

Masterarbeit

Katalytische Kohlenstoffmonoxidoxidation in Stahlwerksabgasen

Vorgelegt von:
Andreas Krammer
m01135170

Betreuer/Gutachter:
Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Weiß

Leoben, 10.11.2017

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit/Bachelorarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

DANKSAGUNG

Mein größter Dank gilt dem für mich wichtigsten Menschen, Ina Stacher. Sie hat mich nicht nur bei dieser Arbeit außerordentlich unterstützt, sondern den gesamten Weg des Studiums für mich zu einer großartigen Zeit gemacht.

Ich danke meinen Eltern, Gerald und Regina, deren Einsatz die Grundlage meines Studiums und das meiner vier Geschwister bildete. Auch diesen bin ich außerordentlich dankbar für deren Rückhalt. Meiner Schwester Caroline danke ich speziell für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Besonders möchte ich den Leobener Freunden rund um Matt & Milli Stöckl, Martin Peham, Laurenz Zajic, Tobi Hangler, Max Föger, Ferdl Klezel und Leopold Rechberger danken. Von Beginn des Studiums an waren diese Kommilitonen eine wichtige Stütze, lieferten mit ihren Standpunkten ausreichend Stoff für prägende Diskussionen und sorgten zudem für die notwendige Ausgelassenheit.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei dem Betreuer dieser Arbeit und allen Kollegen des Instituts für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes für das stets offene Ohr und die tatkräftige Unterstützung während meiner Masterarbeit.

Kurzfassung

Katalytische Kohlenstoffmonoxidoxidation in Stahlwerksabgasen

In der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid im Abgassystem von Sinteranlagen liegt hohes Energie- und Ressourceneinsparungspotential. Herausfordernde Prozessparameter des Sinterabgases (110 ppm SO₂; 6,7 % H₂O; 260 °C) erfordern besondere Stabilitätseigenschaften für Oxidationskatalysatoren. Der Beitrag dieser Arbeit ist die Untersuchung der CO-Oxidationsaktivität des Perowskit-Oxids LaCoO₃ in Kombination mit ZrO₂-Support. Der Aktivstoff LaCoO₃ weist unter klassischen Bedingungen ähnlich gute Oxidationseigenschaften wie konventionelle Pt-Katalysatoren auf (> 80 % CO-Umsatz bei 260 °C; 10 lmin⁻¹g⁻¹). ZrO₂ als Support bewirkt durch sehr feine Verteilung noch bessere Aktivität. In Versuchsphase 1 wurde zunächst die Aktivität ohne SO₂ analysiert (1,1 % CO^{tr}; 14,1 % O₂^{tr}; 84,8 % N₂^{tr}; 0 - 1,25 % H₂O). Für LaCoO₃/ZrO₂ (Kalzinierung bei 700 °C) konnte bei 260 °C über 90 % CO-Umsatz erzielt werden (GHSV = 1543 h⁻¹). Auf Basis dieser vielversprechenden Ergebnisse, wurde in Versuchsphase 2 der Einfluss von SO₂ untersucht (150 ppm SO₂; 1,13 % H₂O; 1,0 % CO; 1,5 % CO₂; 12,8 % O₂; 83,5 % N₂). In ersten Versuchen konnte trotz SO₂ für LaCoO₃/ZrO₂ erhebliche Aktivität festgestellt werden (75 % CO-Umsatz bei 260 °C, GHSV = 1543 h⁻¹). Nach Durchlaufen instationärer Versuchsbedingungen, z.B. in Folge von Temperaturschwankungen, war jedoch für alle untersuchten Katalysatoren vollständige Deaktivierung die Folge der SO₂/H₂O Exposition. Neben einzelnen Hinweisen auf Schwefelstabilität, decken sich diese Resultate mit der überwiegenden Mehrheit der Forschungsergebnisse, die bei höheren Temperaturen (> 300 °C) auf SO₂-Chemisorption auf LaCoO₃ sowie Co₃O₄ hindeuten. Katalysatordeaktivierung ist, wie auch bei dem System Pt/TiO₂, vermutlich auf H₂SO₄-Bildung zurückzuführen. Die Kondensation von H₂SO₄ hängt maßgeblich mit der Porengrößenverteilung der Oberfläche zusammen. Letztlich konnte langfristige SO₂-Stabilität für LaCoO₃ an der Laborversuchsanordnung ohne zwischengeschaltete Reaktivierung durch Waschschriffe zur Schwefelsäureentfernung nicht eindeutig festgestellt werden. Trotzdem bietet die Gruppe der Perowskit-Oxide ein großes Pool an Eigenschaften, um schwefelstabile Aktivstoffe zu finden. Demgegenüber stellen vielfältige Deaktivierungsmechanismen interessante Herausforderungen für weitere Forschungsarbeiten dar.

Abstract

Catalytic carbon monoxide oxidation of exhaust gases from steel industry

The carbon monoxide oxidation catalysis in sinter plant exhaust gas implies high potential resource and energy saving aspects. Challenging properties of sinter plant exhaust gas (110 ppm SO₂; 6,7 % H₂O; 260 °C) require catalysts with particular stability characteristics. For this purpose the perovskite-type oxide LaCoO₃ in combination with ZrO₂ support was examined in this study. The active component LaCoO₃ shows comparable activity to conventional Pt-based catalysts under common exhaust gas conditions (> 80 % CO turnover at 260 °C; 10 lmin⁻¹g⁻¹). Moreover, ZrO₂ support causes fine distribution of the active sites on the carrier. During test phase 1 the catalytic activity was analysed in the absence of SO₂ (1,1 % CO^{dry}; 14,1 % O₂^{dry}; 84,8 % N₂^{dry}; 0 - 1,25 % H₂O). For LaCoO₃/ZrO₂ (calcination at 700 °C) more than 90 % CO turnover at 260 °C could be achieved (GHSV = 1543 h⁻¹). Based on promising results, SO₂ influence was investigated within phase 2 (150 ppm SO₂; 1,13 % H₂O; 1,0 % CO; 1,5 % CO₂; 12,8 % O₂; 83,5 % N₂). Initially, high activity for LaCoO₃/ZrO₂ could be determined in spite of SO₂ presence (75 % CO turnover at 260 °C, GHSV = 1543 h⁻¹). After several test runs in instationary conditions, e.g. temperature variation, all examined catalysts were deactivated as a consequence of SO₂/H₂O exposition. These results correspond with most references found in literature, stating that deactivation is the consequence of SO₂ chemisorption on LaCoO₃ or Co₃O₄ at higher temperatures (> 300 °C). H₂SO₄ formation is expected to be responsible for catalyst deactivation in sinter plant exhaust conditions. Furthermore, H₂SO₄ condensation is influenced deeply by surface pore size distribution. Without intermediate removal of sulphuric acid by catalyst washing, long-term SO₂ stability could not be clearly determined. Manifold catalyst deactivation mechanisms in sinter plant conditions, as indicated in this work, outline challenges for further investigations. Perovskite-type oxides provide a large pool of properties, promising to find SO₂-stable catalysts.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
1.1 Problemstellung & Zielsetzung	4
1.2 Entstehung und Aufbereitung von Abgas aus Eisensinteranlagen	5
1.2.1 Abgasspezifikation	8
2 LITERATURERECHERCHE ZU AKTIVSTOFFEN UND WIRKUNGSWEISEN DER KATALYTISCHEN KOHLENSTOFFMONOXIDOXIDATION.....	9
2.1 Kohlenstoffmonoxid	9
2.2 Aufbau und Herstellung monolithischer Perowskit-Katalysatoren.....	9
2.2.1 Bauform	10
2.2.2 Verbund von Aktivphase und Support.....	11
2.3 Potentielle Aktivstoffe und deren Eigenschaften für die Kohlenstoffmonoxidoxidation	15
2.3.1 Metalle (Edelmetalle)	16
2.3.2 Metalloxide	19
2.4 Oxide der Perowskit-Struktur mit dem Hauptaugenmerk auf LaCoO_3	24
2.4.1 Zusammensetzung und Kristallographie	24
2.4.2 Aktivität	25
2.4.3 Adsorptions- und Reaktionsmechanismen	30
2.4.3.1 Reaktionsmechanismus der NO-Reduktion.....	32
2.4.4 Reaktionshemmung und Deaktivierung durch SO_2	32
2.5 Kobaltoxid - Co_3O_4	34
2.5.1 Aktivität	35
2.5.2 Oberflächenstrukturmodell.....	35
2.5.3 Adsorptions- und Reaktionsmechanismen	36
2.5.4 Reaktionshemmung und Deaktivierung.....	38
2.6 Deaktivierungsmechanismen durch Schwefeldioxid	39
2.7 Potentielle schwefeldioxidstabile Aktivstoffe	44
3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	47
3.1 Rahmenbedingungen und Resultat.....	47
3.2 Versuchsaufbau	49
3.3 Vorgehen	51
3.3.1 Vorversuche und Versuchsphasen	51

3.3.2	Typischer Versuchsablauf.....	53
3.4	Raumgeschwindigkeit.....	55
3.5	Die Position der Reaktionstemperaturmessung als Ursache für den hysteresartigen Kurvenverlauf des Umsatz-Temperatur-Diagramms	56
3.6	Überprüfung von möglichen Quereinflüssen auf die Temperaturmessung des Thermoelement TI-03	57
3.7	Katalysatorreaktivierung	57
3.8	Berechnung der abgeschiedenen Schwefeldioxidmenge	57
3.9	Messinstrumente und Anlagensteuerung.....	58
3.9.1	Gasanalytik.....	58
3.9.2	Temperaturmessung und Heizungssteuerung.....	59
3.9.3	Volumenstrommessung	59
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	60
4.1	Nullversuch	60
4.2	Verwendete Katalysatoren und Zusammenfassung der Prozessbedingungen der Versuche	60
4.3	Phase 1 - Untersuchung der katalytischen CO-Oxidation.....	62
4.3.1	Allgemeine Charakteristika der Umsatz-Temperatur-Kurven.....	62
4.3.2	Beschreibung des Hystereseverhaltens der Umsatz vs. Temperaturverläufe...64	
4.3.3	Feuchteinfluss.....	67
4.3.4	Prozessführung und möglicher Alterungseffekt	68
4.3.5	Volumenstromeinfluss.....	68
4.4	Phase 2 - Untersuchung der Schwefeldioxidstabilität	69
4.4.1	Allgemeine Charakteristika der Umsatz-Temperatur-Kurven.....	69
4.4.2	Schwierigkeiten der Steuerung der Schwefeldioxidkonzentration.....	70
4.4.3	SO ₂ -Abscheidung im Reaktor	71
4.4.4	Deaktivierung und Reaktivierung des Katalysators 3	71
4.4.5	Chemisorption von Schwefeldioxid	73
4.4.6	Bildung und Kondensation von Schwefelsäure	73
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	75
5.1	Charakterisierung der untersuchten Katalysatorproben	75
5.1.1	Katalysator 1.....	75
5.1.2	Katalysator 3.....	75
5.1.3	Katalysator 4.....	75
5.2	Ausblick	75
6	VERZEICHNISSE	77

6.1	Abkürzungsverzeichnis	82
6.2	Tabellen	84
6.3	Abbildungen	85
ANHANG	I

1 Einleitung

1.1 Problemstellung & Zielsetzung

Ein zentrales Element zur Erhaltung der Lebensqualität und zum Schutz der Ressourcen unseres Planeten ist die ständige Weiterentwicklung und Verbesserung bestehender Prozesse durch Industrie und Forschung, was ein Kernanliegen des industriellen Umweltschutzes ist. Die Optimierung des Energieverbrauchs von Stahlwerksprozessen, wie jener der Sinteranlage, ist eine Maßnahme die Emissionen reduziert und zugleich Kosten spart.

Durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators soll das im Abgas dieser Prozesse verbliebene Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert und die exotherme Reaktionswärme genutzt werden. Eine Bilanzbetrachtung der Stoff- und Energieflüsse im Sinterabgas - exemplarisch für die Sinteranlage Linz - zeigt, dass eine Oxidation von 50 % des im Sinterabgas enthaltenen Kohlenstoffmonoxids ausreicht, um 5 MW an thermischer Energie im Abgas freizusetzen (vgl. Anhang I). Das entspricht einer Hebung der Abgastemperatur von ca. 20 K für die erforderliche Nachwärmung des Abgasstromes vor Eintritt in die SCR-Anlage und einer entsprechenden Einsparung an Heizgas. Dabei besteht die Herausforderung darin, einen katalytisch aktiven Stoff zu finden, der sich neben einer guten Beschleunigungswirkung der Kohlenmonoxid-Oxidationsreaktion auch durch eine ausreichend gute Schwefeldioxidstabilität auszeichnet. Alle bisher eingesetzten Katalysatoren verloren nach kurzer Zeit ihre gewünschte katalytische Wirkung.

Ziel dieser Arbeit ist es, potentielle Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenmonoxid bei gleichzeitiger Schwefeldioxidstabilität hinsichtlich ihrer Applikation im Abgassystem einer Sinteranlage zu charakterisieren. Im Rahmen der Arbeit erfolgten Planung und Aufbau einer Versuchsanlage im Labormaßstab zur Untersuchung des Kohlenmonoxidumsatzverhaltens und der Schwefeldioxidstabilität potentieller katalytisch aktiver Substanzen, sowie die Durchführung und Auswertung von Screening-Versuchen.

In den folgenden Kapiteln werden zunächst einleitend die Entstehung der kohlenmonoxidhaltigen Abgase des Sinterprozesses kurz erklärt, der potentielle Nutzen des Einsatzes eines Oxidationskatalysators dargelegt und die Abgasparameter des zu behandelnden Abgases definiert. Zur Erörterung der theoretischen Grundlagen werden anschließend die Mechanismen der katalytischen Kohlenstoffmonoxidoxidation erläutert. Des Weiteren werden die Erkenntnisse zu den Mechanismen der Schwefeldioxiddeaktivierung aus der Literatur zusammengefasst, um Anhaltspunkte für die Interpretation der eigenen praktischen Ergebnisse zu gewinnen. Im Anschluss werden die Durchführung der Versuche sowie die dabei erhaltenen Ergebnisse genau beschrieben und diskutiert. Zuletzt wird in einem Ausblick dargelegt, welche Auswirkungen vom Einsatz der untersuchten Oxidationskatalysatoren ausgehen und welche fortlaufenden Schritte helfen können einen optimalen Oxidationskatalysator für den Sinterprozess zu finden.

1.2 Entstehung und Aufbereitung von Abgas aus Eisensinteranlagen

Die Sinteranlage dient der Erzeugung eines stückigen Hochofeneinsatzstoffes in der Form eines gebrochenen Sinterkuchens aus Feinerzen. Neben primären Erzen werden auch hütteninterne Kreislaufstoffe verarbeitet, um diese in den Hochofen rückzuführen. Die Sinteranlage ist nicht nur eine Anlage zur Schonung primärer Ressourcen, sondern ist zudem mit einer modernen Abluftaufbereitungsanlage ausgestattet. Nachfolgend soll erläutert werden, welche Prozessschritte in der Sinteranlage ablaufen, wie diese zur Bildung des Sinteranlagenabgases führen und wie das bestehende Abgasaufbereitungssystem funktioniert. Des Weiteren soll kurz auf das Energieoptimierungspotential durch Oxidation des Kohlenmonoxids im Abgas hingewiesen werden. Eine schematische Zeichnung der Anordnung und Funktion der Sinteranlage Linz zeigt Abbildung 1.

Die Einsatzmaterialien der Sinteranlage sind Mischerz, welches den Mischbetten entnommen wird, Kalksplitt zur Feinregelung der Basizität, Koksgrus sowie hütteninterne Kreislaufstoffe. Diese Einsatzstoffe werden zunächst über mehrere Zwischenbunker auf ein Sammelband aufgegeben. In der Mischtrommel werden diese zusammen mit Wasser und dem rückgeführten Feingut (< 5 mm) aus der Sintersiebung gemischt. In der anschließenden Rolliertrommel wird das Material rolliert und dann auf das Sinterband aufgegeben. Der ca. 50 Zentimeter dicke Kuchen wird mit der Zündhaube, bestehend aus mit Koksgas beschickten Deckenlinienbrennern, gezündet. Die nachfolgenden Saugkästen saugen Gas vertikal von oben nach unten durch den Sinterkuchen. Dadurch wandert die Brennfront ebenfalls vertikal durch den Sinterkuchen, der zusammenbackt (sintert), während das Festbett auf dem Wanderrost von der Zündhaube Richtung Abwurf befördert wird. Nach dem Sinterabwurf wird der fertig durchgebrannte Sinterkuchen mehrmals gesiebt und in einem Ringabsenk-Kühler gekühlt. [1, 2]

Das vom Großteil der Saugkästen abgesaugte Abgas wird zur Abgasbehandlungsanlage geführt. Ein Abgasteilstrom aus einem Teil der Saugkästen kann wahlweise rückgeführt werden. Das vom Hauptgasstrom abgezogene Gas wird zunächst durch einen kleineren Elektro-Filter (E-Filter) grob entstaubt. Dann wird der entstaubte Teilstrom mit einem Teil des heißen Abgases aus dem Kühler in einem statischen Mischer gemischt und über die Aufblashaube dem Sinterband rückgeführt. Der Richtung Abgasbehandlungsanlage geleitete Hauptabgasstrom wird zunächst in einem größeren E-Filter vorentstaubt und im Anschluss dem Abgasreinigungssystem zugeführt. [1, 2]

Die Abgasbehandlungsanlage mit der Bezeichnung MEROS (Maximized Emission Reduction of Sintering) stellt ein Beispiel eines modernen Abgasreinigungskonzeptes für Sinterabgas dar. Darin wird zunächst Aktivkohle eingedüst, um die im Abgasstrom enthaltenen Schwermetalle (insbesondere Quecksilber) und organischen Luftschadstoffe (insbesondere Dioxine), zu binden. Danach wird durch Einbringen von zerstäubtem Wasser in Zweistoffdüsen die Temperatur des Gases auf etwa 100 °C geregelt.

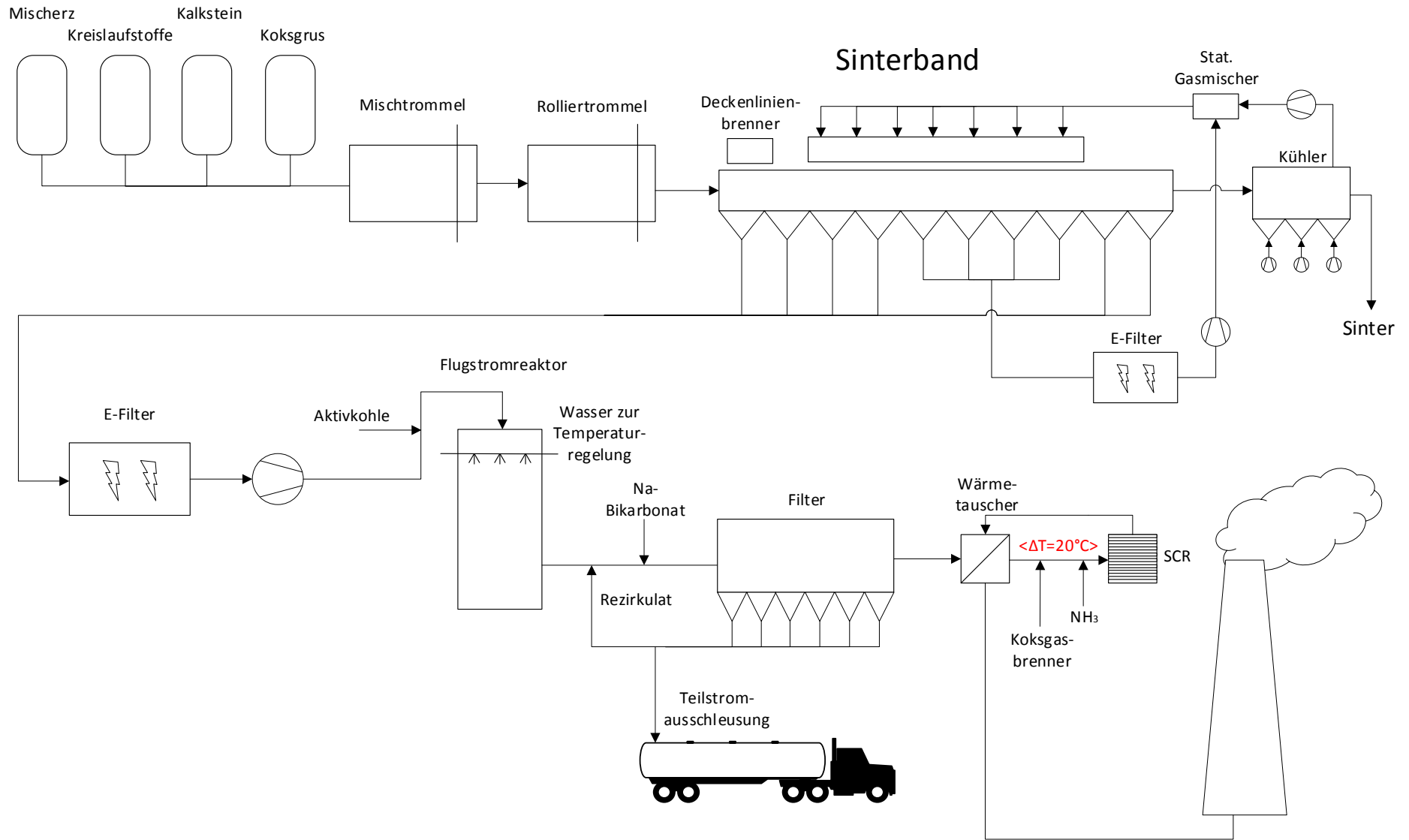


Abbildung 1: Schematische Zeichnung der Sinteranlage Linz (eigens erstellte Darstellung aus [1–3, 5])

Rezirkuliert und darauffolgend frisches Natriumbikarbonat wird zur Entschwefelung in den Gasstrom eingeblasen und das Gas im Anschluss in Gewebefiltern entstaubt. Die Rückführung eines Teilstroms des im Gewebefilter abgereinigten Feststoffs, des Rezirkulats, dient der besseren Ausnutzung des Entschwefelungsmittels. [2–4]

Nach der MEROS-Anlage folgt die Reduktion der im Abgas enthaltenen Stickoxide mithilfe einer Selective Catalytic Reduction (SCR). Aus [3] geht die Wärmebilanz der SCR in Verbindung mit dem vorgeschalteten Wärmetauscher für die Sinteranlage der voestalpine Stahl GmbH hervor. Diese SCR wird bei ca. 280 °C betrieben. Das nach der MEROS etwa 145 °C warme Gas wird deshalb zunächst mit dem entstickten Reingas über einen Plattenwärmetauscher auf ca. 260 °C aufgeheizt. Anschließend muss zur Kompensation der Verluste des Wärmetauschers die Abgastemperatur durch Koksgasbrenner um 20 bis 22 °C auf die in der SCR benötigten 280 °C erhöht werden. Bei 600.000 Nm³/h Abgas entsprechen diese Wärmeverluste einer thermischen Leistung von bis zu 5,2 MW. Im Sinterabgas vor der SCR sind etwa 1 % Kohlenmonoxid enthalten. Durch Oxidation von 50 % des im Abgas befindlichen Restkohlenmonoxids mithilfe eines Oxidationskatalysators, wäre eine Wärmeentwicklung zu erwarten, die einer thermischen Leistung von rund 10,5 MW entspricht. (Die diesen Überlegungen zugrundeliegenden Berechnungen sind im Anhang angeführt.) Damit wäre es leicht möglich die Verluste des Wärmetauschers auszugleichen. Das Reingas verlässt die Anlage nach dem Wärmetauscher über den Kamin mit etwa 170 °C. Die Prozessabfolge und die Abgastemperatur im Verlauf des Prozesses nach der MEROS-Anlage ist in Abbildung 2 nochmals verdeutlicht. Allerdings kann der Oxidationskatalysator (OxiKat) auch anders als in dieser Darstellung nach der SCR installiert werden. Zudem wird in Abbildung 2 erneut die erforderliche Temperaturanhebung von 260 auf 280 °C veranschaulicht. [2–4]

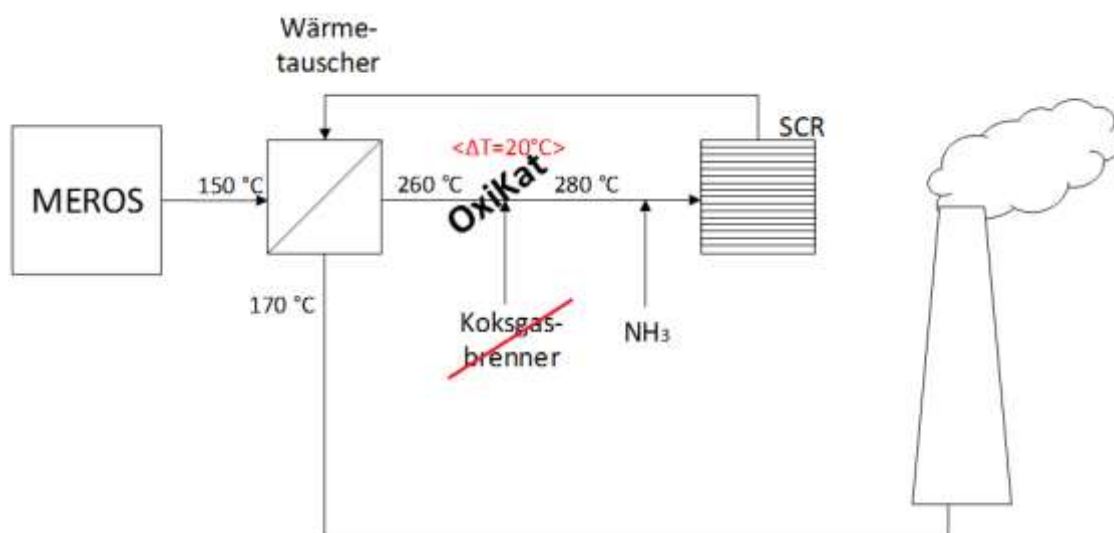


Abbildung 2: Prozessführung und Abgastemperaturen der Abgasaufbereitungsanlage im Bereich der SCR der Sinteranlage voestalpine Stahl GmbH (eigens erstellte schematische Darstellung)

1.2.1 Abgasspezifikation

Nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Parameter von Abgasströmen in denen ein Oxidationskatalysator prinzipiell eingesetzt werden könnte. Das Reaktionsgas für die im Rahmen der Arbeit beschriebenen soll die Eigenschaften von Sinteranlagenabgas widerspiegeln. Als Vergleichsbasis enthält Tabelle 1 auch Angaben zum Abgas des Kokereiheizsystems.

Tabelle 1: Abgaseigenschaften der Abgase aus Sinteranlage bzw. Kokereiheizsystems der voestalpine Stahl GmbH [6]

Abgasparameter	Abgas	
	Sinteranlage (Kamin)	Kokereiheizsystem ²⁾
Temperatur [°C]	260 ¹⁾	250
Druck [bar]	1	1
CO [Vol.-%]	1	0,1
CO ₂ [Vol.-%]	11	21,1
N ₂ [Vol.-%]	68,1	68,5
O ₂ [Vol.-%]	13,2	3,3
H ₂ O [Vol.-%]	6,7	7
SO ₂ [mg/Nm ³]	313,7	100
NO _x [mg/Nm ³]	90	423,8
Staub [mg/Nm ³]	1,6	-

1) Abgastemperatur vor der erforderlichen Temperaturerhöhung durch Koksgasbrenner für SCR-Betrieb [3]

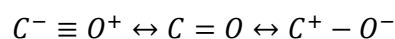
2) Es wird angenommen, dass das Abgas der Sammelleitung zu 90 % aus Gichtgasbetrieb und aus 10 % Koksgasbetrieb stammt. [6]

2 Literaturrecherche zu Aktivstoffen und Wirkungsweisen der katalytischen Kohlenstoffmonoxidoxidation

Im folgenden Kapitel werden die literaturbekannten Grundlagen zu Oxidationskatalysatoren für die Kohlenmonoxidoxidation beleuchtet. Zudem sollen bestehende Erkenntnisse zur SO₂-Deaktivierung erläutert werden. Dabei wird der Schwerpunkt auf die Gruppe der Perowskit-Oxide gelegt.

2.1 Kohlenstoffmonoxid

Kohlenmonoxid entsteht aufgrund unvollständiger Verbrennung, z.B. während des Versinterungsvorgangs am Sinterband, und gelangt so in das Abgas. Kohlenstoffmonoxid ist ein im besonderem Maße umweltschädliches Gas. Das farb- und geruchlose Gas wirkt auf Menschen und Tiere toxisch, da es sich stärker als Sauerstoff an das Hämoglobin im Blut bindet. So wird der Sauerstofftransport gehemmt bzw. unterbunden, was zu Sauerstoffunterversorgung führen kann. So werden zum Beispiel bereits 16000 ppm CO für eine Expositionsdauer von 5 Minuten beim Menschen als letale Dosis erachtet. [7] Zudem bewirkt es die Bildung von bodennahem Ozon. Aufgrund der schlechten Löslichkeit im Wasser sind Waschverfahren nicht geeignet, um CO aus Abgasen zu entfernen. Wie Royer und Duprez [8] schlussfolgern, ist die Oxidation des CO zu CO₂ im Abgas dabei der viel gangbarere Weg. Zudem wird bei der exothermen Oxidationsreaktion nutzbare Wärme frei. CO ist jedoch erst ab einer Konzentration von 12 % in Luft zündbar und tritt in deutlich geringeren Konzentrationen, meist sehr volatil, im Abgas von Verbrennungsprozessen auf. Daher, so argumentieren die Autoren, ist die Verwendung von Katalysatoren für die CO-Oxidation unerlässlich. Lt. [8] erklären die drei unterschiedlichen Resonanzstrukturen des Kohlenmonoxidmoleküls dessen Aktivität und außergewöhnliches Adsorptionsverhalten.



Die linke Struktur mit der negativen Ladung am Kohlenstoffatom ist energetisch günstig und liegt daher bevorzugt vor. Gemäß [8] tritt CO als s-Elektronenspender durch das 5s Orbital und als π-Elektronenakzeptor durch das antibindende 2π*-Orbital auf. CO kann sich linear mit einem Metallatom oder gebrückt mit mehreren Metallatomen bei der Adsorption verbinden. Royer und Duprez [8] finden zudem heraus, dass gemäß [9] fünf unterschiedliche Adsorptionsbande in einem Frequenzbereich von 1700 bis 2200 cm⁻¹ identifiziert werden konnten, die von der Bindung an ein Metallatom, an zwei, drei oder vier Metallatomen bzw. an ein Metallion herrühren. Beispielsweise bei Rhodium, kann auch eine Dicarbonylspezies auftreten, bei der zwei CO-Moleküle an ein Rh gebunden sind.

2.2 Aufbau und Herstellung monolithischer Perowskit-Katalysatoren

Wie aus [10] hervorgeht, werden für die heterogene Katalyse, wie das Oxidieren von Kohlenmonoxid in Abgas, idealerweise *monolithische Katalysatoren* herangezogen. Ein monolithischer Katalysator ist, wie die Bezeichnung verrät, ein einheitlicher aus einem

zusammenhängenden Stück (vgl. griechisch: "mono" - einzeln) bestehender keramischer oder metallischer Feststoff (vgl. griechisch: "lithos" - Stein). Alternativ ist auch die Bezeichnung *Honeycomb-Katalysator* weit verbreitet. Die monolithischen Katalysatoren werden zudem lt. [11] von den *Membrankatalysatoren* und den *angeordneten Katalysatorstrukturen*, wie beispielsweise katalytisch aktive Packungen oder Schüttungen unterschieden. Die Membrankatalysatoren zeichnen sich durch gasdurchlässige Wände und dementsprechende radiale Massenströme aus. Angeordnete Katalysatorstrukturen sind von intensiver radialer Durchmischung geprägt. Die drei genannten Untergruppen werden unter der Bezeichnung *strukturierte Katalysatoren* zusammengefasst. Gemäß [10] erfolgt das Aufbringen des katalytisch aktiven Materials auf das Trägermaterial bei monolithischen Katalysatoren meist durch sogenanntes *Washcoating* oder *In-Situ-Synthese (Imprägnierung)*. Dabei ist die katalytisch aktive Schicht gleichmäßig über die Oberfläche eines Monolithen verteilt. Demgegenüber werden in stationären Prozessen oftmals auch Katalysatoren eingesetzt, bei denen die Aktivsubstanz integraler Bestandteil des Monolithen ist. In [11] werden für *strukturierte Katalysatorarten* einige weitere Methoden angeführt, mit denen Aktivmaterial auf monolithische Träger appliziert und so in die Oberflächenstruktur eingebaut werden.

2.2.1 Bauform

Wie in [12] erläutert, bestehen monolithische Katalysatoren aus einer Vielzahl paralleler, geradliniger, zu einer Wabe zusammengefasster Kanäle mit quadratischem, dreieckigem, hexagonalem oder rundem Kanalquerschnitt (siehe beispielsweise Abbildung 4). Keramische Trägerstrukturen werden meist durch Extrusion, metallische durch Wellung bzw. Vorprägung eines Metallblechs und anschließendes Aufrollen zu Paketen geformt. Gemäß [11] sind keramische Monolithe mit quadratischem Kanalquerschnitt und einer Kantenlänge von 1 mm vor allem für Automobilanwendungen weit verbreitet. Die Spanne verfügbarer Kanalabmessungen reicht jedoch von 0,3 mm bis 6 mm Kantenlänge, letzteres beispielsweise für staubhaltige Abgase. Waben mit hexagonaler Kanalstruktur haben den Vorteil gleichmäßigerer Verteilung des Washcoats auf der Oberfläche. Zudem führt diese Querschnittsform zu geringerer Masse und damit geringerer absoluter Wärmekapazität bei gleichem hydraulischen Durchmesser. Geringe Wärmekapazität kann ebenfalls durch Verringerung der Kanalwandstärken auf bis zu 150 µm bei keramischen und 40 µm bei metallischen Monolithen erreicht werden. Die einzelnen Katalysatorblöcke können beliebig zu größeren Formationen angeordnet werden, was Flexibilität in der Anwendung bedeutet. Der Aufbau klassischer monolithischer Wabenkatalysatoren hat sowohl bei stationären als auch instationären Prozessen den entscheidenden Vorteil des geringen Druckverlustes gegenüber Festbettkatalysatoren. Außerdem tragen die gleichmäßige Struktur und die homogene Beschichtbarkeit des Trägermediums zu einer Vermeidung von Hotspots während des Betriebes, verglichen mit beispielsweise Schüttgutkatalysatoren, bei.

2.2.2 Verbund von Aktivphase und Support

Nach der Herstellung des (inerten) Monolithkörpers müssen an dessen Oberfläche aktive Zentren erzeugt werden, um die katalytische Wirksamkeit herbeizuführen. Dabei werden in [12] grundsätzlich *beschichtete Katalysatoren* von *Katalysatoren mit integriertem Aktivmaterial* unterschieden. Bei letzteren wird das Aktivmaterial meist in die Extrusionsmasse eingearbeitet bevor die Katalysatorwabe extrudiert wird. Bei beschichteten Katalysatoren wird, wie die Bezeichnung verrät, der zuvor extrudierte Träger nachträglich beschichtet. Diese Beschichtungen können unterschiedliche Aufgaben übernehmen und durch unterschiedliche Methoden appliziert werden. Dementsprechend unterscheiden sich die Herstellungsverfahren, wie in Abbildung 3 veranschaulicht ist. Gemäß dieser Einteilung werden nachfolgend die Rolle der Aktivphase und des Supports in der Herstellung monolithischer Perowskit-Katalysatoren hauptsächlich lt. den Erläuterungen in [12] beleuchtet.

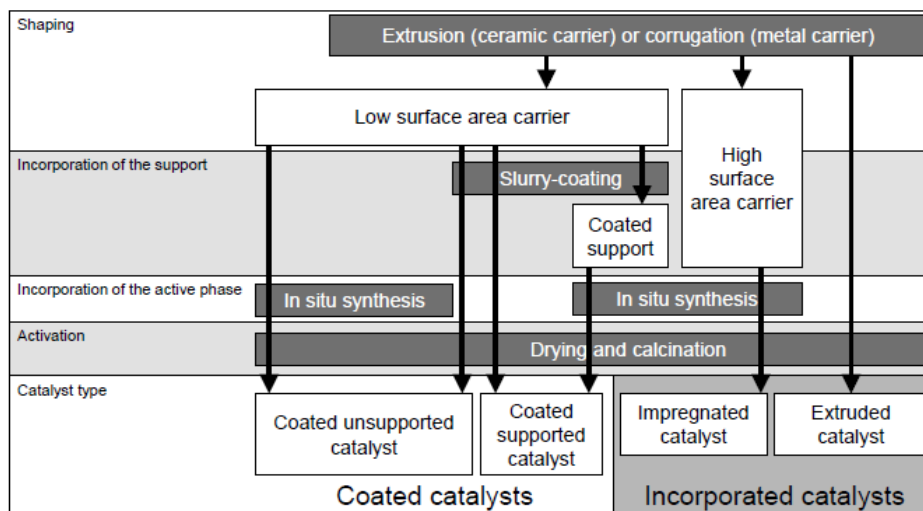


Abbildung 3: Herstellungsweise für strukturierter Perowskit-Katalysatoren [12]

Beschichtete Katalysatoren

Beschichtete Katalysatoren werden erzeugt, indem eine dünne Schicht aktiven Materials von etwa 100 μm auf die Oberfläche eines Monolithen mit niedriger spezifischer Oberfläche aufgebracht wird. Neben dem *Washcoating* zählt auch die *In-situ-Synthese (Imprägnierung)* zu den konventionellen und kosteneffektiven Verfahren zur Herstellung beschichteter Katalysatoren. [12]

Das *Washcoating* basiert grundsätzlich darauf, den Monolithträger in eine kolloidalen Lösung zu tauchen und dadurch die feinen Partikel der Suspension gleichmäßig auf die Oberfläche des Trägers aufzubringen. Überschüssige Suspension wird durch Druckluft abgeblasen. Im Anschluss erfolgt Trocknung (Raumtemperatur bis 200 $^{\circ}\text{C}$) und Kalzinierung (500 bis 700 $^{\circ}\text{C}$). Hierbei wird wiederum zwischen *Katalysatoren ohne Support* und *Katalysatoren mit Support* (auch sekundärer Support neben dem Träger/primären Support) unterschieden. Bei *beschichteten Katalysatoren ohne Support* wird die Beschichtung, welche die wesentliche

Aktivsubstanz enthält, direkt auf den Träger aufgebracht. Die gewünschten Perowskit-Oxide, auf den durch Washcoating hergestellten beschichteten Katalysatoren, werden häufig auf Basis der Citrat-Methode, der Co-Fällungsmethode oder der Flammenpyrolyse synthetisiert. Neben Wasser werden auch organische Lösungsmittel für die Suspension verwendet, die durch das Washcoat-Verfahren aufgebracht werden. Fließeigenschaften und Qualität des Sols (kolloidale Lösung) werden durch Additive beeinflusst. Aluminiumoxid- oder Zirkonoxidbinder verbessern die mechanischen Eigenschaften und die Haftung der Beschichtung. Salpetersäure oder Zitronensäure wird als Peptisator eingesetzt. Durch elektrostatische Anziehung agglomerierte Partikelansammlungen in der Suspension werden durch den Peptisator aufgelöst und eine noch homogenere Verteilung der suspendierten Partikel erreicht. Eine ausreichend geringe Korngröße (üblicherweise $< 5 \mu\text{m}$) der Katalysatorpartikel ist von essentieller Wichtigkeit, um auf einfache Weise eine stabile Suspension (z.B. Rühren) erzeugen zu können. Die Partikelkorngröße muss entweder bereits bei der Erzeugung des Katalysatorpulvers oder nachträglich durch Zerkleinerung der Partikel im Schlamm mit Kugelmühlen bewerkstelligt werden. Ein Primer ist eine vorab vor dem Washcoat aufgebraute sehr dünne Schicht eines Metalloxids oder einer Metalloxidmischung (z.B. Al_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3) und führt bei metallischen und bei keramischen Trägern zu einer Verbesserung der Verbindung zwischen Träger und Aktivphase. Diese Primerschicht kann analog durch Tauchen in ein Sol auf Wasserbasis oder in eine wässrige Lösung gebildet werden. Die suspendierten Partikel bzw. gelösten Ionen interagieren leicht mit der Trägeroberfläche. Durch Kalzinierung wird dann eine dünne, dichte, gut anhaftende und raue Primerschicht erzeugt, mit der sich die Aktivphase gut verbindet. Alternativ kann ein Primer auch durch In-situ-Synthese aufgebracht werden und dadurch die exakt gleiche Zusammensetzung wie die Washcoat-Schicht aufweisen. Der Bildung unerwünschter inaktiver Nebenspezies wird dadurch vorgebeugt. Es wurde herausgefunden, dass Katalysatoren mit Primer idente Aktivitäten wie die zugehörigen pulverförmigen Stoffe aufweisen, jene ohne Primer hingegen geringere. Bei *beschichteten Katalysatoren mit Support* wird der Support durch Washcoating auf den Träger appliziert. Im Anschluss oder auch vor dem Washcoating des Supports wird der aktive Stoff durch Imprägnierung oder Fällung auf den Supportpartikeln aufgebracht. Dies führt zu einer feinen Verteilung der aktiven Phase und einer guten Verbindung mit dem Trägerstoff. Als Support werden unter anderem γ -Aluminiumoxid, Manganoxid und wie im Falle dieser Arbeit Zirkonoxid verwendet. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ führt unerwünschter Weise, anders als bei MgO und ZrO_2 , zur Bildung wenig aktiver Spinellstrukturen, einfacher Oxide oder Aluminiumoxidspezies. Der wesentliche Vorteil in der Applikation der aktiven Substanz auf einer Supportphase liegt in der gleichmäßigeren Verteilung der aktiven Spezies, was zu besserer Katalysatorperformance führt. [12]

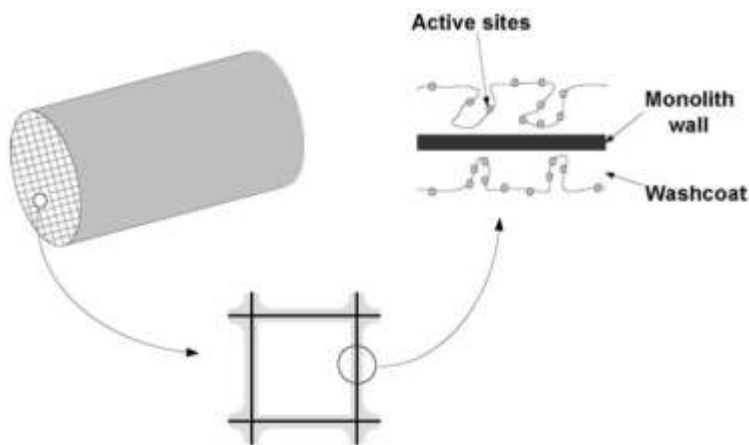


Abbildung 4: Exemplarischer Aufbau eines monolithischen Katalysators bestehend aus Träger und Washcoat, mit den darauf applizierten katalytisch aktiven Zentren. [10]

Bei der *In-situ-Synthese*, auch *Imprägnierung*, erfolgt die Aktivstoffapplikation, durch Tauchen in eine wässrige Lösung, in der die Katalysatorvorstoffe in gelöster Form vorliegen, gebildet wird. Die Bildung der katalytisch aktiven Stoffe aus dessen Vorstoffen erfolgt direkt am Substrat (Träger/Support). (Damit ist allerdings nicht die In-situ-Synthese von Zeolith auf einem metallischen Substrat in einem Autoclaven gemeint, wofür dieser Begriff ebenfalls verwendet wird. [11]) Zitronensäure kann als Chelatbildner hinzugefügt werden, was sehr hoch konzentrierte Lösungen ermöglicht und in weiterer Folge mehr am Träger abgelagertes Material bewirkt. Analog zum Washcoating wird bei der In-situ-Synthese überschüssige Lösung nach dem Tauchvorgang mit Druckluft entfernt. Anschließend wird der Monolith im konventionellen Ofen (80 bis 200 °C), im Mikrowellenofen (homogene Trocknung und Aktivsubstanzverteilung) oder bei Raumtemperatur getrocknet. Durch die Kalzinierung bei 700 bis 1100 °C werden die Vorstoffe zu den gewünschten katalytisch aktiven Stoffen umgewandelt. Mehrere Tauch-Trocknungs-Kalzinierungs-Zyklen sind notwendig, um die benötigte Beladung zu erreichen, was diese Methode langwieriger macht. Niedrige spezifische Oberflächen unter $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ stellen einen weiteren Nachteil dar. Außerdem wurden teilweise unerwünschte Sekundärspezies wie Spinellstrukturen oder teilsubstituierte Perowskitoxide erkannt. Eine dünne Primerschicht aus ZrO_2 oder Ln_2O_3 (Ln = Mischung aus La, Ce, Pr, Nd, Sm) wirkt dem entgegen. Eine weitere vielversprechende alternative Herstellmethode für Perowskit-basierte Katalysatoren zur In-situ-Synthese ist die *In-situ-Verbrennungssynthese*. Dabei wird an den Monolithwänden anhaftende Lösung, welche neben den Nitrat-Vorstoffen (Oxidationsmittel) auch Harnstoff (Brennstoff) und Ammoniumnitrat (Verbrennungsunterschützung) enthält, in einem Ofen bei 600 bis 650 °C abgebrannt. Die Lösung beginnt dabei zu kochen und die Mischung entzündet sich. Durch die Reaktionswärme der Harnstoffverbrennung bilden sich die gewünschten Perowskitoxidspezies. Aufgrund der Gasbildung entsteht eine poröse schwammartige Schicht mit einer Dicke von etwa 40 bis 100 μm . Die spezifische Oberfläche liegt bei 4 bis 30 m^2g^{-1} und haftet exzellent am Träger (1 % Gewichtsverlust nach 5 h im Ultraschallbad). Des Weiteren wurde bei einer Beschichtung durch diese Methode bei 850 °C keine Deaktivierung durch SO_2 oder Wasser beobachtet. [12]

Wie in [11] erläutert kann das *Trägermaterial* beschichteter monolithischer Katalysatoren keramischer (meist Cordierit) oder metallischer Natur (Edelstahl, Aluminium, Nickel, Eisen-Chrom-Aluminiumlegierungen [12]) sein. Die Verwendung von Cordierit ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) als Trägermaterial führte zu einem Durchbruch im Gebrauch keramischer Monolithe als Katalysator. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Cordierit ist nahezu Null, wodurch Temperaturschwankungen problemlos beherrscht werden können. Auch andere keramische Materialien, wie α - und γ -Aluminiumoxide, Mullit, Titanoxide, Zirkonoxide, Siliziumnitride sowie Siliziumkarbide werden auch ggf. in dotierter Form als Trägermaterial verwendet.

Katalysatoren mit integriertem Aktivmaterial

Des Weiteren geht aus [12] hervor, dass bei *monolithischen Katalysatoren mit integriertem Aktivmaterial* die Aktivsubstanz bei der Herstellung in die plastische Extrusionsmasse eingearbeitet und anschließend extrudiert wird. Somit ist die Aktivphase homogen in der Masse des Strukturkörpers verteilt. Gegenüber einer Trägerbeschichtung erfordert diese Methode erheblich mehr katalytisch aktives Material. Der Anteil an Aktivsubstanz kann bis zu 70 bis 80 % der Gesamtmasse ausmachen, weshalb die Kosten dafür berücksichtigt werden müssen. Massenströme durch Diffusionsvorgänge im Katalysatormaterial sind bei dieser Herstellungsmethode limitiert. Diese Katalysatoren können allerdings unter erosiven Betriebsbedingungen eingesetzt werden. Neben der Einarbeitung von Aktivsubstanzen in die Extrusionsmasse, wird auch die Imprägnierung eines zuvor extrudierten Monolithen mit hoher spezifischer Oberfläche zu diesem Herstellungsverfahren gezählt. Allerdings wurde in Bezug auf die Untersuchung von Perowskit-Katalysatoren bisher lediglich erstere Methode angewandt. Es können Additive eingesetzt werden, um die Fließeigenschaften für die Extrusion, die mechanischen Eigenschaften und die Porosität zu verbessern. Allerdings wird auch von kontraproduktiven Effekten, wie dem Performanceverlust durch Bildung inaktiver Sekundärspesies, berichtet. Tenside werden eingesetzt, um bessere Fließeigenschaften zu erhalten und die Rissbildung während des Trocknungsvorgangs zu verringern. Zu hohe Tensidbeimischung führt hingegen zu schlechteren mechanischen Eigenschaften und zu größerem Porenradius. Keramische Fasern haben positive Auswirkung auf die Beständigkeit gegen starke Temperaturschwankungen. Zudem kann damit die Porenstruktur beeinflusst werden. Organische oder mineralische Säuren werden als Peptisator eingesetzt. Die Trocknung des extrudierten Monolithen muss langsam und unter kontrollierter Feuchtigkeit erfolgen. Andernfalls kann es zur Rissbildung kommen. Bei extrudierten Katalysatoren können spezifische Oberflächen von 30 bis 70 m^2g^{-1} und Porositäten von bis zu 0,3 cm^3g^{-1} erreicht werden. Auch weil extrudierte Katalysatoren naturgemäß mehr Aktivsubstanz beinhalten, weisen diese bei vergleichbarer Geometrie höhere katalytische Aktivität auf, als beschichtete Katalysatoren. Bei hohen Temperaturen (bis zu 1300 °C) konnten zudem bessere Eigenschaften, wie mechanische Beständigkeit und die Stabilität gegen Schwefelvergiftung, als bei beschichteten Katalysatoren festgestellt werden.

Weitere Methoden zur Applikation der Aktivphase auf monolithische Träger

Neben den oben beschriebenen Methoden aktive Zentren auf dessen Substrat aufzubringen, werden in [11] für monolithische Katalysatoren eine Reihe weiterer Wege angeführt, dies zu bewerkstelligen. Diese sollen nachfolgend kurz erwähnt werden. Die Begriffe des *Slurry-dip-coatings* sowie die *Sol-Gel-Methode*, bei der meist Aktivstoff und Support in einem appliziert werden, sind verwandt mit dem bereits erläuterten Bereich des *Washcoatings*. Bei einer ähnlichen Form der *Imprägnierung* (siehe oben *In-situ-Synthese*) bedient man sich *Adsorptions- und Ionen-Austauschvorgängen*. Dabei wird der Monolith ebenfalls in eine Lösung getaucht, hingegen wird dieser anschließend so getrocknet, dass lediglich adsorbierte bzw. durch Ionenaustausch aufgebrauchte Stoffe auf dem Support haften bleiben. In der konventionellen Katalysatorherstellung ist die Fällung bzw. Co-Fällung eine weit verbreitete Herstellungsvariante. Während die Terminologie Fällung auf die Abscheidung eines einzelnen Hydroxids zurückgeht, betrifft die Co-Fällung die Verwendung einer Lösung in der verschiedene Salze gelöst sind. Bei der *Abscheidung-Fällung* (vgl. engl. *deposition precipitation*) wird der monolithische Träger beispielweise in eine Lösung mit Harnstoff und dem gewünschten Salz getaucht und anschließend im Ofen aufgeheizt. Dabei zersetzt sich der Harnstoff und eine poröse Struktur aus dem gewünschten Stoff ist das Resultat.

2.3 Potentielle Aktivstoffe und deren Eigenschaften für die Kohlenstoffmonoxidoxidation

Forschungsinteresse an einfachen Metalloxiden bestand zunächst vor allem um die Jahre 1975 bis 1980, bevor sich Edelmetalle für die Automobilindustrie durchsetzten. Die Entwicklung der Katalysatoren der 1970er Jahre in den USA und der 1990er Jahre in Europa haben die besondere Aktivität der Edelmetalle Platin, Rhodium und Palladium zu Tage gebracht. Zuletzt stieg das Interesse an metalloxidischen Katalysatoren wieder für stationäre Anwendungen, um eine Alternative zu kostenintensiven Edelmetallkatalysatoren zu finden. Neben einfachen metalloxidischen Aktivstoffen wie Spinellstrukturen (AB_2O_4) werden auch Perowskit-Oxide (ABO_3) als aktive Spezies für CO-Oxidationskatalysatoren eingesetzt. In Tabelle 2 werden potentielle Aktivstoffe für die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid verglichen. Im Anschluss werden die Eigenschaften einiger Stoffe, welche die CO-Oxidation katalytisch beschleunigen, erläutert.

Tabelle 2: Vergleich der relativen Aktivitäten von Edelmetallen und Metalloxiden bei 300 °C und 1 % CO in Sauerstoffüberschuss, wobei Pt dem Wert 100 entspricht. [13, 14]

Aktivspezies	Relative Aktivität
Pd	500
Pt	100
Co ₂ O ₃	80
CuO	45
CuO/Cr ₂ O ₃	40
LaCoO ₃	35
Au	15
MnO ₂	4,4
Fe ₂ O ₃	0,4
Cr ₂ O ₃	0,03
NiO	0,013

2.3.1 Metalle (Edelmetalle)

Gemäß [8] sind einige Edelmetalle der *Pt-Gruppe* bei 300 °C für die Oxidation von CO aktiver als Oxide der Basismetalle. Diese Metalle sind sehr weit verbreitet bei mobilen Anwendungen, typischerweise als Abgaskatalysator in Automobilen. Zudem werden seit den 1970er Jahren die sogenannten "Three-way-catalysts" für die gleichzeitige Oxidation von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen, CO und die Reduktion von NO_x auf Basis katalytischen Aktivität von Pt, Pd, Rh entwickelt. Wie aus [15] hervorgeht, kommen auch im stationären Betrieb, wie bei Gaskraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen, Edelmetallkatalysatoren zum Einsatz. Bei diesen liegt der Schwerpunkt jedoch auf der NO_x-Reduktion (CO dient eher als Reduktionsmittel dafür) und die Betriebsbedingungen sind oft weniger vergleichbar mit einer Sinteranlage. Gemäß [8] haben Untersuchungen auf reiner Metalloberfläche aber auch auf Metall-Support-Systemen weitreichende Einblicke in die Mechanismen der CO-Oxidation auf diesen Materialien ergeben. Supportschichten, meist aus Metalloxiden wie Al₂O₃, TiO₂ oder Mischoxiden, müssen lt. [10] zum Zwecke der verbesserten Adhäsion und der Oberflächenvergrößerung auf den Träger appliziert werden. Die ersten Automobilkatalysatoren bestanden aus einer Trägerstruktur (meist Cordierit) mit Al₂O₃ Support beschichtet für die katalytisch aktive Mischung aus Pt, Pd, Rh. Andere Supportmaterialien für die Anwendung der CO-Oxidation umfassen gemäß [8] SiO₂, Cer, Nb₂O₅ und Zeolith. Wie außerdem in [8] angeführt, ist allgemein anerkannt, dass die CO-Oxidation auf der rein metallischen Pt-Metalloberfläche ohne Support nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft. Die wesentlichen Reaktionsschritte erfolgen im adsorbierten Zustand. Dabei wird CO nicht dissoziiert adsorbiert. Sauerstoff hingegen dissoziiert bei der Adsorption auf den meisten Metallstrukturen, was daher zwei benachbarte Metallatome für die Adsorption voraussetzt. Das aktivste Edelmetall ist lt. [8] Pd, welches deutlich aktiver ist (Faktor 5) als Pt. Mehrfache in [8] angeführte Untersuchungen zur

Adsorptionswärme auf Metallen zeigen, dass diese bei CO (51 bis 170 kJmol⁻¹) niedriger sind als bei O₂ (230 bis 330 kJmol⁻¹). Bei der Reihung der CO Adsorptionswärmen für Metalle (Co < Ni ≈ Ru < Rh < Pt < Ir ≈ Pd) zeigt sich, dass Palladium und Iridium deutlich höher als beispielsweise Kobalt liegen. Eine andere Reihenfolge ergibt sich hingegen bei analoger Betrachtung der Adsorptionswärmen für die Adsorption von Sauerstoff (Pt ≈ Pd < Ir < Rh < Ru < Ni). Unter Bedachtnahme, dass lt. [8] die Sauerstoffadsorption und -aktivierung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, spricht das für die besonderen CO-Oxidationseigenschaften einiger Metalle wie Platin und Palladium. Außerdem wurde von Royer und Duprez [8] eine Abhängigkeit zwischen CO-Adsorptionswärme und Packungsdichte bei Betrachtung eines Metalls (z.B. Pt(111) > Pt(100) > Pt(110)) erkannt. Die unterschiedlich ausgeprägte Adsorptionsneigung der beiden Reaktionspartner CO und O₂ führt zu einer asymmetrischen Hemmung der CO-Oxidation. Die dissoziative Sauerstoffadsorption benötigt zwei benachbarte Metallionen und ist durch CO-Bedeckung daher stärker gehemmt als umgekehrt CO durch vorangegangene O₂-Bedeckung. Dieser auch in [16] beschriebene Effekt drückt sich in einem Hystereseverhalten der Reaktionsgeschwindigkeit bei Manipulation des CO-Partialdrucks aus (Abbildung 5). Bei Erhöhung des CO-Partialdrucks kann die Reaktion durch bereits adsorbierten Sauerstoff bis zu höheren CO-Partialdrücken hin ablaufen, als diese bei anschließender Absenkung des CO-Partialdrucks wieder einsetzt.

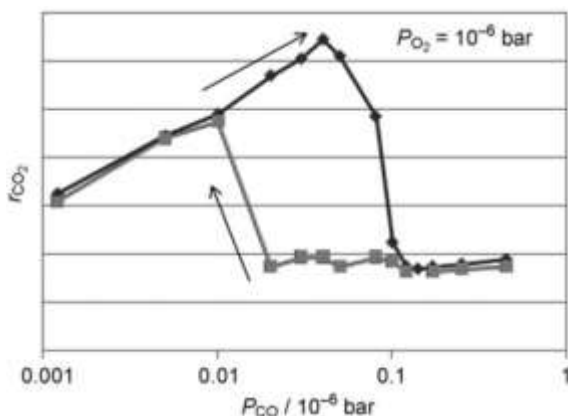


Abbildung 5: Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenmonoxidoxidation in Abhängigkeit des Kohlenmonoxidpartialdrucks zeigt den charakteristischen Hystereseeffekt auf einer Platinoberfläche. [8]

Dieser und andere Effekte, wie z.B. unterschiedliche Oberflächendiffusion der Reaktionspartner, führen lt. [8] zu Oszillationen in der Reaktionskinetik. Das Mengenverhältnis des adsorbierten CO zu O₂ variiert räumlich und zeitlich, was sich als Reaktionsmuster auf der Katalysatoroberfläche ausdrückt. Dies hat jedoch nichts mit dem hysteresartigen Verhalten, dass in den Versuchen dieser Arbeit beobachtet wurde zu tun (siehe Kapitel 3.5). Bei ersten in [8] erläuterten Untersuchungen von three-way-catalysts auf Al₂O₃-Support (Yu Yao 1984 [17]) wurde festgestellt, dass Rh und Pd aktiver als Pt sind und eine Abhängigkeit zur Partikelkorngröße vorliegt. Aus den in [17] herausgefundenen partiellen Reaktionsordnungen kann zudem abgeleitet werden, dass CO für Pt, Pd und Rh

einen hemmenden Effekt auf die Reaktion ausübt, anders als O_2 . Gemäß [8] wurde Cer als Supportstoff zu Automobilkatalysatoren hinzugefügt, um als eine Art Sauerstoffspeicher zu fungieren. Bei wechselnden Betriebszuständen in denen Sauerstoff teilweise unterstöchiometrisch vorliegt, kann die Reaktion so aufrecht erhalten werden. In [8] wird beschrieben, dass durch dieses Element auch die Sinterbeständigkeit erhöht wird. Bei Cer-unterschützten Katalysatoren wurde eine partielle Reaktionsordnung für O_2 von nahezu 0 ermittelt, wobei diese bei Al_2O_3 -Support bei 1 liegt. Eine Art Symbioseeffekt, die Adsorption von Sauerstoff auf Cer-Support und die Adsorption von CO auf Metallen, konnte erreicht werden, wie ebenfalls aus [8] hervorgeht. Die Reaktion findet dabei am Metall bzw. am Cer-Metall-Interface statt.

Mehrfache Untersuchungen stellen SO_2 -Deaktivierung, unter bestimmten Umständen auch SO_2 -Stabilität, fest. Lediglich 1 ppm SO_2 führt gemäß der Arbeit von Lampert et al. [18] zur Deaktivierung von Pd-Katalysatoren, welche für die Methanoxidation herangezogen werden. Bei Pd mit SiO_2 -Support ist die Deaktivierung durch SO_2 schneller als beispielsweise bei γ - Al_2O_3 -Support. Al_2O_3 bindet teilweise Schwefel, SiO_2 hingegen nicht. Dadurch sind die aktiven Pd-Zentren bei SiO_2 -Support stärker von der Adsorption des Schwefels betroffen. Als Ursache der SO_2 -Deaktivierung wird angegeben, dass aus den aktiven PdO-Zentren inaktives $PdO-SO_x$ entsteht. Anhand von Aktivitätsuntersuchungen bei 460 und 520 °C von Mowery et al. [19] wurde festgestellt, dass die Deaktivierung auf Pd weit schneller erfolgt, wenn neben SO_2 auch Wasser im Reaktionsgas enthalten ist. Auch gänzlich ohne Support wird PdO durch SO_2 , mit oder ohne Wasser, deaktiviert. Bei PdO mit Al_2O_3 -Support entstehen $PdSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ und andere Aluminiumsulfate an der Oberfläche. Im trockenen Regime tritt Al_2O_3 als "Rückhaltebecken" für SO_2 auf. Durch Feuchtigkeit verändert sich dieses Phänomen. Es wird vermutet, dass durch H_2O adsorbiertes SO_2 von Al_2O_3 verdrängt wird sowie die Übergabe des SO_2 von PdO an Al_2O_3 gehemmt wird. Das hat eine vermehrte Entstehung von $PdSO_4$ -Spezies zur Folge. Dadurch bildet sich an der Außenseite des Pd-Korns aus PdO $PdSO_4$, während im inneren des Korns metallisches Pd^0 entsteht. Wie aus [18] zudem hervorgeht, ist Pd zwar ohne SO_2 deutlich aktiver als Pt, allerdings ist Pt deutlich weniger anfällig gegenüber SO_2 -Deaktivierung. Untersuchungen von Kröcher et al. [20] zeigen, dass auch Pt/Al_2O_3 und Ru/Al_2O_3 durch SO_2 bei Präsenz von H_2O deaktiviert werden. Während auf Ru SO_4^{2-} -Spezies adsorbieren, sind es bei Pt S^{2-} -Spezies. Kleine Mengen gebildeter Schwefelverbindungen verringern die katalytische CO-Oxidationswirkung von Pt/Al_2O_3 . Allerdings kann dieser durch Kalzinierung reaktiviert werden, da S^{2-} zu SO_4^{2-} oxidiert und zu Al_2O_3 -Zentren migriert, also die Aktivzentren von Schwefelverbindungen befreit werden. Die Deaktivierung von Pt/Al_2O_3 unter typischen Abgasbedingungen (250 °C, 1 ppm SO_2) kann durch weitere Untersuchungen in [21] bestätigt werden. Die Deaktivierung kann unter diesen speziellen Bedingungen in zwei Phasen eingeteilt werden. In der ersten Phase erfolgt eine schnelle Sättigung mit H_2SO_4 und im Anschluss eine langanhaltende Sulfatbildung am Washcoat. Jedenfalls ist dadurch von einer irreversiblen Deaktivierung auszugehen. Auch die von Taira et al. [22] getestete Katalysator/Support-Kombination Pt/TiO_2 führt bei 250 bis 300 °C durch Beaufschlagung mit Wasser und SO_2 zur Deaktivierung. Dabei wird die katalytische Oxidation des SO_2 zu SO_3 und anschließende

Bildung von H_2SO_4 vermutet. Besonders interessant ist, dass bei mesoporöser Struktur weniger bis kaum Deaktivierung auftritt. Poren mit einem freien Durchmesser von 2 bis 50 nm werden als Mesoporen, jene mit einem freien Durchmesser von < 2 nm als Mikroporen klassifiziert. [23] Die Beständigkeit mesoporöser Struktur gegen H_2SO_4 -Kondensation hängt mit der Beeinflussung des Dampfdrucks durch die Porengröße zusammen. Näheres wird zu diesem Thema in Kapitel 2.6 erläutert.

Gold erfreut sich seit den Entdeckungen von Haruta [24] 1987 zunehmender Aufmerksamkeit bei der Oxidation von Kohlenmonoxid bei niedrigeren Temperaturen (< 100 °C). In der Arbeit von Royer und Duprez [8] wird festgehalten, dass Metalle der Platin-Gruppe (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru) bei diesen Temperaturen deutlich weniger katalytisch aktiv, als Gold bezüglich der Oxidation von CO sind. Bei den Metallen der Platin-Gruppe ist die Adsorption und Aktivierung von O_2 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Vor allem bei Verwendung mit inertem Support wie SiO_2 , Al_2O_3 oder Zeolith wird aufgrund der starken Bindungskräfte von CO die O_2 -Adsorption und -Aktivierung gehemmt. Dieser Effekt tritt allerdings nur bei niedrigeren Temperaturen auf. Bei Temperaturen um 300 °C ist dieses Edelmetall entsprechend [8] deutlich weniger aktiv als beispielsweise Platin oder Basismetalloxide (Tabelle 2).

2.3.2 Metalloxe

Wie in [25] erläutert, waren *Hopcalit-Katalysatoren* die ersten kommerziell erhältlichen Katalysatoren zur Oxidation von Kohlenmonoxid zu CO_2 in Luft. Dabei handelt es sich hauptsächlich um eine Mischung aus CuO und MnO_2 . Dieses Katalysatormaterial wurde in den 1920er Jahren in den namensgebenden Universitäten John Hopkins University und California University während des Ersten Weltkriegs entwickelt, um Kohlenmonoxid aus der Luft zu entfernen. Allerdings weist dieses Mischoxid schlechte Wärmebeständigkeit bei Raumtemperatur auf. Zudem ist es nicht geeignet für wechselnde Betriebsbedingungen und unbeständig gegen Schwefel und Feuchtigkeit. Eine Reihe weiterer Metalloxe sind geeignet, Kohlenmonoxid zu oxidieren. In Tabelle 3 sind die Aktivitäten verschiedener Metalloxe für die Katalyse von Kohlenmonoxid zusammenfassend dargestellt. Im Anschluss werden die katalytischen Eigenschaften und wichtigsten Vorgänge bei der Kohlenmonoxidoxidation dieser potentiellen Aktivstoffe auf Basis der Arbeit von Royer und Duprez [8] erläutert.

Tabelle 3: Vergleich verschiedener Metalloxide (10 Ma%) und Supportstoffe (90 Ma%) hinsichtlich deren Aktivität Kohlenmonoxid zu oxidieren. Reihung nach Temperatur bei der 50 % CO-Umsatz erreicht wird (T_{50}). Untersuchungsbedingungen: 1 % CO, 0,5 % O₂ und 98,5 % N₂ bei einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 30.000 h⁻¹. Angaben lt. [26].

Aktivspezies/Support	T_{50} [°C]
CoO _x /CeO ₂	135
CuO/CeO ₂	172
CoO _x /Al ₂ O ₃	172
CoO _x /SiO ₂	172
Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	239
NiO/CeO ₂	241
MnO ₂ /CeO ₂	268
Cr ₂ O ₃ /CeO ₂	347
V ₂ O ₅ /CeO ₂	361
CoO _x /Zeolith Y	464
CoO _x /TiO ₂	> 500
CeO ₂	> 500

Kobaltoxid

Co₃O₄ ist eine Spinellstruktur, welche aus einer Mischung aus Kobaltionen unterschiedlicher Oxidationszahl besteht - den Ionen Co²⁺ und Co³⁺. Dieses Oxid ist für die Oxidation von CO sehr aktiv (bis zu 130 μmols⁻¹g⁻¹ bei 200 °C Reaktionstemperatur, 600 °C Vorbehandlungstemperatur und 1 % CO und 1 % O₂ gemäß [27]). Der Zusammenhang der Aktivität mit der spezifischen Oberfläche ist lt. [8] gering. Sehr wohl entscheidend ist die Koexistenz beider Kobaltionen. In [8] ist zudem angeführt, dass im unteren Temperaturbereich wenige ppm SO₂ ausreichen, um vollständige Deaktivierung der katalytischen Wirkung bei Co₃O₄ herbeizuführen. Die Mechanismen der CO-Oxidation auf Co₃O₄ werden in Kapitel 2.5 näher erläutert. Gemäß [8], werden auch Kobaltoxide auf konventionelle Supportstoffe wie Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Ceroxid und auch MgO appliziert. Basierend auf Untersuchungen von Yu Yao [27] weist Co₃O₄/Al₂O₃ (bis zu 670 μmols⁻¹g⁻¹) wesentlich höhere Aktivität verglichen mit reinem Co₃O₄ (bis zu 21 μmols⁻¹g⁻¹) bei analogen Bedingungen auf. Zudem wurde lt. einer in [8] angeführten Untersuchung erkannt, dass es nach Voroxidierung (in 10 % O₂/N₂ bei 550 °C für 10 Minuten) von CoO_x/Al₂O₃ (T_{50} = 237 °C) früher zur Oxidation von CO kommt, als bei dem konventionellen auf Pt basierende Katalysatorstoff mit selbigem Support Pt/Al₂O₃ (T_{50} = 299 °C). Eine Reduktion der Aktivität durch H₂O ist lt. [8] gegeben. Zudem wird in [8] angeführt, dass aufgrund geringer thermischer Stabilität die katalytische Aktivität von Kobalt auf SiO₂ trotz hoher Oberfläche sehr gering (3 μmols⁻¹g⁻¹) ist. Wird als Supportmaterial hingegen mesoporöses Siliziumdioxid (SBA-15) verwendet, wird eine Starttemperatur von 155 °C erreicht. Deutlich weniger attraktiv diesbezüglich scheint ein TiO₂-Support für Kobaltoxid aufgrund der noch geringeren

Aktivität als SiO_2 . Bei beiden Materialien ist dies auf geringe thermische Stabilität und damit verbundenem Verlust an spezifischer Oberfläche durch Sintervorgänge während der Kalzinierung zurückzuführen. Ein hervorragendes Supportmaterial für Co_3O_4 ist It. [8] Ceroxid. Diese Kombination ist die aktivste aller Oxide, gemessen an der Starttemperatur der katalysierten Oxidationsreaktion von CO (Tabelle 2) in 1 % CO, 0,5 % O_2 und dem Rest N_2 (GHSV = 30.000 h^{-1}). Cer kann nicht nur als Support, sondern auch dotiert neben Co in Co_3O_4 auftreten. Mesoporöses $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ zeigte bei Untersuchungen in [28] bei 1 % CO und 5 % O_2 in N_2 sogar Starttemperaturen von $94 \text{ }^\circ\text{C}$ ($100 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ Durchfluss, 600 mg Katalysatormaterial). Zusätzlich dotiertes Pd führte neben einer Reduktion der spezifischen Oberfläche auch zu einer Erhöhung der Porengröße und einer weiteren Verbesserung der Aktivität ($T_{50} = 58 \text{ }^\circ\text{C}$). Informationen über die Schwefelstabilität von Co_3O_4 sind in Kapitel 2.5.4 zu finden.

Kupferoxid

CuO ist für die Oxidation von Kohlenmonoxid bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zwar weniger aktiv als Platin, aber dennoch eines der aktivsten Metalloxide (Tabelle 2). Im Sinne der Oxidationsneigung von CO sind die beiden Oxide CuO und Cu_2O im Temperaturbereich des Sinterabgases ($250 \text{ }^\circ\text{C}$) grundsätzlich aktiv, wie aus [8] hervorgeht. Bei einer Studie von Huang und Tsai [29] wurden bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ über 80 % der anfänglichen 1,8 % CO durch Cu_2O oxidiert, wobei CuO inaktiv blieb. Bei $205 \text{ }^\circ\text{C}$ weisen die beiden Kupferoxidspezies fast gleiche Aktivität und eine sehr gute Umsetzung von über 90 % auf (siehe Abbildung 6). Des Weiteren geht aus [8] hervor, dass bei CuO Cu^{2+} vorliegt sowie bei Cu_2O Cu^+ . Im Gegensatz dazu besteht Co_3O_4 aus einer Mischung von Co^{2+} und Co^{3+} . Dies stellt einen zentralen Unterschied hinsichtlich der CO-Oxidationseigenschaften dar. Nichtsdestotrotz sind Kupferoxide nicht besonders stabil. Der Oxidationszustand des Kations bei Kupferoxiden kann sich bei der Reaktion verändern bzw. ist es möglich, dass beide Formen parallel, unabhängig vom Startzustand, coexistieren. Zudem wurde in [8] festgestellt, dass bei CuO der Oxidationszustand zwischen Cu^{I} und Cu^{II} während dem Reaktionsablauf alterniert. Für CuO und Cu wurde in [8] ein Langmuir-Adsorptionsmechanismus, für Cu_2O hingegen meist ein Redox-Mechanismus analog zum Mars-van-Krevelen-Mechanismus (siehe auch Kapitel 2.5.3) erkannt. Außerdem wird in [8] dargelegt, dass die Aktivierungsenergie von CuO mit 57 kJmol^{-1} unter jener von Cu_2O von 70 kJmol^{-1} liegt. An den Korngrenzen positionierte Cu^+ -Kationen stellen It. [8] die aktivsten Zentren auf CuO_x dar.

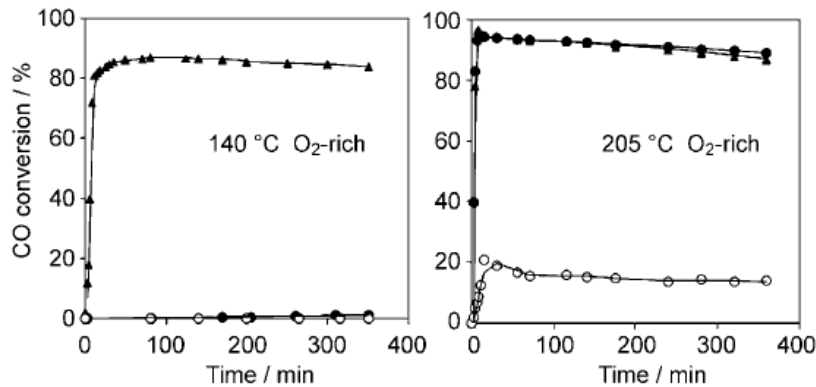


Abbildung 6: Zeitliche CO-Umsatzverläufe bei 140 °C (links) und 205 °C (rechts) bei 1,8 % CO und 2,95 % O₂ in Argonatmosphäre. Entnommen aus [8].

Kupferoxid wird selten ohne Support für die Oxidation von CO herangezogen. Wie aus [8] hervorgeht, gab es einige Untersuchungen von Kupferoxiden auf Supportstoffen wie Al₂O₃, Yttrium-stabilisiertem sowie reinem ZrO_x, CeO₂, CeZrOx-Mischoxid, CePrOx-Mischoxid, TiO₂ und ZnO. Auf Zirkoniumoxid stabilisiertes CuO führt demnach zu einer Vervielfachung der Aktivität. CuO-Katalysatoren sind zudem stabiler gegenüber der Vergiftung durch SO₂ als beispielsweise Co₃O₄. Hervorragende katalytische Aktivität (50 % CO-Umsatz bei 135 °C) von CuO auf Al₂O₃-Support entsteht durch reduzierende Vorbehandlung (270 °C bei 4,8 % CO in Luft), welche lt. [8] die Bildung der besonders aktiven Spezies Cu₂O bevorzugt. Inaktive Kupferspezies in CuAl₂O₄-Spinell werden durch Reduktion in H₂, besonders wenn zuvor in Salpetersäure gewaschen, fast vollständig zu aktiveren Cu-Spezies umgewandelt. Allerdings beschleunigt Dampf in der Reaktionsgasmischung die katalytische Deaktivierung, da dadurch die Cu⁰ und Cu⁺ zu weniger aktiven Cu²⁺-Ionen oxidiert werden. In [8] angeführte Untersuchungen haben ergeben, dass die Aktivität von Cu-Ce-O-Katalysatoren aufgrund der Interaktion der Elemente (nicht aufgrund einer besseren Verteilung auf Cer) nochmal um ein Vielfaches höher ist als jene basierend auf CuO/Al₂O₃. Es wurde dabei ein vollständiger CO-Umsatz unter 100 °C erreicht. Bei CuO-CeO₂-Katalysatoren ist neben H₂O auch CO₂ mit einer negativen partiellen Reaktionsordnung ein Inhibitor für die CO-Oxidation, gemäß [8]. Die von Lin et al. [30] ermittelte Temperatur bei 50 % CO-Umsatz bei CuO/CeO₂ in 2,4 % CO und 1,2 % O₂ wurde in [8] mit 92 °C angegeben. Niedrigere Werte von 77 °C wurden analog durch Dotierung mit Zinn (CuO/Ce_{0,7}Sn_{0,3}O₂) bei gleicher Atmosphäre erreicht. Reiner Zinn-Support (CuO/SnO₂) erhöht die katalytische Aktivität hingegen auf T₅₀ = 136 °C.

Chromoxide

Die Erörterungen zur Aktivsubstanz Chrom basieren auf der Arbeit von Royer und Duprez [8]. Chrom wurde meist zusammen mit Kupfer in Spinell-ähnlichen Strukturen verwendet. CuCr₂O₄ liegt in 1 % CO und 1 % O₂ mit 5 mol_{CO2}min⁻¹m⁻² im Aktivitätsbereich gängiger Perowskitstrukturen, wie LaCoO₃, und hat eine deutlich geringere Aktivität als andere einfache Oxide, wie CuO (11 mol_{CO2}min⁻¹m⁻²) und Co₃O₄ (25 +/- 5 mol_{CO2}min⁻¹m⁻²). Während die Aktivität zur Oxidation einiger Kohlenwasserstoffe auf Cr₃O₄ höher ist als auf NiO, wird die CO-Oxidation bei 300 °C deutlich besser durch NiO beschleunigt (6,32*10⁻⁸ mol_{CO2}h⁻¹m⁻²)

als auf Cr_3O_4 ($0,91 \cdot 10^{-8} \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$). NiO , CuO und Co_3O_4 erfahren durch die Applikation auf Zirkonoxid oder Aluminiumoxid eine feinere Verteilung mit dem Resultat einer größeren Aktivität. Dies konnte bei Cr_3O_4 nicht festgestellt werden. Hingegen hat Magnesium eine förderliche Wirkung wenn Cr_3O_4 auf MgF_2 appliziert wird.

Nickeloxide

Für Nickeloxid wurden unterschiedliche Angaben zur Temperatur bei 50 % CO-Umsatz (T_{50}) gemacht. Während NiO einerseits deutlich schlechter als Pt eingeschätzt wird (Tabelle 2), werden auch Werte für T_{50} von 50 °C gemäß [31] angegeben. Für $\text{NiO/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde eine Temperatur T_{50} von 189 °C in [32] und für NiO/CeO_2 von 241 °C (Tabelle 3) ausgemacht. Zudem wurde lt. [8] herausgefunden, dass auf NiO CO und O_2 an den gleichen Zentren adsorbieren und die Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft. Kohlenmonoxid wird gegenüber Kohlenwasserstoffen bevorzugt adsorbiert, weil ersteres stärker an NiO gebunden ist. SO_2 und gasförmiges Wasser sind nach [8] hemmende Faktoren für die CO-Oxidation auf NiO . NiO hat einen positiven Effekt auf die Aktivität von CuO . Es wurde in [8] außerdem berichtet, dass NiCuO_2 Katalysatoren eine vierfach höhere Aktivität aufweisen als die alleinstehenden Oxide. Von anderer Stelle [33] wurden niedrige Aktivitäten bei $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 358$ °C) und höhere Aktivität für $\text{NiO-CuO/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 166$ bis 184 °C) beobachtet (50 mg Aktivstoff bei $40 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$, $\text{CO/O}_2 = 2$).

Manganoxide

Mangan bildet gemäß [8] zusammen mit anderen Metallen wie Cu, Co, Ni und La für die Oxidation von CO aktive Mangan-Oxide. Auch für einfache Manganoxide wurde diese Eigenschaft ausgemacht. So weist Mn_2O_3 die geringste Starttemperatur (135 °C), gefolgt von MnO_2 (154 °C) und Mn_3O_4 (230 °C) (für 1 % CO und 20 % O_2 bei $50 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ und 50 mg Aktivstoff).

Eisenoxide

Für Fe_2O_3 wurde in Tabelle 2 im Vergleich zu anderen Aktivstoffen geringe Aktivität festgestellt, hingegen höhere als bei der Eisenoxidstruktur Fe_3O_4 . Als Support für Fe_2O_3 werden lt. [8] Stoffe wie Al_2O_3 oder TiO_2 herangezogen. Während für reines Fe_2O_3 Temperaturen mit 50 % CO-Umsatz von 398 °C ermittelt wurden, hat Al_2O_3 -Support ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$: $T_{50} = 327$ °C) einen positiven und TiO_2 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: $T_{50} = 412$ °C) einen negativen Effekt auf die Aktivität (bei 2,5 % CO, 1,7 % O_2 , 0,5 % H_2 und 500 ppm C_3H_6). Eisenoxid in Verbindung mit Support bzw. anderen Metallen ergibt folgende Reihenfolge für die Aktivität: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 \approx \text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{FeSbO}_4 > \text{FePO}_4 > \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, wie in [34] ermittelt wurde.

Cer

Basierend auf den Erläuterungen aus [8], wird Cer meist als Support-Material verwendet. Jedoch auch ohne andere aktive Stoffe zeigt Cer Aktivitäten im Bereich von 300 °C.

Kurzzeitig kann Cer CO auch ohne Sauerstoff im Gasmedium oxidieren, was dessen Sauerstoff-Speicherfähigkeit zeigt. Es unterstreicht außerdem, dass auf Cer gemäß dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus (siehe auch Kapitel 2.5.3) CO-Oxidation abläuft. Diese Eigenschaft zeichnet Cer natürlich als Support-Material besonders aus.

Titanoxid

Auch Titanoxid wird entsprechend [8] hauptsächlich als Supportmaterial eingesetzt. Nichtsdestotrotz wurde CO an synthetisierten Nanostäbchen zu 50 % bei 270 °C oxidiert (für 5 % CO und 20 % O₂ bei 60 cm³min⁻¹ und 50 bis 60 mg Aktivsubstanz). Demgegenüber weist Nanopulver diesen Umsatz erst bei 380 °C auf. Damit liegt auch dieser Stoff bei entsprechender Struktur in Reichweite für den Einsatz in der Sinteranlage hinsichtlich CO-Aktivität. Hinter der erhöhten Aktivität werden höhere spezifische Oberfläche und Strukturbesonderheiten vermutet.

Perowskit-Oxide

Neben anderen Materialien stellen Perowskit-Oxide eine interessante Alternative zu konventionellen Katalysatorstoffen dar. Dieser Trend basiert gemäß [8] auch auf den steigenden Preisen und der Knappheit bei vielfach eingesetzten Edelmetallen. Es kann auf unterschiedlichste Konstellationen in der Zusammensetzung, basierend auf der ABO₃-Perowskitstruktur, zurückgegriffen werden. Dabei können auch Edelmetalle, jedoch in deutlich reduzierter Menge als bei klassischen Edelmetallkatalysatoren, in die Struktur eingebaut sein. Wie in [12] argumentiert, sind diese vielfältigen Möglichkeiten ein wesentlicher Grund für das steigende Interesse an dieser Oxidgruppe dar. Die Verwendung der Perowskitespezies LaCoO₃ für Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wird aufgrund der hohen Aktivität in Tabelle 2 deutlich. In Kapitel 2.4 wird detaillierter auf die Mechanismen und Eigenschaften der Perowskite eingegangen.

2.4 Oxide der Perowskit-Struktur mit dem Hauptaugenmerk auf LaCoO₃

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass im Rahmen dieser Arbeit LaCoO₃ als Aktivsubstanz der bereitgestellten Katalysatoren verwendet wurde (Katalysator 1, 3 und 4). Zudem wurde Zirkonoxid teilweise als Support für diese aktive Spezies herangezogen (Katalysator 3 und 4). Daher wird in den folgenden Kapiteln besonders auf diese Spezies eingegangen.

2.4.1 Zusammensetzung und Kristallographie

Die Perowskit-Oxidgruppe wird anhand der generellen Formel ABO₃ klassifiziert. Obwohl diese Oxidgruppe kristallographische Unterschiede zum eigentlichen namensgebenden Mineral Perowskit (CaTiO₃) aufweist, wird die Gruppe der Perowskit-Oxide (vgl. engl. perovskite-type oxides) in dieser Arbeit auch kurz mit Perowskit bezeichnet. Die in [12] dargelegten kristallographischen Ausprägungen der Perowskite sind verzerrt orthorhombischer, rhomboedrischer, tetragonaler, monokliner oder trikliner Natur.

Unterschiedlichste Metalle für die Position A und B, eine Variation des Sauerstoffgehalts sowie Nichtidealitäten in der Zusammensetzung sind bei Perowskiten möglich und führen zu einer Vielzahl stabiler Kompositionen. Das größere Metall der Position A ist lt. [12] oftmals mit einem Seltenerdmetall (La, Sm, Pr), einem Erdalkalimetall (Sr, Ba, Ca) oder einem Alkalimetall (Na, K) besetzt. An der Position B befindet sich zumeist ein kleineres Übergangsmetall im Zentrum eines durch Sauerstoff formierten Oktaeders. Die Stabilität der Perowskite kann zufolge [35] anhand des Goldschmidtschen Toleranzfaktors t eingegrenzt werden.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Formel 1}$$

Hierbei stellen r_A , r_B bzw. r_O die Radien der Ionen an den Positionen A, B bzw. des Sauerstoffions dar. Eine stabile Spezies der Perowskit-Struktur ist zu erwarten, wenn dessen Goldschmidtscher Faktor zwischen 0,75 und 1,00 liegt.

Neben unterschiedlicher Wahl der Metalle für die Position A und B kann, wie in [8, 12] beschrieben, auch eine partielle Substitution dieser sowie des Sauerstoffs erfolgen, was in der Schreibweise $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3-\delta}$ zum Ausdruck kommt. Dadurch kann die Wertigkeit der Metallionen sowie Leerstellen anionischer oder kationischer Art bewusst beeinflusst werden. Die Varianz der Oxidationszahl der Spezies innerhalb der Perowskit-Oxidstruktur stellt dabei, wie auch in [12, 36] argumentiert, ein Schlüsselkriterium für dessen katalytische Eigenschaften dar.

2.4.2 Aktivität

Die Metallionen der Position A sind gemäß [12] selbst wenig für die katalytische Wirkung verantwortlich, sondern beeinflussen die Stabilität des Perowskits. Untersuchungen des Kohlenmonoxidoxidationsverhaltens im niederen Temperaturbereich unterschiedlicher Perowskit-Strukturen waren Gegenstand einiger wissenschaftlicher Arbeiten der letzten Jahre. Es konnte gezeigt werden, dass die Struktur ABO_3 mit dem Seltenerdmetall Lanthan an der Position A und den Übergangsmetallen Kobalt, Eisen, Nickel oder Mangan an Position B ähnlich gute katalytische Eigenschaften aufweist wie Edelmetalle, wie in [36] angeführt. Wie anhand der Arbeit von Nitadori et al. [37] in Abbildung 7 veranschaulicht, sind unter den nicht dotierten Perowskiten jene mit Co oder Mn an der B-Position die aktivsten katalytischen Substanzen hinsichtlich der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und CO. Es konnte gleichzeitig allerdings nur ein geringer Unterschied bei Verwendung von Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu oder Gd an der Position A des Perowskits festgestellt werden). Tascon und Tejuca [38] haben versucht die katalytischen Eigenschaften der Perowskit-Struktur $LaBO_3$ mit der Anzahl der d-Elektronen des Metallions an der Stelle B in Korrelation zu bringen (Abbildung 8).

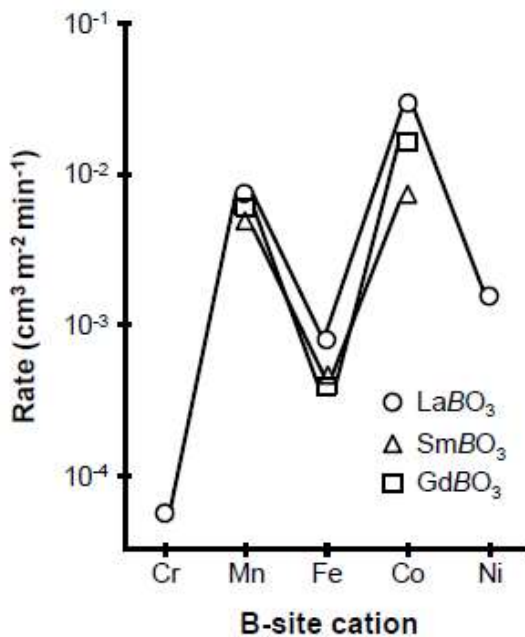


Abbildung 7: Flächenbezogene Oxidationsrate von Propan in Abhängigkeit der Konstellation der Perowskit-Katalysatoren gemäß der Struktur ABO₃ bei 227 °C. [37]

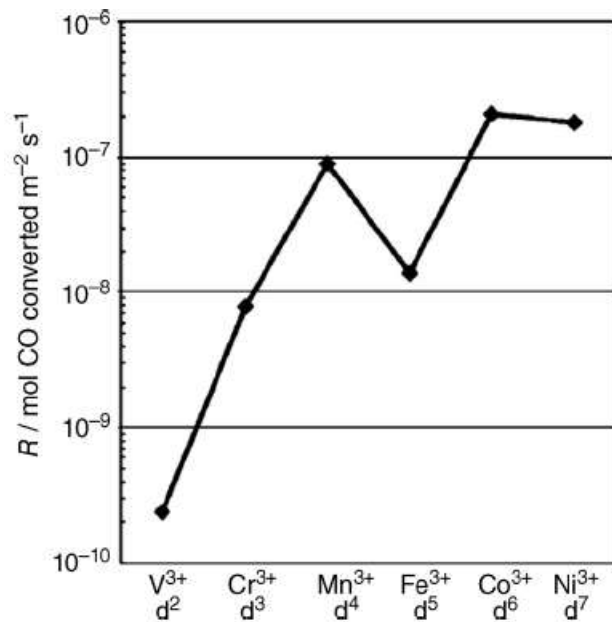


Abbildung 8: Flächenbezogener CO-Umsatz in Abhängigkeit der Anzahl der d-Elektronen verschiedener Übergangsmetallionen an Position B eines LaBO₃; Gaszusammensetzung: 0,66% CO, 0,66% O₂, Rest He; Reaktionstemperatur zwischen 373 und 673 K. [38]

Wie aus Abbildung 7 und Abbildung 8 hervorgeht ist LaCoO₃ eine jener Spezies der undotierten Perowskite mit der höchsten Aktivität hinsichtlich der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid. Demnach wurde für die Produktion eines ersten Katalysators zur Untersuchung der Oxidationswirkung des Kohlenmonoxids in Sinterabgas LaCoO₃ als Aktivsubstanz ausgewählt.

Die Performance der Perowskit-Katalysatoren hängt zufolge [39–43] jedoch nicht nur von der Zusammensetzung der ABO₃-Struktur, sondern ebenso von den Herstellungsverfahren und den dabei herangezogenen Parametern ab, da dies die Kristallstruktur und -morphologie beeinflusst. Anhand von Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) unterschiedlich hergestellter LaCoO₃-Katalysatoren (Abbildung 9) ist klar erkennbar, dass das Herstellungsverfahren einen signifikanten Einfluss auf die Morphologie ausübt. Außerdem wurden im Rahmen dieser in [42] durchgeführten Untersuchungen Unterschiede in der Homogenität der untersuchten Spezies erkannt. Campagnoli et al. [40] haben für die Methanoxidation auf LaCoO₃ und LaMnO₃ die Aktivität in Abhängigkeit unterschiedlicher Herstellungsverfahren untersucht. Die Autoren sind zu dem Ergebnis gekommen, dass unter den herangezogenen Verfahren das Sol-Gel-Verfahren (T₅₀ = 390 °C für LaCoO_{3,Sol-Gel}) die höchste Aktivität bewirkt. Lediglich die Hochtemperaturstabilität (800 °C für 24h) der Katalysatoren ist durch dieses Verfahren nicht gegeben. Dies ist allerdings für den Einsatz

im Sinterabgas nicht von Bedeutung, da diese Temperaturen bei weitem nicht erreicht werden. Mishra und Prasad [39] haben hingegen festgestellt, dass für die Oxidation von Dieselrußpartikel auf LaCoO_3 die Co-Präzipitation (engl. co-precipitation) ($T_{50} = 330 \text{ }^\circ\text{C}$) die besten und das Sol-Gel-Verfahren die zweitbesten ($T_{50} = 389 \text{ }^\circ\text{C}$) Aktivitätsergebnisse liefert. Außerdem konnten für alle Verfahren mit einer Kalzinierungstemperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ die besten Ergebnisse erzielt werden.

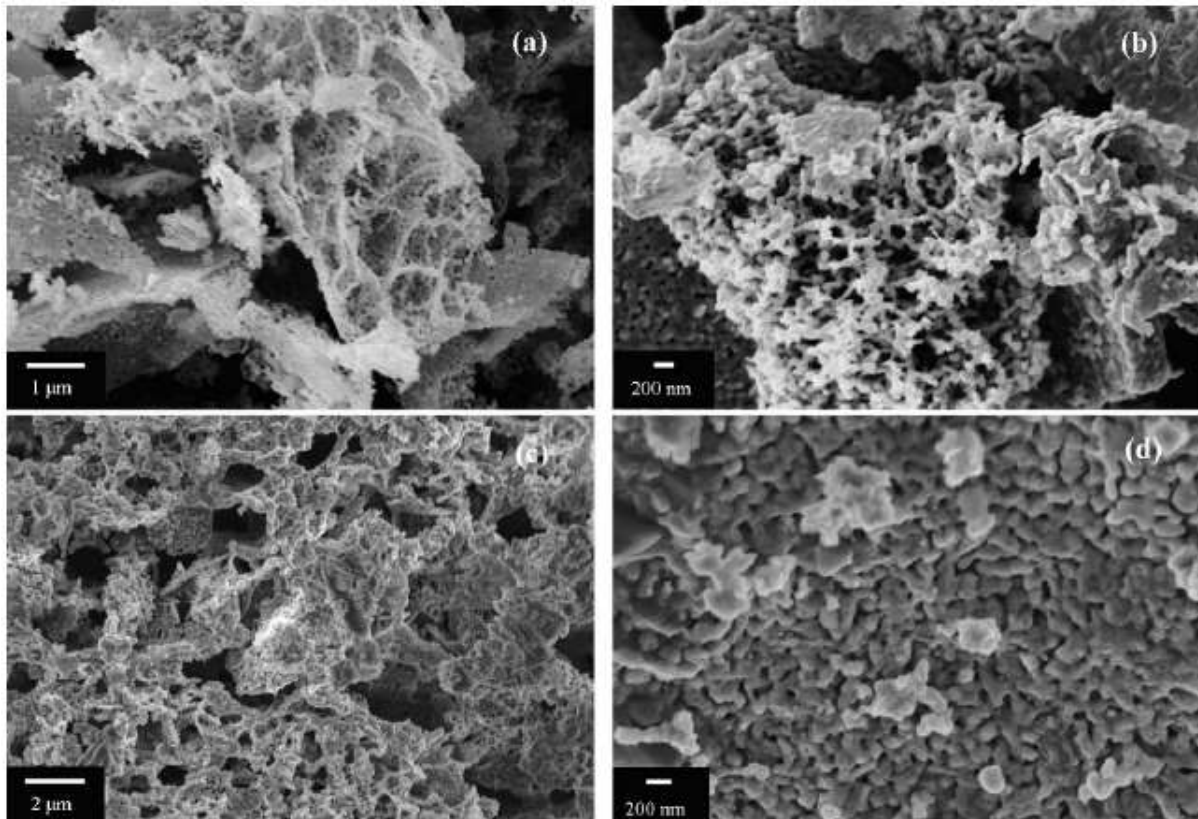


Abbildung 9: Aus [42] entnommene REM-Aufnahmen der Oberfläche von LaCoO_3 hergestellt mit dem Citrat-Gel-Verfahren (a, b) und dem Co-Präzipitation-Verfahren (c, d).

Des Weiteren konnten Natile et al. [42] für niedrige Temperaturen bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ leicht höhere Aktivitäten hinsichtlich CO-Oxidation auf LaCoO_3 bei Anwendung des Citrat-Gel-Verfahrens gegenüber dem Co-Präzipitation-Verfahren feststellen. Von 200 bis $250 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten kaum Unterschiede gezeigt werden und ab $250 \text{ }^\circ\text{C}$ kehrte sich der Effekt, welcher sich bei niedriger Temperatur zeigte um. Die Autoren stellen somit fest, dass aus den in ihrer Arbeit herangezogenen Herstellungsverfahren kein erheblicher Performanceunterschied abzuleiten ist.

Lösungsbasierte Herstellungsverfahren, wie das Sol-Gel-Verfahren, Gefriertrocknen oder Co-Fällung, sind gemäß [12] geeignet bei niedrigerer Kalzinierungstemperatur (700 bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$) höhere spezifische Oberflächen (bis $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) zu erzielen. Das von Kaliaguine [43] entwickelte *reactive grinding-Verfahren* unter Zuhilfenahme einer Kugelmühle, stellt eine feststoffbasierte Alternative dar. Anhand von Untersuchungen in [44] konnte festgestellt werden, dass bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ kalziniertes LaCoO_3 eine Temperatur T_{50} von $120 \text{ }^\circ\text{C}$

erreicht. Eine höhere Kalzinierungstemperatur von 700 °C bewirkt hingegen eine Temperatur T_{50} von 180 °C. Es ist entsprechend [45, 46] allgemein anerkannt, dass die katalytische Aktivität mit der spezifischen Katalysatoroberfläche zunimmt. Die Performance eines Oxidationskatalysators ist maßgeblich von der spezifischen Oberfläche abhängig.

Colonna et al. [47] untersuchten die katalytische Wirkung in Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche von Lanthan- und Kobaltoxiden bei unterschiedlichen Beladungsverhältnissen (Kobalt) auf Zirkoniumoxid-Support. Die Herstellung des Katalysators erfolgte nach dem Citrate-gel-Verfahren und führte, wie vermutet, zu einer sehr feinen Verteilung der aktiven Spezies. Das Zirkonoxid sollte dabei keineswegs selbst als Aktivstoff dienen. Vielmehr wurde die Interaktion von Zirkonoxid mit den aktiven Spezies einerseits als intensiv genug erachtet, um die Bildung von großen Agglomerationen aktiver Spezies mit der Folge von Oberflächenreduktion zu hemmen. Andererseits sehen die Autoren die Bindung von Zirkonoxid mit der aktiven Spezies als gerade so schwach, um die aktiven Zentren nicht bevorzugt an den Support zu binden und so zu inaktivieren. Als Ergebnis konnten die Autoren nach Kalzinierung bei 800 °C spezifische Oberflächen von 60 bis 80 m^2g^{-1} für die Zr-La-Co-Spezies feststellen. Interessanterweise wurde zudem erkannt, dass mit höherer Kobaltbeladung die Bildung von fein verteilten Co_3O_4 -Zentren erfolgt. Die Aktivitätsuntersuchungen haben dann in weiterer Folge ergeben, dass diese Kobaltoxidspezies wesentlich für die gute Aktivität der Proben verantwortlich sein muss. In Abbildung 11 wird dies anhand der Ergebnisse der Aktivitätsversuche (bei 25 °C) veranschaulicht.

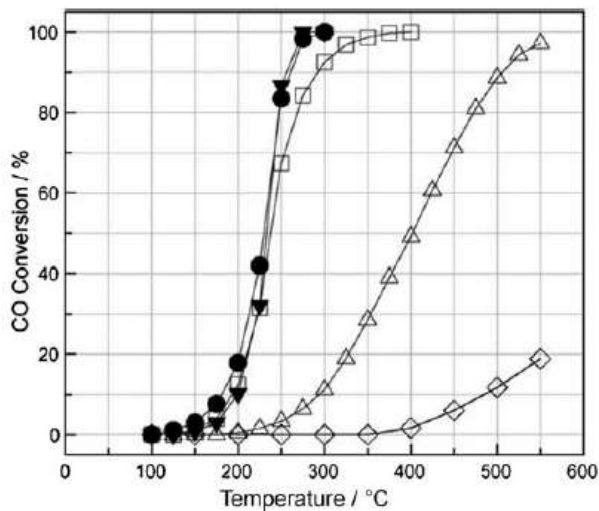


Abbildung 10: CO-Umsatz über der Temperatur von LaCoO₃-Katalysatoren (0,01 g), hergestellt mittels Gefrietrocknung (GF) bzw. Verdampfungstrocknung (VT), sowie eines klassischen Pt/Al₂O₃-Katalysators (1,5 Ma% Pt, 0,05 g) als Referenz bei 100 mlmin⁻¹ Gasvolumenstrom mit 1 % CO, 1 % O₂ und dem Rest He. Herstellungverfahren, Kalzinierungstemperatur in °C und spezifische Oberfläche in m²g⁻¹ in Klammer geschrieben: ▼Pt/Al₂O₃ (500 190); ●LaCoO₃ (GF 500 23,7); □ LaCoO₃ (GF 550 15,3); ΔLaCoO₃ (VT 600 12,3); ◇Quartzwolle. [48]

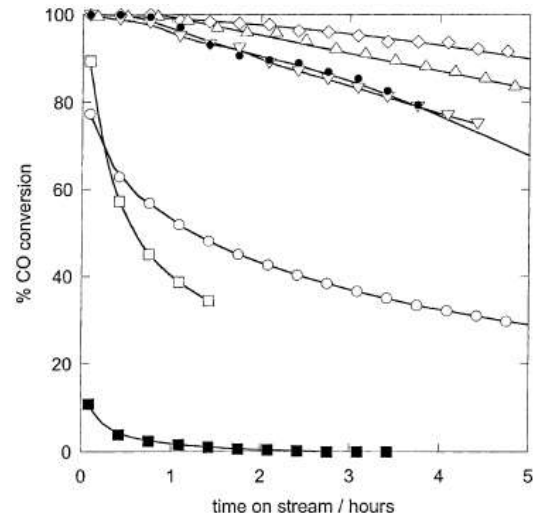


Abbildung 11: Zeitliches CO-Umsatzverhalten verschiedener Oxide mit unterschiedlichem Beladungsverhältnis (BV) an La und Co (nominaler LaCoO₃-Perowskit-Anteil in Ma%) auf Zirkonoxid-Support (ZLaCo): ○ZLaCo (BV = 2); □ZLaCo (BV = 6); ▽ZLaCo (BV = 8); ◇ ZLaCo (BV = 12); ΔZLaCo (BV = 16); ■LaCoO₃; ●Co₃O₄. (Betriebstemperatur lt. [47]. Gaszusammensetzung und Durchfluss nicht angegeben) [47]

In Abbildung 11 ist einerseits zu erkennen, dass der Kohlenmonoxidumsatz (25 °C) aller Zr-La-Co-Spezies zu Beginn bei 100 % liegt. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Referenzsubstanz Co₃O₄ in selbigem Bereich liegt, allerdings LaCoO₃ bei dieser Temperatur nur sehr geringe Umsatzraten zeigt. Die Deaktivierung der Proben führen die Autoren auf die Bildung von Karbonatspezies an der Oberfläche zurück, welche die aktiven Zentren blockieren und sich bei dieser Temperatur nicht zersetzen. Jedoch ist für diese Arbeit zu berücksichtigen, dass LaCoO₃ bei höheren Temperaturen über 200 °C mehr als ausreichende Aktivität für die Oxidation von Kohlenmonoxid zeigt, wie auch in Abbildung 10 verdeutlicht wird. Nichtsdestotrotz stellen Colonna et al. [47] fest, dass CO-Oxidation vorwiegend an Co₃O₄-Zentren und nicht an LaCoO₃ stattfindet. Es ist daher anzunehmen, dass sowohl LaCoO₃ als auch Co₃O₄ als aktive Zentren auf der Oberfläche, der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren, in Frage kommen. Aus obigen Erkenntnissen erscheint es daher notwendig, dass in weiterer Folge nicht nur für LaCoO₃ sondern auch für Co₃O₄ auf die Mechanismen der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid eingegangen wird (siehe Kapitel 2.5).

2.4.3 Adsorptions- und Reaktionsmechanismen

Wie mehrfach in [36, 46, 49, 50] erläutert, können auf Perowskit zwei unterschiedliche Arten katalytisch aktiver Sauerstoffspezies an Oberflächenreaktionen beteiligt sein (Abbildung 12). Demzufolge können zwei verschiedene Redox-Mechanismen abhängig von der Reaktionstemperatur unterschieden werden.

- 1) Der *suprafaciale Mechanismus* (α -Sauerstoff) erklärt den Oxidationsvorgang auf Basis der Adsorption der Reaktanden an aktiven Adsorptionszentren der Perowskitoberfläche. Nicht nur die Symmetrie der aktiven Zentren, sondern auch deren passende Elektronenkonfiguration sind dabei entscheidend. Dieser Mechanismus ist der dominierende bei niedrigerer Temperatur, generell bis etwa 600 °C.
- 2) Beim *intrafacialen Mechanismus* (β -Sauerstoff) ist der Katalysator kein inerter Feststoff, sondern nimmt als Folge der höheren Temperatur an der Oxidationsreaktion gemäß dem sogenannten Mars-van-Krevelen-Mechanismus (siehe auch Kapitel 2.5.3) teil. Sauerstoff (O^{2-}) aus dem Kristallgitter des Perowskit wird dadurch bei der Reaktion verbraucht und muss nachgeliefert werden. Der Katalysator regeneriert sich, indem Sauerstoff aus der Gasphase adsorbiert, anschließend dissoziiert und wieder in den Verband eingebaut wird. Der *intrafaciale Mechanismus* tritt erst bei höheren Temperaturen auf, die mit der Aktivierung des Sauerstoffs im Kristallgitter einhergehen, wie es beispielsweise bei der Oxidation von CH_4 der Fall ist.

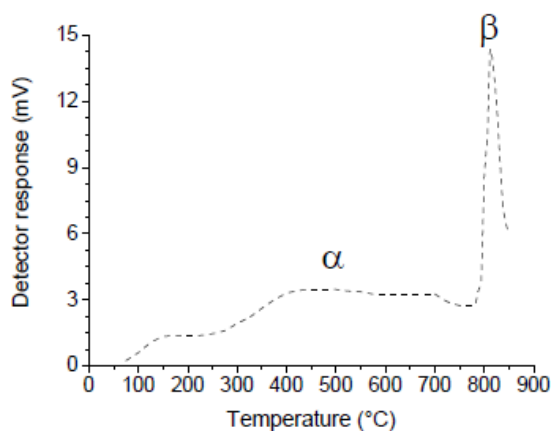
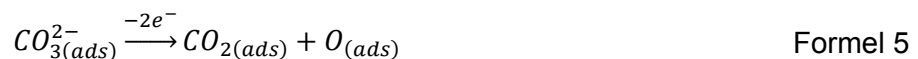
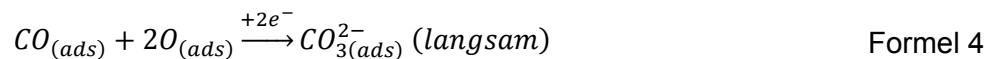


Abbildung 12: Sauerstoffdesorption in Abhängigkeit der Temperatur auf $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$. Das breite Signalband niedrigerer Temperatur ist auf α -Sauerstoff zurückzuführen und die Signalspitze bei etwa 800 °C auf β -Sauerstoff. Entnommen aus [49].

Bei beiden Mechanismen ist es entsprechend [50] notwendig, dass molekularer Sauerstoff (bzw. auch NO) aus der Gasphase an die Oberfläche adsorbiert, um jenen Sauerstoff zu ersetzen der aus dem Verband des Katalysator verbraucht wurde. Es wurde in [51, 52] anhand Coadsorptionsuntersuchungen auf $LaCoO_3$ erkannt, dass CO und CO_2 an denselben aktiven Zentren, einem O^{2-} -Ion an der Oberflächenstruktur, adsorbieren. Die Adsorption von O_2 findet hingegen an einem Metallkation (Position B) statt. Aus Untersuchungen der Adsorption und Kinetik in [52] geht hervor, dass die Oxidation von CO in adsorbierter Form

stattfindet. Dabei reagiert das adsorbierte CO mit einer adsorbierten und dissoziierten Sauerstoffspezies (α -Sauerstoff). Dies führte die Autoren zu unten angeführten Reaktionsschritten. Mittlerweile haben mehrere Autoren [36, 46, 46, 53–55] festgestellt, dass Kohlenmonoxid an Perowskit-Oxiden nach diesem *suprafacialen Mechanismus* oxidiert.



Gemäß [52] wird der zuvor an die Katalysatoroberfläche diffundierte Sauerstoff in molekularer Form adsorbiert und zu einem aktiven Sauerstoffion dissoziiert, welches an einem Metallion (Position B) an der Oberfläche gebunden ist (Formel 2). An O^{2-} -Ionen der Katalysatoroberflächenstruktur adsorbiert molekulares Kohlenmonoxid (Formel 3). Das adsorbierte Kohlenmonoxid reagiert mit dem aktiven Sauerstoffion zu einer zweiarmigen Karbonatspezies, was den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionskette darstellt (Formel 4). Dieses Karbonat dissoziiert zu einem weiteren instabileren einarmigen Karbonat (Formel 5), welches sich wiederum leicht zu CO_2 zersetzt bevor es desorbiert (Formel 6). Es wird, wie bereits erwähnt, kein gebundener Sauerstoff aus der Struktur, sondern lediglich oberflächlich adsorbierter Sauerstoff konsumiert.

Beim *suprafacialen Mechanismus* sind lt. [36, 38] Symmetrie und Energiezustand der Atomorbitale an der Oberfläche der Perowskitstruktur ausschlaggebend für die Fähigkeit die Reaktanden zu aktivieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Elektronenkonfiguration des Übergangsmetallions (Position B) ab. Kinetische Untersuchungen der CO Oxidation auf $LaCoO_3$ von Tascon et al. [52] haben zu folgender Gleichung geführt.

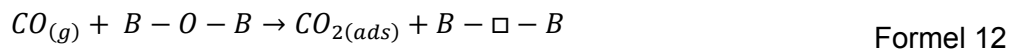
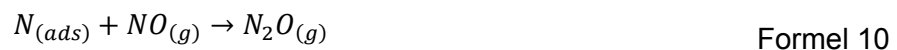
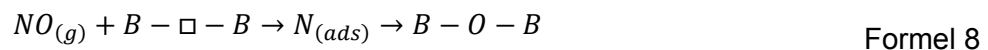
$$r = k \frac{\theta_{CO}\theta_{O_2}}{\theta_{CO_2}} \quad \text{Formel 7}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann demnach aus dem Quotient der Bedeckungsgrade der Reaktanden und Produkte, sowie einem Proportionalitätsfaktor gebildet werden.

Auf Basis kinetischer Daten in [51, 52] wurde erkannt, dass bei 120 bis 150 °C positive partielle Reaktionsordnungen für CO und O_2 vorliegen. Daher ist bei Erhöhung deren Partialdrücke eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Hingegen wurde für die Erhöhung des Kohlendioxidpartialdrucks eine Hemmung der Reaktion beobachtet.

2.4.3.1 Reaktionsmechanismus der NO-Reduktion

Da nicht nur Kohlenmonoxid, sondern auch Stickoxide im Sinterabgas vorhanden sein können, wird nachfolgend kurz auf den dementsprechende Reaktionsmechanismen eingegangen. Die Reduktion von Stickoxiden auf Perowskit läuft gemäß dem *intrafacialen Mechanismus* ab, wie es in [54–57] zum Ausdruck kommt. Zuzufolge [58] adsorbiert NO an einer Sauerstoffleerstelle in der Oberflächenstruktur (\square) und dissoziiert dabei (Formel 8). Rekombinieren zwei dissoziierte Stickstoffionen, führt das zur Bildung und Desorption von molekularem Stickstoff (Formel 9). Allerdings sind Parallelreaktionen möglich. Bei der Reaktion eines dissoziierten Stickstoffions mit $\text{NO}_{(g)}$ aus der Gasphase kann N_2O entstehen (Formel 10). Außerdem kann es sein, dass sich Isocyanate (NCO) zusammen mit gasförmigem $\text{CO}_{(g)}$ bilden (Formel 11). Die Sauerstoffleerstelle wird durch reduzierende Spezies aus der Gasphase regeneriert, die dabei eine Verbindung mit dem Sauerstoffion aus der Leerstelle eingehen (z.B. durch CO in Formel 12).



Es wird auf den Metallkationen in B-Position der ABO_3 -Perowskit-Struktur (bzw. den Sauerstoffleerstellen) bevorzugt O_2 gegenüber NO konsumiert (siehe Formel 8), sofern beide Spezies in der Gasphase vorhanden sind. Dementsprechend wäre keine erhebliche Beeinflussung durch die Stickoxide im Sinterabgas bei der Oxidation von CO auf LaCoO_3 zu erwarten. [58]

2.4.4 Reaktionshemmung und Deaktivierung durch SO_2

Die Deaktivierung von LaCoO_3 durch SO_2 wird von mehreren Autoren [27, 59–62] berichtet. Zugleich gibt es unter gewissen Prozessbedingungen in [63] auch Hinweise auf Schwefelstabilität bei dieser Verbindung. Eine Untersuchung in [61] einiger Perowskit-Spezies, darunter LaCoO_3 , hat ergeben, dass die Oxidation von CO (und C_2H_4) bis 500 °C auf den nicht dotierten Spezies durch die Präsenz weniger ppm SO_2 im Gas stark reduziert wird. In einer Arbeit von Harada et al. [59] wurde erkannt, dass bei LaCoO_3 durch Exposition in 20 ppm SO_2 (1 % CH_4 in Luft, GHSV = $45 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$) für 13 h bei 550 °C 50 % der Aktivität Methan zu oxidieren verloren geht.

Andere Untersuchungen, angeführt in [60], zu LaCoO_3 in einer Schwefeldioxidatmosphäre (1 Vol.-%) bei 400 - 800 °C haben ergeben, dass ein irreversibler Umbau der LaCoO_3 -

Perowskitstruktur für die Deaktivierung des Katalysators verantwortlich ist. Nachdem der LaCoO_3 -Katalysator (70nm Film auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, kalziniert bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h in Luft) 3 h lang bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ einer 1 % SO_2 -Atmosphäre (Rest N_2) ausgesetzt war, konnten mittels Röntgendiffraktometer keine charakteristischen Signale der LaCoO_3 -Spezies mehr festgestellt werden. Die Autoren nehmen an, dass die LaCoO_3 Struktur verändert wurde und sich eine amorphe Struktur gebildet hat. Bei höheren Temperaturen von $700\text{ }^\circ\text{C}$ wurden hingegen neu gebildete kristalline Strukturen, wie $\text{La}_2(\text{SO}_x)_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ und CoO , entdeckt. Folgende Bildungsmechanismen werden dabei vermutet:



Des Weiteren wurde in [60] erkannt, dass die maximale Schwefelkonzentration in der Katalysatorstruktur nach dreistündiger Reaktionszeit bei rund $600\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird. Dieser Effekt wird einem Gleichgewichtszustand bei diesen Zustandsparametern zugeschrieben, der zwischen SO_2 -Vergiftungsreaktionen einerseits und Zerfallsreaktionen gebildeter Schwefelverbindungen mit zunehmenden Temperaturen andererseits herrscht. Bis zu diesem Gleichgewichtspunkt im unteren Temperaturbereich (400 bis $600\text{ }^\circ\text{C}$) steigt also die Reaktionsrate von SO_2 mit LaCoO_3 mit der Temperatur an. Erst danach ist eine vermehrte Dekomposition zu erwarten. Allerdings, so halten die Autoren fest, kann die LaCoO_3 -Struktur dadurch nicht wiederhergestellt werden. Die SO_2 -Vergiftung auf LaCoO_3 ist zufolge [60] irreversibel. Diese Erkenntnisse können anhand Untersuchungen in [62] bestätigt werden, bei denen eine schnelle Deaktivierung durch Adsorption von SO_2 auf Co^{2+} -Zentren beobachtet wurde (Mischung aus Luft und CO ($0,1$ bis 1%) mit $0,1\%$ SO_2 , GHSV = 50.000 h^{-1}). Nach der Adsorption von SO_2 wird gemäß [64] die Bildung von Sulfaten vermutet. Nur eine partielle Wiederherstellung der Aktivität konnte durch Erhöhung der Temperatur bei $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ erreicht werden. Bei der Untersuchung einer $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Perowskit-Verbindung wurde nach Langzeitexposition (800 h) in $12,5\text{ ppm SO}_2$ bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ keine Aktivität hinsichtlich Methanoxidation mehr festgestellt. Die Deaktivierung wurde jedoch in zwei Phasen eingeteilt. Nach 130 h Schwefelvergiftung (Phase 1) erlangte ein Katalysator dieser Art durch weitere 200 h Betrieb ohne SO_2 im Reaktionsgas seine Aktivität wieder vollständig zurück. Die Phase 2 der Deaktivierung ist geprägt von linearer Verringerung der Aktivität. Nach 860 h ist der Katalysator mit der höchsten Aktivität vollständig deaktiviert. Die abgeschiedene SO_2 -Menge ist dabei proportional zur Expositionsdauer.

Nichtsdestotrotz konnten in [63] auch Hinweise auf Verbesserung der Schwefelstabilität bei dem Perowskit LaCoO_3 im Zuge einer Untersuchung der Methanoxidation bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt werden (25 ppm SO_2 , $0,25\%$ CH_4 , 1% Ne , O_2 Rest, 100 mg LaCoO_3). Der

Aktivstoff wurde dabei durch die Kalzinierung bei 600 °C äußerst dispergiert auf mesoporöses Siliziumoxid appliziert. Keine simplen La- oder Co-Oxide wurden auf der Oberfläche festgestellt. Während Versuche ohne SO₂ konstante Umsatzwerte über 70 h liefern, sinkt der Umsatz von reinem LaCoO₃ im gleichen Zeitraum auf unter 10 %. Das auf mesoporösem Siliziumdioxid applizierte LaCoO₃ weist hingegen nach 70 h immer noch über 60 % Umsatz auf (siehe Abbildung 13).

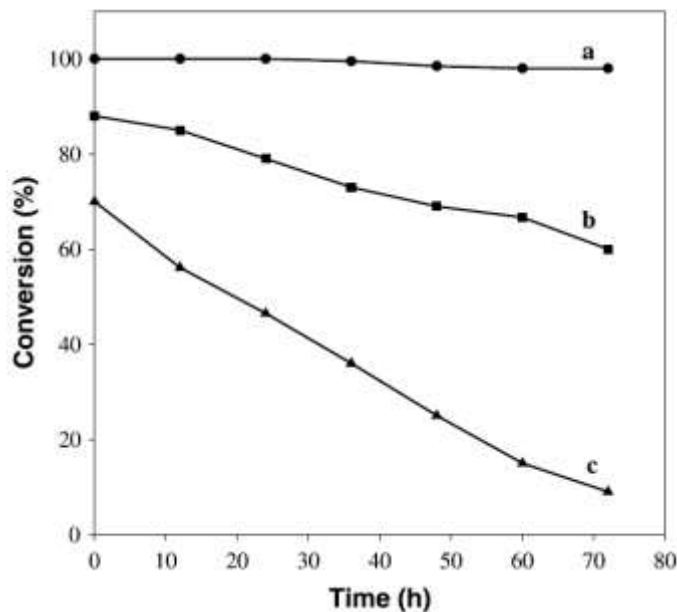


Abbildung 13: Methanumsatz von LaCoO₃ ohne SO₂ im Reaktionsgas (a) sowie mit SO₂ im Reaktionsgas und LaCoO₃ appliziert auf mesoporösem Siliziumdioxid (b) bzw. mit reinem LaCoO₃ (c) (25 ppm SO₂, 0,25 % CH₄, 1 % Ne, O₂ Rest, 100 mg LaCoO₃). [63]

Generell fällt auf, dass die angeführten Untersuchungen meist bei höherer Temperatur ab 300 °C und ohne Feuchtigkeit im Gas, abgesehen von der Feuchtigkeit die durch Reaktionen entsteht, durchgeführt wurden. Auf die möglichen Mechanismen der SO₂-Deaktivierung von Perowskit-Oxiden und anderen Oxidationskatalysatoren wird in Kapitel 2.6 eingegangen.

2.5 Kobaltoxid - Co₃O₄

Wie in Kapitel 2.4.2 bereits erläutert, deutet die Arbeit von Colonna et al. [47] darauf hin, dass segregiertes fein verteiltes Co₃O₄ die dominierenden aktiven Zentren von auf ZrO₂ abgeschiedenem LaCoO₃ darstellen. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren, wurde mit Zirkonoxid dispergiertes LaCoO₃ herangezogen. Daher wird angenommen, dass ein La-Co-Mischoxid als Aktivphase vorliegt. Dementsprechend kann auch Co₃O₄ eine aktive Spezies dieser Versuchskatalysatoren darstellen. Nachfolgend wird auch für Co₃O₄ auf die katalytischen Eigenschaften sowie die für die Oxidationskatalyse relevante Struktur und die Reaktionsmechanismen eingegangen.

2.5.1 Aktivität

Zufolge [8, 65] ist Kobaltoxid in der Zusammensetzung Co_3O_4 ein Mischoxid in der Form einer idealen Spinellstruktur, in der Kobalt sowohl zweiwertig, als auch dreiwertig ($\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$) vorliegt. Diese Struktur ist sehr aktiv im Sinne der Kohlenmonoxidoxidation. Bereits Iwamoto [66] konnte ein gutes Adsorptionsverhalten als Grundlage der katalytischen Aktivität von Co_3O_4 und anderen Metalloxiden feststellen. Yu Yao et al. [27] haben Aktivitäten von 13 bis 21 $\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$ bei 200 °C bei unterschiedlich hergestellten Co_3O_4 -Katalysatoren festgestellt. Diese liegen im unteren Bereich der Aktivität von Edelmetallkatalysatoren, angeführt in [67] (22 bis 220 $\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$ bei 250 °C). Für diese hohe Kohlenmonoxidoxidationsaktivität scheint gemäß [8] das kombinierte Auftreten des Kobalts in zwei- und dreiwertiger Form entscheidend. Simonot et al. [68] stellen fest, dass Co_3O_4 ($T_{50} = 155$ °C) für die Oxidation von CO etwas aktiver ist als der bereits diskutierte Perowskit LaCoO_3 ($T_{50} = 165$ °C) (Herstellungsverfahren: Sol-Gel). Chen et al. [69] bestätigen die höchste Aktivität für Co_3O_4 unter den Kobaltoxidspezies und stehen zudem die niedrigste Aktivierungsenergie von 18 kJmol^{-1} fest. Diese Aktivitätsdaten sind im Einklang mit den Ergebnissen zum Chemisorptionsverhalten unterschiedlicher Kobaltoxide von H. C. Yao und Shelef [65], die einen wesentlich höheren CO-Bedeckungsgrad auf Co_3O_4 ($\theta_{\text{CO, irreversibel}} = 0,44$), ZnCo_2O_4 ($\theta_{\text{CO, irreversibel}} = 0,40$) und CoO in einer NaCl Struktur ($\theta_{\text{CO, irreversibel}} = 0,33$) als auf CoAl_2O_4 ($\theta_{\text{CO, irreversibel}} = 0,01$) beobachten. Sie machen dabei weniger die Wertigkeit des Kobalt als dessen Position im Gitter für das Chemisorptionsverhalten verantwortlich. Ähnliches berichten Lin et al. [70], die durch Aktivitätsuntersuchungen verschiedener Kobaltoxide folgende Reihung nach Aktivität ermitteln konnten, wobei die Wertigkeit der Kobaltionen in Klammer geschrieben ist: $\text{CoO}(+2) \approx \text{Co}_3\text{O}_4(+8/3) \gg \text{CoO}(\text{OH})(+3) > \text{CoO}_x(>+3)$. Zusammenfassend kann zur Kohlenmonoxidoxidationsaktivität gesagt werden, dass Co_3O_4 eine äußerst aktive Spezies unter den Kobaltoxiden ist. Vom Standpunkt der Aktivität ist sie daher prinzipiell auch für den Einsatz in Sinterabgas geeignet.

2.5.2 Oberflächenstrukturmodell

Um den Reaktionsmechanismus der CO Oxidation auf Co_3O_4 zu erläutern haben Broqvist et al. [71] und Xu et al. [72] ein Modell entwickelt, das die Oberfläche des Kobaltoxids beschreibt. Das auch in [8] erläuterte Oberflächenstrukturmodell des Oxids ist entscheidend für die Adsorptions- und Reaktionsvorgänge. Das Modell basiert auf der 110-Kristallstruktur des Spinells. Diese Struktur kann entlang zweier Ebenen geschnitten werden, welche die Autoren mit Ebene A bzw. B bezeichnen. In der Ebene A sind zwei zweiwertige Kobaltionen (Co^{2+}), zwei dreiwertige Kobaltionen (Co^{3+}) und zudem vier O^{2-} -Ionen in derselben Ebene angeordnet. Die Ebene B hingegen weist zwei Co^{3+} und vier O^{2-} auf. Für das gesamte Gitter gilt, dass die Co^{2+} -Ionen im Zentrum eines Tetraeders, die Co^{3+} -Ionen hingegen im Zentrum eines Oktaeders aus Sauerstoffionen positioniert sind. Nach Kalzinierung wurde anhand [73, 74] herausgefunden, dass an der Oberfläche des Kobaltoxids hauptsächlich Co^{3+} -Ionen vorzufinden sind und daher die Ebene B in einer oxidierenden Atmosphäre die vorwiegend an der Oberfläche exponierte sein muss. Des Weiteren kann gemäß [72] zwischen zwei Arten von Sauerstoffionen im Gitter unterschieden werden: O^{2f} , welches linear (engl. twofold)

mit einem Co^{2+} und einem Co^{3+} verbunden ist, sowie O^{3f} , welches trigonal (engl. threefold) mit drei Co^{3+} verbunden ist.

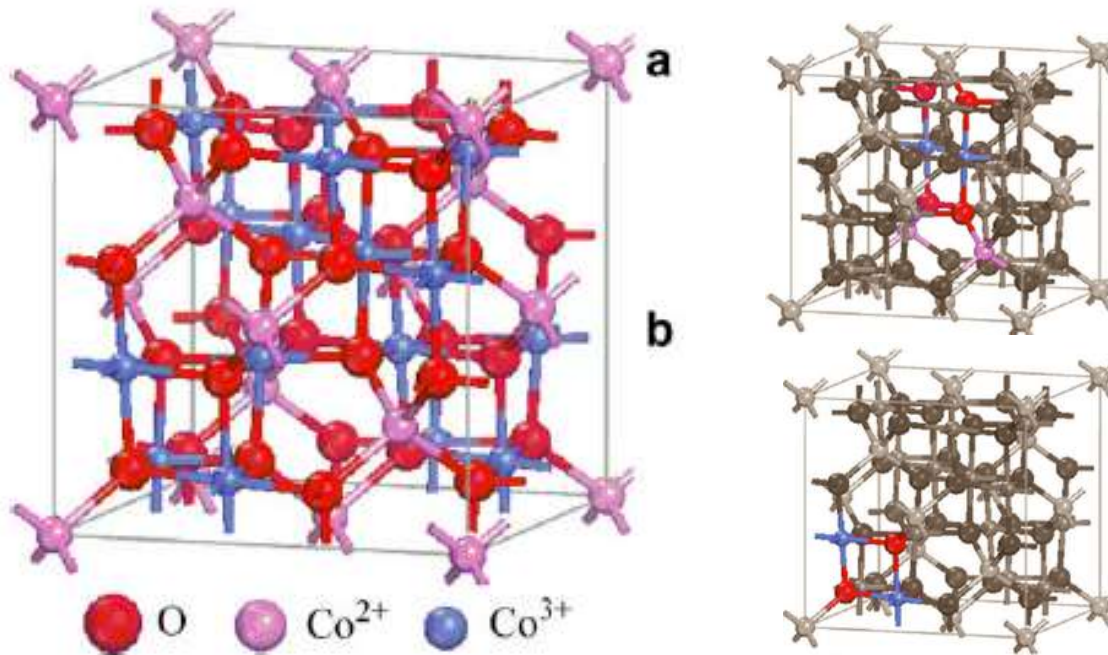


Abbildung 14: Das Strukturmodell des Co_3O_4 Gitters nach dem Modell von Broqvist et al. [71] und Xu et al. [72]. Links: Die Kobaltionen Co^{2+} in Tetraederposition ($\text{Co}^{\text{tet}}\text{O}_4$; siehe a) und Co^{3+} in Oktaederposition ($\text{Co}^{\text{okt}}\text{O}_6$; siehe b). Rechts oben: Ebene A (2 Co^{2+} , 2 Co^{3+} , 2 O^{2-}). Rechts unten: Ebene B (2 Co^{3+} , 2 O^{2-}). Entnommen aus [75] und modifiziert.

2.5.3 Adsorptions- und Reaktionsmechanismen

Adsorption und Aktivierung von O_2

Die Adsorption von O_2 wurde unter anderem von Xu et al. [72] auf Co_3O_4 (110) untersucht. Dabei wurden zwei Adsorptionsorientierungen für O_2 festgestellt. Diese unterscheiden sich durch die parallel bzw. normal ausgerichtete Orientierung der O-O-Achse zur Oberfläche. Die parallele Adsorptionsorientierung wurde als die stärker bindende erkannt. Durch die Adsorption findet ein Ladungsaustausch statt, bei dem die Feststoffmatrix als Elektronenspender fungiert. Das adsorbierte O_2 wird polarisiert und negativ geladen. Der Großteil der Elektronen kommt dabei nicht vom Adsorptionszentrum, an dem der Sauerstoff anhaftet, sondern von den anderen Oberflächenionen. Daher rührt die reduzierende Neigung von Co_3O_4 nicht von den Elektronen der Co^{2+} - oder Co^{3+} -Ionen her, sondern von den Elektronen der Oberflächenmatrix. An der idealen Ebene A eines 110- Co_3O_4 -Kristalls bevorzugt O_2 gemäß [72] ein gebrücktes oktaedrisches Co und bildet Bindungen zu den benachbarten Co^{okt} -Zentren aus.

Entsprechend [76, 77], wird Sauerstoff nach der Adsorption an der Oberfläche eines Co_3O_4 -Kristalls durch mehrere Schritte aktiviert. Dabei fungiert der Feststoff als Elektronenspender und gibt Elektronen an den Sauerstoff ab.



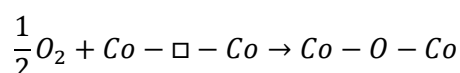
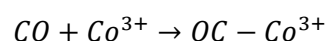
In einem Temperaturbereich von -10 bis über 700 °C können lt. [72, 78] je nach Interpretation fünf oder sechs verschiedene Spezies von Oberflächensauerstoff detektiert werden. Dazu wird die Desorption dieser Spezies in Abhängigkeit der Temperatur gemessen (Thermodesorption (O_2 -TPD)). Zwei dieser erkannten Spezies scheinen im interessanten Temperaturbereich aktiviert zu werden und werden damit im Sinne dieser Arbeit als relevant erachtet. Zum einen wurde in [31, 78] übereinstimmend eine Sauerstoffspezies gefunden, die überwiegend in einem Temperaturbereich von 380 bis 400 °C desorbiert (β -Sauerstoff oder O_β). Diese wird von Wang et al. [78] einem O^- -Oberflächenion und von Yu et al. [31] einem Co^{2+} -O- Co^{3+} (siehe auch Kapitel 2.5.2) zugeschrieben. Die zweite Sauerstoffspezies desorbiert nicht klar übereinstimmend bei 150 bis 180 °C [31] bzw. bei 225 °C [78] (α -Sauerstoff oder O_{WS}). Diese Spezies wird von Wang et al. einem O^{2-} und von Yu et al. einem Sauerstoffion, umgeben von drei Co^{3+} , zugeschrieben. **Fehler! Eine Ziffer wurde erwartet.** Ähnliche Erkenntnisse konnten auch von Razdobarov et al. [79] gefunden werden.

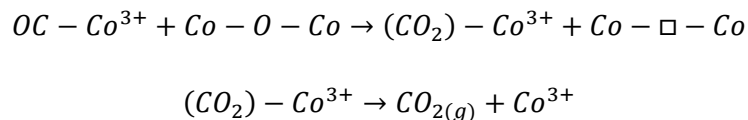
Adsorption von CO

Die Wissenschaft ist sich nicht gänzlich einig an welcher genauen Position des Co_3O_4 -Gitter Kohlenmonoxid adsorbiert. Während einige Autoren meinen CO adsorbiert an Co^{2+} -Ionen, scheint es zufolge Royer und Duprez (sowie auch der Mehrheit der Autoren) [8, 80–83] wahrscheinlicher, dass dies an Co^{3+} geschieht. Hierbei stehen sich zwei Theorien gegenüber. Zum einen die Theorie gemäß [8], dass die oxidierte Oberfläche von Co_3O_4 hauptsächlich von Co^{3+} -Ionen gesäumt ist und diese Co^{3+} -Ionen als Elektronenspender auftreten und dabei zu Co^{2+} reduziert werden. Das Auftreten von Co^{3+} in oktaedrischer Position für die Aktivität von Co_3O_4 scheint also ein wesentlicher Faktor zu sein. Auf der anderen Seite wurden durch IR-Spektrometrie in [84, 85] Kobaltionen mit niedriger Valenz (Co^{2+}) detektiert. Die Autoren argumentieren außerdem, dass deshalb ein ausgewogenes Verhältnis von zweiwertigen und dreiwertigen Kobaltionen vorhanden sein muss, weil CO an ersterem und aktive Sauerstoffspezies an zweiterem adsorbieren.

Reaktionsmechanismus

Royer und Duprez [8] fanden heraus, dass die meisten Autoren einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus für die Oxidation von CO auf Co_3O_4 vermuten, wobei die einfachste Version nachfolgend dargestellt ist. (\square steht für eine Sauerstoff-Leerstelle)





Xu et al. [72] sehen den Reaktionsvorgang in folgender Abfolge beschrieben. CO wird zumeist auf Co^{3+} -Zentren adsorbiert, welche in einer Oktaeder-Position von Sauerstoff umgeben sind. Nachdem dieses Co^{3+} vollständig mit CO besetzt ist, reagiert ein CO mit dem benachbarten Sauerstoffion (O^{2f}), welches zwischen einem zweiwertigem und einem dreiwertigem Kobaltion formiert ist. Das führt zur Bildung eines CO_2 -Moleküls und einer Sauerstofffreistelle. Sauerstoff wird an dieser Freistelle adsorbiert und bildet eine O^{2-} -Spezies als Zwischenstufe, um dann wieder ein O^{2f} zu bilden.

Die Untersuchungen von Broqvist et al. [71] haben einen abgewandelten Mechanismus ergeben. Zunächst adsorbiert CO an der Oberfläche an Co^{3+} . CO gleitet dann in eine Position näher am Sauerstoff und geht mit diesem und dem Co^{3+} eine Bindung ein. Eine geladene O-CO-Spezies entsteht, abschließend tritt Desorption auf.

Pollard et al. [85] beschreiben, dass CO an Co^{2+} -Zentren adsorbiert und mit einem Sauerstoff, welcher an ein benachbartes Co^{3+} -Ion gebunden ist, interagiert. Dieser Vorgang ist stark exotherm und führt zu der Bildung von CO_2 . Der verbrauchte Sauerstoff wird aus der Gasphase nachgeliefert.

Jansson et al. [86] schlagen einen ähnlichen Mechanismus vor. Adsorbiertes CO reagiert mit einem Sauerstoff, welcher mit einem aktiven Co^{3+} verbunden ist. Es entsteht CO_2 , welches schnell desorbiert und ein partiell reduziertes Zentrum bestehend aus zwei Co^{2+} -Ionen zurücklässt. Diese Stelle kann auch als Sauerstoffleerstelle betrachtet werden.

Partielle Reaktionsordnungen

Die Stärke der Adsorptionsbindung von CO bzw. O_2 an Co_3O_4 unter verschiedenen Bedingungen wurde anhand der ermittelten Reaktionsordnungen festgemacht. In [31] wurde festgestellt, dass bei neutralen oder leicht oxidierenden Bedingungen CO mit einer Reaktionsordnung von etwa 1/2 schwächer an die Katalysatoroberfläche der Co_3O_4 -Struktur gebunden ist als O_2 mit 0,16. Unter stark oxidierenden Bedingungen, wie es im Abgasstrom der Sinteranlage aber auch des Kokereiheizsystems vermutet wird, ist die Stärke der Bindung der beiden Spezies ausgewogen und die partielle Reaktionsordnung liegt bei beiden ca. bei 1/3. Zudem wird in [8] interessanterweise darauf hingewiesen, dass sich die Reaktionsordnung von CO durch Feuchtigkeit im Gas deutlich auf 1 erhöht, während jene von O_2 gleich bleibt. Das spricht dafür, dass H_2O an den gleichen Zentren wie CO adsorbiert sowie dafür, dass CO und O_2 an unterschiedlichen Zentren adsorbieren.

2.5.4 Reaktionshemmung und Deaktivierung

Wie Yu Yao et al. [27] berichten, hat Dampf eine hemmende Wirkung auf die Kohlenmonoxidoxidation auf Co_3O_4 . Bei Zugabe von 0,45 % H_2O zu einer Gasmischung aus

CO (1 %) und O₂ (1 %) verringert sich die Aktivität deutlich von 21 auf 0,6 μmol_{CO2}s⁻¹m⁻². Auch Cunningham et al. [87] haben festgestellt, dass die Temperatur T₅₀ der CO-Oxidation auf Co₃O₄ von -54 °C bei trockenen Verhältnissen auf etwa 90 °C bei 6000 ppm H₂O anstieg, was Haruta [80] im Wesentlichen bestätigen konnte. Klar ist jedoch auch, dass dies nicht unbedingt eine entscheidende negative Auswirkung auf die Oxidation von CO im Sinterabgas hat, da dort ohnehin Temperaturen um 260°C vorherrschen.

Die Kohlenmonoxidoxidation auf Co₃O₄ wird durch CO₂ gemäß [8] grundsätzlich nicht gehemmt. Es tritt allerdings eine starke Deaktivierung bei 30 °C auf, welche bei 80 °C noch spürbar ist.

Yao und Shelef [65] haben das Adsorptionsverhalten von CO und NO sowie die gegenseitige Beeinflussung auf Kobalt-Spinellstrukturen untersucht. Sie haben auf Basis von Adsorptionsisothermen (25 °C) herausgefunden, dass NO und CO ohne starke Beeinflussung coadsorbieren, wenn zuerst lediglich CO und danach NO adsorbiert wird. Dabei sollen an der Oberfläche Karbonat-Spezies gebildet werden, die die Adsorption von NO nicht behindern. Bei umgekehrter Adsorptionsreihenfolge, zuerst NO anschließend CO, ist die Coadsorptionsneigung weit geringer. Dies resultiert aus der Interaktion des Sauerstoffs von NO mit dem Sauerstoff der Kristalloberfläche, was zu einer Stabilisierung des Oberflächensauerstoffs führt und damit die Bildung von Karbonaten durch adsorbierendes CO an der Oberfläche verhindert. Mit den Ausführungen von Yao und Shelef soll auf die potentielle Problematik der hemmenden Wirkung von Stickoxiden auf Oxidationskatalysatoren wie Co₃O₄ aufmerksam gemacht werden. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die Betriebstemperatur der Sinteranlage um mehr als 200 K höher liegt als bei den Untersuchungen von Yao und Shelef. Des Weiteren ist es denkbar, die Position des Oxidationskatalysators hinter die Entstickungsanlage zu verlagern, um die Stickoxidkonzentration, welcher der Oxidationskatalysator ausgesetzt ist, deutlich zu reduzieren und so dieses Problem zu umgehen. Im stationären Betrieb wäre dadurch keine negative Auswirkung auf den Betrieb zu erwarten, sofern die vorhandenen Wärmetauscher in der Lage sind, die nach der Entstickungsanlage durch den OxiKat freigesetzte Wärmeenergie an den in die Entstickungsanlage eintretenden Abgasstrom zu übergeben.

Wenige ppm von SO₂ im Gasstrom, in dem CO oxidiert werden soll, haben zufolge [27] eine sehr starke negative Auswirkung auf die Aktivität des Katalysators laut. Das SO₂ führt zur vollständigen Deaktivierung des Katalysators bei niedriger Temperatur. Bei Untersuchungen der Methanoxidation, wie beschrieben in [88], auf Co₃O₄ bei 300 °C und 150 ppm SO₂ im Abgasstrom (GHSV = 12.000 h⁻¹) unter feuchten Bedingungen wurde die Deaktivierung des Katalysators innerhalb von 3 h festgestellt. Es wurde die Bildung von CoSO₄ vermutet und die Deaktivierung verblieb irreversibel.

2.6 Deaktivierungsmechanismen durch Schwefeldioxid

In der Sinteranlage gelangt über schwefelhaltige Einsatzstoffe, wie beispielsweise Koks oder sulfidische Erze, sowie Oxidation der Schwefelverbindungen Schwefeldioxid in das Abgas.

In der Abgasreinigungsanlage wird dieser Schwefeldioxidgehalt im trockenen Entschwefelungsverfahren durch Eindüsung von Natriumbikarbonat zwar reduziert, weist aber im Kamin lt. [6] immer noch Gehalte von 110 ppm auf. Neben Schwefeldioxid ist auch gasförmiges Wasser im Abgas vorhanden. Die Feuchtigkeit im Abgas entsteht aufgrund des feuchten Sinterkuchens, der Zufuhr feuchter Verbrennungsluft, durch die Verbrennungsreaktion sowie durch die Wassereindüsung im Verdampfungskühler.

Adsorption von SO₂

Die Adsorption von SO₂ an den aktiven Zentren der Oxidationskatalysatoren wurde nicht nur bei Edelmetallkatalysatoren [21, 22], sondern auch bei Perowskit-Oxiden wie LaCoO₃ [59, 60, 62, 64] und Co₃O₄ [88] festgestellt. Wenn SO₂ verstärkt jene Aktivzentren blockiert, die für die Oxidation von CO verantwortlich sind, sinkt die Aktivität der Katalysatoren, lt. [62]. Ist die Oberfläche des Katalysators vollständig mit Schwefelverbindungen belegt, geht die Aktivität, wie in [22, 62] angeführt, gegen Null. Wenn diese SO₂-Belegung reversibel ist, kann gemäß [64] meist durch Erhöhung der Temperatur die Aktivität gänzlich oder zum Teil wiedererlangt werden. Jedoch kann es auch zu Bildung von Sulfaten, z.B. La₂(SO₄)₃, kommen. Dieser Umbau der Oberflächenstruktur ist meist irreversibel. Eine Rückbildung der katalytisch aktiven Oberflächenstruktur ist dann nach [60, 88] nicht mehr möglich. Diese Mechanismen wurden mehrfach für trockene, aber auch für feuchte Betriebszustände und Temperaturen ab ca. 300 °C, etwa in [60, 64, 88], dargelegt. Die Mechanismen bei der Deaktivierung durch SO₂-Adsorption und Sulfatbildung auf Perowskit-Oxiden bzw. LaCoO₃ wurden in Kapitel 2.4.4 diskutiert. Für Co₃O₄ wurde lt. [88] ebenfalls Deaktivierung durch Adsorption und Oberflächenreaktionen bei feuchten Bedingungen und 300 °C festgestellt (siehe Kapitel 2.5.4).

Schwefelsäurebildung im Rauchgas

Die Kombination von Schwefeldioxid und Wasser im Abgas kann, wie auch in [89] diskutiert, unter bestimmten Umständen zu einem Reaktionsmechanismus führen, der typisch ist für Verbrennungsanlagen, wie beispielsweise Müllverbrennungsanlagen.



Nach der Oxidation von SO₂ in der Gasphase zu SO₃ (Formel 16), reagiert dieses mit H₂O zu gasförmiger Schwefelsäure (Formel 17). Beide Reaktionen verlaufen bei Temperaturen um die 250 °C aus thermodynamischer Betrachtung klar nach der oben angeschriebenen Richtung (siehe Abbildung 16). Wie in [90] beschrieben, ist jedoch die Oxidation von SO₂ in der Gasphase sowohl bei dieser Temperatur (Kinetik) als auch bei höheren Temperaturen (exotherme Reaktion) gehemmt. Es entstehen bei Müllverbrennungsanlagen meist nur geringe Mengen an SO₃. Über 600 °C (z.B. Rohgas Müllverbrennungsanlagen) zerfällt SO₃ gemäß [89] wieder zu SO₂, sodass sich das Gleichgewicht der SO₂-Oxidation (Formel 16)

nach links verschiebt. Vanadium, welches beispielsweise aus dem Brennstoff in das Abgas gelangt, kann die SO_2 -Oxidation katalysieren. Bei technischen Verbrennungsanlagen wird lt. [91] angenommen, dass der gebildete SO_3 -Gehalt im Abgas bei 0,5 bis 7,5 % des Brennstoffschwefels liegt. Die Bildung von SO_3 als Vorstufe zur Schwefelsäurebildung ohne katalytische Reaktionsbeschleunigung der SO_2 -Oxidation bei 250 °C ist unwahrscheinlich.

Katalysierte Schwefeldioxidoxidation bei Edelmetallkatalysatoren

Gemäß [92] können Edelmetallkatalysatoren wie Pt, Ag und Au die Oxidation von SO_2 katalysieren und somit die Bildung von gasförmigem SO_3 beschleunigen. Bei Pt ist unter anderem die Desorption von SO_3 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei einer Untersuchung von Pt/ TiO_2 -Katalysatoren von Taira et al. [22] wurde die katalytische Wirkung der SO_2 -Oxidation mit der nachfolgenden H_2SO_4 -Bildung als wesentlicher Deaktivierungseffekt dargelegt. Bei Verwendung eines Pt/ Al_2O_3 -Katalysators haben Kröcher et al. [21] bei 250 °C und 1 ppm SO_2 festgestellt, dass der Katalysator aufgrund von Sättigung der Oberfläche mit Schwefelsäure als Schwefelsenke fungierte. Wasser im Abgas wird bei dieser Studie, im Gegensatz zu vielen anderen zu dieser Thematik, berücksichtigt. Eine deutliche Abnahme des NO-Umsatzes von 100 auf unter 60 % konnte nach 70 h in SO_2 -haltiger Atmosphäre (10 ppm SO_2 , 10 % O_2 , 5 % H_2O und 500 ppm NO in N_2 , 450 Nih^{-1}) beobachtet werden. Diese Effekte waren nur geringfügig reversibel durch Temperaturerhöhung. Wie bereits angeführt, adsorbieren Perowskit-Oxide, wie LaCoO_3 , SO_2 . Dabei wird angenommen, dass SO_2 bei LaCoO_3 meist an mit Sauerstoff bedeckten Co^{2+} -Ionen adsorbiert und dort zu Sulfaten oxidiert. Bei Untersuchungen mit geringen oder gar keinen Mengen H_2O im Reaktionsgas gemäß [60, 62, 64, 88, 93] führt die Adsorption von SO_2 auf LaCoO_3 sowie auf Co_3O_4 (mit H_2O) allerdings zur Bildung von Oberflächensulfaten, nicht zur Desorption von SO_3 . Die Temperaturen bei diesen Untersuchungen liegen meist höher als jene im Sinterabgas (260 °C), bei 300 °C aufwärts. Reines CoSO_4 zersetzt sich lt. [62] erst bei 800 °C. Eine Desorption von gasförmigem SO_3 im Temperaturbereich um 250 °C auf Perowskit-Oxiden (LaCoO_3), wie es bei Pt-basierten Katalysatoren der Fall ist, findet also nicht statt. Die Oxidation von gasförmigem SO_2 zu gasförmigem SO_3 ist jedoch Voraussetzung für die Bildung von Schwefelsäure. Nichtsdestotrotz wurde auf Pt Oxidationskatalysatoren die Deaktivierung durch $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 250 °C der Bildung von H_2SO_4 zugeschrieben. Nachfolgend sollen daher Erkenntnisse zu den Mechanismen der Deaktivierung durch Bildung gasförmiger Schwefelsäure und anschließender Kondensation angeführt werden.

Kondensation von Schwefelsäure in Poren

Abhängig von der Konzentration von H_2SO_4 und der anderen Komponenten der Gasatmosphäre, sowie der herrschenden Temperatur und des Drucks, kann es zur Kondensation von Schwefelsäure kommen. Aus dem Siedediagramm von Schwefelsäure und Wasser gemäß [89] (Abbildung 15) kann abgeleitet werden, dass mit etwa 260 °C der Betriebspunkt der Sinteranlage demnach knapp über dem Kondensationsbereich von H_2SO_4

liegt. Bei niedrigeren Temperaturen kann von Kondensationsvorgängen ausgegangen werden.

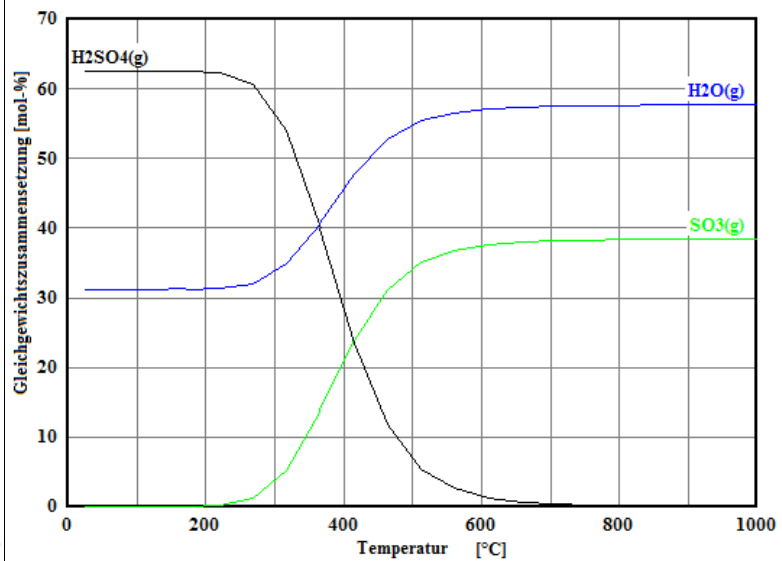
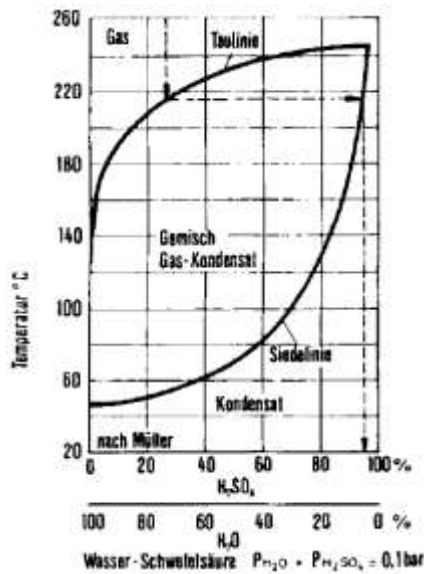


Abbildung 15: Siedediagramm von Schwefelsäure und Wasser. [89, 94]

Abbildung 16: Thermodynamisches Gleichgewicht der Schwefelsäurebildung aus SO_3 und H_2O in Abhängigkeit der Temperatur. [95]

In [22] wird die Schwefelsäurekondensation bei 250 °C für die Deaktivierung eines untersuchten Pt/TiO₂-Katalysators, ebenfalls gedacht für den Einsatz in einer Sinteranlage, verantwortlich gemacht. Bei dieser Untersuchung stellt sich die Verwendung unterschiedlicher TiO₂-Minerale als Support sowie unterschiedliche spezifische Oberflächen der Proben diesbezüglich als unerheblich heraus. Zudem wurde im Temperaturbereich von 200 bis 350 °C für Katalysatoren mit einem größeren Anteil mesoporöser Poren höhere Aktivität trotz Präsenz von SO₂ und Wasser erkannt. Den Zusammenhang der Porenverteilung mit der Deaktivierung durch SO₂ führen die Autoren darauf zurück, dass gebildetes H₂SO₄ vermehrt in kleineren Poren gebildet wird und diese daher von einer Deaktivierung stärker betroffen sind. Die Autoren sehen dies im Zusammenhang mit der Veränderung des Dampfdrucks gemäß der Kelvingleichung. Der Dampfdruck einer Flüssigkeit hängt von dem Druck ab, der auf diese Flüssigkeit ausgeübt wird. In einer gekrümmten Oberfläche ist der Druck um einen Betrag Δp (Formel 18) erhöht, wodurch sich auch der Dampfdruck der Flüssigkeit ändert. Dieser Effekt wird entsprechend [96] mit der Kelvingleichung (Formel 19) ausgedrückt.

$$\Delta p = 2\gamma V_m \cos\theta \tag{Formel 18}$$

$$p_p = p_v e^{-2\gamma V_m \cos\theta / r_p RT} \tag{Formel 19}$$

Dabei ist p_p der Dampfdruck in der Pore, p_v der "übliche" Dampfdruck, γ die Grenzflächenspannung, V_m das molare Volumen, θ der Kontaktwinkel, r_p der Radius der Pore, R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur. Wie in [22] erläutert, folgt daraus,

dass zuerst kleinere Poren durch die Kondensation von H_2SO_4 betroffen sind. Durch das Herabsetzen des Dampfdrucks in kleinen Poren wirken diese quasi als Kondensationskeime. Größere Poren sind demnach weniger anfällig für die Kondensation von H_2SO_4 und den damit verbundenen Deaktivierungseffekten. Es kommt gar zum Überlaufen der flüssigen Schwefelsäure aus den kleineren in die größeren Poren. Der beschriebene Kondensationsmechanismus wurde ebenso in einer Untersuchung der Schwefelsäurekondensation in Aktivkohle beobachtet. Des Weiteren wird in [97] angeführt, dass unterschiedliches Diffusionsverhalten der Komponenten im Gas zu einem Übersteigen der Gleichgewichtskonzentrationen in Mikroporen führt. Es wurde experimentell in [97] festgestellt, dass zuerst Nanoporen durch H_2SO_4 gefüllt wurden und erst anschließend größere Poren. Schwefelsäurebildung wurde zufolge [21] ebenfalls bei Untersuchung eines Diesel-Oxidations-Katalysators basierend auf $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in einem feuchten schwefeldioxidhaltigen Regime (10 % O_2 , 5 % H_2O , 1 bis 10 ppm SO_2 in N_2 , GHSV = 200.000 h^{-1}) bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt. Dabei wurde die Deaktivierung in zwei Stufen eingeteilt. In einer ersten Phase erfolgte schnelle Sättigung der Oberfläche mit H_2SO_4 verbunden mit hohen SO_x -Speichereffekten. Die gebildete Schwefelsäure blockierte die katalytisch aktiven Zentren am Washcoat mit Deaktivierungserscheinungen als Folge. Die Dauer der H_2SO_4 -Kondensation (Phase 1) hing deutlich von der SO_2 -Konzentration ab. Nachdem die Oberfläche mit Schwefelsäure gesättigt war, nahm die SO_2 -Aufnahmefähigkeit des Katalysators zu sehr niedrigen Werten hin ab. Das Maximum der Speicherkapazität wurde bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt, da die Schwefelsäure bei höheren Temperaturen instabil wird und desorbiert bzw. nicht adsorbiert. Anschließend wurde in Phase 2 langfristig Sulfatbildung an der Washcoatoberfläche beobachtet. Die Geschwindigkeit dieser Sulfatbildung hing von der SO_2 -Konzentration ab, da dies ein langsamer Prozess war. Adsorbierte Schwefelsäure desorbierte wieder ab $350 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Über $400 \text{ }^\circ\text{C}$ begannen stabilere Sulfate zu desorbieren, bereits gebildete Aluminiumsulfate allerdings erst bei höheren Temperaturen. Auch bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten nicht alle Sulfate desorbiert werden. Es war möglich die Aktivität des Katalysators innerhalb einiger Minuten durch erhöhte Temperaturen von etwa $350 \text{ }^\circ\text{C}$ teilweise wieder herzustellen. Langfristige irreversible Deaktivierung erfolgte dennoch, gleichzeitig verbunden mit verringerter Schwefelspeicherkapazität. Es wird zudem darauf hingewiesen, dass die Speicherfähigkeit von Schwefel stark von dem Support-Material abhängig ist. Während SiO_2 und TiO_2 weniger sensitiv auf Schwefelvergiftung reagieren, ist die Wechselwirkung zwischen Al_2O_3 und Schwefelverbindung höher, was mit höheren Desorptionstemperaturen verbunden ist.

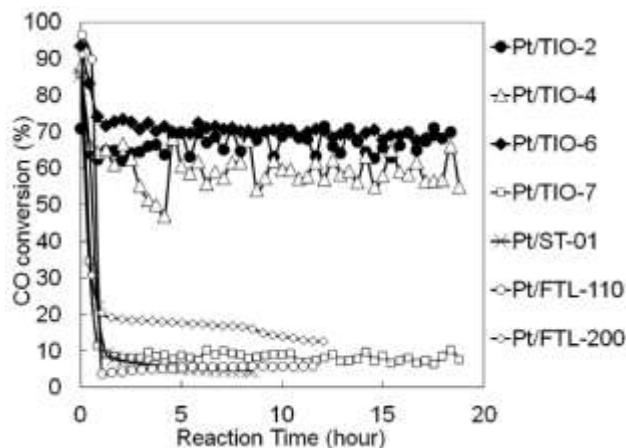
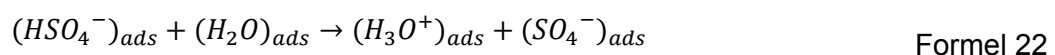
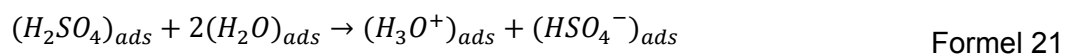


Abbildung 17: CO-Umsatz-Temperatur-Diagramm verschiedener Pt/TiO₂-Katalysatoren bei 250 °C und 40 ppm SO₂, 1 % CO, 10 % O₂, 20 % H₂O, 40 ppm NO sowie dem Rest N₂. GHSV liegt bei diesen Versuchen bei 600.000 cm³ (STP) g⁻¹h⁻¹. Die Pt/TiO₂-Systeme unterscheiden sich durch Herstellung, Oberflächenstruktureigenschaften und Verhältnis der Mineralien Anatas zu Rutil, welche für die Herstellung des TiO₂-Supports verwendet wurden. Entnommen aus [22] .

Adsorbierte Schwefelspezies auf ZrO₂

Wie bereits angeführt, erfolgt zufolge [98] die Bildung von adsorbiertem SO₃ am La der LaCoO₃-Perowskit-Spezies. Jedoch findet vielleicht keine Desorption des adsorbierten SO₃ in die Gasphase statt, vielmehr bilden sich stabilere Schwefelverbindungen (z.B. LaSO₃). Deshalb kann die H₂SO₄-Bildung auf diesem Weg auch nicht als Schwefelsenke fungieren, wie es bei Pt-basierten Katalysatoren beobachtet wurde. Allerdings wurde von Babou et al. [98] festgestellt, dass auf sulfiertem ZrO₂ (vollständige Bedeckung) durch die Adsorption inkrementeller Wasserbestandteile an der Oberfläche folgende Reaktionsgleichgewichte herrschen.



Sulfiertes Zirkonoxid kann als H₂SO₄-Spezies, welche die Oberfläche des Oxids veredelt, betrachtet werden. Diese Verbindung ist in einer reversiblen Art und Weise sehr reaktiv auf H₂O, wie die obigen Reaktionsgleichgewichte zeigen. Sulfiertes ZrO₂ hat ähnliche Eigenschaften wie H₂SO₄. Die katalytische Aktivität dieser Verbindung ist für bestimmte Prozesse gewünscht, wie beispielsweise bei der Isomerisierung von Butan zu Isobutan.

2.7 Potentielle schwefeldioxidstabile Aktivstoffe

Die Teilsubstitution von Elementen der Perowskit-Oxidstruktur der Form ABO₃ führt zu einer großen Vielfalt stabiler metalloxidischer Verbindungen mit der Grundstruktur

$A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$. Die Vielfalt der Zusammensetzung bringt sogleich ein großes Pool an Eigenschaften, die gemäß den Erfordernissen angepasst werden können. So ist es naheliegend in dieser Oxidgruppe nach einer Struktur zu suchen, welche die Eigenschaften der CO-Katalyse bei gleichzeitiger Schwefeldioxidstabilität vereint. Aus der Literatur gibt es Hinweise für schwefelstabile Katalysatorsysteme bei katalytisch ausreichender Aktivität hinsichtlich CO-Oxidation. Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen bzw. die Eigenschaften dieser Verbindungen sollen nachfolgend kurz beschrieben werden.

Die Dotierung weniger ppm von Pt zu bestimmten Perowskit-Strukturen scheint zufolge [67] die Schwefeldioxidstabilität signifikant zu erhöhen und zugleich die CO-Oxidationswirkung. So entwickelt beispielsweise $La_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3$, welches vor der finalen Kalzinierung mit zusätzlich 100 ppm Pt dotiert wird, Schwefelresistenz. Auch bei Langzeitexposition bei 500 °C in Reaktionsgas mit 10 bis 30 ppm SO_2 wurde gar eine Erhöhung der Aktivität festgestellt (vergleiche Sinterabgas: 260 °C, 110 ppm SO_2). Dabei wird vermutet, dass aus weniger aktiven Pt-Pb-Legierungen durch die Bildung von $PbSO_4 \cdot H_2O$ zugleich SO_2 -freie Pt-Partikel entstehen. Des Weiteren wird die erhöhte Aktivität durch gelöste Pt^{4+} -Spezies und durch Segregation dieser vierwertigen Pt-Atome an die Oberfläche erklärt. Im Vergleich zu Pt^0 wird in [67] auf eine Verdopplung der Aktivität hingewiesen. Eine ähnliche Untersuchung in [99] desselben Perowskitoxids $La_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3$ auf Cordierit als Träger hat diese Ergebnisse bestätigt. Eine Dotierung von lediglich 200 ppm Pt hat zu signifikanter SO_2 -Stabilität geführt. Eine Dotierung mit Pt führt ab 570 ppm aufwärts zu erhöhter Aktivität. In Abbildung 18 sind die CO-Umsatzwerte auf mit verschiedenen Mengen Pt dotiertem $La_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3$ über der Temperatur aufgetragen (bei $24.400\ h^{-1}$).

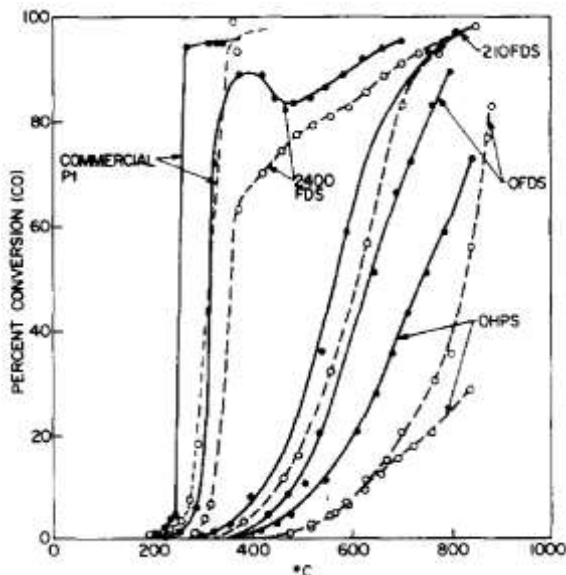


Abbildung 18: CO-Umsatz-Temperatur-Diagramm von $La_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3$ -Katalysatoren auf monolithischem Träger bei 2 % CO, 2 % O_2 , und dem Rest N_2 , wobei die Verläufe mit gestrichelter Linie die Aktivität bei zusätzlichen 50 ppm SO_2 im Reaktionsgas anzeigen. Die Raumgeschwindigkeit (GHSV) beträgt $24.400\ h^{-1}$. Entnommen aus [99].

Wie Abbildung 18 aus [99] zeigt, erreicht $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ mit 2400 ppm Pt trotz 50 ppm SO_2 und hoher Raumgeschwindigkeit von 24400 h^{-1} (vergleiche 1543 h^{-1} bei den meisten Versuchen dieser Arbeit) bei etwa $320 \text{ }^\circ\text{C}$ bereits 50 % Umsatz. Dies sind vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich Schwefelstabilität, jedoch wurde Wasser in der Reaktionsmischung nicht berücksichtigt. Des Weiteren wird zur Verbindung $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_{4,0}\text{O}_{13}$ lt. [8] berichtet, dass bei 80 ppm SO_2 sowie 2 % H_2O und 2 % CO_2 keine Schwefelvergiftung auftritt und von einer ausreichenden Schwefeldioxidstabilität ausgegangen werden kann. In einer kürzlich erschienenen Studie von Taira et al. [22] wurde das System Pt/TiO_2 ebenfalls hinsichtlich des Einsatzes als CO-Oxidationskatalysator in einer Sinteranlage untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass nur erhöht mesoporöse Katalysatoren Schwefeldioxidstabilität aufweisen. Wie in Abbildung 17 ersichtlich, weist Pt/TiO_2 , bei entsprechender Oberflächenbeschaffenheit über eine Expositionsdauer von 20 h 70 % CO-Umsatz bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $600.000 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ auf. Weder die Verteilung der Pt-Zentren auf der Oberfläche noch das Verhältnis der TiO_2 -Minerale Anatas/Rutil (Support) waren für die Schwefeldioxidstabilität ausschlaggebend. (Für nähere Informationen zu den Erkenntnissen dieses Versuches siehe auch Kapitel 2.6.)

3 Versuchsdurchführung

3.1 Rahmenbedingungen und Resultat

Eine Versuchsanlage zur Untersuchung der Performance von Oxidationskatalysatoren bei unterschiedlichen Prozessbedingungen wurde im Rahmen der Arbeit konzipiert und gebaut. Zum einen sollte damit die katalytische Kohlenmonoxidoxidationsaktivität der Versuchskatalysatoren getestet werden. Zum anderen wurde die gleichzeitige Stabilität gegenüber Schwefeldioxid untersucht. Diese beiden Eigenschaften stellen wesentliche Beurteilungskriterien hinsichtlich der Eignung eines potentiellen Aktivstoffs als Oxidationskatalysator in Stahlwerksabgasen, wie z.B. Sinterabgas, dar. Dementsprechend wurde der Versuchsbetrieb in zwei Phasen unterteilt, welche in Kapitel 3.3 näher erläutert werden. Abbildung 19 zeigt schematisch die Laborversuchsanordnung.

Durch die Eduktgaszusammensetzung, die Raumgeschwindigkeit (FI-01), den Druck und die Temperatur im Reaktor (TI-03) sind die Versuchsbedingungen jedes Versuchsdurchlaufs (in dieser Arbeit mit Case bezeichnet) charakterisiert. Da es sich bei der Versuchsanlage um ein offenes System handelt, kann im Bereich des Reaktors von annähernd atmosphärischen Druckbedingungen ausgegangen werden. Die Prozessbedingungen, bei denen die Versuche durchgeführt wurden bzw. deren Schwankungsbereich, sind nachfolgend dargestellt.

Tabelle 4: Auflistung der für die Versuchsbedingungen charakteristischen Parameter

Parameter	Phase 1	Phase 2
Reaktionsgas	Gas 1	Gas 1 & 2
CO [Vol.-% tr.]	1,1	1,0
CO ₂ [Vol.-% tr.]	0	2,2
O ₂ [Vol.-% tr.]	14,1	12,9
N ₂ [Vol.-% tr.]	84,8	84,8
SO ₂ [ppm tr.]	0	100 - 200
H ₂ O [Vol.-%]	0 - 1,4	0 - 1,4
Raumgeschwindigkeit [h ⁻¹]	1543 - 10581	
Druck vor Reaktor [kPa]	93 - 96	
Temperatur nach Katalysatorzone [°C]	20 - 350	

Zu den Messparametern zählen die Reaktoraustrittstemperatur (TI-03) sowie die Gaszusammensetzung nach dem Reaktor. Aus vorgegebener Eduktgaszusammensetzung und gemessener Produktgaszusammensetzung kann der Kohlenmonoxidumsatz im Versuchsverlauf berechnet werden. Im Rahmen eines Versuchs soll der Kohlenmonoxidumsatz in Abhängigkeit der Arbeitstemperatur des Katalysators aufgenommen und als charakteristisches Umsatz-Temperatur-Diagramm abgebildet werden.

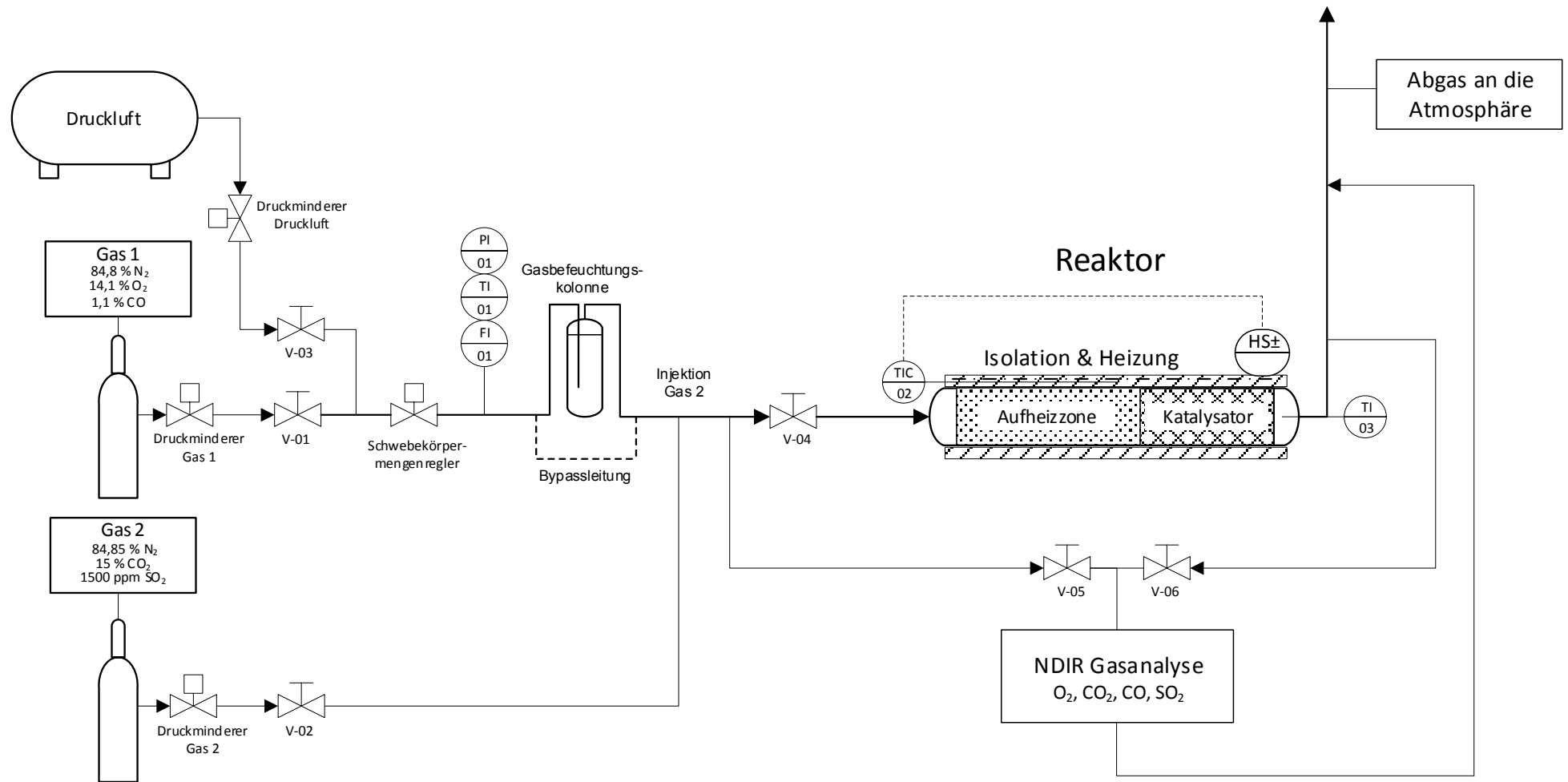


Abbildung 19: Anlagenschema der Laborversuchsanlage

Die Umsatz-Temperatur-Diagramme erlauben es das Umsatzverhalten der Katalysatorstoffe bei entsprechenden Versuchsbedingungen zu analysieren und zu vergleichen. Diese werden deshalb in Kapitel 4 zur Diskussion herangezogen. Die detaillierte Generierung des Umsatz-Temperatur-Diagramms und die damit verbundene Entstehung des Hysteresekurvenverlaufs wird in Kapitel 3.5 erläutert.

3.2 Versuchsaufbau

Die Laborversuchsanlage besteht aus dem Reaktor, dem darin befindlichen Katalysator, einer Gasbefeuchtungseinheit, den Messinstrumenten sowie den erforderlichen Regelarmaturen und Rohrleitungen bzw. Schläuchen. Die verwendeten Katalysatoren wurden vom Betreuer dieser Masterarbeit synthetisiert und für die im Folgenden beschriebenen Versuche zur Aktivitätsuntersuchung zur Verfügung gestellt (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Spezifikation der Versuchskatalysatoren

	Katalysator 1	Katalysator 3	Katalysator 4
Aktivstoff	LaCoO ₃	LaCoO ₃ ¹⁾	LaCoO ₃ ¹⁾
Support	-	ZrO ₂	ZrO ₂
Wärmebehandlung/Kalzinierung	400 °C	400 °C	700 °C
Masse Quarzwolleträger	3,53 g	3,81 g	2,55 ²⁾ g
Masse gesamt	4,16 g	7,28 g	3,77 ²⁾ g

1) Aktivstoff nach Kalzinierung ist La-Co-Mischoxid (siehe Kapitel 2.4.2)

2) Messunsicherheit nicht gänzlich ausgeschlossen

Die Versuchsanlage kann mit zwei verschiedenen Versuchsgasen (Gas 1 und Gas 2) bzw. einer Mischung daraus beschickt werden. Außerdem kann während Aufheiz- oder Abkühlzeiten bzw. zu Spülzwecken alternativ auch Druckluft durch die Anlage geleitet werden. Das CO-haltige Gas 1 (1,1 % CO, 14,1 % O₂, 84,4 % N₂) wird aus der Gasflasche in die Anlage eingespeist. Mithilfe der Druckminderer und dem Schwebekörpermengenregler kann der Gasdurchfluss geregelt werden. Nach dem Schwebekörpermengenregler ist ein Durchflussmessgerät installiert, welches neben dem Volumenstrom auch Druck und Temperatur des Gases misst. Als Gasbefeuchtungseinheit dient eine Waschflasche. Darin tritt das Gas aus einem etwa 5 cm unterhalb der Wasseroberfläche versenkten Rohr aus. Anschließend an die Befeuchtungseinheit befindet sich die Dosiereinrichtung für das Gas 2, welche im Grunde genommen wie eine Düse funktioniert. Damit kann, sofern erforderlich, das SO₂-haltige Gas 2 (1500 ppm SO₂, 15 % CO₂, Rest N₂) in die Hauptgasleitung zum CO-haltigen Gas 1 zudosiert werden. Nachfolgend ist die Gasinjektionseinheit in Abbildung 20 dargestellt.

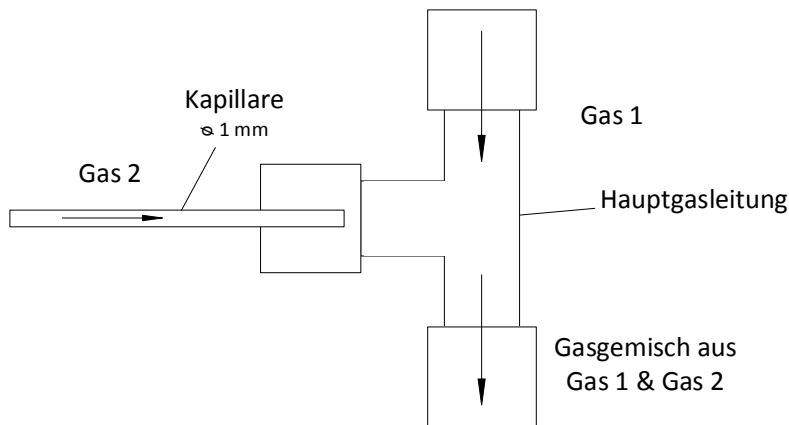


Abbildung 20: Detailansicht der Gasinjektion des Gases 2 in den Hauptgasstrom

Gas 2 strömt durch eine dünne Leitung mit 1 mm Innendurchmesser bevor es in den Hauptgasstrom injiziert wird, wie in Abbildung 20 ersichtlich. Diese dünne Rohrleitung bewirkt, dass die Strömungsgeschwindigkeit des eintretenden Gases lokal am Düseneintritt Schallgeschwindigkeit erreicht. Dadurch wird eine gleichbleibend reproduzierbare Dosierung in den Hauptgasstrom, unabhängig von der jeweiligen Ventilstellung und den Druckbedingungen in der Hauptgasleitung, erzielt.

Ein Teilstrom des Eduktgasgemisches aus Gas 1 und Gas 2 kann im Anschluss vor dem Reaktor durch die Gasanalyseeinheit geführt und dessen Zusammensetzung bestimmt werden. Es ist dadurch möglich, erst bei Erreichen der gewünschten Zusammensetzung der Gasmischung, das Absperrventil vor dem Reaktor zu öffnen und das Gasgemisch durch den Reaktor strömen zu lassen. Es kann mittels Ventilen zwischen Gasentnahme vor oder nach dem Reaktor umgeschaltet werden. Im Normalfall wird nach dem Reaktor Gas entnommen, sodass das Produktgas analysiert wird.

Im beheizten Reaktorrohr wird das Gas in der Gasaufheizzone zunächst unter inerten Bedingungen aufgeheizt. In der Aufheizzone befindet sich Quarzwolle, die zu einer turbulenteren Gasströmung, zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten und zu einer größeren Wärmeübertragungsoberfläche führt. Die nachfolgende Katalysatorzone bildet jenen Bereich, in dem die katalytisch beschleunigte Oxidationsreaktion ($\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) stattfinden soll. Das gesamte Reaktorrohr, einschließlich Gasaufheiz- und Katalysatorzone, wird mittels einem elektrischen Widerstandsheizband geheizt, welches außen um das Reaktorrohr gewickelt ist. Wie in Abbildung 21 verdeutlicht, wird die Reaktorheizung über ein elektrisches Relais nach der mit Thermoelement TIC-02 gemessenen Heiztemperatur geregelt.

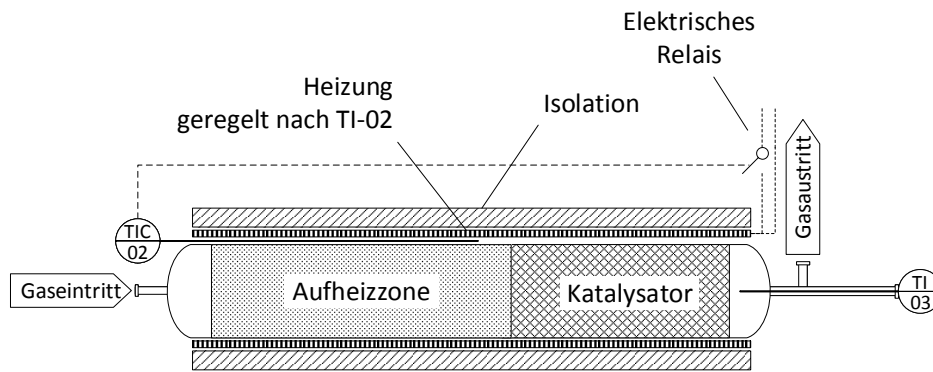


Abbildung 21: Detailansicht des Reaktors der OxiKat-Versuchsanlage

Die elektrische Widerstandsheizung ist mittels TIC-02 auf eine Maximaltemperatur von 400 °C begrenzt. Die Temperaturerhöhung des Produktgases ist nicht nur ein Resultat der von außen zugeführten Heizenergie, sondern auch ein Resultat der exothermen Reaktionswärme, welche durch den Kohlenstoffmonoxidumsatz in der Katalysatorzone freigesetzt wird. Die Produktgastemperatur wird wenige Millimeter nach der Katalysatorzone mittels Thermoelement TI-03 gemessen.

Ein Teilstrom des aus dem Reaktor ausgetretenen Produktgases kann, wie bereits erwähnt, abgezogen und über das NDIR-Gasmesssystem analysiert werden. Im Zuge von Verbesserungsmaßnahmen während Phase 2 wurde ein Heizschlauch zwischen Gasentnahme und Gasanalyse eingebaut. Dadurch wurde Kondensation in Sample-Gasleitung verhindert. Das Restgas wird zusammen mit dem Abgas aus der Gasanalyse über Abgasleitungen an die Atmosphäre abgegeben.

3.3 Vorgehen

3.3.1 Vorversuche und Versuchsphasen

Nullversuch

Zu Beginn der Untersuchungen wurde ein Nullversuch durchgeführt. Dabei wurde das inerte Katalysatorträgermaterial, Quarzwolle, anstelle eines Versuchskatalysators in dem Reaktor platziert und ein Versuchsdurchgang durchgeführt. Dadurch wurde festgestellt, ob auch ohne Katalysator, beispielsweise durch Wandkatalyse, ein Reaktionsumsatz stattfindet.

Vermessung der Befeuchtungseinheit

Zur Sicherstellung reproduzierbarer Versuchsbedingungen war es notwendig, die Befeuchtungswirkung der Gasbefeuchtungseinheit in Abhängigkeit der Wassertemperatur sowie dem Gasdurchsatz separat zu vermessen. Dies wurde in einem eigenen Versuch mit einem Fourier-Transform Infrarot Spektrometer bewerkstelligt. Im Rahmen der Vermessung wurde neben der Temperatur des Wassers in der Waschflasche auch der Gasvolumenstrom variiert. Die gewonnenen Informationen machten es möglich die Feuchtigkeit im Gas bei Verwendung der Befeuchtungseinheit auf nachfolgende Versuche umzulegen. In Abbildung

22 ist die Auswertung dieser Voruntersuchungen dargestellt. Es zeigt sich, dass bei 2,8 Nlmin^{-1} und 19 bis 20 °C Wassertemperatur in der Waschflasche von 1,3 bis 1,4 Vol.-% Feuchte auszugehen ist.

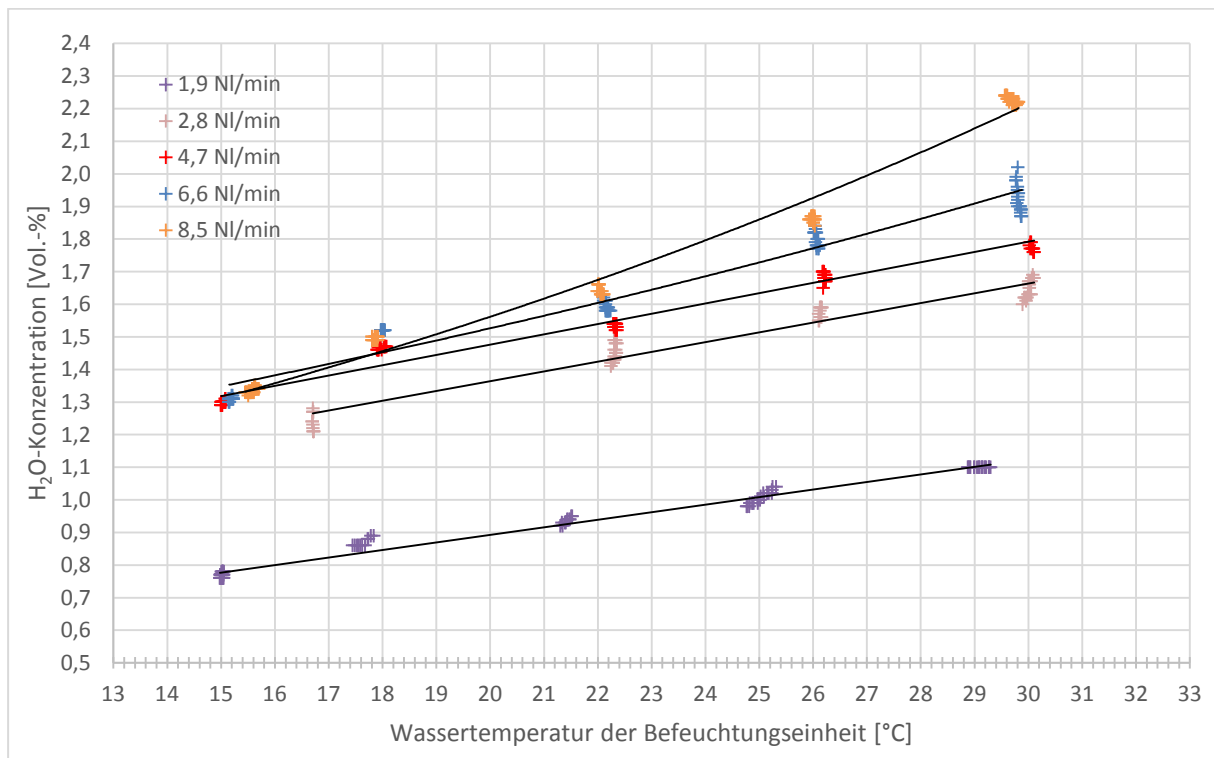


Abbildung 22: Befeuchtungswirkung der Befeuchtungseinheit in Abhängigkeit der Wassertemperatur und dem trockenen Normvolumenstrom

Das Diagramm zeigt annähernd lineare Zusammenhänge zwischen Wassertemperatur und Gasfeuchte. Bei 1,9 Nlmin^{-1} Gasdurchsatz tritt deutlich geringere Befeuchtung auf, als bei 2,8 bis 8,5 Nlmin^{-1} . Dies ist der Beobachtung während des Versuchs zuzuschreiben, dass erst ab 2,8 Nlmin^{-1} sehr feine Bläschen aus dem porösen Verschluss am unteren Ende des Tauchrohrs austreten. Diese feinen Bläschen weisen in Summe eine deutlich größere Oberfläche auf, weshalb mehr Wasser aus der Flüssigphase aufgenommen werden kann. Des Weiteren kann Abbildung 22 entnommen werden, dass im unteren Temperaturbereich (15 bis 18 °C) kaum Unterschiede in der Befeuchtung bei Volumenströmen oberhalb von 4,7 Nlmin^{-1} auszumachen sind. Bei höheren Temperaturen, steigt die Konzentration an H_2O im Gas nach der Befeuchtungseinheit mit zunehmender Temperatur umso stärker, je höher der Gasvolumenstrom ist.

Untersuchung der katalytischen Kohlenmonoxidoxidation - Phase 1

Im Rahmen der Phase 1 wurden die zu testenden Katalysatoren hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung auf die Kohlenstoffmonoxidoxidation untersucht. Dabei wurde der Einfluss von Schwefeldioxid vorerst ausgeklammert. Bei den Versuchen der Phase 1 wurde der Reaktor daher lediglich mit Gas 1, ohne Beimischung von SO_2 -haltigem Gas 2, beschickt.

Untersuchung der Schwefeldioxidstabilität - Phase 2

Darauffolgend wurden für jene Katalysatoren, die zuvor ein gutes Kohlenmonoxidumsatzverhalten zeigten, weiterführende Versuche durchgeführt. Durch Beimischung von Gas 2 zu Gas 1 im Versuchsbetrieb wurde eine Gasmischung erzeugt, die neben Kohlenmonoxid auch Schwefeldioxid beinhaltet. Diese Gasmischung simuliert das reale Sinterabgas, vor allem hinsichtlich der Kohlenmonoxid- und Schwefeldioxidkonzentration sowie der Feuchte. Der Restsauerstoffgehalt nach Befeuchtung und Dosierung von Gas 2 liegt bei allen Versuchen zwischen 12,3 und 13,3 Vol.-% (vgl. 13,2 Vol.-% O₂ in Sinterabgas gemäß Tabelle 1 in Kapitel 1.2.1), ausgenommen Katalysator 3 Case 7 mit 6,6 Vol.-% O₂ (siehe auch Kapitel 3.7). Die Ergebnisse aus diesen Versuchen sollen erste Rückschlüsse auf die Schwefeldioxidstabilität der katalytisch aktiven Substanzen unter den in der Sinteranlage vorherrschenden Bedingungen liefern.

3.3.2 Typischer Versuchsablauf

Anhand eines Beispiel-Versuchs soll das Vorgehen während einer typischen Versuchsdurchführung erläutert werden. Dies wird für einen Versuch mit SO₂-Gaseinspeisung sowie Gasbefeuchtung dargelegt, also einem Versuch aus Phase 2. Versuche der Phase 1 waren unkomplizierter durchzuführen, da kein SO₂-haltiges Gas im Spiel war und damit das Beimischen des Gases 2 sowie temperaturabhängiges Reaktorzuschalten nicht erfolgen musste. Ausgangspunkt für den nachfolgend beschriebenen typischen Versuchsablauf ist die bereits vorbereitete Versuchsanordnung mit angeschlossenen Leitungen zu allen Gasflaschen, angeschlossener Gasbefeuchtungseinheit, im Reaktorrohr platziertem Katalysator sowie angeschlossener elektrischer Versorgung und betriebsbereiter Steuerungssoftware.

A) Voreinstellung der Gaszusammensetzung

- Absperrventil V-04 vor dem Reaktor ist geschlossen. Ventil V-05 ist geöffnet und Ventil V-06 ist geschlossen. Das Gas wird daher vor dem Reaktor zur Analyse entnommen. Auch Ventil V-02 und V-03 sind geschlossen, was bedeutet, dass sowohl Gas 2, als auch die Druckluft abgeriegelt sind.
- Das Absperrventil des Gases 1 V-01 wird geöffnet.
- Mit dem Schwebekörperdurchflussregler und dem Druckminderer des Gases 1 wird der vorgegebene Volumenstrom (z.B. 2,8 NI/min) eingestellt. Dieser kann am Messgerät FI-01 abgelesen werden.
- Das Absperrventil V-02 wird geöffnet und Gas 2 wird injiziert.
- Mit dem Druckminderer des Gases 2 wird die Dosierung des SO₂-haltigen Gases variiert bis die gewünschte, mit der Gasanalyse gemessene Zusammensetzung erreicht ist. Weicht der Gesamtvolumenstrom nun stark von der Vorgabe ab, muss dieser mithilfe des Druckminderers des Gases 1 bzw. dem Schwebekörpermengenregler erneut angepasst werden. Diese Schritte müssen iterativ wiederholt werden, bis die gewünschten Einstellungen an den entsprechenden Messgeräten angezeigt werden. Der Vorgang kann

einige Minuten in Anspruch nehmen, da bei Variation einer Ventilstellung das SO₂-Messsignal, ähnlich einer asymptotischen Annäherung, sehr träge auf diese Veränderung reagiert.

- Entspricht die Gaszusammensetzung und der Durchfluss den gewünschten Werten, werden Ventile V-01 und V-02 geschlossen und somit die Gaszufuhr von Gas 1 und Gas 2 gestoppt. Die Einstellung der Druckminderer und des Schwebekörpermengenreglers werden nicht mehr verändert.
- Der Bypass, zur Umgehung der Gasbefeuchtung wird angeschlossen.
- Ventil V-03 wird geöffnet und die Anlage mit Druckluft gespült bis der SO₂-Messwert unter etwa 10 ppm fällt. Anschließend wird V-03 wieder geschlossen.

B) Aufwärmphase

In der Aufwärmphase bei Versuchen mit SO₂ und Gasbefeuchtung muss sichergestellt sein, dass der Reaktor zuvor auf über 100 °C aufgeheizt wird. Andernfalls kommt es zur Kondensation von Wasser und zu Absorption von SO₂ durch das Kondensat. Dies würde bei weiterer Temperaturerhöhung und Verdampfen des Kondensats zu Rückständen aus schwefelhaltigen Salzen am Katalysator führen, welche die katalytische Aktivität beeinträchtigen.

- Aus bereits genanntem Grund ist es wichtig, dass die Gasbefeuchtung nicht angeschlossen ist, sondern diese mittels Bypassleitung umgangen wird.
- Ventil V-05 wird geschlossen und V-06 geöffnet. Das Gas wird nun nach dem Reaktor zur Analyse entnommen.
- Die Heizung wird eingeschaltet. Der Setpoint der Heiztemperatur (TIC-02) wird mit 400 °C festgelegt.
- Ventil V-01 wird geöffnet und Gas 1 strömt in die Anlage.
- Bei Erreichen von mindestens 110 °C nach dem Reaktor (TI-03) wird die Gasbefeuchtungseinheit angeschlossen.
- Bei Erreichen von mindestens 120 °C (TI-03) wird Ventil V-02 geöffnet.
- Nun strömt die zuvor eingestellte SO₂-haltige Gasmischung in den Reaktor. Der eigentliche Messvorgang beginnt.

C) Messzyklus

- Die Phase der Messung des Umsatzverhaltens der Versuchskatalysatoren beginnt ab einer Temperatur von etwa 120 °C, gemessen am Thermoelement nach der Reaktionszone (TI-03).
- Während der Messphase muss auf den Durchfluss PI-01 und die Temperatur TI-03 geachtet und ggf. eingegriffen werden.
- Es besteht die Möglichkeit während dieser Zeit kurzzeitig durch Umschalten von Ventil V-05 und Ventil V-06 auf die Gasentnahme vor dem Reaktor zu wechseln. Dadurch kann die Eduktgaszusammensetzung auch während des Messverlaufs überprüft werden.

- Die Temperaturmessung nach der Reaktionszone dient zur Messung der Arbeitstemperatur des Versuchskatalysators. Je nach vorgegebener Versuchsbedingung wird der Reaktor solange geheizt bis der erforderliche maximale Temperaturwert am Thermolement TI-03 (z.B. 300 °C) erreicht wird. (Soll ein Temperaturwert hingegen für längere Zeit gehalten werden, so muss kurz vor Erreichen dieser Temperatur der Setpoint der Heiztemperatur TIC-02 auf eine etwa 20 bis 40 °C darüberliegende Temperatur eingestellt werden.)
- Bei Erreichen des maximalen Temperaturwertes (bzw. nach Beendigung der Temperaturhaltephase) wird die Heizung ausgeschaltet und die Isolierung vorsichtig entfernt. Nun kühlt der Reaktor ab.
- Fällt die Temperatur unter den Temperaturbereich, der für den Versuch relevant ist (z.B. 150 °C bzw. spätestens bei 120 °C), muss die Gaszufuhr des Gases 2 gestoppt und die Bypassleitung angeschlossen werden. Auch Ventil V-01 kann nun geschlossen und V-03 geöffnet werden, wodurch Gas 1 abgesperrt und die Anlage mit Druckluft gespült wird.

D) Nachbereitung

- Die Anlage wird einige Zeit mit Druckluft gespült.
- Alle Leitungen von Gasflaschen müssen abgeklemmt und diese gesichert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass durch Absperren des Gasflaschenhauptventils und anschließendem Öffnen des Absperrventils zur Anlage, der Druck abgelassen wird.

3.4 Raumgeschwindigkeit

Nachfolgend wird der für die Katalyse zentrale Begriff *Raumgeschwindigkeit* näher erklärt. Die Raumgeschwindigkeit bzw. Katalysatorbelastung (engl. Gas Hourly Space Velocity (GHSV) [h^{-1}]) ist für die heterogene Gaskatalyse definiert als der Volumenstrom des gasförmigen Reaktanden bezogen auf das Katalysatorvolumen. [100] Nachfolgend ist die Berechnung des GHSV aus dem Normvolumenstrom, den Katalysatorabmessungen sowie der im Reaktor herrschenden Temperatur- und Druckbedingungen dargestellt.

$$GHSV [h^{-1}] = \frac{\dot{V}_B [Bm^3h^{-1}]}{V_{Kat} [m^3]} = \frac{\dot{V}_N [Nm^3h^{-1}]}{V_{Kat} [m^3]} * \frac{T_B [K]}{273,15 [K]} * \frac{1,013 [bar]}{p_B [bar]} \quad \text{Formel 23}$$

Mit den gegebene Daten

- Katalysatordurchmesser $d_{Kat} = 5,3 \text{ cm}$
- Katalysatorlänge $l_{Kat} = 4,5 \text{ cm}$
- Normvolumenstrom $\dot{V}_N = 3,11 \text{ NI/min}$
- Temperatur im Reaktor $T_B = 200^\circ\text{C}$
- Druck im Reaktor $p_B = 94,9\text{kPa}$

ergibt sich aus Formel 23 exemplarisch für die Raumgeschwindigkeit:

$$GHSV [h^{-1}] = \frac{3,11 [Nl \min^{-1}] * \frac{60[\min h^{-1}]}{1000[l m^{-3}]}}{\frac{5,3^2 \pi}{4} [cm^2] * 4,5 [cm] * 10^{-6} [m^3 cm^{-3}]} * \frac{473,15 [K]}{273,15 [K]} * \frac{1,013 [bar]}{94,9 [bar]}$$

$$GHSV = 1714 h^{-1}$$

3.5 Die Position der Reaktionstemperaturmessung als Ursache für den hystereseartigen Kurvenverlauf des Umsatz-Temperatur-Diagramms

Die Temperaturmessung nach der Reaktionszone (TI-03) dient als Maß für Reaktionstemperatur. Es wird innerhalb eines Messzyklus die Reaktionszone von der Starttemperatur (z.B. 120 °C) bis zur vorgegebenen maximalen Katalysatortemperatur (z.B. 300 °C) aufgeheizt und parallel dazu der dabei erreichte Kohlenmonoxidumsatz erfasst. Nach der Aufheizphase wird auch die Abkühlphase genutzt, um das Umsatzverhalten in Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur abzubilden. Im Umsatz-Temperatur-Diagramm wird der ermittelte Kohlenmonoxidumsatz über der im Verlauf des Versuchs nach der Katalysatorzone gemessenen Temperatur (TI-03) aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Umsatz-Temperatur-Verlauf der Aufheizphase versetzt gegenüber mit jenem der Abkühlphase ist. Vielmehr entspricht der Gesamtkurvenverlauf im Umsatz-Temperatur-Diagramm einer Hystereseurve (siehe Umsatz-Temperatur-Diagramme im Anhang).

Die Begründung dafür kann anhand folgender Tatsache abgeleitet werden: Es kann innerhalb der Reaktionszone nicht von einer vollständig homogenen Reaktionstemperatur ausgegangen werden. Die Temperatur der Oberfläche, an der sich die katalytisch aktiven Zentren des Katalysators befinden, ist für das Umsatzverhalten entscheidend. Die Katalysatoroberflächentemperatur wird jedoch nicht nur durch den Heizeffekt der Reaktorheizung, sondern auch durch die Wärmefreisetzung der exothermen Reaktion an der Katalysatoroberfläche bestimmt. Unterhalb der Arbeitstemperatur, also bevor die Oxidation an aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche beginnt, resultiert die Katalysatoroberflächentemperatur nur durch den Heizeffekt der Reaktorheizung. Sobald die exotherme Reaktion an den aktiven Zentren einsetzt, erwärmt sich die Katalysatoroberfläche zusätzlich durch die bei der Reaktion frei werdende Wärme, was den Reaktionsumsatz weiter erhöht. Es gibt also einen auf den Umsatz beschleunigend wirkenden Eigenerwärmungseffekt beim Aufheizen des Katalysators. Es wird vermutet, dass die mit dem Thermoelement TI-03 gemessene Temperatur am Reaktorausgang dies nicht gänzlich korrekt abbilden kann. Mit dieser Messposition wird die Gastemperatur nach dem Reaktor, jedoch nicht die mittlere Katalysatoroberflächentemperatur, ermittelt. Vereinfacht gesprochen ist dadurch der Aufwärtsast im Umsatz-Temperatur-Diagramm nach links zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Als Folge entsteht der Eindruck eines hystereseartigen Kurvenverlaufs im Umsatz-Temperatur-Diagramm. Aus dieser Überlegung ist der Abwärtsast des gemessenen Kurvenverlaufs zur Worst-Case-Abschätzung der temperaturabhängigen Aktivität des Katalysators besser geeignet.

Die beschriebene Begründung für den hystereseartigen Kurvenverlauf bildet sich aus theoretischen Überlegungen und wurde nicht durch Messungen oder Berechnungen verifiziert. Es soll angemerkt werden, dass der genannte Effekt auch eine simple Folge der trägen Aufheizcharakteristik der Anlagenkomponenten sein kann. Die Anlagenteile aus Stahl weisen relativ hohe Massen (z.B. Reaktorrohr) auf, was mit hoher Wärmekapazität einhergeht.

3.6 Überprüfung von möglichen Quereinflüssen auf die Temperaturmessung des Thermoelement TI-03

Anhand eines Vorversuchs wurde überprüft, ob der Wärmeübergang der Stahlleitung auf das Thermoelement TI-03 (siehe Abbildung 19 und Abbildung 21) einen Einfluss auf die Messung ausübt. Dazu wurde das Thermoelement auf zwei Arten (Position A und B) eingebaut und Temperaturmessungen durchgeführt. Bei Position A, der Standardposition für weitere Versuche, umschließt die 6 mm Stahlleitung das Thermoelement in einem Bereich von etwa 10 cm bevor es in den Reaktor hineinragt. Für die Position B wurde die umhüllende Leitung auf ein Minimum (etwa 5 cm) gekürzt. Der Einfluss eines etwaigen Wärmeüberganges wurde dadurch in etwa um Faktor 2 reduziert. Wäre ein signifikanter Einfluss durch einen Wärmeübergang von der Stahlleitung auf das Thermoelement gegeben, so wäre dieser in Position A entsprechend größer. Bei beiden Heizvorgängen wurden unter analogen Bedingungen gleiche Temperaturen gemessen. Daher ist nicht von einem Einfluss durch den Wärmeübergang durch Leitung von der umhüllenden Stahlleitung auf das Thermoelement auszugehen.

3.7 Katalysatorreaktivierung

Der Katalysator 3 wurde während Case 7 in der Phase 2 mit einer sehr hohen Schwefeldioxidkonzentration (bis zu 800 ppm) beaufschlagt. Zudem herrschten während dieses Versuchs zeitweise Bedingungen von unter 100 °C. Dadurch konnte Wasser an der Katalysatoroberfläche kondensieren und SO₂ darin absorbiert werden. Der Umsatz in diesem Versuch sank auf ein Minimum, weshalb von einer Ablagerung schwefelhaltiger Salze am Katalysator ausgegangen wurde. In einem Waschverfahren sollte deshalb versucht werden, diesen Katalysator von löslichen Salzen zu befreien. Dazu wurde der Katalysator 3 dem Reaktor entnommen und in einem Becherglas mit deionisiertem Wasser gewaschen. Durch konstantes leichtes Rühren sowie Erwärmen des Wassers auf etwa 80 °C sollten die Schwefelsalzverbindungen aufgelöst werden. Nach etwa 60 Minuten wurde der Katalysator anschließend bei etwas über 100 °C im Ofen über Nacht getrocknet. Die Ergebnisse der Reaktivierung werden in Kapitel 4.4 diskutiert.

3.8 Berechnung der abgeschiedenen Schwefeldioxidmenge

Drastisches Absinken der SO₂-Konzentration in allen Versuchen der Phase 2 lässt auf eine Form von SO₂-Senke schließen. Am Beispiel des Katalysators 3 Case 6 soll die innerhalb eines Versuchs abgeschiedene Menge an SO₂ abgeschätzt werden. Diese soll Rückschlüsse auf den ursächlichen Mechanismus, beispielsweise H₂SO₄-Bildung, zulassen.

Wie anhand der Versuchsdaten des Case 6 des Katalysators 3 im Anhang ersichtlich, ist die in den Reaktor eingespeiste Schwefeldioxidkonzentration etwa 150 ppm. Am Reaktorausritt wurden jedoch über den etwa 60 minütigen Versuchsverlauf nur rund 40 ppm detektiert. Demnach muss die Differenz durch Konvertierung oder Abscheidung von SO_2 zwischen Aufgabe und Analysegerät bewirkt werden. Bei einem Durchsatz von $2,8 \text{ Nlmin}^{-1}$ und dem Molgewicht von SO_2 von $64,066 \text{ g mol}^{-1}$ folgt nach einer Versuchsdauer von etwa 60 min eine konvertierte bzw. abgeschiedene Masse an SO_2 von knapp 0,05 g. In Form von H_2SO_4 ergibt dies eine Menge von rund 0,08 g und damit etwa 1,1 Ma% des Katalysators.

$$\Delta c = c_{\text{SO}_2, \text{in}} - c_{\text{SO}_2, \text{out}} = 110 \text{ ppm}$$

$$m_{\text{SO}_2} = \Delta c * 10^{-6} \left[\frac{\text{mol}_{\text{SO}_2}}{\text{mol}_{\text{ges.}}} \right] * \dot{V} \left[\frac{\text{Nl}}{\text{min}} \right] * t [\text{min}] * \frac{p_N}{R * T_N} \left[\frac{\text{mol}}{\text{Nl}} \right] * M_{\text{SO}_2} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = 0,053 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_2} [\text{g}] * \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{SO}_2}} [\text{g}] = 0,081 \text{ g}$$

3.9 Messinstrumente und Anlagensteuerung

3.9.1 Gasanalytik

Im Rahmen der Versuche mit der OxiKat-Versuchsanlage wurden, abgesehen von Sauerstoff, alle Gase auf Basis der IR-Spektrometrie analysiert. Im Zuge der Hauptversuchsphasen 1 und 2 wurde für die Messung von Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid sowie Schwefeldioxid ein nicht dispersives Infrarot-Spektrometer (NDIR) verwendet. Für die Vermessung der Befeuchtungseinheit und daher für die Messung des Feuchtigkeitsgehalts wurde ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) herangezogen. Sauerstoff wurde auf elektrochemischer Basis gemessen. Nachfolgend sind in Tabelle 6 die verwendeten Gasanalysatoren sowie deren Messbereich angeführt. Auch die für die Gaskonditionierung und Datenerfassung erforderliche Infrastruktur ist darin inkludiert.

Tabelle 6: Für die Gasanalyse verwendete Geräte und Infrastruktur [101, 102]

Verwendung	Gerät	Hersteller	Messbereich [Vol.-%]
Kohlenstoffmonoxid	NDIR-Analysator URAS 14	ABB	0 - 0,1
Kohlenstoffdioxid	NDIR-Analysator URAS 10E	Hartmann & Braun	0 - 100
Schwefeldioxid	NDIR-Analysator URAS 14	ABB	0 - 2
Sauerstoff	Sauerstoff-Analysator URAS 14	ABB	0 - 25
Wasser	Ansyco DX4000 FTIR	Gasmet	0 - 40
Messgaskühler	Advance SCC-C	ABB	-
Messgasfördereinheit	Advance SCC-F	ABB	-
Prozessleitsystem	Model 5000B, 8 Kanäle	Eurotherm	-
Computer		IBM	-
Software	Lookout	National Instr.	-

3.9.2 Temperaturmessung und Heizungssteuerung

Für die Temperaturmessungen an der Position TIC-02 und TI-03 wurden handelsübliche Thermoelemente des Typs K verwendet. Die Temperaturmessung von Thermoelementen beruht auf dem Seebeck-Effekt. Befinden sich zwei Kontaktpunkte unterschiedlicher Metalle in Umgebungen unterschiedlicher Temperatur, so ist eine Spannung zwischen diesen zwei Metallen messbar, welche proportional zur Temperaturdifferenz ist. Thermoelemente des Typs K bestehen aus den beiden Metalllegierungen NiCr und Ni und sind für Temperaturen von -40 bis 1000 °C ($\pm 1,5$ K) einsetzbar. [103]

Die mit einer Steuerungshardware der Marke Eurotherm sowie der Steuerungssoftware Lookout realisierte Heizungssteuerung basiert auf dem Prinzip des Schwellwertschalters. Wird der Schwellwert von, in diesem Fall, 400 °C Heiztemperatur (TIC-02) überschritten, wird der Stromkreis mittels Relais geöffnet. Erst wenn die gemessene Temperatur dieses Thermoelement TIC-02 unter die Maximaltemperatur gefallen ist, schließt das Relais den Stromkreis. Daraus folgen leichte Temperaturschwankungen um die Maximaltemperatur von höchstens 10 °C. Dies ist für den Versuchsbetrieb ausreichend genau. Außerdem folgt aus dieser Steuerung der Knick in allen zeitlichen Temperaturverläufen (siehe Anhang). An dieser Stelle erreicht die Heiztemperatur die Maximaltemperatur von 400 °C, weshalb auch die für den Wärmeübergang relevante Temperaturdifferenz ab diesem Zeitpunkt geringer wird.

3.9.3 Volumenstrommessung

Die Volumenstrommessung wurde mit einem TSI 4140 Mass Flowmeter der Firma TSI Inc. durchgeführt. Neben der Messung eines standardisierten Volumenstroms (70 °F oder 21 °C, 14,7 psi oder 1,013 bar) erfolgte zugleich eine Temperatur- sowie Druckmessung. Das Gerät gehört zur Gruppe der thermischen Massendurchflussmesser und ist für einen Messbereich von 0 bis 18,8 Nlmin⁻¹ geeignet. [104]

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Nullversuch

Anhand des Nullversuchs konnte ermittelt werden, dass sowohl der Quarzträger keine katalytische Wirkung zeigt, als auch keine Wandkatalyse durch das Reaktorrohr aus niedrig legiertem Stahl auftritt. Das Umsatzverhalten des Nullversuchs belief sich auf $< 0,5\%$ CO-Umsatz bei 360 °C . Dies wurde realisiert, indem der Reaktor mit Quarzwolle gefüllt und mit Reaktionsgas bei entsprechender Temperatur beaufschlagt wurde. Die gemessenen Oxidationseffekte der Phase 1 und 2 sind somit vollständig dem jeweiligen Katalysator zuzuordnen.

4.2 Verwendete Katalysatoren und Zusammenfassung der Prozessbedingungen der Versuche

Wie bereits angeführt wurde für die verwendeten Katalysatoren 1, 3 und 4 allesamt das Perowskit-Oxid LaCoO_3 als aktive Spezies herangezogen. Während Katalysator 1 ohne Support auf den Quarzträger appliziert wurde, ist bei Katalysator 3 und 4 zur Oberflächenvergrößerung Zirkonoxid-Support verwendet worden. Diese Kombination aus LaCoO_3 und ZrO_2 kann gemäß [47] außerdem zur Bildung aktiver Zentren aus Co_3O_4 führen. Daher ist bei Katalysator 3 und 4 von einem La-Co-Mischoxid auszugehen. In unterschiedlichen Versuchscases wurden die Katalysatoren verschiedenen Prozessbedingungen (Feuchtigkeit, Volumenstrom, Temperaturprogramm, Schwefeldioxid) ausgesetzt. Die Versuchscases und die vorgegebenen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Auflistung aller mit den Katalysatoren 1, 3 und 4 durchgeführten Versuchscases und deren Versuchsparameter.

KATALYSATOR 1 - LaCoO₃ (ohne Support)									
	Durchfluss	Leerrohrgeschw.	Raumgeschw.	Temperaturführung	SO ₂ -Input-Konz.	Befeuchtung	Feuchte	Mittl. Wassertemp.	Pos. TI-03
	[NI/min]	[cm/s]	[h ⁻¹]	[°C]	[ppm]	-	[Vol.-%]	[°C]	-
Case 0 ¹⁾	2,8	3,6	1543	220 - 360 - 240	0	trocken/feucht	1,36	20	A
Case 1	2,8	3,6	1543	175 - 350 - 125	0	trocken	-	-	A
Case 2	2,8	3,6	1543	200 - 340 - 175	0	feucht	1,34	19,1	A
Case 3	2,8	3,6	1543	65 - 330 - 80	0	trocken	-	-	A
Case 4	2,8	3,6	1543	80 - 325 - 90	0	feucht	1,31	18,2	A
KATALYSATOR 3 - LaCo₃ auf Zirkonoxid-Support									
	Durchfluss	Leerrohrgeschw.	Raumgeschw.	Temperaturführung	SO ₂ -Input-Konz.	Befeuchtung	Feuchte	Mittl. Wassertemp.	Pos. TI-03
	[NI/min]	[cm/s]	[h ⁻¹]	[°C]	[ppm]	-	[Vol.-%]	[°C]	-
Case 1	2,8	3,6	1543	195 - 340 - 110	0	trocken	-	-	A
Case 2	2,8	3,6	1543	200 - 340 - 100	0	feucht	1,35	19,2	A
Case 3	2,8	3,6	1543	65 - 330 - 80	0	trocken	-	-	A
Case 4	2,8	3,6	1543	80 - 325 - 90	0	feucht	1,36	19,8	A
Case 5	19,2	24,9	10581	85 - 300 - 95	0	trocken	-	-	A
Case 6	2,6 - 2,9	3,0 - 3,6	1268 - 1543	50 - 300 - 50	150	feucht	1,35	24,2	A
Case 7	4,2 - 6,0	5,5 - 7,8	2315 - 3307	50 - 285 - 150	500-800	feucht	0,64 - 0,91	20,4	A
Case 8	3,1	4,0	1714	110 - 300 - 100	150	feucht ab 110°C	1,26	21,0	A
Case 9	3,1	4,0	1714	140 - 210 (halten) - 70	150	feucht ab 110°C	1,23	20,1	A
KATALYSATOR 4 - LaCo₃ auf Zirkonoxid-Support									
	Durchfluss	Leerrohrgeschw.	Raumgeschw.	Temperaturführung	SO ₂ -Input-Konz.	Befeuchtung	Feuchte	Mittl. Wassertemp.	Pos. TI-03
	[NI/min]	[cm/s]	[h ⁻¹]	[°C]	[ppm]	-	[Vol.-%]	[°C]	-
Case 1	2,8	3,6	1543	25 - 315 - 50	0	feucht	1,26	21,3	A
Case 2	3,1	4,0	1714	25 - 300 - 60	150	feucht ab 110°C	1,28	22,0	A

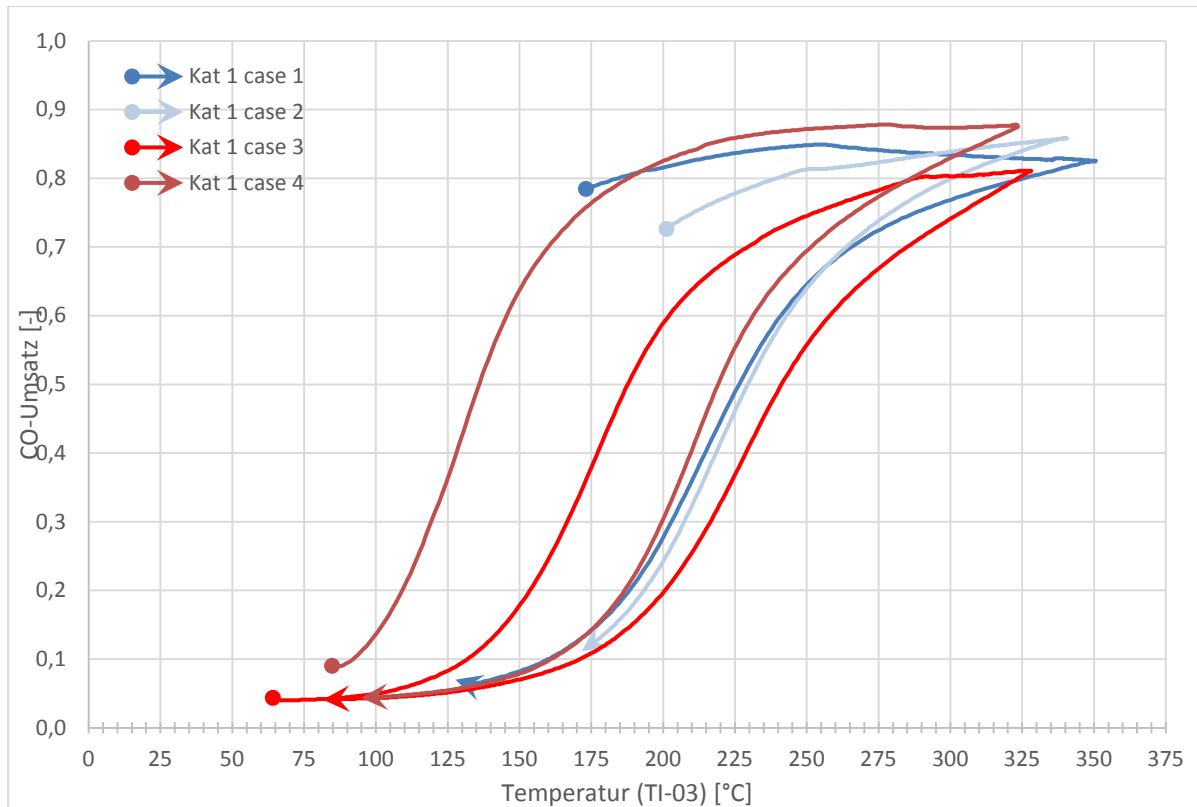
1) Gilt für alle Katalysatoren.

4.3 Phase 1 - Untersuchung der katalytischen CO-Oxidation

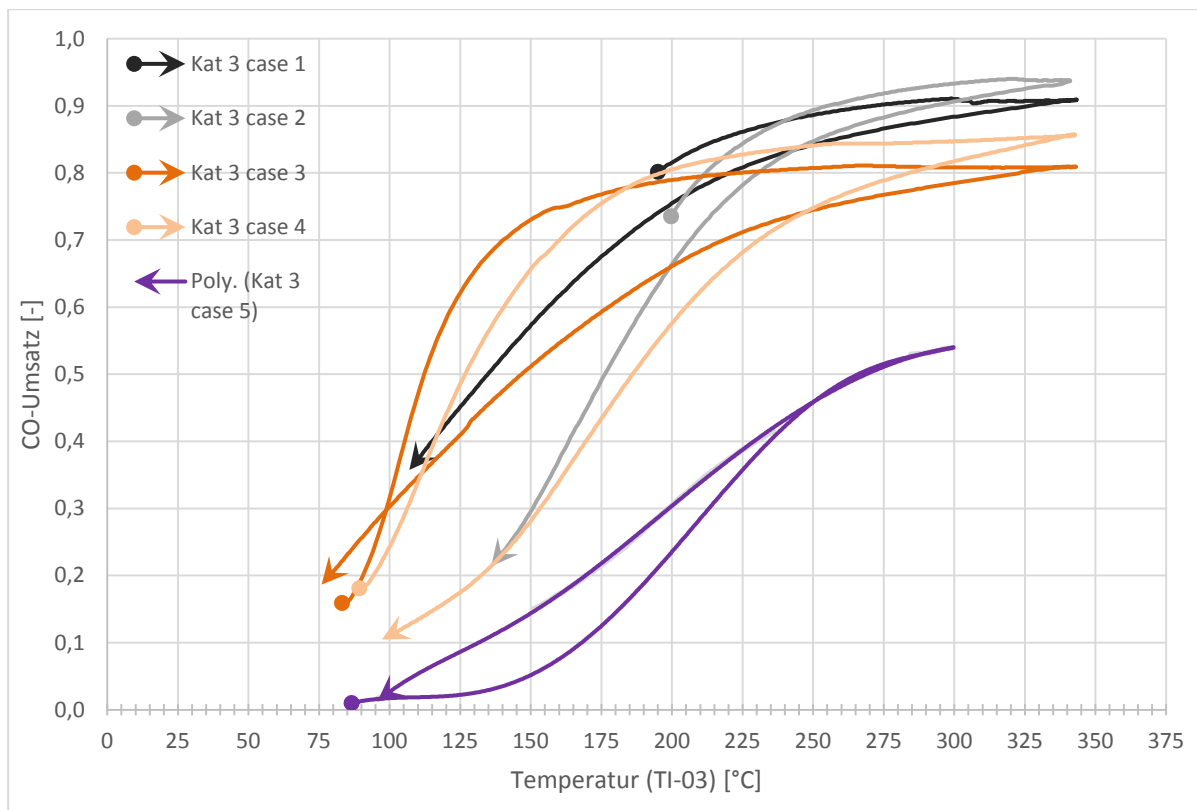
Um zunächst ausschließlich das Kohlenmonoxid-Oxidationsverhalten der Katalysatoren zu untersuchen, wurden die Katalysatoren in der OxiKat-Versuchsanlage mit Kohlenmonoxid-haltigem Prozessgas ohne Schwefel beaufschlagt. Zudem wurden Versuche mit und ohne Befeuchtungseinheit durchgeführt, um den Einfluss von Wasser im Prozessgas abzuschätzen. Außerdem wurde der Einfluss höheren Gasdurchsatzes untersucht. Als Grundlage der Diskussion dienen die Umsatz-Temperatur-Diagramme. Bei diesen Diagrammen ist der CO-Gleichgewichtsumsatz über der nach der Reaktionszone gemessenen Temperatur (TI-03) aufgetragen. Die Umsatz-Temperatur-Diagramme, welche nicht in dieses Kapitel eingepflegt sind, sind im Anhang II - XI dieser Arbeit angeführt. Die dafür verwendeten Prozessdaten wurden im Rahmen der Versuche ermittelt.

4.3.1 Allgemeine Charakteristika der Umsatz-Temperatur-Kurven

Der relevante Temperaturbereich der katalytisch beschleunigten CO-Oxidation im Umsatz-Temperatur-Diagramm liegt allgemein zwischen Raumtemperatur und etwa 350 °C. Auffallend ist, dass sich die aufgenommene Umsatzkurve während des Aufheizens stets von der Abkühlkurve unterscheidet (vgl. Abschnitt 3.5). In der Aufheizphase springt die Reaktion bereits ab einer Temperatur von 50 bis 100 °C an, der CO-Umsatz steigt. Dem Anspringen folgt eine Zunahme der Oxidationsreaktion, was sich deutlich durch den annähernd exponentiellen Anstieg des CO-Umsatzes äußert. Der stärkste Umsatzanstieg (Wendepunkt) findet in den meisten Fällen bei etwa 120 °C statt und ist in jedem Fall zwischen 100 und 190 °C zu finden. In diesem Temperaturbereich kommt unterstützend zur äußeren Heizwirkung der Reaktorheizung die freigesetzte exotherme Wärme im Reaktor zu tragen. Charakteristisch für alle Kurvenverläufe ist, dass die maximale Zunahme des Umsatzes während der Aufheizphase, nicht während der Abkühlphase, gemessen wurde. Der starke Umsatzanstieg der Aufheizkurve flacht in weiterer Folge ab und nimmt meist einen weitestgehend konstanten Wert im oberen Temperaturbereich an. Während bei Katalysator 3 Case 3 die Kurve bereits bei 200 °C abflacht und einen konstanten Wert von etwa 80 % bis 340 °C hält, zeigt Case 2 des gleichen Katalysators einen stetigen Anstieg des Umsatzes bis etwa 325 °C auf 94 % CO-Umsatz (siehe Umsatz-Temperatur-Diagramm 2). Zusammengefasst wurde bei allen Versuchscases der Phase 1 die typische S-förmige Kurvencharakteristik für alle aufsteigenden und die meisten absteigenden Kurvenäste erhalten, wenngleich in deutlich unterschiedlicher Ausprägung. Die Aktivitäten bei der Maximaltemperatur (Umkehrpunkt) variieren trotz ähnlicher Betriebsbedingungen bei allen Versuchscases zumindest leicht. Demgegenüber nähern sich die Umsatzwerte im unteren Temperaturbereich der Abkühlkurve durchwegs im Verlauf an (z.B. Katalysator 1 Case 1 bis 4). Offensichtliche Unterschiede liegen nicht nur in der Ausprägung des Hystereseverhaltens (Fläche zwischen den Aufheiz- und Abkühlkurven). Einflüsse auf den Kurvenverlauf sind durch Betrieb bei feuchtem oder trockenem Regime, durch die Reihenfolge der Versuchsdurchführung sowie durch Variation des Volumenstroms zu beobachten. Diese Effekte sollen nachfolgend näher beleuchtet werden.



Umsatz-Temperatur-Diagramm 1: Katalysator 1 Cases 1 bis 4 (Versuchsphase 1)

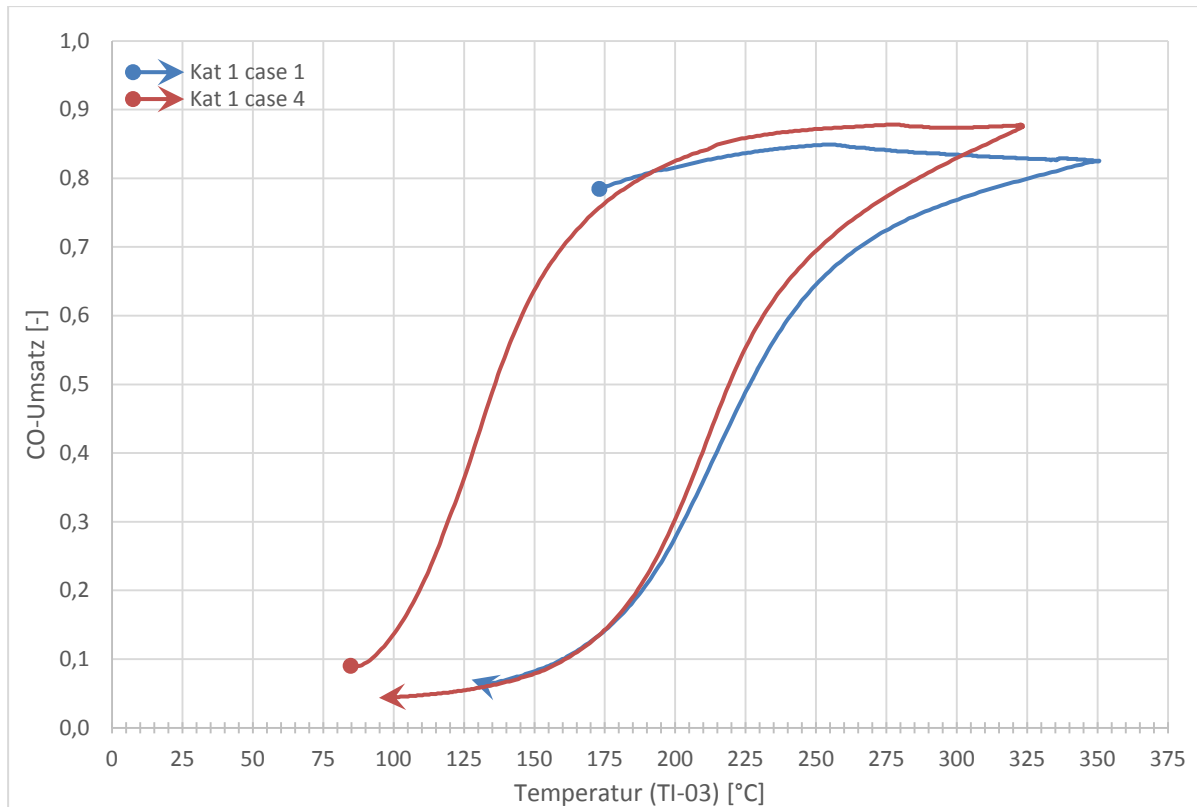


Umsatz-Temperatur-Diagramm 2: Katalysator 3 Cases 1 bis 5 (Versuchsphase 1)

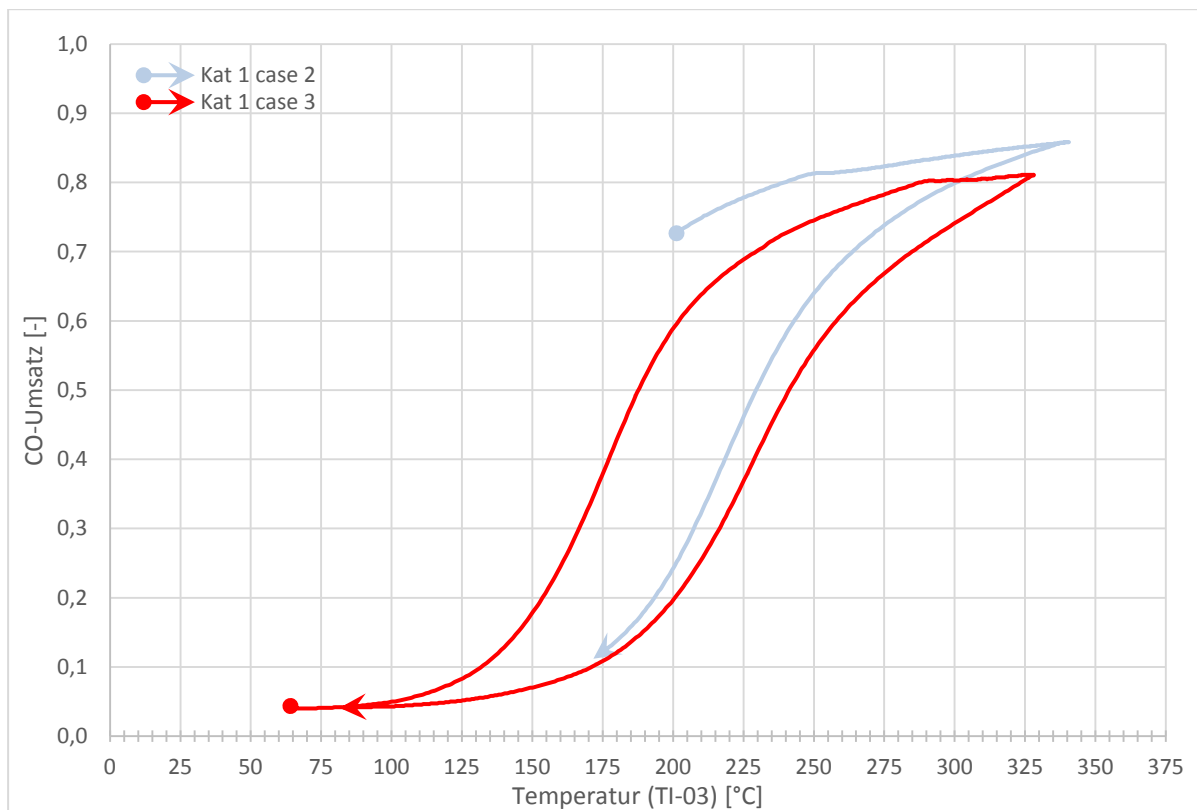
4.3.2 Beschreibung des Hystereseverhaltens der Umsatz vs. Temperaturverläufe

Der starke exponentielle Umsatzanstieg der Aufheizkurve bei 100 bis 190 °C nach Anspringen der Oxidationsreaktion (50 bis 100 °C) resultiert aus einem Aktivitätszuwachs der Kohlenmonoxidoxidation in diesem Temperaturbereich. Die Position und Intensität dieses Anstiegs spiegeln die Charakteristik des Katalysators wider. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass der Verlauf des Umsatz-Temperatur-Diagramms durch eine inhomogene Temperaturverteilung aufgrund des dynamischen Aufheizens, basierend auf zwei verschiedenen Wärmequellen (Heizung und exotherme Reaktion), beeinflusst werden kann. Dies könnte durch zu rasches Aufheizen bei den Versuchen dieser Arbeit eingetreten sein (siehe auch Erklärung in Kapitel 3.5). Nach dem starken Anstieg der Aufheizkurve nimmt der Umsatzanstieg wieder ab und geht allmählich zumeist ab 200 °C in einen fast konstanten Verlauf über. Das kann einerseits die tatsächliche Umsatz-Temperatur-Charakteristik der generierten Katalysatoren unter den vorausgesetzten Bedingungen abbilden. Andererseits kann dieser flache Kurvenverlauf auch ein Resultat vorangegangenen Überhitzens sein. Der Maximalumsatz wurde bereits erreicht, es tritt folglich nur noch Temperaturhomogenisierung im Reaktor ohne Umsatzsteigerung auf. Die Abkühlkurven verlaufen unterhalb der Aufheizkurven, Ausnahme ist Case 5 des Katalysators 3. Das bedeutet die Messung ergibt während dem Abkühlvorgang geringere Umsätze bei gleicher Temperatur. Die Abkühlkurven zeigen im oberen Temperaturbereich einen steileren Kurvenverlauf mit zunehmender Temperatur an, im Gegensatz dazu ist der Umsatz der Aufheizkurven konstant.

Der Hystereseffekt wurde bei allen Versuchen festgestellt. Die Ausprägung der Hysterese ist bei manchen Versuchen äußerst deutlich ausgefallen (z.B. Katalysator 1 Case 4), bei anderen weniger deutlich. Beispielsweise bei Katalysator 3 Case 3 schneiden sich die beiden Äste der Kurve sogar im unteren Temperaturbereich. Betrachtet man Katalysator 1 Case 1 bis 4, so ist ein Zusammenhang der Hystereseausprägung mit der Befeuchtung nicht ableitbar. Jeweils ein mit trockenem Gas durchgeführter Versuch weist eine große (Katalysator 1 Case 1) bzw. kleine (Katalysator 1 Case 3) Fläche innerhalb des Kurvenverlaufs auf. Analoges zeigt sich bei Katalysator 1 Case 2 (kleine Hystereseffläche) und Katalysator 1 Case 4 (große Hystereseffläche), welche beide mit feuchtem Prozessgas durchgeführt wurden. Basierend auf zuvor angeführten Überlegungen, kann das Hystereseverhalten mit der inhomogenen Aufheizdynamik der Reaktorkomponenten (Katalysator, Reaktorgehäuse, Gas) und der Temperaturmessung zusammenhängen. Einige Versuche wurden nach langem Stillstand und andere mit wenigen Minuten Abstand zeitlich aneinandergereiht durchgeführt. In diesen Minuten ist der Stahlreaktor zwar weitestgehend abgekühlt, jedoch wurden womöglich nicht idente "thermische Startbedingungen" erreicht. Daraus können sich unterschiedliche Aufheizcharakteristika bei den Versuchen ergeben haben, dessen Auswirkungen als besagte Unterschiede in den Umsatz-Temperatur-Diagrammen erkennbar sind. So sind Versuchscase 1 und 4 mit Katalysator 1 nach langem Stillstand erfolgt und diese weisen beide große Hysteresefflächen auf (siehe Umsatz-Temperatur-Diagramm 3). Demgegenüber sind Versuchscase 2 und 3 des gleichen



Umsatz-Temperatur-Diagramm 3: Case 1 und 4 des Katalysator 1 (Versuche mit "Kaltstart")



Umsatz-Temperatur-Diagramm 4: Case 2 und 3 des Katalysator 1 (Versuche mit unmittelbarem Vorversuch)

Katalysators mit geringer ausgeprägtem Hystereseverhalten kurz nach einem Vorversuch durchgeführt worden (siehe Umsatz-Temperatur-Diagramm 4). Katalysator 3 zeigt verglichen mit Katalysator 1 allgemein geringere Unterschiede zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve. Die maximale ermittelte Ausprägung des Hystereseverhaltens des Katalysators 3 (Case 4) ist in etwa vergleichbar mit der geringsten Hystereseausprägung des Katalysators 1 (Case 3). Der oben erwähnte Einfluss der "thermischen Startbedingung" trifft auf den Katalysator 3 nicht zu. Der einzige Versuch ohne Kaltstart ist jener mit der größten Hystereseausprägung (Case 4). Bei Katalysator 3 Case 5, der sich durch deutlich höhere Leerohrgeschwindigkeit unterscheidet, konnte eine Umkehr der Hysterese beobachtet werden. Die Aufheizkurve liegt demnach unter der Abkühlkurve. Dies könnte durch erhöhte Abkühleffekte aufgrund des höheren Wärmetransports zwischen Gas und Feststoff erfolgt sein. Anders als bei Versuchen mit geringerem Durchsatz, wird die Oberfläche durch den hohen Gasvolumenstrom gekühlt. Selbstverständlich führt hauptsächlich die geringere Gasverweildauer zu dem allgemein schlechterem Umsatzverhalten. Auch dadurch, ist ein "Überhitzungseffekt" der Katalysatoroberfläche weniger wahrscheinlich.

Wie mehrfach angedeutet, wird ein inkorrektes Überschwingen der Aufheizkurve vermutet. Im Gegensatz dazu ist dies für den Abkühlvorgang nicht der Fall. Demzufolge wären die Messwerte während der Abkühlphase näher an der wahren Umsatz-Temperatur-Charakteristik. In Abbildung 23 sind die Umsatzverläufe des Katalysators 1 mit jenen von Lee et al. [48] (siehe auch Abbildung 10) verglichen. Dabei wurde sowohl die gleiche Aktivsubstanz (LaCoO_3 ohne Support), als auch vergleichbares Eduktgas (etwa 1 % CO) verwendet. Der auf Aktivsubstanz bezogenen Gasvolumenstrom aus den Versuchen von Lee et al. ($10 \text{ lmin}^{-1}\text{g}^{-1}$) beträgt allerdings etwa das Doppelte verglichen mit jenem aus den Versuchen mit Katalysator 1 ($4,4 \text{ lmin}^{-1}\text{g}^{-1}$). Jedenfalls ist klar ersichtlich, dass die Aufheizkurven aus dieser Arbeit von jenen der Literatur deutlich zu höheren Umsätzen verschoben sind. Die Umsatzverläufe der Abkühlphase weisen hingegen bis etwa $250 \text{ }^\circ\text{C}$ einen auffallend ähnlichen Verlauf auf. Erst oberhalb von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ nehmen die Kurven aus den Versuchen einen flacheren Verlauf an, als die Vergleichskurven höherer Aktivität ($\bullet \text{ LaCoO}_3$, $\square \text{ LaCoO}_3$). Katalysator 1 Case 1 und 4 fallen durch Aufheizkurven mit hoher Abweichung zur Abkühlkurve auf. Im oberen Temperaturbereich (Endumsatz) bei etwa $300 \text{ }^\circ\text{C}$ flachen diese ab bzw. sinken gar mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten ist höchst verwunderlich, da sogar jene Umsatzkurven aus der Literatur mit niedrigerer Aktivität ($\Delta \text{ LaCoO}_3$) von einem stetigen Umsatzanstieg mit der Temperatur geprägt sind (Abbildung 23).

Bei Betrachtung der Versuchscases 1 bis 4 des Katalysators 1 fällt außerdem auf, dass die Abwärtskurven nur wenig voneinander abweichen und sich unterhalb von $125 \text{ }^\circ\text{C}$ sogar überlagern. Diese Versuche wurden unter ähnlichen Prozessbedingungen durchgeführt, weshalb geringe Unterschiede zu erwarten sind. Ähnliches ergibt sich bei Betrachtung von Katalysator 3. Zugleich ist ein Einfluss durch Feuchte beobachtbar, da sich jeweils die zwei Kurvenverläufe mit Befeuchtung (Case 2 und 4) und ohne Befeuchtung (Case 1 und 3) annähern.

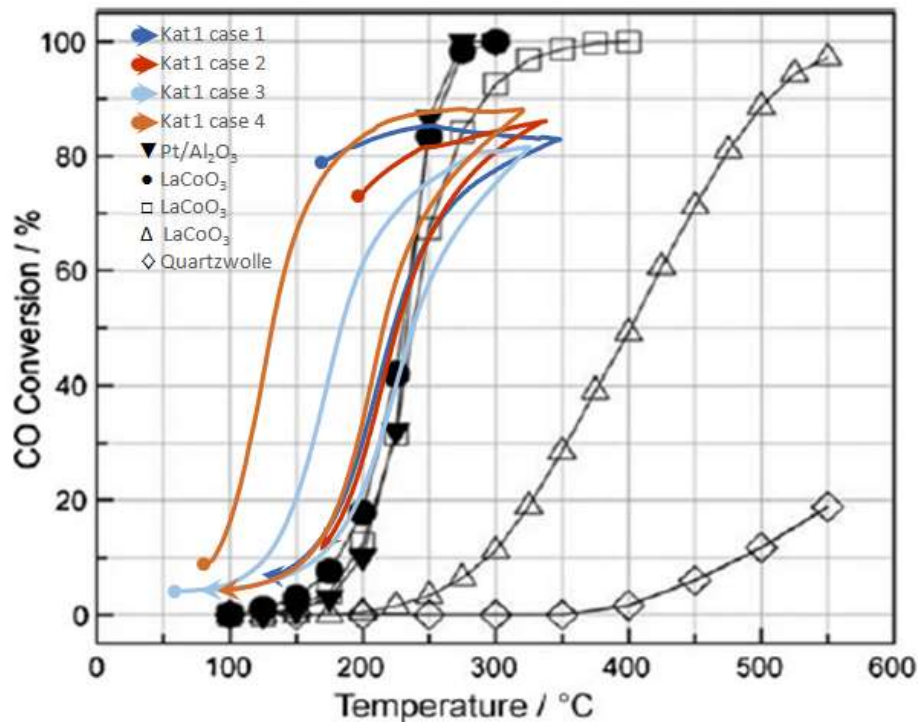


Abbildung 23: Vergleich der Umsatz-Temperatur-Verläufe aus Literatur und eigener Versuchsdurchführung bei reinem LaCoO_3 -Aktivstoff. Überlagerung der Verläufe aus Case 1 bis 4 des Katalysators 1 mit den Ergebnissen von Lee et al [48]. Die Verläufe aus [48] basieren auf LaCoO_3 -Katalysatoren (0,01 g), hergestellt mittels Gefriertrocknung (GF) bzw. Verdampfungstrocknung (VT), sowie einem klassischen $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators (1,5 Ma% Pt, 0,05 g) als Referenz bei 100 mlmin^{-1} Gasvolumenstrom mit 1 % CO, 1 % O_2 und dem Rest He. Herstellungsverfahren, Kalzinierungstemperatur in $^\circ\text{C}$ und spezifische Oberfläche in m^2g^{-1} in Klammer geschrieben: \blacktriangledown $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (500 190); \bullet LaCoO_3 (GF 500 23,7); \square LaCoO_3 (GF 550 15,3); \triangle LaCoO_3 (VT 600 12,3); \diamond Quarzwolle.

4.3.3 Feuchteinfluss

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird aufgrund der soeben genannten Überlegungen primär der aus der Abkühlphase resultierende Umsatzverlauf für die Diskussion herangezogen. Der Einfluss der Feuchte ist, wie bereits erwähnt, bei Katalysator 1 weniger stark ausgeprägt, vor allem im unteren Temperaturbereich in dem sich die Kurven annähern ($< 200 \text{ }^\circ\text{C}$). Lediglich oberhalb von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zeichnet sich ab, dass mit Feuchte höhere Endumsätze erreicht werden als bei trockener Betriebsführung (siehe Umsatz-Temperatur-Diagramm 1), was eventuell auf die mit höherer Temperatur zunehmende Bedeutung der OH-Radikale für die Oxidation des CO hindeutet. Bei Katalysator 3 ($\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$) zeigt sich ein etwas anderes Bild in Bezug auf den Feuchteinfluss. Die Umsatzkurven des Abkühlvorganges unter feuchten Bedingungen (Katalysator 3 Case 2 bzw. 4) haben gleichsam wie bei Katalysator 1 ein höheres Niveau im oberen Temperaturbereich ($> 250 \text{ }^\circ\text{C}$) als bei trockener Versuchsführung. Im unteren Temperaturbereich ($< 250 \text{ }^\circ\text{C}$) sinken die Kurven mit Feuchte jedoch deutlich stärker. Bei etwa $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und knapp 30 % CO-Umsatz gleichen sich die beiden, unter feuchten Bedingungen ermittelten Kurven, an. Die trockenen Pendanten (Katalysator 3 Case 1

und 3) ergeben bei dieser Temperatur einen deutlich höheren Umsatz von über 50 % (siehe Umsatz-Temperatur-Diagramm 2). Graphisch zeigt sich klar, dass eine unter feuchten Bedingungen entstandene Kurve gegenüber einer vergleichbaren trockenen Variante im oberen Temperaturbereich besser und im unteren schlechter abschneidet. Dies ist im Übrigen für alle Versuche zutreffend.

4.3.4 Prozessführung und möglicher Alterungseffekt

Für Katalysators 3 kann neben dem oben beschriebenen Feuchteinfluss auch ein anderes Phänomen beobachtet werden. Die Versuchscases 1 und 2 des Katalysators 3 unterscheiden sich von den Cases 3 und 4 kaum anhand der Prozessbedingungen (Volumenstrom, Maximaltemperatur, Eduktgas, Druck). Jedoch ist der Zeitpunkt des Umschaltens von Druckluft auf kohlenmonoxidhaltiges Prozessgas unterschiedlich. Bei Case 1 und 2 wurde erst ab etwa 180 °C Gas 1 durch den Reaktor geleitet (siehe Diagramm 6 und Diagramm 7). Demgegenüber ist dies bei Case 3 und 4 schon bei 80 °C geschehen (siehe Diagramm 8 und Diagramm 9). So ist der Katalysator während des Aufheizens einer anderen Atmosphäre ausgesetzt gewesen. Dies könnte den Unterschied im Endumsatz von etwa 10 % zur Folge gehabt haben. Bei Katalysator 1 Case 1 bis 4 ist die Prozessführung zwischen Case 1 und 2 bzw. 3 und 4 ähnlich. Der maximale Unterschied im Endumsatz ist jedoch geringer (etwa 7 %) und die Reihenfolge der Cases nach den Endumsätzen lässt nicht auf die Prozessführung rückschließen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für den Unterschied im Endumsatz von Case 1 und 2 im Vergleich zu Case 3 und 4 ist ein Alterungseffekt. Zwischen der Durchführung der Versuchspaare sind etwa 20 Tage vergangen. Möglicherweise hat sich die kristalline Struktur der Aktivsubstanz LaCoO_3 mit ZrO_2 -Support in dieser Zeit etwas verändert. Mit der Folge, dass sich die Aktivität des Katalysators reduziert hat und sich die Endumsätze des Katalysators mit und ohne Wasser im Gas um jeweils etwa 10 % gesenkt haben.

4.3.5 Volumenstromeinfluss

Für Katalysator 3 wurde bei Versuchscase 5 der Einfluss durch erhöhten Volumenstrom untersucht. Allgemein liegen die Aufheiz- und Abkühlkurven hierbei niedriger, als bei vorangegangenen Versuchscases. Dies ist vermutlich auf die kürzere mittlere Verweilzeit der Reaktanden im Katalysator zurückzuführen. Die mittlere Verweilzeit bei Case 5 betrug nur etwa 15 % der mittleren Verweilzeit von Versuchscases 1 bis 4. Die typisch S-förmige Kurve des Case 5 ist beim Aufwärtsast stärker ausgeprägt, als beim Abwärtsast. Dies ist bei allen Versuchen der Fall, lediglich ist der Wendepunkt der Aufheizkurve des Case 5 zu höheren Temperaturen und niedrigerem Umsatz verschoben. Untypisch ist, dass die Aufheizkurve bis 250 °C nicht überschwingt, sondern unterhalb der Abkühlkurve verläuft. Durch die höhere Gasgeschwindigkeit nimmt der Wärmeübergang zwischen Katalysatorfeststoff und Gasmedium zu. Durch den höheren Gasmassstrom wird zudem mehr Wärme aus dem Reaktor abtransportiert. Es ist daher auch in diesem Fall davon auszugehen, dass die Abkühlkurve eher die Realität abbildet. Dies würde bedeuten, dass im Aufheizfall das Gasmedium bis 250 °C eine höhere Temperatur aufweist, als im Bereich der

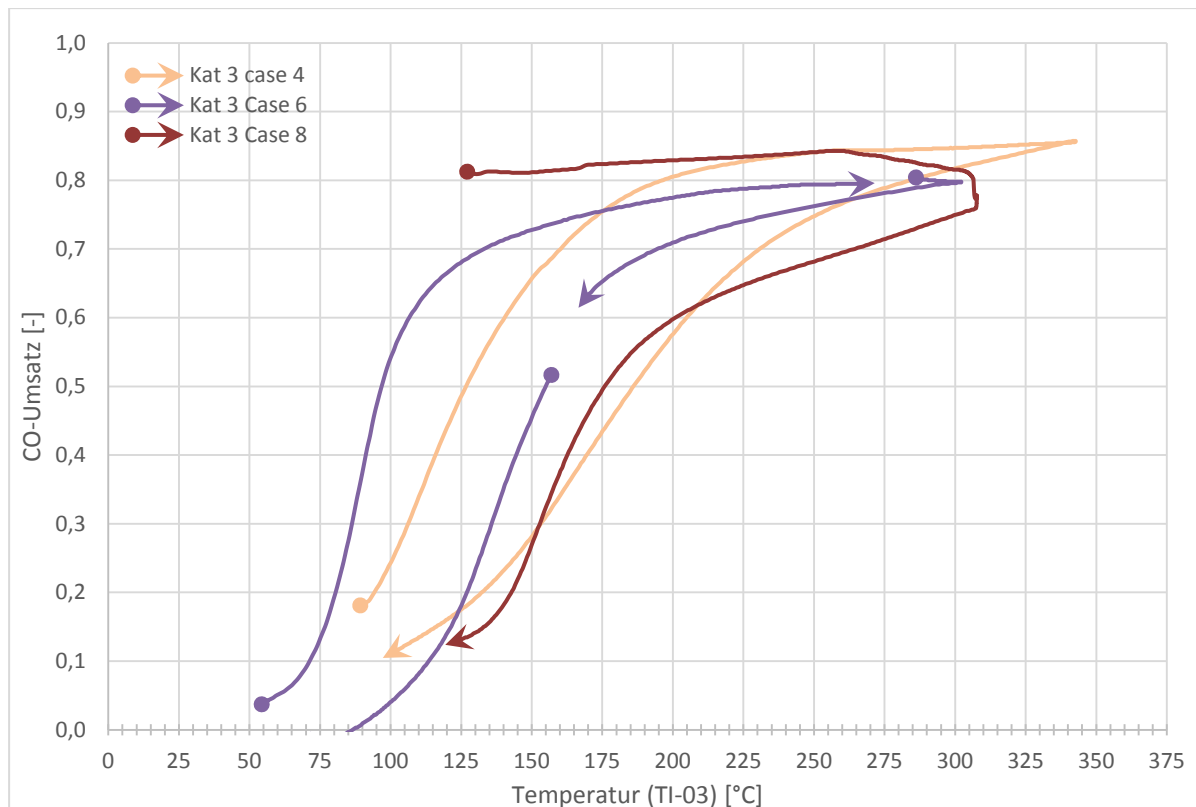
Feststoffoberfläche vorherrscht, auf der die Katalyse stattfindet. Die Gastemperatur ist jene die mit dem Thermoelement TI-03 gemessen wird. Womöglich ist durch den höheren Durchsatz auch höhere Wandgängigkeit aufgetreten. Das bedeutet das Gas hat sich an der Reaktorinnenwand deutlich erhitzt. Im Vergleich dazu erwärmt sich der weniger durchströmte Katalysatorfeststoff langsamer. Damit fällt der Reaktionsumsatz dementsprechend geringer aus. Verstärkt wird dies durch die kürzere mittlere Verweilzeit. Erst nachdem die Gastemperatur etwa 125 °C erreicht hat, war auch der Katalysator soweit erwärmt, dass die Oxidationsreaktion anspringen konnte. In weiterer Folge steigt die Aufheizkurve stärker an. Bei etwa 250 °C gleichen sich die Kurven an, da die Katalysatoroberflächentemperatur, durch den Eigenerwärmungseffekt unterstützt, die gleiche Temperatur wie das Gas erreicht. Zusammenfassend erscheint daher auch in Case 5 der Abkühlphase der Umsatz-Temperaturkurve realistischer. Wesentlich für den Kurvenverlauf bleibt jedoch vor allem der Zusammenhang zwischen Verweilzeit und Kohlenmonoxidumsatz.

4.4 Phase 2 - Untersuchung der Schwefeldioxidstabilität

Zur Untersuchung der Schwefeldioxidstabilität wurden die Katalysatoren 3 und 4 herangezogen. Diese zeigten die größte katalytische Wirkung hinsichtlich Kohlenmonoxidoxidation während Versuchsphase 1. Die auf ZrO₂-Support stabilisierte aktive Spezies LaCoO₃ wurde einer Mischung aus Gas 1 und schwefeldioxidhaltigem Gas 2 ausgesetzt. Das Mischungsverhältnis bestimmte den Schwefeldioxidgehalt, der vor der Versuchsdurchführung eingestellt und durch die Gasanalysemessung überprüft wurde. So wurde der SO₂-Gehalt im Versuchsprozess den realen Werten im Sinterabgas angepasst. Der SO₂-Gehalt im Sinterabgas liegt bei etwa 110 ppm. [6] Für die Untersuchungen wurde meist ein Wert von 150 ppm eingestellt. Dieser Wert liegt aus Gründen der Absicherung bewusst oberhalb der Sinterabgasangaben. Die Versuchsphase 2 umfasst Versuchscases 6, 7, 8 und 9 des Katalysators 3 sowie Versuchscase 2 des Katalysators 4.

4.4.1 Allgemeine Charakteristika der Umsatz-Temperatur-Kurven

Im Rahmen der Schwefeldioxidstabilitätsuntersuchungen sind sowohl erfolgreiche (Katalysator 3 Case 6 und 8) als auch weniger erfolgreiche (Katalysator 4 Case 2) Ergebnisse generiert worden. Die Kurvenverläufe des Case 6 und 8 des Katalysators 3 unterscheiden sich nicht gravierend von dem unter schwefellosen und ansonsten vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Case 4 (Umsatz-Temperatur-Diagramm 5). Im unteren Temperaturbereich bis 175 °C zeigt der Case 6 (mit SO₂) in der Aufheizphase sogar bessere Umsatzwerte. Dies ist möglicherweise durch früheres Beaufschlagen mit Kohlenmonoxid und damit verbundene Eigenerwärmung des Katalysators verbunden. Der gemessene Endumsatz liegt bei schwefellosen Bedingungen des Case 4 (85 %) nur um etwa 5 % höher als bei Case 6 (80 %). Auch der Endumsatz des Case 8 (mit SO₂) liegt in diesem Bereich (75 bis 80 %). Allerdings konnte dieses Level bei Case 8 nicht lange gehalten werden, es sind Deaktivierungserscheinungen aufgetreten (siehe auch Kapitel 4.4.4 - Deaktivierung und Reaktivierung des Katalysators 3). In der Abkühlphase zeichnet sich ein ähnliches Bild wie in der Aufheizphase ab. Im oberen Temperaturbereich bis etwa 225 °C



Umsatz-Temperatur-Diagramm 5: Case 4 (ohne SO₂) sowie Case 6 und Case 8 (mit SO₂) des Katalysators 3 (SO₂-Einfluss)

liegen noch geringere Umsatzunterschiede vor. Hingegen liegt der Umsatz des Case 6 im mittleren Temperaturbereich zwischen 125 und 250 °C sogar oberhalb jenes des Case 4. Dies spiegelt die stärker ausgeprägte S-Form der Versuche mit Schwefeldioxid wider, wie sie auch während des Aufheizens beobachtet werden kann. Versuchsergebnisse, die nicht erfolgreich verlaufen sind, zeigen dies anhand dem Verlust der Aktivität im Verlauf der Versuchsdurchführung. Katalysator 4 Case 2 ist hierfür ein klares Beispiel (siehe Umsatz-Temperatur-Diagramm 7). Zu Beginn ist die Aktivität bei erst 120 °C ähnlich wie bei schwefellosen Versuchsbedingungen und liegt bei über 70 %. Dann sinkt die Aktivität kontinuierlich und deutlich mit der Temperatur auf unter 10 % bei 300 °C Maximaltemperatur. Im Verlauf der Abkühlphase sinkt der Umsatz weiter auf nahezu Null. Der Case 7 des Katalysators 3 zeigt zwar ebenfalls Deaktivierung während des Versuchs, jedoch ist es aufgrund der unpassenden Betriebsweise (zu hohe SO₂-Konzentrationen gewählt) nicht sinnvoll diesen zu diskutieren. Nach einer erfolgreichen Reaktivierung des Katalysators wurden erneut Versuche durchgeführt. Schlussendlich erfolgte abermals eine Deaktivierung des Katalysators 3 durch Schwefeldioxid in Case 9 (siehe Kapitel 4.4.4 - Deaktivierung und Reaktivierung des Katalysators 3).

4.4.2 Schwierigkeiten der Steuerung der Schwefeldioxidkonzentration

Durch das Absinken des Drucks in den Gasflaschen des Gases 1 bzw. 2 im Verlauf eines Versuchs variierte das Mischungsverhältnis. Da der Großteil der Gasmischung aus Gas 1

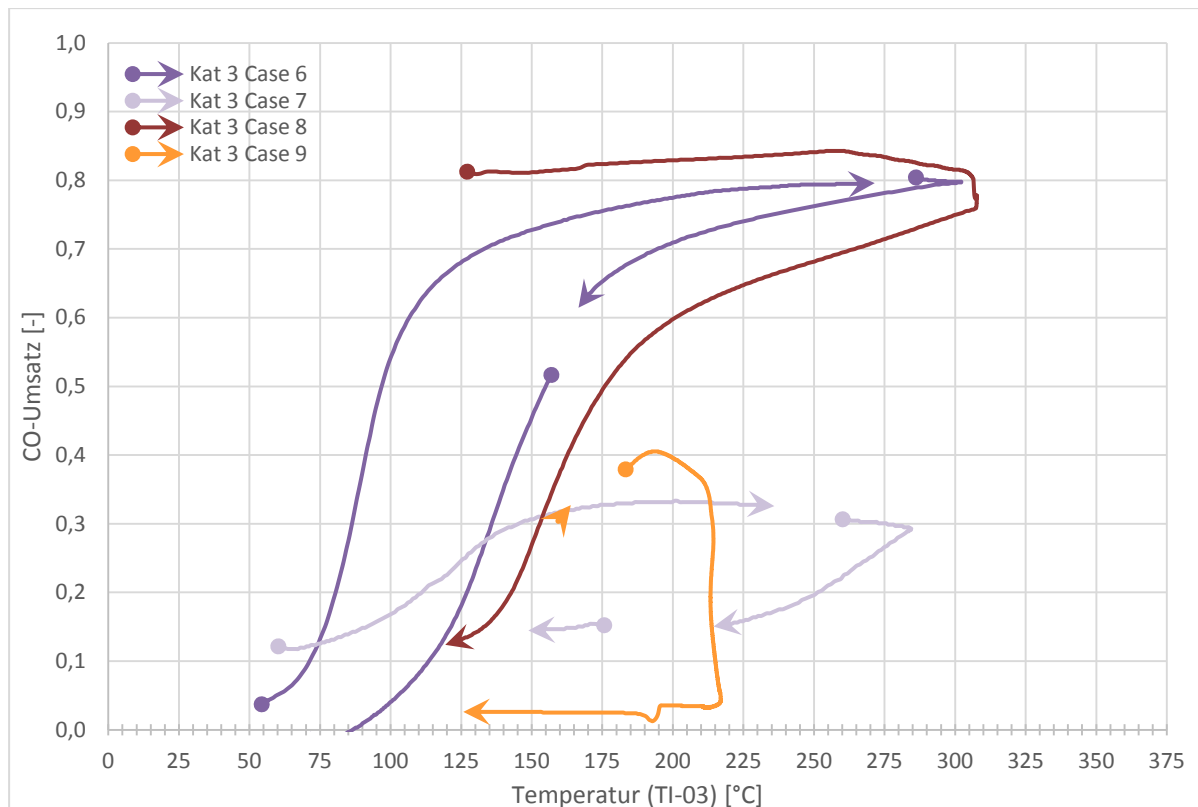
bestand, sank demzufolge auch der Druck in dieser Gasflasche schneller, wodurch sich das Mischungsverhältnis zugunsten des SO₂-haltigen Gases 2 verschob. Der SO₂-Gehalt im Inputstrom stieg deshalb mit der Zeit leicht an und musste immer wieder kontrolliert und korrigiert werden.

4.4.3 SO₂-Abscheidung im Reaktor

Bei den Versuchen der Phase 2 wurde zunächst der gewünschte Gehalt an Schwefeldioxid (z.B. 150 ppm) im Input-Gasstrom eingestellt. Anschließend wurde das Gas durch den Reaktor geleitet. Sofort darauf konnte beobachtet werden, dass der Messwert der SO₂-Konzentration deutlich abfällt. Beispielweise reduzierte sich der Wert bei Versuchscase 8 des Katalysator 3 innerhalb von drei Minuten von 150 auf unter 30 ppm. Dies wurde bei allen Versuchen der Versuchsphase 2 beobachtet. Es wurde nach den ersten Versuchen der Phase 2 im Zuge von Verbesserungsmaßnahmen ein Heizschlauch eingebaut, um Kondensation in der Gasanalysezuleitung auszuschließen. Ebenso wurden unnötige Stahlleitungen gekürzt bzw. isoliert. Die SO₂-Abscheidung verringerte sich jedoch nicht durch diese Maßnahmen, wie bei Case 8 Katalysator 3 und Case 2 Katalysator 4 ersichtlich. Daher kann angenommen werden, dass signifikante Mengen SO₂ im Reaktorbereich adsorbiert oder in anderer Form kondensieren bzw. ausgetragen werden. In Kapitel 3.8 wurde exemplarisch die Menge an abgeschiedenem SO₂ abgeschätzt. Die auf Basis der Messung fehlende SO₂ Menge ist bei diesem Versuch etwa 0,05 g. Umgelegt auf Schwefelsäure wären das 1,1 Ma% des Katalysators (inklusive Trägermaterial). Nach dem beschriebenen Einbruch der SO₂-Konzentration, steigt diese im weiteren Verlauf der Versuche wieder langsam an. Versuche, bei denen keine Deaktivierung aufgetreten ist, erreicht die SO₂-Konzentration nach dem Reaktor jedoch nie die Input-Konzentration von 150 ppm (Case 6 und 8 des Katalysators 3, siehe Diagramm 11 und Diagramm 13). Womöglich weil keine vollständige Sättigung innerhalb des Versuchszeitraums erreicht wurde und bis zuletzt SO₂-Abscheidung stattfinden konnte. Bei Case 9 des Katalysators 3 stieg die gemessene SO₂-Konzentration nach dem Reaktor auf etwa das Inputniveau, was auf Sättigung des Katalysators hindeutet. Bei Case 2 des Katalysators 4 wurde gegen Ende sogar eine höhere SO₂-Konzentration (knapp 200 ppm bei 170 °C in der Abkühlphase) nach dem Reaktor gemessen, als in den Reaktor eingespeist. Es scheint klar, dass sich SO₂ in irgendeiner Form im Bereich des Reaktors abscheidet. Nachfolgend soll auf Basis der Literaturrecherche erörtert werden, auf welchen Wegen dies passiert sein kann.

4.4.4 Deaktivierung und Reaktivierung des Katalysators 3

Bei Versuchscase 6 und 7 ist es aufgrund der Prozessführung vermutlich zur Ablagerung von Schwefelverbindungen gekommen (siehe Umsatz-Temperatur-Diagramm 6). Zu früh, deutlich bevor mit dem Thermoelement TI-03 100 °C gemessen wurde, wurde das schwefeldioxid- und wasserhaltige Gas durch den Reaktor geleitet. Dadurch konnte auf dem Feststoff Wasser kondensieren und das SO₂ im Wasserfilm absorbieren. Nach weiterem Erhitzen können sich auf der Katalysatoroberfläche Rückstände von schwefelhaltigen Salzen abgelagert haben. Nichtsdestotrotz wurde ein befriedigender Kohlenmonoxidumsatz von



Umsatz-Temperatur-Diagramm 6: Katalysator 3 Cases 6 bis 9 (Versuchsphase 2)

etwa 80 % festgestellt. Bei Case 7 wurde gleichzeitig ein deutlich zu hoher Schwefelgehalt bis (800 ppm) gewählt, weshalb SO_2 -Kondensation und -Absorption mutmaßlich verstärkt erfolgt sind. Nur noch geringe Umsatzwerte von maximal 33 % konnten dabei erzielt werden. Eine starke Deaktivierung durch abgelagerte Schwefelverbindungen wurde angenommen. Aus diesen Gründen wurde der Katalysator danach einer Waschprozedur unterzogen, um lösliche Schwefelverbindungen von der Oberfläche zu entfernen. Dadurch sollte der Katalysator reaktiviert werden. Eine erneute Versuchsdurchführung mit Case 8 zeigt, dass dies erfolgreich war. Zumindest kurzfristig konnte ein Umsatz von 80 % erreicht werden. Hierbei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass nach dem Aufheizvorgang auf 250 °C der Umsatz im weiteren Zeitverlauf trotz Erhöhung der Temperatur leicht gesunken ist. Des Weiteren sinkt der Umsatz trotz halten der Maximaltemperatur bei etwa 310 °C binnen weniger Minuten um 5 % auf 75 % ab. Damit liegt der Maximalumsatz leicht unter jenem des schwefellosen Pendantes (Case 4). Anschließend wurde die Abkühlphase fortgeführt. Bei 210 °C erreicht der Umsatz des Case 8 wieder das gleiche Level wie bei Case 4 von etwa 60 %. Im weiteren Abkühlverlauf sind nur leichte Abweichungen zwischen Versuch mit und ohne Schwefel zu erkennen. Die Tatsache, dass durch den Waschvorgang eine Reaktivierung des Katalysators möglich war, lässt darauf schließen, dass es sich bei diesen Ablagerungen eindeutig um lösliche Salze gehandelt hat. Letzten Endes führte weitere SO_2 -Exposition mit dem Versuchscase 9 zur vollständigen Deaktivierung. Der Umsatz stieg kurzzeitig auf 40 % bei 200 °C, um danach trotz konstanter Temperatur senkrecht auf weniger als 5 % Umsatz zu sinken.

4.4.5 Chemisorption von Schwefeldioxid

Die Prozessführung ab Case 8 des Katalysators 3 und bei Case 2 und 3 des Katalysators 4 sollte die Kondensation von Wasser und die Absorption von SO_2 in einem kondensierten Wasserfilm verhindert haben. Sowohl auf LaCoO_3 [59, 60, 62] als auch auf Co_3O_4 [62, 88] bilden sich durch geringe Mengen SO_2 auch ohne Wasser stabile Schwefelverbindungen an der Oberfläche (siehe Kapitel 2.6). Dies führt in weiterer Folge zur Blockierung der aktiven Zentren für deren eigentliche Aufgabe, die katalytische Oxidation des CO. Auf Basis der Ergebnisse dieser Versuche scheint dieser Vorgang möglich. Allerdings zeigt die Menge an abgeschriebenem SO_2 , von 0,05 g, dass der Katalysator quantitativ als erhebliche SO_2 -Senke fungierte.

4.4.6 Bildung und Kondensation von Schwefelsäure

Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, kann SO_2 im Abgas oxidieren und mit Wasser zu H_2SO_4 reagieren. Die SO_3 -Bildung läuft zwar thermodynamisch bevorzugt ab, ist jedoch bei dieser Temperatur kinetisch gehemmt. [90] In Verbrennungsanlagen stellt dieser Mechanismus speziell dann ein Problem dar, wenn dieser beispielsweise durch Vanadium katalysiert wird. [89, 90] Dementsprechend stellt sich die Frage, ob eine Katalyse der SO_2 Oxidation auf dem verwendeten Katalysatormaterial abgelaufen sein kann. Bei Untersuchungen von Pt-basierten Katalysatoren ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/TiO_2), welche in ähnlichem Temperaturbereich wie die Versuche dieser Arbeit sowie unter feuchtem Regime getestet wurden, ist der Vorgang nachgewiesen. Pt katalysiert die Bildung von SO_3 , wodurch sich mit Wasser H_2SO_4 im Temperaturbereich der Sinteranlage bilden kann. Dieses wird für die Deaktivierung der Katalysatoren verantwortlich gemacht. [21, 22] Jedoch kann aus Literaturrecherchen nicht abgeleitet werden, dass auch auf LaCoO_3 oder auf Co_3O_4 eine vergleichbare Bildung von gasförmigem SO_3 stattfindet. Zwar adsorbiert SO_2 auf diesen Zentren und oxidiert auch im adsorbierten Zustand, jedoch konnte in der Literatur kein Hinweis auf anschließende Desorption von gasförmigem SO_3 gefunden werden. Vielmehr ist auf Basis der Erkenntnisse aus der Literatur von der Bildung stabiler Schwefelverbindungen mit LaCoO_3 und Co_3O_4 auszugehen. [60, 62, 88, 93] Auch für ZrO_2 konnten in der Literatur keine Hinweise gefunden werden, welche auf eine katalytische Oxidation von SO_2 zu gasförmigem SO_3 hindeuten. Allerdings wurde erkannt, dass auf ZrO_2 in sulfierter Form mit Wasser Reaktionsmechanismen ablaufen, die eine adsorbierte Schwefelsäurespezies einschließen. [98] Es ist nicht klar ableitbar, ob diese Mechanismen unter den Bedingungen der Versuche auch zur Bildung von H_2SO_4 führen können.

Sofern katalysierte Bildung von H_2SO_4 eintritt, stellt sich die Frage, ob es bei den Versuchsbedingungen dieser Arbeit auch zur Kondensation von H_2SO_4 kommen kann. Abhängig vom Wasser- und Schwefelsäurepartialdruck im Gas stellt sich der Schwefelsäuretaupunkt ein. Bei Wasserpartialdrücken von 0,02 bar und einer Temperatur von 200 °C sind Schwefelsäurepartialdrücke von über 10^{-2} bar erforderlich, damit Kondensation auftritt. Aus der Untersuchung eines Oxidationskatalysators (Pt/TiO_2) hinsichtlich dem Einsatz in der Sinteranlage, analog zu dieser Arbeit, wurden diesbezüglich

interessante Informationen angeführt. [22] Wie bereits erwähnt, entsteht bei fast deckungsgleichen Betriebszuständen für die Deaktivierung verantwortliches H_2SO_4 . Es wurde beobachtet, dass H_2SO_4 vor allem in Mikroporen kondensiert. Dies ist auf den in Kapitel 2.6 beschriebenen Einfluss der Poren auf den Dampfdruck zurückzuführen. Damit ist dargelegt, dass H_2SO_4 bei den Betriebszuständen der Versuche dieser Arbeit kondensiert sein kann. Mesoporöse Strukturen zeigen hingegen höhere Stabilität. [22] Dies kann eine wichtige Erkenntnis für weiterführende Arbeiten darstellen. Eine Analyse der Oberflächenstruktur der Versuchskatalysatoren aus dieser Arbeit wäre notwendig, um dementsprechende Abhängigkeiten ableiten zu können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Charakterisierung der untersuchten Katalysatorproben

5.1.1 Katalysator 1

Für Katalysator 1 wurden vier Versuchscases, jeweils zwei mit Feuchtigkeit und zwei ohne, durchgeführt (siehe Umsatz-Temperatur-Diagramm 1). Es konnten bei Temperaturen von 250 °C CO-Gleichgewichtsumsätze von 55 bis 88 % gemessen werden. Werden lediglich die Abwärtsäste betrachtet, liegt der maximal erzielte Umsatz bei diesem Katalysator bei 70 %. Die höheren Aktivitäten dieses Katalysators wurden bei feuchtem Prozessgas erhalten. Die Aktivität des Katalysators hat zwischen erster Versuchsreihe (Case 1 und 2) und zweiter Versuchsreihe (Case 3 und 4) nicht abgenommen.

5.1.2 Katalysator 3

Grundsätzlich weist Katalysator 3 bessere Aktivitätseigenschaften auf als Katalysator 1. Die CO-Umsätze bei 250 °C liegen im Bereich von 74 und 84 %. Bei Untersuchungen der Phase 2 konnte trotz SO₂ bei 250 °C ebenderselbe Umsatz erreicht werden (Case 6). Jedoch kam es im weiteren Verlauf der Untersuchungen auch zur Deaktivierung dieses Katalysators. Zum Teil wurde diese Deaktivierung durch lösliche Schwefelsalzablagerungen ausgelöst. Nach erfolgreicher Reaktivierung durch Waschen kam es bei weiterführenden Versuchen letztlich abermals zur Deaktivierung des Katalysators. Es gibt klare Hinweise auf irreversible Katalysatorstrukturveränderungen durch SO₂. [60] Eine Langzeitstabilität von LaCoO₃/ZrO₂-Katalysatoren kann daher von Katalysator 3 derzeit nicht abgeleitet werden.

5.1.3 Katalysator 4

Bei Katalysator 4 wurden ohne SO₂ hervorragende Aktivitäten festgestellt. Schon bei 200 °C wurde ein CO-Umsatz von über 90 % erzielt (Case 1, siehe Umsatz-Temperatur-Diagramm 7). Bei entsprechenden Betriebstemperaturen in der Sinteranlage von 250 °C liegen diese bei über 95 %. Es wurde die gleiche katalytisch aktive Spezies (LaCoO₃ auf ZrO₂-Support) wie bei Katalysator 3 verwendet. Die Steigerung des Oxidationsverhaltens ist womöglich ein Resultat der veränderten Herstellung. Der Einsatz eines Dispergierhilfsmittels beim Verfahrensschritt der Immobilisierung der Aktivsubstanz auf den Glaswolleträger führte zu einer noch feineren, homogeneren Verteilung der Aktivzentren auf der Oberfläche. Zudem wurde bei 700 °C kalziniert. Bei Versuchen mit SO₂ wurden jedoch zugleich die deutlichsten Deaktivierungseffekte festgestellt. Daher kann auch durch die Versuche mit dem Katalysator 4 die Eignung für den Einsatz im Abgassystem der Sinteranlage von LaCoO₃/ZrO₂ derzeit noch nicht nachgewiesen werden.

5.2 Ausblick

Aus den Versuchen dieser Arbeit sowie den Erkenntnissen des derzeitigen Forschungsstands ist ableitbar, dass LaCoO₃ sowie mit ZrO₂ dispergiertes LaCoO₃ als Aktivstoff hinsichtlich der CO-Oxidationswirkung ohne SO₂ bei 260 °C gute Werte bis deutlich

über 90 % Umsatz aufweisen ($GHSV = 1.543 \text{ h}^{-1}$). Die besten Ergebnisse wurden mit $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2$ und Kalzinierung bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt. Bei höherer Katalysatorbelastung ($GHSV = 10.581 \text{ h}^{-1}$) wurde ein Umsatz von knapp 50 % erzielt. Legt man diese Katalysatorbelastungen auf den Volumenstrom des Abgassystems der Sinteranlage voestalpine Stahl GmbH um, wäre ein Katalysatorvolumen von etwa 389 bzw. 57 m^3 notwendig. Dies sind zwar raumfüllende, jedoch realistische Werte. Die verglichen mit anderen Studien teilweise niedrige Raumgeschwindigkeit kann unter Berücksichtigung der auf den voluminösen Quarzwolleträger applizierten geringen Menge an Aktivstoff relativiert werden. Bei Versuchsbetrieb mit 150 ppm SO_2 konnten zwar kurzfristig sehr gute Umsatzwerte erzielt werden. Nichtsdestotrotz wäre beim Einsatz der untersuchten Aktivstoffe im Abgassystem der Sinteranlage noch immer von einer wahrscheinlichen Deaktivierung durch SO_2 auszugehen. Die SO_2 -Exposition führte bei den Laborversuchen zur Chemisorption von SO_2 oder zur physikalischen Ablagerungen von Schwefelverbindungen, wodurch vermutlich die aktiven Zentren des Katalysators zumindest zeitweise blockiert wurden.

Die Aktivität und Stabilität des Katalysators wird durch viele Einflüsse bestimmt. Die Herausforderung einen geeigneten Oxidationskatalysator für ein Sinteranlagenabgassystem zu finden ist nicht nur auf die Auswahl des Aktivstoffs beschränkt. Neben der Kombination von Aktivstoff und Support, ist auch die Herstellungsmethode und Oberflächenstruktur relevant. So ist es außerdem wichtig, neben der Chemisorption von SO_2 auch die Entstehung von Schwefelsäure unter den herrschenden Bedingungen in der Sinteranlage als vermutliche Ursache für die Deaktivierung zu berücksichtigen. Eine mesoporöse Oberflächenstruktur könnte dabei einen positiven Einfluss auf die Schwefeldioxidstabilität darstellen. Dabei scheint es jedenfalls sinnvoll weiterhin auf die vielfältigen Eigenschaften der Perowskit-Oxide zu setzen. Auch könnte in Erwägung gezogen werden, das vorhandene Potential der CO-Oxidation durch geeignete Temperaturführung möglichst vollständig auszuschöpfen. Demnach könnte es in feuchter SO_2 -haltiger Atmosphäre eventuell einfacher sein vollständigen CO-Umsatz bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erreichen, als 50 % Umsatz bei $280 \text{ }^\circ\text{C}$, da bei höherer Temperatur Schwefelsäurekondensation unwahrscheinlicher und gleichzeitig etwaige Schwefelverbindungen instabiler werden.

Für weiterführende Versuche mit der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laborversuchsanlage ist eine Reihe von konstruktiven Optimierungen denkbar. Verbesserte Strömungs- und Temperaturvergleichmäßigung der Anströmung vor Katalysator sowie ein verbessertes Temperaturmonitoring im Katalysatorabschnitt selbst - etwa durch zusätzlich positionierte Thermolemente - werden wesentlich zur Absicherung der Erkenntnisse betreffend die Umsatz-Temperatur-Verläufe der untersuchten Katalysatoren beitragen.

6 Verzeichnisse

6.1 Literatur

- [1] A. Habermann, *Berg Huettenmaenn Monatsh* **2009**, 154 (5), 211 – 216. DOI: 10.1007/s00501-009-0466-x.
- [2] Remus R., *Best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production: Industrial emissions directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control)*, Scientific and technical research series, Vol. 25521, Publications Office of the European Union, Luxembourg **2013**.
- [3] Schmidt H., *Prozessablauf und -parameter der Sinteranlage voestalpine Stahl GmbH, Schriftverkehr* **2017**.
- [4] Primetals Technologies Austria GmbH, *MEROS®: MEROS MAXIMIZED EMISSION REDUCTION OF SINTERING* **2015**.
- [5] A. B. Lindorfer, T. Kühas, P. Schwab, E. Krainer, H. Schifferl, A. Retschnig, *Berg Huettenmaenn Monatsh* **2006**, 151 (11), 479. DOI: 10.1007/BF03165211.
- [6] J. Rieger, *Bildung und Konvertierung von Schadstoffen bei der thermischen Verwertung von Kuppelgasen, Dissertation, Montanuniversität Leoben* **2013**.
- [7] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V., *Kohlenmonoxid*.
- [8] S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem* **2011**, 3 (1), 24 – 65. DOI: 10.1002/cctc.201000378.
- [9] *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 5 (Eds: R. E. Hester, R. J. H. Clark), Heyden, London **1978**.
- [10] V. Tomašić, F. Jović, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 311, 112 – 121. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.06.013.
- [11] *Structured catalysts and reactors*, 2nd ed., Chemical industries, Vol. 110 (Eds: A. Cybulski, J. A. Moulijn), Taylor & Francis, Boca Raton **2006**.
- [12] S. Keav, S. Matam, D. Ferri, A. Weidenkaff, *Catalysts* **2014**, 4 (3), 226 – 255. DOI: 10.3390/catal4030226.
- [13] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chemical Engineering Journal* **2001**, 82 (1-3), 149 – 156. DOI: 10.1016/S1385-8947(00)00365-X.
- [14] *Advances in Chemistry: Series 143* (Eds: J. Mc Evoy), Washington DC **1975**.
- [15] G. Ertl, H. Knzinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany **1997**.
- [16] M. Kolodziejczyk, R. E.R. Colen, M. Berdau, B. Delmon, J. H. Block, *Surface Science* **1997**, 375 (2-3), 235 – 249. DOI: 10.1016/S0039-6028(96)01297-6.
- [17] Y.-F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* **1984**, 87 (1), 152 – 162. DOI: 10.1016/0021-9517(84)90178-7.
- [18] J. Lampert, M. Kazi, R. Farrauto, *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, 14 (3-4), 211 – 223. DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00024-6.
- [19] D. L. Mowery, R. L. McCormick, *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 34 (4), 287 – 297. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00222-3.
- [20] H. Wakita, Y. Kani, K. Ukai, T. Tomizawa, T. Takeguchi, W. Ueda, *Applied Catalysis A: General* **2005**, 283 (1-2), 53 – 61. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.12.035.
- [21] O. Kröcher, M. Widmer, M. Elsener, D. Rothe, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (22), 9847 – 9857. DOI: 10.1021/ie900882p.
- [22] K. Taira, K. Nakao, K. Suzuki, H. Einaga, *Environmental science & technology* **2016**, 50 (17), 9773 – 9780. DOI: 10.1021/acs.est.6b01652.

- [23] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73 (2). DOI: 10.1351/pac200173020381.
- [24] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 16 (2), 405 – 408. DOI: 10.1246/cl.1987.405.
- [25] J. Lin, X. Wang, T. Zhang, *Chinese Journal of Catalysis* **2016**, 37 (11), 1805 – 1813. DOI: 10.1016/S1872-2067(16)62513-5.
- [26] M. Kang, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 251 (1), 143 – 156. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00324-7.
- [27] Y.-F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* **1974**, 33 (1), 108 – 122. DOI: 10.1016/0021-9517(74)90250-4.
- [28] J. Luo, M. Meng, X. Li, Y. Zha, T. Hu, Y. Xie, J. Zhang, *Journal of Catalysis* **2008**, 254 (2), 310 – 324. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.01.007.
- [29] T.-J. Huang, *Catal Lett* **2003**, 87 (3/4), 173 – 178. DOI: 10.1023/A:1023495223738.
- [30] R. Lin, M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, Z.-L. Yan, G.-Y. Liu, W.-P. Liu, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 255 (2), 331 – 336. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00639-2.
- [31] Y. Yu, T. Takei, H. Ohashi, H. He, X. Zhang, M. Haruta, *Journal of Catalysis* **2009**, 267 (2), 121 – 128. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.08.003.
- [32] B. M. Reddy, K. N. Rao, P. Bharali, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (18), 8478 – 8486. DOI: 10.1021/ie900755b.
- [33] C.-S. Chen, J.-H. You, J.-H. Lin, C.-R. Chen, K.-M. Lin, *Catalysis Communications* **2008**, 9 (6), 1230 – 1234. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.11.007.
- [34] J. Walker, *Journal of Catalysis* **1988**, 110 (2), 298 – 309. DOI: 10.1016/0021-9517(88)90321-1.
- [35] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1926**, 14 (21), 477 – 485. DOI: 10.1007/BF01507527.
- [36] *Advanced materials in catalysis*, Materials science and technology (Eds: J. J. Burton), Academic Pr, New York **1977**.
- [37] T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, *BCSJ* **1988**, 61 (3), 621 – 626. DOI: 10.1246/bcsj.61.621.
- [38] J. M. D. Tascón, L. González Tejuca, *React Kinet Catal Lett* **1980**, 15 (2), 185 – 191. DOI: 10.1007/BF02062430.
- [39] R. P. Anupama Mishra, *Can Chem Trans* **2015**, 95 – 107. DOI: 10.13179/canchemtrans.2015.03.01.0168.
- [40] E. Campagnoli, A. TAVARES, L. Fabbrini, I. Rossetti, Y. Dubitsky, A. Zaopo, L. Forni, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 55 (2), 133 – 139. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.07.010.
- [41] M. Hackenberger, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 1195 – 1200. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00174-4.
- [42] M. M. Natile, E. Ugel, C. Maccato, A. Glisenti, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 72 (3-4), 351 – 362. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.11.011.
- [43] S. Kaliaguine, A. van Neste, V. Szabo, J. E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 209 (1-2), 345 – 358. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00779-1.
- [44] N. M. Panich, G. N. Pirogova, R. I. Korosteleva, Y. V. Voronin, *Russ Chem Bull* **1999**, 48 (4), 694 – 697. DOI: 10.1007/BF02496248.
- [45] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, F. Schrey, *Materials Research Bulletin* **1974**, 9 (10), 1345 – 1352. DOI: 10.1016/0025-5408(74)90057-9.
- [46] R. J. Voorhoeve, D. W. Johnson, J. P. Remeika, P. K. Gallagher, *Science (New York, N.Y.)* **1977**, 195 (4281), 827 – 833. DOI: 10.1126/science.195.4281.827.
- [47] S. Colonna, S. de Rossi, M. Faticanti, I. Pettiti, P. Porta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, 180 (1-2), 161 – 168. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00422-8.

- [48] S. Lee, J. Lee, Y. Park, J. Wee, K. Lee, *Catalysis Today* **2006**, *117* (1-3), 376 – 381. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.05.035.
- [49] N. Yamazoe, Y. Teraoka, T. Seiyama, *Chem. Lett.* **1981**, *10* (12), 1767 – 1770. DOI: 10.1246/cl.1981.1767.
- [50] N. Guilhaume, M. Primet, *Journal of Catalysis* **1997**, *165* (2), 197 – 204. DOI: 10.1006/jcat.1997.1481.
- [51] J. M. D. Tascón, L. G. Tejuca, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1981**, *77* (3), 591. DOI: 10.1039/f19817700591.
- [52] J. M. D. Tascón, J. L. G. Fierro, L. G. Tejuca, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1981**, *124* (2), 249 – 257. DOI: 10.1524/zpch.1981.124.2.249.
- [53] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M.D. Tascón, in *Advances in catalysis and related subjects*, Vol. 36, *Advances in Catalysis*, Academic Press. New York **1948**.
- [54] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, *Ann NY Acad Sci* **1976**, *272* (1 Catalitic Che), 3 – 21. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1976.tb34221.x.
- [55] J.L.G. Fierro, *Catalysis Today* **1990**, *8* (2), 153 – 174. DOI: 10.1016/0920-5861(90)87016-V.
- [56] R.J.H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, A. S. Cooper, F. J. Disalvo, P. K. Gallagher, *Journal of Solid State Chemistry* **1975**, *14* (4), 395 – 406. DOI: 10.1016/0022-4596(75)90061-4.
- [57] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* **2001**, *101* (7), 1981 – 2018. DOI: 10.1021/cr980129f.
- [58] T. Harada, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Applied Surface Science* **1997**, *121-122*, 505 – 508. DOI: 10.1016/S0169-4332(97)00354-1.
- [59] M. Alifanti, R. Auer, J. Kirchnerova, F. Thyron, P. Grange, B. Delmon, *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *41* (1-2), 71 – 81. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00194-7.
- [60] Y. Zhu, R. Tan, J. Feng, S. Ji, L. Cao, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *209* (1-2), 71 – 77. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00763-8.
- [61] *Properties and applications of perovskite-type oxides*, Chemical industries, Vol. 50 (Eds: L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro), Dekker, New York, NY **1993**.
- [62] G. W. Herzog, K. Reichmann, M. Ruplitsch-Lesnik, *Informacije MIDEM* **2000** (2), 71 – 77.
- [63] S.V. Nguyen, V. Szabo, D. Trong On, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *54* (1-2), 51 – 61. DOI: 10.1016/S1387-1811(02)00340-2.
- [64] S. Royer, A. van Neste, R. Davidson, S. McIntyre, S. Kaliaguine, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (18), 5670 – 5680. DOI: 10.1021/ie030775r.
- [65] H. C. Yao, M. Shelef, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78* (24), 2490 – 2496. DOI: 10.1021/j100617a015.
- [66] M. Iwamoto, Y. Yoda, N. Yamazoe, T. Seiyama, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82* (24), 2564 – 2570. DOI: 10.1021/j100513a006.
- [67] Y.-F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* **1975**, *36* (3), 266 – 275. DOI: 10.1016/0021-9517(75)90036-6.
- [68] L. Simonot, F. Garin, G. Maire, *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, *11* (2), 167 – 179. DOI: 10.1016/S0926-3373(96)00046-X.
- [69] Y. J. Chen, D. E. Wu, C. T. Yeh, *Reviews on Advanced Materials Science* **2003** (5.1), 41 – 46.
- [70] H.-K. Lin, *Catal Lett* **2003**, *88* (3/4), 169 – 174. DOI: 10.1023/A:1024013822986.
- [71] P. Broqvist, *Journal of Catalysis* **2002**, *210* (1), 198 – 206. DOI: 10.1006/jcat.2002.3678.
- [72] X.-L. Xu, E. Yang, J.-Q. Li, Y. Li, W.-K. Chen, *ChemCatChem* **2009**, *1* (3), 384 – 392. DOI: 10.1002/cctc.200900115.
- [73] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, V. S. Escribano, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92* (9), 1587 – 1593. DOI: 10.1039/FT9969201587.

- [74] G. Busca, M. Daturi, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, R. J. Willey, *Catalysis Today* **1997**, *33* (1-3), 239 – 249. DOI: 10.1016/S0920-5861(96)00112-5.
- [75] X.-L. Xu, Z.-H. Chen, Y. Li, W.-K. Chen, J.-Q. Li, *Surface Science* **2009**, *603* (4), 653 – 658. DOI: 10.1016/j.susc.2008.12.036.
- [76] A. Bielański, J. Haber, *Catalysis Reviews* **1979**, *19* (1), 1 – 41. DOI: 10.1080/03602457908065099.
- [77] M. Che, A. J. Tench, in *Advances in catalysis*, Vol. 32, *Advances in Catalysis*, Vol. 32 (Eds: D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz), Academic Press. New York, London **1983**.
- [78] Y.-Z. Wang, Y.-X. Zhao, C.-G. Gao, D.-S. Liu, *Catal Lett* **2008**, *125* (1-2), 134 – 138. DOI: 10.1007/s10562-008-9531-4.
- [79] V. A. Razdobarov, V. A. Sadykov, S. A. Veniaminov, N. N. Bulgakov, O. N. Kovalenko, Y. D. Pankratiev, V. V. Popovskii, G. N. Kryukova, S. F. Tikhov, *React Kinet Catal Lett* **1988**, *37* (1), 109 – 114. DOI: 10.1007/BF02061718.
- [80] M. Haruta, *Journal of Catalysis* **1993**, *144* (1), 175 – 192. DOI: 10.1006/jcat.1993.1322.
- [81] J. Jansson, A. E.C. Palmqvist, E. Fridell, M. Skoglundh, L. Österlund, P. Thormählen, V. Langer, *Journal of Catalysis* **2002**, *211* (2), 387 – 397. DOI: 10.1006/jcat.2002.3738.
- [82] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature* **2009**, *458* (7239), 746 – 749. DOI: 10.1038/nature07877.
- [83] J. Jansson, *Journal of Catalysis* **2000**, *194* (1), 55 – 60. DOI: 10.1006/jcat.2000.2924.
- [84] Y. Xie, F. Dong, S. Heinbuch, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2010**, *12* (4), 947 – 959. DOI: 10.1039/b915590b.
- [85] M. Pollard, B. Weinstock, T. Bitterwolf, P. Griffith, A. Piersnewbery, J. Painill, *Journal of Catalysis* **2008**, *254* (2), 218 – 225. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.01.001.
- [86] J. Jansson, M. Skoglundh, E. Fridell, P. Thormählen, *Topics in Catalysis* **2001**, *16/17* (1/4), 385 – 389. DOI: 10.1023/A:1016681620216.
- [87] D. A. H. Cunningham, T. Kobayashi, N. Kamijo, M. Haruta, *Catal Lett* **1994**, *25* (3-4), 257 – 264. DOI: 10.1007/BF00816305.
- [88] Y. Huang, D. Gao, Z. Tong, J. Zhang, H. Luo, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2009**, *18* (4), 421 – 428. DOI: 10.1016/S1003-9953(08)60135-8.
- [89] *Korrosion und Korrosionsschutz* (Eds: E. Kunze), Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [90] N. Kuhn, T. M. Klapötke, *Allgemeine und Anorganische Chemie: Eine Einführung*, Springer Berlin Heidelberg **2013**.
- [91] W. Hochbruck, Entwicklung eines Verfahrens zu Bestimmung von SO₃ im Rauchgas, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule **1989**.
- [92] C. Vayenas, *Journal of Catalysis* **1979**, *57* (2), 296 – 314. DOI: 10.1016/0021-9517(79)90033-2.
- [93] M. Alifanti, M. Florea, V. Cortes-Corberan, U. Endruschat, B. Delmon, V. I. Pârvulescu, *Catalysis Today* **2006**, *112* (1-4), 169 – 173. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.11.017.
- [94] C. Weiß, *LV Luftreinhalteung und Abgasreinigung: Vorlesungsunterlagen*, Leoben **2011**.
- [95] F. Kittinger, A. Krammer, *Berechnungen mit dem Computerprogramm HSC*, Leoben **2017**.
- [96] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH-Lehrbuchkollektion 1, Wiley-VCH, Place of publication not identified **2014**.
- [97] G. Q. Lu, P. G. Gray, D. D. Do, *Chemical Engineering Communications* **1990**, *96* (1), 15 – 30. DOI: 10.1080/00986449008911480.
- [98] F. Babou, *Journal of Catalysis* **1995**, *152* (2), 341 – 349. DOI: 10.1006/jcat.1995.1088.

- [99] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, F. Schrey, *Materials Research Bulletin* **1975**, 10 (7), 623 – 627. DOI: 10.1016/0025-5408(75)90043-4.
- [100] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Lehrbuch, Springer Spektrum, Berlin **2015**.
- [101] Gasmot Technologies, *WHITE PAPER FTIR GAS ANALYSIS*, Oy **2016**.
- [102] M. Read, *MESSGERÄTE, METHODEN UND MESSAUFBAU - MESSTURM: Unterlagen VTU, MUL*, Leoben.
- [103] JUMO GmbH & Co. KG, *Aufbau und Anwendung von Thermoelementen: Typenblatt 90.1000* **2009**.
- [104] TSI Incorporated, *Model 4140/4143 General Purpose Thermal Mass Flowmeter: Operation and Service Manual* **2003**.

6.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
µm	Micrometer
a	Jahr
ca.	zirka
cm	Zentimeter
CO	Kohlenstoffmonoxid
°F	Grad Fahrenheit
FI	Volumenstromanzeige (engl. Flow Indication)
GHSV	Gas Hourly Space Velocity (Raumgeschwindigkeit)
g. S.	geschwindigkeitsbestimmender Schritt
H ₂ O	Wasser
IR	Infrarot
kPa	Kilopascal
K	Kelvin
lt.	laut
Ma%	Massenprozent
MEROS	Maximized Emission Reduction of Sintering
mm	Millimeter
nm	Nanometer
Nm ³ /h	Normkubikmeter pro Stunde
O ₂	Sauerstoff (molekular)
OxiKat	Oxidationskatalysator
PI	Druckanzeige (engl. Pressure Indication)
psi	pound-force per square inch
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCR	Selective Catalytic Reduction
SO ₂	Schwefeldioxid
TI	Temperaturanzeige (engl. Temperature Indication)
TIC	Temperaturanzeige und -regelung (engl. Temperature Indication Control)
Vol.-%	Volumsprozent
vs.	versus
z.B.	Zum Beispiel

6.3 Tabellen

Tabelle 1: Abgaseigenschaften der Abgase aus Sinteranlage bzw. Kokereiheizsystems der voest Stahl Linz [6]	8
Tabelle 2: Vergleich der relativen Aktivitäten von Edelmetallen und Metalloxiden bei 300 °C und 1 % CO in Sauerstoffüberschuss, wobei Pt dem Wert 100 entspricht. [13, 14]	16
Tabelle 3: Vergleich verschiedener Metalloxide (10 Ma%) und Supportstoffe (90 Ma%) hinsichtlich deren Aktivität Kohlenmonoxid zu oxidieren. Reihung nach Temperatur bei der 50 % CO-Umsatz erreicht wird (T_{50}). Untersuchungsbedingungen: 1 % CO, 0,5 % O ₂ und 98,5 % N ₂ bei einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 30.000 h ⁻¹ . Angaben lt. [26].	20
Tabelle 4: Auflistung der für die Versuchsbedingungen charakteristischen Parameter	47
Tabelle 5: Spezifikation der Versuchskatalysatoren.....	49
Tabelle 6: Für die Gasanalyse verwendete Geräte und Infrastruktur [101, 102]	58
Tabelle 7: Auflistung aller mit den Katalysatoren 1, 3 und 4 durchgeführten Versuchscases und deren Versuchsparameter.	61

6.4 Abbildungen

- Abbildung 1: Schematische Zeichnung der Sinteranlage Linz (eigens erstellte Darstellung aus [1–3, 5]) 6
- Abbildung 2: Prozessführung und Abgastemperaturen der Abgasaufbereitungsanlage im Bereich der SCR der Sinteranlage voest Stahl Linz (eigens erstellte schematische Darstellung)..... 7
- Abbildung 3: Herstellungswege für strukturierter Perowskit-Katalysatoren [12] 11
- Abbildung 4: Exemplarischer Aufbau eines monolithischen Katalysators bestehend aus Träger und Washcoat, mit den darauf applizierten katalytisch aktiven Zentren. [10]..... 13
- Abbildung 5: Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenmonoxidoxidation in Abhängigkeit des Kohlenmonoxidpartialdrucks zeigt den charakteristischen Hystereseffekt auf einer Platinoberfläche. [8] 17
- Abbildung 6: Zeitliche CO-Umsatzverläufe bei 140 °C (links) und 205 °C (rechts) bei 1,8 % CO und 2,95 % O₂ in Argonatmosphäre. Entnommen aus [8]. 22
- Abbildung 7: Flächenbezogene Oxidationsrate von Propan in Abhängigkeit der Konstellation der Perowskit-Katalysatoren gemäß der Struktur ABO₃ bei 227 °C. [37] 26
- Abbildung 8: Flächenbezogener CO-Umsatz in Abhängigkeit der Anzahl der d-Elektronen verschiedener Übergangsmetallionen an Position B eines LaBO₃; Gaszusammensetzung: 0,66% CO, 0,66% O₂, Rest He; Reaktionstemperatur zwischen 373 und 673 K. [38]..... 26
- Abbildung 9: Aus [42] entnommene REM-Aufnahmen der Oberfläche von LaCoO₃ hergestellt mit dem Citrat-Gel-Verfahren (a, b) und dem Co-Präzipitation-Verfahren (c, d)..... 27
- Abbildung 10: CO-Umsatz über der Temperatur von LaCoO₃-Katalysatoren (0,01 g), hergestellt mittels Gefriertrocknung (GF) bzw. Verdampfungstrocknung (VT), sowie eines klassischen Pt/Al₂O₃-Katalysators (1,5 Ma% Pt, 0,05 g) als Referenz bei 100 mlmin⁻¹ Gasvolumenstrom mit 1 % CO, 1 % O₂ und dem Rest He. Herstellungsverfahren, Kalzinierungstemperatur in °C und spezifische Oberfläche in m²g⁻¹ in Klammer geschrieben: ▼Pt/Al₂O₃ (500 190); ●LaCoO₃ (GF 500 23,7); □ LaCoO₃ (GF 550 15,3); ΔLaCoO₃ (VT 600 12,3); ◇Quartzwolle. [48]..... 29
- Abbildung 11: Zeitliches CO-Umsatzverhalten verschiedener Oxide mit unterschiedlichem Beladungsverhältnis (BV) an La und Co (nominaler LaCoO₃-Perowskit-Anteil in Ma%) auf Zirkonoxid-Support (ZLaCo): ○ZLaCo (BV = 2); □ZLaCo (BV = 6); ▽ZLaCo (BV = 8); ◇ ZLaCo (BV = 12); ΔZLaCo (BV = 16); ■LaCoO₃; ●Co₃O₄. (Betriebstemperatur lt. [47]. Gaszusammensetzung und Durchfluss nicht angegeben) [47]..... 29
- Abbildung 12: Sauerstoffdesorption in Abhängigkeit der Temperatur auf La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃. Das breite Signalband niedrigerer Temperatur ist auf α-Sauerstoff zurückzuführen und die Signalspitze bei etwa 800 °C auf β-Sauerstoff. Entnommen aus [49]. 30

- Abbildung 13: Methanumsatz von LaCoO_3 ohne SO_2 im Reaktionsgas (a) sowie mit SO_2 im Reaktionsgas und LaCoO_3 appliziert auf mesoporösem Siliziumdioxid (b) bzw. mit reinem LaCoO_3 (c) (25 ppm SO_2 , 0,25 % CH_4 , 1 % Ne, O_2 Rest, 100 mg LaCoO_3). [63]34
- Abbildung 14: Das Strukturmodell des Co_3O_4 Gitters nach dem Modell von Broqvist et al. [71] und Xu et al. [72]. Links: Die Kobaltionen Co^{2+} in Tetraederposition ($\text{Co}^{\text{tet}}\text{O}_4$; siehe a) und Co^{3+} in Oktaederposition ($\text{Co}^{\text{Okt}}\text{O}_6$; siehe b). Rechts oben: Ebene A (2 Co^{2+} , 2 Co^{3+} , 2 O^{2-}). Rechts unten: Ebene B (2 Co^{3+} , 2 O^{2-}). Entnommen aus [75] und modifiziert.....36
- Abbildung 15: Siedediagramm von Schwefelsäure und Wasser. [89, 94]42
- Abbildung 16: Thermodynamisches Gleichgewicht der Schwefelsäurebildung aus SO_3 und H_2O in Abhängigkeit der Temperatur. [95]42
- Abbildung 17: CO-Umsatz-Temperatur-Diagramm verschiedener Pt/TiO₂-Katalysatoren bei 250 °C und 40 ppm SO_2 , 1 % CO, 10 % O_2 , 20 % H_2O , 40 ppm NO sowie dem Rest N_2 . GHSV liegt bei diesen Versuchen bei 600.000 cm^3 (STP) $\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$. Die Pt/TiO₂-Systeme unterscheiden sich durch Herstellung, Oberflächenstruktureigenschaften und Verhältnis der Mineralien Anatas zu Rutil, welche für die Herstellung des TiO₂-Supports verwendet wurden. Entnommen aus [22]44
- Abbildung 18: CO-Umsatz-Temperatur-Diagramm von $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Katalysatoren auf monolithischem Träger bei 2 % CO, 2 % O_2 , und dem Rest N_2 , wobei die Verläufe mit gestrichelter Linie die Aktivität bei zusätzlichen 50 ppm SO_2 im Reaktionsgas anzeigen. Die Raumgeschwindigkeit (GHSV) beträgt 24.400 h^{-1} . Entnommen aus [99].....45
- Abbildung 19: Anlagenschema der Laborversuchsanlage48
- Abbildung 20: Detailansicht der Gasinjektion des Gases 2 in den Hauptgasstrom50
- Abbildung 21: Detailansicht des Reaktors der OxiKat-Versuchsanlage51
- Abbildung 22: Befeuchtungswirkung der Befeuchtungseinheit in Abhängigkeit der Wassertemperatur und dem trockenen Normvolumenstrom.....52
- Abbildung 23: Vergleich der Umsatz-Temperatur-Verläufe aus Literatur und eigener Versuchsdurchführung bei reinem LaCoO_3 -Aktivstoff. Überlagerung der Verläufe aus Case 1 bis 4 des Katalysators 1 mit den Ergebnissen von Lee et al [48]. Die Verläufe aus [48] basieren auf LaCoO_3 -Katalysatoren (0,01 g), hergestellt mittels Gefriertrocknung (GF) bzw. Verdampfungstrocknung (VT), sowie einem klassischen Pt/ Al_2O_3 -Katalysators (1,5 Ma% Pt, 0,05 g) als Referenz bei 100 mlmin^{-1} Gasvolumenstrom mit 1 % CO, 1 % O_2 und dem Rest He. Herstellungsverfahren, Kalzinierungstemperatur in °C und spezifische Oberfläche in m^2g^{-1} in Klammer geschrieben: ▼Pt/ Al_2O_3 (500 190); ● LaCoO_3 (GF 500 23,7); □ LaCoO_3 (GF 550 15,3); Δ LaCoO_3 (VT 600 12,3); ◇Quartzwolle.67

Anhang

Berechnung - Wärmeverluste Sinteranlage

Nachfolgend ist die Berechnung der Wärmeverluste des Wärmetauschers vor der SCR der Sinteranlage voest Stahl Linz auf Basis der Wärmebilanzangaben aus [3] dargestellt. Die Temperaturdifferenz ΔT beträgt 22 K, der Abgasvolumenstrom $\dot{V}_{N,Abgas}$ beträgt 600.000 Nm³h⁻¹ und die Wärmekapazität des Abgases bei 260 °C $c_{p(260)}$ beträgt 32,0 Jmol⁻¹K⁻¹.

$$\dot{n}_{Abgas} = \frac{\dot{V}_{N,Abgas} [Nm^3 h^{-1}] * p_N [Pa]}{R [J mol^{-1} K^{-1}] * T_N [K]} * \frac{1}{3600} [hs^{-1}] = 7438,5 [mols^{-1}]$$

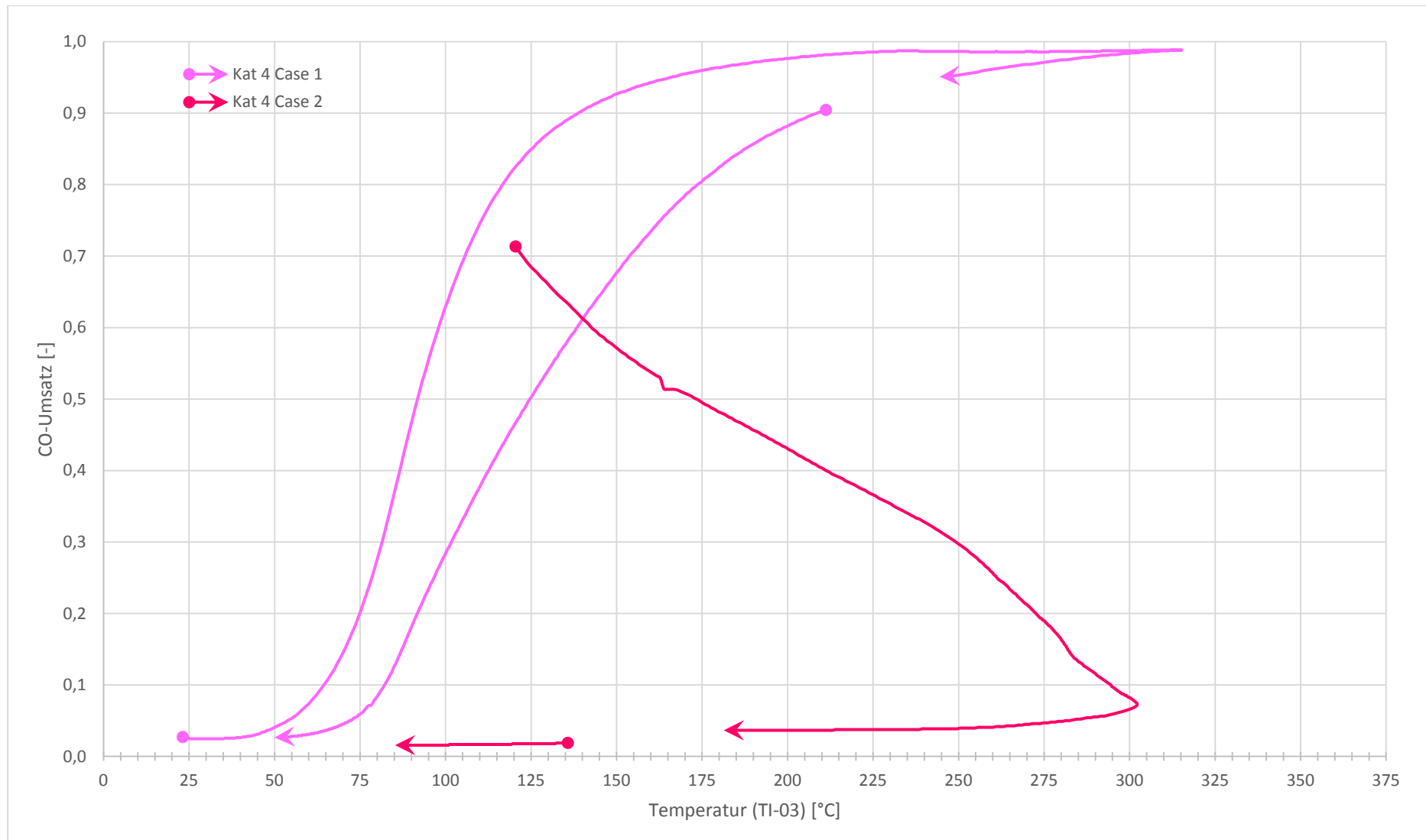
$$p_{th,Verlust} = \dot{n}_{Abgas} [mols^{-1}] * c_{p(260)} [J mol^{-1} K^{-1}] * \Delta T [K] * 10^{-6} [MJ J^{-1}] = 5,2 [MW]$$

Berechnung - Wärmeleistung durch CO-Oxidation

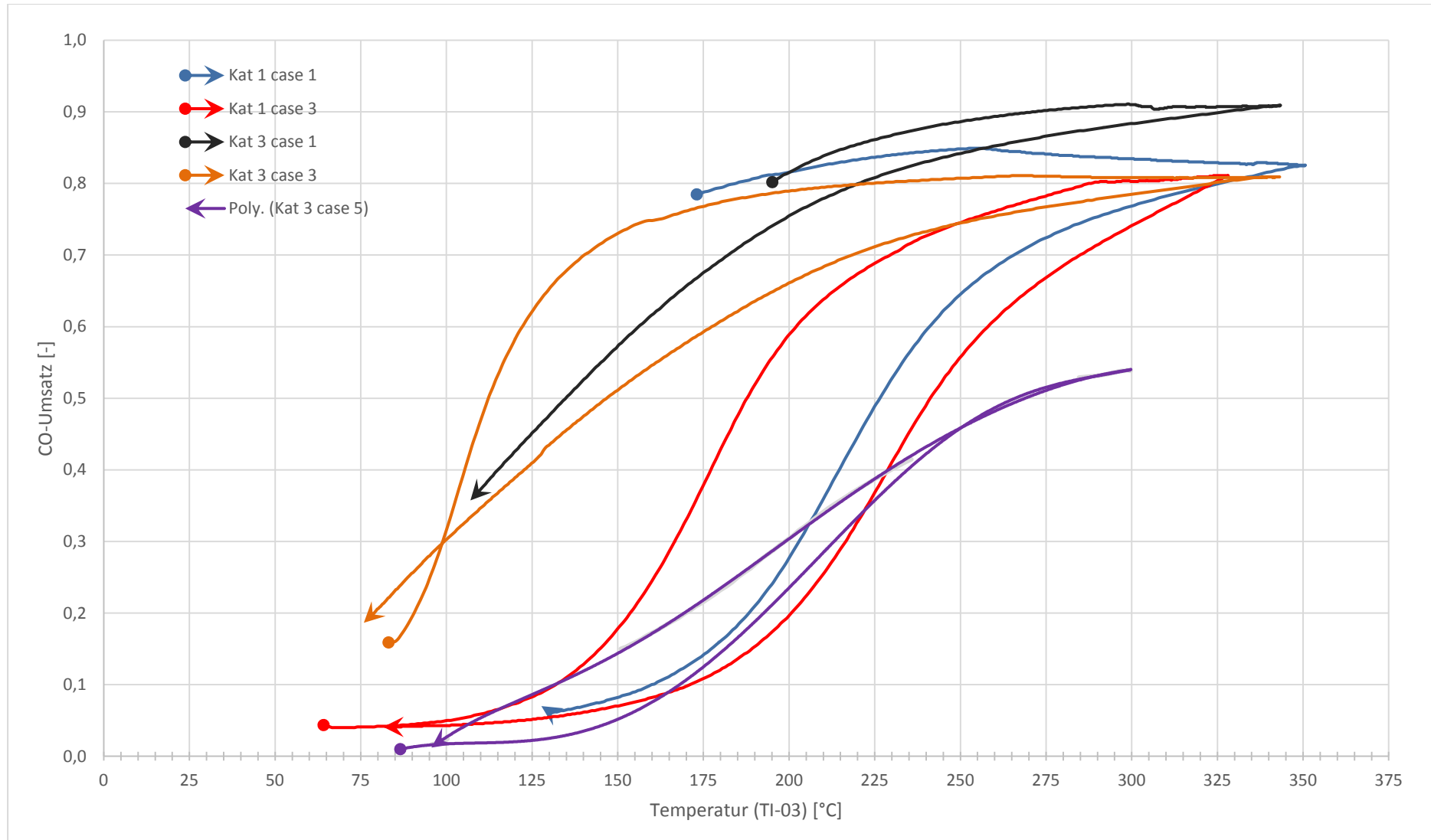
Im Anschluss wird die thermische Leistung bedingt durch Oxidation von 50 % des im Abgas der Sinteranlage voest Stahl Linz enthaltenen Kohlenmonoxids ($y_{CO} = 0,01$) dargelegt. Der Volumenstrom des Abgases $\dot{V}_{N,Abgas}$ ist wie oben mit 600.000 Nm³h⁻¹ und die Reaktionsenthalpie der Kohlenmonoxidoxidation (500 K) $\Delta H_{R(500K)}$ ist mit 283,7 kJmol⁻¹ zu beziffern.

$$\dot{n}_{CO,Ox} = \dot{V}_{N,Abgas} [Nm^3 h^{-1}] * y_{CO} [] * \frac{p_N [Pa]}{R [J mol^{-1} K^{-1}] * T_N [K]} * \frac{1}{3600} [hs^{-1}] * 0,5 = 37,2 [mols^{-1}]$$

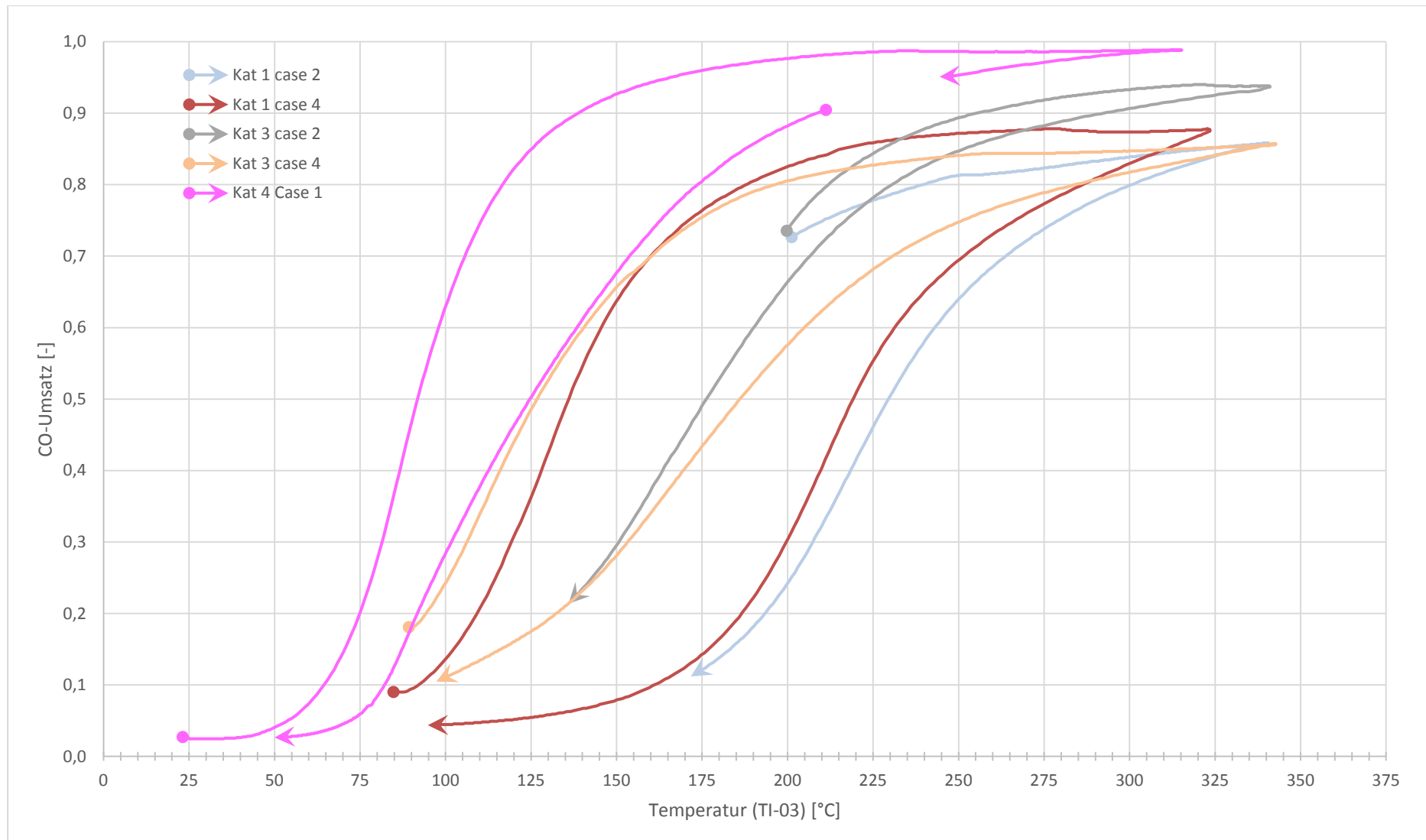
$$p_{th,Ox} = \dot{n}_{CO,Ox} [mols^{-1}] * \Delta H_{R(500K)} [kJ mol^{-1}] * 10^{-3} [MJ kJ^{-1}] = 10,5 [MW]$$



Umsatz-Temperatur-Diagramm 7: Katalysator 4 Versuchscase 1 und 2 (Versuchsphase 1 und 2)



Umsatz-Temperatur-Diagramm 8: Jeweils Case 1 und 3 des Katalysatoren 1 sowie Case 1, 3 und 5 des Katalysator 3 (trockenes Regime)



Umsatz-Temperatur-Diagramm 9: Jeweils Cases 2 und 4 der Katalysatoren 1 und 3 sowie Case 1 des Katalysator 4 (feuchtes Regime)

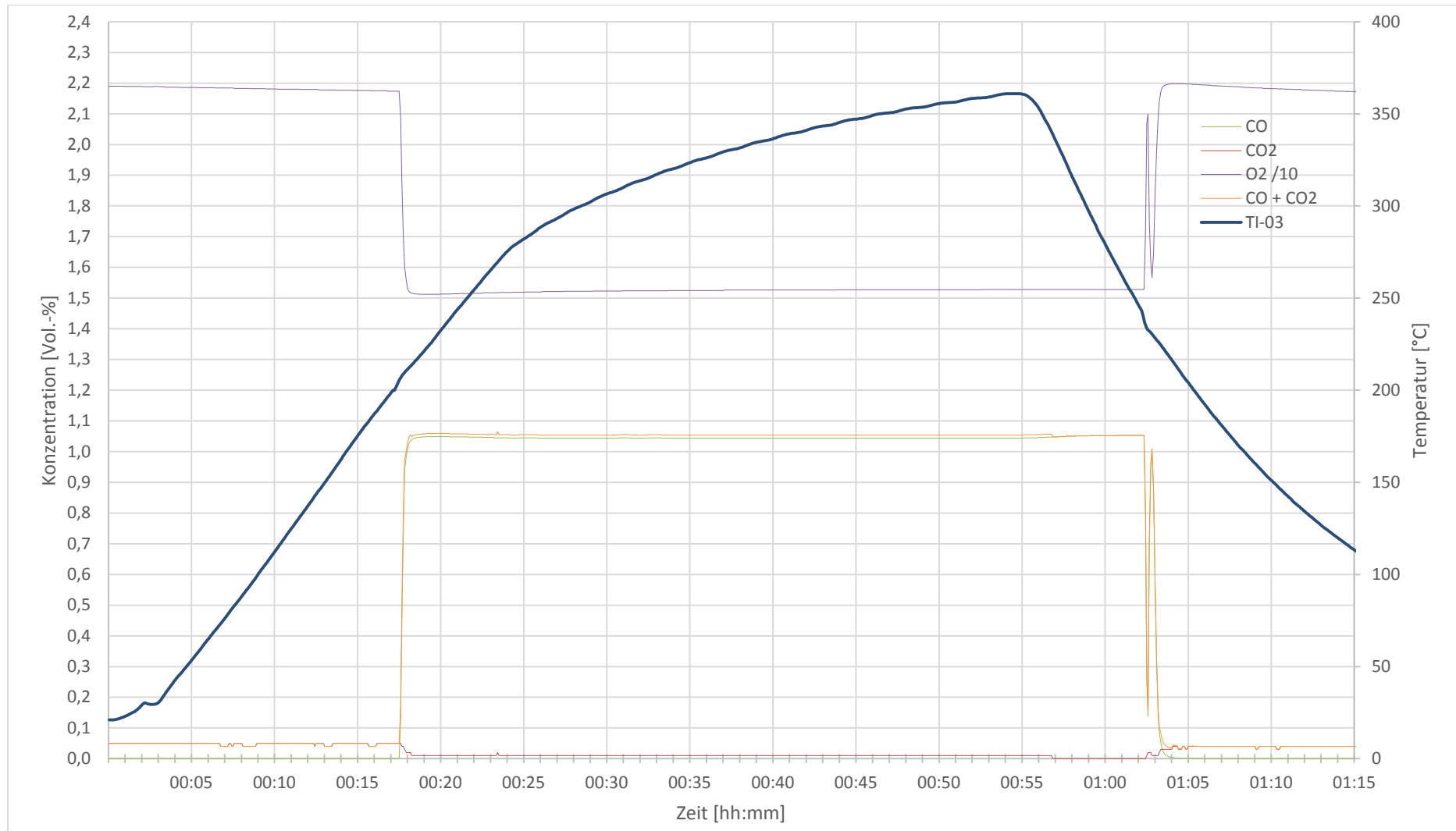


Diagramm 1: Case 0 (gilt für Katalysator 1, 3 und 4): Nullversuch zur Ermittlung des katalytischen Verhaltens von Quarzwolle ohne katalytisch aktiven Stoff bzw. potentieller Wandkatalyse.

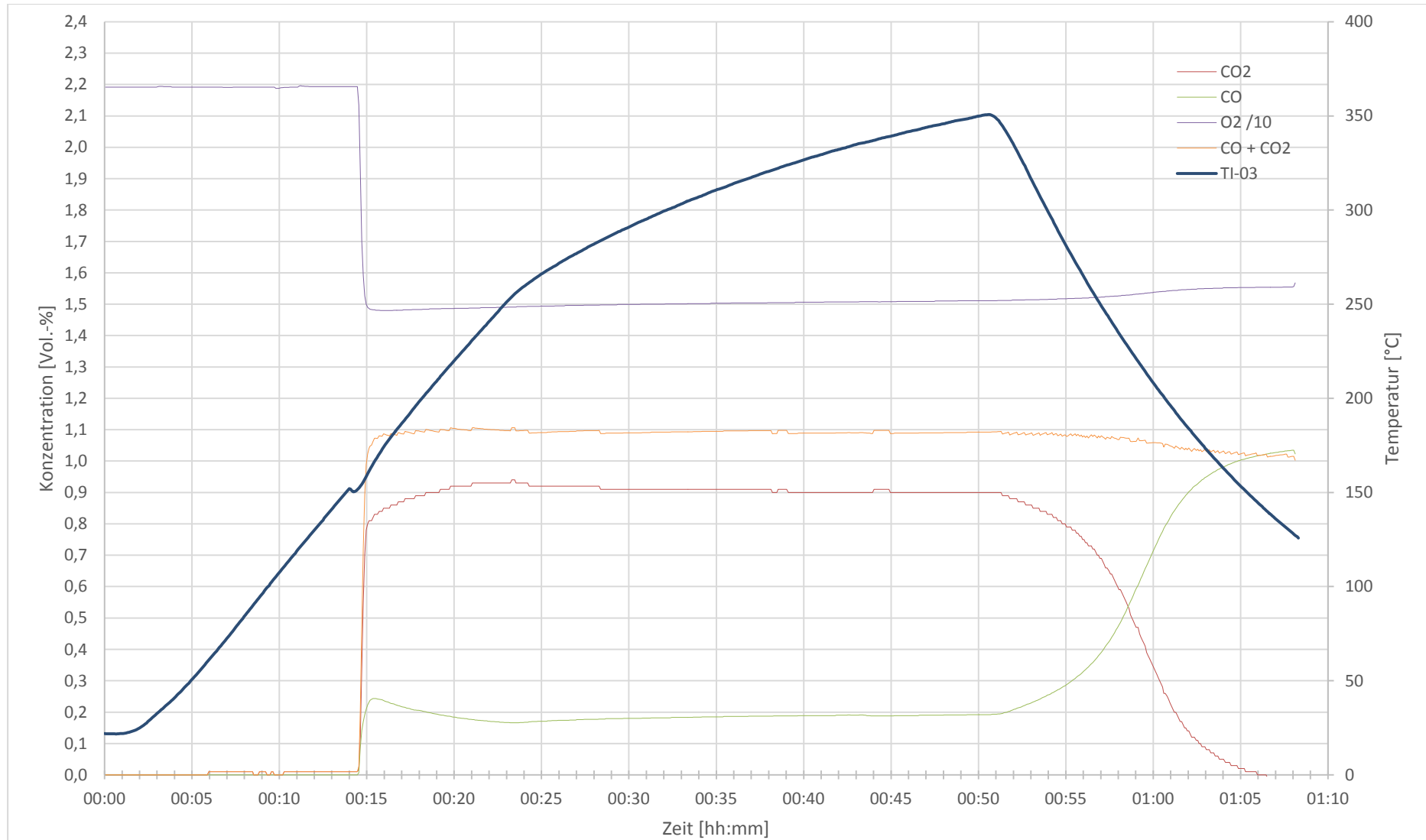


Diagramm 2: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 1 Case 1

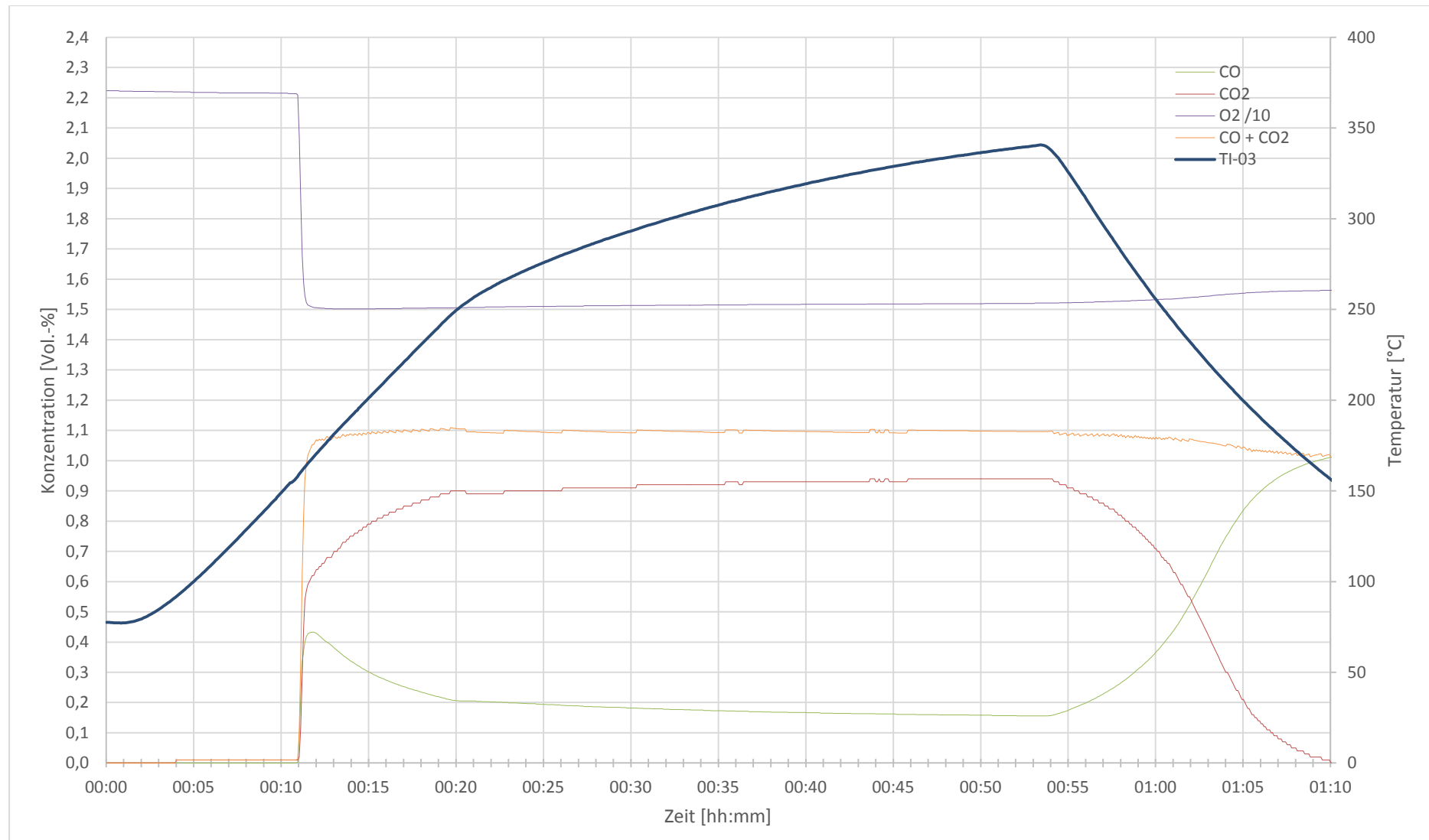


Diagramm 3: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 1 Case 2

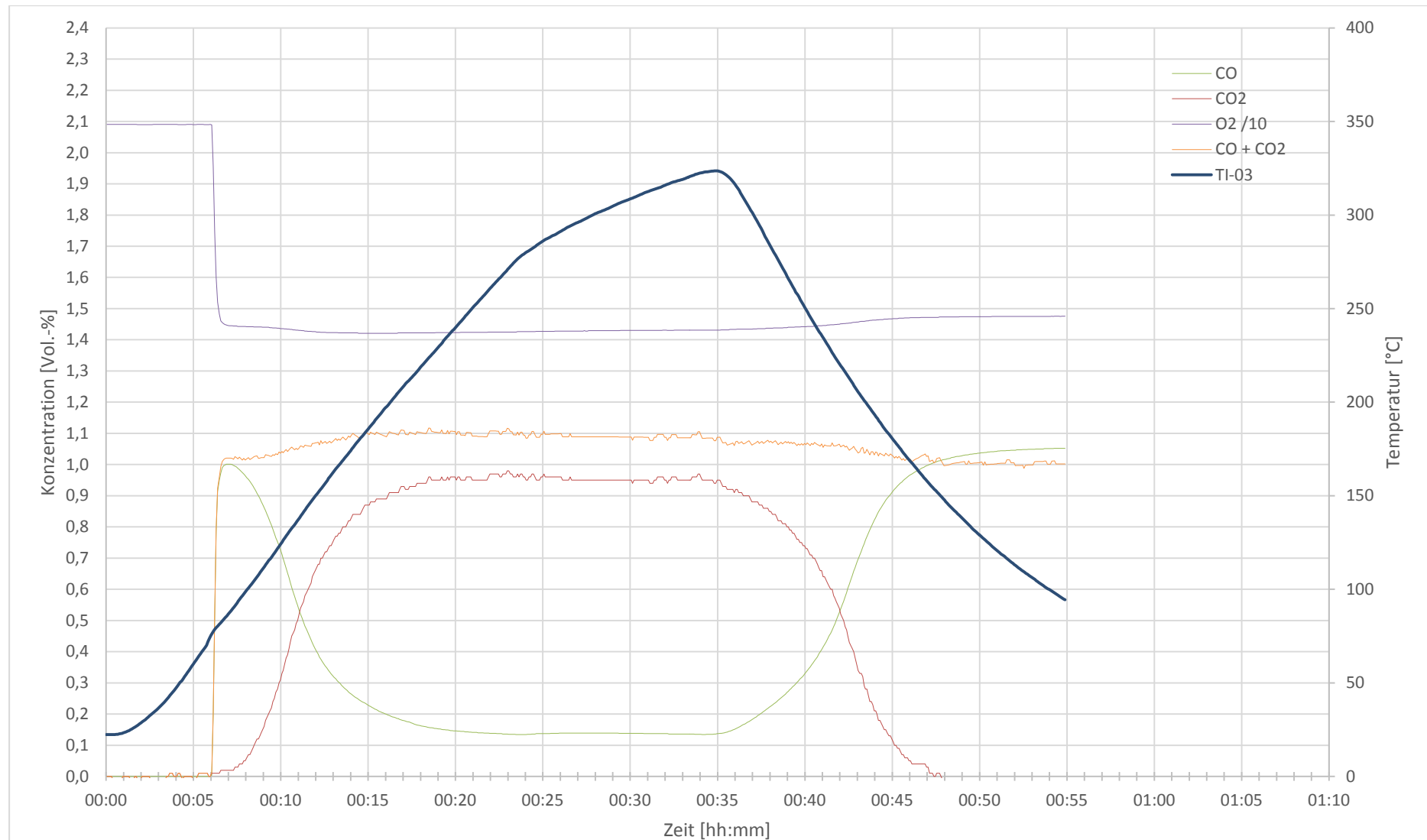


Diagramm 4: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 1 Case 3

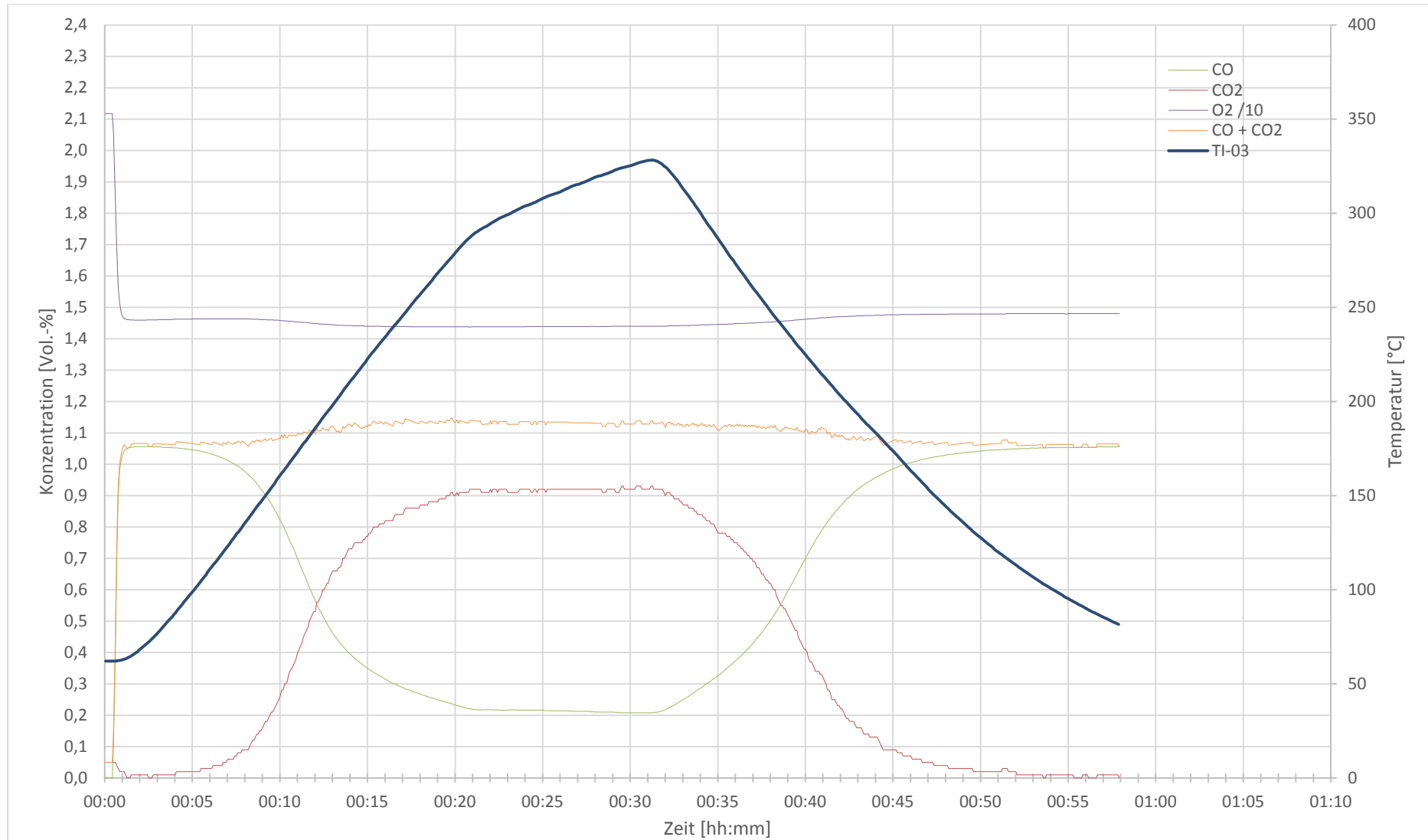


Diagramm 5: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 1 Case 4

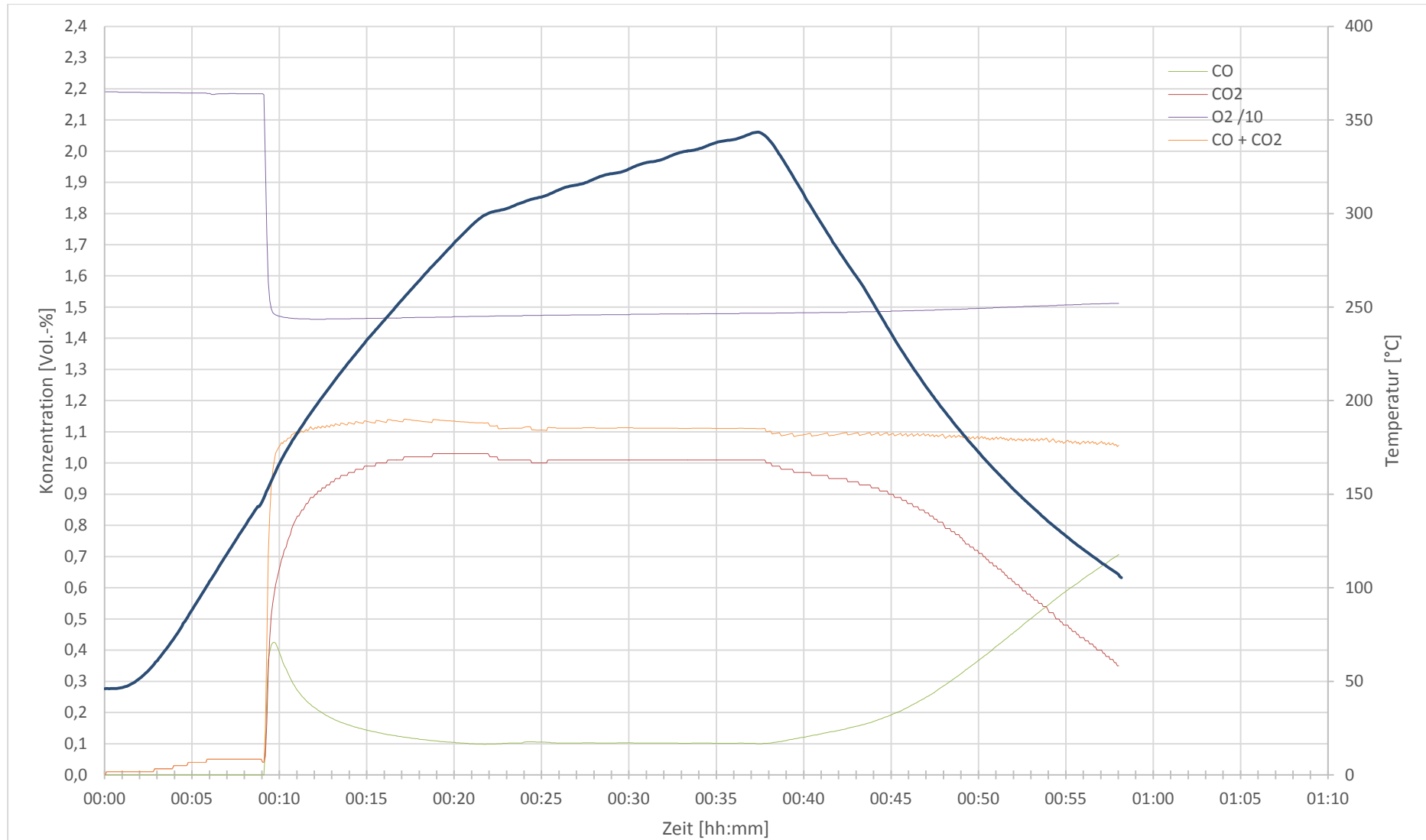


Diagramm 6: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 3 Case 1

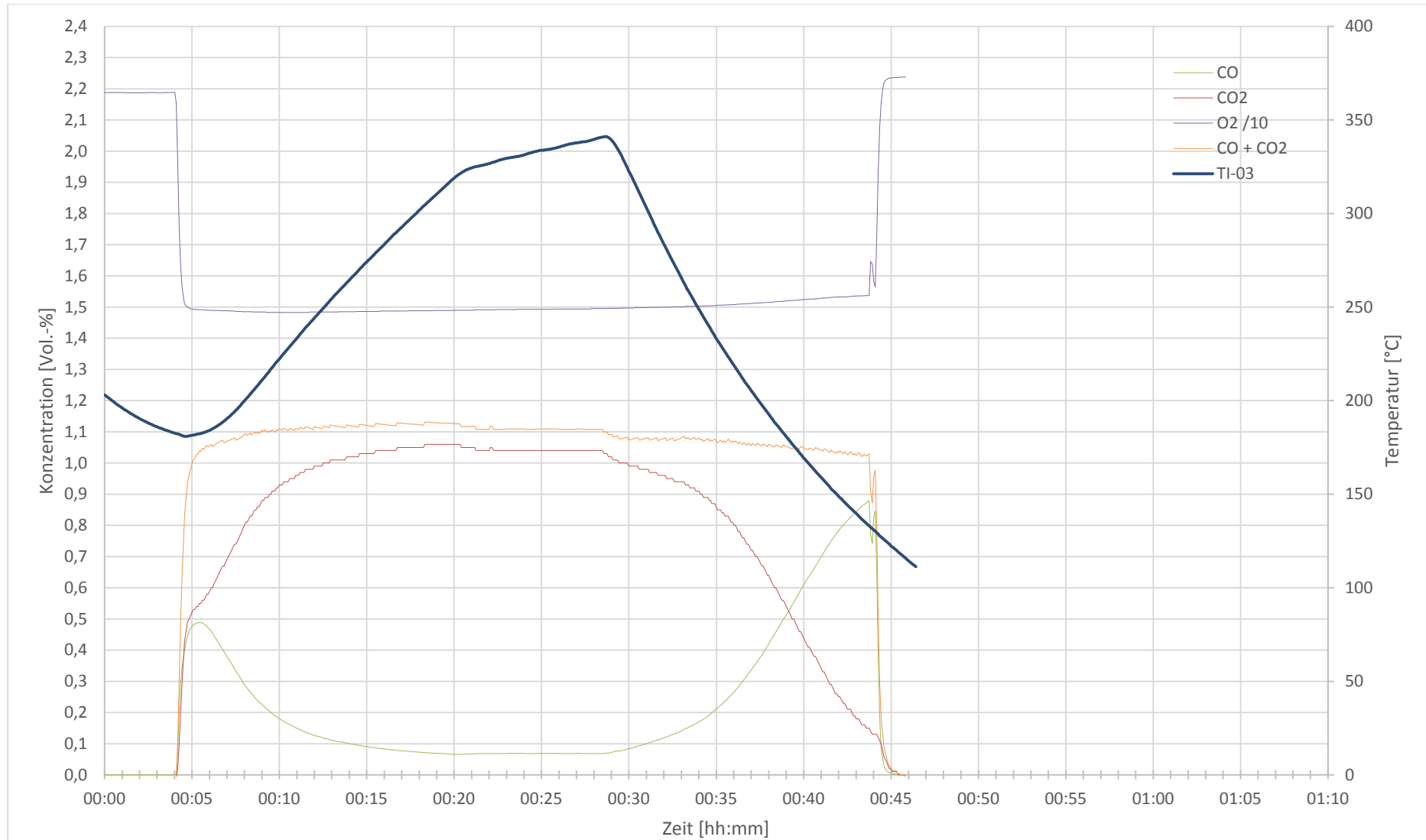


Diagramm 7: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 3 Case 2

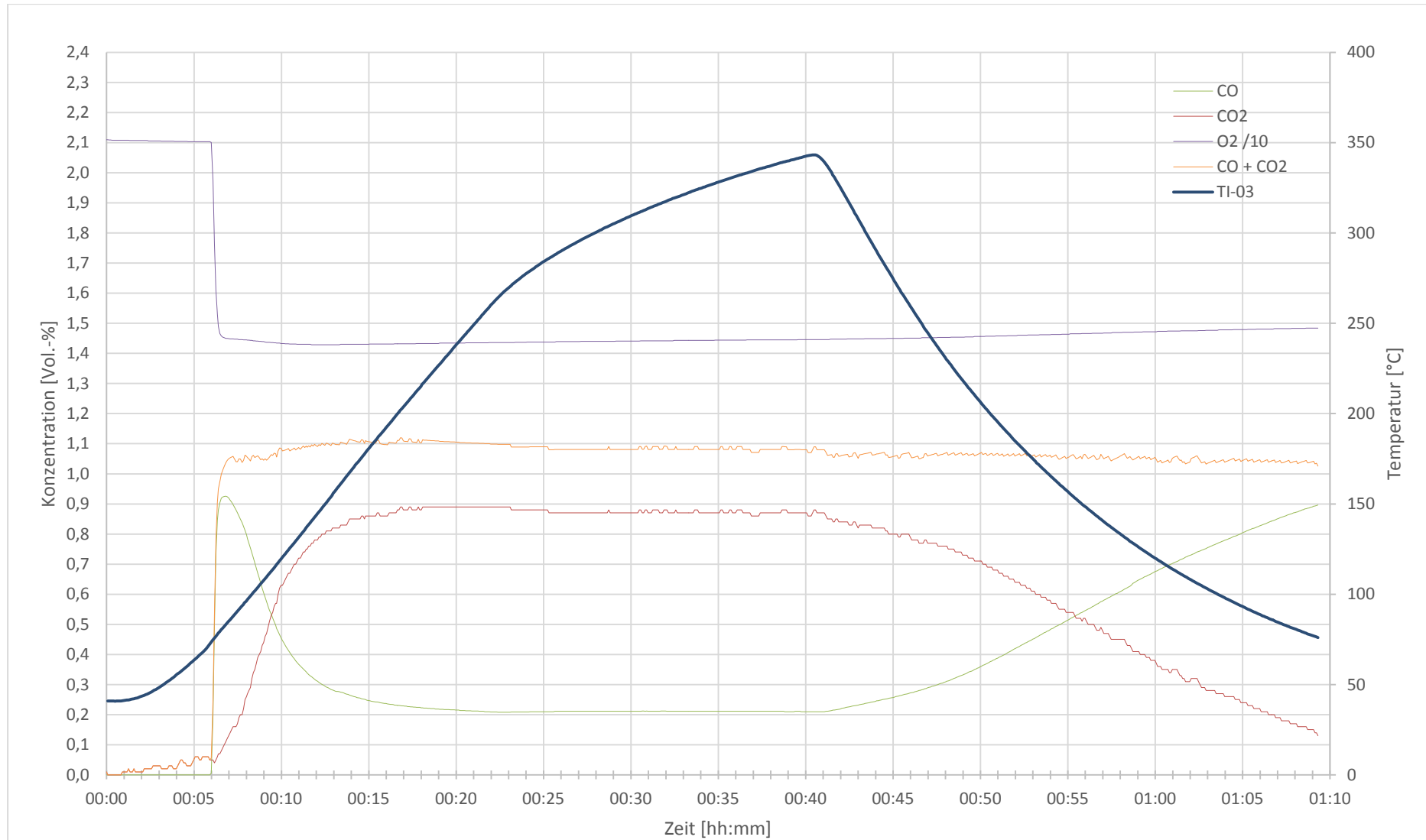


Diagramm 8: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 3 Case 3

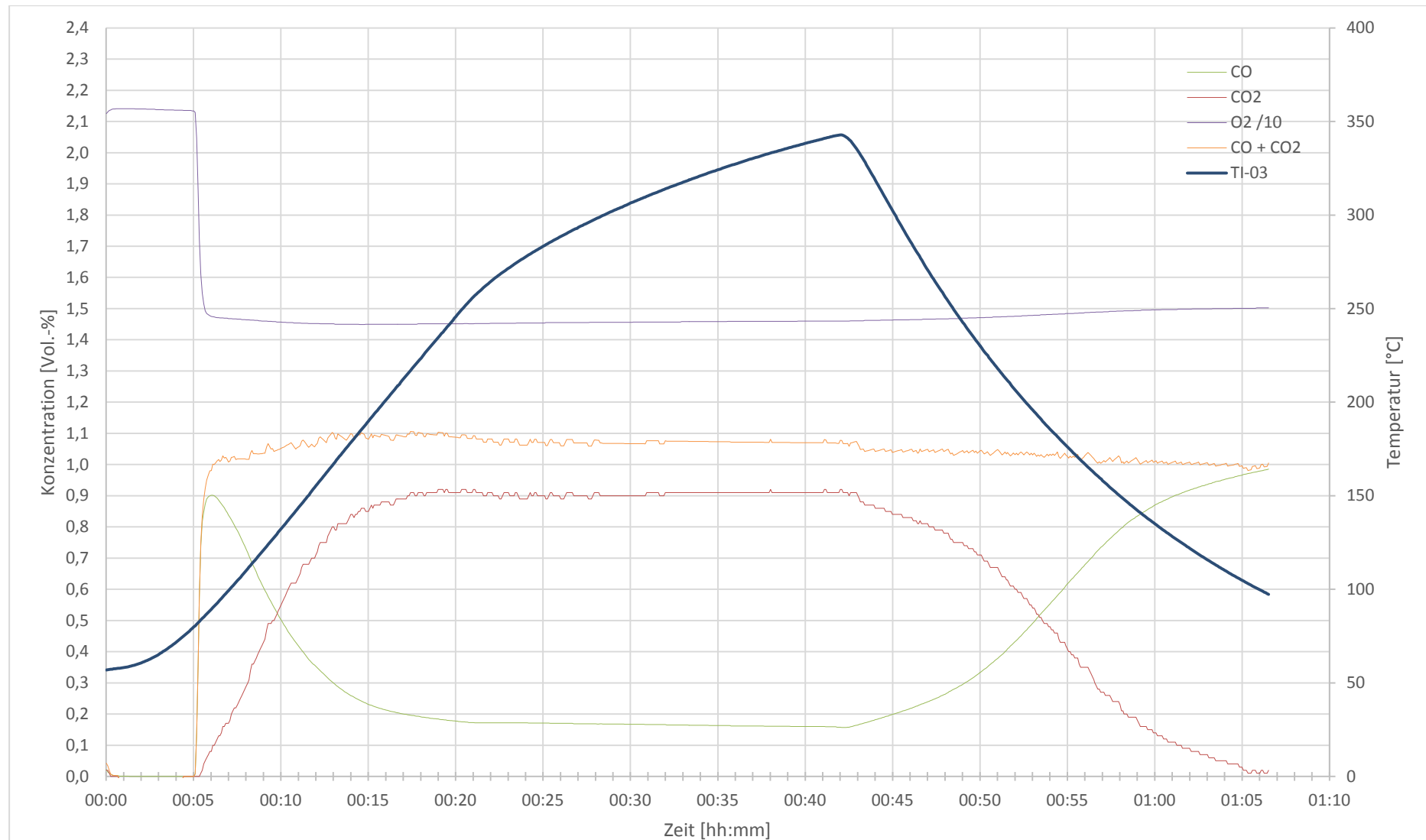


Diagramm 9: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 3 Case 4

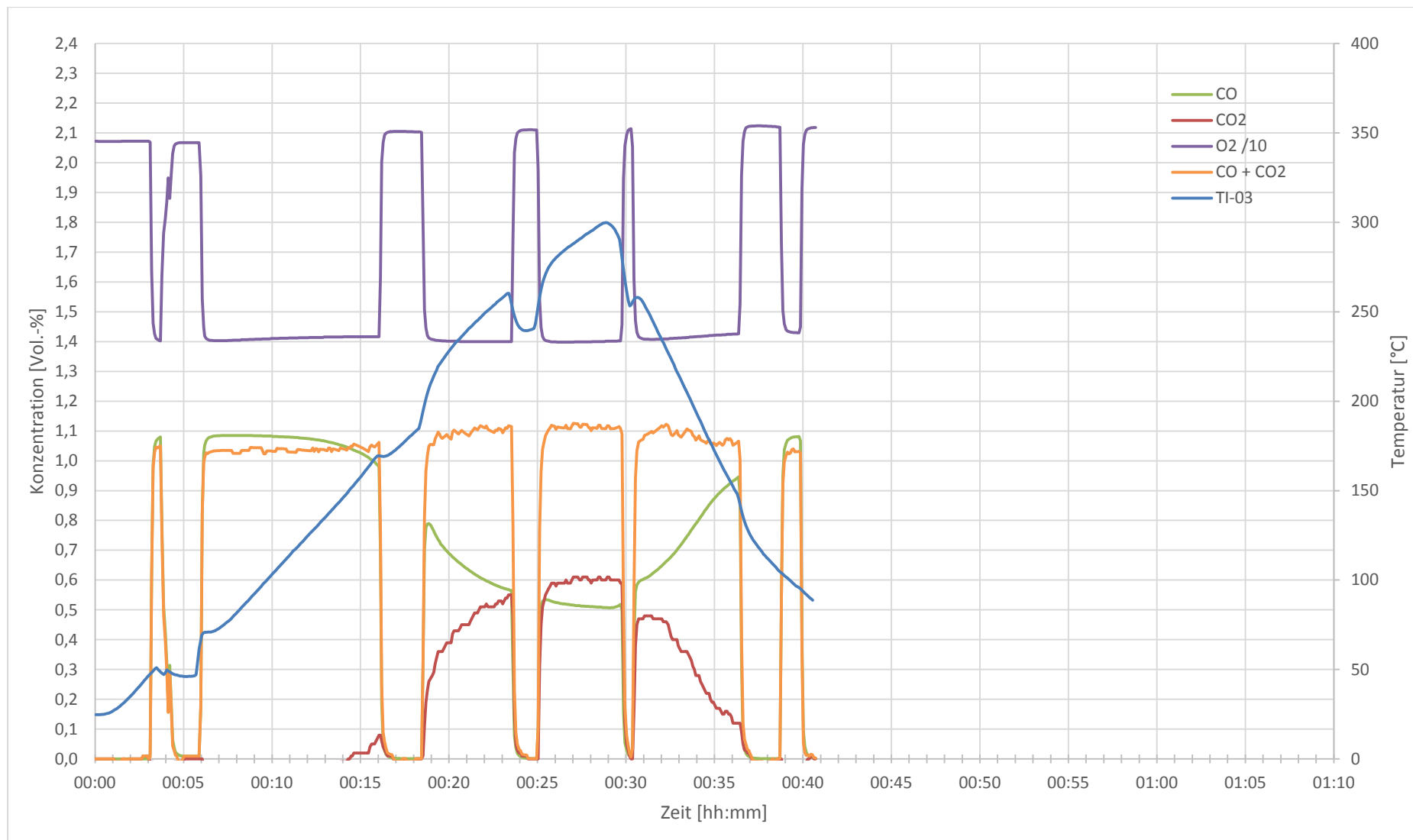


Diagramm 10: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 3 Case 5

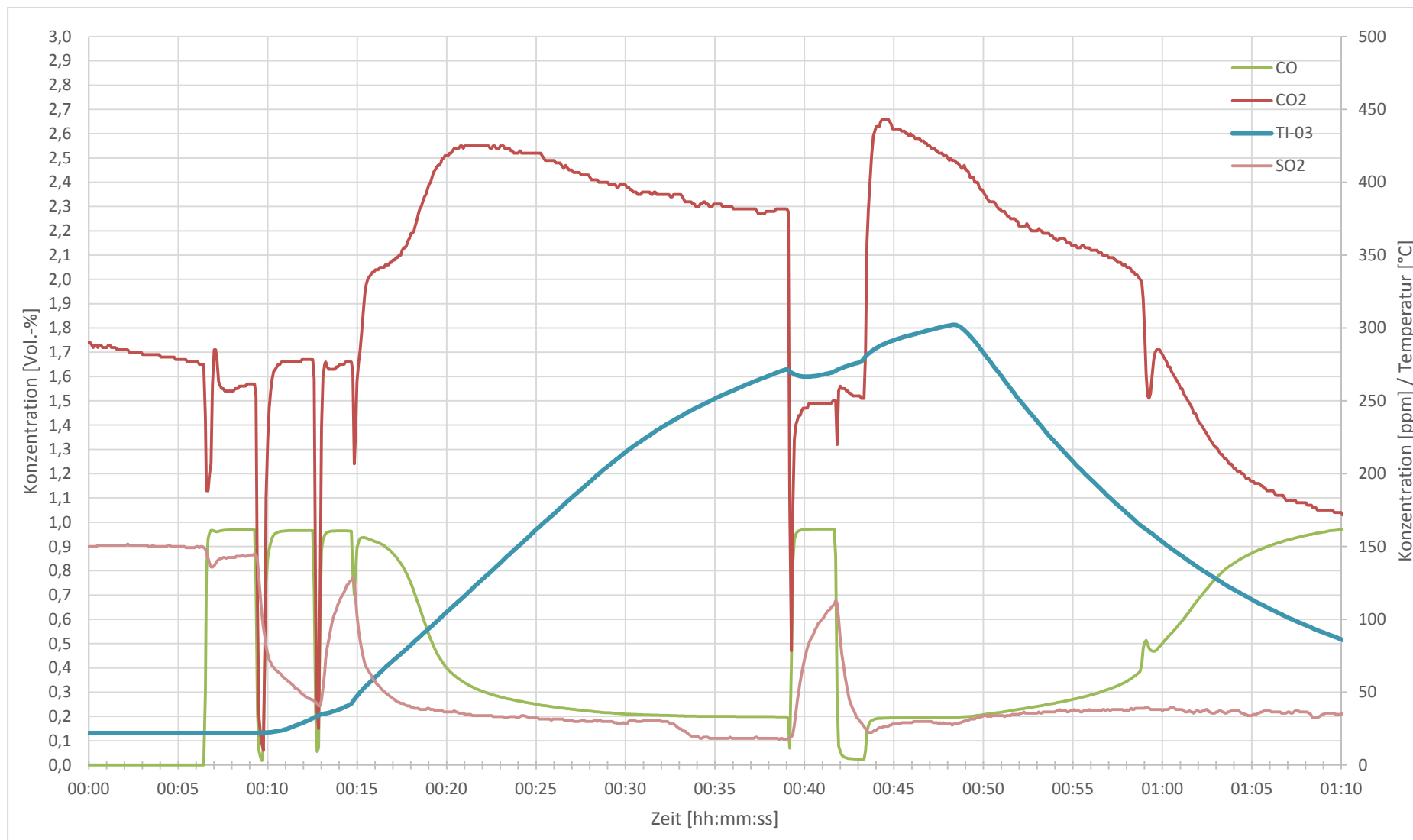


Diagramm 11: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 3 Case 6

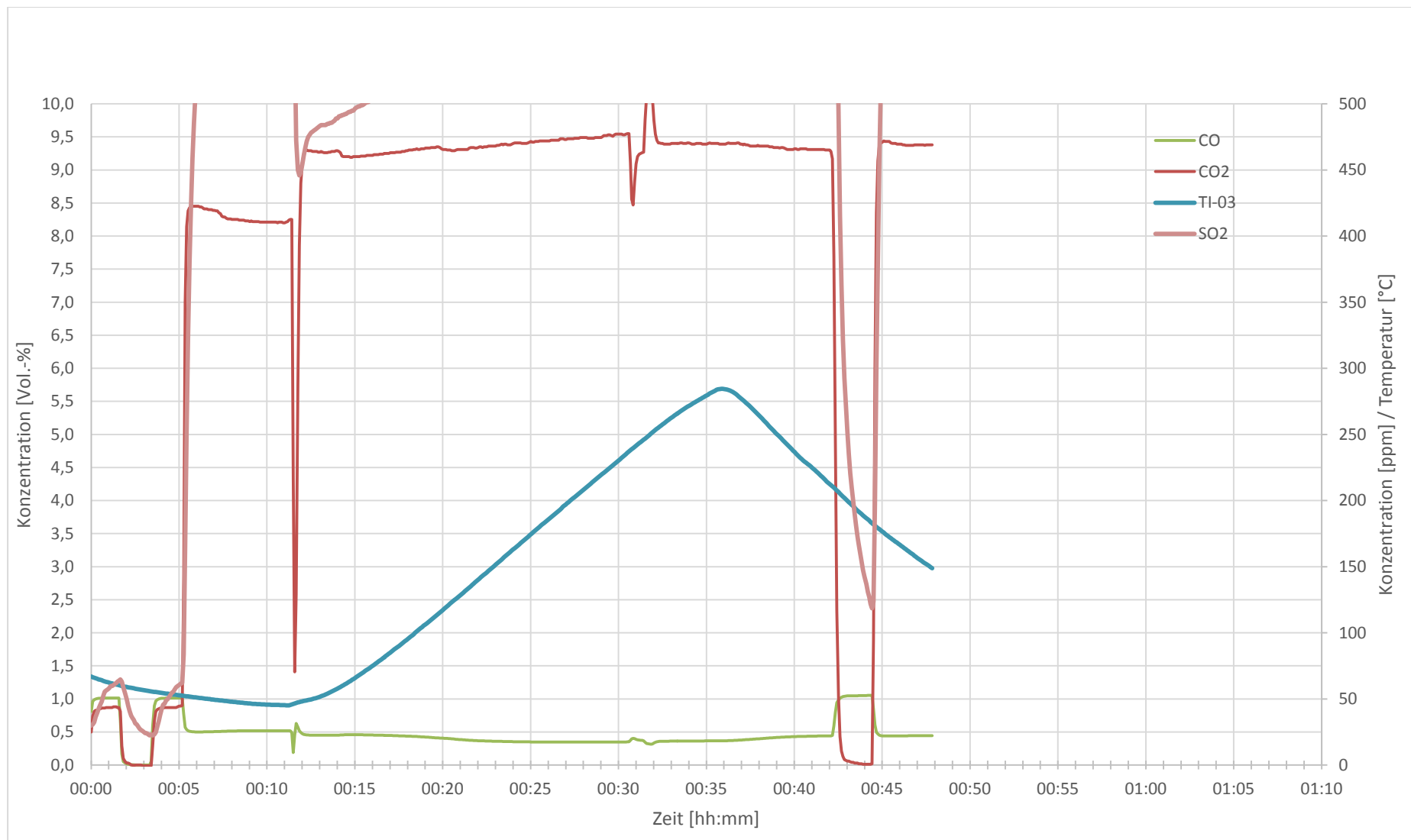


Diagramm 12: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 3 Case 7

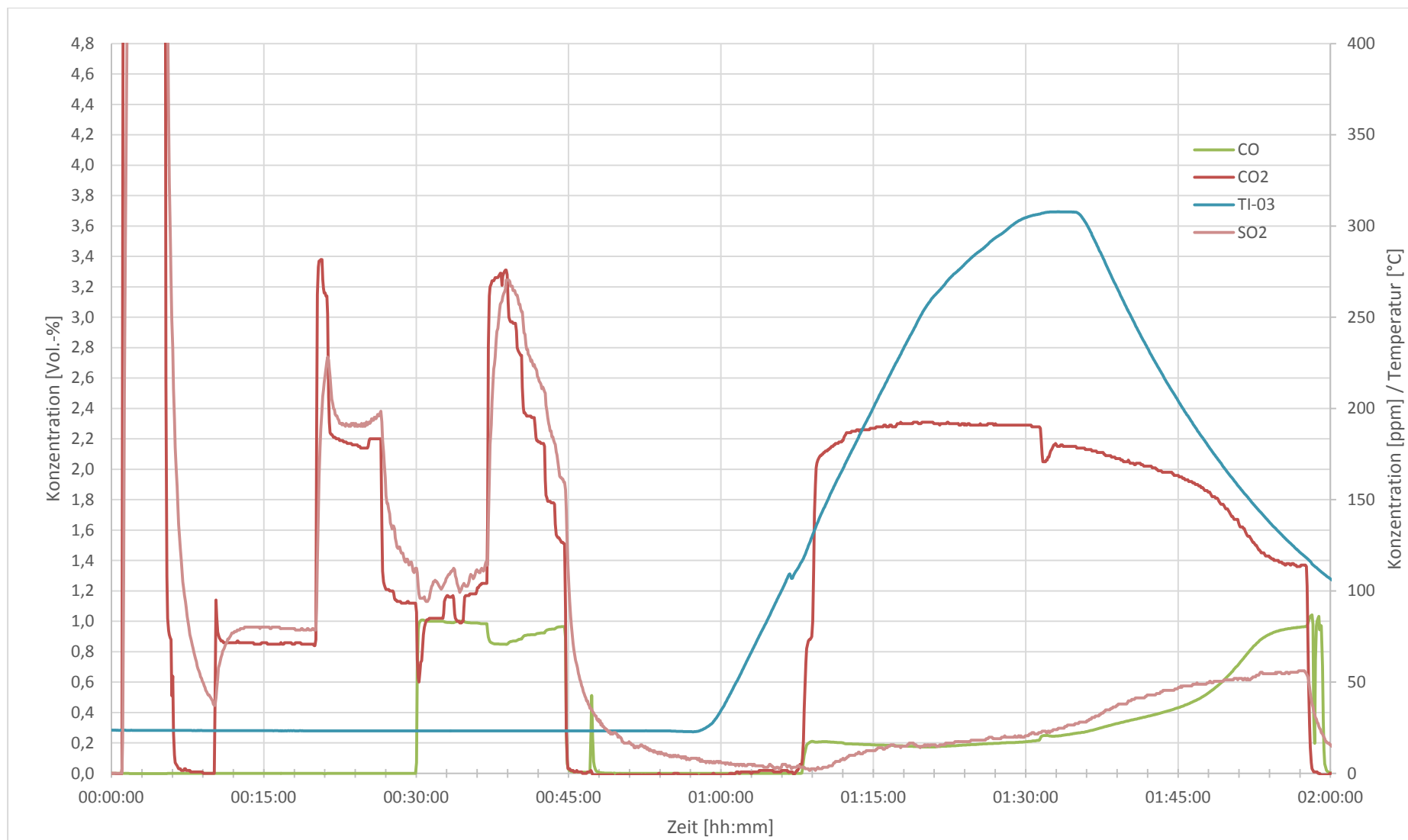


Diagramm 13: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 3 Case 8

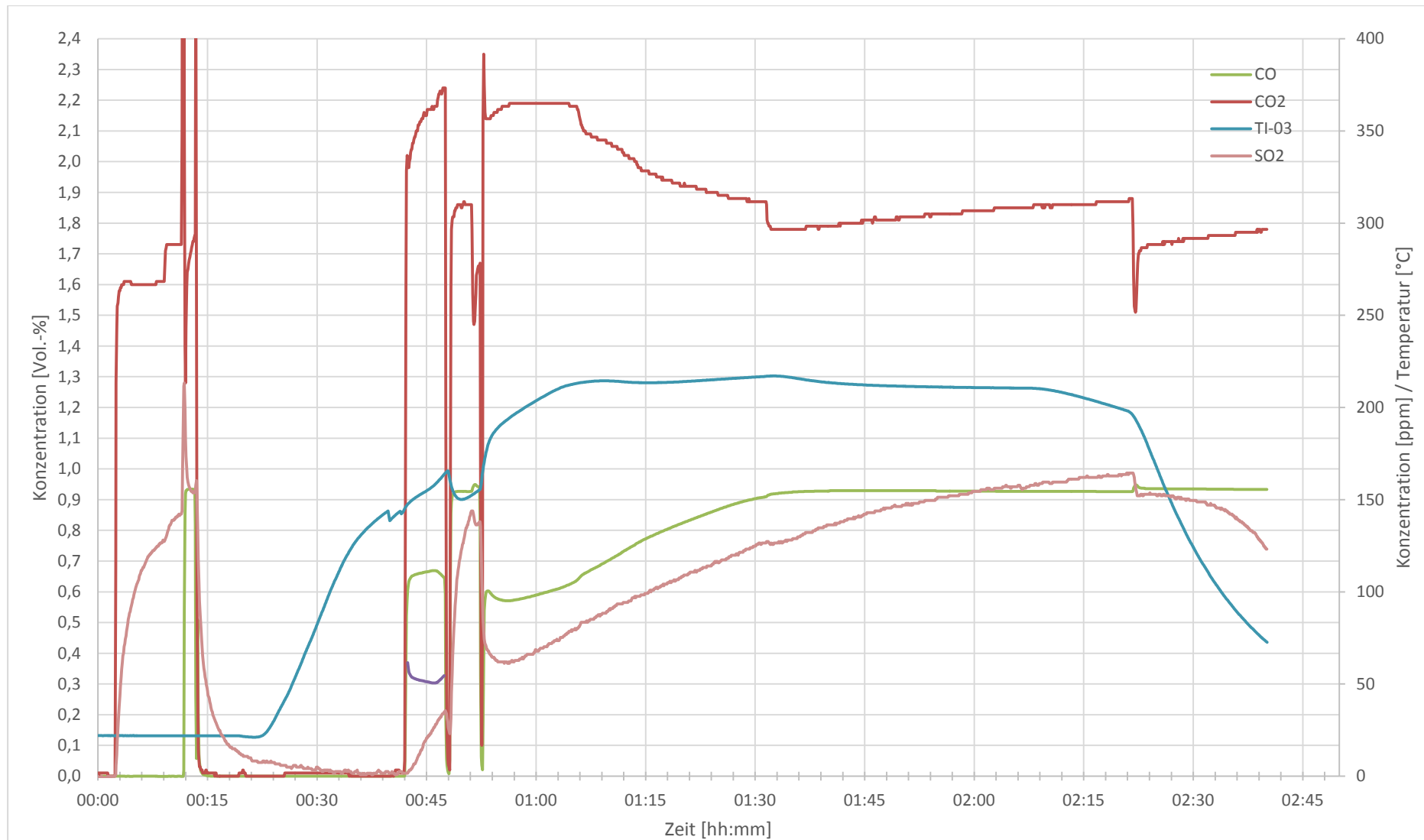


Diagramm 14: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 3 Case 9

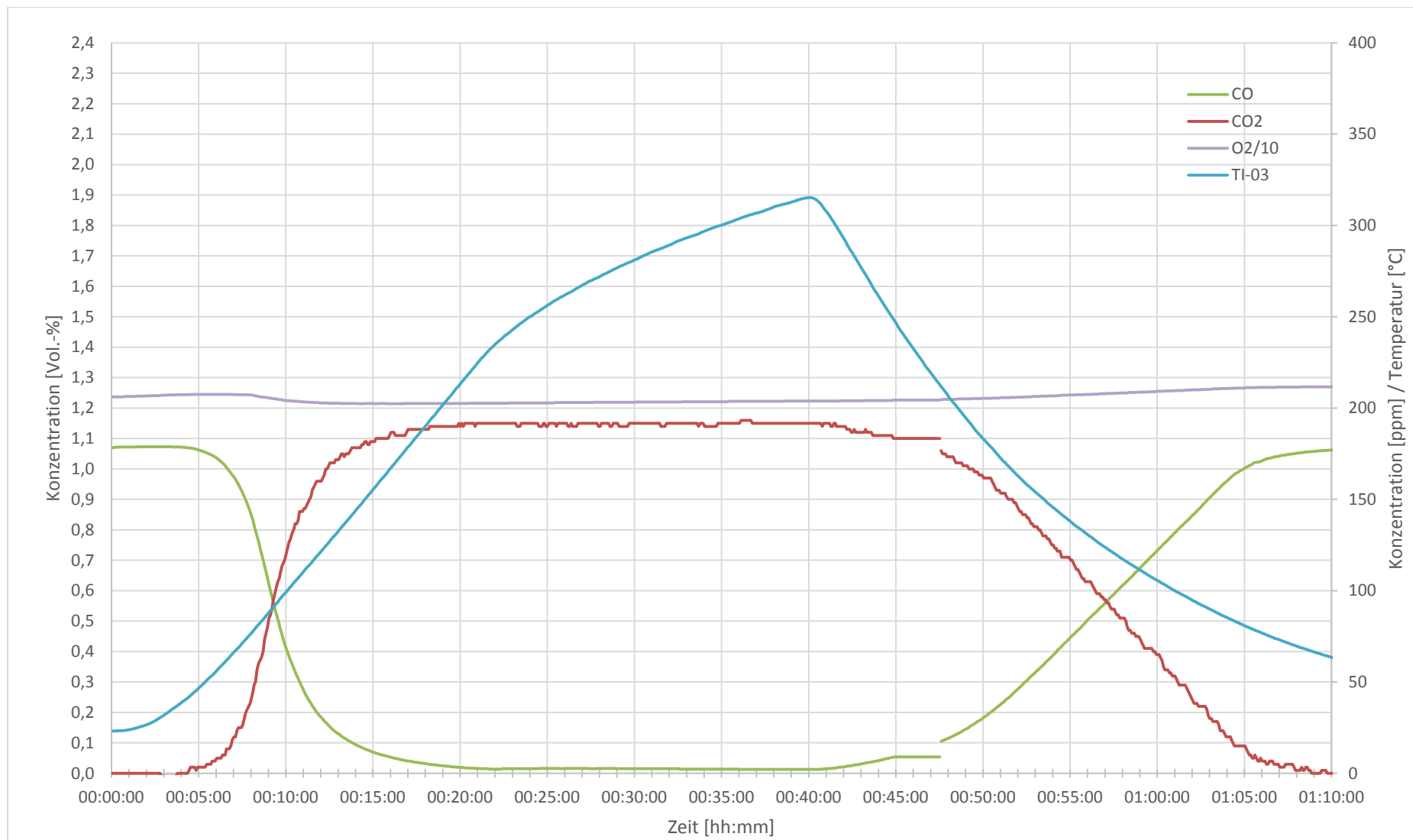


Diagramm 15: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 4 Case 1

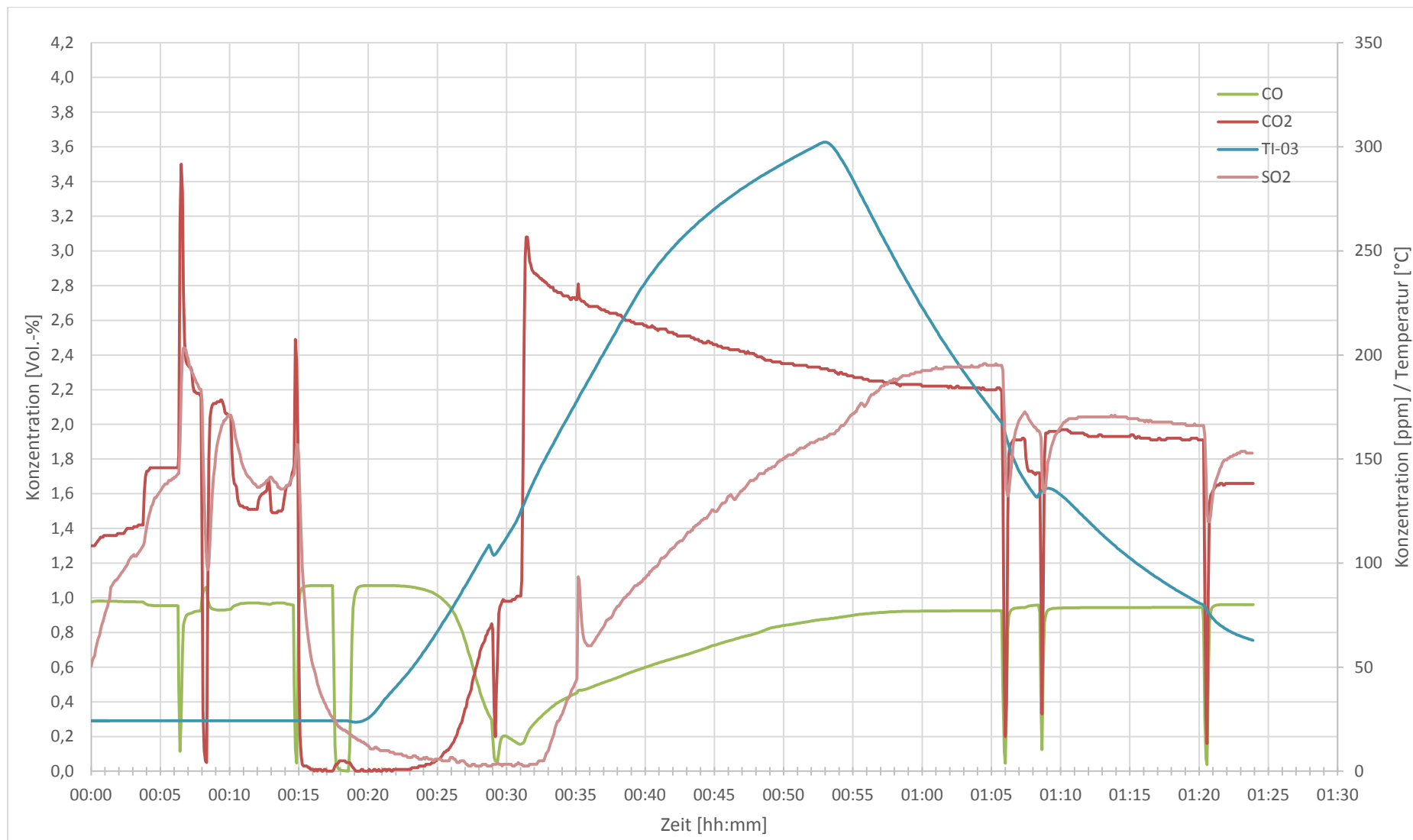


Diagramm 16: Zeitlicher Verlauf der Messparameter des Katalysator 4 Case 2