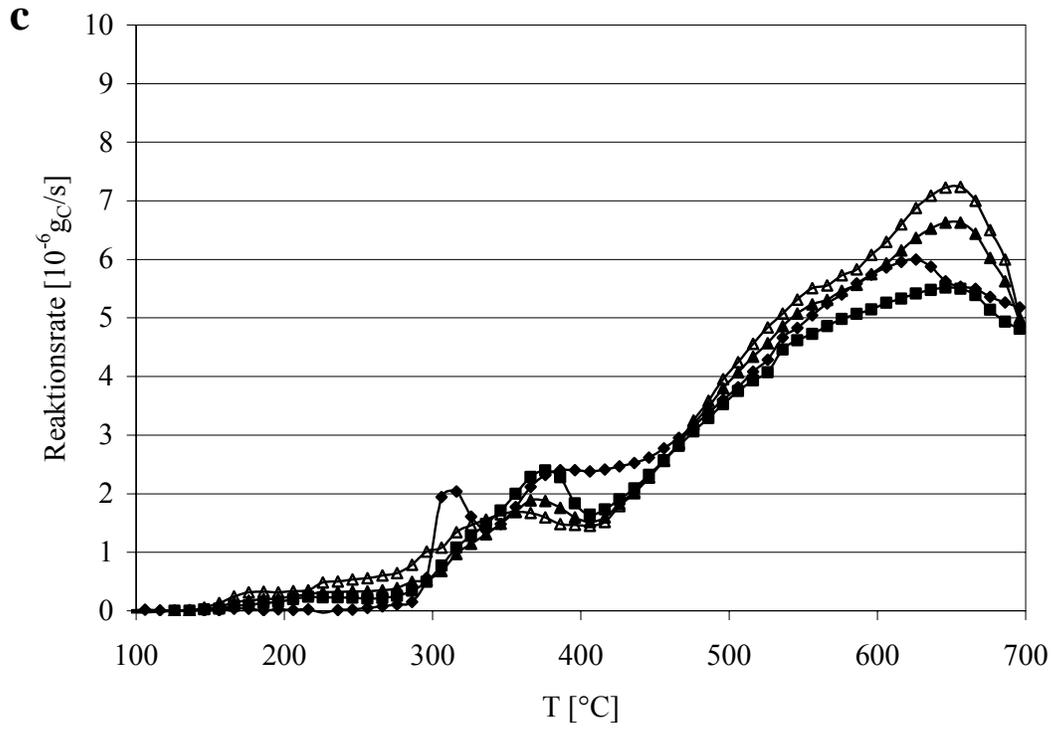
b $\text{KNO}_3\text{-MO}_x$

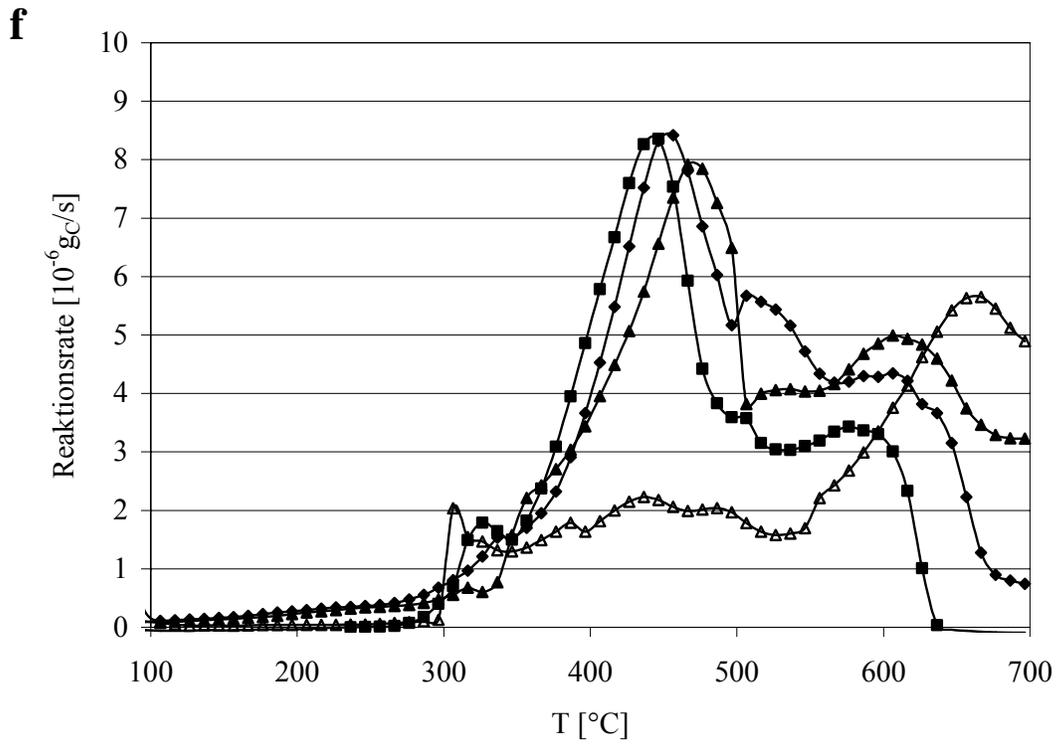
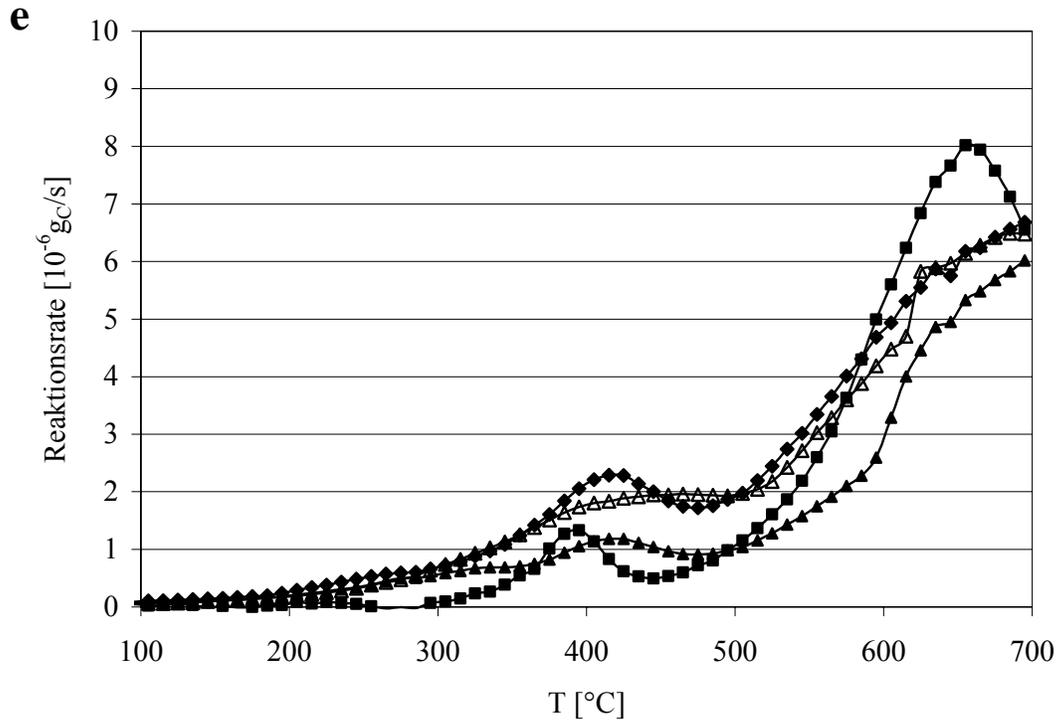
d Au/MO_x

f $\text{KNO}_3\text{-Au}/\text{MO}_x$

MO_x = ■ CeO_2 ▲ La_2O_3 ◆ ZrO_2 △ TiO_2 ✕ ohne Kat







Es ist bekannt, dass Platin die Russoxidation bei tiefen Temperaturen katalysiert [58]. Dieser Effekt wird auf die Oxidation von NO zu NO₂ über Platin zurückgeführt, worauf der eigentliche Russabbau mit NO₂ nichtkatalytisch erfolgt. In Abb. 3-1c ist für alle platinhaltigen Katalysatoren eine erhöhte Russoxidationsaktivität im Temperaturbereich von 300 bis 400 °C im Vergleich zu den reinen Metalloxiden erkennbar. Die Aktivität aller Katalysatoren war vergleichbar mit leichten Vorteilen für Pt/ZrO₂. Neben der Erhöhung der Oxidationsraten zwischen 300 und 400 °C waren sonst keine wesentlichen Unterschiede zu den individuellen Oxiden zu erkennen, da die Oxidation mit NO₂ im oberen Temperaturbereich eine untergeordnete Rolle spielt.

Es wurde vermutet, dass Kaliumzusätze auch die Reaktion von NO₂ mit Russ beschleunigen könnten. Im Vergleich zu den Platinkatalysatoren ohne Kaliumzusatz wurde in diesem Fall allerdings keine Aktivitätserhöhung im Bereich 300-400 °C beobachtet (Abb. 3-1d). Im Gegenteil, KNO₃-Pt/ZrO₂ und KNO₃-Pt/La₂O₃ wiesen sogar geringere Aktivitäten auf. Es kann vermutet werden, dass durch die Imprägnierung mit Kalium katalytisch aktive Platinzentren blockiert werden. Bei höheren Temperaturen wird der Einfluss des Platins durch die hohe Aktivität der K/MO_x-Kombinationen überdeckt. Im Fall von KNO₃-Pt/TiO₂ erscheint ein Peak zwischen 400 und 500 °C, der bei dem Versuch mit K/TiO₂ nicht zu sehen ist. Ansonsten bringt die Kaliumzugabe keine bedeutenden Vorteile, weder in Bezug auf die Zündtemperatur, noch in Bezug auf die Oxidationsrate.

Bei CO- und Alkenoxidationen ist die Redoxaktivität von Goldkatalysatoren mit der von Metallen der Platingruppe vergleichbar [63]. Es ist auch bekannt, dass Goldkatalysatoren eine hohe Aktivität für die Oxidation von Benzol aufweisen [56]. Da Fragmente von Russteilchen polyzyklische Aromatenstruktur aufweisen und wenig über die katalytische Wirkung von Goldkatalysatoren auf die Russoxidation bekannt ist, wurde auch Gold auf Metalloxiden im Russoxidationsprozess getestet (Abb. 3-1e). Es ist zu sehen, dass bei Verwendung von Au/TiO₂ und Au/ZrO₂ die Oxidationsraten mit denen der Platinkatalysatoren vergleichbar sind, die Zündtemperaturen liegen allerdings ca. 50 °C höher. Oxidationsaktivitäten von Au/CeO₂ und Au/La₂O₃ liegen nicht über denen der individuellen Metalloxide.

Es wurde zusätzlich überprüft, ob Kaliumzusätze die Oxidation von Russ auf Au/MO_x Katalysatoren promotieren (Abb. 3-1f). Es zeigte sich aber, dass das Verhalten

von $\text{KNO}_3\text{-Au/CeO}_2$, $\text{KNO}_3\text{-Au/ZrO}_2$ und $\text{KNO}_3\text{-Au/La}_2\text{O}_3$ praktisch nicht von dem der goldfreien K/MO_x (Abb. 3-1b) unterscheidet.

Es kann festgehalten werden, dass die Kombination der Kaliumdotierung mit den Edelmetallen (Platin, Gold) keine Vorteile bietet. Von den Metalloxiden weist Ceroxid die höchste Aktivität auf, das sich auch als Support für Platin und Gold optimal eignet.

Die präparierten Goldkatalysatoren waren weniger aktiv als die Platinkatalysatoren, so dass man diese auch unter Berücksichtigung der bekannten begrenzten Thermostabilität als wenig interessant für die Anwendung in Russpartikelfiltern beurteilen muss.

3.3.2 Reaktivität verschiedener Russarten

In der Abb. 3-2 sind die TPO-Kurven für drei verschiedene Russarten dargestellt.

Mit dem Euro-2-Russ, roh, ist ein Tieftemperaturpeak zu sehen, der bei allen übrigen Versuchen mit diesem Russ ebenfalls auszumachen war und auf die Oxidation der adsorbierten Kohlenwasserstoffe zurückzuführen ist. Dieser Tieftemperaturpeak erscheint aber nicht, wenn der Russ erst nach dem Oxidationskatalysator gesammelt wurde. Die Kohlenwasserstoffe werden nämlich auf dem platinhaltigen Katalysator entfernt, so dass nur der „trockene“, schwer zu oxidierende Kohlenstoffanteil der Russpartikel erhalten bleibt [46].

Der Vergleich der TPO-Profile von Russ zweier verschiedenen Motoren zeigt, dass die Zündtemperatur in beiden Fällen gleich ist. Die Oxidationsraten liegen aber bei der Verwendung des Russes von einem Euro-3-Motor deutlich tiefer. Dieses Ergebnis entspricht den Vorstellungen, dass der Russ von modernen Motoren einen höheren Kohlenstoffanteil aufweist und deshalb schwer zu oxidieren ist [64].

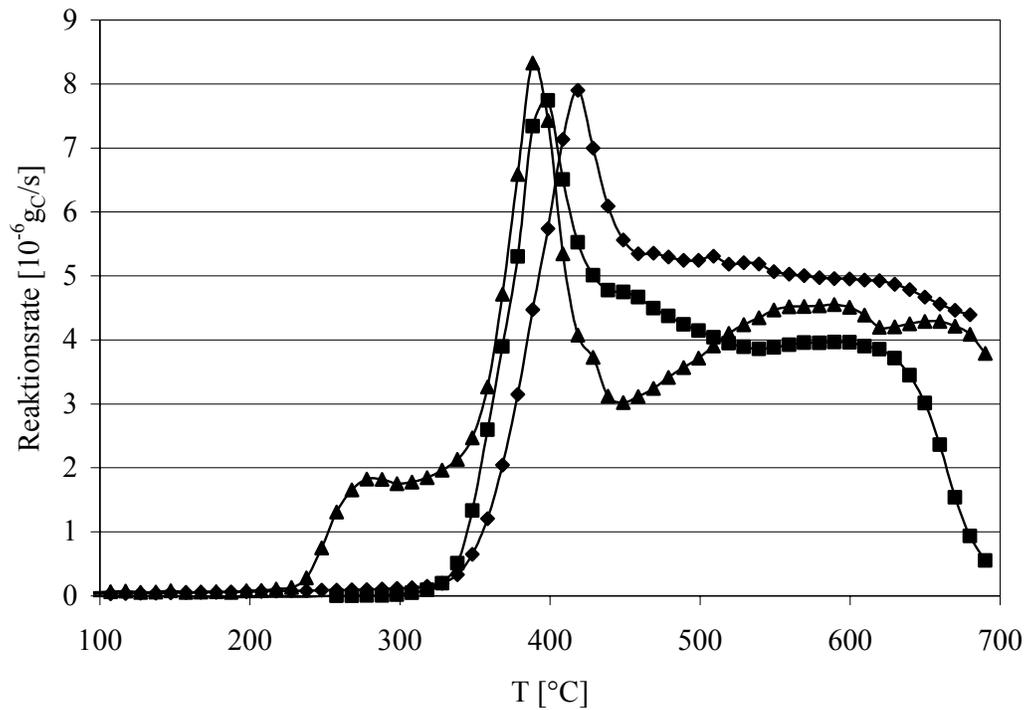


Abb. 3-2. Ergebnisse der TPO-Versuche mit verschiedenen Russarten (Katalysator: $\text{KNO}_3\text{-CeO}_2$):

▲ Euro-2-Russ, roh

■ Euro-2-Russ nach Oxidationskatalysator

◆ Euro-3-Russ nach Oxidationskatalysator

3.3.3 Einfluss vom Russ-Katalysator-Kontakt auf die Russoxidation

Die Ergebnisse der TPO-Versuche mit zwei verschiedenen Katalysatoren, deren Russoxidationsaktivität in engem und losem Kontakt mit Russ untersucht wurde, sind in Abb. 3-3 dargestellt.

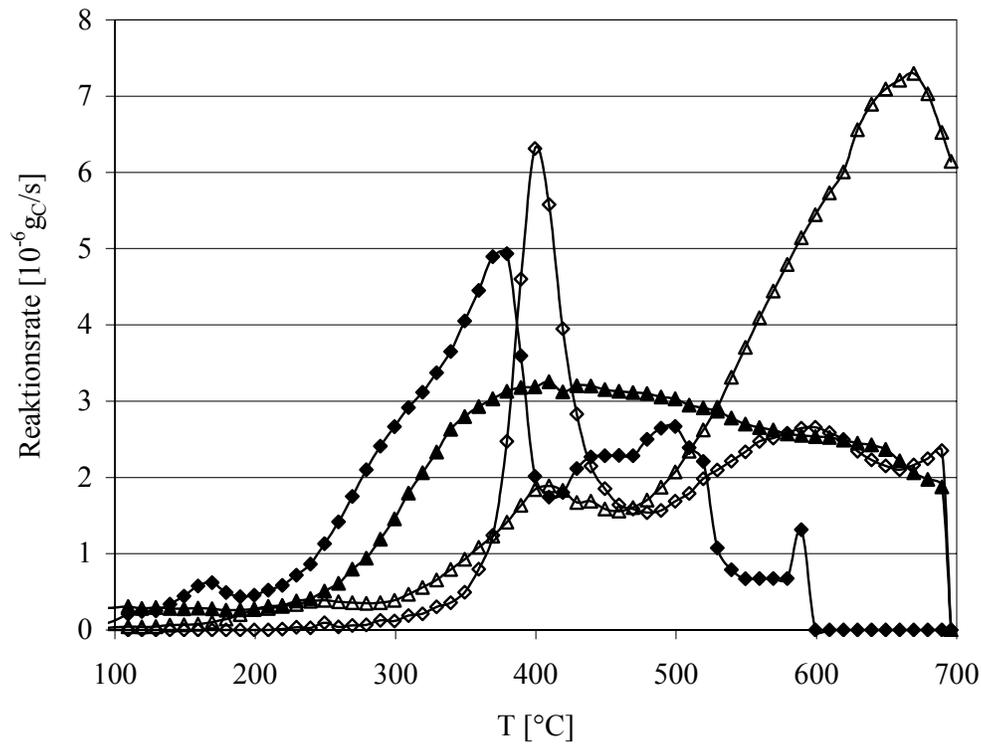


Abb. 3-3. Vergleich der katalytischen Aktivität bei engem und losem Kontakt von Russ und Katalysator:

- | | |
|---|---|
| ▲ CeO_2 , enger Kontakt | △ CeO_2 , loser Kontakt |
| ◆ $\text{KNO}_3\text{-CeO}_2$, enger Kontakt | ◇ $\text{KNO}_3\text{-CeO}_2$, loser Kontakt |

Es ist ersichtlich, dass der Kontakt zwischen Katalysator und Russ eine entscheidende Rolle spielt. Bei engem Kontakt sind die Zündtemperaturen für beide untersuchten Katalysatoren wesentlich tiefer und die Reaktionsraten viel höher. Da es aus der Literatur bekannt ist, dass der lose Kontakt die reale Bedingungen auf den Abscheidestrukturen im Abgas am besten widerspiegelt [47], wurde der Russ-Katalysator-Kontakt in den weiteren Experimenten nicht mehr berücksichtigt.

3.3.4 Einfluss von Probenmasse und Russ-Katalysator-Verhältnis

Um festzustellen, ob die Gasdiffusion innerhalb des TG-Probenträgers einen Einfluss auf die Messergebnisse hat und ob die Reaktionsrate von der Katalysatormenge abhängig ist, wurden Messungen mit verschiedenen Russ- und Katalysatormengen angestellt. Die entsprechenden Kurven sind in Abb. 3-4 zu sehen.

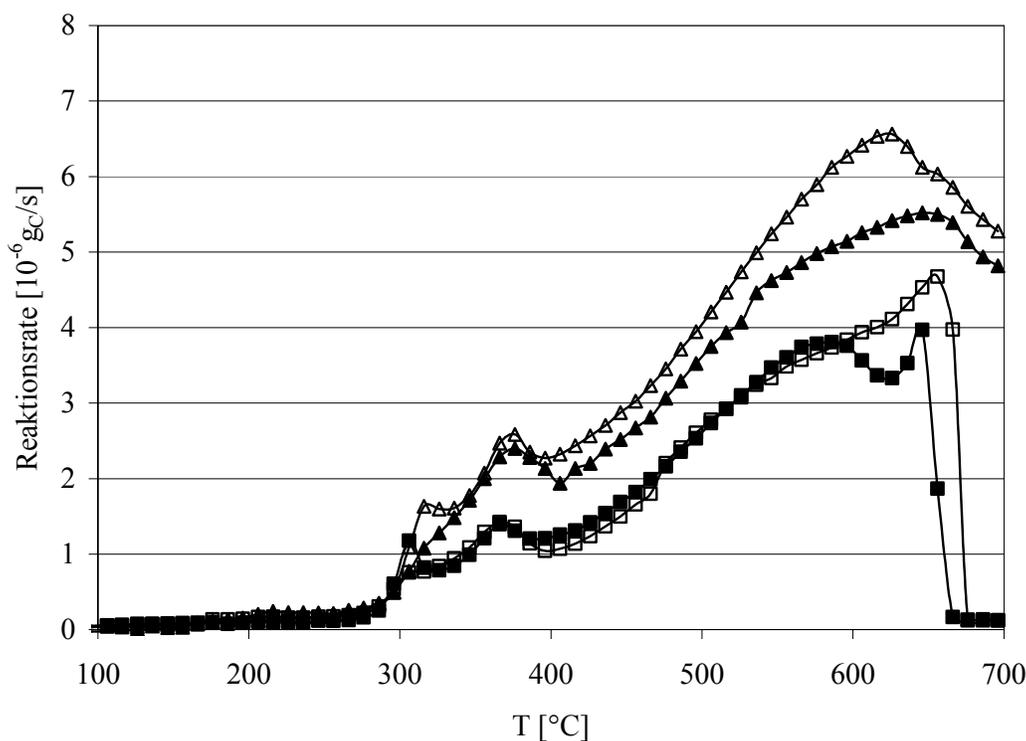


Abb. 3-4. TPO-Ergebnisse für verschiedene Katalysator- und Russmengen.

Russ : Katalysator (Pt/CeO₂) =

▲ 10 mg : 200 mg △ 10 mg : 100 mg ■ 5 mg : 100 mg □ 5 mg : 50 mg

Wie man anhand der aufeinander liegenden Kurven für die verschiedenen Katalysatormengen sieht, hat diese keinen grossen Einfluss auf die Messergebnisse. Bei Temperaturen unter 400 °C ist die Reaktionsrate bei den Versuchen mit 10 mg Russ ungefähr zweimal höher als bei den Versuchen mit 5 mg Russ. Bei höheren Temperaturen weicht die „10mg:200mg“-Kurve immer mehr von der „10mg:100mg“-Kurve ab. Ausserdem sinkt das Verhältnis der Reaktionsraten vom

„10mg:100mg“ Versuch zum „5mg:100mg“ Versuch unter 2. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktionsrate in diesem Temperaturbereich nicht mehr kinetisch kontrolliert ist, sondern durch Diffusionsvorgänge beeinflusst wird. Die Form der Kurve und die charakteristischen Temperaturen (Zündtemperatur sowie Temperatur, bei der die maximale Oxidationsrate erreicht wird) werden dadurch jedoch nicht beeinflusst.

3.4 Schlussfolgerungen

Die Resultate der Screening-Experimente zeigten, das Ceroxid sowohl für sich genommen, als auch als Support Eigenschaften besitzt, die es für den Einsatz in Russoxidationskatalysatoren interessant machen. Die Dotierung mit Kalium hat sich als effizientes Mittel zur Aktivitätserhöhung erwiesen. Diese Erkenntnisse werden in den weiteren Kapiteln näher beleuchtet.

Auf Basis der Untersuchung der verschiedenen Einflussfaktoren wurden folgende Standardparameter für die weiteren Experimente festgelegt:

- Die Russoxidationsaktivität wird mit dem nach dem Oxidationskatalysator gesammelten Euro-2-Russ Russ gemessen. Dieser ist weitgehend frei von adsorbierten Kohlenwasserstoffen, so dass nur die Oxidation des festen Kohlenstoffanteils des Russes untersucht wird, was die Interpretation der Ergebnisse vereinfacht. Wegen der geringen Russproduktion eines Euro-3-Motors konnte keine ausreichende Menge für die Experimente gewonnen werden.
- Russ und Katalysator werden so vermischt, dass loser Kontakt gewährleistet ist, da nur so realistische Ergebnisse erzielt werden können, die der lockeren Abscheidung von Russ in Partikelfiltern entsprechen.
- Es werden für die Versuche jeweils 5 mg Russ und 100 mg Katalysator verwendet. So kann sichergestellt werden, dass der Katalysator stets im Überschuss vorhanden ist und Diffusionsvorgänge im relevanten Temperaturbereich bis 450 °C keinen messbaren Einfluss auf die Ergebnisse haben.

4

MnO_x-CeO₂ Mischoxide für Russoxidation

4.1 Einführung

In den vergangenen 10 Jahren wurden zahlreiche Materialien für die Oxidation von Russ in Dieselpartikelfilter vorgeschlagen. Darunter stellen Perovskite, Edelmetalle und Metalloxide die wichtigsten Gruppen [39, 42, 65]. Zurzeit stellen platinbasierte Katalysatoren die beste Lösung dar. Diese katalysieren die Oxidation des im Abgas vorhandenen NO zu NO₂, was die Russoxidation bereits bei relativ tiefen Temperaturen ermöglicht [66-68]. Die platinhaltigen Katalysatoren weisen allerdings eine Reihe von Nachteilen auf, wobei die hohen Kosten und Vergiftungsprobleme die wichtigsten sind. Deshalb bleibt bei den Partikelfilterherstellern der Wunsch nach einem billigeren und effizienten katalytischen Material bestehen. In diesem Kapitel werden Mangan-Cer-Mischoxide als Katalysatoren für die NO₂-unterstützte Russoxidation näher betrachtet.

4.2 Experimenteller Teil

4.2.1 Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren

MnO_x-CeO₂ Mischoxide wurden mittels Kopräzipitation aus den Azetaten von Mn(II) und Ce(III) hergestellt. Es wurden verschiedene Katalysatoren mit den Molverhältnissen Mn:Ce = 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 und 100:0 präpariert, die im Folgenden als Mn0Ce100, Mn25Ce75, Mn50Ce50, Mn75Ce25 und Mn100Ce0 bezeichnet werden. Für die Präparation von Mn50Ce50 wurden je 0.05 mol Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O und 0.05 mol Ce(OOCCH₃)₃·xH₂O bei 45 °C in 400 ml H₂O gelöst und 60 ml 25%-iger NH₃-Lösung zugetropft. Anschliessend wurden 100 ml 3M H₂O₂-Lösung zugegeben, um die Metalle quantitativ in die höheren Oxidationsstufen zu überführen. Das Fällungsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, 12 h bei 120 °C getrocknet und anschliessend 5 h bei 650 °C kalziniert.

Die präparierten Katalysatoren wurden mittels BET, XRD und ICP-AES charakterisiert.

4.2.2 Russoxidation im TG-FTIR-Gerät

Der Aufbau der Apparatur für die Untersuchung der Russoxidation wurde in Kapitel 2 beschrieben. Für die in diesem Kapitel beschriebenen Russoxidationsexperimente wurden 5.0 mg Russ mit 100.0 mg Katalysator gemischt. Über die Proben wurde, falls nicht anders erwähnt, Gas aus 10% O₂, 3% H₂O und 1000 ppm NO in N₂ in einem Volumenstrom von 140 ml/min geleitet und die Probe dabei von 30 auf 700 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min erhitzt. Die russoxidationsraten wurden anhand der CO₂-Bildungsrate bestimmt.

4.2.3 NO-Oxidation, NO_x-Speicherung und SO₂-Behandlung im Durchflussreaktor

Die NO-Oxidation, die NO_x-Speicherung und der SO₂-Einfluss auf die Katalysatoren wurden im Durchflussreaktor untersucht. Dazu wurde jeweils 1 g Katalysator und ein Feedgas (150 l_N/h) aus 10 % O₂, 5 % H₂O und 1000 ppm NO in N₂ verwendet. Für die SO₂-Versuche wurde dem Feedgas zusätzlich 50 ppm SO₂ hinzugefügt. Zur Regeneration wurden die SO₂-behandelten Proben 1 h bei 650 °C einem Fluss von 5 % H₂ in N₂ (150 l_N/h) ausgesetzt.

4.2.4 Charakterisierung der NO-Adsorption mittels DRIFT-Spektroskopie

Die auf den Proben adsorbierten Spezies wurden bei 150 °C in einer DRIFT-Zelle mit Infrarot-Spektroskopie untersucht. Zunächst wurde stets das IR-Spektrum der unbehandelten Katalysatorprobe aufgenommen. Anschliessend wurden die Proben für 30 min mit 10 % O₂ und 5000 ppm NO in N₂ bei einem Fluss von 150 l_N/h behandelt und das Differenzspektrum aufgenommen, um nur die IR-Banden der adsorbierten Spezies zu erhalten.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Katalysatorcharakterisierung

Die gemessenen spezifischen Oberflächen (S_{BET}) der verschiedenen Oxide sind in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Probe	S_{BET} , m ² /g
Mn0Ce100	37
Mn25Ce75	86
Mn50Ce50	79
Mn75Ce25	89
Mn100Ce0	24

Tabelle 4-1. Spezifische Oberflächen (S_{BET}) der $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ -Katalysatoren.

Für alle Mischoxide beträgt die spezifische Oberfläche 79 bis 89 m²/g, während die der individuellen Oxide viel kleiner ist.

In Abb. 4-1 sind die Röntgenbeugungsbilder (XRD) der Katalysatoren zu sehen. Alle Mischoxide weisen die für CeO_2 charakteristischen Reflexionen auf, die Peaks sind in diesem Fall allerdings wesentlich breiter. Die für Manganoxid charakteristischen Reflexionen sind hingegen nur beim Diffraktogramm von Mn75Ce25 zu erkennen.

Die mittels ICP-AES bestimmten Molverhältnisse Mn : Ce betragen 3.10 : 1 für Mn75Ce25, 1.04 : 1 für Mn50Ce50 und 0.38 : 1 für Mn25Ce75, was mit den Molverhältnissen der Einwaagen gut übereinstimmt.

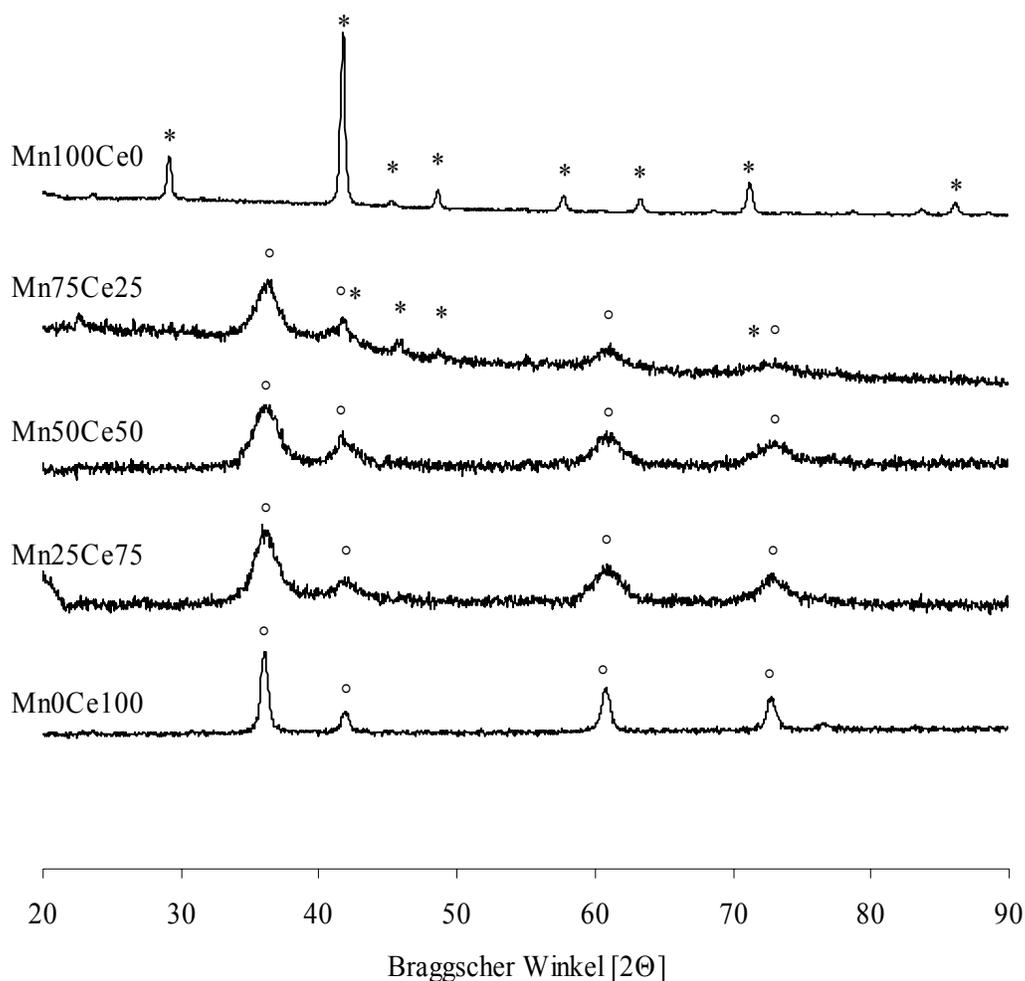


Abb. 4-1. Röntgenbeugungsbilder der MnO_x - CeO_2 Katalysatoren. (*) Reflexionen des C-Typ-Gitters von Mn_2O_3 , (○) Reflexionen des Fluoritgitters von CeO_2 .

4.3.2 Russoxidation auf verschiedenen Katalysatoren

Die Russoxidationsaktivität verschiedener Katalysatoren wurde in TPO-Experimenten miteinander verglichen. Die in Abb. 4-2 präsentierten Ergebnisse zeigen klar, dass die katalytische Aktivität der Mischoxide deutlich höher liegt, als die der individuellen Oxide. Die TPO-Kurven aller Mischoxide weisen zwei charakteristische Peaks auf, die zwischen 300 und 500 °C und oberhalb von 550 °C. Der Unterschied in der Aktivität der verschiedenen Mischoxide ist gering. Katalysatoren mit höherem

Cer-Gehalt weisen bei Temperaturen unter 450 °C leicht höhere maximale Oxidationsraten auf (3.8, 3.6 und 3.5 $\mu\text{g}_\text{C}/\text{s}$ für Mn25Ce75, Mn50Ce50 bzw. Mn75Ce25), gleichzeitig aber geringfügig höhere Zündtemperaturen (305, 295 und 280 °C für Mn25Ce75, Mn50Ce50 bzw. Mn75Ce25).

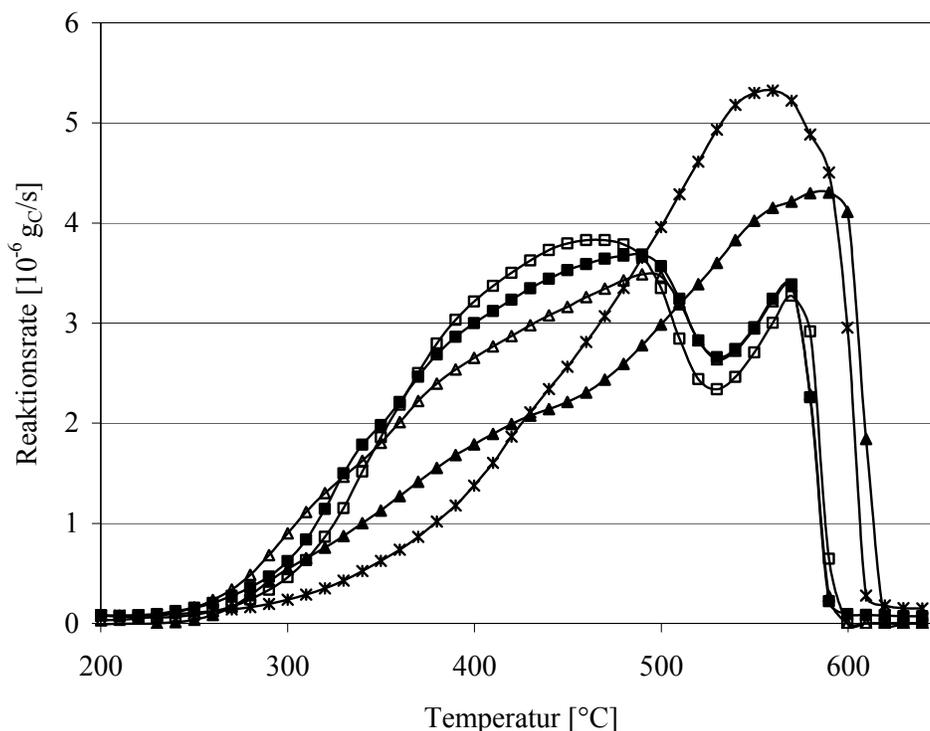


Abb. 4-2. TPO-Russoxidationsprofile verschiedener $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ Katalysatoren. Feedgas: 10 % O_2 + 3 % H_2O + 1000 ppm NO in N_2 . (*) Mn0Ce100, (□) Mn25Ce75, (■) Mn50Ce50, (△) Mn75Ce25, (▲) Mn100Ce0.

Der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Russoxidation mit Mn25Ce75 wurde in weiteren TPO-Experimenten untersucht (Abb. 4-3). Im NO-freien Reaktionsgas lag die Zündtemperatur bei 380 °C, während die Oxidation unter Anwesenheit von NO bereits bei 280 °C begann. Die Anwesenheit von Wasser beeinflusst zwar nicht die Oxidationstemperatur, wirkt sich aber leicht positiv auf die Reaktionsrate aus.

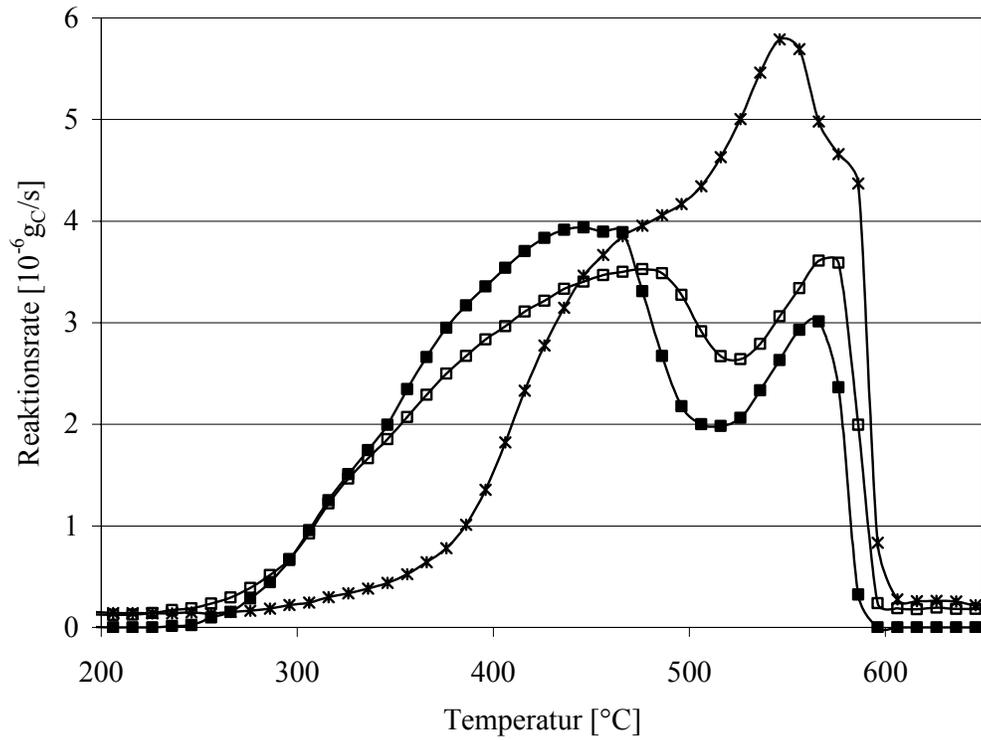


Abb. 4-3. TPO-Russoxidationsprofile des Mn25Ce75-Katalysators. Feedgas: (*) 10 % O_2 in N_2 ; (□) 10 % O_2 + 1000 ppm NO in N_2 ; (■) 10 % O_2 + 1000 ppm NO + 3 % H_2O in N_2 .

Abb. 4-4 zeigt das Verhältnis der Russoxidationsraten von NO-freiem zu NO-haltigem Reaktionsgas bei 350 °C. Es ist zu erkennen, dass die Reaktionsrate bei der Zugabe von NO unter isothermen Bedingungen um das 3.5-fache steigt.

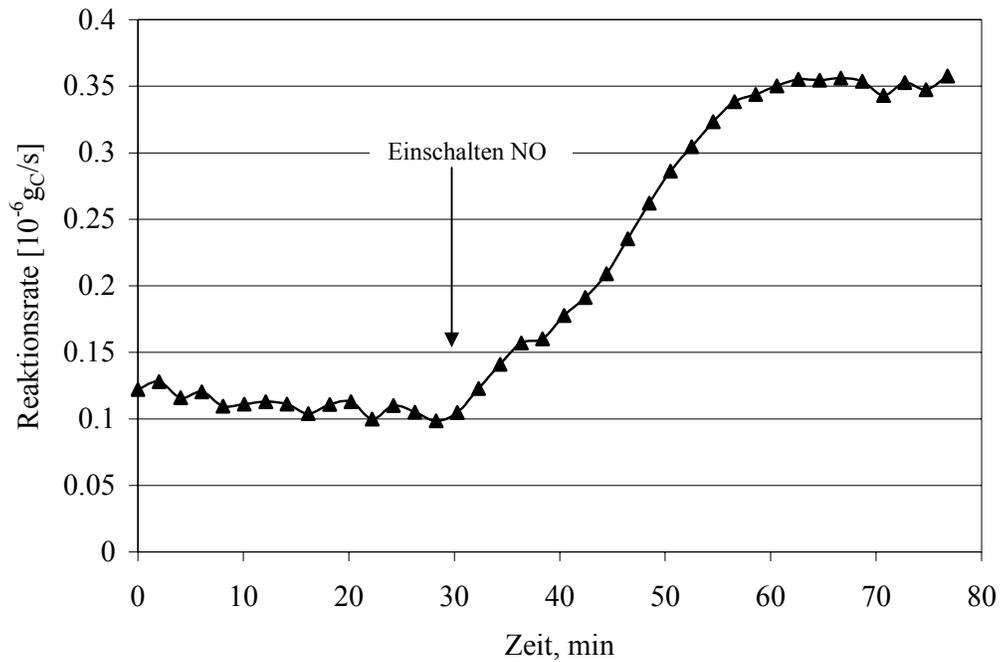


Abb. 4-4. Russoxidationsrate bei An- und Abwesenheit von NO bei 350 °C. Feedgas 0-30 min: 10 % O₂ + 3 % H₂O in N₂; Feedgas ab 30 min: 10 % O₂ + 3 % H₂O + 1000 ppm NO in N₂.

Um mögliche Aktivierungseffekte festzustellen, wurden TPO-Experimente mit unbehandeltem und NO-vorbehandeltem Mn₂₅Ce₇₅ durchgeführt. Die TPO-Profile in Abb. 4-5 lassen erkennen, dass NO-Vorbehandlung die Russoxidationsaktivität von Mn₂₅Ce₇₅ drastisch erhöht. Es sind sowohl die Erhöhung der Oxidationsraten unterhalb von 500 °C als auch die Senkung der Zündtemperatur um ca. 50 °C festzustellen.

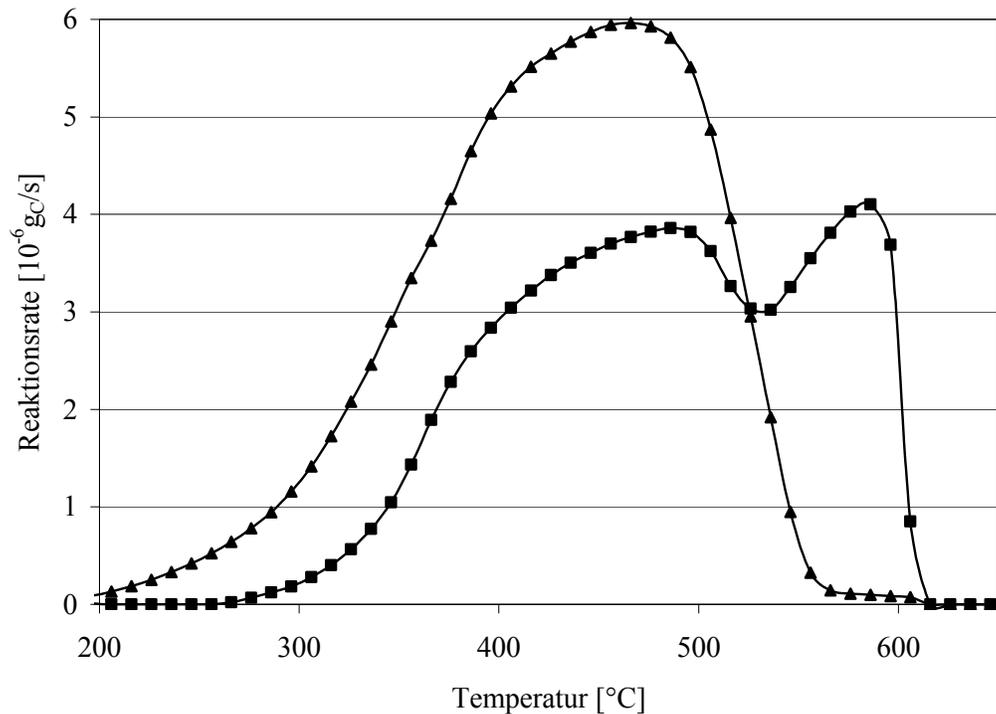


Abb. 4-5. TPO-Russoxidationsprofile des Mn25Ce75-Katalysators. (■) unbehandelt, (▲) vorbehandelt für 1 h bei 150 °C mit 10 % O₂ + 1000 ppm NO + 3 % H₂O in N₂.

Das Mangan-Cer-Mischoxid wurde in Bezug auf Russoxidationsaktivität mit der Aktivmasse eines kommerziell erhältlichen NO-Oxidationskatalysators von Umicore verglichen. Der Platingehalt des auf dem Wabenkörper aufgetragenen Katalysators betrug 90 g/ft³, was einem Gehalt von ca. 2.5 wt. % in der Aktivmasse entsprach. Die gemessene spezifische Oberfläche der Aktivmasse betrug 195 m²/g. Das Ergebnis des Aktivitätsvergleichs ist in Abb. 4-6 zu sehen. Die Russoxidation begann im Vergleich zum kommerziellen Oxidationskatalysator für Mn25Ce75 bei ca. 50 °C tieferer Temperatur und erfolgte mit wesentlich höherer Rate im gesamten Temperaturbereich zwischen 250 und 450 °C.

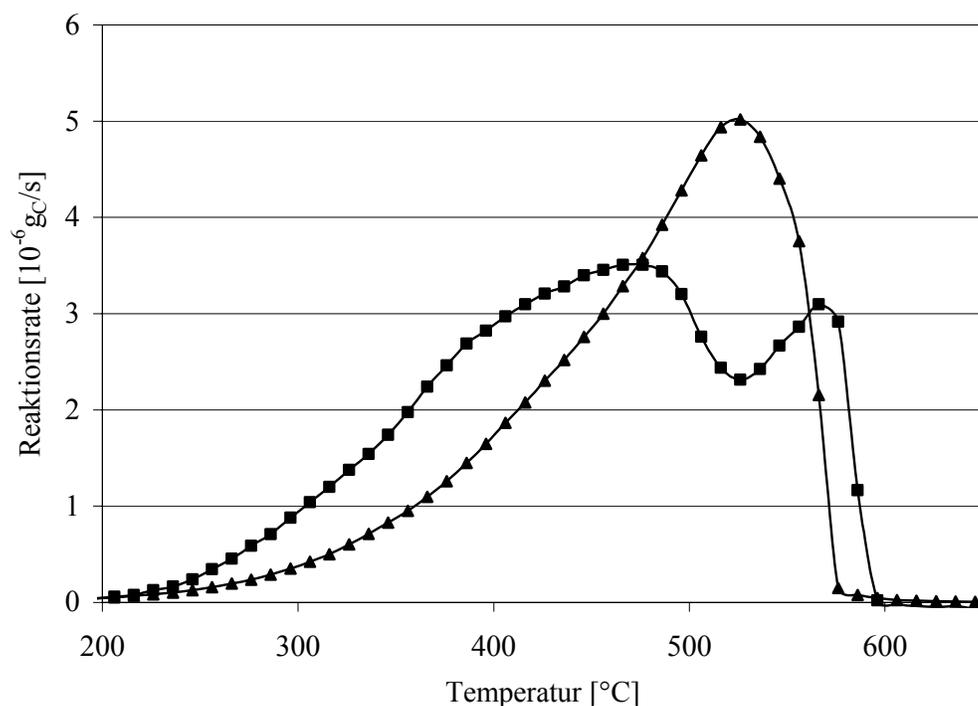


Abb. 4-6. Vergleich der TPO-Russoxidationsprofile des (■) Mn25Ce75-Katalysators und des (▲) kommerziell erhältlichen Platinkatalysators. Feedgas: 10 % O₂ + 3 % H₂O + 1000 ppm NO in N₂.

4.3.3 NO-Oxidation und NO_x-Speicherung

Die beobachtete Katalysatoraktivierung bei NO-Vorbehandlung lässt vermuten, dass eventuell eine Oxidation von NO zu NO₂ mit anschließender NO_x-Speicherung stattfindet. Auf dieser Hypothese aufbauend, haben wir die Oxidation von NO zu NO₂ auf Mn25Ce75 untersucht. Da die Gasflüsse im TG-FTIR-Gerät nur sehr gering sind und der Probenhalter nicht einem Durchflussreaktor entspricht, wurden NO-Oxidations- und NO_x-Speicherversuche in einem Durchflussreaktor durchgeführt. Aus Abb. 4-7 ist ersichtlich, dass der Katalysator bereits bei tiefen Temperaturen eine gewisse Oxidationsaktivität aufwies. Bei 150 °C betrug der NO-Umsatz 4 %, bei 200 °C 10 %. Der maximale Umsatz wurde bei 350 °C erreicht – bei noch höheren Temperaturen sank er wieder wegen Erreichens des Gleichgewichts.

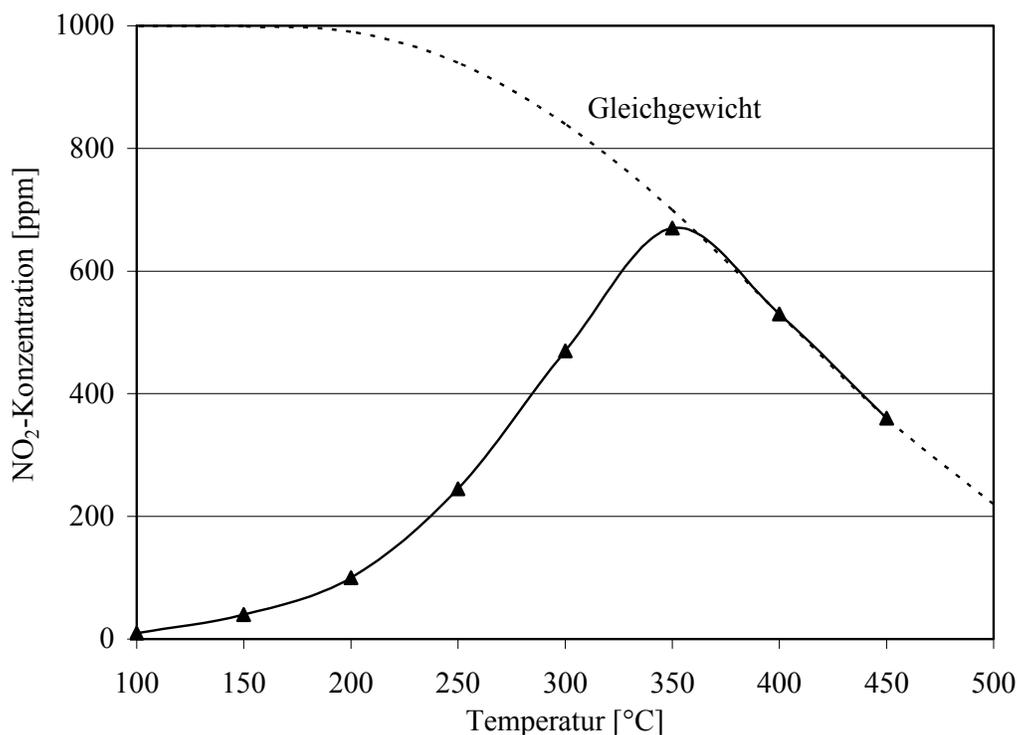


Abb. 4-7. NO-Oxidation auf Mn₂₅Ce₇₅. Feedgas: 10 % O₂ + 5 % H₂O + 1000 ppm NO in N₂, W/F = 0.025 g s cm⁻³.

Die beobachtete NO-Oxidationsaktivität der Mangan-Cer-Mischoxide deutet tatsächlich auf einen NO_x-Speichereffekt hin, der in weiteren Experimenten im Durchflussreaktor untersucht wurde. Während der Behandlung mit NO-haltigem Gas wurde NO verbraucht (Abb. 4-8a). Die NO-Adsorption war zu Beginn am schnellsten, d. h. während der ersten 5 min waren bereits 90 % der gesamten NO-Menge adsorbiert und nach 30 min war die Adsorption abgeschlossen. Danach wurde der Reaktor für 15 min mit N₂ gespült und anschliessend auf 420 °C aufgeheizt. Während der thermischen Regeneration wurde praktisch nur NO₂ vom Katalysator freigesetzt (Abb. 4-8b). Die Ergebnisse waren für alle Mischoxide ähnlich, während die individuellen Oxide nur sehr kleine Mengen an NO speichern konnten. Die aus den entsprechenden Adsorptions- und Desorptionsprofilen berechneten NO_x-Mengen sind für die verschiedenen Katalysatoren in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Die entsprechenden Adsorptions- und Desorptionsmengen stimmen für alle Katalysatoren gut bis zufrieden stellend überein.

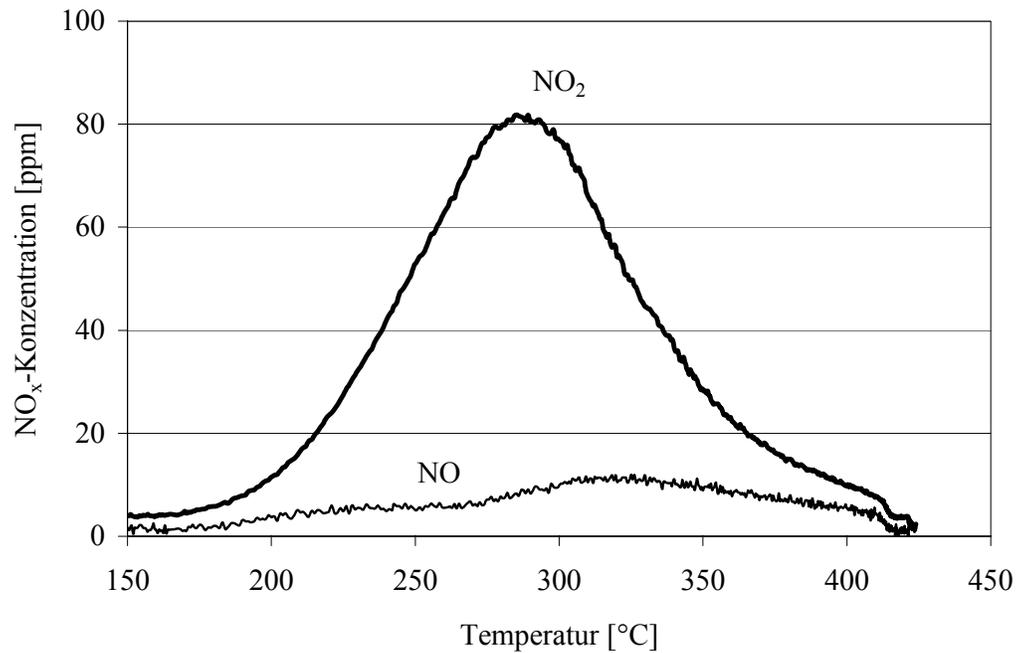
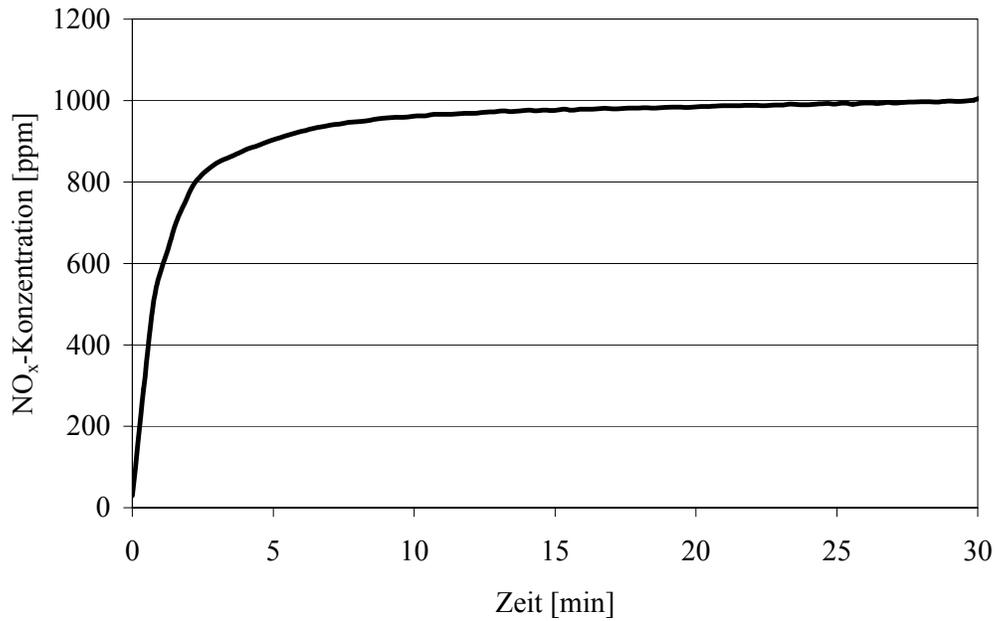


Abb. 4-8. (a) NO-Adsorption auf Mn₂₅Ce₇₅ bei 150 °C. Feedgas: 10 % O₂ + 5 % H₂O + 1000 ppm NO in N₂, W/F = 0.025 g s cm⁻³ (b) NO_x-TPD-Profil. Feedgas: 10 % O₂ + 5 % H₂O in N₂.

Probe	NO _x adsorbiert, 10 ⁻⁴ mol/g	NO _x desorbiert, 10 ⁻⁴ mol/g
Mn0Ce100	0.63	0.48
Mn25Ce75	2.39	2.41
Mn50Ce50	2.19	2.27
Mn75Ce25	2.10	2.14
Mn100Ce0	0.82	0.97

Tabelle 4-2. Adsorbierte und desorbierte NO_x-Mengen für verschiedene MnO_x-CeO₂-Katalysatoren.

Da Mangan-Cer-Mischoxide im Vergleich zu reinem Ceroxid eine viel höhere NO-Oxidationsaktivität aufweisen und gleichzeitig wesentlich effizienter NO speichern, wurden Mn25Ce75 und Mn0Ce100 in TG-FTIR bei Verwendung verschiedener Modellgase in Bezug auf NO_x-Speicherung getestet, um die Rolle der NO-Oxidation im Speicherungsprozess zu ermitteln. Es wurde die Massenzunahme der Probe gemessen (Abb. 4-9). Im NO-haltigen Reaktionsgas verlief die Speicherung auf dem Mischoxid deutlich schneller als auf reinem Ceroxid. Als NO durch NO₂ ersetzt wurde, glich sich die Speicherrate des Ceroxids beinahe dem Mischoxid an.

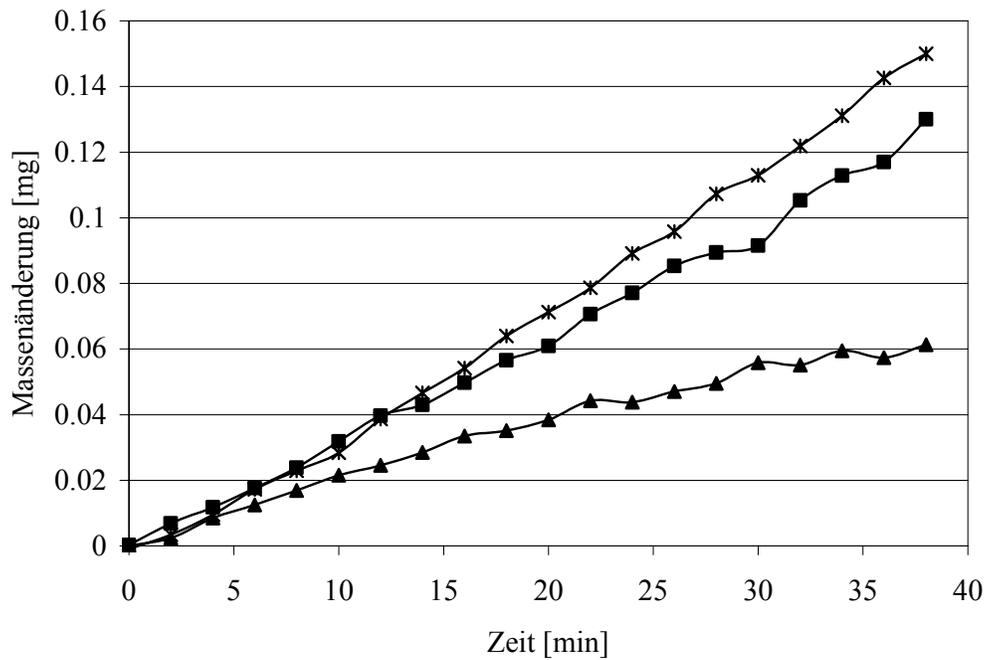


Abb. 4-9. Vergleich der NO_x -Speicherraten (*) Mn25Ce75, Feedgas 10 % O_2 + 1000 ppm NO in N_2 , (▲) Mn0Ce100, Feedgas 1000 ppm NO + 10 % O_2 in N_2 , (■) Mn0Ce100, Feedgas 10 % O_2 + 1000 ppm NO_2 in N_2 .

Das DRIFT-Spektrum der auf Mn25Ce75 adsorbierten Spezies (Abb. 4-10) zeigt eine starke Absorption bei 1540 cm^{-1} und eine schwache Absorption bei 1440 cm^{-1} , die kovalent gebundenen monodentaten bzw. bidentaten Nitraten zugeordnet werden können. Starke Banden bei 1280 und 1030 cm^{-1} werden der Absorption durch ionische Nitrate zugeordnet.

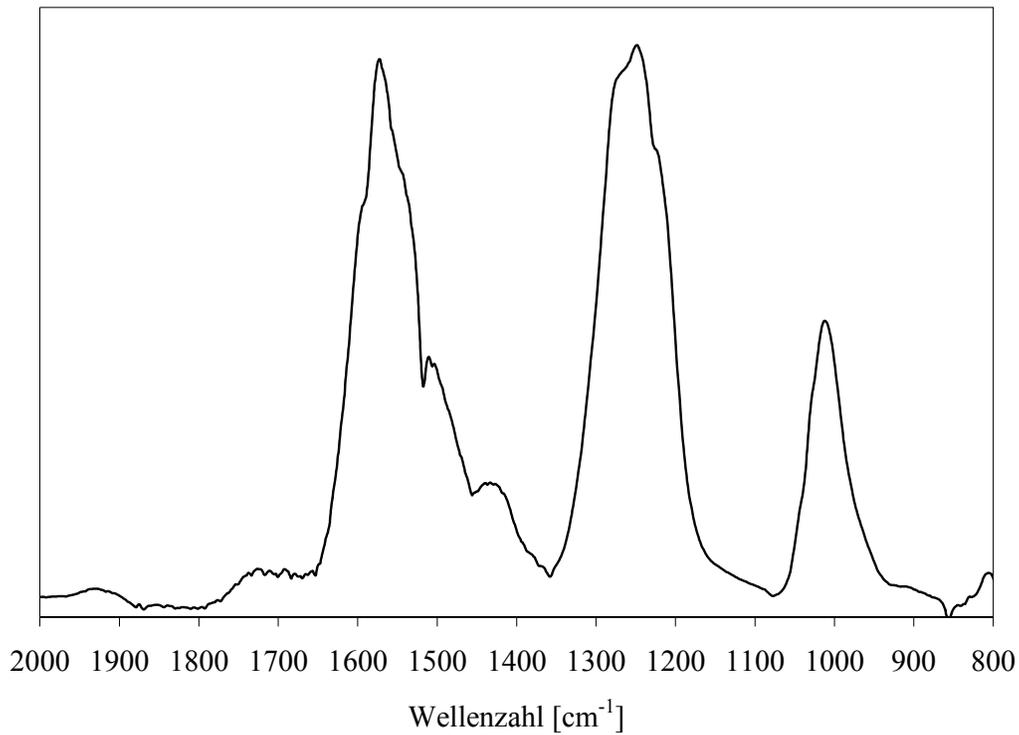


Abb. 4-10: DRIFT-Differenzspektrum von Mn25Ce75 nach der Behandlung mit 10 % O_2 + 5000 ppm NO in N_2 bei 150 °C.

4.3.4 SO_2 -Vergiftung

Da NO_2 -Bildung eine wichtige Rolle bei der Russoxidation auf Mn25Ce75 spielt, untersuchten wir den Einfluss einer SO_2 -Behandlung auf die NO-Oxidationsaktivität von Mn25Ce75. Wie Abb. 4-11 zeigt, sinkt der NO-Umsatz kontinuierlich, wenn dem Reaktionsgas SO_2 beigefügt wird. Nach 30-minütiger Behandlung sinkt der Umsatz von ursprünglich 63 auf 12 % und verharrt auf diesem niedrigen Niveau auch wenn die SO_2 -Dosierung gestoppt wird.

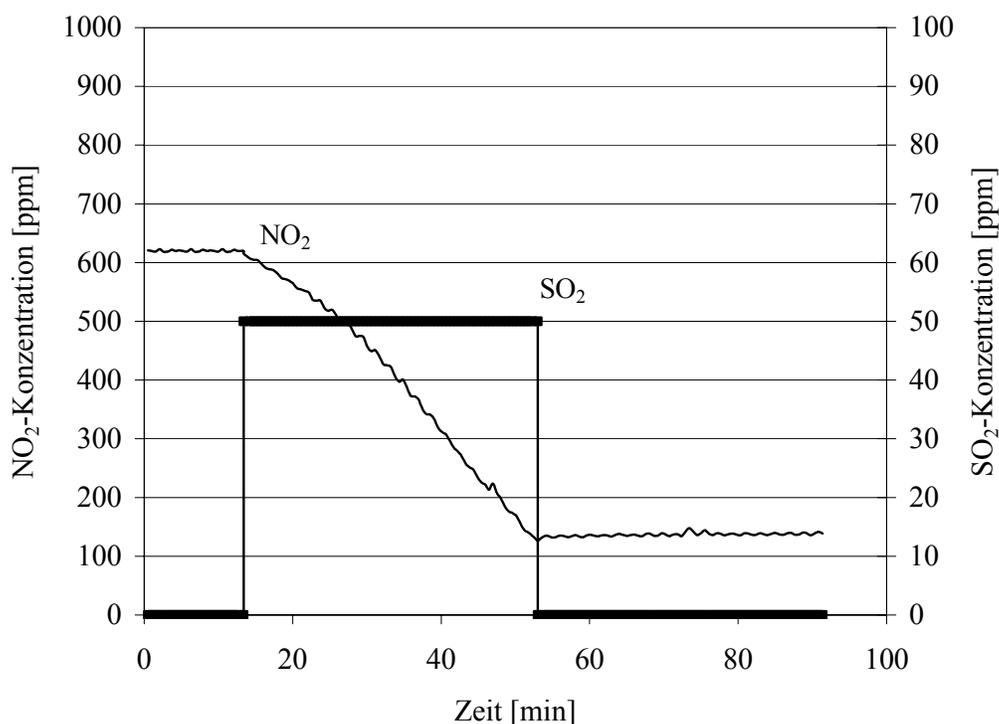


Abb. 4-11. Einfluss der SO_2 -Behandlung auf die NO-Oxidationsaktivität des Mn₂₅Ce₇₅-Katalysators bei 350 °C. Feedgas: 10 % O_2 + 5 % H_2O + 1000 ppm NO in N_2 , zusätzlich 50 ppm SO_2 während 30 min. $W/F = 0.025 \text{ g s cm}^{-3}$.

Es wurde versucht, die Aktivität des vergifteten Katalysators durch reduktive Regeneration wiederherzustellen. Dafür wurden 300 mg Mischoxid 12 h mit SO_2 behandelt und die Massenzunahme der Probe alle 2 h gemessen. Nach 12-stündiger Behandlung wurde eine Massenzunahme von 39.0 mg erreicht, was ungefähr einer vollständigen Sulfatisierung des Mangananteils entspricht. Eine weitere SO_2 -Behandlung führte zu keiner weiteren Massenzunahme. Anschliessend wurden 100 mg sulfatisierter Probe im TG-FTIR-Gerät mit Reformiergas (5 % H_2 in N_2) bei einem Fluss von 140 ml/min reduziert und der dabei auftretende Massenverlust und die H_2S -Freisetzung (qualitativ) gemessen (Abb. 4-12).

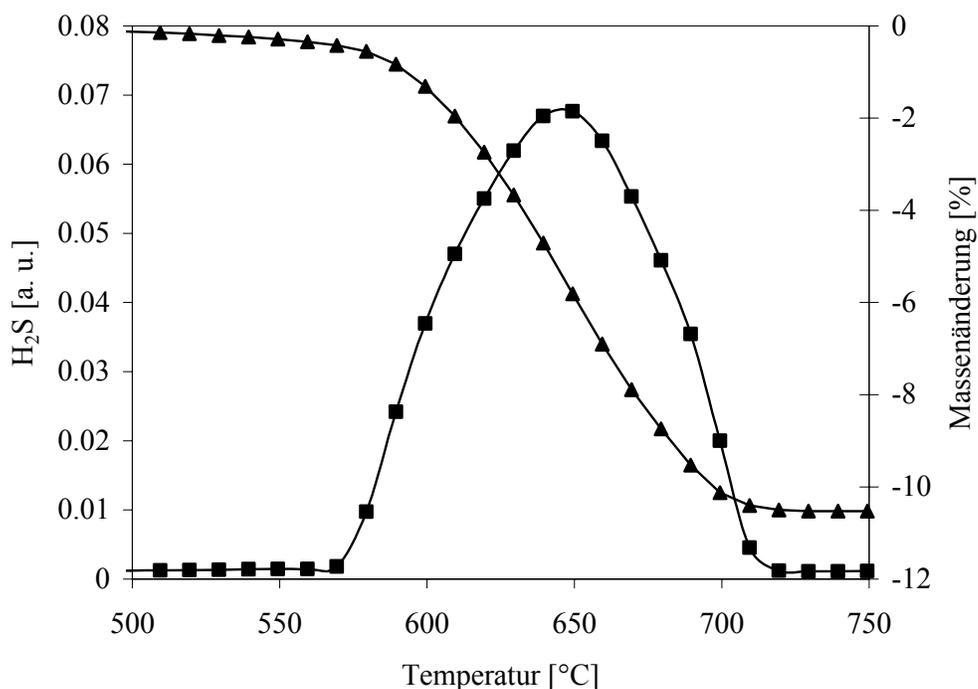


Abb. 4-12. Reduktive Regeneration des sulfatierten Katalysators.

Die Sulfatzersetzung begann bei 550 °C und war bei 710 °C abgeschlossen. Die theoretische Massenabnahme für den Fall einer vollständigen Desulfatisierung lag bei 11.5 % und die tatsächliche Massenabnahme betrug 10.9 %, was einer annähernd quantitativen Desulfatisierung entsprach. Der reduzierte Katalysator wurde anschliessend für 1 h bei 700 °C mit 10 % O₂ in N₂ reoxidiert.

Es wurde ebenfalls versucht, die schwefelbehandelten Katalysatoren unter oxidativen Bedingungen zu regenerieren. Dafür wurden 100 mg sulfatisierter Probe im TG-FTIR-Gerät in einem Gasstrom von 10% O₂ in N₂ (140 ml/min) aufgeheizt. Es wurden der dabei auftretende Massenverlust und die SO₂-Freisetzung (qualitativ) gemessen (Abb. 4-13).

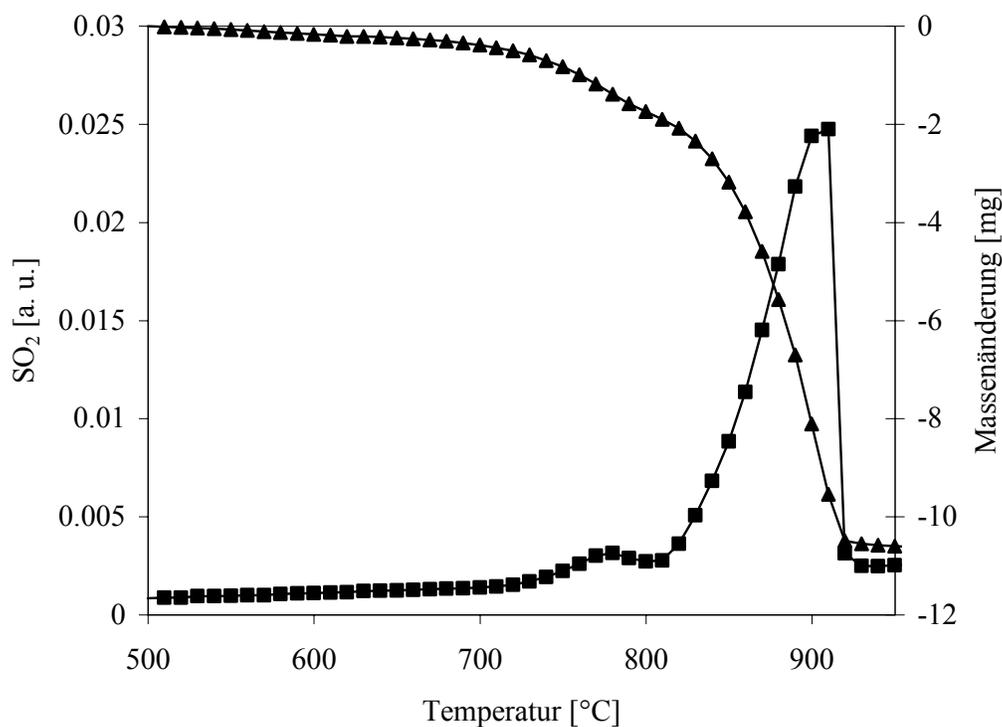


Abb. 4-13. Oxidative Regeneration des sulfatisierten Katalysators.

Wie man erkennen kann, ist die Sulfatzersetzungstemperatur unter diesen Bedingungen wesentlich höher (ca. 820 °C). Auch in diesem Fall wird eine annähernd quantitative Zersetzung der Sulfate erreicht.

Anschliessend wurde die Russoxidation auf dem regenerierten und dem frischen Katalysator vor der Schwefelbehandlung mit der nichtkatalytischen Russoxidation verglichen (Abb. 4-14). Es ist zu sehen, dass sich die katalytische Aktivität auf diese Weise nicht wiederherstellen lässt. Die Messung der BET-Oberfläche der unter den reduktiven Bedingungen regenerierten Probe ergab einen Wert von 62 m²/g, was eine Abnahme von ca. 28 % im Vergleich zum frischen Katalysator bedeutete.

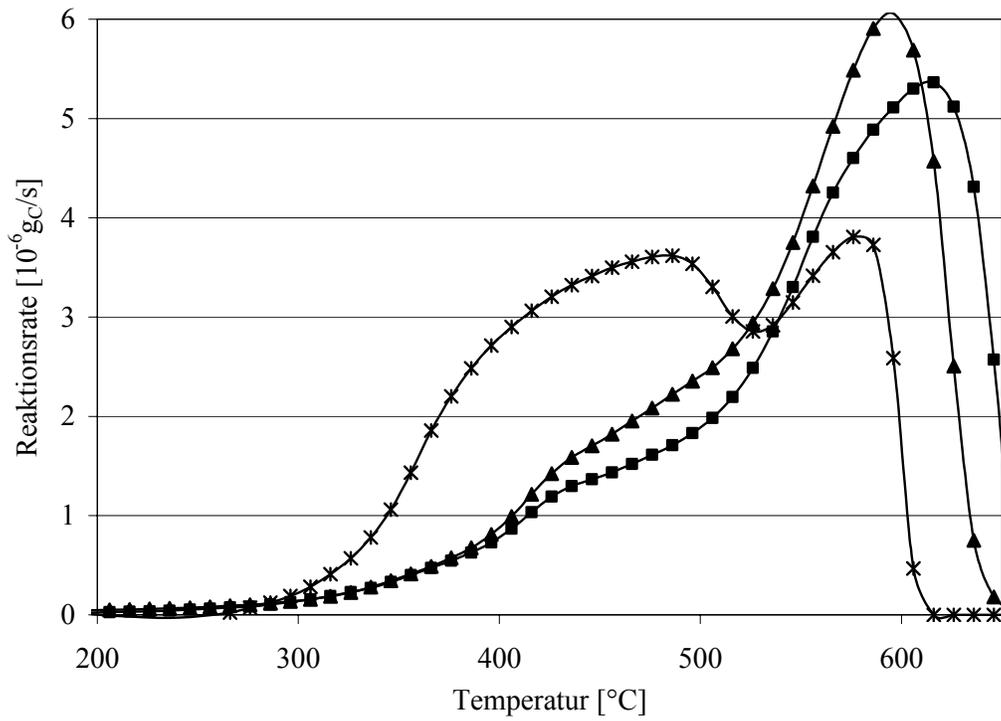


Abb. 4-14. TPO-Russoxidationsprofile von Mn₂₅Ce₇₅. (*) Frischer Zustand, (■) vorbehandelt mit 10 % O₂ + 5 % H₂O + 1000 ppm NO + 50 ppm SO₂ in N₂ für 10 h bei W/F = 0.025 g s cm⁻³, (▲) vorbehandelt und reduziert mit 5 % H₂ in N₂ für 1 h bei 650 °C bei W/F = 0.025 g s cm⁻³.

4.4 Diskussion

4.4.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Die Ergebnisse der BET-Messungen haben gezeigt, dass die spezifischen Oberflächen der Mischoxide wesentlich grösser sind als die der individuellen Oxide (Tabelle 4-1). Allerdings konnte keine klare Abhängigkeit vom Mn:Ce-Verhältnis festgestellt werden. Die Röntgenbeugungsbilder aller Mischoxide (Abb. 4-1) weisen hauptsächlich Reflexionen auf, die für CeO_2 in der kubischen Fluoritstruktur charakteristisch sind. Die Verbreiterung der Peaks im Falle der Mischoxide kann auf die Verformung des Kristallgitters durch die Einführung der Mn^{3+} -Ionen zurückgeführt werden. Nur für Mn75Ce25 bildet Manganoxid teilweise selbstständig eine kristalline Phase. Die Struktur von MnO_x - CeO_2 Mischoxiden wurde von Machida et al. ausführlich untersucht [69]. In ihrer Studie haben sie gezeigt, dass Manganoxid und Ceroxid eine feste Lösung bilden, in der die Mn^{3+} -Ionen die Ce^{4+} -Ionen im CeO_2 -Kristallgitter ersetzen. Die Ergebnisse unserer Untersuchung stimmen mit diesem Befund überein.

4.4.2 Russoxidation

Der Vergleich der Russoxidationsaktivität verschiedener Oxide zeigt einen klaren synergistischen Effekt bei der Verwendung von Mangan und Cer in einem Mischoxid. Die Zündtemperaturen liegen zwischen 280 und 300 °C und bereits im Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C, der für die Abgaskatalyse vom besonderen Interesse ist, findet man hohe Oxidationsraten. Da alle Mischoxide eine ähnliche Aktivität aufweisen, wurde Mn25Ce75 für die nachfolgenden Experimente ausgewählt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die meisten Katalysatoren für die Oxidation von Russ mit O_2 erst bei Temperaturen oberhalb 450 °C aktiv werden. Im Gegensatz dazu erfolgt die Oxidation von Kohlenstoff mit NO_2 erfolgt bereits bei 300 °C mit

hohen Raten [33]. Deshalb vermuteten wir, dass NO_2 für die Russoxidation auf $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ eine Rolle spielt. Die Reaktion von Russ sowohl mit NO_2 als auch mit O_2 kann die charakteristische Form der TPO-Kurven mit zwei Peaks erklären. Der erste Peak im Tieftemperaturbereich kann auf die Oxidation von Russ durch NO_2 zurückgeführt werden, während bei hohen Temperaturen die Oxidation durch O_2 dominiert. In der Tat, die Ergebnisse der Experimente mit verschiedenen Zusammensetzungen des Reaktionsgases (Abb. 4-3 und 4-4) bestätigen, dass die Anwesenheit von NO für die hohen Oxidationsraten im Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C entscheidend ist. Die hohe NO -Oxidationsaktivität von $\text{Mn}_{25}\text{Ce}_{75}$ (Abb. 4-7) indiziert, dass NO_2 als Russoxidationsmittel dient.

Über den geringfügigen positiven Einfluss von Wasser auf die Oxidation von Russ mit NO_2 wurde mehrfach berichtet. Dieser ist auf die Oxidation von Russ durch hochaktive $\bullet\text{OH}$ -Radikale zurückzuführen, die bei Verwendung vom wasserhaltigen Gas auf der Oberfläche der Russpartikel gemäss der Reaktionsgleichung $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HONO} + \bullet\text{OH}$ gebildet werden [70-72].

Das Ergebnis des TPO-Experiments mit dem NO -vorbehandelten Katalysator hat gezeigt, dass eine solche Vorbehandlung die Russoxidationsaktivität des Katalysators drastisch erhöht. In Sorptionsversuchen zeigte sich, dass NO bei 150 °C auf dem Katalysator gespeichert und während der TPO in Form von NO_2 freigesetzt wird (Abb. 4-8). So erklärt sich die hohe Russoxidationsaktivität aus der Speicherung von NO auf dem Katalysator während der Vorbehandlung und der darauf folgenden Freisetzung von NO_2 , das die Russoxidation unterstützt. Über den möglichen Einsatz von Mangan-Cer-Mischoxiden zur Entfernung von NO aus Dieselabgasen haben bereits Machida et al. berichtet [69].

Der Aktivitätsvergleich zwischen $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ und einem kommerziellen platinbasierten Oxidationskatalysator (Abb. 4-6) zeigt die Vorteile eines NO -speicherungs-fähigen Materials für die Russoxidation auf. Während die Oxidationsrate im Fall des edelmetallhaltigen NO -Oxidationskatalysators durch die aktuelle NO -Menge im Reaktionsgas limitiert ist, wird die Aktivität von $\text{Mn}_{25}\text{Ce}_{75}$ durch das zwischengespeicherte und freigesetzte NO_2 zusätzlich erhöht.

4.4.3 NO-Oxidation und -Speicherung

Es wurde festgestellt, dass Mn25Ce75 ein hochaktiver Katalysator für die NO-Oxidation ist. Die NO₂-Ausbeute erreicht den Gleichgewichtswert bei 350 °C, wobei bereits bei tieferen Temperaturen beträchtliche Menge an NO₂ gebildet wurde. Obwohl NO₂ unter 200 °C nur sehr langsam mit Russ reagiert [33], ist die Bildung von NO₂ bei diesen Temperaturen von grosser Bedeutung, da NO₂ das Schlüsselmolekül im NO_x-Speicherprozess ist [73].

Die ähnlichen gespeicherten NO_x-Mengen bestätigten die chemische Verwandtschaft der verschiedenen Mischoxide, wobei die kleinen Differenzen in der NO_x-Speicherkapazität mit den Differenzen in Russoxidationsraten übereinstimmen: Mn0Ce100 < Mn100Ce0 << Mn75Ce25 < Mn50Ce50 < Mn25Ce75.

Die NO-Adsorptionsexperimente haben gezeigt, dass die Aufnahme von NO zu Beginn am schnellsten ist (Abb. 4-8a), dann aber rasch abnimmt, bis nach ca. 10 min vollständige Sättigung erreicht ist. Dies lässt vermuten, dass NO nur an der Oberfläche gespeichert wird und keine langsamen Diffusionsprozesse in den Bulk des Katalysators eine Rolle spielen. Ein weiterer Hinweis auf die Oberflächenspeicherung ist das geringe Molverhältnis von gespeichertem NO_x zu den Komponenten des Mischoxids, das im gesättigten Zustand für Mn25Ce75 bei NO_x : Mn : Ce = 1 : 6.8 : 20.8 lag. Ausserdem korrelieren die Speicherkapazitäten der Oxide mit deren spezifischen Oberflächen (Tabellen 4-1 und 4-2).

Die Rolle der NO_x-Speicherung auf Ceroxid im Russoxidationsprozess wurde von Setiabudi et al. [54] untersucht. Allerdings spielte in diesem Fall das gespeicherte NO_x für die Russoxidation eine untergeordnete Rolle, was durch die geringe NO-Oxidationsaktivität sowie die geringe NO_x-Speicherkapazität des reinen Oxids erklärt werden kann. Die NO_x-Speicherkapazität des Mischoxids ist dagegen ungefähr viermal höher (Tabelle 4-2).

Zwei weitere charakteristische Eigenschaften der Mischoxide sind für den Russoxidationsprozess wichtig. Während für die meisten NO_x-Speicherkatalysatoren die NO_x-Desorption bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C beginnt [74-76], startet die NO_x-Desorption für Mn25Ce75 bereits bei 200 °C (Abb. 4-8b). Ausserdem wird im

Gegensatz zum reinen Ceroxid das gespeicherte NO_x praktisch ausschliesslich in Form von NO_2 freigesetzt. Das bekräftigt die These, dass NO auf dem Katalysator zu NO_2 oxidiert und anschliessend in Nitratform gespeichert wird. Das Zusammenspiel beider Effekte erlaubt eine erhebliche Beschleunigung der Russoxidation im Tieftemperaturbereich. So wird auch die Aktivität des platinhaltigen NO -Oxidationskatalysators übertroffen, da die Russoxidationsrate nicht durch das NO_2 aus der NO -Oxidation limitiert ist, sondern im Gegenteil durch das auf dem Katalysator bei tieferen Temperaturen gespeichertes NO_2 zusätzlich erhöht wird.

Der starke Synergieeffekt von Mangan und Cer in der festen Lösung kann auf die starken oxidativen Eigenschaften von Mangan zusammen mit der Sauerstoffspeicherkapazität von Ceroxid zurückgeführt werden [54]. Ausserdem ist es bekannt, dass die Reaktivität des Gittersauerstoffs in $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ wesentlich höher ist als in reinem CeO_2 [69]. Da $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ die hohe Aktivität sowohl für die NO -Oxidation als auch für die NO_x -Speicherung aufweist, kann es als vollwertiger Ersatz für die Kombination aus einem NO -Oxidations- und einem NO_x -Speicherungskatalysator betrachtet werden.

Das DRIFT-Spektrum der adsorbierten Spezies stimmt gut mit den Literaturdaten überein [69]. Die starken Adsorptionen, die für die Mischoxide charakteristisch sind, korrelieren mit der hohen Speicherkapazität der Mischoxide im Vergleich zu den individuellen Oxiden. Die Zuordnung der Banden bestätigt, dass NO an der Katalysatoroberfläche in Nitratform gespeichert wird, wofür eine vorausgehende Oxidation zu NO_2 notwendig ist.

4.4.4 Schwefelvergiftung

Obwohl der Schwefelgehalt der Dieseltreibstoffe kontinuierlich sinkt, bleibt die Schwefelvergiftung der Abgaskatalysatoren ein aktuelles Problem.

Unsere Experimente haben gezeigt, dass die Performance der untersuchten Katalysatoren durch Schwefel stark beeinträchtigt wird. Die NO -Oxidationsaktivität sinkt bereits nach einer kurzen Behandlung mit SO_2 erheblich (Abb. 4-11). Eine thermische Regeneration unter oxidativen Bedingungen (Abb. 4-13) erfordert Temperaturen über 850 °C , was unter realen Bedingungen kaum realisierbar wäre. Eine

Regeneration unter reduktiven Bedingungen erfolgt bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, wobei eine quantitative Zersetzung der gebildeten Metallsulfate erzielt werden kann (Abb. 4-12). Dennoch wird auch nach der kompletten Regeneration die Russoxidationsaktivität nicht wiederhergestellt (Abb. 4-14), was eine auf eine irreversible Strukturänderung der Katalysatoroberfläche zurückführbar ist. In der Tat, nimmt die spezifische Oberfläche des Katalysators nach einem Sulfatisierungs-Regeneration-Vorgang um 28 % ab.

Aus der Literatur ist es bekannt, dass Ceroxid seine Sauerstoffspeicherfähigkeit durch die Behandlung mit SO_2 verliert [77, 78]. Der Verlust der Oxidationsaktivität der Mischoxide ist bedingt durch die reduktive Sulfatisierung der Metalle, wobei Mn(II)- und Ce(III)-Sulfate gebildet werden. Der Verlust der NO-Oxidationsaktivität verhindert die NO_x -Speicherung, was wiederum die NO_2 -unterstützte Russoxidation unterbricht (Abb. 4-14). Daraus lässt sich schliessen, dass die untersuchten Mangan-Cer-Mischoxide nur bei Verwendung schwefeldfreien Treibstoffs in der Praxis eingesetzt werden können. Eine weitere Option wäre die Vorschaltung eines Schwefelspeicherkatalysators, wie sie zurzeit in Entwicklung sind.

4.5 Schlussfolgerungen

Es wurde festgestellt, dass $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ Mischoxide hocheffiziente Katalysatoren für die Tieftemperaturoxidation von Dieseleruss sind. Dabei wurde ein starker Synergieeffekt von Mangan und Cer in den Mischoxiden beobachtet, da die Oxidationstemperaturen tiefer und die Reaktionsraten deutlich höher liegen als für die individuellen Oxide. Das optimale Mn:Ce-Molverhältnis lag bei 1:3, wobei die Performance aller Mischoxide ähnlich war. Die hohe Aktivität des Katalysators zwischen 300 und 400 °C lässt sich auf die Speicherung von NO in Nitratform bei tiefen Temperaturen und die darauf folgende Freisetzung von NO₂ bei Temperaturen über 200 °C zurückführen. Da NO₂ Russ bereits bei Temperaturen über 250 °C mit hoher Effizienz oxidiert, führt dieser Effekt zu einer starken Beschleunigung der Russoxidation im Vergleich zu einem üblichen NO-Oxidationskatalysator. Im Hinblick auf die sinkenden NO_x-Emissionen und die tiefen durchschnittlichen Abgastemperaturen der modernen Dieselmotoren besitzt der untersuchte Katalysator besondere Vorteile, da während der Betriebsphasen mit niedriger Motorlast und tiefen Abgastemperaturen grössere NO_x-Mengen gespeichert werden können, die in einer späteren Betriebsphase mit hoher Last und hoher Abgastemperatur für die Russoxidation gebraucht werden können. Der Nachteil des Katalysators ist seine hohe Schwefelempfindlichkeit, die einen Einsatz in einem Dieselpartikelfilter nur unter Verwendung schwefelfreier Treibstoffe oder mit einem vorgeschalteten deSO_x-Katalysator erlauben würde.

5

Einfluss einer Kaliumdotierung auf die Performance und Schwefelvergiftung der Russoxidationskatalysatoren

5.1 Einführung

Um die Kosten der Russpartikelfilter zu reduzieren, wurden in den letzten zwanzig Jahren zahlreiche edelmetallfreie Materialien auf ihre Russoxidationsaktivität untersucht. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass ein enger Kontakt zwischen Katalysator und Russ ausschlaggebend für das Erreichen hoher Oxidationsaktivität ist [79]. Allerdings wird unter realen Bedingungen in einem Russpartikelfilter nur ein loser Kontakt erreicht [47]. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, stellt die Verwendung von Schmelzsalzen dar [80]. Die hohe Mobilität des Katalysators bei erhöhten Temperaturen führt zur Intensivierung des Kontakts zwischen den Katalysator- und den Russpartikeln, was die Oxidation des Russes beschleunigt, auch wenn ursprünglich kein enger Kontakt bestand [81]. Alkalimetallsalze sowie Kobalt- und Bleiverbindungen wurden vorgeschlagen, um den Schmelzpunkt der Katalysatoren zu senken und damit die Mobilität der Katalysatoren zu verbessern [59, 61, 82, 83]. Darüber hinaus wurden kaliumdotierte Lanthan- und Ceroxid zum gleichzeitigen Abbau von Russ und Stickoxiden vorgeschlagen [53, 84].

Schwefelvergiftung stellt ein weiteres Problem bei der Entwicklung edelmetallfreier Russoxidationskatalysatoren dar. So wurde festgestellt, dass Cer- und Manganverbindungen dank ihrer stark oxidativen Eigenschaften und Sauerstoffspeicherfähigkeit eine hohe Russoxidationsaktivität aufweisen (s. Kapitel 4). Allerdings verlieren diese Katalysatoren rasch diese positiven Eigenschaften, wenn sie einem schwefelhaltigen Abgas ausgesetzt sind. Die Regeneration benötigt hohe Temperaturen und die katalytische Aktivität wird dabei nicht oder nur teilweise wiederhergestellt, da die Strukturänderung des Katalysators nach der reduktiven Sulfatisierung teilweise irreversibel ist (s. auch Kapitel 4).

Ziel der Arbeit war es, die katalytische Aktivität von Ceroxid und von Mangan-Cer-Mischoxiden durch Imprägnierung mit Kaliumnitrat zu erhöhen, sowie die Schwefelempfindlichkeit der so dotierten Katalysatoren zu untersuchen.

5.2 Experimenteller Teil

5.2.1 Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren

CeO₂ und MnO_x-CeO₂ mit einem Molverhältnis Mn : Ce = 1 : 3 wurden wie im Kapitel 4 beschrieben präpariert. Kommerziell erhältliches Titanoxid von Kemira (S_{BET} = 140 m²/g) wurde als Referenzmaterial verwendet.

KNO₃-CeO₂, KNO₃-MnO_x-CeO₂ und KNO₃-TiO₂ mit einem Molarverhältnis K : M = 1 : 3 wurden aus den kalzinierten Oxiden durch Imprägnierung mit gesättigter Kaliumnitratlösung präpariert. Das Wasser wurde unter intensivem Rühren verdunstet und die resultierenden Materialien 12 h bei 120 °C getrocknet und anschliessend 2 h bei 600 °C kalziniert. Zusätzlich wurden noch drei KNO₃-MnO_x-CeO₂ Katalysatoren mit anderer Kaliumnitratbeladung präpariert (K : M = 1 : 12, 1 : 6 und 1 : 1.5).

Sämtliche Katalysatoren wurden mittels N₂-Physisorption und ICP-AES charakterisiert.

5.2.2 Russoxidation, NO-Oxidation, SO₂-Behandlung

Sowohl die Russoxidationsversuche im TG-FTIR-Gerät als auch die NO-Oxidations- und die SO₂-Behandlungsexperimente im Durchflussreaktor wurden wie im Kapitel 4, Unterkapitel 4.2.2 und 4.2.3 beschrieben, durchgeführt.

5.2.3 DRIFT-Spektroskopie-Untersuchung der SO₂-Adsorption

Die adsorbierten Spezies wurden bei 150 °C in der DRIFT-Zelle spektroskopisch untersucht. Zunächst wurde das IR-Spektrum der unbehandelten Katalysatorprobe aufgenommen, die anschliessend für 1 h mit 10 % O₂ und 50 ppm SO₂ in N₂ (150 l_N/h) behandelt wurde. Daraufhin wurde in einer weiteren Messung Differenzspektrum der adsorbierten Spezies im Bereich zwischen 2000 und 800 cm⁻¹ aufgenommen.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Die gemessenen spezifischen Oberflächen der Katalysatoren sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Die kaliumimprägnierten Katalysatoren weisen eine deutlich kleinere spezifische Oberfläche als die undotierten Metalloxide.

Probe	S_{BET} , m ² /g
CeO ₂	37
KNO ₃ -CeO ₂	15
MnO _x -CeO ₂	86
KNO ₃ -MnO _x -CeO ₂	22

Tabelle 5-1. Spezifische Oberflächen (S_{BET}) der Katalysatoren.

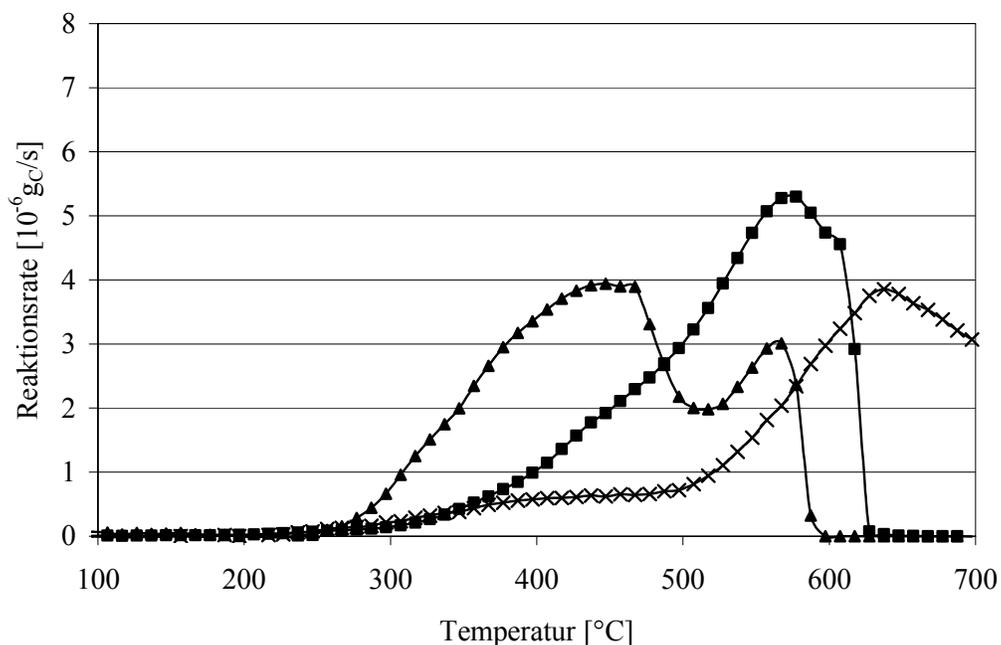
Das mittels ICP-AES bestimmte Molverhältnis K : M betrug 1 : 3.42, 1 : 3.21 und 1 : 3.18 für KNO₃-CeO₂, KNO₃-MnO_x-CeO₂ bzw. KNO₃-TiO₂. Da das Molverhältnis der Ausgangsmaterialien in allen Fällen 1 : 3 betrug, heisst das, dass die erwartete Kaliumbeladung für alle Katalysatoren um 6 bis 14 mol. % unterschritten wurde. Die detaillierte Charakterisierung der undotierten Oxide mittels XRD und ICP-AES wurde bereits im Kapitel 4 behandelt.

5.3.2 Russoxidation in TG-FTIR

Die Russoxidationsaktivitäten der Katalysatoren wurden in TPO-Versuchen verglichen. Die gemessenen Reaktionsraten der undotierten und kaliumdotierten Katalysatoren sind in Abb. 5-1a bzw. 5-1b zusammengefasst. Unter den undotierten Katalysatoren weist $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ die höchste Aktivität auf, gefolgt von Ceroxid und Titanoxid, das praktisch keine Oxidationsaktivität besitzt. Ein deutlicher Unterschied kann dabei sowohl bei den Zündtemperaturen (280 °C, 370 °C bzw. 510 °C), als auch bei den Temperaturen mit der maximalen Oxidationsrate (430 °C, 590 °C bzw. 630 °C) beobachtet werden.

Kaliumimprägniertes CeO_2 und $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ hingegen weisen die gleiche Zündtemperatur von 330 °C und eine ähnliche maximale Russoxidationsrate ($\sim 6 \mu\text{gC/s}$) auf. Lediglich die Temperatur, bei der die maximale Oxidationsrate erreicht wird, liegt beim Mischoxid leicht tiefer (400 °C gegenüber 415 °C). Das kaliumdotierte Titanoxid weist wie das undotierte Oxid praktisch keine Oxidationsaktivität auf.

a



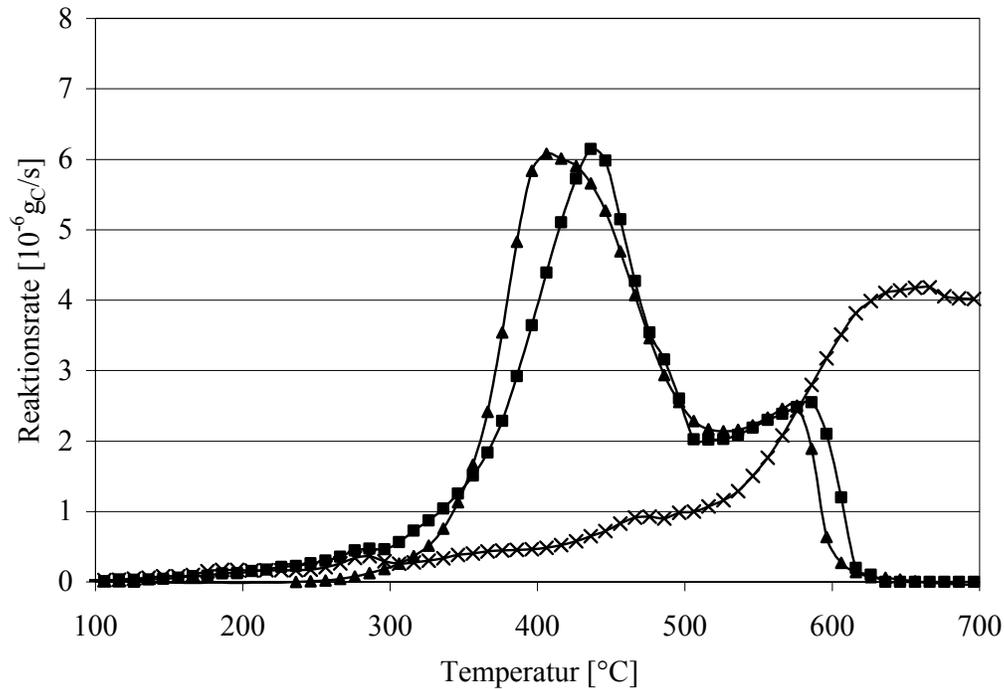
b

Abb. 5-1: TPO-Russoxidationsprofile von (a) undotiertem und (b) kaliumdotiertem (▲) $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, (■) CeO_2 und (×) TiO_2 . Reaktionsgas: 10 % O_2 + 3 % H_2O + 1000 ppm NO in N_2 .

Um zusätzliche Informationen über den Mechanismus der Russoxidation zu erhalten, wurden TPO-Profile von $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$ mit verschiedenen Reaktionsgasen aufgenommen (Abb. 5-2).

Aus den Grafiken ist ersichtlich, dass die Oxidationsprofile des Katalysators in An- und Abwesenheit von NO praktisch identisch sind. Bei Verwendung von NO_2 -haltigem Gas erscheint im Vergleich zu den anderen Kurven ein Nebenpeak zwischen 200 und 300 °C. Zündtemperatur, Position und Höhe des Hauptpeaks sind allerdings, wie auch in den beiden anderen Fällen, unverändert.

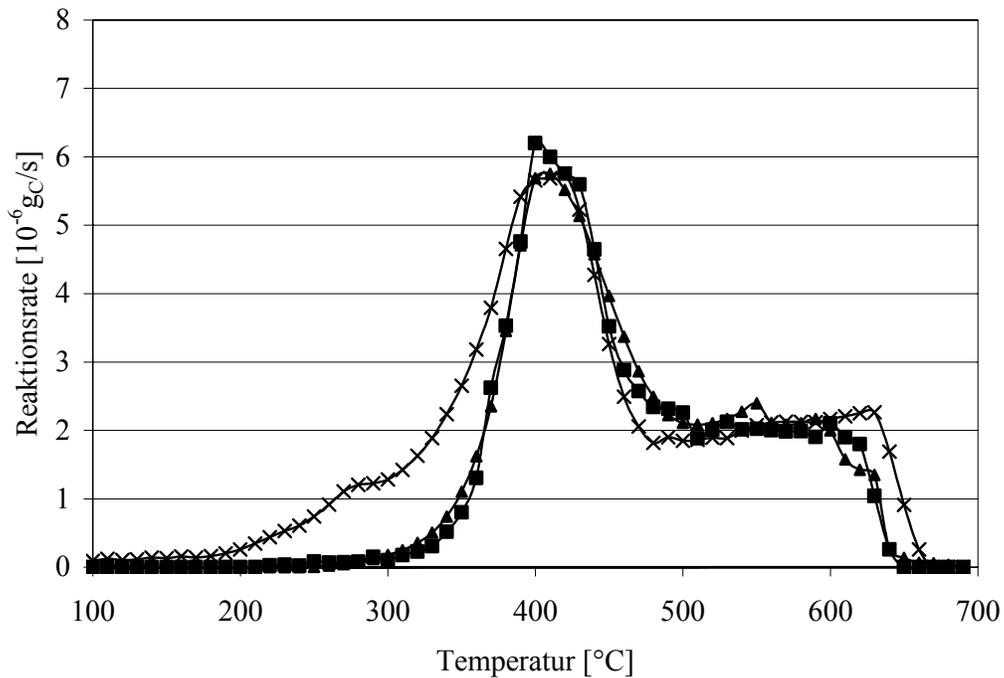


Abb. 5-2: TPO-Russoxidationsprofile des KNO_3 - MnO_x - CeO_2 Katalysators. Reaktionsgas: (▲) 10 % O_2 in N_2 , (■) 10 % O_2 + 1000 ppm NO in N_2 , (×) 5000 ppm NO_2 in N_2 .

Die Rolle von NO wurde durch einen isothermen Russoxidationsversuch bei 350 °C untersucht (Abb. 5-3). Es ist zu sehen, dass die Zugabe von NO keinen Einfluss auf die Russoxidationsrate hat. Dies zeigt, dass sich der Russoxidationsmechanismus auf dem kaliumdotierten Katalysator deutlich von jenem auf dem undotierten MnO_x - CeO_2 unterscheidet, bei dem NO eine entscheidende Rolle im Oxidationsprozess spielte (vgl. Kapitel 4, Abb. 4-4).

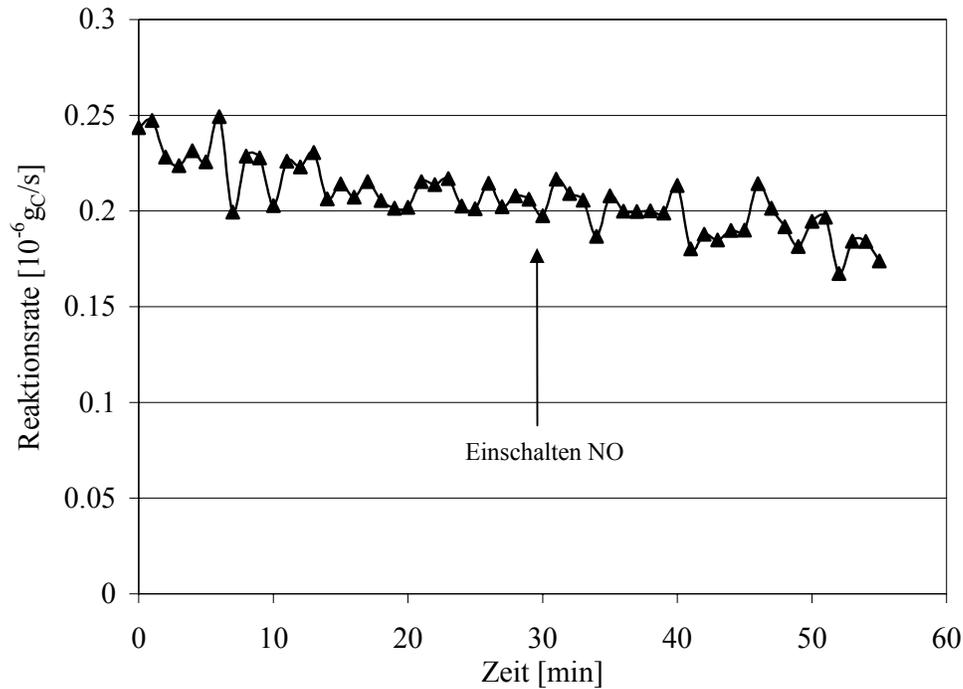


Abb. 5-3. Russoxidationsrate bei An- und Abwesenheit von NO bei 350 °C. Feedgas 0-30 min: 10 % O₂ + 3 % H₂O in N₂; Feedgas ab 30 min: 10 % O₂ + 3 % H₂O + 1000 ppm NO in N₂.

Der Vergleich des kinetischen Verhaltens für verschiedene Katalysatoren (KNO₃-CeO₂ und KNO₃-MnO_x-CeO₂) und verschiedene Reaktionsgase (O₂, NO/O₂ und NO₂) zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Aktivität des Basis-Metalloxids und von der Gaszusammensetzung praktisch unabhängig ist. Das heisst, es muss ein anderer Mechanismus der Reaktion zu Grunde liegen, der wie wir vermuteten im Phasenverhalten des Katalysators zu suchen ist. Um den Zusammenhang zwischen möglichen Phasenübergängen und der Russoxidation herauszuarbeiten, wurden die TPO-Ergebnisse von Russ auf KNO₃-MnO_x-CeO₂ mit dem DSC-Verhalten des Katalysators verglichen (Abb. 5-4). Es zeigte sich, dass die Onset-Temperatur des Russoxidationpeaks mit der des DSC-Peaks bei 330 °C übereinstimmt, was gleichzeitig der Schmelzpunkt von Kaliumnitrat ist.

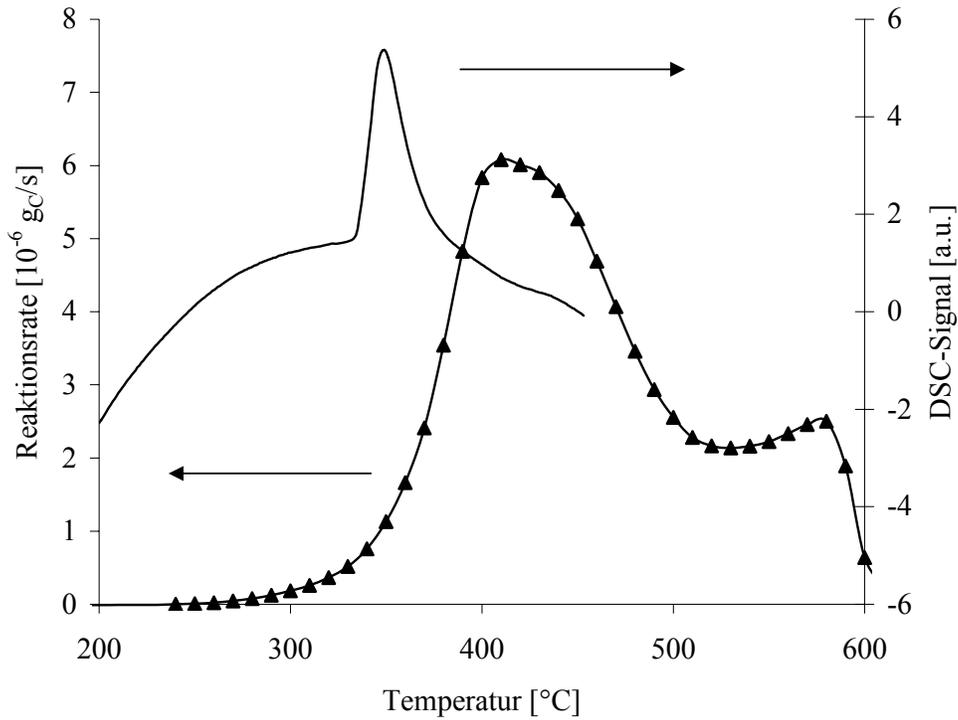


Abb. 5-4: TPO-Experiment mit dem $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$ Katalysator: Vergleich von der (▲) Russoxidationsrate mit der (—) DSC-Kurve des reinen Katalysators.

Der Einfluss der Kaliumnitratbeladung wurde in weiteren TPO-Experimenten ermittelt (Abb. 5-5). Die TPO-Profile aller untersuchten Katalysatoren weisen die gleiche Zündtemperatur von 330 °C und sehr geringe Unterschiede in den Oxidationsraten auf. Lediglich beim dem Katalysator mit der geringsten Kaliumnitratbeladung (Molarverhältnis K : M = 1 : 12) liegt die maximale Oxidationsrate leicht tiefer.

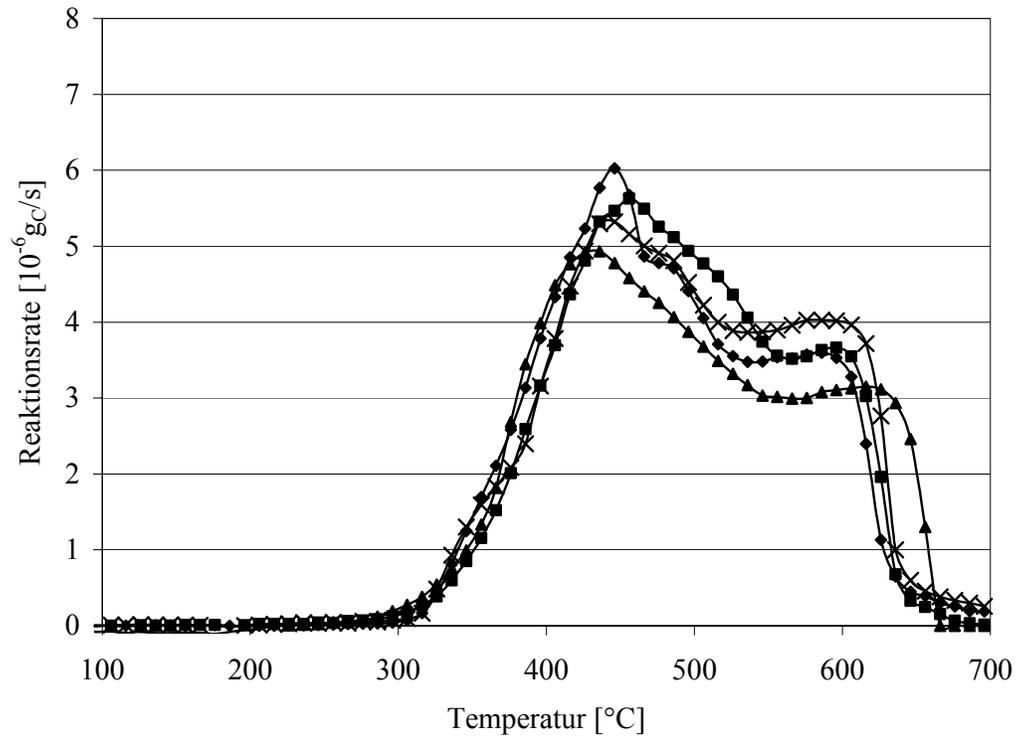


Abb. 5-5: TPO-Russoxidationsprofile mit $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$ Katalysatoren: Vergleich von verschiedenen Kaliumbeladungen. $K : M = (\blacktriangle) 1 : 12, (\times) 1 : 6, (\blacksquare) 1 : 3, (\blacklozenge) 1 : 1.5$. Reaktionsgas: $10\% \text{O}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O} + 1000 \text{ppm NO}$ in N_2 .

5.3.3 NO-Oxidation im Durchflussreaktor

Trotz der beobachteten Phasenumwandlung könnten auch die oxidativen Eigenschaften der kaliumdotierten Katalysatoren eine wichtige Rolle für die Russoxidationsaktivität spielen. Deshalb wurde NO-Oxidation auf $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$ im Durchflussreaktor untersucht. Abb. 5-6 zeigt den deutlichen Abfall der NO-Oxidationsaktivität nach Kaliumdotierung über einen breiten Temperaturbereich von 150 bis 450 °C. Im wichtigen Temperaturbereich zwischen 250 und 350 °C beträgt der NO-Umsatz lediglich 1/3 dessen auf dem undotierten Katalysator.

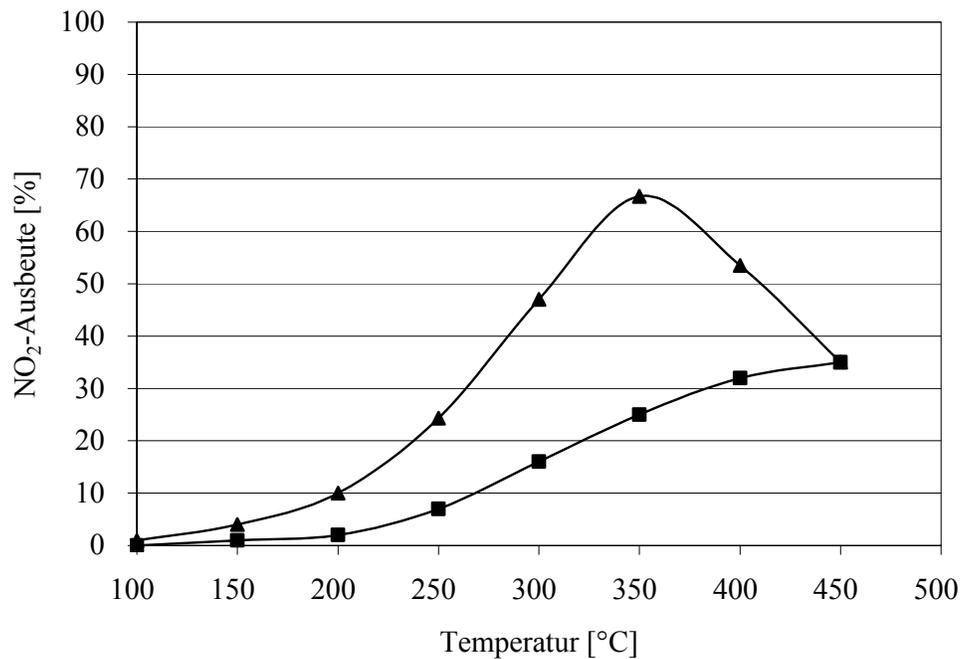


Abb. 5-6: NO-Oxidation auf (▲) $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ und (■) $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$. Feedgas: 10 % O_2 + 5 % H_2O + 1000 ppm NO in N_2 . $W/F = 0.025 \text{ g s cm}^{-3}$.

5.3.4 SO₂-Behandlung und deren Einfluss auf die Russoxidationsaktivität

Da die MnO_x-CeO₂-Katalysatoren ihre Russoxidationsaktivität bei Behandlung mit schwefelhaltigem Gas irreversibel verloren, wurden die Experimente ebenfalls mit den kaliumdotierten Proben durchgeführt. Dafür wurden Proben von MnO_x-CeO₂ und KNO₃-MnO_x-CeO₂ im Durchflussreaktor bei 400 °C mit 10 ppm SO₂ im Modellgas 10 und 100 h behandelt. Anschliessend wurde die Russoxidationsaktivität der Proben im TG-FTIR-Gerät gemessen. Die Oxidationsaktivität des undotierten Katalysators ging nach 10 h SO₂-Behandlung leicht zurück, was an der Verschiebung des Oxidationspeaks zu höheren Temperaturen erkennbar ist (Abb. 5-7a). Nach 100 h Behandlung war praktisch keine Oxidationsaktivität mehr feststellbar und das TPO-Profil entsprach der nichtkatalytischen Russoxidation.

Ein anderes Bild zeigte sich bei der Untersuchung des kaliumdotierten Katalysators. Zwar findet auch in diesem Fall eine Desaktivierung statt, die Oxidationsaktivität blieb allerdings auch nach 100-stündiger Behandlung bestehen. Die Zündtemperatur blieb unverändert bei 330 °C und die maximale Oxidationsrate wurde bei höheren Temperaturen erreicht (400, 430 und 490 °C nach 0, 10 bzw. 100 h). Die maximale Oxidationsrate sank um ca. 17 % von 6 auf 5 µgC/s.

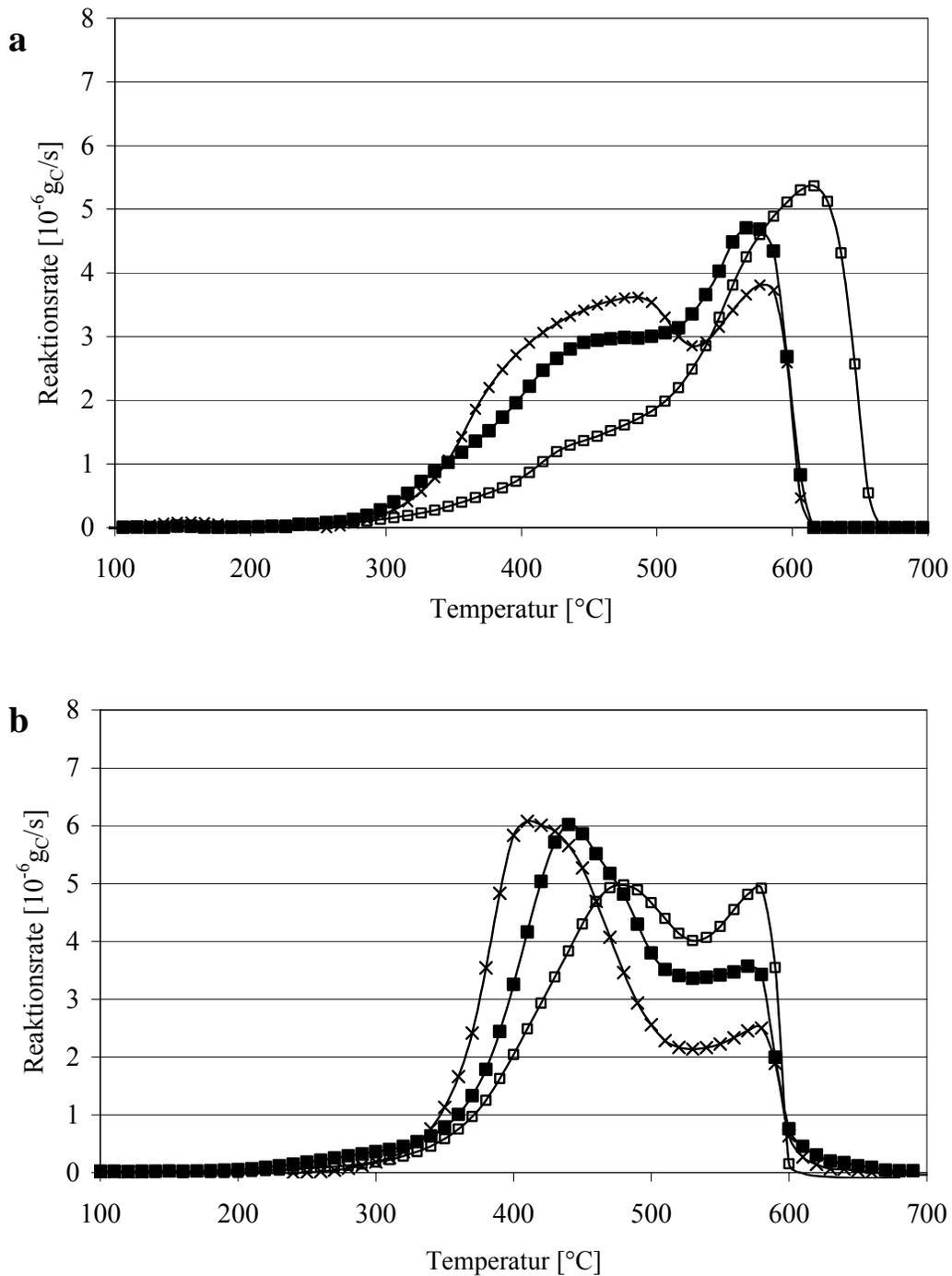


Abb. 5-7: Einfluss einer SO_2 -Behandlung auf die TPO-Rusoxidationsprofile von (a) undotiertem und (b) kaliumdotiertem $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$. (x) unbehandelt, (■) nach 10 h und (□) nach 100 h Behandlung mit 10 % O_2 + 10 ppm SO_2 in N_2 . Reaktionsgas: 10 % O_2 + 3 % H_2O + 1000 ppm NO in N_2 .

Zum besseren Verständnis der SO_2 -Deaktivierung wurde ein DRIFT-Spektrum der adsorbierten Spezies während der SO_2 -Behandlung aufgenommen (Abb. 5-8). Das Spektrum weist einen positiven und einen negativen Peak mit Maxima bei 1100 bzw. 1190 cm^{-1} auf. Der positive Peak kann Kaliumsulfat zugeordnet werden, während der negative durch den Verbrauch von Kaliumnitrat verursacht wird.

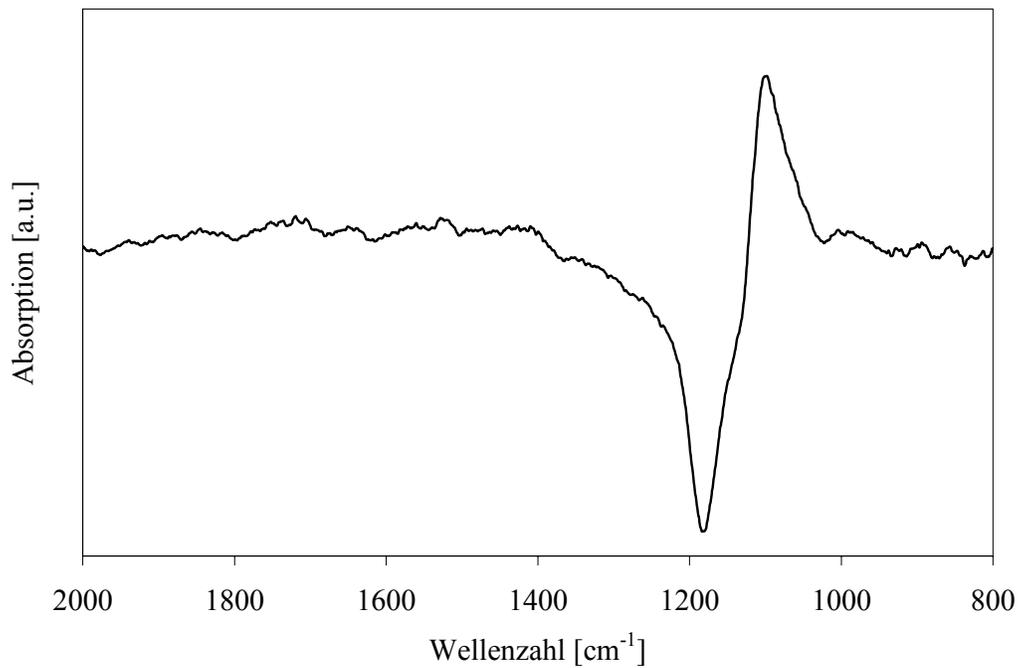


Abb. 5-8: DRIFT-Differenzspektrum von $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$ nach 2 h Behandlung mit 10 % O_2 + 50 ppm SO_2 in N_2 bei 400 °C.

5.4 Diskussion

Die Ergebnisse der BET-Messungen haben gezeigt, dass die spezifische Oberfläche der Katalysatoren durch die Imprägnierung mit Kaliumnitrat deutlich verringert wird. Der Grund dafür kann die hohe Beladung der Metalloxydoberfläche mit Kaliumnitrat sein, das eine sehr kleine spezifische Oberfläche besitzt. Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung mittels ICP-AES weist auf eine unvollständige Imprägnierung hin, da der Kaliumanteil der Katalysatoren unter dem erwarteten Wert liegt. Dieser Effekt ist auf die Bildung einer Kaliumnitrat-Kristallphase unabhängig von der Metalloxydoberfläche zurückzuführen, die abgetrennt wurde und deren Verlust zu einem niedrigeren Kaliumnitratgehalt im imprägnierten Metalloxyd führte.

Die Messungen der Russoxidationsaktivität von undotierten und kaliumdotierten Katalysatoren haben ergeben, dass die Russoxidationsaktivität nach Kaliumimprägnierung trotz des Verlusts der spezifischen Oberfläche erhalten bleibt. Überdies erhöht sich die maximale Russoxidationsrate, die zudem bei tieferen Temperaturen erreicht wird (Abb. 5-1). Wie der Vergleich vom TPO-Profil und der DSC-Kurve für $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$ zeigt, besteht bei den kaliumdotierten Katalysatoren ein direkter Zusammenhang zwischen dem Beginn der Russoxidation und einem Phasenübergang im Katalysator, der dem Schmelzen des Kaliumnitrats an der Metalloxydoberfläche zugeordnet werden kann (Abb. 5-4). Dieser Phasenübergang führt zu einem verbesserten Kontakt zwischen Katalysator- und Russpartikeln, was zu einem sprunghaften Anstieg der Oxidationsaktivität führt. Die Analyse der TPO-Profile der verschiedenen Katalysatoren zeigt allerdings, dass es sich um einen Synergieeffekt zwischen Kaliumnitrat und den oxidativen Eigenschaften der Basisoxide handelt, da eine Kaliumnitratimprägnierung auf Titanoxid zu keinem Aktivitätsanstieg führt (Abb. 5-1).

Benennungswertweise wurden sehr ähnliche TPO-Profile für die untersuchten Katalysatoren in verschiedenen Reaktionsgasen gemessen (Abb. 5-2). Unabhängig vom verwendeten Oxidationsmittel (O_2 , $\text{NO} + \text{O}_2$, NO_2) begann bei 330 °C ein schneller Anstieg der Oxidationsaktivität auf ca. $6\ \mu\text{g}_\text{C}/\text{s}$. Der Nebenpeak zwischen 200 und 300 °C bei Verwendung von NO_2 ist durch die nichtkatalytische Reaktion von Russ mit

NO₂ bedingt. Die Erklärung für das sehr ähnliche Oxidationsverhalten liegt darin, dass die Russoxidationsrate bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt von Kaliumnitrat durch den Kontakt zwischen Katalysator und Russ limitiert ist. Deshalb führt weder die Verwendung eines aktiveren Metalloxids (MnO_x-CeO₂ statt CeO₂) noch die Zugabe von NO als weiteres Oxidationsmittel in der Gasphase (Abb. 5-3) zu einer wesentlichen Erhöhung der Oxidationsrate. Die Ähnlichkeit der Russ-TPO-Profile für die Katalysatoren mit verschiedener Kaliumnitratbeladung (Abb. 5-6) erlaubt zudem den Schluss, dass die Menge an Kaliumnitrat für die Russoxidation unbedeutend ist.

Der Vergleich der NO-Oxidationsaktivität von MnO_x-CeO₂ und KNO₃-MnO_x-CeO₂ zeigte klar, dass die Oxidationseigenschaften des Basisoxids unbedeutend für die Russoxidationsaktivität der kaliumnitrat-haltigen Katalysatoren sind. So ist die Oxidationsaktivität des Mischoxids nach der Imprägnierung deutlich tiefer, was durch den Verlust der aktiven Oberfläche bedingt ist (vgl. Ergebnisse der BET-Messungen). Dieser Aktivitätsverlust des Basisoxids wird allerdings durch den verbesserten Russ-Katalysator-Kontakt kompensiert.

Die Schwefelvergiftung der Mangan-Cer-Mischoxide wurde bereits im Kapitel 4 behandelt. Die reduktive Sulfatisierung von Mangan und Cer führt zu einer irreversiblen Deaktivierung des Katalysators (Abb. 5-7a). Nach zehnstündiger Behandlung ist ein Teilverlust der Aktivität erkennbar und nach 100 h ist praktisch keine Aktivität mehr feststellbar. Anders verläuft die Desaktivierung eines kaliumdotierten Katalysators (Abb. 5-7b). Auch nach 100 h Behandlung mit SO₂ ist noch Oxidationsaktivität feststellbar, d. h. die Desaktivierung wird durch Kaliumdotierung verlangsamt. Dieser Effekt kann auf die thermodynamisch bevorzugte Sulfatisierung von Kalium im Vergleich zu Mangan und Cer zurückgeführt werden, was auch durch die DRIFT-Daten bestätigt wird (Abb. 5-8). Dieser Schutzeffekt durch Kalium ist in Übereinstimmung mit den Literaturdaten zur SO₂-Speicherung auf alkalimetallhaltigen Katalysatoren [85, 86].

Diese bevorzugte Sulfatisierung des Kaliums erklärt die höhere Resistenz der kaliumdotierten Katalysatoren gegenüber Schwefelvergiftung. Die TPO-Experimente mit den Katalysatoren mit verschiedener Kaliumbeladung zeigen, dass Kaliumnitrat zu Kaliumsulfat umgewandelt wird, solange dieser noch auf der Metalloxydoberfläche vorhanden ist. Das restliche Kaliumnitrat vermag den Kontakt zwischen Katalysator und Russ herzustellen, wofür relativ kleine Mengen an Kaliumnitrat ausreichend sind.

Die trotzdem stattfindende langsame Desaktivierung des Katalysators kann auf die teilweise Blockierung der Oberfläche durch das gebildete hochschmelzende Kaliumsulfat zurückgeführt werden.

5.5 Schlussfolgerungen

Eine Imprägnierung der cerbasierten Russoxidationskatalysatoren mit Kalium erhöht deren Aktivität und Widerstandsfähigkeit gegenüber Schwefelverbindungen. Die erhöhte Aktivität wird auf die Verbesserung des Kontakts zwischen Katalysator und Russ durch Schmelzen des Kaliumnitrats zurückgeführt. Die erhöhte Resistenz gegenüber Schwefel beruht auf einem Schutzeffekt durch Kalium, das im Vergleich zu Mangan und Cer bevorzugt sulfatisiert wird.

6

Manganbasierte deSO_x-Katalysatoren

6.1 Einführung

Schwefel ist ein natürlicher Bestandteil fossiler Treibstoffe. Trotz der effizienten Schwefelentfernung während der Ölverarbeitung in der Raffinerie, erreichten die Schwefelkonzentrationen im Diesel noch vor zwanzig Jahren bis zu 500 ppm. Die mit den Schwefelemissionen verbundenen ökologischen Gefahren führten allerdings im Laufe der Zeit zur kontinuierlichen Senkung der Grenzwerte, so dass ein Grossteil der heutzutage in Europa verkauften Dieseltreibstoffe weniger als 10 ppm Schwefel enthalten. Trotzdem enthalten die Dieselaabgase weiterhin kleinere Mengen an SO₂ und SO₃, die sowohl aus der Verbrennung schwefelhaltiger Treibstoffkomponenten als auch aus den Schmierölen stammen. Diese im Abgas vorhandenen Schwefeloxide können auch in sehr kleinen Mengen ein Problem für Abgasnachbehandlungssysteme darstellen. Besonders NO_x-Speicherkatalysatoren und DeNO_x-Systeme sind anfällig für Schwefelvergiftung [73, 87, 88].

Es sind verschiedene Lösungen für das Problem der Schwefelvergiftung vorgeschlagen worden. Einen eleganten Lösungsweg stellt die komplette Entschwefelung der Treibstoffe dar. Allerdings sind die dafür vorgesehenen Technologien zu teuer. Eine Alternative zur Entschwefelung des Diesels wäre der Einsatz eines SO_x-Speicherkatalysators (auch SO_x-Trap oder deSO_x-Katalysator genannt) vor dem eigentlichen Abgasbehandlungssystem. Ein solcher Katalysator

könnte bei erhöhten Temperaturen regeneriert werden, was allerdings zu einem Treibstoffmehrerverbrauch führen und zudem den eigentlichen deNO_x -Katalysator einem hohen thermischen Stress aussetzen würde. Alternativ kann der Katalysator in regelmässigen Abständen ausgewechselt werden, sobald er seine maximale Speicherkapazität erreicht.

Die austauschbare SO_x -Trap ist ein viel versprechendes Konzept, wobei die Suche nach einem passenden Material eine Herausforderung darstellt. Da sich aus ökonomischen Überlegungen und Gründen der Einfachheit der Austausch des Katalysators zu den regulären Serviceintervallen anbietet, muss der Katalysator ausreichende Speicherkapazität besitzen und eine gleich bleibend hohe Speicherrate aufweisen, so dass eine vollständige Entfernung der Schwefelkomponenten aus dem Abgas während der gesamten Betriebsdauer bis zur Auswechslung und unter allen Betriebsbedingungen gewährleistet ist. Ausserdem muss der Schwefel unter allen Betriebsbedingungen stabil gebunden sein, um die unerwünschte Freisetzung von SO_x zu vermeiden. Weiterhin muss das Speichermaterial billig und thermische stabil sein.

Die bisher vorgeschlagenen Speichermaterialien sind Magnesium-Aluminat-Spinelle [89], Edelmetalle und Bariumoxid aufgetragen auf Ceroxid oder Aluminiumoxid [90, 91], Aluminium-Eisen-Mischoxide dotiert mit Bariumoxid und Platin [92] sowie Kupfer-Magnesium-Aluminium-Mischoxide [93]. Allerdings erfüllte keins dieser Materialien alle oben aufgeführten Kriterien. Die kinetischen Untersuchungen zeigten, dass für eine effiziente Speicherung die Anwesenheit aktiver Oberflächensites für die Adsorption und Oxidation von SO_2 und ein schneller Transport der auf der Oberfläche gebildeten Sulfatspezies in den Bulk notwendig sind. Ein schneller Transport der Sulfate in den Bulk ist unabdingbar, um ausreichende Speicherung bei hoher Sulfatbeladung zu gewährleisten.

Im diesem Kapitel wird Manganoxid als mögliche SO_x -Speichersubstanz behandelt. Neben Messungen zur Speichereffizienz unter verschiedenen Bedingungen wurden kinetische Messungen durchgeführt, um die geschwindigkeitsbestimmende Schritte im Speicherprozess zu ermitteln. Ausserdem wurde die Möglichkeit untersucht, die Performance durch Zugabe verschiedener Dotierungen zu verbessern.

6.2 Experimenteller Teil

6.2.1 Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren

MnO_x, CeO₂ und MnO_x-CeO₂ mit einem Molverhältnis Mn : Ce = 1 : 3 wurden durch Fällung wie im Kapitel 4 beschrieben präpariert. KNO₃-MnO_x mit einem Molverhältnis K : Mn = 1 : 3 wurde durch Imprägnierung von MnO_x mit einer gesättigten wässrigen Lösung von KNO₃ hergestellt. In manchen Experimenten wurde kommerzielles MnO₂ von Sigma-Aldrich (Reinheitsgrad 90+ %) als Referenzmaterial eingesetzt (im Folgenden als MnO₂^{komm} bezeichnet). Sämtliche Materialien wurden vor den Experimenten für 5 h bei 650 °C kalziniert. Die Proben wurden mittels N₂-Physisorption, XRD und ICP-AES charakterisiert. Die DRIFT-Untersuchung der SO₂-Adsorption wurde wie im Kapitel 5.2.3 beschrieben durchgeführt.

6.2.2 Untersuchung der SO₂-Speicherung im Durchflussreaktor

Die SO₂-Speicherung wurde im Durchflussreaktor untersucht. Für die Versuche wurden, falls nicht anders angegeben, nur Partikel mit einer Korngrösse von 160 bis 200 µm verwendet. In den Standardexperimenten wurden 300 mg Material mit 10 % O₂ + 5 % H₂O + 50 ppm SO₂ (150 l_N/h) behandelt. Zur Untersuchung des Einflusses von NO und CO₂ auf die SO₂-Speicherung wurden dem Modellgas 1000 ppm NO bzw. 10 % CO₂ zugefügt. Ein Dieseloxydationskatalysator von Umicore (Platingehalt 90 g/ft³) wurde in den Experimenten zur Untersuchung der Rolle von SO₃ im Speicherprozess vor dem Pulverreaktor eingesetzt. Das Volumen des Oxidationskatalysators wurde so gewählt, dass die Raumgeschwindigkeit 200'000 h⁻¹ bei einem Fluss von 150 l_N/h betrug. Die Konzentrationen von SO₂, NO, NO₂, H₂O und CO₂ wurden am Auslass des Reaktors mit einem IR-VIS-Multikomponentenphotometer MCS 100 von Perkin Elmer gemessen. Die SO₃-Konzentration wurde mithilfe der „Isopropanolmethode“ gemessen (detaillierte Beschreibung s. unter 6.2.3). In sämtlichen Experimenten ohne Einsatz des Dieseloxydationskatalysators wurden lediglich vernachlässigbare SO₃-Emissionen

registriert. Zur Charakterisierung der SO₂-Speicherung wurde eine SO₂-Speichereffizienz wie folgt definiert: $\eta = \frac{[SO_2]_{in} - [SO_2]_{out} - [SO_3]_{out}}{[SO_2]_{in}} \times 100\%$.

Zur Bestimmung der Speicherkapazität wurden 300 mg Probe in einem Keramikscheffchen platziert und mit einem Gasstrom aus 10 % O₂ + 5 % H₂O + 500 ppm SO₂ in N₂ (150 l_N/h) behandelt. Anschliessend wurde die Massenzunahme der Probe gemessen.

6.2.3 Apparatur zur Bestimmung von SO₂ und SO₃

Das im Abgas enthaltene Schwefeltrioxid (SO₃) wurde in einer Absorptionslösung über eine Frittenapparatur als Schwefelsäure (H₂SO₄) abgeschieden und nach Abschluss der Probenahme durch Titration mit Bariumchloridlösung gegen Thorin als Indikator bestimmt [94]. Nach der SO₃-Absorptionsapparatur wurde das Abgas durch eine verdünnte Wasserstoffperoxid-Lösung geleitet, in der Schwefeldioxid (SO₂) zu H₂SO₄ umgewandelt wurde, welche mit Natronlauge gegen Bromphenolblau titriert wurde.

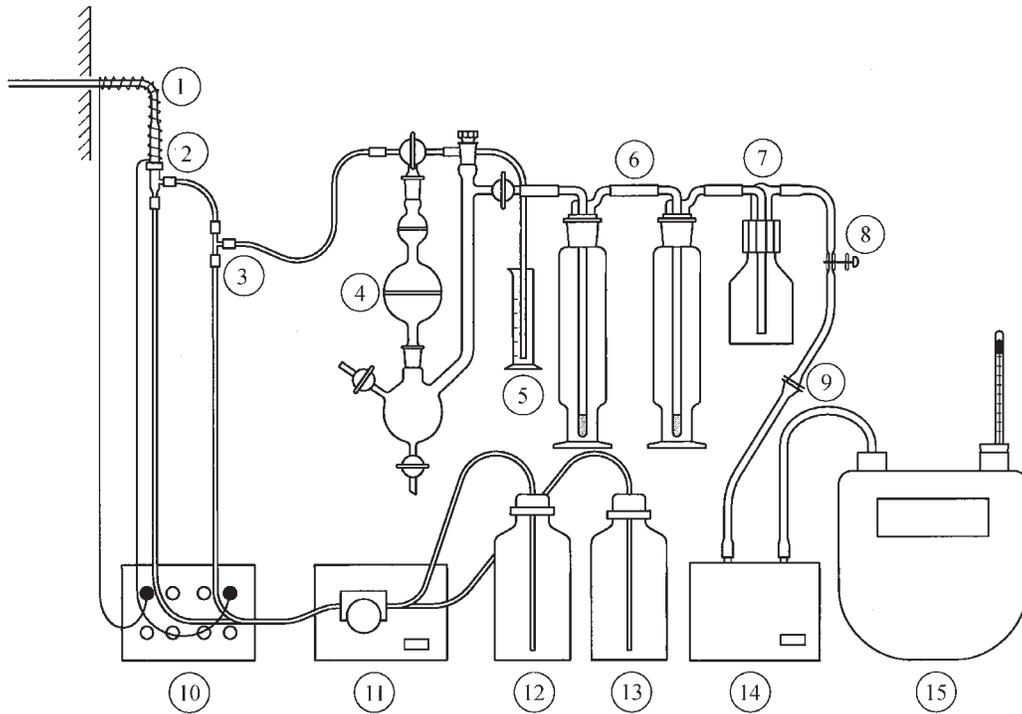


Abb. 6-1: Vollständige Messapparatur zur SO_2/SO_3 -Bestimmung. Nachdruck aus [94].

1	Beheizte Entnahmesonde / -Filter	8	Quetschhahn
2	H_2O -Zudosierung	9	Schlauchkupplung
3	IPA-Zudosierung	10	Heizregler
4	SO_3 -Absorptionsapparatur	11	Peristaltikpumpe
5	Messzylinder mit IPA	12	H_2O -Vorratsflasche
6	Frittenwaschflaschen für die SO_2 - Absorption	13	IPA-Vorratsflasche
7	Sicherheitswaschflasche	14	Gasförderpumpe
		15	Gasuhr mit Thermometer

Die Gasproben wurden mithilfe einer beheizten Entnahmesonde (1) aus Quarzglas mit integriertem Staubfilter aus Quarzwolle entnommen. Ein Regler (10) gestattet die Anpassung der Heizleistung. Die Entnahmesonde ist mit einem T-Stück (2) verbunden, in welchem das Rauchgas mit Wasser und an der zweiten Zumischstelle (3) mit

Isopropanol (IPA) als Absorptionsmittel vermischt wird und über einen Silikonschlauch in die SO_3 -Absorptionsapparatur (4) abgesaugt wird. Die Zudosierung der SO_3 -Absorptionsflüssigkeiten erfolgt mit einer Peristaltikpumpe (11).

In der SO_3 -Absorptionsapparatur strömt das Gemisch aus Rauchgas und Absorptionslösung durch zwei Glasfritten, wo die vollständige Abscheidung von SO_3 (als H_2SO_4) aus der Gasphase in die Lösung erfolgt. Nach den Fritten sammelt sich die SO_3 -Absorptionslösung im darunterliegenden Kölbchen. Das Rauchgas strömt durch die beiden Frittenwaschflaschen (6), wo das SO_2 in einer H_2O_2 -Lösung absorbiert und zu H_2SO_4 oxidiert wird.

Über eine leere Sicherheitswaschflasche (7) und die Gasförderpumpe (14) gelangt das Rauchgas in die Gasuhr (15), wo das Messgasvolumen bestimmt wird. Anschliessend werden SO_2 - und SO_3 -Gehalte in Adsorptionslösungen bestimmt.

Die SO_3 -Bestimmung erfolgt durch Titration mit Bariumchlorid. Dazu werden der SO_3 -Absorptionslösung 2-3 Tropfen Thorin-Lösung zugegeben. Die Titration erfolgt unmittelbar nach der Probenahme mit 0.005 M Bariumchloridlösung, wobei der Endpunkt erreicht ist, wenn die Lösung von reinem gelb nach hellrot umschlägt. Der Verbrauch an Bariumchloridlösung ergibt den SO_3 -Gehalt im Rauchgas. Die austitrierte Lösung wird mit 1-2 Tropfen 3%-iger H_2O_2 -Lösung versetzt. Dadurch wird das gelöste SO_2 ebenfalls zu H_2SO_4 aufoxidiert, d.h. die Farbe des Indikators schlägt wieder nach gelb um. Anschliessend wird die Lösung erneut mit BaCl_2 austitriert. Der Verbrauch an Bariumchloridlösung ergibt den SO_2 -Anteil in der SO_3 -Absorptionslösung.

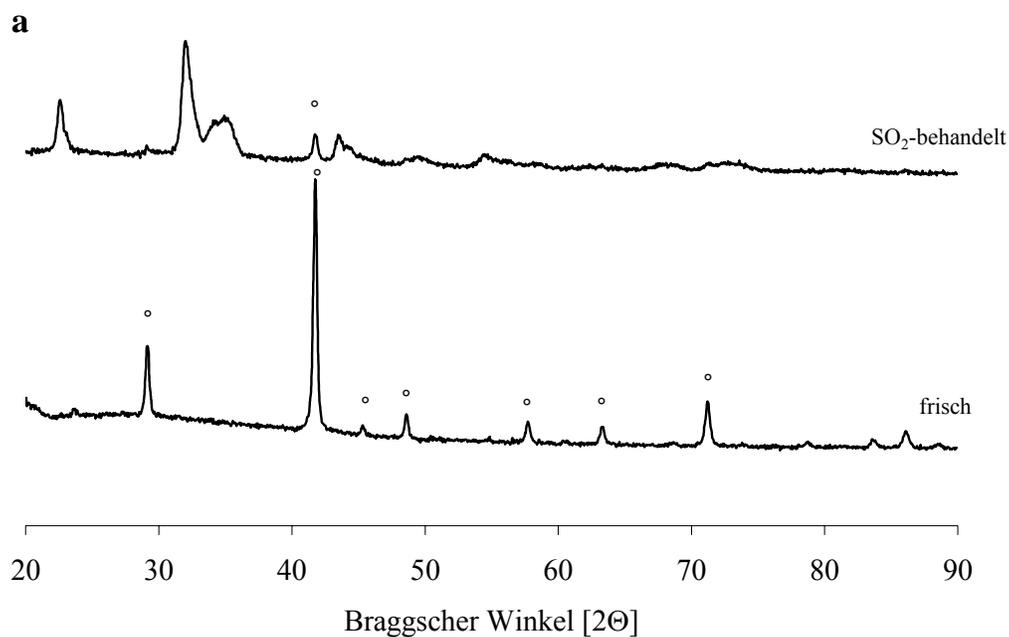
Der SO_2 -Gehalt in der SO_2 -Absorptionslösung wird durch Titration mit Natriumhydroxid bestimmt. Dazu werden der SO_2 -Absorptionslösung 2-3 Tropfen Bromphenolblau als Indikator gegeben und mit 0.1 M NaOH bis zum Farbumschlag von gelb nach graublau titriert. Der Verbrauch an NaOH ergibt den SO_2 -Anteil in der Absorptionslösung.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Die gemessenen spezifischen Oberflächen der Proben betragen $28 \text{ m}^2/\text{g}$ für MnO_x , $18 \text{ m}^2/\text{g}$ für $\text{MnO}_2^{\text{komm}}$, $81 \text{ m}^2/\text{g}$ für $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ und $13 \text{ m}^2/\text{g}$ für $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x$. Die mittels ICP-AES bestimmte Molverhältnisse der binären Katalysatoren betragen für $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ $\text{Mn} : \text{Ce} = 1 : 3.10$ und für $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x$ $\text{K} : \text{Mn} = 1 : 3.45$.

Die Röntgenbeugungsbilder (XRD) der frischen und mit 500 ppm SO_2 für 60 h behandelten Proben sind in den Abb. 6-2 a, b und c dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass MnO_x seine Kristallstruktur nach der Behandlung mit SO_2 komplett ändert. $\text{MnO}_2^{\text{komm}}$ hingegen weist zwar im sulfatisertem Zustand neue Reflexionen auf; die drei Hauptreflexionen sind aber beinahe identisch. Das gleiche Bild zeigt das Diffraktogramm von $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$. Die Reflexionen sind hier zwar breiter und das Signal-Rauschverhältnis schlechter, allerdings bleibt auch in diesem Fall die Kristallstruktur der Probe unverändert.



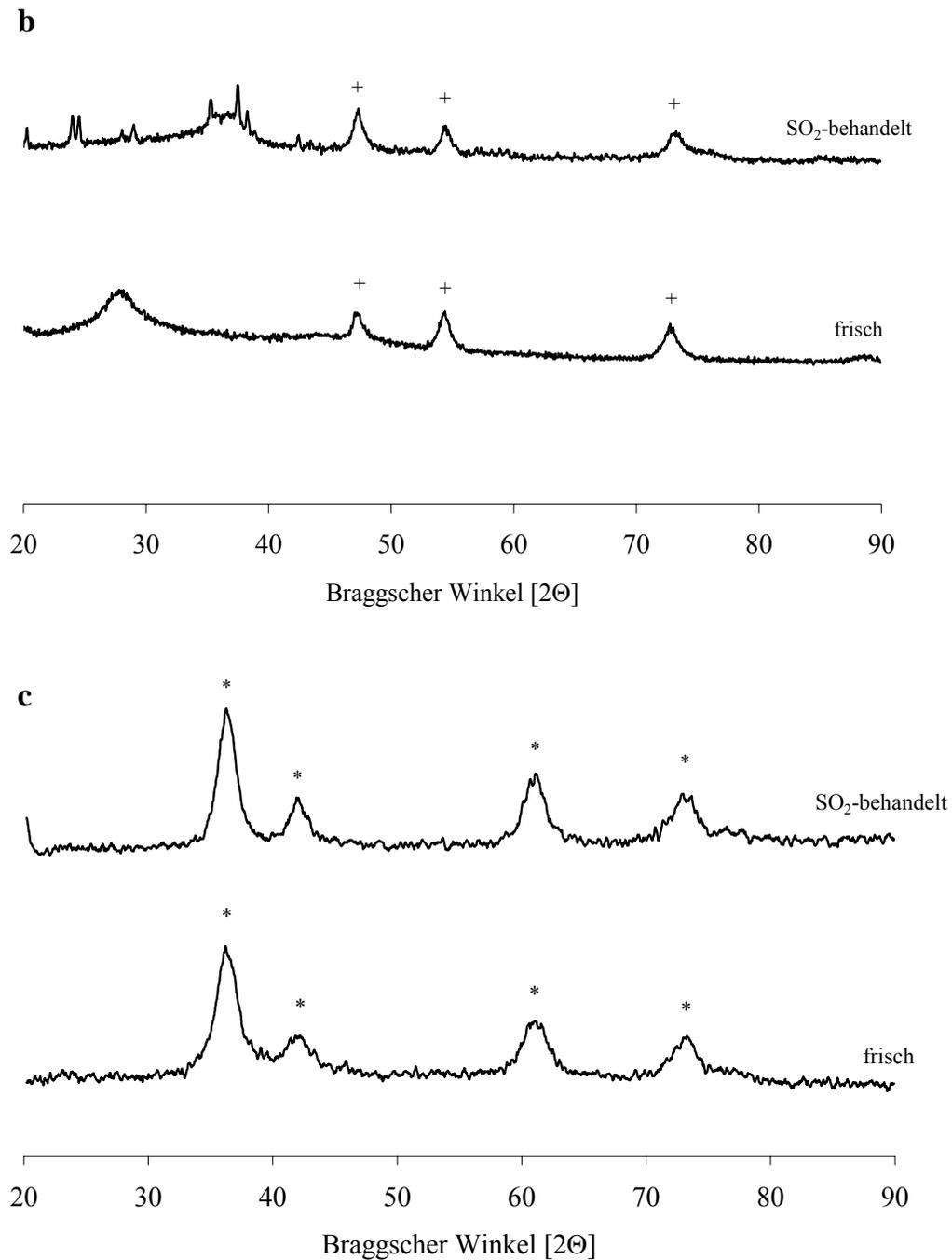


Abb. 6-2: Vergleich der Röntgenbeugungsbilder der unbehandelten und der SO₂-behandelten Katalysatoren: (a) MnO_x, (b) MnO₂komm und (c) MnO_x-CeO₂. (○) Reflexionen des C-Typ-Gitters von Mn₂O₃, (□) Reflexionen des Cmcm-Gitters von MnSO₄, (+) Reflexionen des MnO₂-Pyrolusitgitters, (*) Reflexionen des CeO₂-Fluoritgitters

6.3.2 SO₂-Speichereffizienz

Die SO₂-Speichereffizienz der Substanzen wurde bei 400 und 200 °C verglichen (Abb. 6-3 bzw. 6-4). Die Speichereffizienz von MnO_x-CeO₂ ist zu Beginn der Behandlung bei beiden Temperaturen am höchsten, sinkt dann allerdings schnell ab und erreicht nach 2 h die tiefsten Werte unter den untersuchten Katalysatoren. Bei 400 °C weist KNO₃-MnO_x am Anfang eine hohe Speicheraktivität auf, die allerdings nach ca. 80 min auf das Niveau vom undotierten MnO_x absinkt. Im Gegensatz dazu hält sich die Speichereffizienz von KNO₃-MnO_x bei 200 °C stabil auf einem höheren Niveau als jene des undotierten Oxids. Es ist interessant, dass die Speichereffizienzen von KNO₃-MnO_x bei 200 °C und von MnO_x bei 200 und 400 °C während der gesamten Behandlung nahezu konstant waren. Der leichten Schwankungen im Verlauf der Kurven sind auf die Fluktuationen des Wasserdosiersystems zurückzuführen, da die SO₂-Messung eine starke Querempfindlichkeit gegenüber der Wasserkonzentration im Abgas aufwies.

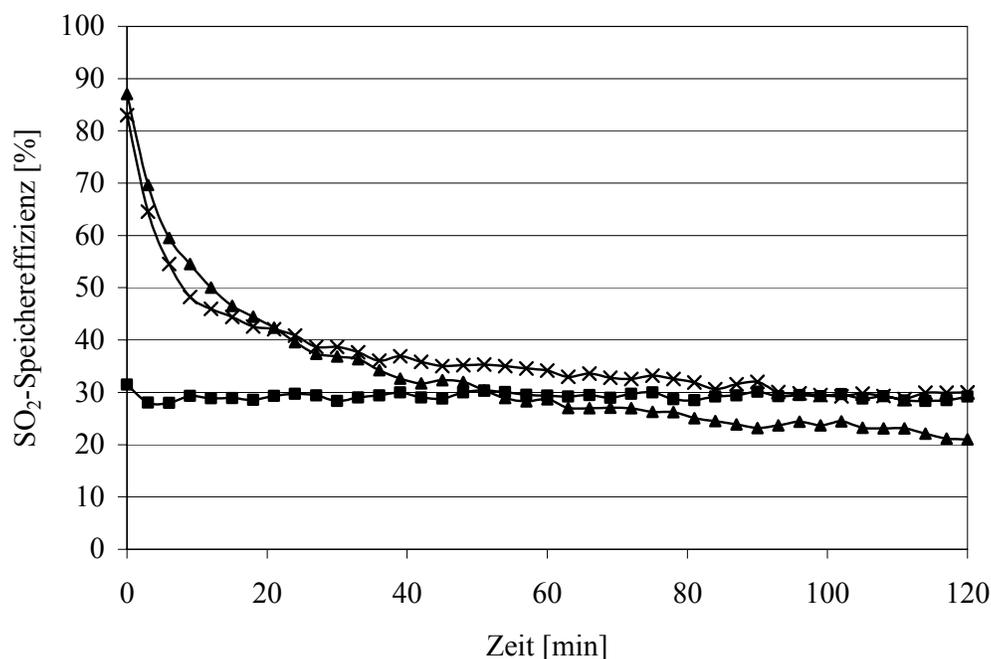


Abb. 6-3: SO₂-Speichereffizienz bei 400 °C. Feedgas: 10 % O₂ + 5 % H₂O + 50 ppm SO₂ in N₂. W/F = 0.0072 g s cm⁻³. (■) MnO_x, (▲) MnO_x-CeO₂, (*) KNO₃-MnO_x.

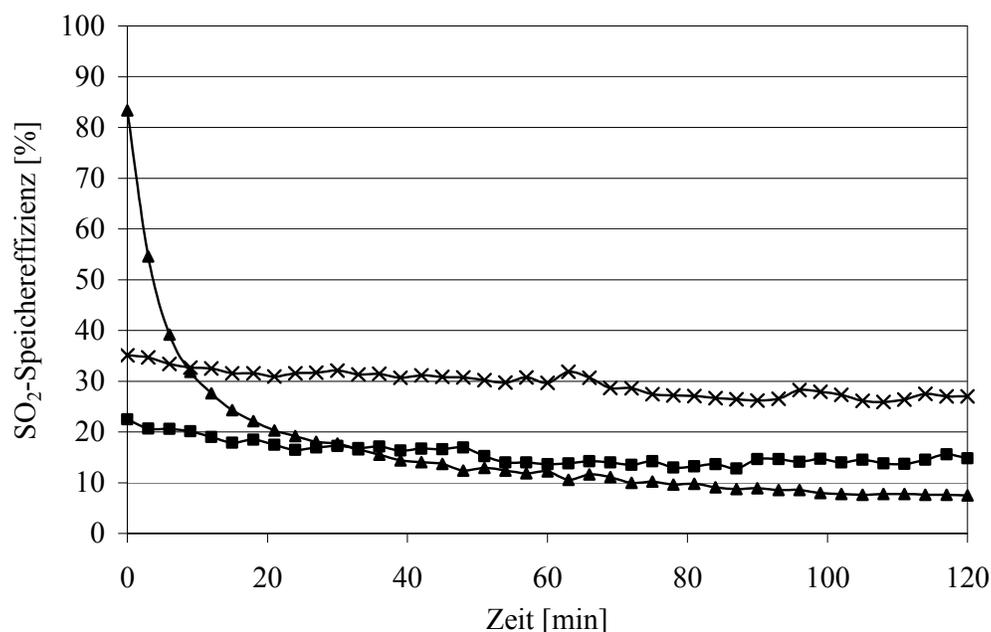


Abb. 6-4: SO_2 -Speichereffizienz bei 200 °C. Feedgas: 10 % O_2 + 5 % H_2O + 50 ppm SO_2 in N_2 . $W/F = 0.0072 \text{ g s cm}^{-3}$. (■) MnO_x , (▲) $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, (*) $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x$.

6.3.3 DRIFT-Untersuchung der SO_2 -Adsorption

Um den Mechanismus der SO_2 -Adsorption auf der Katalysatoroberfläche zu verstehen, wurden DRIFT-Spektren der adsorbierten Spezies für MnO_x und $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x$ aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4a bzw. 4b präsentiert. Das Differenzspektrum von MnO_x nach der SO_2 -Behandlung zeigt eine breite Adsorption mit einem Maximum bei 1350 cm^{-1} . Im Spektrum von $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x$ sind zwei schmalere sich überlappende Banden zu sehen: eine positive mit einem Maximum bei $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ und eine negative mit einem Maximum bei $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$.

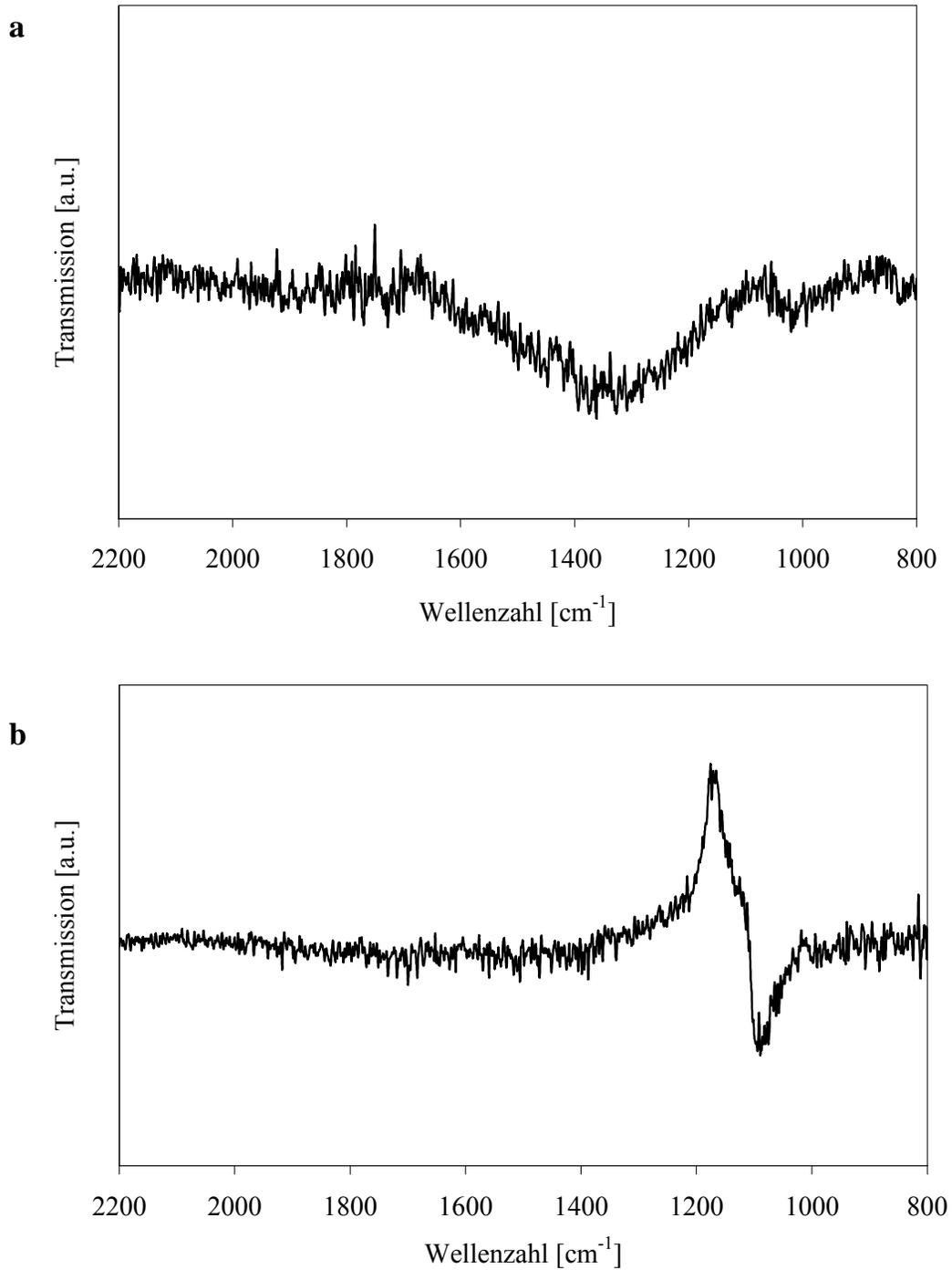


Abb. 6-5: DRIFT-Differenzspektren von (a) MnO_x und (b) $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x$ nach 1 h Behandlung mit 10 % O_2 + 50 ppm SO_2 in N_2 bei 200 °C.

6.3.4 SO₂-Speicherkapazität

Die totale Speicherkapazität von MnO_x, CeO₂ und MnO_x-CeO₂ wurde gravimetrisch nach einer Langzeitbehandlung mit SO₂ bestimmt (Abb. 6-6). Das kaliumdotierte Manganoxid wurde von der Untersuchung ausgenommen, da eine exakte Quantifizierung der aufgenommenen SO₂-Menge aufgrund der Austauschreaktion von SO₂ mit KNO₃ ($2 \text{KNO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NO}_2$) nicht möglich gewesen wäre. Wie die Abbildung zeigt, speichert reines Ceroxid nur geringe SO₂-Mengen und bereits nach 15 h ist die Probe gesättigt. Leicht bessere Performance weist Mangan-Cer-Mischoxid auf, das 21 wt. % zu speichern vermag. In diesem Fall wird die Sättigung nach 30 h erreicht. Manganoxid speichert insgesamt 76 wt. % SO₂. Die Sättigung ist zwar in der Grafik nicht erkennbar, kann aber daraus abgeleitet werden, dass eine Massenzunahme von 76 wt. % einer quantitativen Sulfatisierung von Manganoxid entspricht.

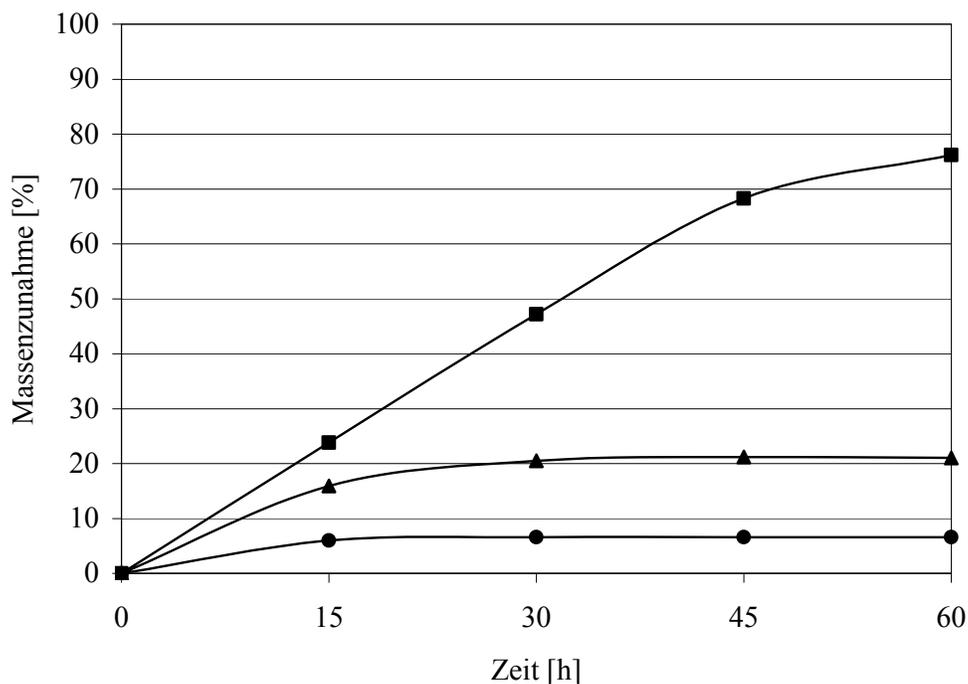
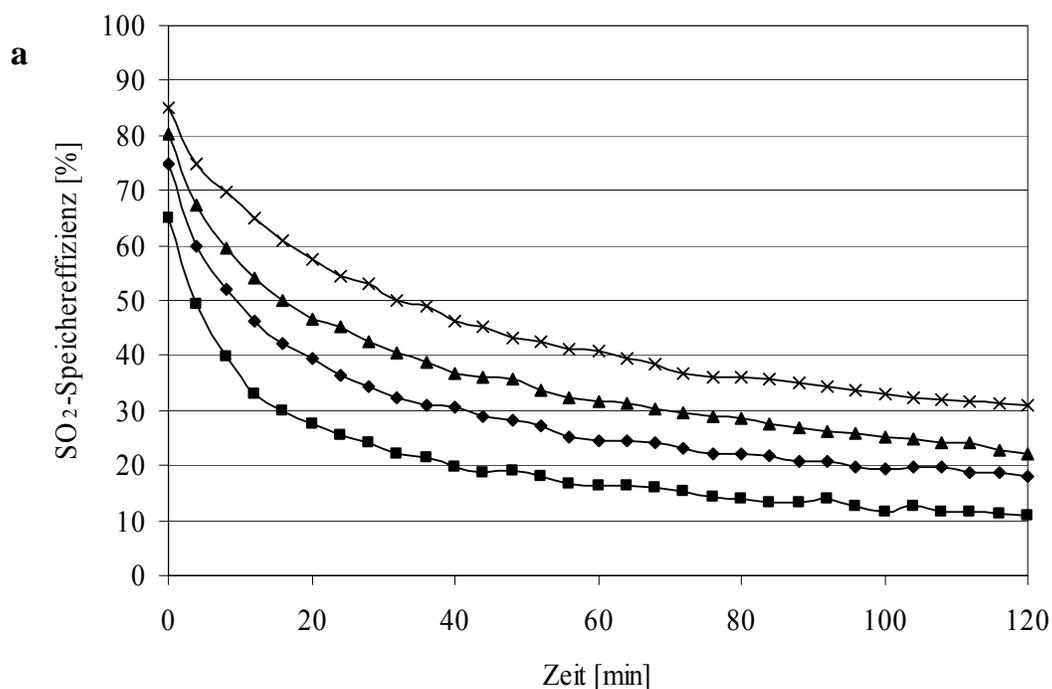


Abb. 6-6: Relative Massenzunahme der Katalysatoren nach Behandlung mit 500 ppm SO₂ + 10 % O₂ + 5 % H₂O in N₂: (■) MnO_x, (▲) MnO_x-CeO₂, (◆) CeO₂.

6.3.5 Kinetische Untersuchung der SO₂-Speicherung

Um die Rolle der internen Diffusion im SO₂-Speicherprozess zu bestimmen, wurde die Speichereffizienz von MnO_x-CeO₂, MnO_x und KNO₃-MnO_x für verschieden grosse Katalysatorpartikel bestimmt. Im Fall von MnO_x-CeO₂ lässt sich eine klare Abhängigkeit der Speichereffizienz von der Partikelgrösse lässt sich erkennen (Abb. 6-7a). Eine andere Darstellung der Ergebnisse zeigt, dass die Speicherrate praktisch linear von der inversen Partikelgrösse abhängt (Abb. 6-7b). Die Speichereffizienz von MnO_x hingegen ist unabhängig von der Partikelgrösse (Abb. 6-8). Es ist ebenfalls bemerkenswert, dass der Kurvenverlauf für MnO_x und MnO₂^{komm} unterschiedlich ist. Die Speichereffizienz von MnO_x bleibt im Verlauf der Behandlung beinahe unverändert, während diese von MnO₂^{komm} kontinuierlich abnimmt.



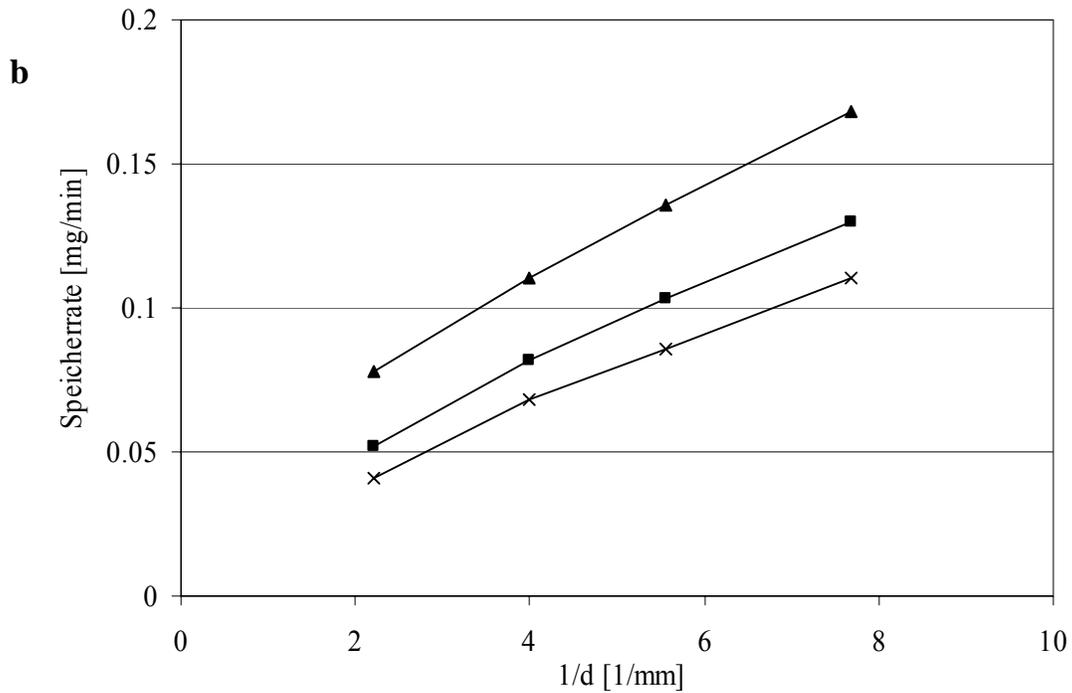


Abb. 6-7: (a) Abhängigkeit der SO_2 -Speichereffizienz von der Katalysatorkorngröße für MnO_x - CeO_2 bei 400 °C. Feedgas: 10 % O_2 + 5 % H_2O + 50 ppm SO_2 in N_2 . $W/F = 0.0072 \text{ g s cm}^{-3}$. (✕) 100-160 μm , (▲) 160-200 μm , (◆) 200-400 μm , (■) 400-500 μm . (b) SO_2 -Speicherraten für verschiedene Korngrößen nach der SO_2 -Behandlung für (■) 30 min, (▲) 60 min, and (✕) 90 min.

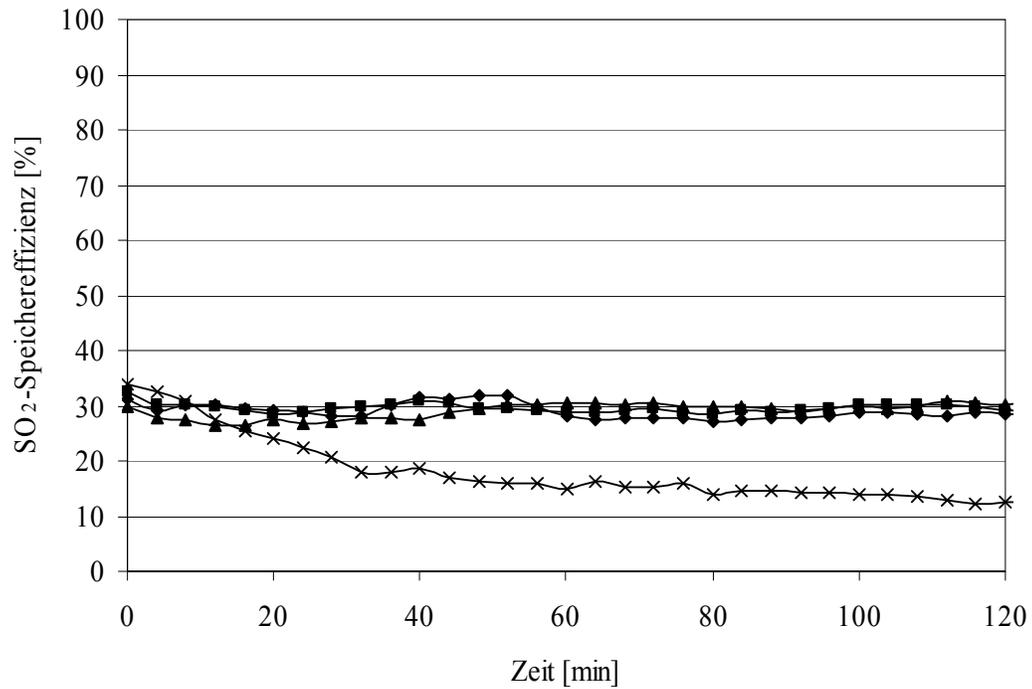


Abb. 6-8: Abhängigkeit der SO_2 -Speichereffizienz von der Katalysatorkorngrösse für MnO_x bei 400 °C. Feedgas: 10 % O_2 + 5 % H_2O + 50 ppm SO_2 in N_2 . $W/F = 0.0072 \text{ g s cm}^{-3}$. (■) 100-160 μm , (▲) 160-200 μm , (◆) 200-400 μm , (X) Vergleichsprobe $\text{MnO}_2^{\text{komm}}$.

Abb. 6-9 zeigt, dass die SO_2 -Speichereffizienz von MnO_x langsam von anfänglich ca. 30 % auf ca. 15 % nach 25 h SO_2 -Behandlung abnimmt.

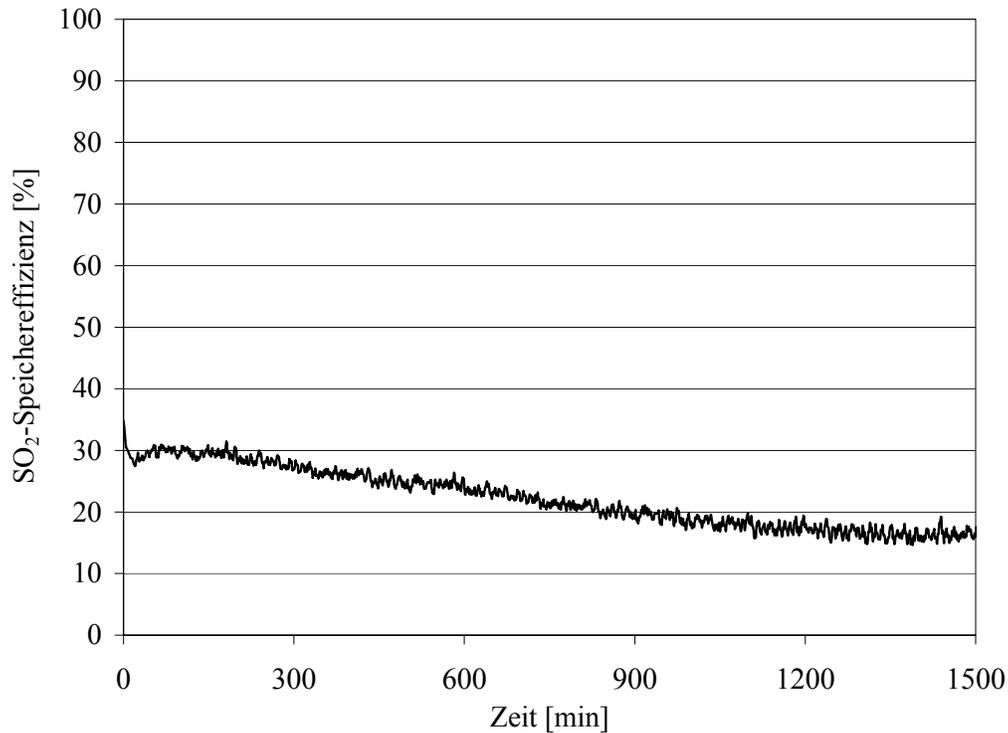


Abb. 6-9: Langzeitmessung der SO_2 -Speichereffizienz von MnO_x bei 400 °C. Feedgas: 10 % O_2 + 5 % H_2O + 50 ppm SO_2 in N_2 . $W/F = 0.0072 \text{ g s cm}^{-3}$.

Um die kinetischen Parameter des SO_2 -Speicherprozesses auf MnO_x zu bestimmen, wurden Versuche mit variablen SO_2 -Konzentrationen und Manganoxidmengen durchgeführt (Tabelle 6-1). Der Vergleich der dargestellten Werte zeigt, dass die Speichereffizienz von der SO_2 -Konzentration unabhängig ist, da diese bei Verwendung von 300 mg Speichermaterial für alle drei SO_2 -Konzentrationen bei ca. 30 % liegt. Berücksichtigt man die Definition der Speichereffizienz (s. unter 6.2.2.), so ist die Speicherrate direkt proportional zur SO_2 -Konzentration im Reaktionsgas. Andererseits führt die Verdoppelung der MnO_x -Menge im Reaktor zu einem 2.6-fachen Anstieg der Speichereffizienz. Mit der dreifachen Menge an Aktivmasse wird eine vollständige Adsorption von SO_2 während der Behandlungsdauer erzielt.

Die Zugabe von CO₂ und NO zum Reaktionsgas führte zu keiner Änderung der SO₂-Speicherung. Dasselbe Resultat wurde bei der Behandlung des kaliumdotierten Manganoxids erzielt.

Katalysator- menge, mg	[SO ₂], ppm	[NO], ppm	[CO ₂], %	Durchschnittliche Speichereffizienz, %
300	20	0	0	32.6
300	50	0	0	31.3
300	100	0	0	29.5
300	50	1000	0	30.8
300	50	1000	10	30.5
600	50	0	0	78.1
900	50	0	0	100.0

Tabelle 6-1. Einfluss der Zusammensetzung des Reaktionsgases und der Katalysatormenge auf die durchschnittliche SO₂-Speichereffizienz von MnO_x bei 400 °C (Versuchsdauer 30 min).

Die Rolle von SO₃ im Speicherprozess wurde untersucht, indem ein Teil des SO₂ mithilfe eines Dieseloxydationskatalysators vor dem Reaktor zu SO₃ oxidiert wurde. Die Untersuchung der SO₂-Oxidation auf dem Katalysator ergab, dass bei 400 °C 60 % und bei 200 °C 5 % des SO₂ zu SO₃ umgesetzt wurde. Die Messungen der SO_x-Speicherraten zeigten allerdings, dass sich die Speichereffizienz bei der Verwendung des Oxidationskatalysators nicht änderte. Es wurden ähnliche Werte für die SO₂- und SO₃-Speichereffizienz gefunden (Tabelle 6-2).

T, °C	OK	[SO ₂] in	[SO ₂] out	SE, %	[SO ₃] in	[SO ₃] out	SE, %	[SO _x] in	[SO _x] out	SE, %
400	nein	50.0	33.8	32.4	0	1.2	-	50.0	35.0	30.0
400	ja	19.8	13.1	33.8	29.0	20.4	29.7	48.8	33.5	31.4
200	nein	50.0	41.3	17.4	0	0	-	50.0	41.3	17.4
200	ja	47.2	39.1	17.2	2.2	1.2	45.5	49.4	40.3	18.4

Tabelle 6-2. Einfluss des vorgeschalteten Oxidationskatalysators (OK) auf die durchschnittliche SO₂-Speichereffizienz (SE) von MnO_x (Versuchsdauer 60 min).

6.4 Diskussion

Die Ergebnisse der XRD-Analyse zeugen vom unterschiedlichen Verhalten der Materialien während der Sulfatisierung. Das mittels Fällung präparierte Manganoxid weist charakteristische Reflexionen für das Ia3-Kristallgitter von Mn_2O_3 auf, während im Diffraktogramm des sulfatisierten Oxids nur Reflexionen der Cmcm-Struktur von MnSO_4 zu finden sind (Abb. 6-2a). Die 4/mnm-Pyrolusitstruktur von MnO_2 bleibt hingegen auch nach der Sulfatisierung erhalten (Abb. 6-2b). Das gleiche Bild ergibt sich für die SO_2 -Behandlung von $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$. Das Mischoxid weist die Fm3m-Fluoritstruktur von CeO_2 auf, in der Ce^{4+} durch Mn^{3+} ausgetauscht ist (s. auch Kapitel 4). Diese Struktur wird im Laufe der SO_2 -Behandlung praktisch nicht verändert (Abb. 6-2c). So kann man vermuten, dass bevorzugt der Mangananteil des Mischoxids sulfatisiert wird, während das Kristallgitter bildende CeO_2 wenig betroffen ist. Diese Annahme findet seine Bestätigung in [95], wo eine Mangandotierung zum Schutz von Ceroxid vor Schwefelvergiftung vorgeschlagen wurde.

$\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ weist zu Beginn der SO_2 -Behandlung sowohl bei 400 als auch bei 200 °C sehr hohe Speicherraten auf (Abb. 6-3 und 6-4). Diese Erscheinung kann auf die hohe spezifische Oberfläche des Mischoxids im Vergleich zu den individuellen Oxiden zurückgeführt werden. Sobald das an der Oberfläche des Oxids direkt zugängliche Material sulfatisiert ist, sinken die Speicherraten kontinuierlich und erreichen sehr schnell Werte, die tiefer sind, als für andere Materialien. Die Speicherraten von MnO_x und $\text{KNO}_3\text{-MnO}_x$ hingegen bleiben während der Behandlung relativ konstant.

Die Ergebnisse der DRIFT-Messungen (Abb. 6-5) erklären die höhere Speicheraktivität des kaliumdotierten im Vergleich zum reinen Manganoxid. Die für Manganoxid charakteristische breite Bande kann der Absorption vom gebildeten Mangansulfat zugeordnet werden. Diese Bande fehlt allerdings im DRIFT-Spektrum des kaliumdotierten Oxids. Die in diesem Spektrum beobachteten zwei Banden bei 1100 (positiv) und 1150 cm^{-1} (negativ) können der Bildung von Kaliumsulfat bzw. dem Verbrauch von Kaliumnitrat gemäss der Reaktion $2 \text{KNO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NO}_2$ zugeordnet werden. Da die Bildung von Kaliumsulfat im Vergleich zu Mangansulfat thermodynamisch bevorzugt ist, wird Kaliumnitrat während der Behandlung des

Materials mit SO₂ quantitativ zu Kaliumsulfat überführt, bevor Mangansulfat aus dem Manganoxid gebildet wird. Da in einem Experiment mit reinem Kaliumnitrat keine Sulfatisierung stattfand, scheint aber die Anwesenheit von Manganoxid für die Reaktion notwendig zu sein. Ein von Ingersoll et al. [86] vorgeschlagener Mechanismus berücksichtigt dieses Ergebnis durch die primäre Bildung von Mangansulfat, worauf die Sulfatgruppe auf Kalium übertragen wird. Ein positiver Einfluss von Alkalimetallen auf die Speicherung von Schwefel wurde bereits von Fang et al. beschrieben [85].

Die meisten bisher vorgeschlagenen SO₂-Speicherkatalysatoren erfordern Oxidation von SO₂ in einem der Sulfatbildung vorausgehenden Schritt [92]. Mangansulfat hingegen kann ohne Oxidationsschritt direkt aus Mangan(IV)oxid und SO₂ gebildet werden: $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4$. Dieser Mechanismus wird durch die Abwesenheit von Sulfitpezies im DRIFT-Spektrum unterstützt.

Die Messungen der Speicherkapazität ergaben folgende molare Verhältnisse von gespeichertem SO₂ zu Metalloxid im gesättigten Zustand: 1.03, 0.49 und 0.19 für MnO_x, MnO_x-CeO₂ bzw. CeO₂. Aus diesen Ergebnissen lässt es schliessen, dass Manganoxid vollständig sulfatisiert werden kann, während nur ein kleiner Anteil von Cer mit SO₂ reagiert. Dass dies auch im Mischoxid der Fall ist, wird zusätzlich durch die Ergebnisse der XRD-Messungen bestätigt.

Eine wichtige Eigenschaft von MnO_x stellt die nur leicht abnehmende Speicherrate dar, während MnO_x-CeO₂ und CeO₂ schnell Sättigung erreichen. Die Messungen der Speicherrate mit verschiedenen Partikelgrößen brachten die entscheidenden Informationen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Speicherprozesses. Externe Diffusion konnte aufgrund des sehr hohen Volumenstroms durch den Reaktor als limitierender Schritt ausgeschlossen werden. So bleiben die Limitierung durch die chemische Reaktion oder durch interne Diffusion als Optionen übrig. Im ersten Fall ist die globale Reaktionsrate unabhängig von der Partikelgröße, während im zweiten Fall eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsrate von 1/d_p erwartet werden kann. Es konnte festgestellt werden, dass auf den unterschiedlichen Materialien verschiedene Schritte für den Speicherprozess limitierend sind. So ist die SO₂-Speicherung auf MnO_x durch die chemische Reaktion und auf MnO_x-CeO₂ durch die interne Diffusion kontrolliert. Diese Ergebnisse werden durch den Verlauf der Speicherkurven veranschaulicht (Abb. 6-2 und 6-3). Wenn die Speicherung wie im Fall

von $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ durch interne Diffusion limitiert ist, sinkt die Speicherrate, während die gebildete Sulfatschicht dicker wird. Wenn die chemische Reaktion wie im Fall von MnO_x den limitierenden Schritt darstellt, bleibt die Reaktionsrate konstant, während die Sulfatschicht anwächst.

Es ist offensichtlich, dass die Diffusion in MnO_x wesentlich schneller abläuft, als in $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$. Eine solche Differenz in den Diffusionseigenschaften der Materialien ist meistens durch Unterschiede in deren Kristallstrukturen bedingt [89]. Die Bedeutung der Kristallstruktur für den Diffusionsprozess wird beim Vergleich von MnO_x und $\text{MnO}_2^{\text{komm}}$ offensichtlich. Der Abfall der Speichereffizienz auf $\text{MnO}_2^{\text{komm}}$ und $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ kann auf die während der Sulfatisierung intakt bleibende Kristallstruktur zurückgeführt werden (Abb. 6-2b und 6-2c), was ein Hindernis für die interne Diffusion darstellt. Andererseits kann die nahezu konstante Speichereffizienz von MnO_x durch eine labile kristalline Struktur des Materials erklärt werden, die eine wesentlich kleinere Diffusionshemmung besitzt.

Das Ergebnis des Langzeitversuchs mit MnO_x bestätigt, dass keine Desaktivierung des Materials durch das gespeicherte SO_2 stattfindet. Die moderate Abnahme der Reaktionsrate ist allein durch den Verbrauch von MnO_x verursacht. Die Berechnung des Umsatzes aus den experimentellen Daten ergab, dass ca. 50 % der gesamten MnO_x -Menge nach 25 h verbraucht ist. Da die Speicheraktivität im gleichen Zeitraum ebenfalls um ~ 50 % abnimmt, kann gefolgert werden, dass die Sulfatisierung eine Reaktion ersten Grades in Bezug auf MnO_x ist. Die mit variablen SO_2 -Konzentrationen bestimmten Speichereffizienzen (Tabelle 6-1) zeigen, dass die Reaktionsrate direkt proportional zu SO_2 -Konzentration ist. Folglich kann die Reaktionsrate mit einem einfachen Ansatz für eine Reaktion zweiter Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{d[\text{MnSO}_4]}{dt} = k[\text{MnO}_x][\text{SO}_2].$$

Die höhere Stabilität von Mangansulfat im Vergleich zu Nitrat, Nitrit und Karbonat führt dazu, dass NO und CO_2 keinen Einfluss auf die SO_2 -Speicherung haben, wie klar aus Tabelle 6-1 hervorgeht.

Die Experimente mit dem Dieseloxydationskatalysator zeigten, dass die SO_x -Speicherraten nicht davon abhängen, ob sich SO_2 oder SO_3 im Reaktionsgas befindet. Zudem findet sich die gleiche Speichereffizienz für SO_2 und SO_3 auf MnO_x

Das bedeutet, dass die Bindung von SO_2 oder SO_3 an Mangan den langsamsten Schritt darstellt, während die Reaktionen $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$ und $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{MnO}_2$ schnell ablaufen und deshalb keinen Einfluss auf die globale Reaktionsrate haben.

6.5 Schlussfolgerungen

Das viel versprechende Ergebnis dieser Arbeit besteht darin, dass SO_2 aus heissem Dieselabgas mit einem einfachen und billigen Material quantitativ entfernt werden kann. Eine Näherungsrechnung mit den erhaltenen Daten ergab allerdings eine maximale Raumgeschwindigkeit von nur $15'000 \text{ h}^{-1}$, bei der noch eine quantitative Adsorption von SO_2 in einem beschichteten Monolith erzielt werden könnte. Dies wäre jedoch ein unakzeptabel grosses Monolithvolumen für eine Fahrzeuganwendung bedeuten, so dass eine Weiterentwicklung des Materials nötig ist. Das in dieser Studie untersuchte Manganoxid besitzt eine exzellente Speicherkapazität und wird ausserdem dank schneller interner Diffusion nicht durch die während des Speichervorgangs gebildete Sulfatschicht deaktiviert. Eine Verbesserung des Speicherverhaltens kann nur durch eine chemische Modifikation erreicht werden, so dass SO_2 schneller auf der Oberfläche des Speichermaterials gebunden wird.

7

Offene Strukturen zur Abscheidung von Russ

7.1 Einleitung

Turbulente Abscheider stellen eine kostengünstige und effiziente Alternative zu den üblichen geschlossenen Russpartikelfiltern dar. Diese erlauben, Partikel aus den Abgasen ohne grossen Druckverlust und den damit verbundenen Treibstoffmeherverbrauch und die Verstopfungsproblematik zu entfernen. Für unsere Untersuchungen der Russabscheidung am Motorenprüfstand erhielten wir Teststrukturen der Firmen Emitec und Ecocat. Ziel der Arbeit war es, die Effizienz offener Strukturen zur Entfernung von Partikeln aus Dieselabgas zu untersuchen.

7.2 Experimenteller Teil

7.2.1 Dieselprüfstand

Der Aufbau des Motorenprüfstands ist im Kapitel 2 detailliert beschrieben worden. Da der Schwefelgehalt des Treibstoffs einen grossen Einfluss auf die Partikelbildung hat, wurde für alle Experimente das Dieselöl Greenlife von Migrol mit einem Schwefelgehalt unter 10 ppm verwendet. Als Voroxidationskatalysator wurden ein kommerziell erhältlicher SCR-Katalysator von Frauenthal (D42) und ein platinbasierter Dieseloxidationskatalysator von Degussa (Platingehalt 90 g/ft³) getestet. Die Volumina der Katalysatoren wurden so gewählt, dass die Raumgeschwindigkeit jeweils 80'000 h⁻¹ betrug.

7.2.2 Messung der Partikelgrössenverteilung

Vor der Messungen der Partikelgrössenverteilung wurde das Abgas in einem Verdünnern mit heisser Luft im Verhältnis 1:900 verdünnt. Dieses Verhältnis hat sich in Vorversuchen als optimal erwiesen – bei grösseren Verdünnungen wurde die Mischung ungenau und bei kleineren wurde die Partikelmessapparatur überlastet.

Die Bestimmung der Grössenverteilung erfolgte anschliessend mit einem SMPS (**S**canning **M**obility **P**article **S**izer), das sich aus einem elektrostatischen Klassierer (DMA, **D**ifferential **M**obility **A**nalyzer) und einem Kondensationspartikelzähler (CPC, **C**ondensation **P**article **C**ounter) zusammensetzte. Das SMPS hat sich in der Forschung als Standardinstrument zur Messung von Partikelgrössenverteilungen etabliert.

Der Aufbau des SMPS ist in der Abb. 7-1 zu sehen. Das Partikel enthaltende Abgas wurde mit einem Volumenstrom von 1.0 l/min angesaugt und strömte durch den Ionisator, wo die einzelnen Partikel durch Krypton-85 (β -Strahler) ionisiert wurden. Die Ionisation führte zu einer definierten Ladungsverteilung, die durch die Boltzmann-Verteilung angenähert werden kann. Als nächstes strömte das ionisierte Aerosol in den DMA, der wie ein Zylinderkondensator aufgebaut war. Am äussersten Rand des DMA,

d. h. an der Innenseite der Aussenelektrode, strömte das Abgas. Dem Abgasstrom wurde ein Strom gefilterter Schleierluft überlagert, der stets im Kreis gefördert wurde und dazu diente, eine konstante laminare Strömung zu erzeugen.

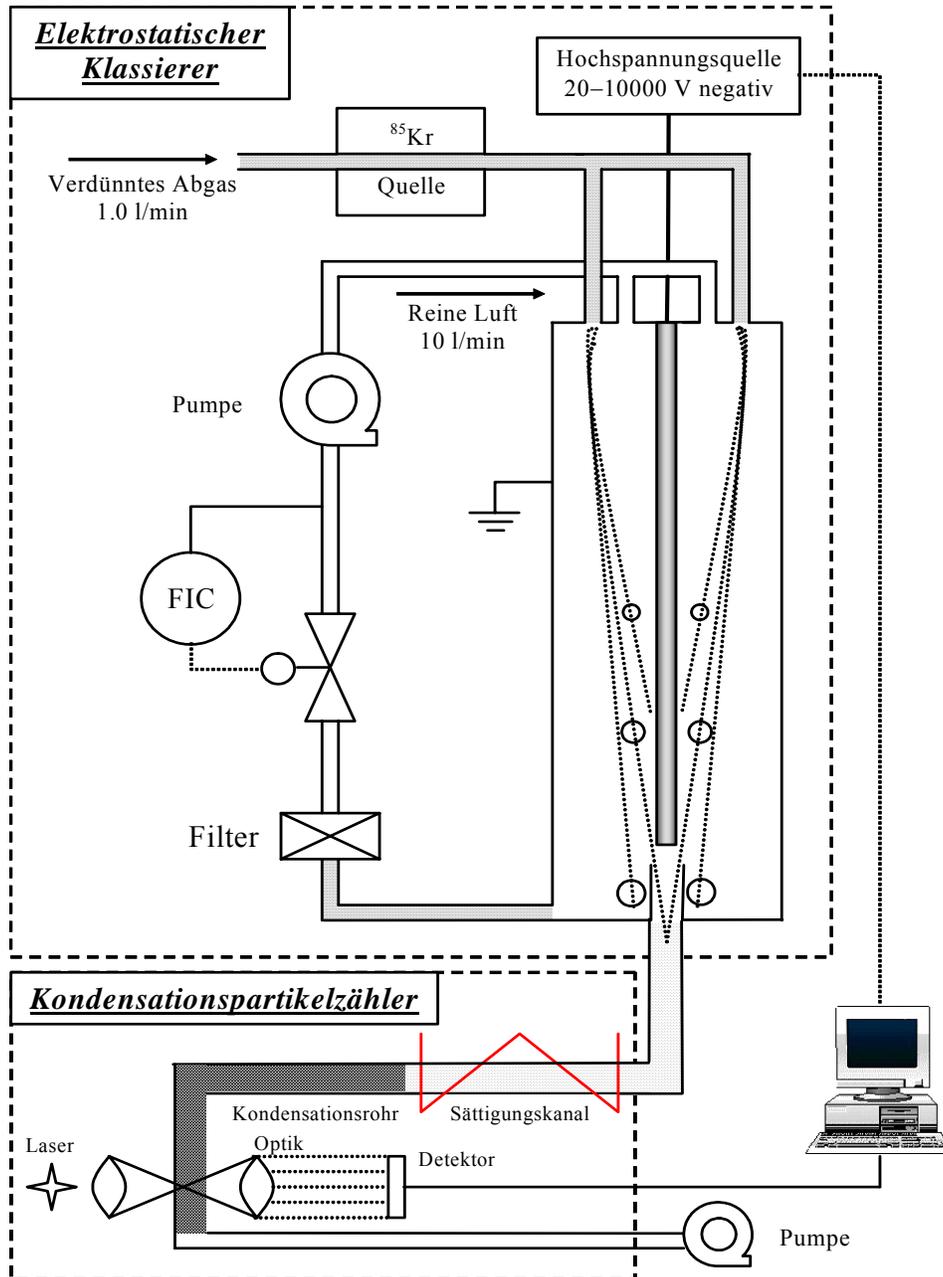


Abb. 7-1. Aufbau des SMPS

Durch eine kleine Auslassöffnung im unteren Bereich der inneren Elektrode wird ein kleiner Teilstrom dem DMA entnommen, der zur Zählung der in ihm vorhandenen Partikel an den CPC weitergeleitet wird. Wird nun eine Spannung zwischen Innen- und Aussenelektrode aufgelegt, so werden die Partikel im DMA aufgrund ihrer elektrischen Ladung abgelenkt. Die negativ geladenen Partikel werden von der Aussenelektrode angezogen und dort abgeschieden. Die ungeladenen Partikel, die auf das erzeugte elektrische Feld nicht reagieren, werden mit der Überschussluft aus dem DMA ausgeschieden. Die positiv geladenen Partikel werden von der inneren Elektrode angezogen. Ausgehend von dem elektrischem Feld und der somit einwirkenden Kraft auf die positiv geladenen Partikel erfahren diese aufgrund ihrer elektrischen Mobilität unterschiedliche Beschleunigungen und treffen somit an unterschiedlicher Stelle der Innenelektrode auf. Nur eine bestimmte Fraktion wird durch die Auslassöffnung abgeführt. Dies sollten im idealen Fall Partikel derselben Mobilität sein. Da Einlass- und Auslassöffnung jedoch eine endliche Abmessung besitzen, wird nur eine gewisse Mobilitätsbandbreite abgeführt. Das CPC gibt nun für jedes Partikel ein Signal an den Computer weiter, der diese Signale zählt.

Das gesamte SMPS-System wurde durch ein Computerprogramm gesteuert, das die Spannung am DMA regelt und die bei jeder Spannung registrierte Anzahl Impulse empfängt. Aus diesen Informationen und dem Volumenstrom errechnet der Computer die Partikelkonzentration.

Vorversuche mit einem künstlich erzeugten Aerosol sowie mit realem Abgas haben gezeigt, dass eine Mindestscanzeit von 150 Sekunden für einen vollen Scan eingehalten werden sollte, um eine realistische Grössenverteilung zu erhalten. Kürzere Scanzeiten führen zu wesentlichen Verzerrungen der Grössenverteilung, weil die Auflösung nicht ausreichend ist. Da die kleinsten Partikel im Abgas ca. 20 nm gross sind, ist es aber möglich, die Scanzeit ohne Auflösungsverlust von 150 auf 90 Sekunden zu reduzieren, wenn man den Partikelgrössenbereich für die Messung von 7-300 nm bei einem vollen Scan auf 20 und 300 nm reduziert.

7.2.3 Abgasanalytik

Die Bestimmung der Gesamtkohlenstoffkonzentration im Abgas erfolgte nach einer vorausgehenden Filtrierung in einem JUM-Gerät mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID). Die üblichen Mikro- und Makrokomponenten des Abgases (CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, H₂O) wurden mithilfe des Multikomponenten-Spektrometers MCS-100 von Perkin Elmer quantifiziert.

7.2.4 Abscheidestrukturen

Es wurden zwei verschiedene Strukturen getestet: Ecocat von Ecocat sowie PM-Kat von Emitec. Die Abmessungen der Strukturen wurden an die Platzverhältnisse im Reaktor angepasst. Die Raumgeschwindigkeit betrug für beide Strukturtypen 100'000 h⁻¹, die Zelldichte 200 cpsi.

7.3 Charakterisierung der Emissionen des Dieselmotors

7.3.1 Partikelemissionen unter verschiedenen Bedingungen

Die Abgaszusammensetzung und die Partikelgrößenverteilung wurden für drei verschiedene Motorleistungen gemessen. Die ausgewählten Motorleistungen (0.5 kW, 1.0 kW und 1.5 kW) entsprechen ungefähr 25 %, 50 % und 75 % der Volllast. Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 7-2 zu sehen.

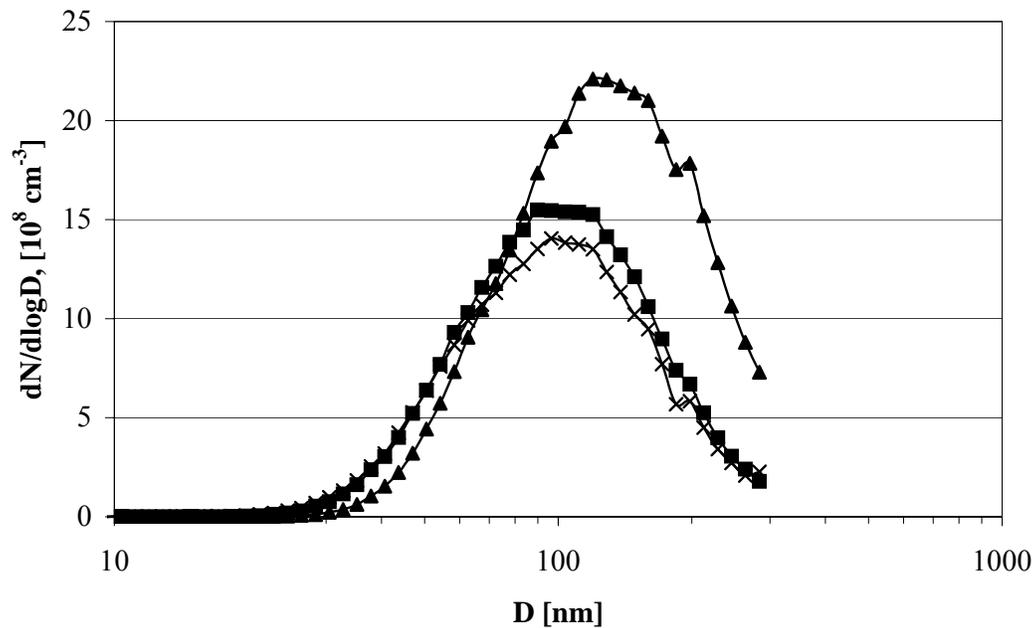


Abb. 7-2. Partikelgrößenverteilungen im Abgas bei verschiedenen Motorleistungen:

× 0.5 kW, ■ 1.0 kW, ▲ 1.5 kW.

Aus den Messergebnissen folgt, dass der Leistungsbereich zwischen 0.5 und 1.0 kW am besten für die Messungen geeignet ist. Beim Betrieb mit 1.5 kW Last ist die Partikelgrößenverteilung stark zu grösseren Durchmessern und Partikelmengen verschoben. Dieser Effekt ist auf hohe Mengen von Kohlenwasserstoffen zurückzuführen, die bei hohen Leistungen produziert werden. Da ein Betrieb des Motors über längere Zeit mit tiefen Leistungen wegen möglicher Kohleablagerungen im

Brennraum nicht empfohlen wird, wurden alle weiteren Messungen mit 1.0 kW als Standardbremsleistung durchgeführt.

Ferner wurde die Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilungen im Abgas von der Abgastemperatur untersucht. Die gewünschte Temperatur wurde mithilfe der Begleitbeheizung des Abgasstrangs eingestellt und kontrolliert. Da bekannt ist, dass Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche der Partikel adsorbieren und so deren Größenverteilung ändern können, wurde gleichzeitig die Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas gemessen. Die Ergebnisse wurden über je 10 Messungen gemittelt. Die resultierenden Größenverteilungen sind in Abb. 7-3 und die Kohlenwasserstoff-Konzentration im Abgas mit Standardabweichungen in Tabelle 7-1 dargestellt.

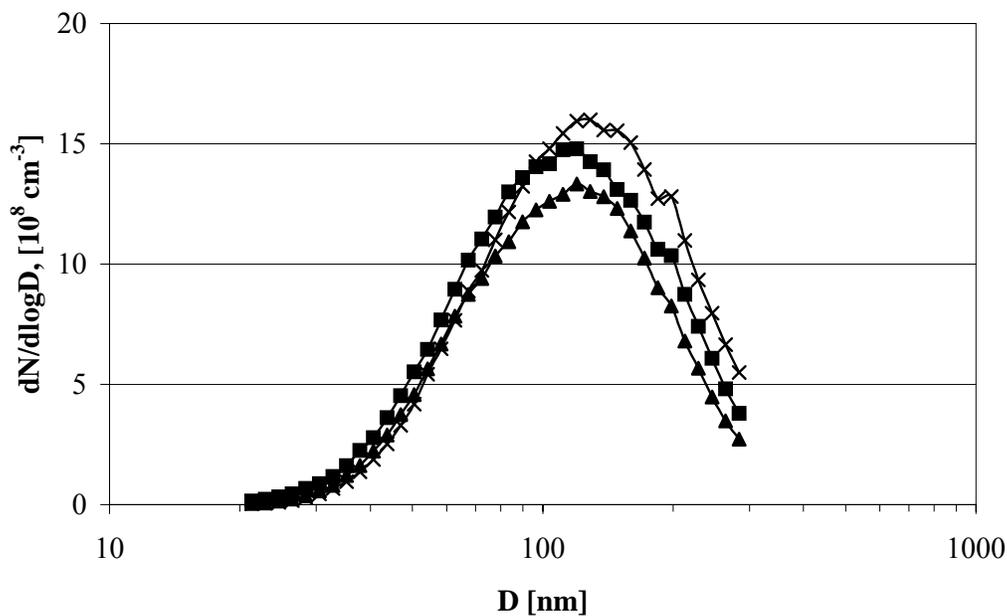


Abb. 7-3. Partikelgrößenverteilungen bei verschiedenen Abgastemperaturen:

× 300 °C, ■ 400 °C, ▲ 500 °C.

Abgastemperatur [°C]	HC-Konzentration [ppm]
300	280 ± 200
400	160 ± 70
500	80 ± 10

Tabelle 7-1. Konzentration von Kohlenwasserstoffen im Abgas.

Es zeigte sich, dass die Kohlenwasserstoffkonzentrationen mit zunehmender Temperatur sinken, während sich die Partikelgrößenverteilung zu kleineren Durchmessern verschiebt und die Partikelanzahl zurückgeht. Es lässt sich vermuten, dass die Änderung der Partikelgrößenverteilung auf die Adsorption von Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist. Dieser Zusammenhang wurde durch die gleichzeitige Messung der Partikel- und der Kohlenwasserstoffkonzentration näher untersucht (Abb. 7-4).

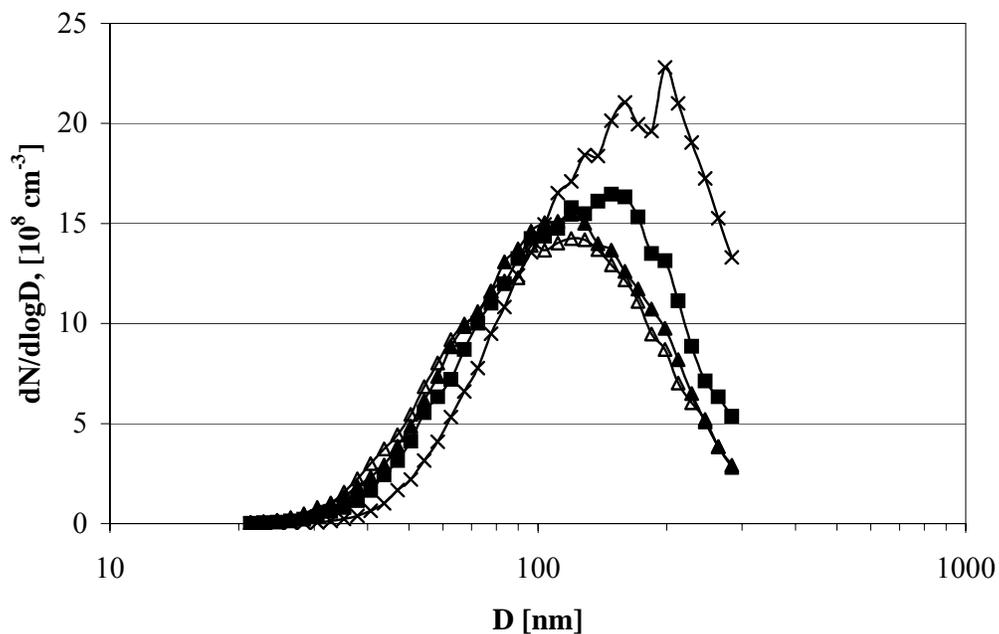


Abb. 7-4. Größenverteilungen bei verschiedenen HC-Konzentrationen:

× 700 ppm, ■ 250 ppm, ▲ 130 ppm, △ 100 ppm.

Man sieht deutlich, dass erhöhte HC-Emissionen mit einem stärkeren Partikelaustritt des Motors korreliert sind. Die Schwankungen der Partikelgrößenverteilung stehen im Zusammenhang mit Instabilitäten der Motoremissionen, die periodisch während des Motorbetriebs auftreten und sich durch kurzzeitige wesentliche Erhöhung der HC- und CO-Konzentrationen zeigen. Es ist anzunehmen, dass diese erhöhten HC-Mengen teilweise auf der Partikeloberfläche adsorbieren und so die Verschiebung der Partikelgrößenverteilung verursachen. Ausserdem gelangen in

solchen Phasen offensichtlich überschüssige Mengen an Treibstoff in den Brennraum, was gleichzeitig die Partikelbildung begünstigt. Um den Einfluss der motorseitigen Instabilitäten auf die Partikelemissionen zu mindern, wurden zur Beseitigung der Kohlenwasserstoffe verschiedene Katalysatoren getestet.

7.3.2 Einfluss eines SCR-Katalysators auf die Partikelemissionen

Als Katalysator für die HC-Oxidation haben wir zunächst einen SCR-Katalysator gewählt, da auf diesem Kohlenwasserstoffe effektiv oxidiert werden, die Kohlenstoffkerne der Partikel aber praktisch unangetastet bleiben [7]. Für die Messungen wurden folgende drei Temperaturen gewählt: 290 °C (die tiefste Temperatur, die sich im Reaktor ohne Beheizung einstellen lässt), 320 °C (Temperatur im Abgasstrang bei 1.0 kW Motorlast am Auspuff gemessen), und 350 °C. Die erzielten HC-Umsätze sind in Tabelle 7-2 dargestellt.

T [°C]	HC vor dem Kat [ppm]	HC nach dem Kat [ppm]	Umsatz [%]
290	260	180	30
320	110	80	35
350	140	95	30

Tabelle 7-2. HC-Umsätze auf dem SCR-Katalysator bei verschiedenen Temperaturen.

Die geringen HC-Umsätze können mit der hohen Raumgeschwindigkeit im SCR-Katalysator erklärt werden, wodurch die Verweilzeit zu kurz für eine vollständige Oxidation war. Ausserdem werden bei höheren Temperaturen die grösseren, schwer zu oxidierenden Kohlenwasserstoffe im Abgasstrang nicht abgebrannt und werden auch auf dem SCR-Katalysator nur schwer abgebaut [96].

In Abb. 7-5 sind die Partikelgrössenverteilungen dargestellt, die bei 320 °C vor und nach dem SCR-Katalysator gemessen wurden. Die erzielten HC-Umsätze reichten nicht aus, um eine „HC-freie“ Grössenverteilung nach Katalysator zu erhalten. Als „HC-freie“ Kurve ist die Grössenverteilung für eine HC-Konzentration unter 100 ppm aufgetragen worden.

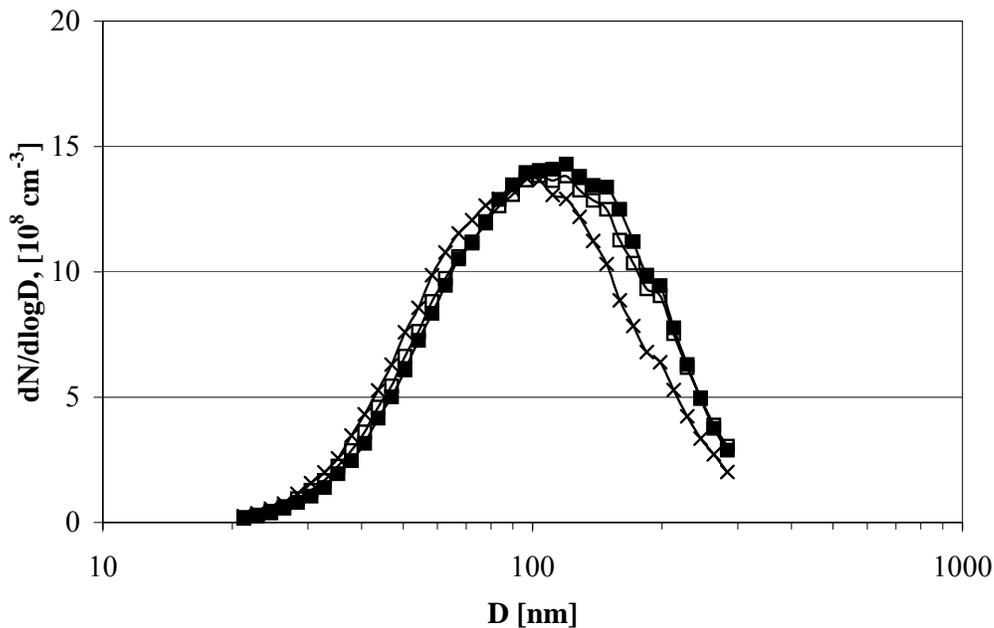


Abb. 7-5. Auswirkung des SCR-Katalysators auf die Partikelgrößenverteilung bei 400 °C: ■ vor dem Kat, □ nach dem Kat, × „HC-frei“.

7.3.3 Einfluss eines Dieseloxydationskatalysators auf die Partikelemissionen

Da die Aktivität des SCR-Katalysators nicht zur vollständigen Entfernung des HC-Anteils ausreichte, wurde statt dessen ein Dieseloxydationskatalysator eingesetzt. Die erzielten HC- und CO-Umsätze sind in Tabelle 7-3 dargestellt.

T [°C]	HC vor Kat [ppm]	HC nach Kat [ppm]	Umsatz [%]
290	140	20	86
320	145	25	83
350	120	25	79

Tabelle 7-3. HC-Umsätze auf dem Dieseloxydationskatalysator.

Es ist zu sehen, dass sich im Vergleich zum SCR-Katalysator wesentlich höhere HC-Umsätze erzielen lassen. Es stellt sich die Frage, ob sich neben den Kohlenwasserstoffen in der Gasphase auch die auf der Partikeloberfläche mit dem Platinkatalysator oxidieren lassen und ob die beobachteten Schwankungen der

Partikelgrößenverteilung dadurch verschwinden. Darüber hinaus interessierte uns, wie stark der feste Kohlenstoffanteil durch das auf dem Pt-Katalysator gebildete NO_2 angegriffen wird. Die Partikelgrößenverteilungen wurden bei $320\text{ }^\circ\text{C}$ vor und nach dem Katalysator gemessen (Abb. 7-6).

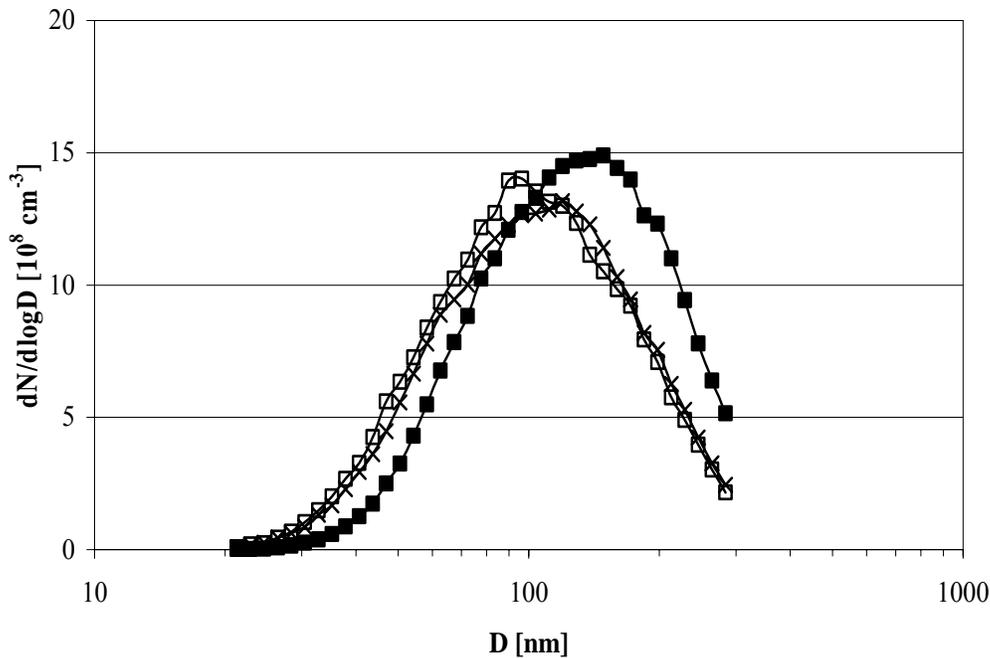


Abb. 7-6. Auswirkung des Oxidationskatalysators auf die Partikelgrößenverteilung bei $320\text{ }^\circ\text{C}$: ■ vor Kat, □ nach Kat, × „HC-frei“.

Man sieht deutlich, dass die Größenverteilung nach dem Katalysator zu kleineren Durchmessern und Konzentrationen verschoben ist. Diese Verschiebung ist primär auf die Oxidation der adsorbierten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Der Vergleich der bei tiefen HC-Konzentrationen im Abgas aufgenommenen „HC-freien“ Partikelgrößenverteilung mit nach dem Platinkatalysator gemessener Größenverteilung zeigt ausserdem, dass der Kohlenstoffanteil der Partikel durch den Katalysator praktisch nicht beeinflusst wird.

Es wurde vermutet, dass der Einsatz eines Pt-Katalysators die Reproduzierbarkeit der Messungen verbessert, in dem der Einfluss der motorseitigen Schwankungen der HC-Konzentrationen vermindert wird. So wurden 3 Serien von je 5 Messungen vor und nach dem Katalysator durchgeführt. Als charakteristische Werte wurden die Position

des Maximums der Verteilung und die Höhe des Scheitelpunkts gewählt. Die entsprechenden mittleren Werte mit den mittleren absoluten Abweichungen sind in Tabelle 7-4 dargestellt.

Nach Kat	$D_{\max} \pm \sigma$ [nm]	σ	$N_{\max} \pm \sigma$ [10^9 cm^{-3}]	σ
Serie 1	118 ± 6	5 %	1.55 ± 0.09	6 %
Serie 2	112 ± 9	8 %	1.37 ± 0.08	6 %
Serie 3	120 ± 10	9 %	1.38 ± 0.09	7 %
Vor Kat	$D_{\max} \pm \sigma$ [nm]	σ	$N_{\max} \pm \sigma$ [10^9 cm^{-3}]	σ
Serie 1	113 ± 7	6 %	1.51 ± 0.06	4 %
Serie 2	140 ± 25	18 %	1.54 ± 0.12	8 %
Serie 3	130 ± 20	15 %	1.45 ± 0.10	7 %

Tabelle 7-4. Reproduzierbarkeit der Partikelgrößenverteilungen.

Man sieht, dass die Reproduzierbarkeit vor allem in Bezug auf die Position des Maximums der Verteilung durch die Verwendung eines Platinkatalysators verbessert wird. Der Grund dafür ist die fehlende Beeinträchtigung der Grössenverteilung durch die Kohlenwasserstoffe.

Bei Benutzung hoch aktiven Pt-Katalysators tritt als Nebenreaktion zur HC-Oxidation die Oxidation von NO zu NO₂ auf. Sie ist in diesem Fall unerwünscht, da es für die Russoxidationsversuche wichtig ist, das NO/NO₂ Verhältnis nach Belieben variieren zu können. Allerdings hat die NO₂ Konzentration bei den oben beschriebenen Versuchen 25 ppm nicht überschritten, was lediglich ca. 10% des gesamten NO_x-Gehaltes ausmacht. Dieser Effekt ist auf hohe HC- und CO-Konzentrationen im Abgas zurückzuführen, durch die das gebildete NO₂ sofort wieder zu NO reduziert wird.

7.3.4 Reproduzierbarkeit der Emissionswerte unter Standardbedingungen

Es wurden folgende Standardmessbedingungen für den Anlagebetrieb festgelegt, unter denen Untersuchungen der Abscheideeffizienz durchgeführt wurden:

- Motorlast 1.0 kW;
- Thermostatisierung der Abgasleitung und des Reaktors auf 320 °C;
- Dieseloxydationskatalysator im Abgasstrang zur Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen.

Es wurde unter den oben aufgeführten Bedingungen die Abgaszusammensetzung, die Partikelgrößenverteilung im Abgas und deren Reproduzierbarkeit untersucht. Die mittleren Konzentrationen der Abgaskomponenten sind in Tabelle 7-5 dargestellt.

Komponente	Konzentration [vol. %]	Komponente	Konzentration [ppm]
CO ₂	7.9	NO	275
O ₂	8.7	NO ₂	55
H ₂ O	8.5	HC	25
		CO	10

Tabelle 7-5. Mittlere Konzentrationen der Abgaskomponenten unter Standardbedingungen.

Die Partikelgrößenverteilung im Abgas wurde unter Standardbedingungen in Bezug auf die Reproduzierbarkeit untersucht. Die über 20 Messungen gemittelte Größenverteilung mit entsprechenden mittleren Abweichungen ist in Abb. 7-7 dargestellt. Die Messungen wurden bei betriebswarmem Motor durchgeführt, um den Einfluss der Emissionsschwankungen während der Startphase zu vermeiden.

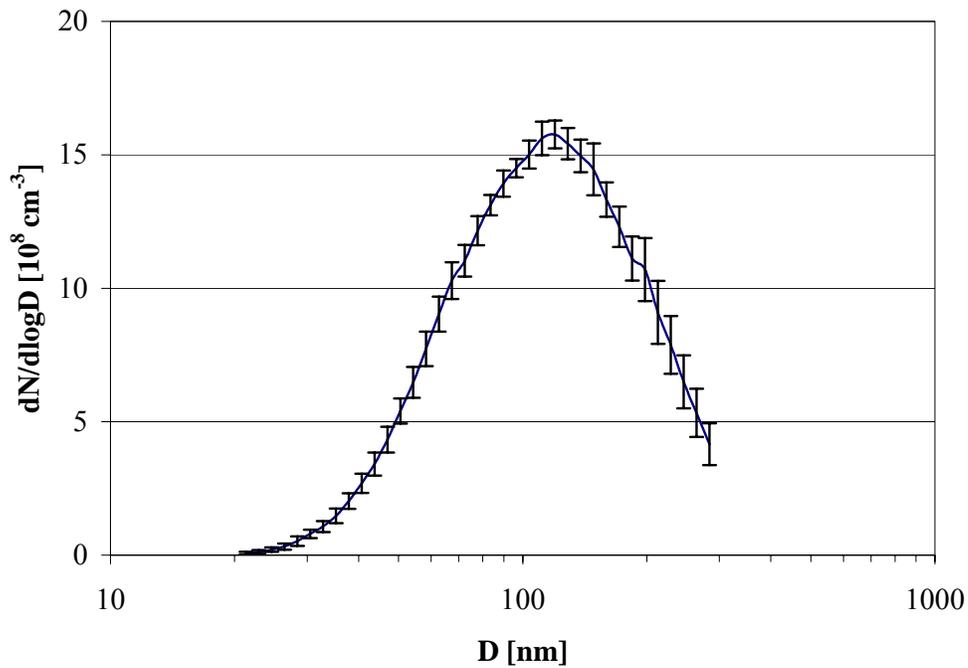


Abb. 7-7. Die mittlere Partikelgrößenverteilung im Abgas unter Standardbedingungen.

Es wurden 4 Serien von je 5 Messungen in verschiedenen Motorbetriebsphasen durchgeführt und deren Resultate mit der oben aufgeführten „Standardverteilung“ verglichen. In Tabelle 7-6 sind die entsprechenden Werte (Position des Maximums und Partikelanzahl am Scheitelpunkt der Verteilung) mit den Standardabweichungen dargestellt.

	$D_{\max} \pm \sigma$ [nm]	σ	$N_{\max} \pm \sigma$ [10^9 cm^{-3}]	σ
„Standard“	112 ± 9	8 %	1.42 ± 0.07	5 %
Serie 1	124 ± 15	12 %	1.55 ± 0.09	6 %
Serie 2	115 ± 6	5 %	1.37 ± 0.07	5 %
Serie 3	112 ± 12	11 %	1.35 ± 0.08	6 %
Serie 4	118 ± 11	9 %	1.38 ± 0.09	7 %

Tabelle 7-6. Maximum der Partikelgrößenverteilung, Anzahl der Partikel bei D_{\max} und Standardabweichungen für verschiedene Betriebsbedingungen. Serie 1: Kaltstart, Serie 2: ca. 1 h nach Kaltstart, Serie 3: betriebswarmer Zustand (ca. 3 h nach Kaltstart), Serie 4: Warmstart (nach 30 min Betriebsunterbruch).

Es ist zu sehen, dass bereits nach einer Betriebsstunde die Werte erreicht werden, die mit denen der „Standardverteilung“ übereinstimmen. Auch die Streuung der Resultate nimmt ab. Die Störung beim erneuten Start beeinflusst die Größenverteilung nur wenig.

7.4 Abscheideeffizienz der offenen Strukturen

Um die Abscheideeffizienz der Filterstrukturen zu bestimmen, wurden Partikelgrößenverteilungen vor und nach dem Filter gemessen und verglichen. Die mittlere Rückhaltung der Partikel für PM-Kat-Strukturen in der Startphase (10 min) und während der ersten Betriebsstunde ist in der Abb. 7-8 bzw. 7-9 angezeigt.

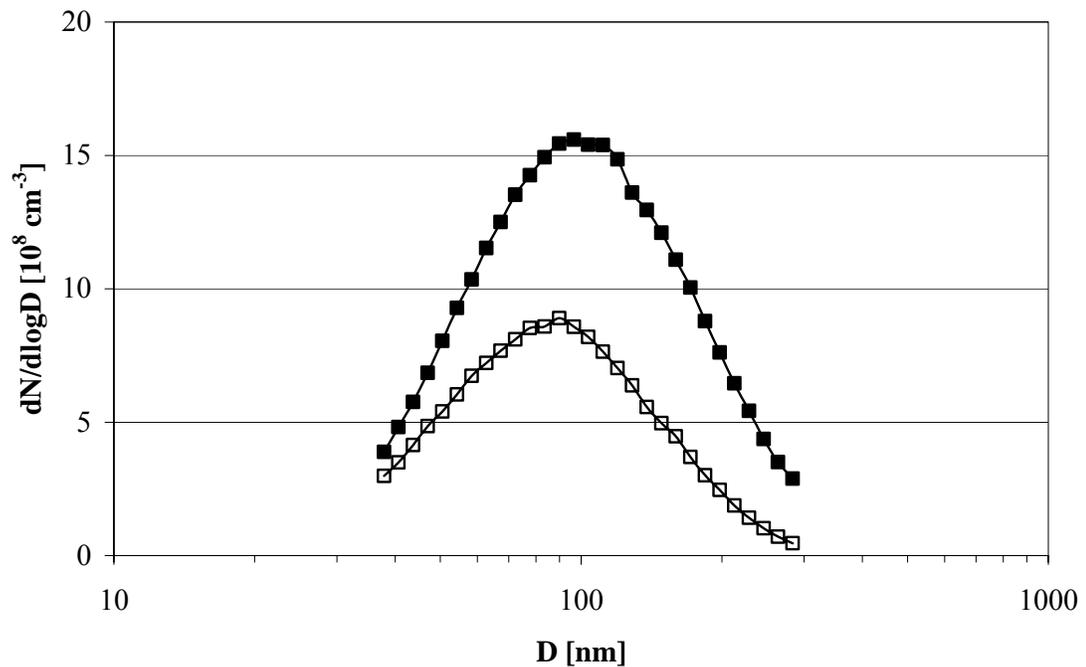


Abb. 7-8. Partikelgrößenverteilungen (■) vor und (□) nach einer PM-Kat-Struktur in der Startphase (10 min).

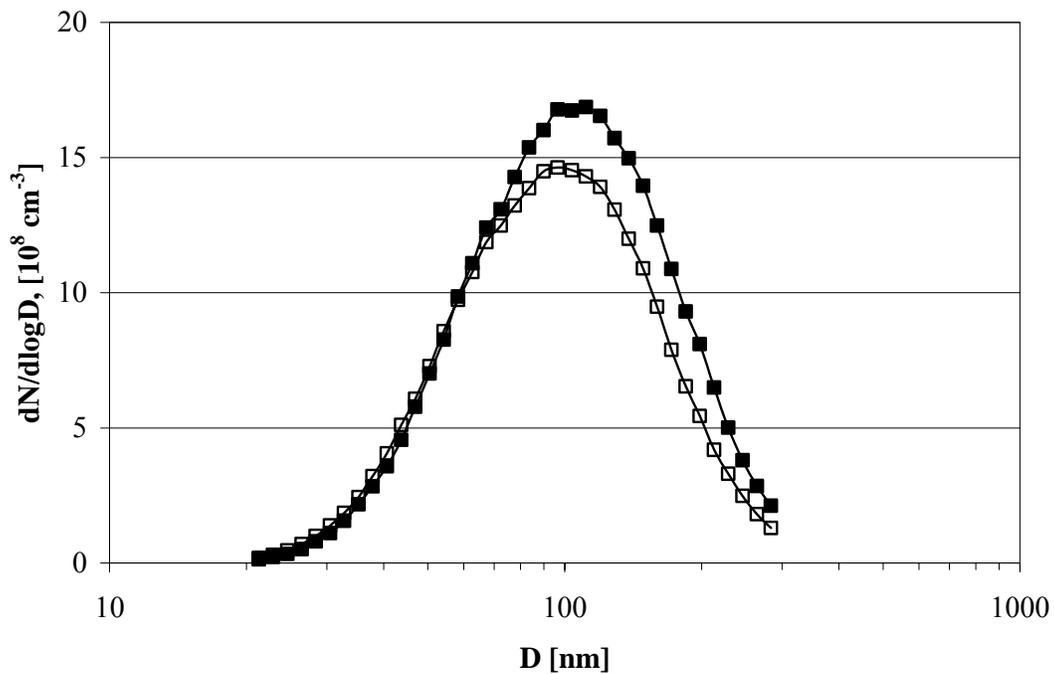


Abb. 7-8. Partikelgrößenverteilungen (■) vor und (□) nach einer PM-Kat-Struktur in der ersten Betriebsstunde (60 min).

Es ist zu sehen, dass die Abscheideeffizienz in der Startphase hoch ist, mit dem fortschreitenden Betrieb allerdings rasch absinkt. Es muss berücksichtigt werden, dass der Filter bei der intensiven Partikelbildung des verwendeten Motors (schätzungsweise $4 \text{ g/kWh} = 40 \times \text{Euro-3-Norm}$) ohne Regeneration sehr schnell seine maximale Aufnahmekapazität überschreitet, worauf die Abscheideeffizienz auf 0 sinkt. Für eine genaue Bestimmung der Abscheideeffizienz muss die Möglichkeit bestehen, die Struktur *in situ* zu reinigen, z. B. mit einer NO_2 -Zugabe.

Die Hypothese, dass die offene Struktur bei fehlender Regeneration mit Russ gesättigt wird, wurde auch durch eine Dauermessung bestätigt (Abb. 7-9).

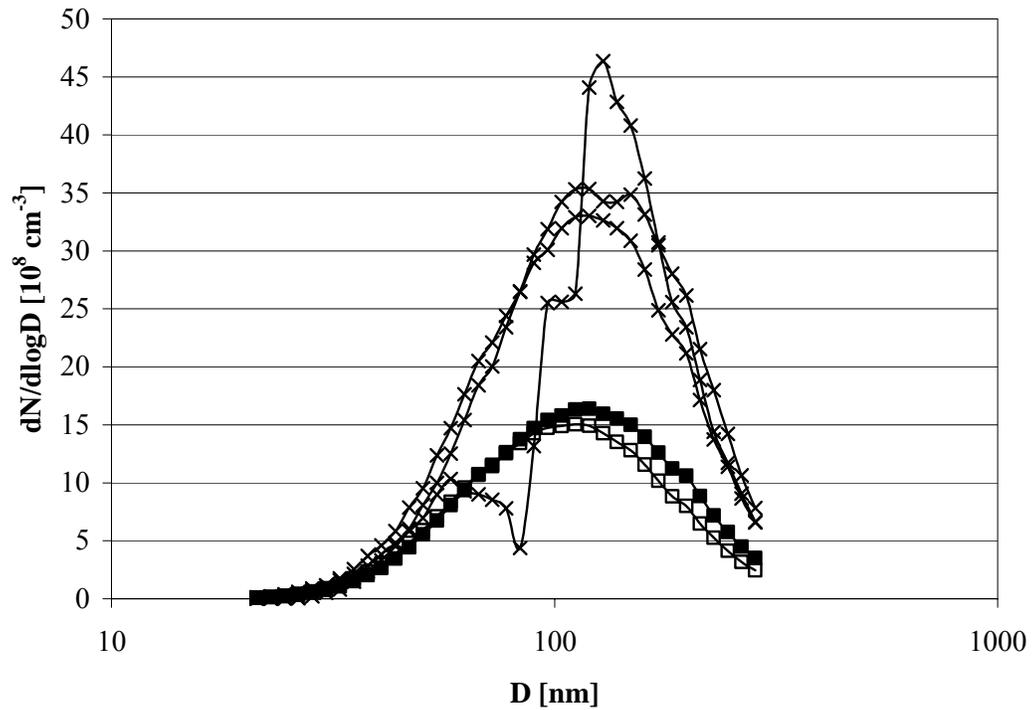


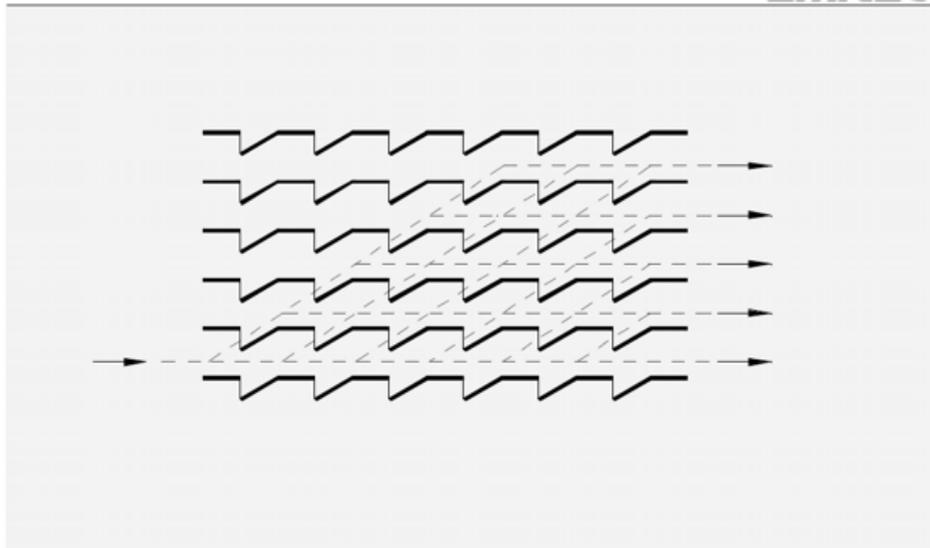
Abb. 7-9. Partikelgrößenverteilungen (■) vor und (□) nach der PM-Kat-Struktur im Dauerbetrieb. Gezeigt sind ausserdem die Partikelgrößenverteilungen bei der „Selbstreinigung“ des Filters (×).

Die Partikel werden bis zu einer bestimmten Menge abgeschieden, worauf es zu einer schlagartigen Erhöhung der Partikelkonzentration nach dem Filter kommt.

7.5 Schlussfolgerungen und Ausblick

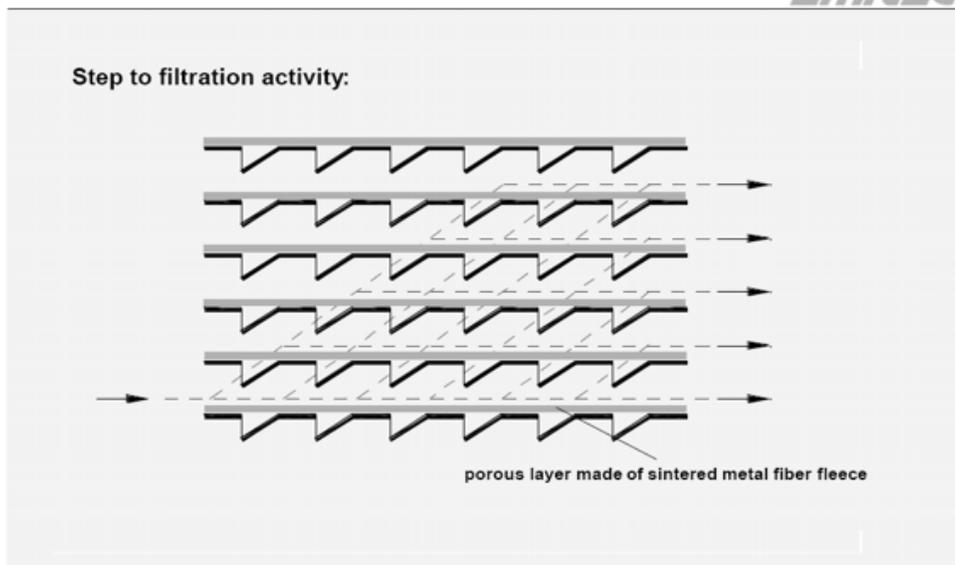
Die Versuche mit dem Einsatz der Abscheidestrukturen am Motorenprüfstand haben gezeigt, dass die ausserordentlich hohe Russproduktion des verwendeten Dieselmotors in Kombination mit der fehlenden Möglichkeit einer fortlaufenden Regeneration nur punktuelle Aussagen über die Effizienz der Strukturen erlauben. Ausserdem besitzen die uns zur Verfügung gestellten Strukturen eine geringe Russaufnahmekapazität, da in diesen keine zusätzliche filtrierende Schicht eingebaut ist (Abb. 7-10). Diese Schicht scheint allerdings für derartige Untersuchungen unverzichtbar, da ansonsten die Aufnahmekapazität zu klein ist, um realistische Messungen der Abscheideeffizienzen zu ermöglichen. So haben die gravimetrischen Untersuchungen der verwendeten PM-Kat-Strukturen eine Russaufnahmekapazität von lediglich 1.1 g Russ bei einem Filtervolumen von 150 cm³ ergeben.

EMITEC



Schematic Gas Flow

EMITEC



Porous Flat Foils

Abb. 7-10. Poröse Metallfaserschichten als filtrierendes Mittel zur Erhöhung der Russaufnahmekapazität der Abscheidestrukturen. Nachdruck aus [97].

8

Neutronenradiographie an Russabscheidestrukturen

8.1. Einführung

Neutronentransmissionsradiographie (NR) basiert darauf, dass Strahlung beim Passieren von Materie nach einem exponentiellen Gesetz geschwächt wird. Da die verschiedenen Materialien ein unterschiedliches Schwächungsverhalten beim Durchdringen von Neutronen zeigen, kann der Neutronenstrahl als Informationsträger über Zusammensetzung und Struktur interpretiert werden.

Der grundsätzliche Aufbau einer Neutronenradiographie-Anordnung ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

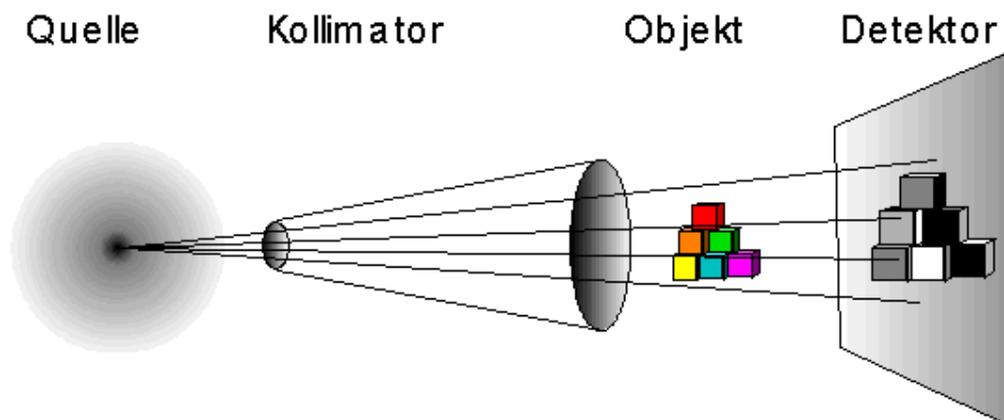


Abb. 8-1. Schematische Anordnung eines NR-Versuchs

Die Neutronen liefernde Quelle kann entweder ein Kernreaktor, das Target, auf das ein Protonenstrahl auftritt (wie die Spallations-Neutronenquelle am Paul Scherrer Institut) oder ein radioaktives Isotop sein (z.B. Californium).

Der Kollimator ist eine Anordnung zur Gestaltung der Strahlqualität, die sowohl die geometrischen Eigenschaften als auch das Energiespektrum und den Gammaanteil des Strahls bestimmen, indem geeignete Filter eingebaut werden.

Der Strahl durchdringt (mehr oder weniger) das Objekt und wird durch einen ebenen, ortauflösenden Neutronendetektor erfasst, d.h. der Detektor registriert ein zweidimensionales Bild, welches die Projektion des Objektes in der Detektorebene darstellt.

Durch die Kombination von Bildern, die aus unterschiedlicher Perspektive aufgenommen werden lassen sich tomographische Rekonstruktionen erstellen. Wenn der Detektor in der Lage ist, sehr schnelle Bildfolgen aufzunehmen dann lassen sich mittels Neutronen auch dynamische Prozesse analysieren. Das ist das Gebiet der Echtzeit-Neutronenradiographie. Sehr verschiedene Detektorsysteme sind im Einsatz in der Neutronenradiographie: Kombinationen von Film und neutronenempfindlichen Konverterfolien, Kombinationen von Licht emittierenden Szintillatoren, neutronenempfindliche Imaging Plates, Kernspurfolien und seit kurzem auch Flächendetektoren, die auf amorphen Silizium basieren. Prinzipiell ist die NR empfindlich für alle Materialien, die eine starke Wechselwirkung mit Neutronen eingehen. Besonders interessant sind Materialkombinationen von schwach und stark neutronenschwächenden Materialien, da grosse Kontrastunterschiede auftreten.

Während Röntgenstrahlen besonders durch schwerere Metalle abgeschwächt werden, machen es die Neutronen möglich, leichtere Materialien, insbesondere wasserstoffhaltige kontrastreich abzubilden. So beträgt der Schwächungskoeffizient für thermische Neutronen für Kohlenstoff 0.56 cm^{-1} und für Wasserstoff 3.44 cm^{-1} , während dieser für Eisen bei 1.19 cm^{-1} liegt. Dies gibt Hoffnung, die Verteilung des Russes in Abscheidestrukturen mittels Neutronenradiographie zeit- und orts aufgelöst visualisieren und quantifizieren zu können.

8.2. Experimenteller Teil

8.2.1. Anlage für Neutronenradiographie

Der Neutronenstrahl wird an der SINQ-Neutronenquelle am Paul Scherrer Institut durch die Beschussung von einem Zircaloy-Spallationstarget mit einem Protonenstrahl aus dem 590 MeV-Zyklotronbeschleuniger erzeugt, der eine Intensität von ca. 1 mA aufweist. Die hochenergetischen Neutronen werden im mit Schwerwasser gefüllten Moderator tank gebremst. Die für die Untersuchungen verwendeten Neutronenstrahlen werden durch die in den Moderator tank eingeführten Kanäle in die Messkammer geleitet. Der schematische Aufbau der Anlage ist in der Abb. 8-2 dargestellt. Die weiteren detaillierten Informationen sind in der Publikation von E. Lehmann et al. enthalten [98].

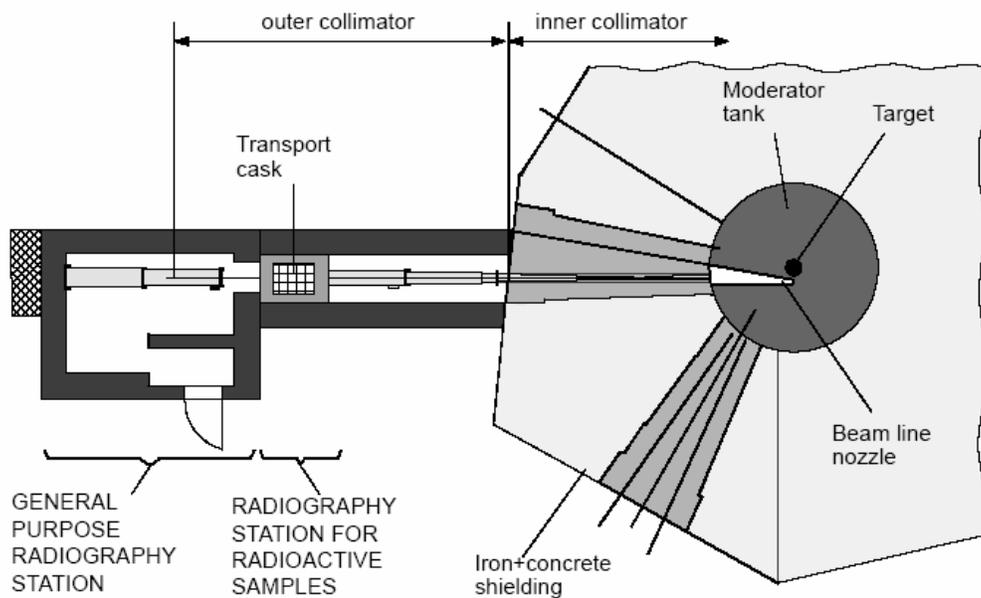


Abb. 8-2. Aufbau der Anlage für NR-Untersuchungen am PSI. Nachdruck aus [99].

Für die Erfassung der Messdaten wurde ein Chip von Andor DV434 mit einer Auflösung von 1024×1024 Pixel verwendet. Es wurden ein ^6Li dotierter Szintillator von Applied Scintillation Technologies und ein 50 mm Objektiv von Pentax eingesetzt. Die Anordnung des Detektierungssystems zeigt die Abb. 8-3.

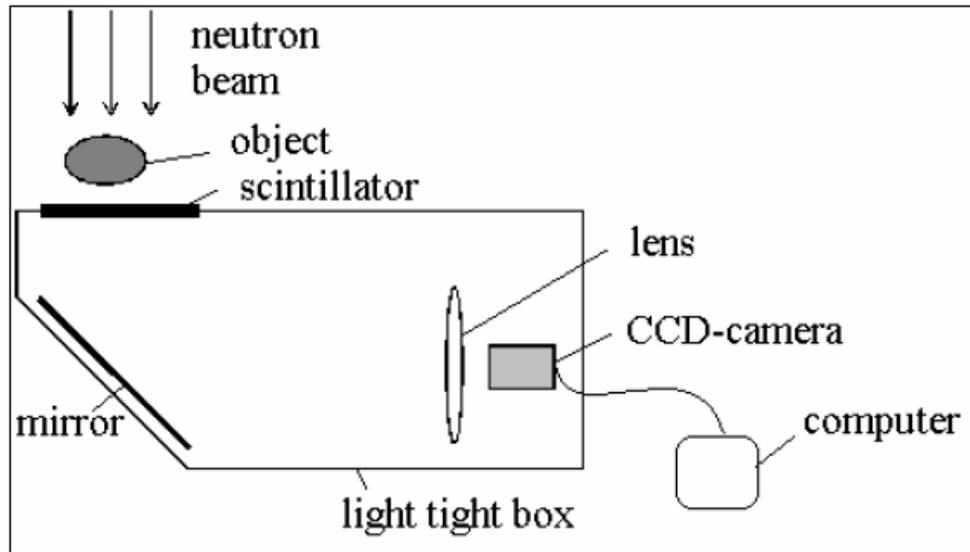


Abb. 8-3. Detektierungssystem basierend auf einer CCD-Kamera. Nachdruck aus [99].

8.2.2. Präparation von mit Kontrastmitteln versetztem Diesel

Da die Neutronenschwächungskoeffizienten von Kohlenstoff und Eisen ähnlich sind, liegt die Vermutung nahe, dass der Kontrast für die Echtzeitvisualisierung der Russbeladung nicht ausreichen würde. Deshalb sind Versuche vorgenommen worden, den Dieseltreibstoff für die Versuche mit Verbindungen zu versetzen, die stark Neutronen adsorbierende Elemente enthalten, die bei der Verbrennung in Form von Asche von Russpartikeln umschlossen werden und so als Kontrastverstärker bei neutronenradiographischen Untersuchungen dienen. Als solche Kontrastmittel werden öfters Bor-10- und Gadoliniumverbindungen verwendet (Schwächungskoeffizienten für thermische Neutronen 511.60 bzw. 1479.04 cm^{-1}) [100].

Es wurden folgende kommerziell erhältliche gadoliniumhaltige Verbindungen auf ihre Löslichkeit bzw. Dispersionsfähigkeit in Dieselöl getestet: Gadoliniumoktanoat

(Sigma-Aldrich, 98 %) und Gadoliniumoxid (in Nanopartikelform, Aldrich). Gadoliniumoxid-Nanopartikel wurden für den Versuch ausgewählt, da bekannt ist, dass Ceroxid-Nanopartikel in Diesel dispergiert und als Dieseladditiv verwendet werden. Das Experiment hat jedoch gezeigt, dass im Falle von Gadoliniumoxid keine stabile Dispersion zu erreichen ist und eine rasche Sedimentation von Partikeln beobachtet werden kann. Des Weiteren wurde vermutet, dass Gadoliniumoktanoat aufgrund dessen Lipophilität in Diesel löslich sein könnte. Dies konnte allerdings experimentell ebenfalls nicht bestätigt werden.

Nach einer Literaturrecherche wurde eine Präparationsmethode für Metalloleate gefunden [101]. Metalloleate sind aufgrund der deutlich längeren Kohlenwasserstoffketten noch lipophiler als Oktanoate. Für die Präparation wurden je 10 ml einer 1 M wässrigen Lösungen von Gadoliniumchlorid (Sigma-Aldrich, 99.9 %) und Natriumoleat (Sigma-Aldrich, 80 %) gemischt. Das resultierende Fällungsprodukt wurde abfiltriert, dreimal mit Wasser gewaschen und 24 h in einem Exsikkator getrocknet. 0.1 g des so präparierten Gadoliniumoleats konnten in 10 g Diesel gelöst werden. Es wurde allerdings festgestellt, dass bereits innerhalb weniger Sekunden eine Hydrolysereaktion mit dem in der Umgebungsluft enthaltenem Wasser einsetzt, was dazu führte, dass im Diesel unlösliches Gadoliniumhydroxid ausfiel.

Als Alternative wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, ^{10}B -angereicherte Verbindungen zu benutzen. Es wurde festgestellt, dass das bei Aldrich erhältliche ^{10}B -Tributylborat eine homogene Mischung mit Diesel bildet, die wesentlich stabiler ist, als die Gadoliniumoleat-Lösung. Erst nach 5 h konnte eine Sedimentation festgestellt werden, die auf die Hydrolyse von Tributylborat zu Butylalkohol und Borsäure hindeutet.

8.3. Ergebnisse und Diskussion

Der Vergleich der photographischer mit den neutronradiographischen Aufnahmen der PM-Kat-Struktur ist in der Abb. 8-4 zu sehen. Auf dem Neutronenbild ist die Wickelstruktur der Kanäle zu erkennen.

a



b

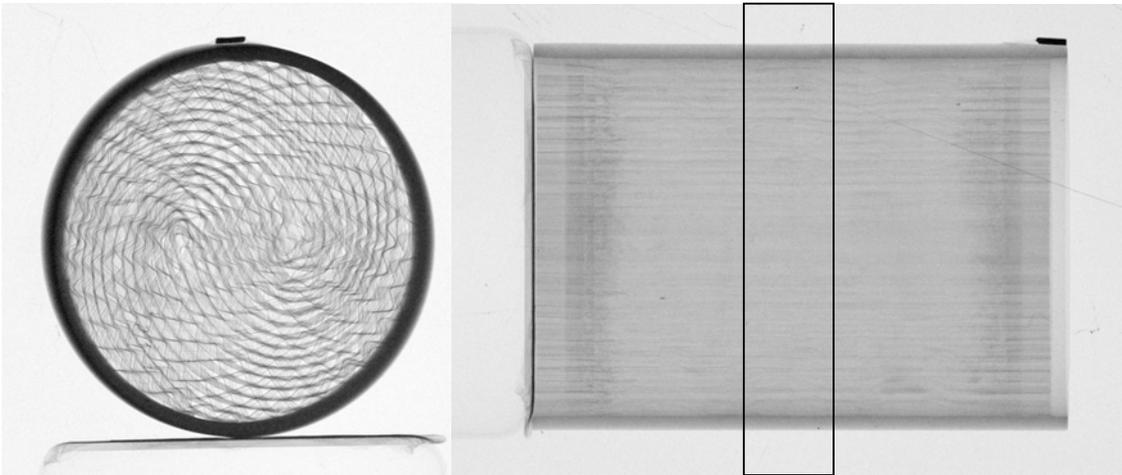


Abb. 8-4. PM-Kat-Russabscheidestruktur: äussere Ansicht (**a**) und Neutronenbild in zwei Projektionen (**b**).

Es wurden zunächst Neutronenbilder der unbeladenen Filterstruktur aufgenommen und die Struktur anschliessend 1 h im Abgasstrang des Dieselmotors platziert, was zu einer Beladung mit 1.1 g Russ führte (gravimetrisch bestimmt). Danach wurden Neutronenbilder der beladenen Struktur in der gleichen Messanordnung aufgenommen. Der Vergleich der Messdaten für die Struktur vor und nach der Beladung ist nachfolgend abgebildet.

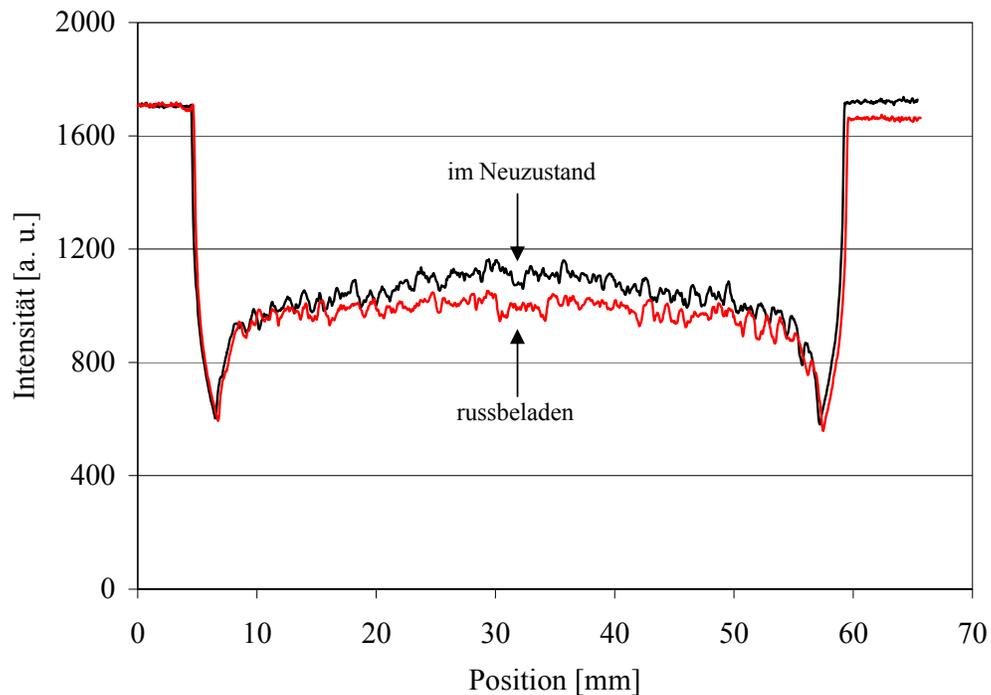


Abb. 8-5. Vergleich der NR-Signale der unbeladenen und der mit 1.1 g Russ beladenen PM-Kat-Struktur (Blickfeld der Kamera durch das Rechteck in Abb. 8-4b markiert).

Zusätzlich wurden die Strahlintensitäten in Abschwächungskoeffizienten umgerechnet und der Beitrag des Russanteils aus den Messdaten der beladenen Struktur extrahiert.

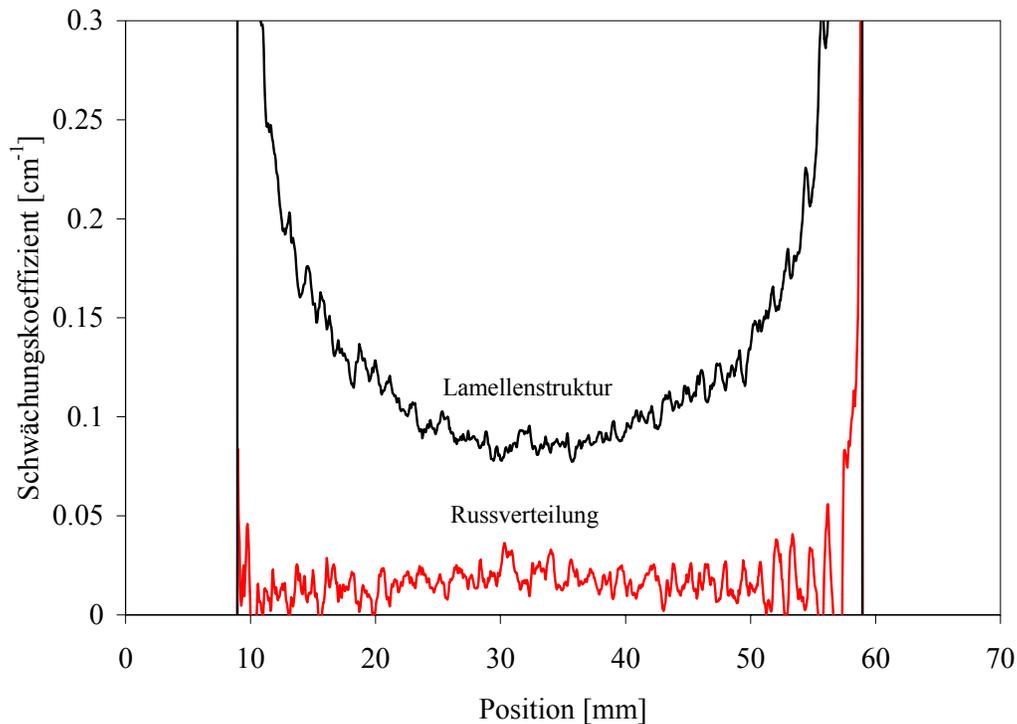


Abb. 8-6. Die Zuordnung des Neutronenabschwächungskoeffizients zur Struktur des Filters und dem darin enthaltenen Russ.

Es ist erkennbar, dass die Russverteilung der Trägerstruktur folgt, wobei der Unterschied in der Absorption zwischen beladener und unbeladener Struktur bei der vorliegenden Russbelastung (ca. 1 g) gering und das Rauschen entsprechend gross ist.

Es sollte untersucht werden, wie sich die Struktur verändert, wenn diese einer Regeneration unterzogen wird. Für die vollständige nichtkatalytische Oxidation des Russes ist eine Temperatur von ca. 650 °C notwendig, weshalb die russbeladene PM-Kat-Struktur für 2 h bei 650 °C in einem Luftstrom behandelt wurde. Die gravimetrische Untersuchung zeigte, dass dieser Regenerationsvorgang zu einem kompletten Abbrand des Russes führte. Das Neutronenbild der Struktur nach der Regeneration wurde mit dem vor der Russbelastung verglichen (Abb. 8-7).

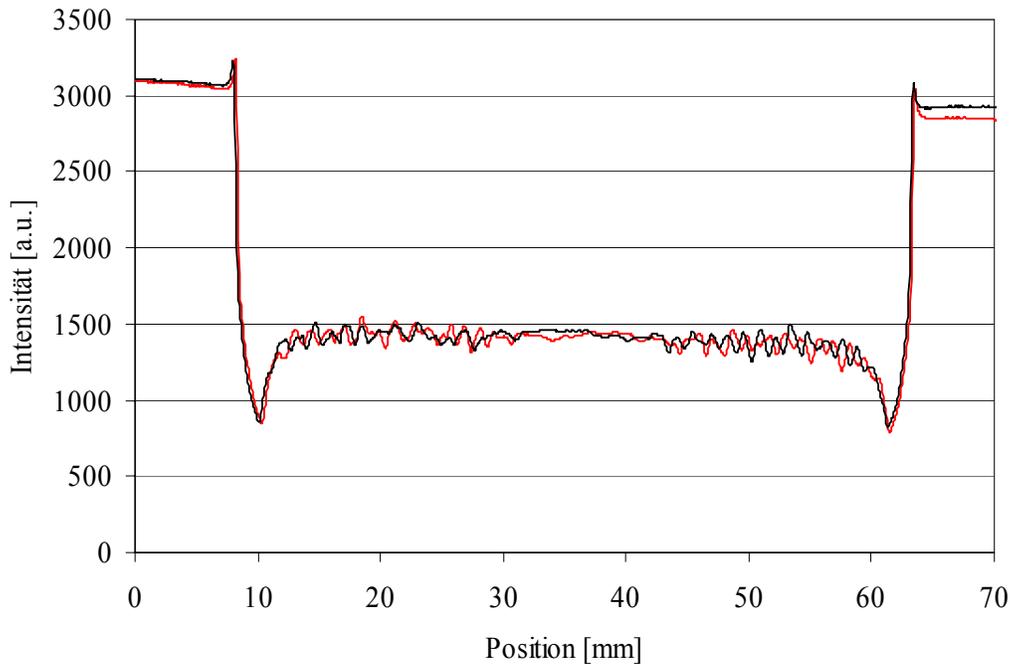


Abb. 8-7. Vergleich der ursprünglichen Struktur des Filters mit dieser nach 1 h Russbeladung und 2 h Regeneration mit Luft bei 650 °C.

Der Vergleich der Intensitätenspektren zeigt, dass die Regeneration strukturelle Änderungen nach sich zieht. Der thermische Stress mit der nachfolgenden Abkühlung führt dazu, dass die relativen Positionen der Lamellen sich ändern, so dass keine Referenzierung mehr möglich ist. Für eine realistische Messung der Russverteilung ist deshalb ein *in situ* Experiment notwendig. Dabei können sowohl die Verteilung der Partikel im Laufe der Abscheidung, als auch die strukturellen Änderungen des Filters registriert werden.

Um den Einfluss der Kontrastmittel auf die Neutronenschwächung des Diesels zu bestimmen, wurde die 1.0 %-ige Lösung von $\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_3$ in einen 0.5 mm Glasspalt eingefüllt und in Bezug auf die Neutronenabsorptionseigenschaften mit reinem Dieselöl verglichen (Abb. 8-8). Die Quantifizierung der Neutronenbilder ergab eine um ca. 8 % verbesserte Neutronenabsorption für die gadoliniumhaltige Lösung. Diese Änderung ist allerdings nicht ausreichend, um den Kontrast in den Abbildungen der PM-Kat-Strukturen merklich zu verbessern. Die Konzentration von Gadolinium im Russ ist zwar wesentlich höher sein als im Diesel, da der Gadoliniumprecursor

quantitativ zum Oxid verbrennt, während der Dieselmotorkraftstoff nur zu einem kleinen Teil zu Russ wird. Da die Russschichtdicken aber gering sind und die effektive Gadoliniumkonzentration im Diesel infolge der Hydrolyseprozesses deutlich tiefer als die angestrebten 1.0 wt. %, reicht dies immer noch nicht aus für einen genügenden Kontrastunterschied.

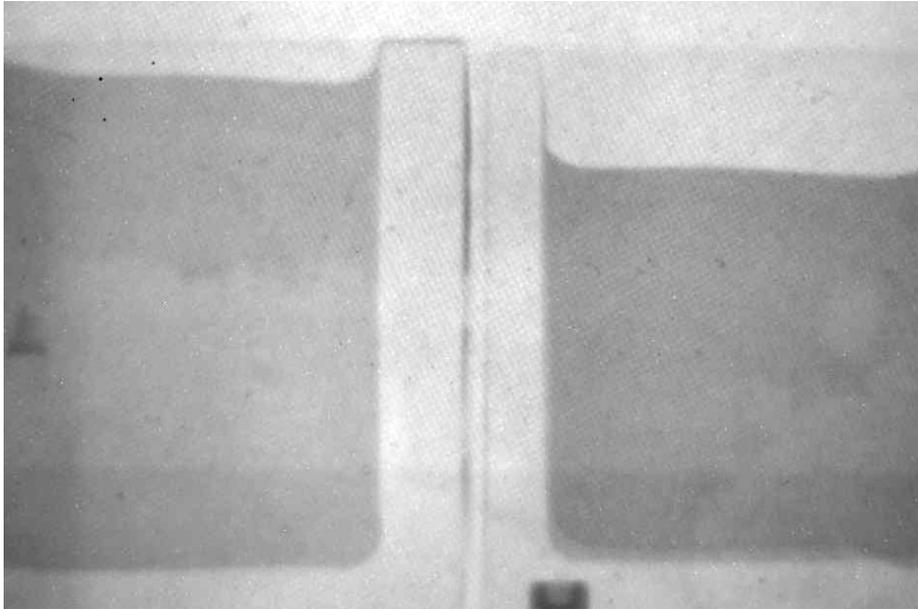


Abb. 8-8. Neutronenbilder des reinen Diesels (links) und des mit 0.1 wt. % Gd versetzten Diesels (rechts).

Einen deutlich stärkeren Kontrastunterschied kann man bei der Verwendung von ^{10}B -Tributylborats erwarten. Dieser Vergleich steht allerdings noch aus und wird zusammen mit den geplanten *in situ* Versuchen in den Nachfolgeprojekten bearbeitet werden.

8.4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Es ist die Möglichkeit aufgezeigt worden, die Russverteilung in komplexen Abscheidestrukturen mittels Neutronenradiographie zerstörungsfrei zu visualisieren. Wegen des geringen Unterschieds in den Neutronenabsorptionskoeffizienten des Russes und des Filtermaterials ist die Verwendung von Kontrastmitteln sinnvoll, die in Diesel aufgelöst werden und bei der Verbrennung in Form von Asche in die Russpartikel gelangen. Gadoliniumhaltige Substanzen sind für diesen Zweck wegen der hohen Hydrophilie des Gadoliniums wenig geeignet. Gadoliniumoleat ist zwar in Diesel löslich, reagiert aber rapid mit der Feuchtigkeit der Umgebungsluft. Viel versprechend sind in dieser Hinsicht die ^{10}B -Verbindungen, deren die Hydrolyse deutlich langsamer abläuft. Die Experimente, die die Vorteile der Verwendung von Kontraststoffen bestätigen sollen, konnten in Rahmen dieser Doktorarbeit infolge einer langfristigen Ausserbetriebnahme der Neutronenquelle nicht mehr durchgeführt werden.

Ausblick

Im Laufe der Arbeit wurde festgestellt, dass Mangan-Cer-Mischoxid ein hochaktiver Katalysator für die NO_2 -unterstützte Oxidation von Dieselmotorenabgas ist. Die Schwefelempfindlichkeit des Katalysators beschränkt dessen möglichen Anwendungsbereich allerdings auf schwefelfreies Abgas. Dies kann entweder durch die Verwendung synthetischen schwefelfreien Treibstoffs oder die Vorschaltung eines deSO_x -Katalysators vor dem Russoxidationssystem erreicht werden. Langzeitversuche unter realen Bedingungen im Dieselmotorenabgas sind notwendig, um die Stabilität des Katalysators zu untersuchen und mögliche Alterungsphänomene zu erörtern.

Als mögliches Material für die Verwendung in einem deSO_x -Katalysator bietet sich Manganoxid an. Dieses besitzt eine ausserordentlich hohe SO_2 -Speicherkapazität und eine hohe Diffusionsrate der gebildeten Sulfate in den Bulk. Da festgestellt wurde, dass die Bindung von Schwefeloxid an Manganoxid den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, muss besonders die Reaktion von SO_x mit dem Speichermaterial beschleunigt werden.

Der Einsatz kaliumdotierter Katalysatoren in Russoxidationssystemen würde erlauben, Russ mit Sauerstoff bei tiefen Temperaturen zu oxidieren, da Kalium die Mobilität des Katalysators erhöht. Für eine praktische Anwendung eines solchen Katalysators müssen alternative Präparationsmethoden in Betracht gezogen werden mit dem Ziel, die thermische und Wasserstabilität der Kaliumkomponente zu erhöhen.

Die Neutronenradiographie ist grundsätzlich geeignet, um die Russverteilung in den Abscheidestrukturen zu bestimmen. Das Verfahren muss allerdings bezüglich Kontrasts deutlich verbessert werden, bevor es standardmässig eingesetzt werden kann. So wird der Einsatz von ^{10}B -Verbindungen im Dieselmotorenabgas geplant, mit denen der Kontrast so weit erhöht werden kann, dass auch *in situ* Messungen der Russabscheidung möglich sein werden.

Literaturverzeichnis

- [1] J. P. A. Neeft, M. Makkee und J. A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* 47 (1996) 1.
- [2] G. C. Koltsakis und A. M. Stamatelos, *Prog. Energ. Combust.* 23 (1997) 1.
- [3] P. Zelenka, W. Cartellieri und P. Herzog, *Appl. Catal. B* 10 (1996) 3.
- [4] R. M. Heck und R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B* 221 (2001) 443.
- [5] S. Bhattacharyya und R. K. Das, *Int. J. Energ. Res.* 23 (1999) 351.
- [6] W. Rögner, in *Süddeutsche Zeitung*, 2002.
- [7] J. E. Hums, L. Hofmann, S. Liebsch, F. Säring und H. Zellbeck, in *Emission Control*, Dresden, 2002, 305.
- [8] M. Kleemann, *ETH Zurich*, 1999.
- [9] L. Montanaro, *Ceram. Int.* 25 (1999) 437.
- [10] G. Hüthwohl, B. Maurer und G. Zikoridse, in *3. Dresdner Motorenkolloquium*, Dresden, 1999, 129.
- [11] W. Polach und K.-H. Hägele, *SAE Paper* 845080 (1984).
- [12] C. Wadenpohl und F. Löffler, *Chem. Eng. Process.* 33 (1994) 371.
- [13] S. Müller, J. Conrads und W. Best, in *3. Dresdner Motorenkolloquium*, Dresden, 1999, 124.
- [14] C. van Gulijk, M. Makkee und J. A. Moulijn, in *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Vol. 16/17, Kluwer, Brussels (Belgium), 2000, 285.
- [15] J. H. Treiber, 2002.
- [16] www.emitec.de
- [17] www.kemira.com
- [18] A. Döring und E. Jacob, in *DE 199 34 932 A1*, MAN Nutzfahrzeuge AG, Deutschland, 1999.
- [19] A. Messerer, D. Rothe, U. Pöschl und R. Niessner, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 247.
- [20] J. P. A. Neeft, *Technical University Delft*, 1995.

- [21] B. A. A. L. van Setten, M. Makkee und J. A. Moulijn, *Catal. Rev.* 43 (2001) 489.
- [22] I. C. L. Leocadio, S. Braun und M. Schmal, *J. Catal.* 223 (2004) 114.
- [23] P. J. Goethel und R. T. Yang, *J. Catal.* 119 (1989) 201.
- [24] S. J. Jelles, M. Makkee und J. A. Moulijn, *Top. Catal.* 16/17 (2001) 269.
- [25] P. Zelenka, in *HdT-Seminar Strategien zur Minimierung der Partikelemission von Verbrennungsmotoren*, Haus der Technik, München, 2001.
- [26] S. L. Cook und P. J. Richards, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 2955.
- [27] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp und J. A. Moulijn, *J. Catal.* 179 (1998) 258.
- [28] B. R. Stanmore, J. F. Brilhac und P. Gilot, *Carbon* 39 (2001) 2247.
- [29] G. R. Chandler, B. J. Cooper, J. P. Harris, J. E. Thoss, A. Uusimäki, A. P. Walker und J. P. Warren, *SAE Paper* 2000-01-0188 (2000).
- [30] P. Hawker, N. Myers, G. Hüthwohl, H. T. Vogel, B. Bates, L. Magnusson und P. Bronnenberg, *SAE Paper* 970182 (1997).
- [31] B. J. Cooper, H. J. Jung und J. E. Thoss, in *US 4,902,487*, Johnson Matthey, Inc., U.S.A., 1988.
- [32] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, Z. Zhao und S. Kushiya, *Appl. Catal. B* 18 (1998) L183.
- [33] A. Setiabudi, M. Makkee und J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 50 (2004) 185.
- [34] F. Kapteijn, A. J. C. Mierop, G. Abbel und J. A. Moulijn, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 16 (1984)
- [35] W. Weisweiler, K. Hizbullah und S. Kureti, *Chem. Eng. Technol.* 25 (2002) 140.
- [36] N. Nejar, G.-C. J.M., C. Salinas-Martínez de Lecea und M. J. Illán-Gómez, *Catal. Comm.* 6 (2005) 263.
- [37] Y. Teraoka, W. Shangguan und S. Kagawa, *Res. Chem. Intermediat.* 26 (2000) 201.
- [38] W. Weisweiler, K. Hizbullah und S. Kureti, *Chem.-Ing.-Tech.* 73 (2001) 557.
- [39] Y. Teraoka und S. Kagawa, *Catal. Surv. Jpn.* 2 (1998) 155.
- [40] K. Hizbullah, S. Kureti und W. Weisweiler, *Catal. Today* 93-95 (2004) 839.
- [41] M. Makkee, H. C. Krijnsen, S. S. Bertin, H. P. A. Calis, C. M. van den Bleek und J. A. Moulijn, *Catal. Today* 75 (2002) 459.

- [42] A. Setiabudi, B. A. A. L. van Setten, M. Makkee und J. A. Moulijn, Appl. Catal. B 35 (2002) 159.
- [43] A. L. Carrascull, I. D. Lick, E. N. Ponzi und M. I. Ponzi, Catal. Comm. 4 (2003) 124.
- [44] V. E. Genc, F. E. Altay und D. Uner, Catal. Today 105 (2005) 537.
- [45] E. Kapsch und A. Rager, Internet J. Vib. Spectrosc. 5 (2004)
- [46] A. P. Walker, Top. Catal. 28 (2004) 165.
- [47] B. A. A. L. van Setten, J. M. Schouten, M. Makkee und J. A. Moulijn, Appl. Catal. B 28 (2000) 253.
- [48] I. M. Pearson, H. Ryn, W. C. Wong und K. Nobe, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22 (1983) 381.
- [49] J.-D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer und A. Baiker, J. Catal. 181 (1999) 223.
- [50] Y. Teraoka, K. Kanada und S. Kagawa, Appl. Catal. B 34 (2001) 73.
- [51] S.-S. Hong und G.-D. Lee, Catal. Today 63 (2000) 397.
- [52] J. F. Lamonier, N. Sergent, J. Matta und A. Aboukaïs, J. Therm. Anal. Calorim. 66 (2001) 645.
- [53] V. G. Milt, C. A. Querini, E. E. Miró und M. A. Ulla, J. Catal. 220 (2003) 424.
- [54] A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee und J. A. Moulijn, Appl. Catal. B 51 (2004) 9.
- [55] D. Weng, H. Zhao, X. Wu, L. Xu und M. Shen, Mater. Sci. Eng. A361 (2003) 173.
- [56] D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev und M. V. Abrashev, Appl. Catal. A 209 (2001) 291.
- [57] J. Despres, ETH Zürich, 2002.
- [58] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, E. Ryuji, S. Liu, T. Nanba und S. Kushiya, Appl. Catal. B 26 (2000) 17.
- [59] A. L. Carrascull, M. I. Ponzi und E. N. Ponzi, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 692.
- [60] R. Jiménez, X. Garcia, C. Cellier, P. Ruiz und A. L. Gordon, Appl. Catal. A 297 (2006) 125.

- [61] V. G. Milt, M. L. Pissarello, E. E. Miró und C. A. Querini, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 397.
- [62] W.-D. Mross, *Catal. Rev.* 25 (1983) 591.
- [63] S. Golunski, R. R. Rajaram, N. Hodge, G. J. Hutchings und C. J. Kiely, *Catal. Today* 72 (2002) 107.
- [64] E. Jacob and D. Rothe, in 24. Internationales Wiener Motorensymposium, 2003.
- [65] S. Liu, A. Obuchi, J. Uchisawa, T. Nanba und S. Kushiya, *Appl. Catal. B* 37 (2002) 309.
- [66] L. Pesant, J. Matta, F. Garin, M.-J. Ledoux, P. Bernhardt, C. Pham und C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A* 266 (2004) 21.
- [67] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, S. Wang, T. Nanba und A. Ohi, *Appl. Catal. B* 43 (2003) 117.
- [68] J. Oi-Uchisawa, S. Wang, T. Nanba, A. Ohi und A. Obuchi, *Appl. Catal. B* 44 (2003) 207.
- [69] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi und T. Kijima, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3158.
- [70] J. P. A. Neeft, T. X. Nijhus, E. Smakman, M. Makkee und J. A. Moulijn, *Fuel* 76 (1997) 1129.
- [71] U. Kirchner, V. Scheer und R. Vogt, *J. Phys. Chem.* 104 (2000) 8908.
- [72] M. S. Salgado und M. J. Rossi, *Int. J. Chem. Kinet.* 34 (2002) 620.
- [73] F. Rohr, S. D. Peter, E. Lox, M. Kogel, A. Sassi, L. Juste, C. Rigau, G. Belot, P. Gélín und M. Primet, *Appl. Catal. B* 56 (2004) 187.
- [74] D. James, E. Fourré, M. Ishii und M. Bowker, *Appl. Catal. B* 45 (2003) 147.
- [75] N. W. Cant und M. J. Patterson, *Catal. Today* 73 (2002) 271.
- [76] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson und M. Skoglundh, *Catal. Lett.* 66 (2000) 71.
- [77] J. Twu, C. J. Chuang, K. I. Chang, C. H. Yang und K. H. Chen, *Appl. Catal. B* 12 (1997) 309.
- [78] R. Flouty, E. Abi-Aad, S. Siffert und A. Aboukaïs, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 145.
- [79] J. P. A. Neeft, M. Makkee und J. A. Moulijn, *Chem. Eng. J.* 64 (1996) 295.
- [80] S. J. Jelles, B. A. A. L. van Setten, M. Makkee und J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 21 (1999) 35.

- [81] B. A. A. L. van Setten, C. van Gulijk, M. Makkee, J. A. Moulijn, G. Huethwohl und C. Kohberg, *Top. Catal.* 16 (2001) 275.
- [82] G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, A. Donato, M. G. Musolino und R. Pietrapaolo, *Appl. Catal. B* 42 (2003) 381.
- [83] D. Uner, M. K. Demirkol und B. Dernaika, *Appl. Catal. B* 61 (2005) 334.
- [84] M. L. Pisarello, M. A. Milt, M. A. Peralta, C. A. Querini und E. E. Miró, *Catal. Today* 75 (2002) 465.
- [85] H. L. Fang, J. C. Wang, R. C. Yu, C. Z. Wan und K. Howden, SAE Paper 2003-01-3245 (2003)
- [86] C. M. Ingersoll, D. E. Roland, A. M. Kacuba, C. L. Wilkinson und J. M. Berty, *Environ. Prog.* 22 (2003) 199.
- [87] O. H. Bailey, D. Dou und M. Molinier, SAE Paper 2000-01-1205 (2000).
- [88] P. Engström, A. Amberntsson, M. Skoglundh, E. Fridell und G. Smedler, *Appl. Catal. B* 22 (1999) L241.
- [89] J. A. Wang, L. F. Chen, R. Limas-Ballesteros, A. Montoya und J. M. Dominguez, *J. Mol. Catal. A - Chem.* 194 (2003) 181.
- [90] L. Limousy, H. Mahzoul, J. F. Brillhac, P. Gilot, F. Garin und G. Maire, *Appl. Catal. B* 42 (2003) 237.
- [91] H. Mahzoul, L. Limousy, J. F. Brillhac und P. Gilot, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 56 (2000) 179.
- [92] R. Ukropec und J. R. H. Ross, in 13th International Congress on Catalysis, Paris, 2004.
- [93] G. E. Arena und G. Centi, in 4th International Conference on Environmental Catalysis, Heidelberg, 2005.
- [94] M. Koebel und M. Elsener, *Gefahrst. Reinhalt. L.* 57 (1997) 193.
- [95] D. Ko, P. Maggard, J. Pless und K. R. Poepelmeier, Northwestern University, Evanston IL, 2002.
- [96] R. J. Farrauto und K. E. Voss, *Appl. Catal. B* 10 (1996) 29.
- [97] Emitec, Mixing Section for Monolithic Metal Honeycomb Substrates, 2002.
- [98] E. H. Lehmann, H. Pleinert und L. Wiezel, *Nucl. Instrum. Meth. A* 377 (1996) 11.

- [99] E. H. Lehmann, in 18th Summer School on Neutron Scattering, World Scientific Publishing Co. Ltd, Zuoz, 2000.
- [100] M. Zawisky, M. Bastürk, R. Derntl, F. Dubus, E. Lehmann und P. Vontobel, Appl. Radiat. Isotopes 61 (2004) 517–523.
- [101] M. Ratoi, C. Bovington und H. Spikes, Tribol. Lett. 14 (2003) 33.

Publikationsliste

Die nachfolgende Liste umfasst die bisherigen aus der Doktorarbeit hervorgegangenen Publikationen.

[1] K. Tikhomirov, O. Kröcher, M. Elsener und A. Wokaun, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ for the low-temperature oxidation of diesel soot, *Appl. Catal. B.* 64 (2006) 72 (Kapitel 4).

[2] K. Tikhomirov, O. Kröcher und A. Wokaun, Influence of potassium doping on the activity and the sulfur poisoning resistance of soot oxidation catalysts, *Catal. Lett.*, in press (Kapitel 5).

[3] K. Tikhomirov, O. Kröcher, M. Elsener, M. Widmer und A. Wokaun, Manganese based materials for diesel exhaust SO_2 traps, *Appl. Catal. B.*, in press (Kapitel 6).

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name Tikhomirov, Kirill

Geburtsdatum 26. Januar 1981

Nationalität Russland

AUSBILDUNG

1996–2000 B. Sc. in Ökologie und Umweltchemie
an der Universität Novosibirsk, Russland

2000–2002 M. Sc. in Chemie
an der Universität Novosibirsk, Russland
Durchführung der Diplomarbeit am Institut für
physikalische Chemie der Universität Basel

2002–2006 Promotionsstudium an der ETH Zürich
Durchführung der Doktorarbeit am Paul Scherrer Institut

